

# 岛津电子探针研究镍基合金在高温熔盐中的腐蚀行为特征

EPMA-059

**摘要：**镍基高温合金作为结构材料应用于以氟化物熔盐为介质的新能源领域。高温氟化物熔盐对于镍基合金具有一定的腐蚀作用。通过对 Cr 含量不等的 Ni-Cr 二元模型合金和商用镍基合金在高温熔盐中的腐蚀实验试样的电子探针元素面分布特征的分析，结果显示合金中 Cr 的含量对耐腐蚀行为的影响较大，Cr 含量超过 20% 的商用镍基合金不适合作为高温熔盐环境下的结构材料使用。

**关键词：**镍基合金 氟化物熔盐 腐蚀特征 电子探针

常用的氟化物熔盐是 FLiNaK，其组份为 LiF、NaF 和 KF 三种碱金属氟化盐按照一定比例混合熔融而形成的低熔点的共晶混合熔盐体系，这三种氟盐的摩尔比为 LiF: NaF: KF=46.5: 11.5: 42，FLiNaK 盐的熔点为 454℃。

氟化物熔盐具有低熔点、高沸点、高热容、低蒸气压、高热导率以及良好的化学稳定性等一系列优点，其作为一种新型的传热或蓄热介质可用在高温制氢、太阳能和燃料电池等能源领域。由于高温氟化物熔盐具有腐蚀性，与其接触的材料极易被腐蚀，这限制了它的广泛应用。

镍基合金是以金属镍为基体，根据不同的应用环境加入相应的合金元素以调节和改善合金的各项性能。基于镍基合金较好的力学性能和加工性能，

以及耐熔盐腐蚀性，镍基高温合金是目前在高温氟化物熔盐领域中应用最多的结构材料。

在大多数的高温环境中，为防止材料被腐蚀，在合金中会加入 Cr、Al、Si 等元素，使其在合金表面形成一层致密的氧化膜，从而阻止合金材料被进一步氧化腐蚀。然而，不同于一般高温腐蚀环境下的氧化和腐蚀行为，这种起保护作用的氧化膜在高温熔盐中不稳定，容易被不同程度的腐蚀溶解，并不一定能起到保护作用。

研究不同含量元素在不同温度范围、不同时间段甚至不同压力下的腐蚀行为特征对于保护高温熔盐的安全、掌握实际运行环境下的失效机理以及预测结构材料的使用寿命都有重要意义。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪



## 1.2 分析条件

表 1 EPMA 测试参数

|     |             |         |          |
|-----|-------------|---------|----------|
| 仪 器 | : EPMA-1720 | 加 速 电 压 | : 20 kV  |
| 束 流 | : 200 nA    | 束 斑 直 径 | : Min    |
| 步 距 | : 1.0 μm    | 驻 留 时 间 | : 100 ms |

## 1.3 样品处理

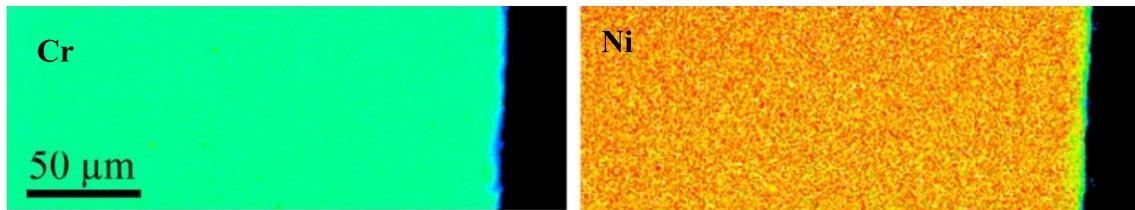
合金试样均在 700°C 下的熔盐中浸泡 400 小时，取出后经过清洗，截面使用导电树脂镶嵌，经不同粒度砂纸机械磨制后，再分别采用 9 μm、6 μm 和 3 μm 等不同粒径的金刚石悬浮抛光剂进行抛光处理。

## ■ 结果与讨论

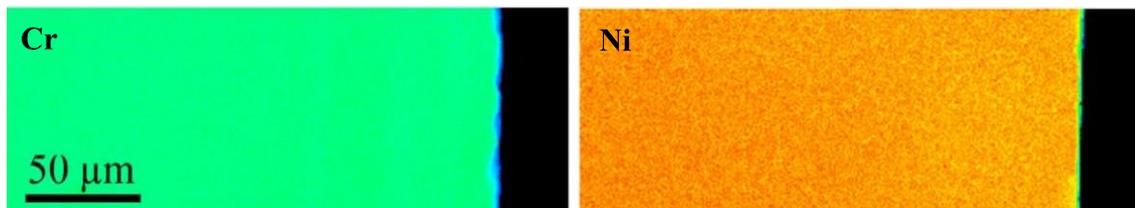
### 2.1 Ni-Cr 二元合金

镍基高温合金中，为提高合金的抗高温氧化性能，通常加入一定量的金属元素 Cr，以便在合金表面形成防护性能好的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化膜，提高镍基高温合金的抗高温氧化性能，镍基高温合金实际上是以 Ni-Cr 二元系为基的合金。

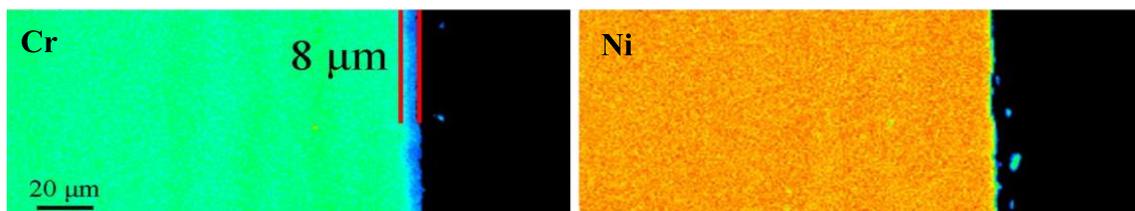
为简化研究体系，减少其他元素带来的影响，首先使用配制 Ni-Cr 二元模型合金进行实验。Cr 质量百分含量分别为 3%、7%、11%、15%、20% 和 25% 的 Ni-Cr 二元合金在 700°C 下的氟盐中浸泡 400 h。清洗制样后，使用岛津电子探针 EPMA-1720 对其进行元素面分析，其结果见图 1。



(a) Cr 含量 3%



(b) Cr 含量 7%



(c) Cr 含量 11%

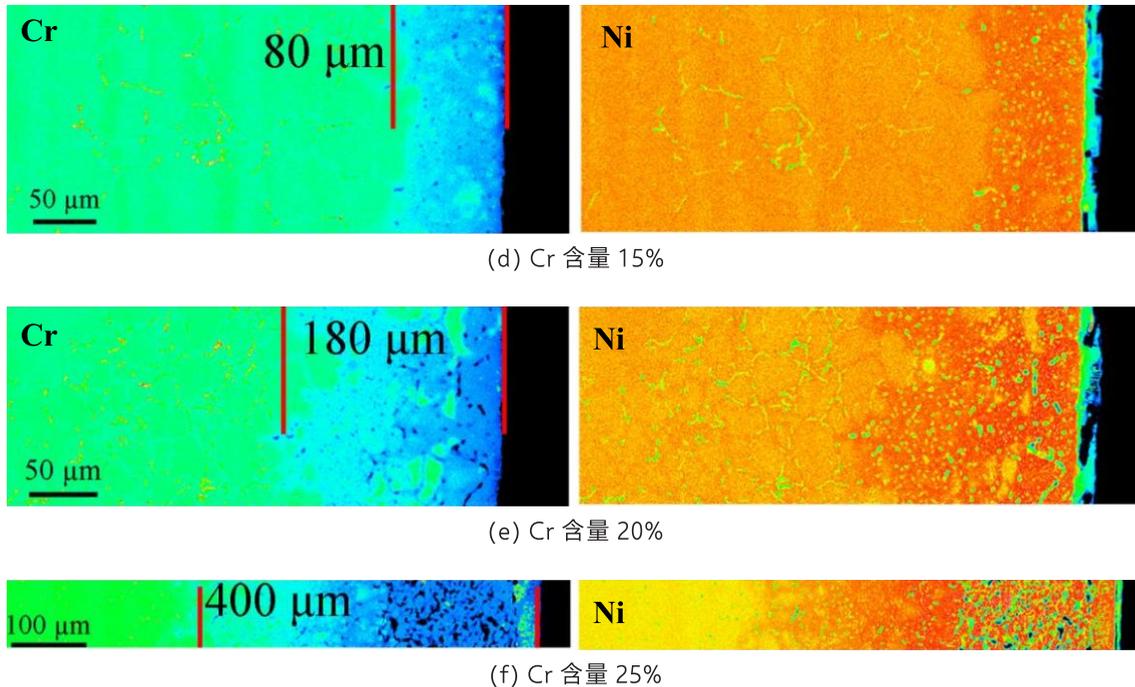


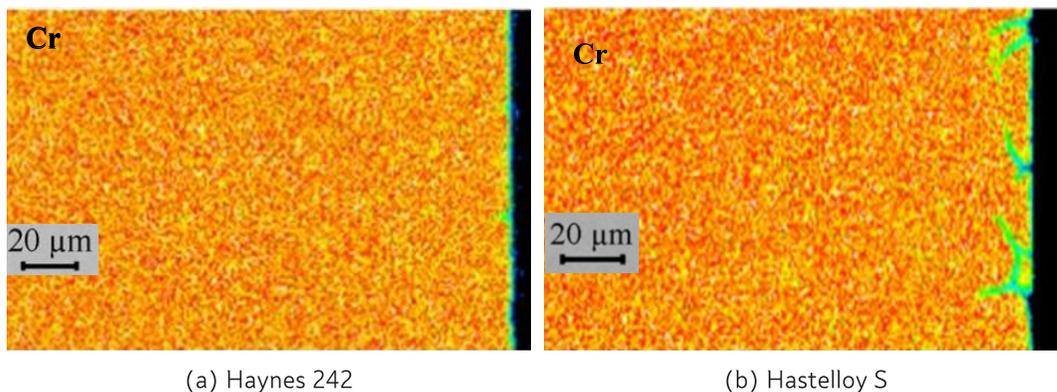
图 1 质量百分含量不同的 Ni-Cr 二元合金腐蚀试样元素面分布图

从元素面分布的结果可以看出，低 Cr 合金腐蚀较轻，高 Cr 合金腐蚀比较严重。当合金中 Cr 含量低于 11% 时，合金腐蚀较轻，Cr 的流失深度相差不大。当合金中 Cr 含量增加至 11%，合金开始出现明显的腐蚀现象，Ni-11%Cr 合金表面出现约 8 μm 的均匀的 Cr 的流失层。与此相比，当合金中 Cr 含量大于 15% 时，腐蚀急剧增加，出现了明显的 Cr 的腐蚀层，并开始出现晶界腐蚀现象，由于 Cr 的选择性腐蚀，合金中 Cr 的流失导致 Ni 的相对富集。Ni-20%Cr 合金腐蚀明显，出现了明显的腐蚀孔洞，主要是因为合金中 Cr 的流失，导致合金中出现空位，在 700℃ 的腐蚀环境下，相当于对合金高温时效，致使合金内空位聚集形成孔洞。

## 2.2 商用镍基合金

Ni-Cr 二元合金的结果显示，Cr 的氧化膜在高温熔盐中并不稳定，容易与熔盐发生反应而被腐蚀溶解，存在着 Cr 的选择性腐蚀现象，起不到保护合金的作用。Cr 含量越高，这种现象越明显。

二元合金较为简单，商用镍基合金以金属镍为基体，根据不同的应用场景加入了很多可以改善合金性能的其他元素，这些元素对 Cr 在合金中的扩散会有一些影响。选择 Haynes 242、Hastelloy S、GH 3030、Hastelloy X 和 GH 3044 镍基高温合金进行相同条件下的实验，考察 Cr 元素在腐蚀环境下的迁移情况。其元素面分布结果如下：



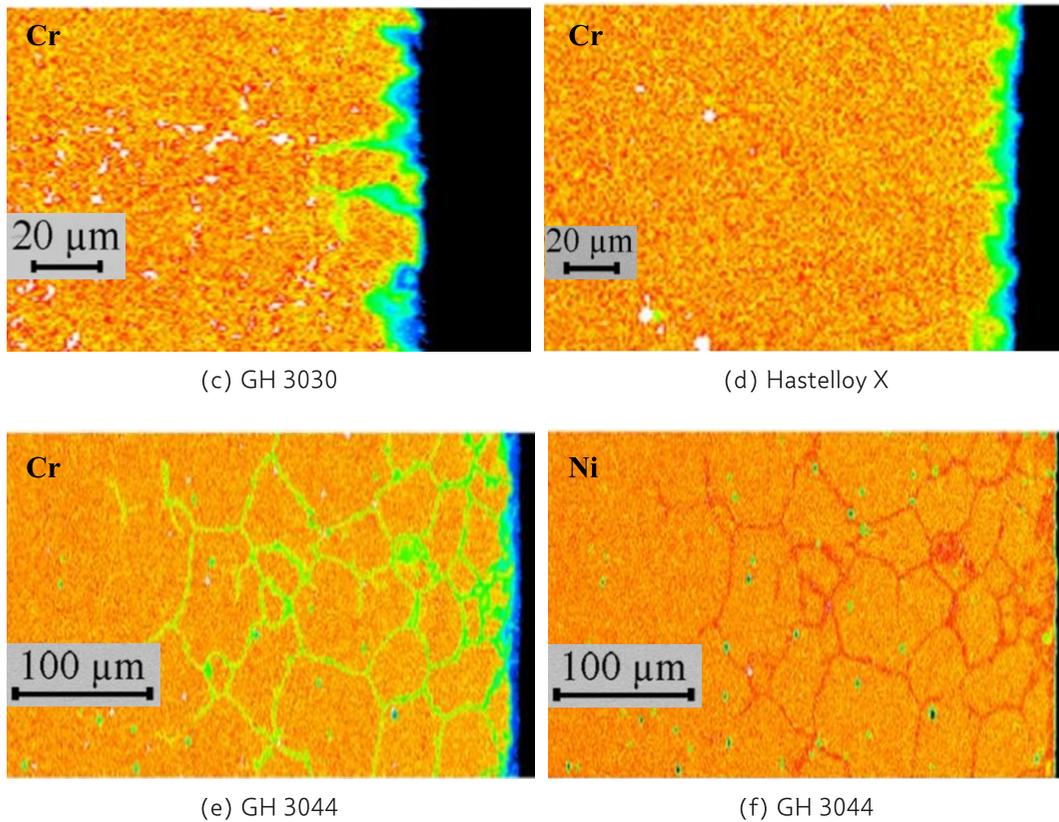


图2 不同类型的镍基合金的Cr腐蚀后元素面分布特征

从面分布特征可以看出，Haynes 242（8%Cr）表面均匀腐蚀为主，少量腐蚀坑，但Cr的流失深度较浅。

Hastelloy S（15.5%Cr）合金除了表面形成一层均匀贫Cr层外，近表面区域出现了明显的沿晶腐蚀现象，腐蚀深度大约有20 μm。

GH 3030（20%Cr）除了表面的均匀腐蚀层外，还出现了晶界的腐蚀，GH3030的晶界腐蚀深度达到25 μm。合金晶界处存在Cr的富集现象，由于合金晶界附近缺陷多、能量高，晶界处的Cr极易被腐蚀而引起晶界腐蚀现象。

Hastelloy X（21.5%Cr）主要受到均匀腐蚀，其腐蚀深度约为15 μm，未见明显的沿晶腐蚀现象。Hastelloy X与GH 3030合金的Cr含量相差不大，两者腐蚀行为的差异主要是因为Hastelloy X合金中的Mo元素引起的。镍基高温合金中，Mo元素可有效地提高合金抗点蚀和晶间腐蚀性能。

GH 3044（25.1%Cr）受到严重的腐蚀，除了表面的均匀腐蚀外，合金出现了严重的晶界腐蚀，晶界腐蚀深度达到250 μm。GH 3044的腐蚀主要是Cr的选择性腐蚀，晶界处的Cr的流失导致Ni的相对富集。GH 3044是一个高Cr高W的合金，在合金中W容易在晶界处形成M<sub>6</sub>C型的W的碳化物，这种碳化物与周围基体容易形成腐蚀电偶，从而加速周围元素的流失而引起晶界腐蚀。这种高Cr高W的镍基高温合金不适合用于熔盐的工作环境。

## ■ 结论

利用岛津 EPMA-1720 型电子探针分析了含量不同的 Ni-Cr 二元合金在高温氟化物熔盐中的腐蚀特征，结果显示合金的耐熔盐腐蚀性能随着合金中的 Cr 含量的增多而减弱，当合金中 Cr 含量高于 15% 时，合金耐蚀性急剧变差，合金表面出现明显的腐蚀孔洞，合金不适合在熔盐环境中采用。

针对不同类型的商用镍基合金的测试结果表明，虽然镍基合金中其他元素对合金的耐腐蚀性有一定的影响，但合金的耐腐蚀性受其 Cr 含量影响较大。高 Cr 的 GH 3030、Hastelloy X 和 GH 3044 耐熔盐腐蚀性较差，当合金中 Cr 含量大于 20% 时，不适合在熔盐环境中作为结构材料使用。

致谢：

感谢中国科学院上海应用物理研究所贾彦彦老师和邱杰老师提供的试样和分析指导。

岛津应用云

