

微观组织调控提高 GH3625 合金管材在高温 KCl-MgCl₂ 熔盐环境下的耐腐蚀性能

高钰璧^{1,2}, 王 新^{1,2}, 甄 炳^{1,2}, 许佳玉^{1,2}, 丁雨田^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用 EBSD、XRD、SEM 和 EDS 等手段研究了含不同比例孪晶的微观组织对 GH3625 合金管材在高温 (600~800 °C) KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀行为的影响。结果表明, 随着退火温度的升高, GH3625 合金管材等轴晶组织中退火孪晶界的比例增加, 且在相同腐蚀温度下合金中孪晶界比例越高, 其耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性能越好; 同时, 随着腐蚀温度的升高, 同一组试样的耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性越差。此外, 在晶粒尺寸相同的条件下, GH3625 合金管材中退火孪晶界比例越高, 其耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性能也越好, 这主要归因于高密度稳定的退火孪晶界本身具有优异的抗腐蚀能力以及包含孪晶界的三叉晶界打断了原有大角度晶界网络的连通性, 抑制了晶界的腐蚀。

关键词: GH3625 合金; KCl-MgCl₂ 熔盐; 退火处理; 退火孪晶; 高温熔盐腐蚀

中图法分类号: TG146.1⁺⁵; TG132.3⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)01-0172-12

1 引言

GH3625 合金 (Inconel 625) 因其在 650 °C 以下具有优异的高温蠕变、持久强度、抗氧化和耐腐蚀性能, 而被用于以硝酸盐 (60wt% NaNO₃+40wt% KNO₃) 为传热介质的塔式太阳能光热发电站吸热器管的首选材料 (运行温度为 290~565 °C)^[1-4]。为了提高光热发电效率、降低光热发电成本, 需要更高使用温度、高温稳定性更好的传热蓄热介质。氯化物熔盐 (运行温度为 550~800 °C) 拥有比硝酸熔盐更高的使用温度和更好的热稳定性, 是具有潜力和应用前景的高温熔盐传热蓄热介质。但氯化物熔盐具有较强的腐蚀性, 在实际应用中会对热交换器和管道产生腐蚀, 是其作为高温传热蓄热介质时必须考虑的一个重要问题, 并直接影响着光热发电技术商业化的可行性^[5-7]。因此, 氯化物熔盐工质对热交换器和传输管道选用材料的耐高温腐蚀性能提出了更高的要求。

目前, 太阳能光热发电用最具应用前景的是 KCl-MgCl₂ 二元氯化物熔盐体系^[8] 和 MgCl₂-NaCl-KCl 三元氯化物体系^[9]。同时, 国内外研究学者针对 GH3625 合金在氯化物熔盐中的腐蚀行为开展了相关研究。马宏芳等^[10] 对比研究了 316L 不锈钢和 Inconel 625 合金在 900 °C 的 NaCl、KCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 熔盐中的腐蚀行为, 发现在同

种氯化物熔盐中 Inconel 625 合金比 316L 不锈钢更耐腐蚀。Zhu 等^[11] 研究了 900 °C 下氯化物熔盐中阳离子对 Inconel 625 合金腐蚀行为的影响, 发现氯化物熔盐中的阳离子主要影响熔盐的热学和化学性质, 从而影响熔盐的碱度, 使得合金在碱土金属氯化物熔盐中的腐蚀速率比碱金属氯化物熔盐更严重。Feng 等^[12] 研究了晶粒尺寸对 Inconel 625 合金在 MgCl₂-NaCl-KCl 熔盐中腐蚀行为的影响, 发现晶粒尺寸增大能提高合金的耐腐蚀性能。陈思雨^[13] 研究了超细晶 Inconel 625 合金在多元氯化物熔盐中的高温腐蚀行为, 发现相比于粗晶 Inconel 625 合金, 超细晶 Inconel 625 合金在 750 °C 的 NaCl-KCl 和 700 °C 的 NaCl-KCl-CaCl₂ 熔盐中的耐腐蚀性均显著提高。通过加入或改变合金元素含量来提高材料耐腐蚀性的方法已经广为人知^[14-17], 但已有的报道很少有通过调控微观组织来研究 GH3625 合金在高温氯化物盐中的腐蚀行为。因此, 通过调控材料的微观组织来改善 GH3625 合金管材在高温氯化物熔盐中的耐腐蚀性能显得尤为重要。

鉴于此, 本工作以 GH3625 合金冷轧管材为研究对象, 重点研究含不同比例孪晶组织的合金在 600~800 °C 范围内 KCl-MgCl₂ 熔盐中的腐蚀行为, 揭示微观组织和腐蚀温度对合金耐腐蚀性能的影响规律, 阐明调控微观组织改善合金耐腐蚀性能的机理, 为 GH3625 合金管材

收稿日期: 2025-01-07

基金项目: 2023 年兰州理工大学红柳优秀青年人才支持计划; 国家重点研发计划 (2017YFA0700703); 国家自然科学基金 (51661019)

作者简介: 高钰璧, 男, 1991 年生, 博士, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2727085, E-mail: gaoyubi1991@lut.edu.cn

在光热发电高温氯化物熔盐吸热器中的应用提供理论依据。

2 实验

本实验用规格为Φ46 mm×4 mm×3000 mm的GH3625合金冷轧管材,其化学成分如表1所示。为了研究不同孪晶含量微观组织在600~800 °C下GH3625合金在KCl-MgCl₂的腐蚀行为,首先在规格为Φ46 mm×4 mm×3000 mm的GH3625合金冷轧管材上切取10 mm×10 mm×3 mm的块状样品,将试样分别在1060、1080、1100和1120 °C下退火15 min,随后空冷,不同状态的试样及其简称如表2所示。其次,将不同状态的试样用200#~2000#SiC砂纸研磨,随后用0.3 μm氧化铝膏抛光,用蒸馏水冲洗,再用无水乙醇超声脱脂,并在暖气流下干燥后备用。

将纯度为99.9%的MgCl₂和纯度为99.9%的KCl样品分别放入烘箱中,在120 °C下干燥24 h以去除水分;随后按照质量比为62.5:37.5制作二元KCl-MgCl₂混合氯化物盐,将制备好的二元KCl-MgCl₂混合氯化物盐放入干燥箱中保存。

使用坩埚熔盐浸泡法进行高温熔盐腐蚀。试验开始之前,先测出每个样品的原始尺寸和质量,然后将试样和实验所选用的二元混合氯化物熔盐分别放入氧化铝坩埚(容积为50 mL,坩埚纯度99.9%)中,氯化物盐的装入量30 mL,然后将相对应试样埋在氯化物盐中。进行试验时,待箱式电阻炉(SX-G18123)的温度升到所需温度(600、700和800 °C)时,将装有氯化物盐和试样的坩埚放置在炉中立马关闭炉门,然后待炉温逐步回升到所需实验温度开始保温。试样在炉中保温时间一到,立即将坩埚从高温炉中取出并迅速取出坩埚中的试样。将试样在准备好的沸水中煮沸半小时清洗掉试样表面附着的熔盐,紧接着放入超声波清洗器中用无水乙醇进行超声清

洗后将试样吹干,用精度为0.1 mg的电子天平(型号TE124S)称重。样品每次称重完毕都将上次坩埚中的氯化物盐清洗干净并用真空干燥箱(DZF-6090)干燥再继续进行熔盐腐蚀,重复试验氯化物熔盐腐蚀测试的总时间为120 h。

采用配有HKL-EBSD探头的FEG-SEM对冷轧态和不同退火态试样进行微观组织表征,扫描步长为1.6 μm;采用管电压为40 kV、管电流为100 mA的D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)分析合金腐蚀后产物的物相组成,Cu K α ,波长λ=1.541 85 nm,衍射角范围20°≤2θ≤80°,扫描速度为5°/min;采用ZEISS Sigma 300型号的SEM和配有的EDS分析合金腐蚀后产物的形貌和物相组成。

3 结果及分析

3.1 微观组织

图1为不同状态下GH3625合金管材的再结晶和晶界特征分布图。结合图2可知,CR试样的微观组织是由大量的变形晶粒和残留的退火孪晶组成,变形晶粒分数为73.95%,退火孪晶界(TBs)的比例为14.2%,合金的平均晶粒尺寸(d)为70.25 μm,而合金的有效平均晶粒尺寸(d_{eff})为43.80 μm。GH3625合金冷轧管材经1060~1120 °C保温15 min后,其微观组织发生了显著的变化,合金中的变形晶粒完全消失被再结晶晶粒代替(图1b₂~1e₂和图2b),并伴随生成大量的退火孪晶,因此所有退火态试样的微观组织皆由均匀细小的再结晶晶粒和大量的退火孪晶组成,但其晶粒尺寸和退火孪晶的比例不同。随着退火温度的升高,合金中退火孪晶的比例增加(图2c),而合金的平均晶粒尺寸和有效平均晶粒尺寸呈现先减小后增大、再减小的趋势(图2a)。同时,从图2a中可以明显看出孪晶界作为特殊的大角度晶界具有显著细化晶粒的作用。此外,相比其他试样,CR-AT1120试样具有更小的晶粒尺寸和更高的退火孪晶比例。

表1 GH3625合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH3625 alloy (wt%)

Cr	Mo	Fe	Nb	Ti	Al	Mn	Co	Si	C	P	S	Ni
21.45	8.80	3.33	3.48	0.24	0.10	0.059	0.11	0.12	0.042	0.004	0.00019	Bal.

3.2 GH3625合金在高温KCl-MgCl₂熔盐中的腐蚀行为

3.2.1 腐蚀动力学

图3为不同状态下GH3625合金管材在高温KCl-MgCl₂熔盐中的腐蚀动力学曲线。由图可知,所有合金试样在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐腐蚀过程中均有失重现象;同时,在相同腐蚀温度下,所有合金试样的单位面积腐蚀失重随着腐蚀时间的增加而增加;而在相同腐蚀时间下,CR试样单位面积腐蚀失重最多,随着退火温度

表2 不同试样的热处理过程及其简称

Table 2 Heat treatment processes of different samples and their abbreviations

Heat treatment process	Abbreviation
Cold rolling	CR
Cold rolling+1060 °C annealing for 15 min	CR-AT1060
Cold rolling+1080 °C annealing for 15 min	CR-AT1080
Cold rolling+1100 °C annealing for 15 min	CR-AT1100
Cold rolling+1120 °C annealing for 15 min	CR-AT1120

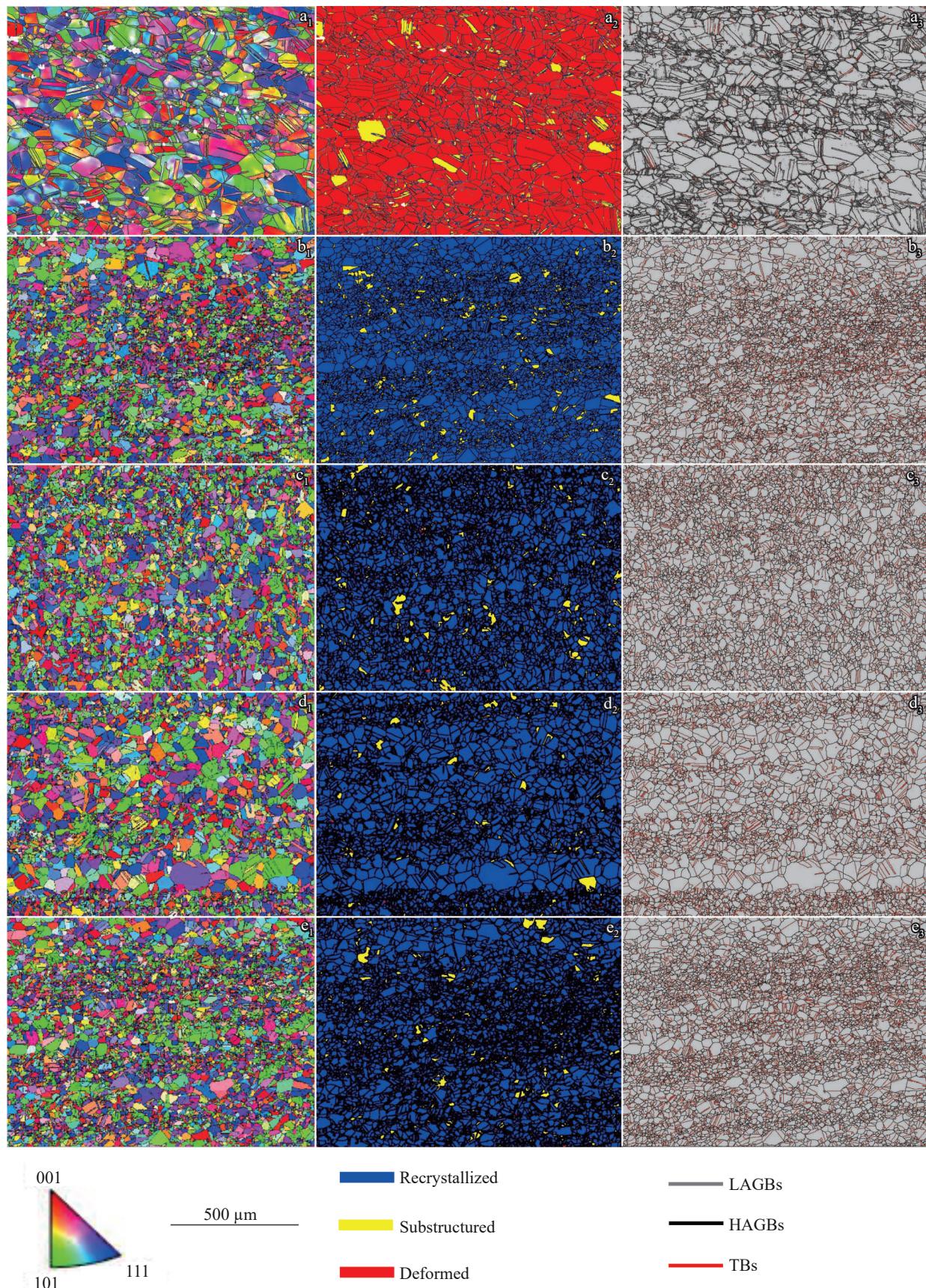


图1 不同状态下GH3625合金管材的微观组织

Fig.1 EBSD maps (a_1-a_5), recrystallization distribution maps (a_2-e_2), and grain boundary characteristic distribution maps (a_3-e_3) of GH3625 alloy tube under different conditions: (a_1-a_3) CR, (b_1-b_3) CR-AT1060, (c_1-c_3) CR-AT1080, (d_1-d_3) CR-AT1100, and (e_1-e_3) CR-AT1120

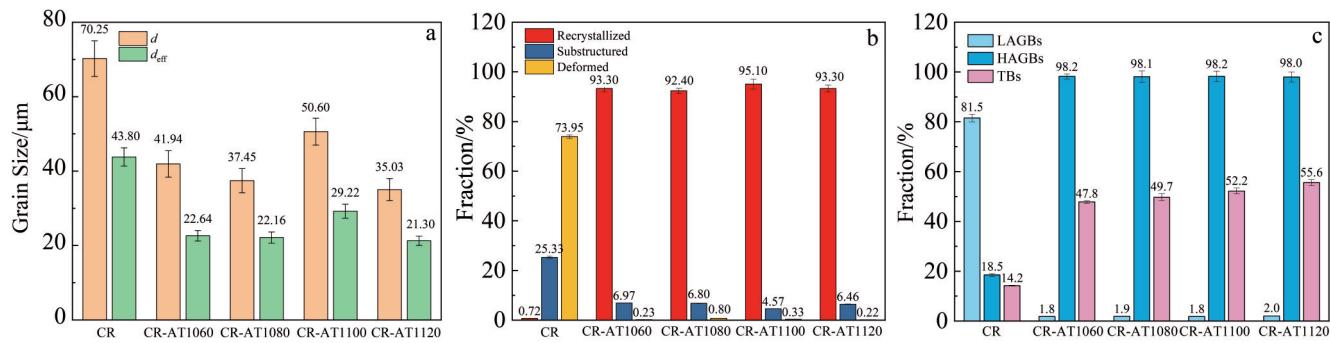
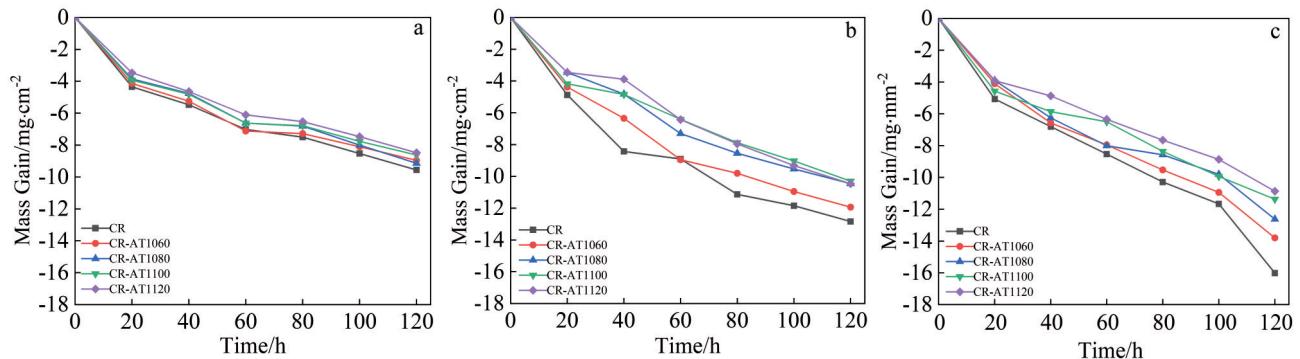


图2 不同状态下GH3625合金管材的晶粒尺寸、再结晶比例和晶界分布图

Fig.2 Grain size (a), recrystallization ratio (b), and grain boundary distribution (c) of GH3625 alloy tube under different conditions

图3 不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀失重曲线Fig.3 Corrosion mass gain curves of GH3625 alloy tube under different conditions in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, and (c) 800 °C

的升高,合金试样的单位面积腐蚀失重呈减少趋势。

为了进一步研究不同热处理下GH3625合金管材在高温KCl-MgCl₂熔盐中的腐蚀速率,根据质量失重来计算合金的腐蚀速率:

$$v = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

其中,Δm为合金试样质量损失(mg);S为合金试样初始面积(cm²);t为腐蚀时间(h)。通过式(1)可以分别计算出600、700和800 °C的KCl-MgCl₂熔盐中合金的腐蚀速率,如图4所示。由图可知,随着腐蚀时间的增加,所有合金试样的腐蚀失重速率随着腐蚀时间的增加而增大,但经不同温度热处理后,所有含有大量孪晶组织试样的腐蚀失重速率均低于CR试样,特别是CR-AT1120合金试样的腐蚀失重速率最低。同时,所有合金试样的腐蚀失重速率随着腐蚀温度的升高而增大。由此可知,GH3625合金管材在高温KCl-MgCl₂熔盐中的腐蚀速率不仅与环境温度有关,而且与合金管材的微观组织密切相关。

3.2.2 腐蚀产物

不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后试样表面XRD图谱如图5所

示。由图可知,在600 °C下所有合金试样表面腐蚀后的产物主要是氧化物MgO、Cr₂O₃和NiO;当腐蚀温度升高到700 °C时,所有合金试样表面腐蚀产物主要有Cr₂O₃、NiO和MgO的氧化物,且CR-AT1080、CR-AT1100和CR-AT1120合金试样中还出现了NiCr₂O₄;当腐蚀温度升高到800 °C时,所有合金试样表面腐蚀产物均为Cr₂O₃、NiO、MgO、NiCr₂O₄和MgCr₂O₄5种物相组成。分析认为出现的大量MgO峰主要来源于KCl-MgCl₂熔盐介质中的MgCl₂与空气中的O₂发生反应生成的,说明MgCl₂对GH3625合金管材的腐蚀高于KCl,且易黏着在腐蚀表面,而这也与文献[11]研究结果一致。同时,由于NiO比Cr₂O₃更稳定,所以NiO较易存在,且水解后也易与其他物质发生反应,从而观察到其他腐蚀产物,比如图5b和5c中的NiCr₂O₄和MgCr₂O₄;此外,随着腐蚀温度的升高,合金腐蚀失重增加,所有合金试样的腐蚀产物种类也随之增加。

3.2.3 腐蚀形貌

图6为不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后的表面腐蚀形貌。由图可知,随着腐蚀温度的升高,同一组合金试样的表面腐蚀程度增加。在600 °C的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h时,

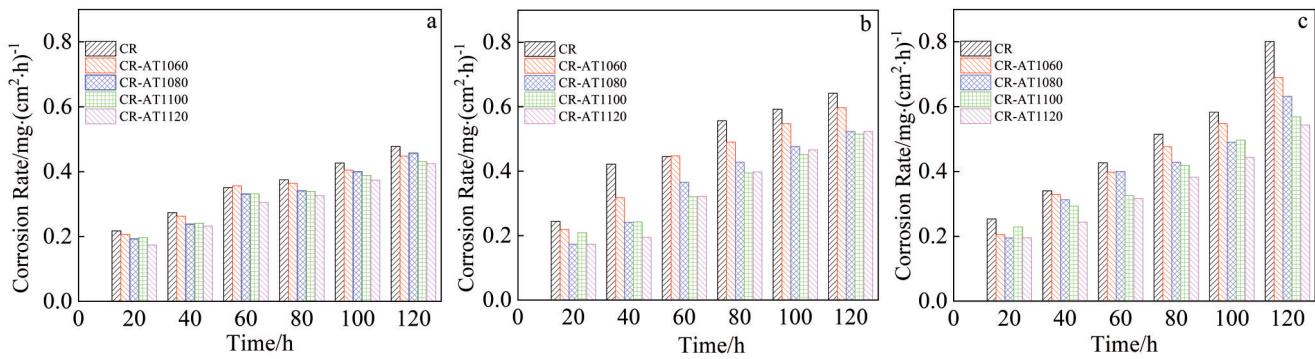
图4 不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rates of GH3625 alloy tube under different conditions in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, and (c) 800 °C

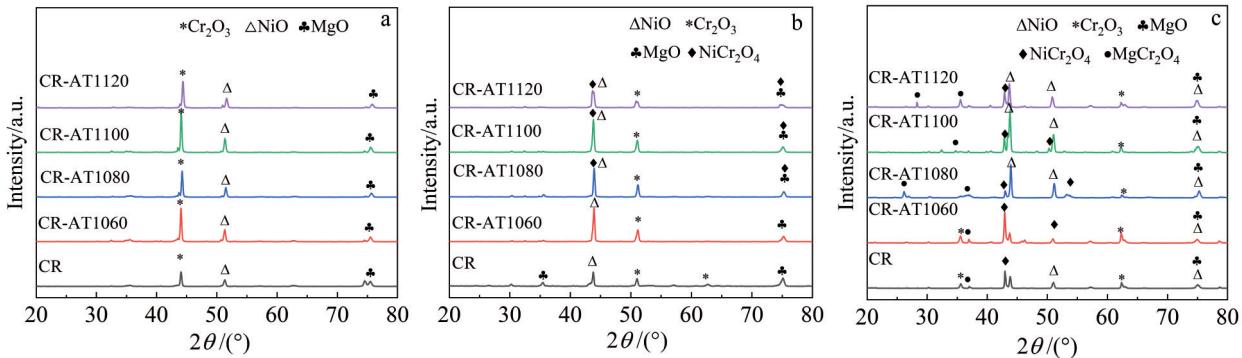
图5 不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures for 120 h: (a) 600 °C, (b) 700 °C, and (c) 800 °C

CR-AT1100 和 CR-AT1120 合金试样由于退火孪晶界数量的大量累积, 表面只观察到轻微的沿大角度晶界的腐蚀沟槽(图 6d₁ 和 6e₁), 且 CR-AT1120 合金试样的腐蚀沟槽较浅, 说明发生了晶间腐蚀现象, 且为均匀腐蚀; 其余合金试样由于表面腐蚀较严重, 孪界已经难以辨别, 但表面没有明显的腐蚀坑(图 6a₁~6c₁)。在 700 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 时, CR、CR-AT1060 和 CR-AT1080 合金试样表面凹凸不平, 出现明显的腐蚀坑(图 6a₂~6c₂); CR-AT1100 合金试样表面腐蚀相对较轻, 但其晶界处已被腐蚀(图 6d₂), 而 CR-AT1120 合金试样同样因为积累了大量的退火孪晶界, 表面发生了均匀腐蚀, 只观察到沿大角度晶界的腐蚀沟槽, 但腐蚀沟槽比 600 °C 时的更宽、更深(图 6e₂)。在 800 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 时, 所有合金试样表面的腐蚀产物发生严重剥落, CR-AT1060 和 CR-AT1080 合金试样表面出现大量的腐蚀孔(图 6b₃ 和 6c₃), 而 CR、CR-AT1100 和 CR-AT1120 合金试样表面出现大量尖晶石状的腐蚀产物, 结合 XRD 图谱, 其尖晶石状腐蚀产物可能为 NiCr₂O₄ 和 MgCr₂O₄^[18], 且 CR-AT1120 合金试样表面腐蚀相对较轻且腐蚀均匀。此外, 在相同的腐蚀温度下, CR 合金试样表面腐蚀程度

最大, 依次是 CR-AT1060、CR-AT1080 和 CR-AT1100 合金试样, CR-AT1120 合金试样表面腐蚀程度最小。由此可见, GH3625 合金管材中退火孪晶界的比例越高, 其合金表面腐蚀程度越小。

不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的截面 EDS 面扫描元素分布图如图 7~图 9 所示。由图可知, 在 600~800 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后, 所有合金试样外氧化层 Ni 元素几乎全部被消耗, 只有少量 NiO, 而内腐蚀层 Cr 元素含量有所下降, 基体中 Ni 元素均匀分布, 孔洞较少且无裂纹, 而在 700 和 800 °C 时外氧化层上有 Mg 元素富集, 形成 MgO, 这与 XRD 分析结果一致。图 10 为不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀失重和腐蚀深度统计图。由图可知, 在相同腐蚀温度下, 合金试样单位面积腐蚀失重和腐蚀深度随着退火温度的升高而减小; 随着腐蚀温度的升高, 腐蚀开始阶段, 合金表面的 Cr 元素首先溶解于熔盐中, 其在内部与表面形成了浓度梯度, 在高温下, 该元素会从内部向表面扩散; 随着腐蚀的不断进行, 该元素在合金内部与表面的浓度梯度逐渐减小, 扩散速率减

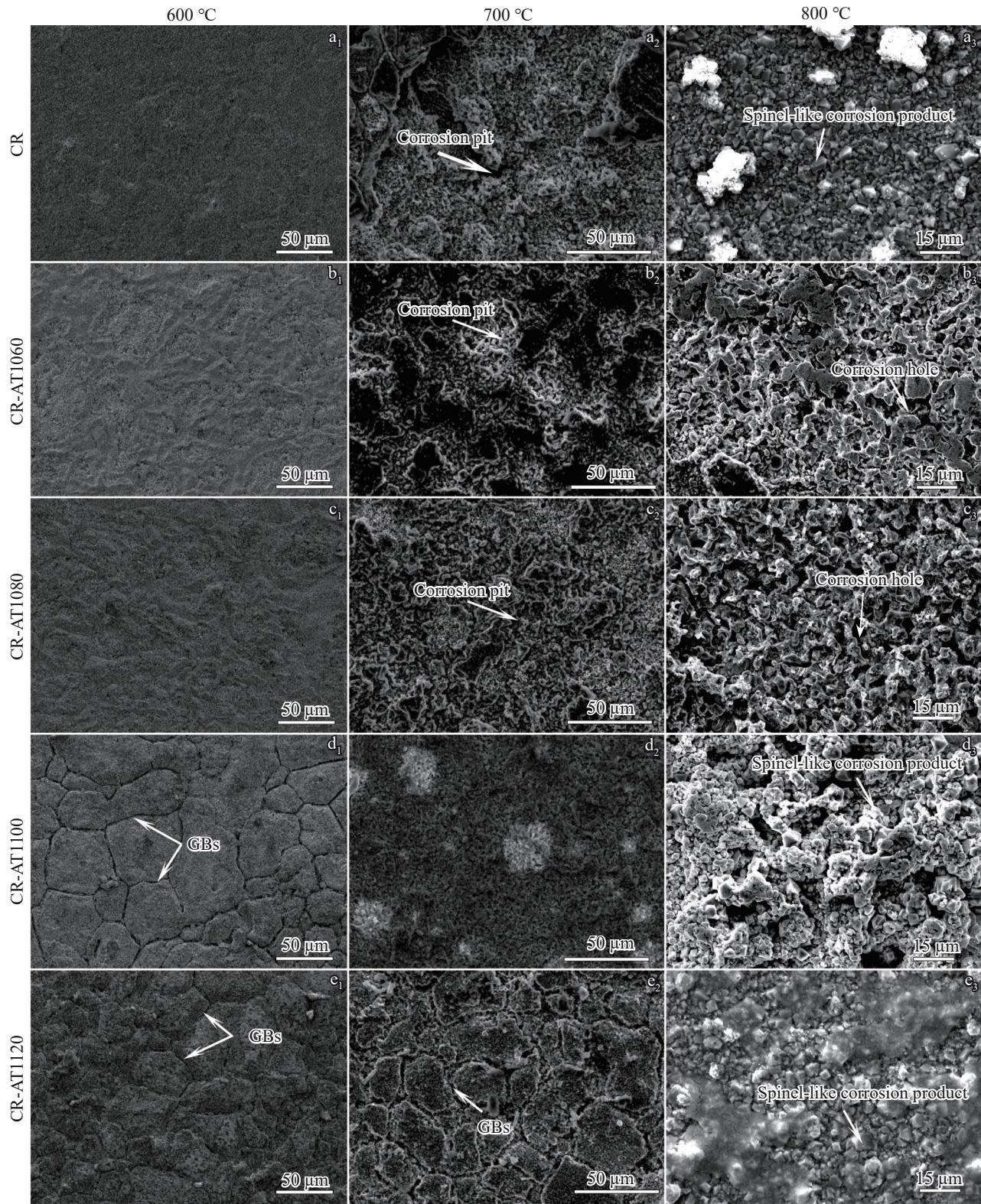
图6 不同状态下GH3625合金管材在不同温度的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后的表面腐蚀形貌

Fig.6 Surface corrosion morphologies of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures for 120 h

缓,从而表现为随着腐蚀温度的升高,同一组合金试样单位面积腐蚀失重和腐蚀深度增加。由此可见, GH3625合金管材中退火孪晶界的比例越高,其合金试

样单位面积腐蚀失重和腐蚀深度越小。随着退火温度的升高,合金中退火孪晶的比例由47.8%增加到55.6%,单位面积腐蚀失重和平均腐蚀深度较CR试样有很大的

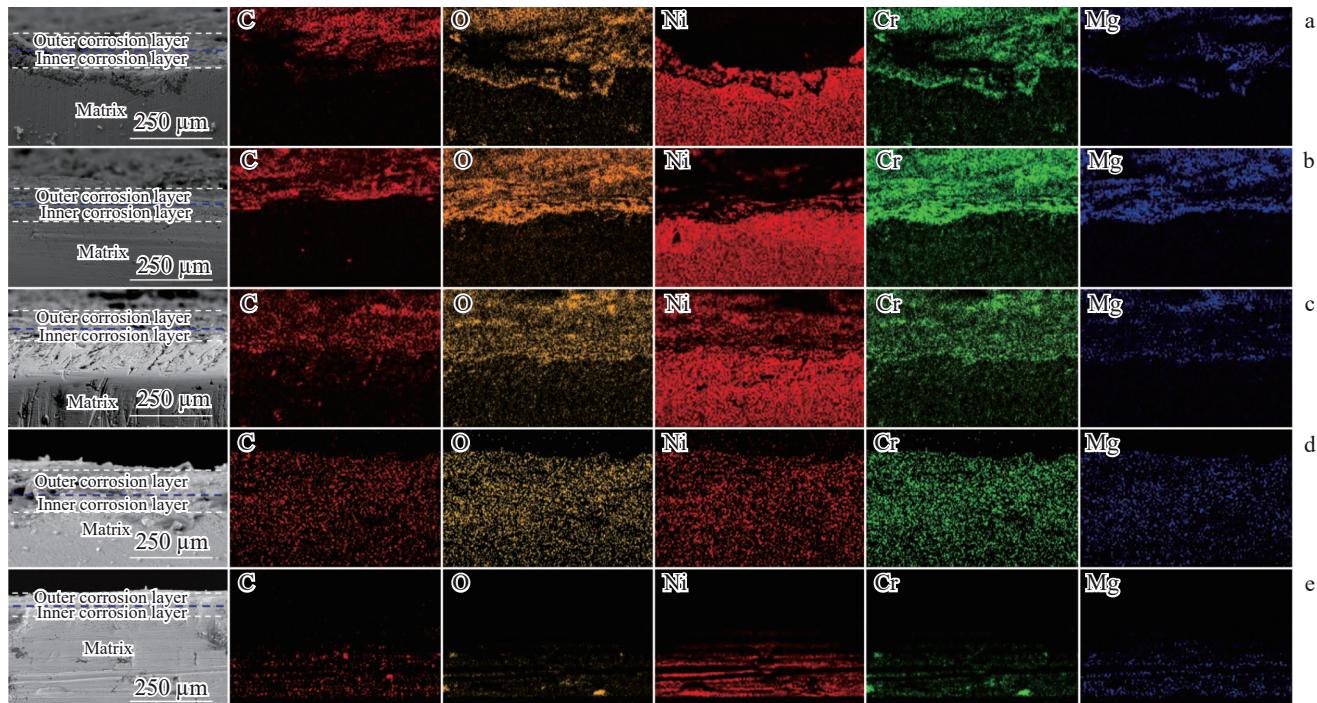


图 7 不同状态下 GH3625 合金管材在 600 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀产物的横截面形貌和元素分布图

Fig.7 Cross-section morphologies and elemental distribution maps of corrosion products of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ molten salt at 600 °C for 120 h: (a) CR, (b) CR-AT1060, (c) CR-AT1080, (d) CR-AT1100, and (e) CR-AT1120

减少趋势。表明当合金中退火孪晶比例达一半左右时，合金耐腐蚀性能明显提高，且退火孪晶比例越大，合金耐腐蚀性能也越好。

4 讨 论

4.1 孪晶界的作用

GH3625 合金冷轧管材经 1060~1120 °C 退火 15 min 后，合金试样中含有高密度的退火孪晶界。为了研究在高温 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中孪晶界对 GH3625 合金管材的耐腐蚀性能的作用，首先要研究 GH3625 合金中孪晶界在 600~800 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中腐蚀 120 h 时是否稳定存在。本工作以耐高温 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐腐蚀性能最好的 CR-AT1120 合金试样为研究对象，通过 EBSD 统计 CR-AT1120 合金试样在 600~800 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中腐蚀 120 h 前后的孪晶界比例和晶粒尺寸(包括 d 和 d_{eff})变化，如图 11 所示。由图可知，CR-AT1120 合金试样中退火孪晶界比例为 55.6%，合金的平均晶粒尺寸 d 为 35.03 μm ，有效平均晶粒尺寸 d_{eff} 为 21.30 μm ，在 600~800 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中保温 120 h 后合金试样中的孪晶界比例略有降低，依次降低了 3.9%、1.8% 和 6.3%，说明 GH3625 合金管材中的退火孪晶界在 600~800 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中保温 120 h 时具有优异的热稳定性，这主要归因于退火孪晶界本身具有低的界面能(共格 TB 界面能约为普通大角度晶界(HAGBs)界面能的 1/10，而非

共格 TB 界面能约为普通 HAGBs 界面能的 1/2)和低迁移速率(普通 HAGBs 的迁移速率 > 非共格 TB 的迁移速率 > 共格 TB 的迁移速率)^[19~21]，以及在 600~800 °C 长期保温时析出的第二相(γ' 和 δ 相)对孪晶界迁移的钉扎作用。同时，合金试样的晶粒尺寸(包括 d 和 d_{eff})在 600 和 700 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中保温 120 h 后显著增加，而在 800 °C 的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中保温 120 h 后略有降低。根据 Arrhenius 关系^[22]($M=M_0 \exp(-Q/RT)$ ，其中 M 为晶界的迁移率， M_0 为常数， Q 为界面迁移的表观激活能， R 为气体常数， T 为绝对温度)可知，晶界迁移率随着温度的升高而增加，其结果导致晶粒发生长大。同时，GH3625 合金在 600~800 °C 保温 120 h 时析出的 γ' 和 δ 相不仅对孪晶界的迁移有钉扎作用，而且对大角度晶界的迁移也具有钉扎作用，导致晶粒长大速率降低^[22~23]。此外，包含孪晶界的三叉晶界的低迁移率限制了晶界的迁移，从而导致晶粒长大速率降低^[24~25]。因此，GH3625 合金中存在的大量退火孪晶界、大量包含孪晶界的三叉晶界以及在 600~800 °C 保温 120 h 时析出的 γ' 和 δ 相共同对晶界的钉扎作用，使得合金在 600 和 700 °C 下晶粒尺寸发生长大，而在 800 °C 时晶粒尺寸轻微减小。

对于镍基高温合金而言，当晶界贫 Cr 时，会增加合金晶间腐蚀的敏感性，从而降低了合金的耐腐蚀性能。孪晶界对 GH3625 合金在高温 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中耐腐蚀性能的影响主要有以下几方面：①孪晶界作为特殊的

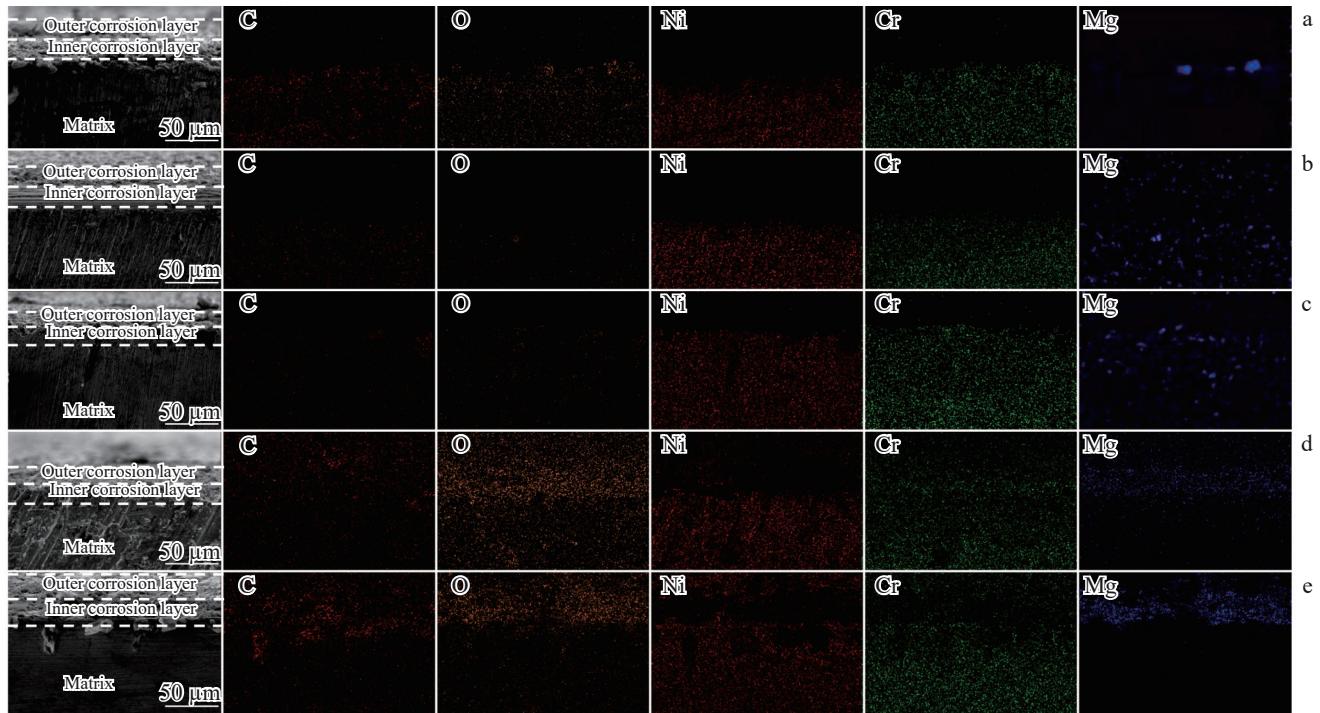
图8 不同状态下GH3625合金管材在700 °C的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后的腐蚀产物的横截面形貌和元素分布图

Fig.8 Cross section morphologies and elemental distribution maps of corrosion products of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at 700 °C for 120 h: (a) CR, (b) CR-AT1060, (c) CR-AT1080, (d) CR-AT1100, and (e) CR-AT1120

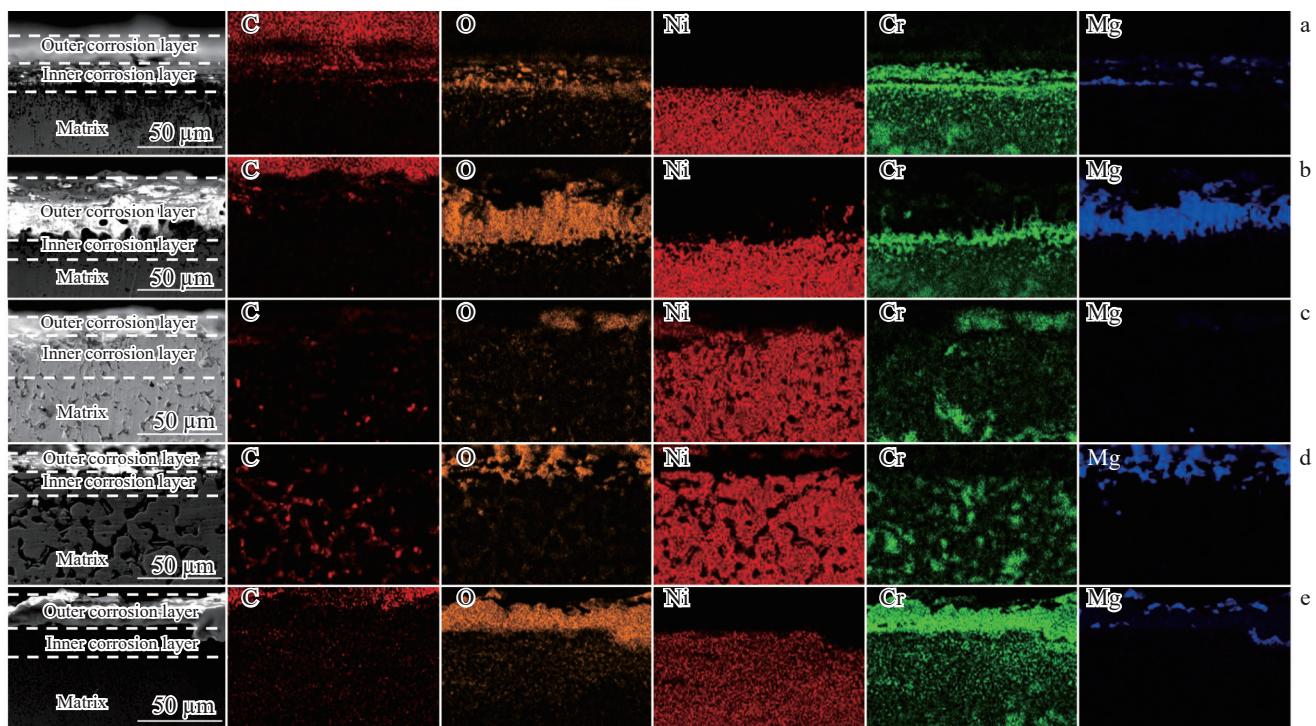
图9 不同状态下GH3625合金管材在800 °C的KCl-MgCl₂熔盐中腐蚀120 h后的腐蚀产物的横截面形貌和元素分布图

Fig.9 Cross section morphologies and elemental distribution maps of corrosion products of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at 800 °C for 120 h: (a) CR, (b) CR-AT1060, (c) CR-AT1080, (d) CR-AT1100, and (e) CR-AT1120

大角度晶界,具有较低的界面能和较高的稳定性,其本身具有强的耐腐蚀能力,尤其是形变热处理过程中形

成的共格退火孪晶界几乎不被腐蚀^[26];②孪晶界会抑制晶界贫Cr现象发生,降低了合金晶间腐蚀敏感性,从

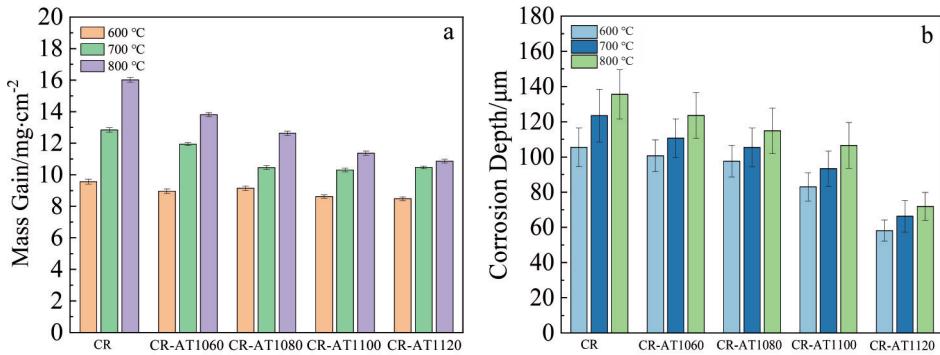
图 10 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀失重和腐蚀深度统计图

Fig.10 Corrosion mass gain (a) and corrosion depth (b) of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ molten salt at different temperatures for 120 h

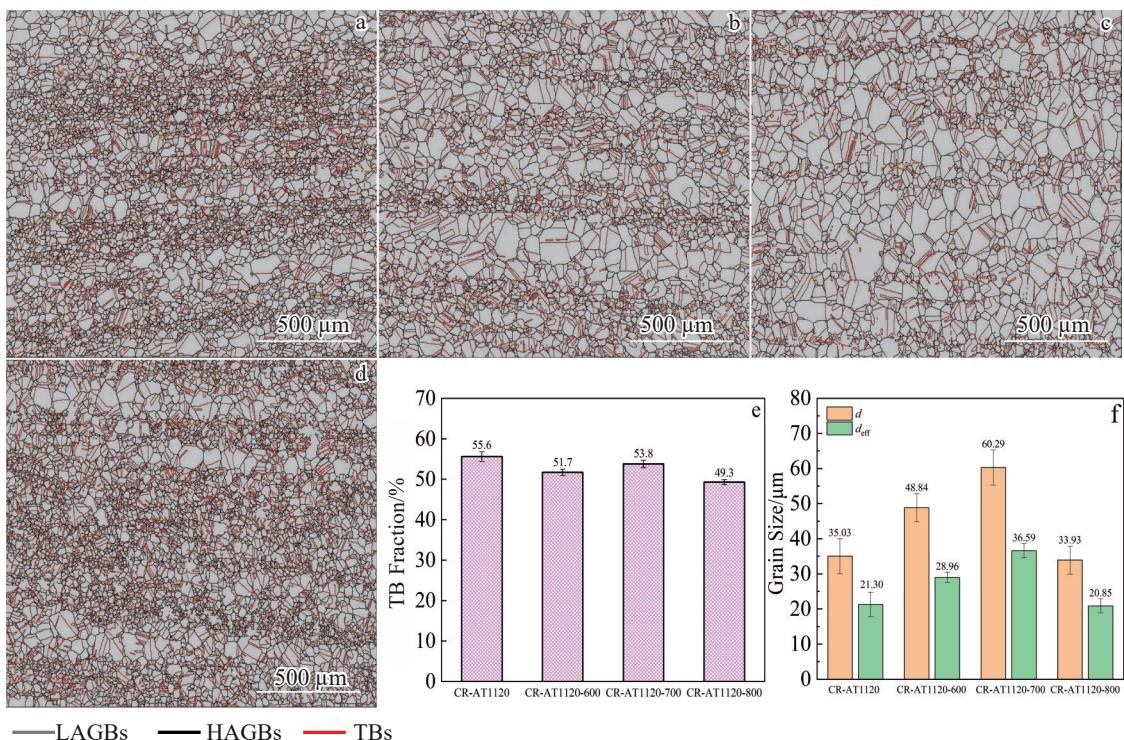
图 11 CR-AT1120 合金试样在不同温度的 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中腐蚀 120 h 前后的晶界分布图、孪晶界比例和晶粒尺寸变化图

Fig.11 Grain boundary characteristic distribution maps (a–d), twin boundary fraction (e) and grain size changes (f) of CR-AT1120 alloy specimens before (a) and after (b–d) corrosion in $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ molten salt at different temperatures for 120 h: (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C

而改善合金的耐腐蚀性能^[27];③包含孪晶界的三叉晶界打断了原有大角度晶界网络的连通性,抑制了沿晶界的腐蚀,提高了合金的耐腐蚀能力^[28]。此外,镍基高温合金中晶粒尺寸对其耐腐蚀性能有显著的影响,但其对耐腐蚀性能具有不明确性^[13]。因此,结合 CR-AT1080 试样和 CR-AT1120 试样的晶粒尺寸、孪晶界比例和在不同温度下高温 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中的腐蚀速率可知,在晶粒尺寸基本不变的前提下,调控合金中退火孪晶界的比例可以显著改善合金的耐高温 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$

熔盐腐蚀性能。

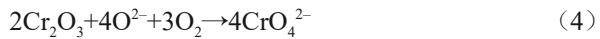
4.2 腐蚀机理

从 GH3625 合金腐蚀截面元素分析图(图 7~图 9)可以看出,内腐蚀层相对较暗区域主要成分是 Cr_2O_3 ,但腐蚀初期形成的氧化膜并不能稳定存在于氯化物熔盐中,会发生溶解形成离子,这些生成的离子化合物最终溶解于熔盐中,这也就可以解释试样在高温熔盐腐蚀环境中质量损失,同样合金表面保护性氧化膜的溶解加速了腐蚀的进行,相当于没有对基体起到保护作用。根据氧化

膜酸碱溶解模型^[29],氧化物在熔盐中的溶解取决于氧离子(O²⁻)在熔盐中的活度。熔盐碱度越高,氧化膜的溶解速度越快,合金在熔盐中的腐蚀速度也就越快。其质量变化一直表现为失重,这也表明合金表面没有保护性氧化膜形成。实验中的氧离子杂质主要来源于气氛中的水蒸气、氧气和氯化物盐。经过反应式(2)和(3)释放出HCl、Cl₂等腐蚀性气体加快腐蚀速率。



在KCl-MgCl₂高温熔盐中,所有合金样品的腐蚀初期,都是合金中Ni与Cr在熔盐中的溶解,同时熔融盐中存在的碱土金属阳离子Mg²⁺也会与O²⁻反应生成MgO,如图7~图9所示。根据热力学倾向,生成氧化物的倾向为:Cr>Ni。如图12a₂和12b₂所示,首先在表层形成Cr氧化物Cr₂O₃,然后再形成Ni氧化物NiO,随后NiO与Cr₂O₃在固相中形成NiCr₂O₄^[30]。此外,腐蚀初始阶段生成的氧化膜无法在氯盐溶液中稳定存在,也会出现如式(4)和(5)的溶解反应。



同时,合金试样在熔融盐中腐蚀后,在称量时发现的质量损失和扫描电镜下观察到的蚀坑形貌也得到了解

释。同样地,保护性氧化物膜的溶解也加快了腐蚀进程。这一现象为介质中O²⁻和Cl⁻向基体扩散提供了通道^[31],介质中的O²⁻和Cl⁻主要沿晶界向基体内扩散,同时基体内的Cr元素和Ni元素沿着晶界向合金表面扩散。如图12为不含孪晶和含孪晶组织GH3625合金高温熔盐腐蚀机理图,待样品表层Cr元素消耗殆尽,表面氧化层则以NiO为主,因此在600 °C腐蚀120 h时,样品表面检测到NiO及少量Cr₂O₃,如图12a₁和12b₁所示。从该图可以看出,当腐蚀继续进行时,Cr与O在合金表面发生反应,从而减少了Cr元素的浓度,并且出现了Cr元素的浓度差异,促使基体中的Cr向表层扩散并生成新的NiCr₂O₄和Cr₂O₃氧化膜,以及发生溶解反应之后的MgCr₂O₄,如图12a₃和12b₃所示。不含孪晶组织的合金试样在熔盐中的腐蚀沿晶界向合金基体中推进,晶界处优先发生腐蚀,如图12a₁~12a₃所示;而含孪晶组织的合金试样中含有高密度稳定的退火孪晶,本身具有优异的抗晶间腐蚀能力,能够减缓高温熔盐腐蚀速率;同时,合金试样中孪晶界比例越高,普通大角度晶界就越少,从而减少了能被腐蚀的晶界数量,因此合金试样很难在高温下被熔盐腐蚀;此外,包含孪晶界的三叉晶界能够打断普通大角度晶界间的连通性^[32],对沿晶界的腐蚀具有抑制作用,提高了合金的耐腐蚀能力,如图12b₁~12b₃所示。因此,与CR合金试样相

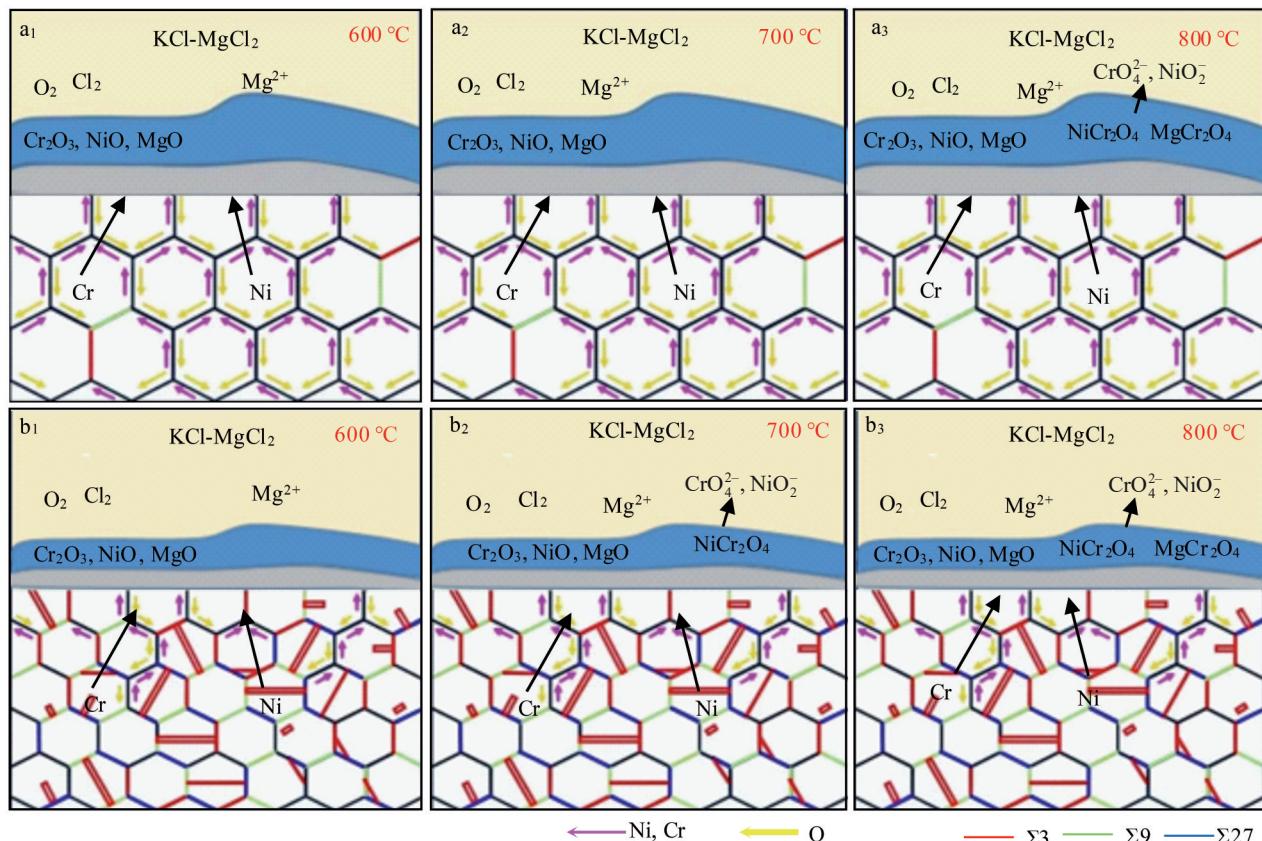


图12 不含孪晶和含孪晶组织GH3625合金高温熔盐腐蚀机理图

Fig.12 Schematic diagrams of high-temperature molten salt corrosion mechanism of GH3625 alloy without (a₁~a₃) and with (b₁~b₃) twins

比,其他退火态试样具有更高比例的退火孪晶界,其抗高温氯化物熔盐腐蚀能力越好。

当熔融盐温度上升时,高温熔融盐中首先生成 Cr 的氧化物、氯化物等难熔化合物。在表层 Cr 被消耗掉以后,其内部相较于表面含量较多,从而形成了 Cr 的浓度梯度。随着温度的升高,铬原子由内层向表层迁移,并持续生成新的氯化物盐,从而使腐蚀深度持续增大。而在腐蚀初期,Cr 会先融进熔盐中,并在其内部和表层之间形成浓度梯度,元素的活跃程度随着温度的升高也增强,接着便由内而外发生扩散。然而,随着腐蚀时间的延长,合金基体和表层的浓度梯度逐渐降低,且扩散速度减慢,呈现出随着腐蚀温度上升而失重逐渐增大的趋势。这是由于在合金中仍有元素向表层扩散,因此,表现为腐蚀深度持续增加。

5 结 论

1) 随着退火温度的升高, GH3625 合金管材等轴晶组织中退火孪晶界的比例增加,且在相同腐蚀温度下合金中退火孪晶界比例越高,其耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性能越好。同时,随着腐蚀温度的升高,同一组试样的耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性越差。

2) 在晶粒尺寸相同的条件下, GH3625 合金管材等轴晶组织中退火孪晶界比例越高,其耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性能也越好,这主要归因于高密度稳定的退火孪晶界本身具有优异的抗腐蚀能力以包含孪晶界的三叉晶界打断了原有大角度晶界网络的连通性,抑制了晶界的腐蚀,从而提高了合金耐高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀能力。

参考文献 References

- [1] Gao Yubi(高钰璧), Ding Yutian(丁雨田), Chen Jianjun(陈建军) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(4): 547
- [2] Peng Shixin(彭世鑫). *Research on Microstructure & Properties Control and Hot Stamping Application of Superalloy GH3625 Sheet*(高温合金 GH3625 板材组织性能控制及热冲压应用研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2022
- [3] Zhen Bing(甄炳), Kong Weijun(孔维俊), Gao Yubi(高钰璧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(2): 563
- [4] Zhang Wenzhu, Xu Youwei, Shi Yu et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 205: 110422
- [5] Wang Jing(王静), Kang Baolong(康宝龙), Song Jian(宋建). *Boiler Manufacturing*(锅炉制造)[J], 2024(4): 42
- [6] Liu Bo(刘波), Wei Xiaolan(魏小兰), Peng Qiang(彭强) et al. *Acta Energiae Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2018, 39(7): 1815
- [7] Zhu Li'an(朱利安), Yuan Weichao(袁伟超), Hu Shuangpeng(胡双鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1332
- [8] Sohal M S, Ebner M A, Sabharwall P et al. *DE-AC07-05ID14517*[R]. Cambridge: U.S. Department of Energy, 2010
- [9] Sun Liping(孙李平). *Experimental Research on Molten Salt Corrosion Property and Optimization*(太阳能高温熔盐优选及腐蚀特性实验研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007
- [10] Ma Hongfang(马宏芳), Zhu Ming(朱明), Zhao Yunmiao(赵云苗) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2014, 28(14): 109
- [11] Zhu Ming, Ma Hongfang, Wang Mingjing et al. *High Temperature Materials and Processes*[J], 2014, 35(4): 337
- [12] Feng Jinghua, Mao Li, Yuan Guangcui et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 197: 110097
- [13] Chen Siyu(陈思雨). *Study on High Temperature Corrosion Behavior of Ultrafine Grained Nickel-Based Alloy in Polychloride Molten Salt*(超细晶镍基合金在多元氯化物熔盐中的高温腐蚀行为研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2023
- [14] Vignarooban K, Pugazhendhi P, Tucker C et al. *Solar Energy*[J], 2014, 103: 62
- [15] Gomez-Vidal J C, Fernandez A G, Tirawat R et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 166: 222
- [16] Qi Wenjie(戚文杰). *Corrosion Mechanism of Nickel Base Alloy in Molten Chloride Salt and the Effects of Corrosion Product Ions*(镍基合金在氯化物熔盐中的腐蚀机理及腐蚀产物离子的影响)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022
- [17] Chen Siyu(陈思雨), Zhang Xian(张弦), Li Teng(李腾) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2024, 37(1): 87
- [18] Hashim A A, Hamood A S, Hammadi N J et al. *Arabian Journal for Science and Engineering*[J], 2015, 40: 2739
- [19] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metallurgy*(金属学原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020
- [20] Wu Yongyi(吴勇义). *Molecular Dynamics Study on the Thermal Stability of Twin Grain Boundaries at High Temperatures*(双晶晶界在高温下的热稳定性的分子动力学研究)[D]. Beijing: The Academy of Sciences of China, 1999
- [21] Gao Yubi(高钰璧). *Formation, Tailoring and Action Mechanism of Twin Boundaries in GH3625 Superalloy*(GH3625 合金中孪晶界的形成、调控及其作用机理)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022
- [22] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 3rd Edition[M]. Oxford: Elsevier, 2017: 145
- [23] Gao Yubi(高钰璧), Ding Yutian(丁雨田), Meng Bin(孟斌) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2020, 48(5): 13
- [24] Saldana C, Murthy T G, Shankar M R et al. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(2): 021910

- [25] Chen K C, Wu W W, Liao C N et al. *Science*[J], 2008, 321(5892): 1066
- [26] Zhao Man(赵漫), Chai Linjiang(柴林江), Yuan Shanshan(袁珊珊) et al. *Journal of Chongqing University of Technology, Natural Science*(重庆理工大学学报,自然科学)[J], 2018, 32(1): 135
- [27] Bi Hongyun, Kokawa Hiroyuki, Wang Zhanjie. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(3): 219
- [28] Deepak K, Mandal S, Athreya C N et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 106: 293
- [29] Er Shun(鄂顺), Deng Jiacheng(邓佳诚), Wang Henan(王赫男) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2048
- [30] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [31] Lu Xudong, Tian Sugui, Yu Xingfu et al. *Rare Metals*[J], 2011, 30: 439
- [32] Wang Xingmao, Ding Yutian, Bi Zhongnan et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 517

Corrosion Resistance Enhancement of GH3625 Alloy Tube in High-Temperature KCl-MgCl₂ Molten Salt Environment via Microstructure Tailoring

Gao Yubi^{1,2}, Wang Xin^{1,2}, Zhen Bing^{1,2}, Xu Jiayu^{1,2}, Ding Yutian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of microstructure with different twin boundary fraction on the corrosion behavior of GH3625 alloy tube in high-temperature (600–800 °C) KCl-MgCl₂ molten salt was investigated using EBSD, XRD, SEM, and EDS. The results show that with the increase in annealing temperature, the proportion of annealing twin boundaries in the equiaxed grains of GH3625 alloy tube is increased. Consequently, the higher the proportion of twin boundaries in the alloy at the same corrosion temperature, the better its high-temperature resistance to KCl-MgCl₂ molten salt corrosion. Furthermore, as the temperature increases, the corrosion resistance of a given set of samples to KCl-MgCl₂ molten salt deteriorates. In addition, at a constant grain size, an increased fraction of annealing twin boundaries correlates with enhanced corrosion resistance of GH3625 alloy tubes in KCl-MgCl₂ molten salt at high temperature. This is mainly attributed to the excellent intrinsic corrosion resistance of high-density stable annealing twin boundaries, coupled with the fact that the triple junction containing twin boundaries breaks the connectivity of the original high-angle grain boundary network, thereby suppressing the corrosion of the grain boundaries.

Key words: GH3625 alloy; KCl-MgCl₂ molten salt; annealing treatment; annealing twins; high-temperature molten salt corrosion

Corresponding author: Gao Yubi, Ph. D., State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: gaoyubi1991@lut.edu.cn; Ding Yutian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: dingyt@lut.edu.cn