

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 °C~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, 随着腐蚀温度的增加, 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

中图分类号: TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(XXXX)0?-0??-0?

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 °C~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 °C~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主要影响盐的热学和化学性质, 从而影响盐的碱度, 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鲜为人知^[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腐蚀性能显得尤为重要。

鉴于此, 本文以 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 °C~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腐蚀性能的影响规律, 阐明调控微观组织改善合金腐蚀性能的机理, 为 GH3625 合金管材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。

1 实验材料与方法

收到初稿日期: 2020-??-??; 收到修改稿日期: 2020-??-??

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

通讯简介: 高钰璧, 男, 1991 年生, 博士, 讲师, 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; 丁雨田, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 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, E-mail: dingyt@lut.edu.cn。

1.1 实验材料

表1 GH3625 合金的化学成分 (wt.%)

Table 1 Chemical composition of GH3625 alloy (wt.%)

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

本实验用规格为 $\Phi 46 \times 4 \times 3000$ 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 GH3625 合金在 KCl-MgCl₂ 的腐蚀行为, 首先在规格为 $\Phi 46 \times 4 \times 3000$ mm 的 GH3625 合金冷轧管材上切取 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的块状样品, 将试样分别在 $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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# 的 SiC 砂纸研磨, 随后用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 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。

表2 不同试样的热处理过程及其简称

Table 2 Heat treatment process of different samples and its abbreviation

试样状态	试样简称
冷轧	CR
冷轧+ $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 15min	CR-AT1060
冷轧+ $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 15min	CR-AT1080
冷轧+ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 15min	CR-AT1100
冷轧+ $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 15min	CR-AT1120

1.2 二元 KCl-MgCl₂ 熔盐制备

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 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

1.3 高温 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀实验

使用坩埚熔盐浸泡法进行高温熔盐腐蚀。试验开始之前, 先测出每个样的原始尺寸和重量, 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的氧化铝坩埚(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(型号为 SX-G18123)的温度升到所需温度($600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$)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(型号为 DZF-6090)干燥再进行熔盐腐蚀, 重复试验氯化物熔盐腐蚀测试的总时间为 120 h。

1.4 微观组织表征

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 $1.6\text{ }\mu\text{m}$; 采用管电压为 40kV、管电流为 100mA 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, $\text{CuK}\alpha$, 波长 $\lambda=1.54185\text{ nm}$, 衍射角范围 $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, 扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$; 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。

2 实验结果及分析

2.1 微观组织分析

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 90.7%, 退火孪晶界的比例为 14.2%, 合金的平均晶粒尺寸(d)为 $70.25\text{ }\mu\text{m}$, 而合金的有效平均晶粒尺寸(d_{eff})为 $43.80\text{ }\mu\text{m}$ 。GH3625 合金冷轧管材经 $1060\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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~c₂ 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(d)和有效平均晶粒尺寸(d_{eff})呈现先减小后增加, 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。

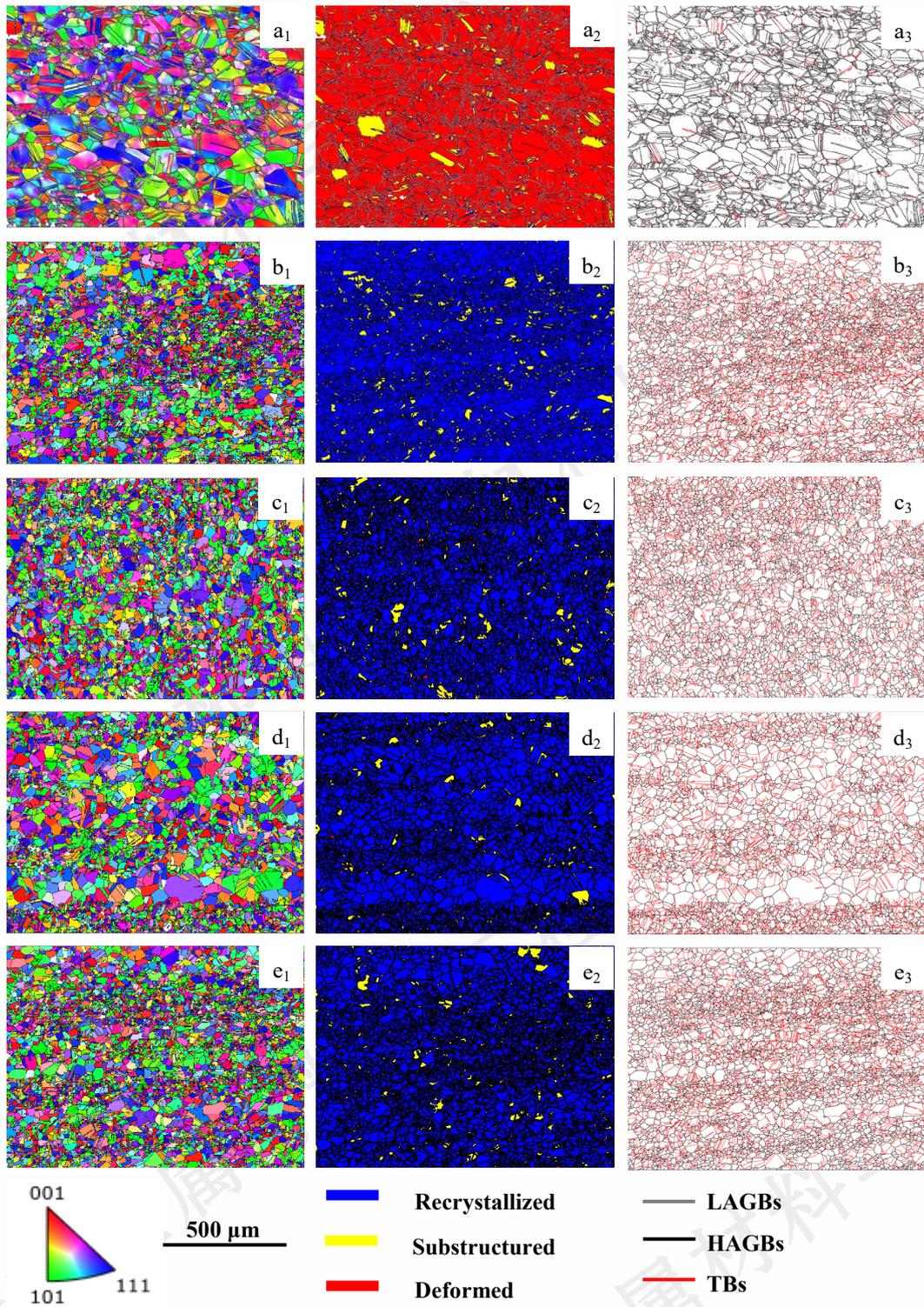


图 1 不同状态下 GH3625 合金管材的微观组织

Fig.1 Microstructure of GH3625 alloy tube under different conditions: (a₁-a₃) CR, (b₁-b₃) CR-AT1060, (c₁-c₃) CR-AT1080, (d₁-d₃) CR-AT1100, and (e₁-e₃) CR-AT1120

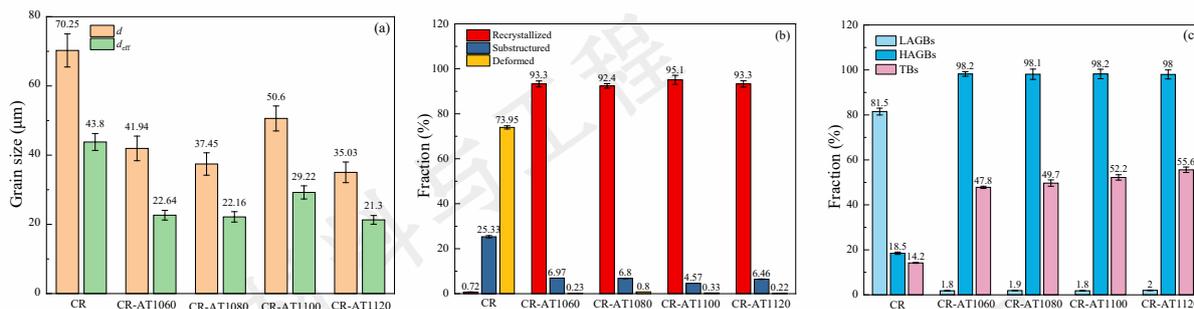


图2 不同状态下 GH3625 合金管材的晶粒尺寸(a)、再结晶比例(b)和晶界分布图(c)

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

2.2 GH3625 合金在高温 KCl-MgCl₂ 熔盐中的腐蚀行为

2.2.1 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，随着退火温度的增加，合金试样的单位面积腐蚀失重呈减少趋势。

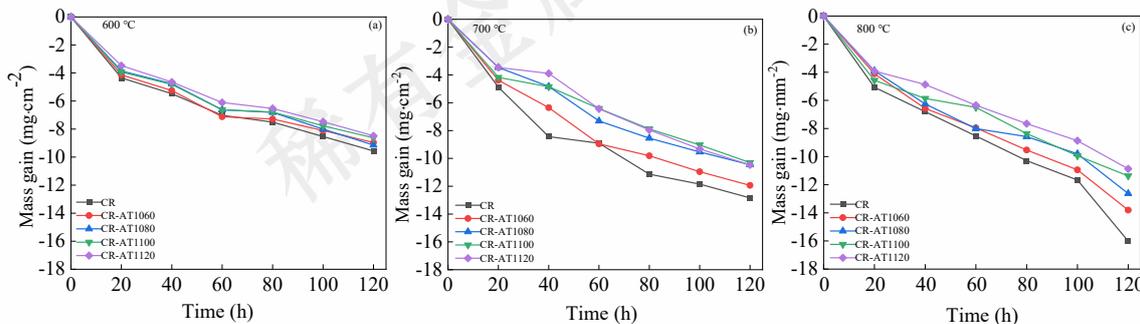


图3 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀失重曲线

Fig.3 Corrosion weight loss 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

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：

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

式(1)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 °C、700 °C 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加，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冷轧态 (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增加而增加。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。

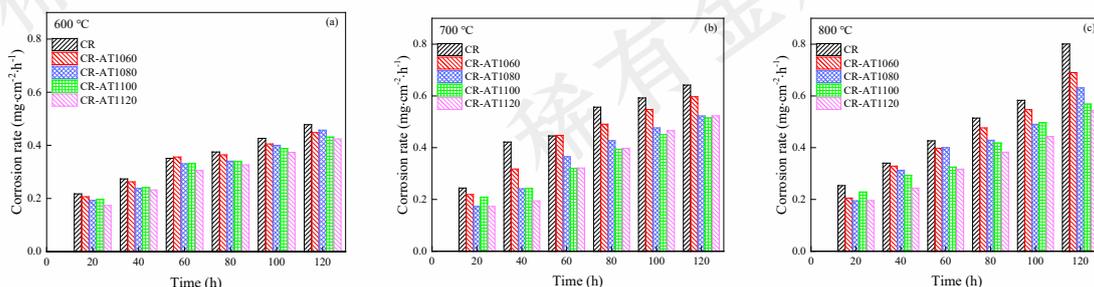


图 4 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀速率

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

2.2.2 腐蚀产物分析

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 MgCr₂O₄ 五种物相组成。分析认为出现的大量 MgO 峰来主要源于 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 c 中的 NiCr₂O₄ 和 MgCr₂O₄; 此外, 随着腐蚀温度的增加, 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。

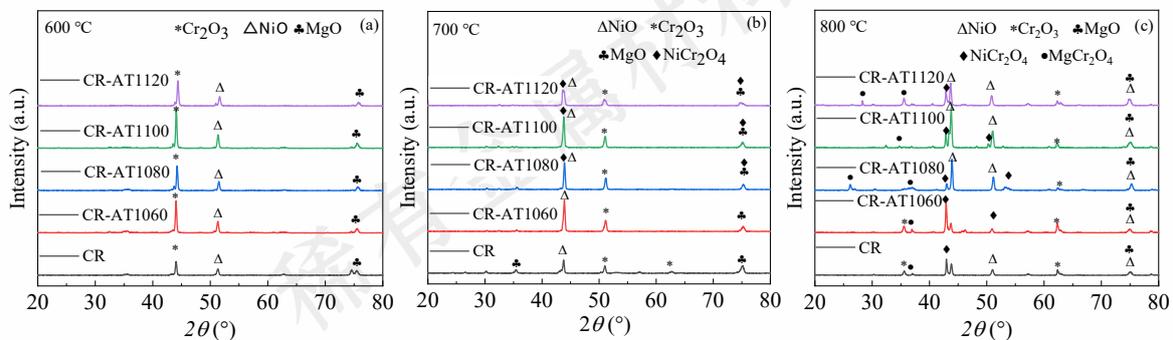
图 5 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的 XRD 图谱

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

2.2.3 腐蚀形貌分析

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 后的表面腐蚀形貌图。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, 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 e₁), 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, 晶界已经难以辨别, 但表面没有明显的腐蚀坑 (图 6a₁~c₁)。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~c₂); CR-AT1100 合金试样表面腐蚀相对较轻, 但其晶界处已被腐蚀 (6d₂), 而 CR-AT1120 合金试样同样因为积累了大量的退火孪晶界数量, 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 (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 c₃), 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-AT1160 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。

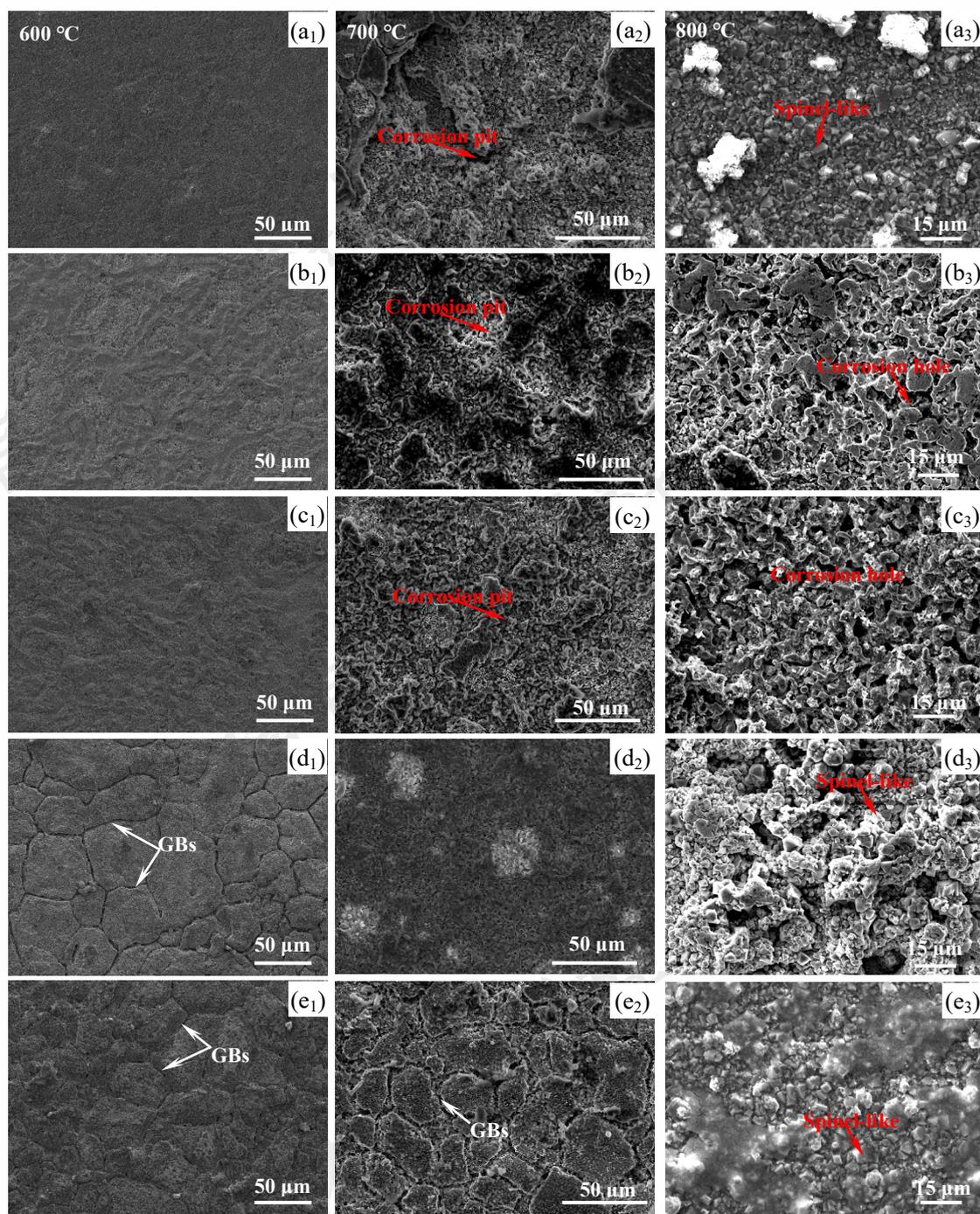


图6 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的表面腐蚀形貌图(自上而下依次为 CR、CR-AT1060、CR-AT1080、CR-AT1100 和 CR-AT1120 试样)

Fig.6 The surface corrosion morphology of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures for 120 h: (a₁,e₁) 600 °C, (a₂-e₂) 700 °C, and (a₃-e₃) 800 °C

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 7~10 所示。由图可知, 在 600 °C~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, 集体中 Ni 元素均匀分布, 孔洞较少且无裂纹, 而在 700 °C 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增加而减小; 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。随着退火温度的增加，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。

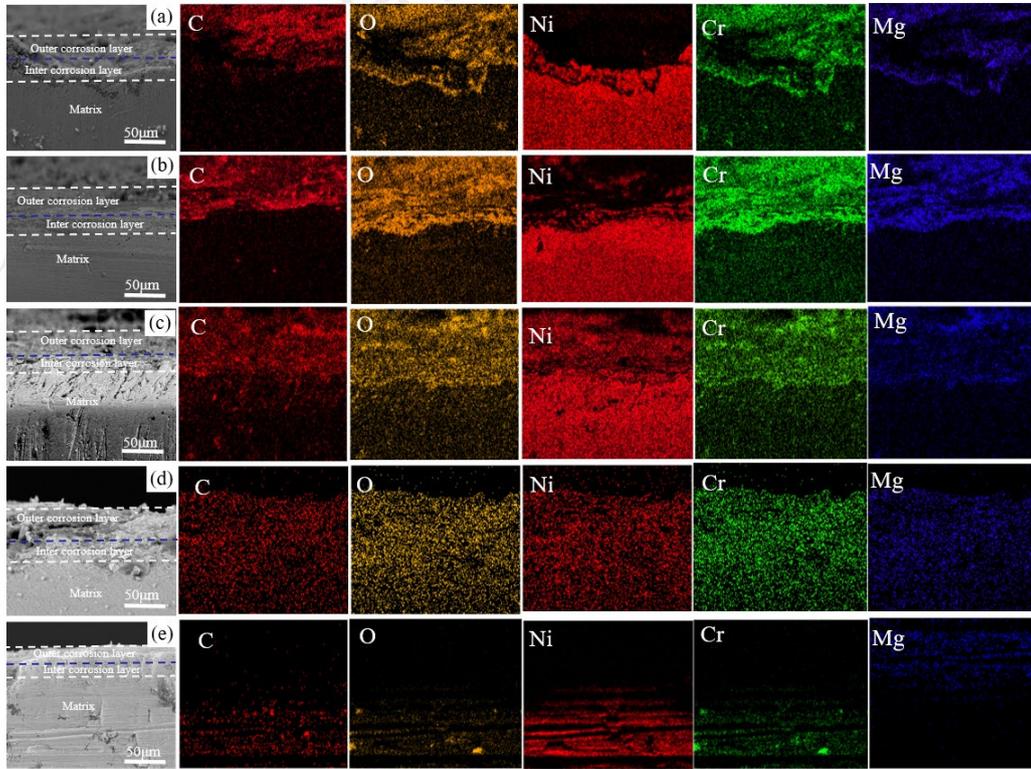


图 7 不同状态下 GH3625 合金管材在 600 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀产物的横截面和元素分布图

Fig.7 Cross section and elemental distribution of corrosion products of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at 600°C for 120 h: (a) CR, (b) CR-AT1060, (c) CR-AT1080, (d) CR-AT1100, and (e) CR-AT1120

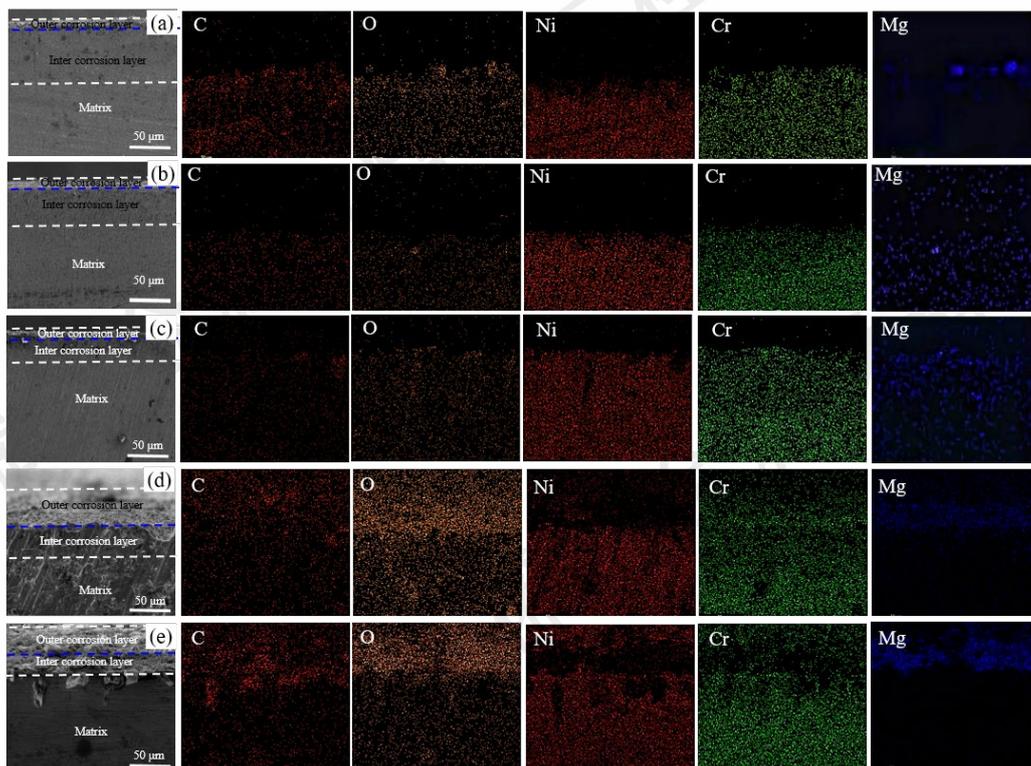


图 8 不同状态下 GH3625 合金管材在 700 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀产物的横截面和元素分布图

Fig.8 Cross section and elemental distribution 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

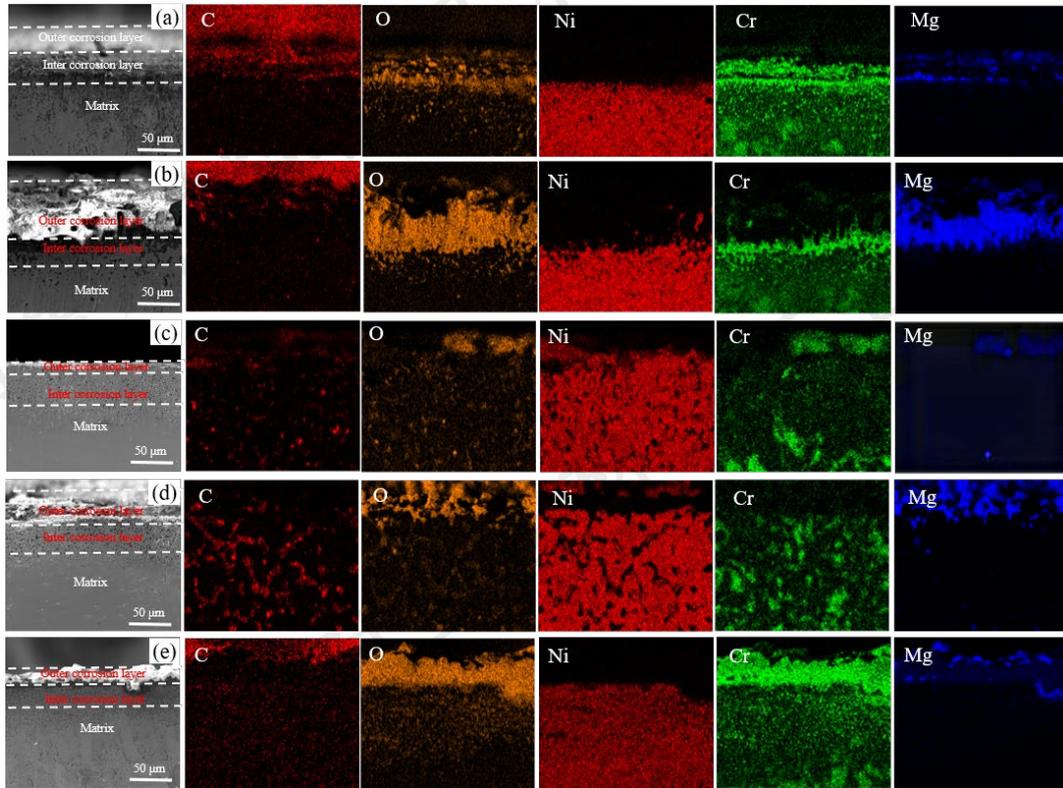


图 9 不同状态下 GH3625 合金管材在 800 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀产物的横截面和元素分布图

Fig.9 Cross section and elemental distribution 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

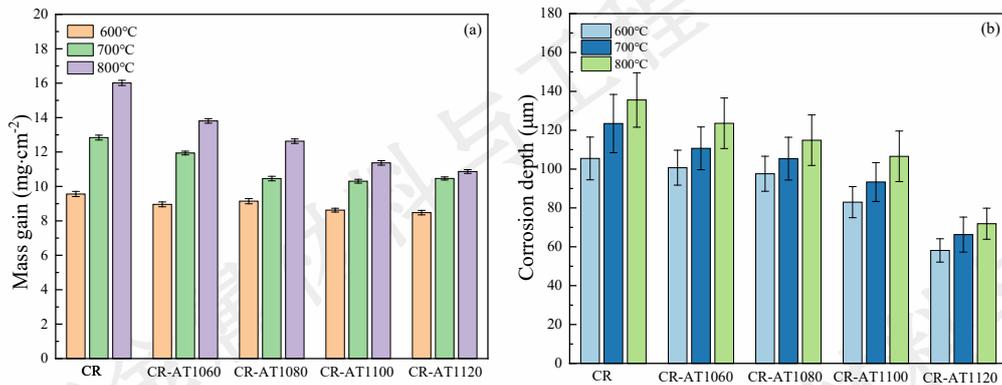


图 10 不同状态下 GH3625 合金管材在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 后的腐蚀失重(a)和腐蚀深度(b)统计图

Fig.10 Corrosion weight loss (a) and corrosion depth (b) of GH3625 alloy tube under different conditions after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures for 120 h

3 讨论

3.1 孪晶界的作用

GH3625 合金冷轧管材经 1060 °C~1120 °C 退火 15 min 分钟后, 合金试样中含有高密度的退火孪晶界。为了研究在高温 KCl-MgCl₂ 熔盐中孪晶界对 GH3625 合金管材的腐蚀性能的作用, 首先要研究 GH3625 合金中孪晶界在 600 °C~800 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 时是否稳定存在。本文以耐高温 KCl-MgCl₂ 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 °C~800 °C 的 KCl-MgCl₂ 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 °C~800 °C 的 KCl-MgCl₂ 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 °C~800 °C 的 KCl-MgCl₂ 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 HGBA 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 °C~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 °C 和 700 °C 的 KCl-MgCl₂ 熔盐中保温 120 h 后显著增加，而在 800 °C 的 KCl-MgCl₂ 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 为界面迁移的表现激活能， R 为气体常数) 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 °C~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 °C~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 °C 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。

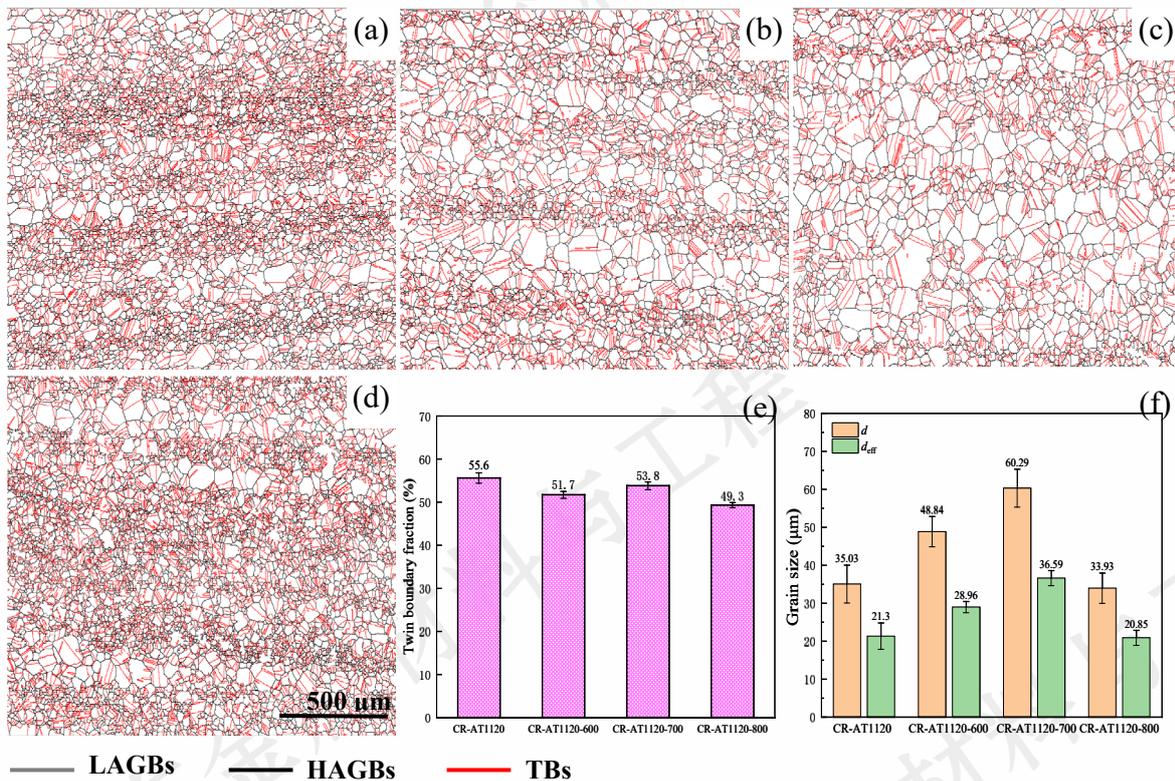


图 11 CR-AT1120 合金试样在不同温度的 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀 120 h 前后的孪晶界比例和晶粒尺寸变化图

Fig.11 Twin boundary ratio and grain size changes of CR-AT1120 alloy specimens before and after corrosion in KCl-MgCl₂ molten salt at different temperatures for 120 hours: (a) before corrosion, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) twin boundary ratio, and (f) grain size changes

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 GH362 合金在高温 KCl-MgCl₂ 熔盐中腐蚀性能的影响主要有以下几方面：①孪晶界作为特殊的大角度晶界，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，从而改善合金的腐蚀性能^[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 KCl-MgCl₂ 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 KCl-MgCl₂ 熔盐腐蚀性能。

3.2 腐蚀机理

从 GH3625 合金腐蚀截面元素分析图（图 7~9）可以看出，内腐蚀层相对较暗区域主要成分是 Cr₂O₃，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高。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。

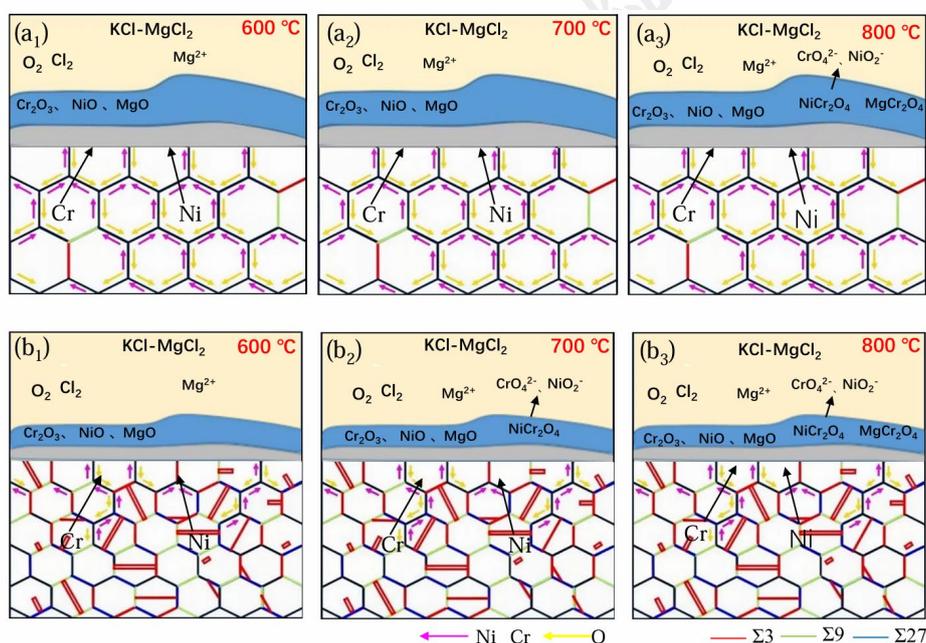


图 12 不含孪晶(a₁~a₃)和含孪晶(b₁~b₃)组织 GH3625 合金高温熔盐腐蚀机理图

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

在 KCl-MgCl₂ 高温熔盐中，所有的合金样品的腐蚀初期，都是在熔盐中 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 7-9 所示。根据热力学倾向，生成氧化物的倾向为：Cr>Ni。如图 12(a₂)和(b₂)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，样品表面只检测到 NiO 而没有 Cr₂O₃，如图 12(a₁)和(b₁)所示。从该图可以看出，当腐蚀继续进行，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 12(a₃)和(b₃)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~a₃ 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~b₃ 所示。因此,与 CR 合金试样相比,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、氯化物等难溶化合物。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随之增强,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。

4 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。且 CR 试样中含有大量小角度晶界,而四种退火试样中基本全部转变为大角度晶界,说明大角度晶界较小角度晶界也更耐腐蚀。同时,随着腐蚀温度的增加,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

- [1] Gao Yubi, Ding Yutian, Chen Jianjun et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2019, 55(4): 547-554
- [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)[J], *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): 563-571
- [4] Wenzhu Zhang, Youwei Xu, Yu Shi et. al. *Corrosion Science Pub Date*[J], 2022
- [5] Wang Jing(王静), Kang Baolong(康宝龙), Song Jian(宋建). *Boiler Manufacturing*(锅炉制造)[J], 2024: 42
- [6] Liu Bo(刘波), Wei Xiaolan(魏小兰), Peng Qiang(彭强) et al. *Journal of Solar Energy*(太阳能学报)[J], 2018, 07(39)
- [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): 1332-1342
- [8] Sohal M S, Ebner M A, Sabharwall P, et al. *Idaho National Laboratory: Engineering Database of liquid salt Thermophysical and Thermochemical Properties*(爱达荷国家实验室: 液态盐热物理和热化学性质工程数据库)[R], 2010
- [9] Sun Liping(孙李平). Experimental study on optimal selection and corrosion characteristics of solar high-temperature molten salt(太阳能高温熔盐优化选择及腐蚀特性的实验研究)[D], *Beijing: Beijing University of Technology*, 2007
- [10] MA Hongfang(马宏芳), Zhu Ming(朱明), Zhao Yunmiao(赵云苗) et al. *Material Introduction B: Research Article* (材料导报 B: 研究篇)[J], 2014, 7(28): 109-113
- [11] Ming Zhu, Hongfang Ma, Mingjing Wang et al. *Mater. Proc*[J], 2016, 35(4): 337-345
- [12] Jinghua Feng, Mao Li, Guangcui Yuan et al. *Corrosion Science*[J], 2022
- [13] Chen Siyu(陈思雨). Study on High Temperature Corrosion Behavior of Ultra fine grained Nickel based Alloy in Multi element Chloride 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 University of Science and Technology*, 2023
- [14] K. Vignarooban, P. Pugazhendhi, C. Tucker et al. *Solar Energy*(太阳能)[J], 2014, 103: 62-69

- [15] J. C. Gomezvidal, A. G. Fernandez, R. Tirawat et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*(太阳能材料和太阳能电池)[J], 2017, 166: 222-233
- [16] Qi Wenjie(戚文杰). Corrosion mechanism of nickel based alloys in chloride molten salts and the influence 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]. *South China University of Science and Engineering*, 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, 1(37):87-99
- [18] Hashim A A, Hammood 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, 3rd edition, Part 1(金属学原理, 第3版, 上册)[M]. *Metallurgical industry press*(冶金工业出版社), 2020
- [20] Zhou Fuxin(周富信). 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]. *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 University of Technology*, 2022
- [22] Humphreys J, Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena-mobility and migration of boundaries: Third Edition[M]. *Elsevier*, 2017: 145-197
- [23] Gao Yubi(高钰璧), Ding Yutian(丁雨田), Meng bin(孟斌) et al. *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2020, 48(05): 13-22
- [24] Saldana C, Murthy T G, Shankar M R et al. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 881
- [25] Chen K C, Wu W W, Liao C N et al. *Science*[J], 2008, 321(5892): 1066-1069
- [26] Zhao Man(赵漫), Chai Linjiang(柴林江), Yuan Shanshan(袁珊珊) et al. *Journal of Chongqing University of Technology(Natural Sciences)*[J], 2018(1): 135-142
- [27] Hong Yun Bi, Hiroyuki Kokawa, Zhanjie Wang. *Scripta Materialia*[J], 2002, 49(3): 219-223
- [28] K.Deepak, Sumantra Mandal, C.N.Athreya et al. *Corrosion Science*[J], 2016(106): 293-297
- [29] E 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): 2048-2056
- [30] Birks N, Meier G H, Pettit F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. *Cambridge University Press*, 2006
- [31] Du Hongqiang, Tian Sugui, Yu Xingfu et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(9): 1555
- [32] Wang Xingmao, Ding Yutian, Bi Zhongnan et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 53(2): 517-526

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 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 influence of microstructure with different ratios of twin boundaries on the corrosion behavior of GH3625 alloy pipes in high-temperature (600 °C~800 °C) KCl-MgCl₂ molten salt was studied using EBSD, XRD, SEM, and EDS methods. The results showed that with the increase of annealing temperature, the proportion of annealing twin boundaries in the equiaxed grains of GH3625 alloy tube increased, and 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. Meanwhile, as the corrosion temperature increases, the high-temperature resistance of the same group of samples to KCl-MgCl₂ molten salt corrosion decreases. In addition, under the same grain size conditions, the higher the proportion of annealing twin boundaries in GH3625 alloy tubes, the better their high-temperature resistance to KCl-MgCl₂ molten salt corrosion. This is mainly attributed to the high-density stable annealing twin boundaries themselves have excellent corrosion resistance, and the triple junction containing twin boundaries breaks the connectivity of the original high angle grain boundary network, 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

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程