

多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 耐硫酸盐高温 腐蚀行为研究

李萍, 庞胜娇, 李廷举, 赵杰

(大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘要: 多主元合金因具有良好的热稳定性有望用于制造超超临界锅炉过热器等耐热设备, 燃煤气氛下使用时易发生硫酸盐腐蚀。本工作系统分析了表面喷涂碱金属硫酸盐的多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 在 750 °C 耐高温腐蚀特性。结果表明: 合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 的腐蚀动力学曲线遵循抛物线递增规律; 腐蚀过程中有挥发性产物 Na₄(CrO₄)(SO₄)、硫化物以及多种氧化物生成; 腐蚀初期, 氧化膜均匀致密, 与基体结合紧密; 延长腐蚀时间, 氧化膜厚度增加, 由致密变得疏松多孔, 基体与氧化膜界面产生微孔隙, 内氧化和内硫化发生。分析认为, 合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 在 750 °C 耐硫酸盐高温腐蚀特性归因于: 保护性氧化膜的形成以及由低熔点共晶体诱发的 Cr₂O₃ 在熔融态 Na₂SO₄ 中的碱性熔融。

关键词: 多主元合金; 碱金属硫酸盐; 低熔点共晶熔体; 碱性熔融

中图分类号: TB37

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-1919-05

近年来, 台湾学者 J. W. Yeh 等先后提出了由至少 5 种以上元素构成, 每种元素的原子分数不超过 35% 的多主元合金设计理念^[1,2]。通过合适的元素配比, 多主元合金易获得热稳定性高的固溶相和纳米结构, 甚至非晶结构, 使得合金表现出高硬度、耐磨、抗氧化和耐腐蚀等很多优异性能^[3-7]。研究表明: 含 Cr 或 Al 的多主元合金在 1100 °C 具有优异的抗氧化性能, 可以与喷气式涡轮叶片用的抗氧化合金 Ni-22Cr-10Al-1Y 相媲美; 采用电化学方法对多主元合金在室温下抗酸碱盐腐蚀行为细致而深入的研究进一步反映了多主元合金具有较好的耐腐蚀和氧化特性^[8,9]。多主元合金表现出的这些优异性能, 使其有望用作热交换器和高温炉的耐热材料以及超超临界锅炉候选材料^[10,11]。

我国电站目前应用最多的依然是燃煤锅炉, 特殊的地理环境使得我国煤炭资源中硫含量较高, 有的产区含硫量甚至高达 6%~8%^[12]; 不仅如此, 燃煤中还含有一定数量的 Na、K、V 等碱金属元素; 这类煤炭燃烧时除产生含硫氧化物外, 还在炉管表面沉积一些碱金属硫酸盐。锅炉设备失效的大量事例反映了耐热材料在燃煤环境中使用时, 煤中的碱性成分和燃烧气氛中的 SO₂/SO₃ 可导致锅炉壁上沉积复合硫酸盐, 发生热腐蚀^[13,14]。因此, 在考虑将多主元合金用于制造锅炉设备时, 有必要结合多主元合金的成分特点, 对其

在燃煤环境下的耐腐蚀特性进行深入而细致的探讨。迄今为止, 多主元合金的耐腐蚀特性大多是利用电化学方法获得的, 关于其在较为苛刻的熔盐环境下腐蚀特性的研究报道非常有限^[15]。为此, 选择热稳定性较好的多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 作为研究对象, 参照国内燃煤特点, 选择二元碱金属硫酸盐 Na₂SO₄-25%K₂SO₄ 模拟炉管沉积盐环境, 应用增重法获得多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 在 750 °C 的腐蚀动力学曲线, 结合 XRD、SEM (EDS) 和 EPMA 等检测方法对其腐蚀产物相、截面形貌与成分分布进行对比与分析, 从而揭示 CoCrFeNiTi_{0.5} 多主元合金在 750 °C 耐碱金属硫酸盐腐蚀特性。

1 实验

将原材料 Co、Cr、Fe、Ni、Ti 按摩尔比为 1:1:1:1:0.5 配制熔炼成铸锭, 将其加工成 10 mm×6 mm×2 mm 的片状试样, 表面统一打磨到 800 #, 并用丙酮和乙醇清洗吹干, 以保证试样表面有统一的粗糙度和整洁度。根据国内二十几家电厂煤粉成分分析结果, 配置碱金属硫酸盐饱和溶液作为腐蚀介质(硫酸钠与硫酸钾组分质量比为 8:5), 以获得与锅炉管道相类似的沉积盐环境。当 2 种硫酸盐中钠、钾比例处于 1:1~1:4 之间的时候, 混合盐熔点最低能达到 825 °C 左右, 因此本实验中硫酸盐为熔融状态。将样品表面预热, 向其表

收稿日期: 2014-08-21

基金项目: 自然科学基金联合基金项目重点项目 (51134013)

作者简介: 李萍, 女, 1969 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706787, E-mail: liping69@dlut.edu.cn

面连续喷涂硫酸盐饱和溶液，待水分快速蒸发，使样品表面均匀涂覆 5 mg/cm^2 的硫酸盐盐膜。喷涂样品被置于干燥的坩埚中一并放入箱式加热炉进行热腐蚀实验，腐蚀温度 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ，腐蚀时间 $10\sim 200 \text{ h}$ 不等，每个时间采用 3 个样品作为平行样。

采用精确度为 0.1 mg 的电子天平对腐蚀前后的样品直接称重，不进行水煮除盐，绘制腐蚀动力学曲线以分析腐蚀速率变化，采用 XRD 对腐蚀产物相进行识别，采用带有能谱分析的 SEM 对腐蚀后样品表面及截面形貌进行观察，结合 EDS 和 EPMA 对腐蚀样品截面的元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 多主元合金 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 的表观动力学分析

多主元合金 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的表观动力学曲线如图 1 所示。随着腐蚀时间的延长，表观动力学曲线遵循抛物线上升规律。腐蚀早期 (10 h 以内)，重量近乎无变化；延长腐蚀时间 (100 h)，增重显著；继续腐蚀 (100 h 之后)，增重速率减小并趋于平缓。

2.2 腐蚀产物相的 X 射线衍射分析

实验过程中发现，所有腐蚀时间结束后，坩埚内壁可见明显的黄色附着物，腐蚀样品表面附着黄色薄膜，膜层薄且碎裂成网状，对其进行收集用于 X 射线衍射分析。由图 2 可知：该物质是由表面残留的碱金属硫酸盐和腐蚀产物 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 组成。腐蚀过程中，黄色且具有挥发性的 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 并沉积于坩埚内壁与样品表面。

将热喷涂样品在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 依次腐蚀 20 、 100 、 200 h ，清除样品表面的黄色薄膜，观察发现：黑褐色腐蚀产物与基体表面紧密接触，未见明显剥落，对该腐蚀产物进行 X 射线衍射分析，结果如图 3 所示。除残留的少量硫酸盐外，还包括腐蚀生成的各类硫化物 (FeS 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$)，氧化物 (Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 TiO_2) 以及组

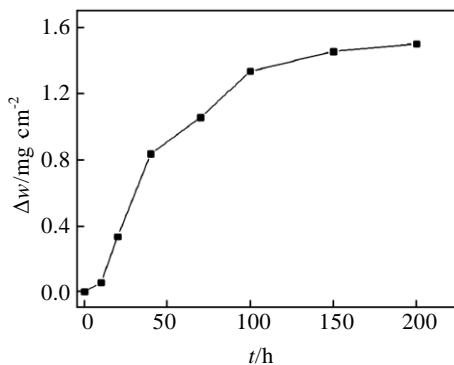


图 1 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的表观动力学曲线

Fig.1 Corrosion dynamic curve of $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ at $750 \text{ }^\circ\text{C}$

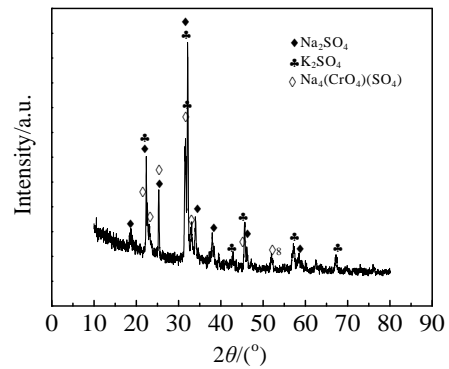


图 2 剥落黄色物质的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of yellow peeled products

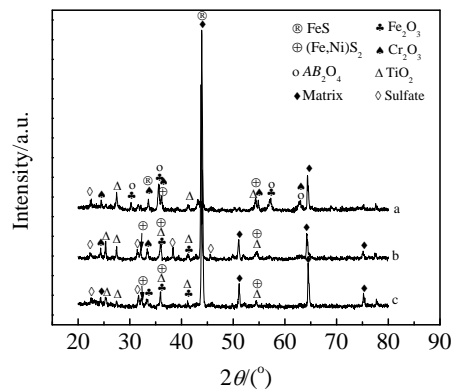


图 3 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 对应不同时间腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of corrosion products at $750 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) 200 h , (b) 100 h , and (c) 20 h

元氧化物相互作用生成的具有尖晶石结构的复合氧化物 $\text{AB}_2\text{O}_4(\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 NiFe_2O_4 和 CoCr_2O_4)。

2.3 腐蚀样品截面形貌分析

多主元合金 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 20 、 100 、 200 h 的截面形貌如图 4 所示，与图 4 中各点相对应的 EDS 分析结果如表 1 所示。腐蚀 20 h ，基体表面产生厚度约为 $2 \text{ } \mu\text{m}$ 的均匀致密的膜层，与基体接触良好，未见明显剥离，该膜层富 Ti 、 Cr 、 O ，结合 XRD 可知腐蚀产物以 Ti 、 Cr 氧化物为主，伴生微量其他组元氧化物与硫化物。基体与氧化膜界面处（基体近氧化层侧）平整且较为紧密，有微孔隙萌生。

延长腐蚀时间到 100 h 时，氧化层分成两部分：上层相对疏松，以 Ti 的氧化物居多，下层连续均匀、致密性较好，生成较多的 Cr_2O_3 ，氧化膜厚度逐渐增加到约 $10 \text{ } \mu\text{m}$ ，局部区域与基体接触处的孔隙逐渐长大成为微孔洞，氧化层与基体未见明显剥离，基体内部约 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 范围内散落分布着孔径不足 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ 的细小

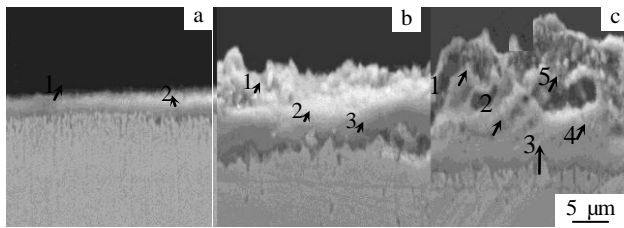


图 4 750 °C 腐蚀样品的截面形貌照片

Fig.4 Cross-sectional micrographs of samples corroded at 750 °C: (a) 20 h, (b) 100 h, and (c) 200 h

表 1 图 4 中各区域对应的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of each area in Fig.4 (ω/%)

t/h	Position	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	S	O	Corrosion products
	0	11.87	21.41	20.15	22.01	24.56	0	0	Matrix
20	1	7.97	31.41	2.74	2.66	2.20	0.35	52.68	TiO ₂ +Cr ₂ O ₃ +(Ti, Cr)S
	2	8.56	21.26	6.78	6.26	6.20	0.17	50.76	TiO ₂ +Cr ₂ O ₃ +(Ti, Cr)S
100	1	23.11	0.66	0	0	0	0.24	75.99	TiO ₂ +Cr ₂ O ₃
	2	7.46	30.42	0.32	0.42	0.33	0.24	59.90	Cr ₂ O ₃ +TiO ₂ +Cr ₂ S ₃
	3	15.70	8.14	16.13	13.77	12.52	0.27	33.48	M _x O _y +M _s S _y
200	1	17.23	7.94	2.62	4.65	0	0.19	67.37	TiO ₂ +AB ₂ O ₄
	2	22.25	3.34	1.30	2.00	0	0	71.12	TiO ₂ +AB ₂ O ₄
	3	8.02	7.34	6.91	4.44	1.08	0.39	71.82	M _x O _y
	4	9.48	22.41	8.53	1.28	0.91	0.16	81.28	M _x O _y
	5	1.96	15.17	23.42	24.78	24.02	0	10.65	Cr ₂ O ₃ +TiO ₂ +AB ₂ O ₄

物, 内层则混合分布连续致密的铬、钛氧化物; 氧化膜与基体界面处有微孔隙萌生, 从界面向基体延伸约 5 μm 范围内贫 Ti 和 Cr, 对应该区域富 Fe、O, 元素 Ni、Co 较基体略高, 且有少量的硫。结合 XRD 分析可知该区域有尖晶石结构氧化物以及硫化物生成, 这意味着内氧化与内硫化的发生。结合表 1 中各区域的 EDS 分析可知, 界面附近易于发生铁、镍、钴的聚集, 对应该区域出现贫铬、钛; 远离界面处, 富 Cr、Ti, 易于生成氧化铬或氧化钛或者二者的混合物, 这与元素的选择性氧化相关。

2.4 讨论

结合腐蚀动力学曲线、腐蚀产物的 XRD 分析以及对截面形貌的观察, 分析认为: 实验初期, 空气中的氧气通过样品表面的盐膜间隙渗入并与基体接触, 发生选择性氧化, 在样品表面优先形成富含 Ti、Cr 的相对连续致密的氧化膜薄层 (外层 TiO₂, 内层 Cr₂O₃), 紧密地粘附于基体表面, 随腐蚀时间的延长, 膜层增厚; 与元素 Ti、Cr 相比, 合金元素 Fe、Co、

微孔隙, EDS 分析表明该区域贫 Cr/Ti, 而铁、镍、钴含量相对偏高, 存在微量的 S 元素, 综合 XRD 分析推测该区域发生内硫化, 有硫化物生成。

继续腐蚀至 200 h, 氧化膜明显增厚, 约为 20 μm, 外层 Ti 的氧化物呈现出结构疏松且不均匀的特征, 内层致密、均匀, 仍以 Cr₂O₃ 氧化物为主, 基体与氧化膜界面处裂纹较 100 h 时明显增多, 并向基体中延伸至 5 μm, 基体内孔隙密度增大, 产生贫 Cr/Ti 区, 发生内硫化。

图 5 对应多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 在 750 °C 腐蚀 20 h 样品的截面元素分布。外层分布块状的钛氧化

Ni 易于在氧化膜与基体界面处分布并形成多种氧化物, 氧化产物间相互作用并在界面处生成具有复杂结构的尖晶石型氧化物, 该产物的形成对于合金基体具有一定的保护作用; 此外, Co、Ni 的存在不仅促进合金氧化膜的形成, 还能够提高它们的致密性与粘附性。所以, 多主元合金 CoCrFeNiTi_{0.5} 在腐蚀初期以高温氧化为主, 形成的各类氧化物阻碍盐膜对基体的腐蚀, 增强合金的抗腐蚀能力, 使得合金表现出良好的抗高温腐蚀特性。

对截面形貌的进一步分析发现: 延长腐蚀时间, 氧化层增厚的同时变得疏松多孔, 氧化层与基体交界面的孔隙密度与裂纹深度在逐渐增大, 孔隙周围发生了内硫化。分析认为上述现象的产生与低熔点共晶熔体的形成以及 Cr₂O₃ 在硫酸钠中的碱性熔融相关, 破坏了氧化膜对基体的保护作用, 使合金的腐蚀得以继续进行下去。

有文献报道, 合金中的元素 Cr、Ni 很难与 Na₂SO₄ 直接反应, Fe 则不同, 其在实验条件下与盐膜发生如

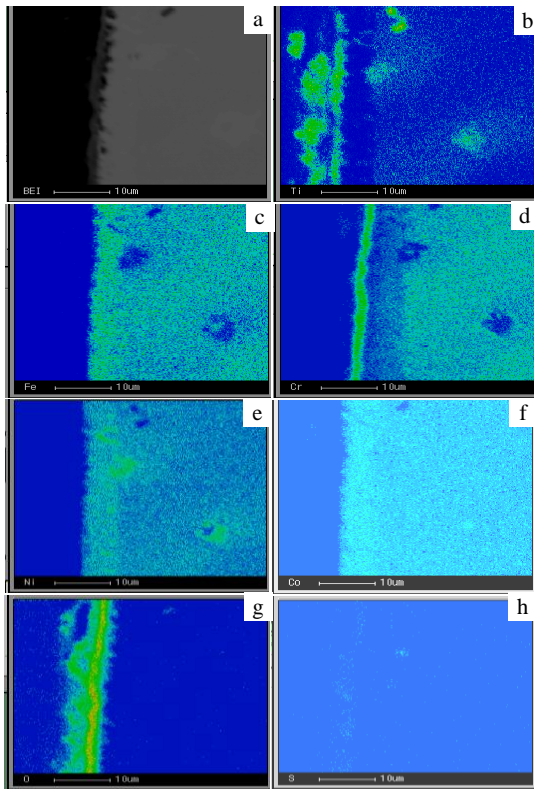
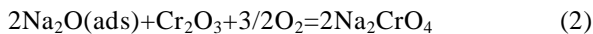
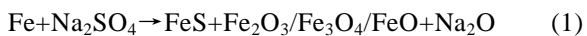


图 5 750 °C 腐蚀 20 h 截面元素分布

Fig. 5 Element maps of cross-section exposed for 20 h at 750 °C: (a) BEI, (b) Ti, (c) Fe, (d) Cr, (e) Ni, (f) Co, (g) O, and (h) S

下反应(1)，生成低熔点共晶熔体 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系的共晶熔点为 550 °C^[16]， $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的形成使样品表面局部区域发生了混合盐的熔融，熔融态的 Na_2O 与腐蚀初期反应生成的 Cr_2O_3 相互作用生成 Na_2CrO_4 ^[17]，并与 Na_2SO_4 熔盐生成具有同阳离子的连续固溶体 $\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$)^[18,19]。上述反应过程可表示为：

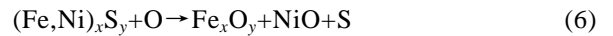


Na_2CrO_4 具有挥发性，实验条件下，以 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 形式存在于腐蚀样品表面（黄色薄膜）以及实验用坩埚内壁。腐蚀过程中，该产物的挥发抵消了氧化增重，使得动力学曲线的增重速率降低并趋于平缓；此外，它也会破坏氧化膜的连续性、完整性与致密性；而且，由于有 Cr_2O_3 参与上述反应，氧化膜对基体的保护作用被削弱；不仅如此，腐蚀前期形成多种氧化物时产生的内应力和热应力也会导致氧化膜随着腐蚀时间的延长由致密变得疏松多孔，从而降低了氧化膜阻碍熔融盐腐蚀基体的作用，使较多的熔融盐通过这些间隙扩散到氧化层与基体界面及基体内部。

相对于其他元素而言，元素 Cr 与 Ti 能够更快地向外扩散，元素的不断迁移使氧化膜与基体界面处出现孔隙，随腐蚀时间的延长，孔隙密度增加，聚集成微裂纹，向基体内部扩展。EDS 分析表明：该区域发生贫 Cr、Ti，元素 Ni、Co 在交界面处被保留下来。实验条件下，熔融的硫酸根通过疏松的氧化膜扩散到氧化膜-基体界面及基体内部，硫酸根中存在如下平衡：



元素 S 扩散至界面孔隙周围，使得该区域硫压升高，发生还原反应。结合 XRD 分析，该区域有 $(\text{Fe}, \text{Ni})_x\text{S}_y$ 生成，即发生了内硫化；不仅如此，氧元素的渗入又使得硫化物发生氧化，释放的硫得以继续向基体内部渗透，这使得氧化层与基体交界面的孔隙密度与裂纹深度逐渐增大。上述过程的反应式表示为：



值得一提的是，由于多主元合金在腐蚀初期已形成由多种氧化物组成的相对较厚且致密的具有保护性作用的氧化层，所以实验条件下挥发性产物对氧化层的破坏并不十分严重，即使腐蚀至 200 h，仅有氧化层外侧呈现疏松多孔、内侧依然呈现连续均匀致密的形貌特征。

3 结 论

1) 多主元合金 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 在 750 °C 耐硫酸盐高温表观动力学曲线遵循抛物线增重规律。腐蚀初期（100 h 内），增重显著；超过 100 h，腐蚀速率减小，增重趋于平缓。

2) 腐蚀产物由挥发性产物 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 、硫化物以及多种氧化物组成。腐蚀初期形成的氧化层连续均匀致密，且与基体有良好的粘附性；延长腐蚀时间，氧化层厚度增加，由相对致密变得疏松多孔，基体/氧化层界面处产生微孔隙，基体内部发生了内硫化。

3) 多主元合金 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 在 750 °C 显示出的耐硫酸盐高温腐蚀特性，归因于：保护性氧化膜与低熔点共晶体的形成以及 Cr_2O_3 在熔融态硫酸盐中的碱性熔融。腐蚀初期形成的多种氧化物阻碍了熔融盐对基体的腐蚀，低熔点共晶体的形成为腐蚀的持续进行以及内硫化的发生提供必要条件。

参考文献 References

[1] Yeh Jien-wei, Chert Swe-Kai, Lin Su-Jien *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
 [2] Yeh Jien-Wei. *Knowledge Bridge*[J], 2003, 40: 1

- [3] Huang Yuan-Sheng, Chen Ling, Lui Hong-Wei *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2007, A457: 77
- [4] Hsieh Ker-Chang, Yu Cheng-Fu, Hsieh Wen-Tai *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 483(1-2): 209
- [5] Wang Y P, Li B S, Fu H Z. *Advanced Engineering Materials*[J], 2009, 11(8): 641
- [6] Wen L H, Kou H C, Li J S *et al.* *Intermetallics*[J], 2009, 17: 266
- [7] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 260
- [8] Yu shen(于 源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 862
- [9] Chen Y Y, Hong U T, Shih H C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2005, 47(11): 2679
- [10] Gao Jiacheng(高家诚), Li Rui(李 锐). *Journal of Function Material*(功能材料)[J], 2008, 39(7): 1059
- [11] Li Yuan(刘 源), Li Yanxiang(李言祥), Chen Min(陈 敏) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(4): 4
- [12] Zhou Yigong(周一工). *Journal of Shanghai Dianji University* (上海电机学院学报)[J], 2007(1): 11
- [13] Wang C J, Chang Y C, Su Y H. *Oxidation of Metals*[J], 2003, 59: 115
- [14] Lou Xueiming(娄学明), Sun Wenru(孙文儒), Guo Shouren(郭守仁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 259
- [15] Hong Lihua(洪丽华), Zhang Hua(张 华), Wang Qianting(王乾廷) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(8): 56
- [16] Shi L Q. *Corrosion Science*[J], 1995, 37(8): 1281
- [17] Pavlet Knutsson, Haiping Lai, Krystyna Stiller. *Corrosion Science*[J], 2013, 73: 230
- [18] Bao Xinhua(包新华). *Study and Application of Intelligent Database of Phase Diagram of Molten Salt Systems*(熔盐相图智能数据库研究及其应用)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2005
- [19] Knutsson P, Lai H P, Stiller K. *Corrosion Science*[J], 2013, 73: 230

Corrosion Resistance Behavior to Sulfate of Multi-elements Alloy CoCrFeNiTi_{0.5} at High Temperature

Li Ping, Pang Shengjiao, Li Tingju, Zhao Jie
(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Multi-elements alloy with good thermal stability is expected to serve as the superheater tube material of ultra-supercritical boiler and may suffer from hot corrosion under the coal-fired atmosphere. In this study, the corrosion resistance behavior of multi-elements alloy CoCrFeNiTi_{0.5} coated with alkali metal sulfate at 750 °C was investigated. The results show the corrosion kinetics curves of the alloy follow parabolic growth rate and the corrosion products, which consist of volatile Na₄(CrO₄)(SO₄), (Fe, Ni) sulfide, Cr/Ti oxide as well as compound oxides with spinel structure, form on the surface and sub-surface of the alloy. The oxide layer is dense and has good adhesion with the matrix at the beginning of corrosion. With the corrosion time increasing, the oxide layer in thickness increases and becomes loose as well as porous. The micro-pores are generated in the interface between the oxide scale and matrix with the formation of the internal oxidation and internal sulfidation. In a word, the corrosion resistance behavior of multi-elements alloy CoCrFeNiTi_{0.5} at 750 °C can be attributed to the formation of the protective oxide layers and to the basic fluxing in molten Na₂SO₄ induced by low melting point eutectic.

Key words: multi-elements alloys; alkali metal sulfate; low melting point eutectic; basic fluxing

Corresponding author: Li Ping, Ph. D., Associate Professor, Nondestructive Testing and Evaluating Center, College of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706787, E-mail: liping69@dlut.edu.cn