

# SO<sub>2</sub> 对 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金耐碱金属硫酸盐腐蚀行为的影响

李 萍, 秦 鹏, 庞胜娇, 李廷举, 赵 杰

(大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:** 采用 XRD、SEM (EDS) 和 EMPA 等方法分析并比较了 750 °C, SO<sub>2</sub> 气氛对 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金耐碱金属硫酸盐腐蚀行为的影响。结果表明: 合金在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛中的腐蚀动力学遵循“抛物线”规律, 与无硫气氛下的相似; 合金表面生成由 (Ti, Cr, Fe) 氧化物、尖晶石结构复杂氧化物 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及 (Fe, Ni) 硫化物组成的腐蚀产物; 0.75%SO<sub>2</sub> 的添加可以使氧化膜明显增厚, 与基体结合程度变差甚至剥离, 腐蚀影响区的孔隙度增大, 裂纹长大, 腐蚀深度增加。分析认为: CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在无硫气氛下的腐蚀归因于保护性氧化膜与低熔点共晶体的形成以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在熔融态硫酸盐中的碱性熔融; 在含硫气氛下的腐蚀则与合金元素的氧化、金属氧化物的硫酸盐化、三元共晶复合盐的形成以及合金元素 Fe 在熔盐中的溶解反应相关; 腐蚀过程中, 伴生合金元素在腐蚀影响区的硫化。

**关键词:** 高熵合金; 碱金属硫酸盐; 低熔点共晶体; 硫酸盐化

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>6; TK0

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)03-0680-07

20 世纪 90 年代中期, 台湾学者 Yeh 等提出了由至少 5 种以上元素构成, 每种元素的原子分数不超过 35% 的高熵合金设计理念<sup>[1,2]</sup>。通过合适的元素配比, 高熵合金具有简单面心、体心立方相, 易获得热稳定性高的固溶相和纳米结构, 甚至非晶结构, 使合金表现出高强度、高硬度、抗氧化、高的热稳定性以及耐腐蚀等优异性能<sup>[3-6]</sup>, 高熵合金表现出的这些优异性能, 使其有望用作超超临界电站锅炉热交换器等高温耐热耐蚀设备的候选材料<sup>[7,8]</sup>。

众所周知, 我国电站目前应用最多的依然是燃煤锅炉, 燃煤中碱金属元素 Na、K 与含 S 杂质的存在使得电站锅炉服役过程中易于发生硫酸盐型腐蚀, 通常认为这种腐蚀是在硫酸盐熔点以上温度发生。但在 20 世纪 70 年代初期, 人们发现低温下尽管沉积硫酸盐本身不能融化, 但腐蚀烟气中 SO<sub>2</sub> 的存在使得沉积硫酸盐与既生盐生成共晶熔体, 这导致金属或合金在低于硫酸盐的熔化温度下仍然能发生氧化。

地理位置的特殊性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%<sup>[9]</sup>; 我国电站锅炉燃煤中 S 含量一般在 1%~4%, 极少数情况下可达到 10%<sup>[10]</sup>; 而且随着矿井向深层的开采, 动力用煤中高硫煤所占比例也越来越大, 且含硫量大于 1% 的高硫

煤占 25% 以上<sup>[11]</sup>。因此, 燃煤烟气中将含有更多的 SO<sub>2</sub>, 由此引发的设备烟侧腐蚀将愈加严重。

现有的关于高熵合金的报道大多集中在对合金成分设计<sup>[12,13]</sup>、力学性能<sup>[14,15]</sup>以及高温氧化<sup>[16-18]</sup>等方面。研究发现: 含 Cr 或 Al 的高熵合金在 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; 采用电化学方法对高熵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高熵合金具有较好的耐腐蚀和氧化特性<sup>[19,20]</sup>。尽管如此, 对高熵合金在较为苛刻的熔盐环境下, 尤其是在含硫气氛下耐腐蚀特性的研究报道却非常有限<sup>[21]</sup>。因此, 在考虑将高熵合金用于制造含硫气氛下服役的热交换器等高温耐热设备时, 笔者认为有必要结合高熵合金的成分与组织特点, 对其在含硫气氛下的腐蚀行为及其相关机制进行深入而细致的探讨, 这不仅有益于高熵合金的学术研究价值, 对丰富并完善我国超超临界电站设备用钢耐高温腐蚀的理论数据库以及开发、选取适合超超临界电站换热管的高温材料提供基础数据也是相得益彰的。

鉴于此, 选择热稳定性较好的 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金作为研究对象, 开展了在 750 °C, 有无 SO<sub>2</sub> 气氛下合金耐碱金属硫酸盐腐蚀特性的对比研究。应用增

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目重点项目 (51134013); 国家自然科学基金面上项目 (51171037)

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

重法获得 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金腐蚀动力学曲线, 结合 XRD、SEM(EDS)和 EPMA 等检测方法对腐蚀产物、截面形貌以及元素分布进行观察与分析, 从而揭示 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在含硫气氛下的腐蚀特性。

## 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, 再将合金材料加工成 10 mm×6 mm×2 mm 的片状试样, 表面用水砂纸统一打磨到 800#, 以保证样品表面相同的粗糙度, 然后用丙酮和乙醇清洗吹干。用热喷涂法在试样表面涂覆 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和溶液, 待水分快速蒸发, 使试样表面涂覆溶盐量为 5 mg/cm<sup>2</sup>, 涂覆层厚度变化均匀, 约为 100 μm。将喷涂硫酸盐的试样干燥后放入已经焙烧过的坩埚中, 一部分放入箱式加热炉进行热腐蚀实验; 另外一部分样品则置于清洁的密封卧式气氛炉中, 通入流量为 100 mL/min 的合成气体, 合成气体在高温气氛炉中被加热后腐蚀金属试样, 腐蚀后的气体经过 NaOH 吸收后被排放到大气中。考虑到锅炉过热器处于氧化性气氛, 故取合成气体的组成(体积分数)为: 3%O<sub>2</sub>、0.75%SO<sub>2</sub>, 余下为 N<sub>2</sub>; 用铂丝网作催化剂以使反应 2SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→2SO<sub>3</sub> 保持平衡。实验温度为 750 °C, 腐蚀时间为 10~200 h 不等。每个实验条件下, 至少有 3 个平行样品用于观察、清洗、称重。

实验过程中有腐蚀产物在样品表面生成, 故采用不连续增重法。利用精确度为 0.1 mg 的电子天平对腐蚀前后的样品直接称重, 取其质量变化的平均值绘制腐蚀动力学曲线。以单位面积质量变化计算腐蚀增重, 以腐蚀时间和试样单位面积增重量为横、纵坐标绘制腐蚀动力学曲线图, 用以分析腐蚀速率的变化。

为了对材料的腐蚀行为和机理有深刻和本质认识, 应用 XRD 对腐蚀产物的物相组成进行识别; 为确保腐蚀产物能够被完整地保留下来, 首先采用牙托粉将腐蚀样品进行镶嵌处理, 再对镶嵌样品表面进行喷金, 随后应用附带 EDS 的 JSM-5600LV 扫描电镜以及 EPMA 对腐蚀样品的截面形貌与元素分布等进行观察与分析, 从而揭示喷涂碱金属硫酸盐的 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 在有无 SO<sub>2</sub> 气氛下的腐蚀特性。

## 2 结果与分析

### 2.1 腐蚀动力学曲线

如图 1 所示, CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 750 °C, 有无 SO<sub>2</sub> 气氛下的腐蚀动力学曲线相似, 均呈“抛物线”趋势, 前期腐蚀增重较快, 后期趋于平缓; 0.75%SO<sub>2</sub> 的添加对合金腐蚀增重产生显著影响, 合金

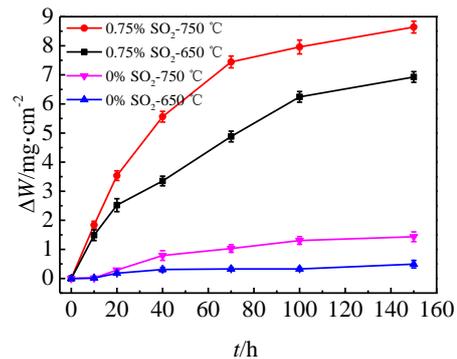


图 1 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 650 和 750 °C 有无 SO<sub>2</sub> 气氛中的腐蚀动力学曲线

Fig.1 Corrosion dynamic curves of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> in different SO<sub>2</sub> atmosphere at 650 and 750 °C

在 750 °C 无硫气氛中腐蚀 150 h 的增重为 1.547 mg/cm<sup>2</sup>, 而在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛中的增重达到 8.825 mg/cm<sup>2</sup>; 较温度对合金的作用, SO<sub>2</sub> 的添加进一步加剧合金的腐蚀, 影响更为突出。

### 2.2 腐蚀产物的 XRD 分析

CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 750 °C, 有无 SO<sub>2</sub> 气氛下腐蚀产物的 XRD 图谱如图 2、图 3 所示, 腐蚀产物由 TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, 尖晶石结构复杂氧化物 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 以及 (Fe, Ni) 硫化物组成。不同之处在于: 无硫气氛下合金表面还生成 Na<sub>4</sub>(CrO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)。

### 2.3 腐蚀样品截面形貌分析

无硫气氛下, CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 750 °C 腐蚀 20、100 和 200 h 的截面形貌如图 4 所示。与图 4 中各点相对应的 EDS 结果如表 1 所示。

腐蚀 20 h, 基体表面产生厚度约为 2 μm 的均匀致

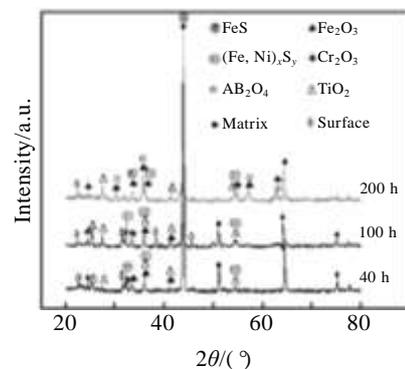


图 2 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C, 0%SO<sub>2</sub> 中腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> exposed in 0%SO<sub>2</sub> at 750 °C

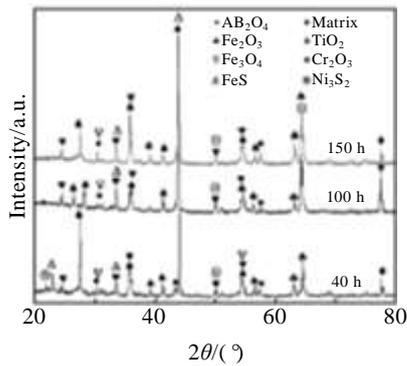


图 3 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C, 0.75%SO<sub>2</sub> 中腐蚀产物的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> exposed in 0.75%SO<sub>2</sub> at 750 °C

密的腐蚀层，与基体接触良好，未见明显剥离，该薄层富 Ti、Cr、O。结合 XRD 分析可知：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，邻近的腐蚀影响区表层（基体与氧化层界面处）有大量的微孔隙萌生，氧化层与腐蚀影响区界面平整且结合较为紧密。

延长腐蚀时间到 100 h 时，氧化层明显增厚，厚度逐渐增加到约 15 μm，分成了两部分：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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；氧化层与腐蚀影响区相连，界面不平整，呈锯齿状；腐蚀影响区表层的微孔隙聚集长大成微孔洞，向基体延伸约 10 μm 范围内散乱分布着孔径不足 0.5 μm 的细小微孔隙。EDS 分析表明该区域贫 Cr，而 Fe、Ni、Co 含量相对偏高，存在微量的 S 元素，综

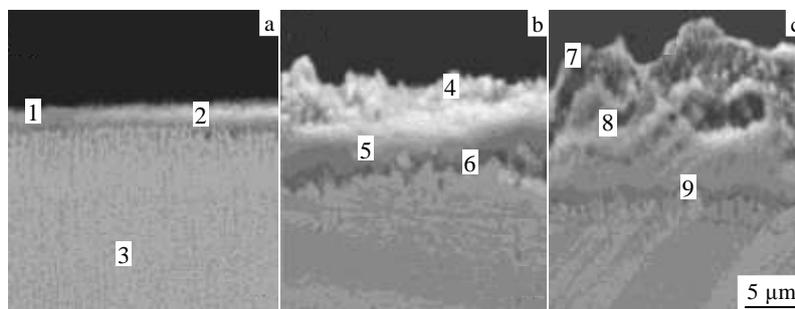


图 4 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C 无硫气氛中的截面形貌  
Fig.4 Cross-sectional micrographs of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> exposed in 0%SO<sub>2</sub> at 750 °C for 20 h (a), 100 h (b), and 200 h (c)

表 1 图 4 中各区域的 EDS 结果  
Table 1 EDS results of each area in Fig.4 (at%)

Position	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	S	O
1	28.25	3.75	0.64	0.35	0.37	0.08	66.44
2	7.97	31.41	2.74	2.66	2.20	0.35	52.67
3	8.01	24.84	23.21	22.33	21.61	-	-
4	29.02	5.54	3.17	2.90	2.62	0.20	56.55
5	7.46	30.42	0.32	0.42	0.33	0.24	59.90
6	13.69	7.94	14.73	15.54	11.53	0.44	35.37
7	17.23	7.94	2.62	4.65	-	0.19	67.37
8	9.48	22.41	8.53	1.28	0.91	0.16	81.28
9	8.02	7.34	6.91	4.44	1.08	0.39	71.82

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，氧化层增加到 20 μm 厚，外侧仍以 TiO<sub>2</sub> 为主，呈现出结构疏松且不规则的特征，内层致密、均匀，以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物为主，腐蚀影响区微裂纹明显增多，并向基体中延伸至 5 μm，孔隙密度增大，产生贫 Cr, Ti 区。

图 5 为 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C，无硫气氛中腐蚀 20 h 样品的截面元素分布。Ti 主要分布于合金表

面的腐蚀层，Cr 则富基于腐蚀层内侧，腐蚀影响区贫 Cr, Ti; O 元素遍布于整个氧化层与腐蚀影响区的表层；氧化层与腐蚀影响区界面处有微孔隙萌生，可以观察到少量硫的痕迹；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, Ni、Co 含量较基体略高。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。

CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 750 °C，0.75%SO<sub>2</sub> 中腐蚀不同时间的截面形貌如图 6 所示。表 2 对应图 6 不同区域的 EDS 结果。图 7 对应 150 h 的截面元素分布。与无硫气氛下的样品截面形貌相比，SO<sub>2</sub> 的存在加速了氧化层的生长，进一步破坏了氧化层的完整性以及与基体的结合程度。合金在 750 °C，0.75%SO<sub>2</sub> 中腐蚀 40 h，腐蚀层明显增厚，发生严重破碎，从基体表面剥离；腐蚀影响区表层孔隙长大，向基体延伸 30 μm 范围内弥散分布大量的微孔隙。延长腐蚀时间，腐蚀层更加疏松，大块剥落于样品表面，孔隙聚集长大，微裂纹萌生于腐蚀影响区。结合 EDS 和 XRD 图谱可知：腐蚀层外侧依然富 TiO<sub>2</sub>，内侧以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主，腐

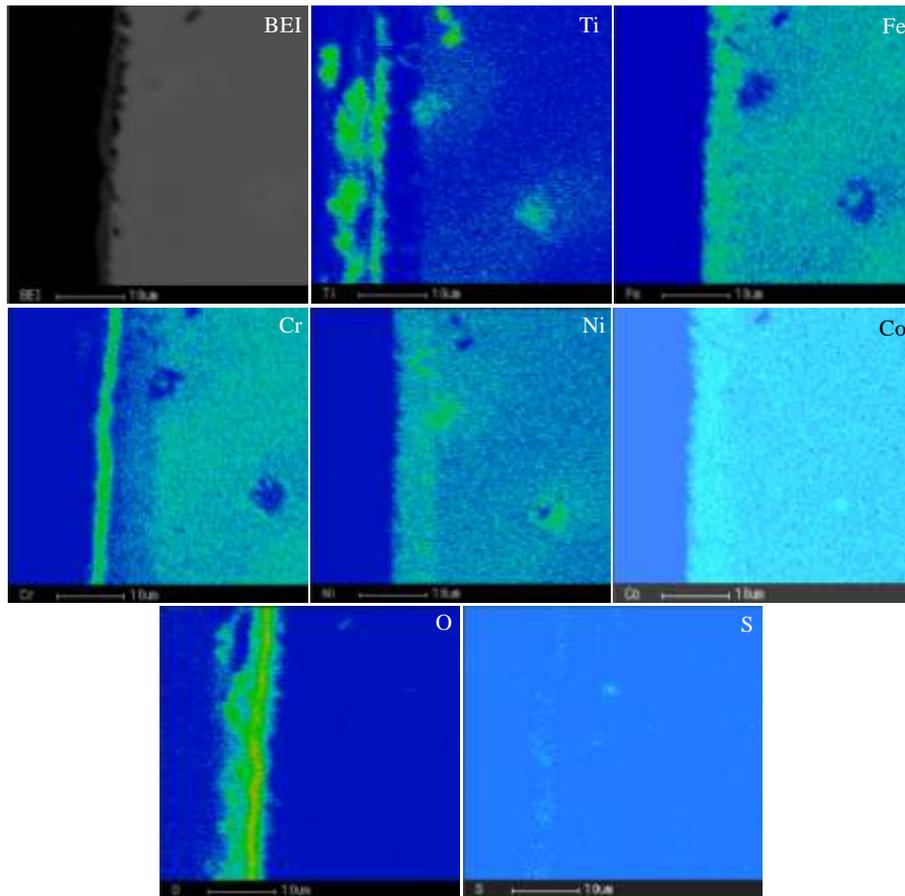


图 5 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C, 无硫气氛中腐蚀 20 h 的 EPMA 照片  
 Fig.5 EPMA images of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> exposed in 0% SO<sub>2</sub> for 20 h at 750 °C

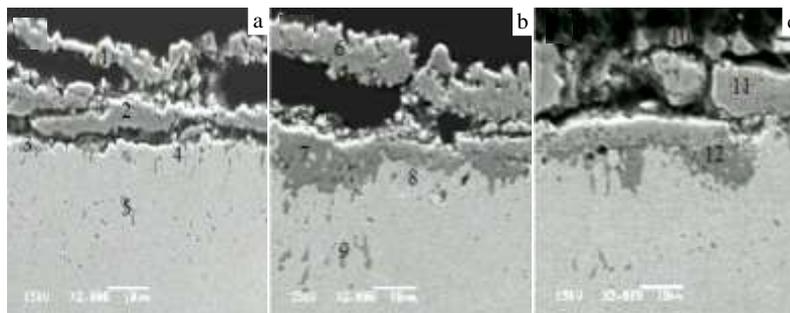


图 6 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 在 750 °C, 0.75%SO<sub>2</sub> 腐蚀的截面形貌  
 Fig.6 Cross-section micrographs of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> exposed in 0.75% SO<sub>2</sub> at 750°C for 40 h (a), 100 h (b), and 150 h (c)

蚀影响区的孔隙周围明显贫 Ti 富 Fe, Ni, Co, 并有少量的 S 存在, 有硫化物生成, 意味着发生了内硫化。

由于腐蚀层的碎裂, 从图 7 的 EPMA 结果可知: 合金元素在界面的分布更加不均匀。Ti 散乱分布于腐蚀层并沿着裂纹向腐蚀影响区渗透, 在孔隙周围偏聚; Cr 富集于合金表面腐蚀层的内侧, 腐蚀影响区严重贫 Cr; 除少量的 Fe、Ni、Co 存在于腐蚀层外, 它们主要分布在腐蚀影响区; O 遍布于整个腐蚀层间, 富集

于 Cr, Ti 对应区域, 腐蚀影响区的裂纹与缺陷处也发现微量 O 的痕迹; 腐蚀影响区表层可见少量的 S 存在, 向基体中扩散, 并在孔隙周围富集。

### 3 腐蚀机理的分析及讨论

#### 3.1 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在无硫气氛中的腐蚀机理

结合腐蚀动力学曲线、腐蚀产物的 XRD 图谱以及对腐蚀样品截面形貌的观察, 分析认为: 实验初期,

表 2 图 6 中不同区域的 EDS 结果

**Table 2 EDS results of corroded area in Fig.6 (at%)**

Position	S	O	Ti	Cr	Fe	Ni	Co
1	-	66.83	31.63	1.54	-	-	-
2	-	58.74	3.05	38.21	-	-	-
3	0.63	61.26	36.39	1.72	-	-	-
4	-	-	-	17.54	22.99	31.25	28.23
5	5.41	-	3.21	16.31	25.38	25.61	24.08
6	-	64.97	32.33	2.70	-	-	-
7	0.95	59.38	5.47	34.20	-	-	-
8	-	-	-	9.93	29.80	29.33	30.94
9	8.39	-	5.10	11.62	28.47	23.71	22.71
10	-	71.59	26.28	2.13	-	-	-
11	-	61.44	5.26	20.29	5.33	6.43	1.24
12	0.64	54.21	26.05	10.07	3.67	2.64	2.72

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 TiO<sub>2</sub>，内层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，紧密地粘附于基体表面；随腐蚀时间的延长，膜层增厚，少量的 Fe、Co、Ni 氧化物相互作用并在合金表面生成具有复杂结构的尖晶石型氧化物，对于

合金基体也具有一定的保护作用；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。总之，无硫气氛下 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金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，使合金表现出良好的抗高温腐蚀特性。

随着腐蚀时间的延长，合金表面形成了低熔点共晶熔体 Na<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 并发生 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在硫酸钠中的碱性熔融<sup>[22]</sup>，生成的具有挥发性的腐蚀产物 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[22,23]</sup>破坏了氧化膜的连续性、完整性与致密性，降低了氧化膜阻碍熔融盐腐蚀基体的作用。熔融盐通过氧化膜间隙扩散到氧化层与腐蚀影响区界面以及基体内部，发生氧化-还原反应<sup>[24]</sup>，使得氧化层增厚的同时又变得疏松多孔，孔隙周围发生了内硫化。值得一提的是，由于高熵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，实验条件下挥发性产物的形成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。

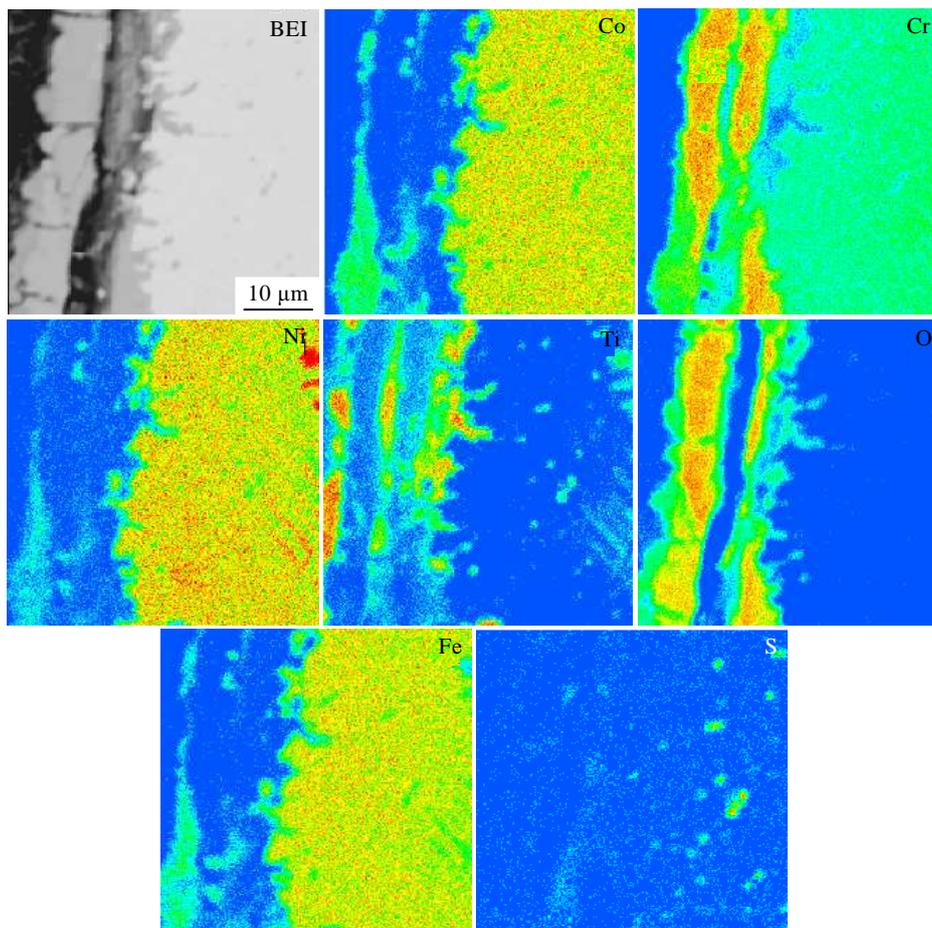


图 7 CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金在 750 °C, 0.75%SO<sub>2</sub> 中腐蚀 150 h 的截面 EPMA 照片  
Fig.7 EPMA images of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> corroded in 0.75%SO<sub>2</sub> for 150 h at 750 °C

### 3.2 高熵合金在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛中的腐蚀机理

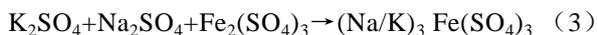
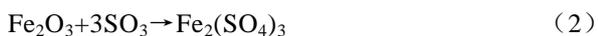
由于 SO<sub>2</sub> 在合金的腐蚀过程中能够参与金属氧化物的硫酸盐化作用, 分析认为: CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛的腐蚀不仅与合金元素的氧化有关, 金属氧化物的硫酸盐化、三元共晶复合盐的形成以及合金元素 Fe 在熔盐中的溶解反应也对合金的腐蚀产生显著的影响。

#### 3.2.1 合金元素的氧化

由于合金的氧化速度大于氧化物的硫酸盐化速度, 所以在腐蚀初始阶段, 合金表面生成较为致密的 Cr、Ti、Fe 氧化物和少量尖晶石结构复杂氧化物, 如同 3.1 所述, 这在一定程度上阻挡了盐膜中的腐蚀介质进入基体, 削弱了其对合金的腐蚀作用, 使合金表现出良好的抗高温腐蚀特性。

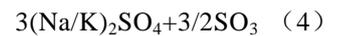
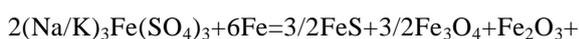
#### 3.2.2 金属氧化物的硫酸盐化与三元共晶复合盐的形成

随着腐蚀过程的进行, 合成气体中的 SO<sub>2</sub> 在铂丝的作用下可转化成 SO<sub>3</sub>, 与前期形成的部分氧化物作用生成金属硫酸盐。其中: TiO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>) 无反应, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在实验条件下转变成 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的活度几乎等于零, 难以形成 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 复合共晶盐。因此, 阻止了 Ti, Cr 氧化膜的溶解, 保证形成了连续的保护性氧化膜<sup>[25]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则不同, 可以通过反应(2)转变成 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 生成的 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 活度小于 1, 且固溶于 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中; 当固溶的 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 达某一临界浓度后, 便与表面涂有的 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜作用, 形成 K-Na-Fe 三元复合碱金属硫酸盐。上述反应过程如下:



#### 3.2.3 合金元素 Fe 在熔盐中的溶解反应

尽管高熵合金表面预涂覆碱金属硫酸盐的熔点高于实验温度, 但由于多种硫酸盐的协同作用可以降低盐的熔点, 从而发生涂盐的局部腐蚀。当熔盐中钠钾比在 1~4 之间时, (Na/K)<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 在 593~760 °C 范围内呈液态, 这意味着实验条件下, 会有熔融的碱铁金属硫酸盐沉积在合金表面上。合金中的 Cr、Ni、Ti 很难与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 直接反应, Fe 则不同, 其与硫酸盐发生如下反应(4), 从熔盐中沉积出疏松无保护性的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒, 经合金表面的致密氧化物层扩散而出, 并溶解在熔盐中。反应产生的硫酸盐分布在合金腐蚀层的外侧, 且与 SO<sub>3</sub> 继续重复上述反应。



#### 3.2.4 合金元素在氧化层及腐蚀影响区的硫化反应

结合 XRD 图谱与 EPMA 可知: 无论是否有 SO<sub>2</sub> 气氛存在, 腐蚀产物中均有硫化物生成, 这意味腐蚀过程中发生了硫化反应。如前所述, 腐蚀的初始阶段发生氧化反应, 合金表面生成多种氧化物, 氧化物/熔盐交界面处氧分压很低, 合成气氛中的 SO<sub>2</sub> 在熔盐中发生化学溶解, 再加上反应(4)生成的 SO<sub>3</sub>, 这使得交界面处硫活度明显升高; 不仅如此, 熔融硫酸根也可以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(5), 元素 S 则扩散至界面孔隙周围, 使得该区域硫压升高。



综上所述, 元素 S 在实验条件下或者通过溶解-扩散机制, 或者以含硫分子形式(SO<sub>2</sub> 或 SO<sub>3</sub>), 通过表面氧化膜的不完整之处向基体迁移, 在具有足够还原性的氧化物/金属交界面生成硫化物。相对于其他元素而言, 元素 Cr、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: 该区域发生明显贫 Ti、Cr, 元素 Fe、Ni、Co 则被保留下来并在对应区域发生富集。由于 Ni、Fe 与 S 的亲合力较强, 这使得该区域有 (Fe, Ni)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 生成, 即发生了内硫化。上述过程的反应式表示为:



## 4 结 论

1) CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛下的腐蚀动力学曲线呈“抛物线”趋势, 与无硫气氛的相似; SO<sub>2</sub> 的存在使合金腐蚀增重明显, 意味着 SO<sub>2</sub> 加速了合金的腐蚀。

2) CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在 0.75%SO<sub>2</sub> 气氛下的腐蚀产物主要由(钛, 铬, 铁)氧化物、尖晶石结构复杂氧化物 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及(铁, 镍)硫化物组成; SO<sub>2</sub> 的存在使氧化层明显增厚, 完整性以及与基体的结合程度变差。

3) CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在无硫气氛下的腐蚀归因于保护性氧化膜与低熔点共晶体的形成以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在硫酸盐中的碱性熔融; 含硫气氛下的腐蚀则与合金元素的氧化、金属氧化物的硫酸盐化以及三元共晶复合盐的形成和合金元素 Fe 在熔盐中的溶解反应相关。腐蚀过程中, 伴生合金元素在腐蚀影响区的硫化。

#### 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] Tsai Ming-Huang, Yeh Jien-Wei. *Material Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [3] Ren Mingxing, Liz Bangsheng, Fu Hengzhi. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(4): 991
- [4] Nong Zhisheng, Zhu Jingchuan, Yu Hailing *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(6): 1437
- [5] Huang Yuansheng, Chen Ling, Liu Hongwei. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 457(5): 77
- [6] Hsieh Kerchang, Yu Chengfu, Hsieh Wentai. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 483(1-2): 209
- [7] Gao Jiacheng(高家诚), Li Rui(李锐). *Journal of Function Material*(功能材料)[J], 2008, 39(7): 1059
- [8] Liu Yuan(刘源), Li Yanxiang(李言祥), Chen Xiang(陈祥) *et al. Material Review*(材料导报)[J], 2006, 20(4): 4
- [9] Shi L Q. *Corrosion Science*[J], 1995, 37(8): 1281
- [10] Lin Maojun(林茂峻). *Journal of Shenyang Institute of Engineering (Natural Science)*(沈阳工程学院学报, 自然科学版)[J], 2011, 7(3): 217
- [11] Zhou Yigong(周一工). *Journal of Shanghai Dianji University* (上海电机学院学报)[J], 2007, 10(1): 13
- [12] Dong Chuang(董闯), Qiang Jianbing(羌建兵), Yuan Liang(袁亮) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011(10): 2502
- [13] Wang Zhiwei, Yuan Yanbo, Zheng Ruixiao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(7): 2366
- [14] Wang Y P, Li B S, Fu H Z. *Advanced Engineering Materials* [J], 2009, 11(8): 641
- [15] Wen L H, Kou H C, Li J S *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17: 266
- [16] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 260
- [17] Liu Guojun(刘国军), Jia Suqiu(贾素秋), Yin Shiqiang(殷世强). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40(14): 48
- [18] Li Baoyu, Peng Kun, Hu Aiping *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(3): 735
- [19] Yu Yuan(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
- [20] Chen Y Y, Hong U T, Shih H C *et al. Corrosion Science*[J], 2005, 47(11): 2679
- [21] 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
- [22] Pavlet Knutsson, Haiping Lai, Krystyna Stiller. *Corrosion Science*[J], 2013, 73(2): 230
- [23] Bao Xinhua(包新华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2005
- [24] Fang W C, Rapp R A. *J Electrochemical Society*[J], 1983, 130: 2335
- [25] Luthra K L. *Metallurgical Transactions A*[J], 1982, 13(10): 1843

## Effect of SO<sub>2</sub> on the Corrosion Behaviors of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> Alloy Anti-Alkali Metal Sulfate

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

**Abstract:** The effect of SO<sub>2</sub> in simulated furnace atmosphere on the corrosion behaviors of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> anti-alkali metal sulphate was investigated by XRD, SEM (EDS) and EMPA. The results show that the corrosion kinetic curve of the alloy in 0.75%SO<sub>2</sub> follows the parabolic law and is similar to that in 0% SO<sub>2</sub>. The corrosion products are mainly composed of Ti, Cr, Fe oxides, minor compound oxides with spinals structure as well as (Fe,Ni)<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Adding 0.75%SO<sub>2</sub> in simulated furnace atmosphere increases significantly the oxide films in thickness as well as the pore densities in the corrosion affected zone, and accelerates the spalling of the oxide films off the surface of the alloy. It is concluded that the corrosion of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy in 0% SO<sub>2</sub> is attributed to the formation of the protective oxide layers and to the basic fluxing of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> induced by low melting point eutectic; however, the high temperature corrosion of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> in 0.75%SO<sub>2</sub> is caused by the oxidation of the alloy, the sulfate salinization of metallic oxide and the formation of ternary composed alkali metal sulfate as well as the dissolution of Fe in melted salt. Moreover, the sulfidation of Fe, Ni occurring in the corrosion affected zone also contributes to the corrosion.

**Key words:** high-entropy alloy; alkali metal sulfate; low melting point eutectic; sulfate salinization

---

Corresponding author: Li Ping, Ph. D., Associate Professor, 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