

1998-02-28

## Electrochemical Impedance of Molten Salts Induced Hot Corrosion

Chaoliu Zeng

Weitao Wu

Jianqing Zhang

---

### Recommended Citation

Chaoliu Zeng, Weitao Wu, Jianqing Zhang. Electrochemical Impedance of Molten Salts Induced Hot Corrosion[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(1): Article 7.

DOI: 10.61558/2993-074X.2672

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 熔盐热腐蚀的电化学交流阻抗谱研究

曾潮流\* 吴维岷

(金属腐蚀与防护国家重点实验室, 中国科学院金属腐蚀与防护研究所 沈阳 110015)

张鉴清

(浙江大学化学系 杭州 310013)

**摘要** 采用电化学阻抗谱技术研究了NiAl-N100和N738合金在700℃熔融(Na, K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的腐蚀行为。结果表明, NiAl和N100合金的腐蚀呈典型的扩散控制特征, 在合金表面形成疏松的腐蚀层; 而N738合金因在表面形成保护性的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, 腐蚀不受扩散控制。提出了等效电路并计算了相应的电化学参数。

**关键词** 电化学阻抗, NiAl, N100, N738, (Na, K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 热腐蚀

热腐蚀一般指在燃气环境下, 薄熔融盐膜引起的材料加速氧化。过去的三十年里, 热腐蚀研究取得了很大进展, 这不仅体现在热腐蚀机理, 而且包括热腐蚀的测试技术。热腐蚀的研究技术主要有热重法和电化学方法二种。熔融盐是离子导体, 由它引起的腐蚀和水溶液腐蚀有其相似的特点。电化学技术被用于热腐蚀研究, 始自六十年代末, 七十年代初, 由于这一技术在研究热腐蚀机理、快速评价合金耐蚀性能方面所具有的优越性, 故二十多年来, 熔盐腐蚀电化学研究有了长足进展。迄今已发展并建立了多种评价技术, 如自腐蚀电位测量<sup>[1,2]</sup>、恒电位极化<sup>[2,3]</sup>、动电位极化<sup>[4,5]</sup>、塔菲尔斜率外推法<sup>[6]</sup>、线性极化电阻、弱极化曲线拟合<sup>[8]</sup>等。这些技术在研究热腐蚀方面是成功的, 但也存在局限性, 譬如相关的实验只能获得有限的反映腐蚀过程的信息, 并且难以应用于现场测量。八十年代中后期, 人们开始把其它的一些电化学测试技术如电化学阻抗法应用于热腐蚀研究<sup>[9,10]</sup>。但成功的研究技术则须要求所获得的阻抗谱具有良好的重复性以及合适的阻抗模型和用以拟合(阻抗)谱图的软件。初期的热腐蚀阻抗谱研究主要集中在谱图测量。近几年来才出现有关阻抗模型的建立和谱图数据拟合方面的报道<sup>[11,12]</sup>, 存在的问题是谱图重现性较差, 数据也不全面, 提出的模型难以解释实际观察到的腐蚀现象。本文采用电化学阻抗技术研究NiAl-N100和N738合金熔盐热腐蚀行为, 侧重于阻抗谱测量、阻抗模型的建立及数据拟合。

## 1 实验方法

熔盐试剂与合金材料: 30% Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-70% (Na, K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (重量比)。每次用量 60 g。N100,

本文 1997-03-03 收到, 1997-06-23 收到修改稿。国家自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人

## N 738 镍基超合金及 NiAl 金属间化合物

NiAl 的化学成份为: Al 21.2, B 0.1, Zr 0.3, 余量为 Ni (原子比).

实验系统及方法: 将 N 100 和 N 738 合金线切割成  $4\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ , NiAl 切割成  $5\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  的试样. 用砂纸研磨至  $600^\#$ . 于  $700^\circ\text{C}$  下进行腐蚀试验, 为了减少测量过程中腐蚀电位漂移对结果的影响, 采用二电极 (工作电极) 系统. 工作电极制备详见文献 [13].

采用 M 378 阻抗系统进行阻抗测量. 它由 5208 锁相放大器、273 恒电位仪、BM PS/2 计算机和 M 378 软件组成. 阻抗测量的频率范围为  $0.01 \sim 9.9 \times 10^4\text{ Hz}$ . 输入正弦波幅值为  $10\text{ mV}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 EIS 测量

图 1 是 NiAl 合金在熔盐中分别腐蚀 1.5 h、4 h、7 h 和 10 h 后的 Nyquist 图. 如图所见, 各谱图的高频端均为曲率半径很小的圆弧, 而低频端则为一条直线, 且直线斜率随腐蚀时间增加而减小, 这是典型的受扩散控制的腐蚀反应阻抗谱.

N 100 合金阻抗谱和 NiAl 合金相似, 不同之处在于圆弧半径和低频端的直线斜率有些

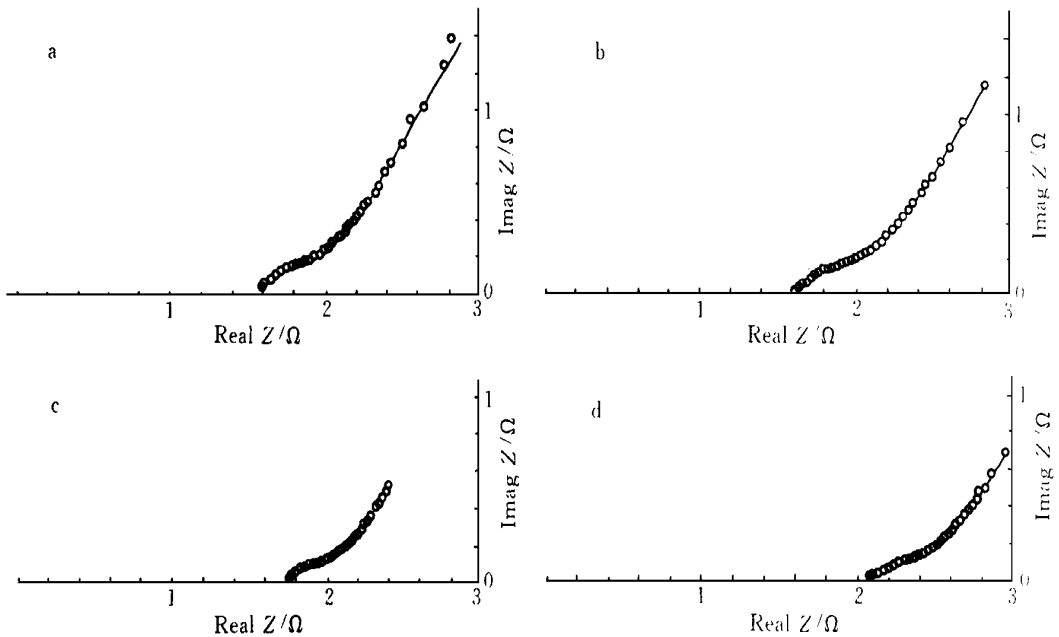


图 1 NiAl 金属间化合物在  $700^\circ\text{C}$  于熔融硫酸盐中热腐蚀后的阻抗复平面图

Fig. 1 Nyquist plots of NiAl alloy after corrosion in molten  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})_2\text{SO}_4$  at  $700^\circ\text{C}$ . Corrosion time/h: a) 1.5, b) 4, c) 7, d) 10

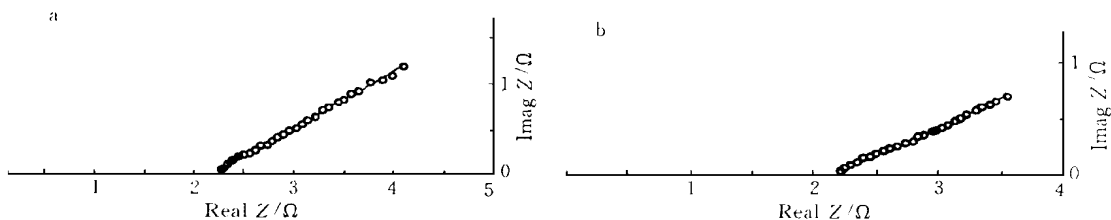


图 2 N 100 合金在 700 于熔融硫酸盐中热腐蚀后的阻抗复平面图  
 Fig 2 Nyquist plots of N 100 alloy after corrosion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for a) 2 h, b) 4 h at 700

差别(见图 2).

图 3 是 N 738 合金腐蚀 0.5 h 的 Nyquist 图. 由图可见, 它由单一的曲率半径很大的圆弧组成, 说明 N 738 合金腐蚀反应不受扩散过程控制. 图 3 中圆弧明显下偏, 这显然是弥散效应的结果. 在腐蚀不同时间后, 其阻抗谱均具相同特征.

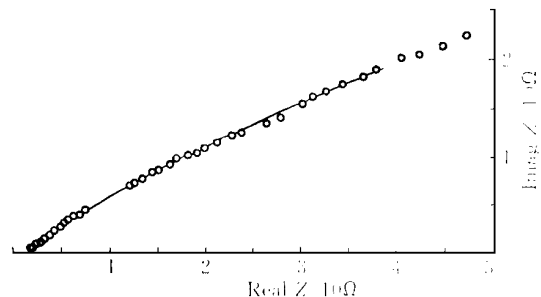


图 3 N 738 合金在 700 于熔融硫酸盐中经 0.5 h 热腐蚀后的阻抗复平面图  
 Fig 3 Nyquist plots of N 738 after corrosion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700 for 0.5 h

## 2.2 腐蚀产物

图 4 示出 N i<sub>3</sub>Al 和 N 100 合金于 700 下的腐蚀形貌, 如图两者表面均形成一层厚而疏松的由 NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 组成的非保护性腐蚀产物.

但在 N 738 合金表面上, 则形成了一致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜(图略).

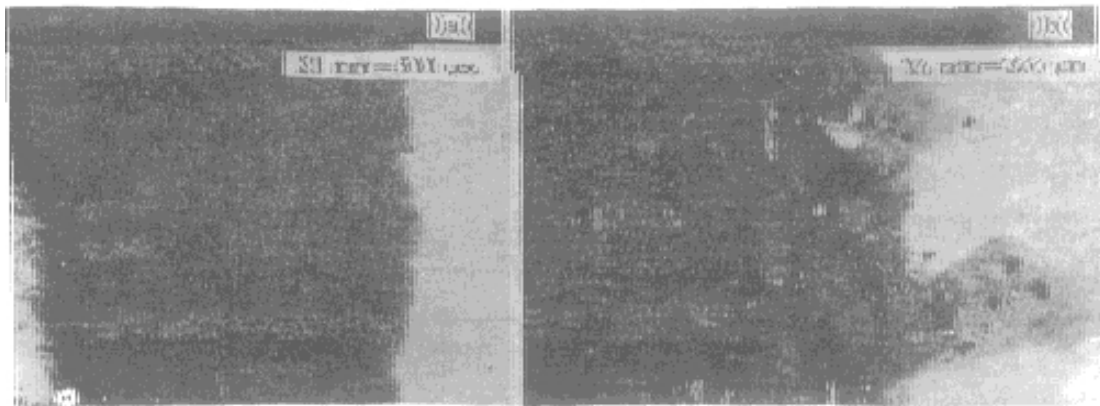


图 4 N i<sub>3</sub>Al 和 N 100 合金在 700 于熔融硫酸盐中热腐蚀的腐蚀断面形貌  
 Fig 4 Cross-sectional morphologies of N i<sub>3</sub>Al and N 100 after corrosion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700, a) N i<sub>3</sub>Al corrosion for 11 h, b) N 100 corrosion for 6 h

### 2 3 阻抗模型

N iA 1 和 N 100 合金表面因形成非保护性腐蚀产物, 故其腐蚀反应必受氧化剂扩散控制 相应的阻抗行为可由图 5 所示等效电路描述 图 5 中,  $R_s$  为熔盐电阻,  $C_{dl}$  为双电层电容,  $R_a$  为阳极反应电荷转移电阻,  $R_c$  为阴极反应电荷转移电阻,  $Z_w$  为扩散引起的电阻 考虑到弥散效应<sup>[14]</sup>, 图 5 阻抗可表示如下

$$Z = R_s + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{dl} + C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg} \left( \beta \cdot \frac{\pi}{2} \right) + \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_c + Z_w}} \quad (1)$$

这里,  $\omega$  是角频率;  $\beta$  是弥散系数;  $C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg} \left( \frac{\beta}{2} \right)$  为弥散阻力 一般乃由腐蚀电极表面的不均匀性所引起 本文研究中, 此种不均匀性显然来自合金表面形成的多孔腐蚀层 相应的 Warburg 阻抗  $Z_w$  表示为

$$Z_w = A \cdot (j \cdot \omega)^\alpha \quad (2)$$

$A$  是 Warburg 阻抗模量, 当系数  $\alpha$  等于 - 0.5 时,  $Z_w$  是真正意义上的阻抗, 即氧化剂扩散方向平行于氧化剂浓度梯度的方向 当  $-1 < \alpha < 0$  时, 氧化剂为切向扩散

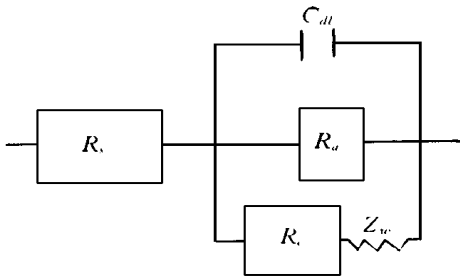


图 5 N iA 1 和 N 100 合金在 700 °C 于熔融硫酸盐中热腐蚀的阻抗谱等效电路

Fig 5 The equivalent circuit representing NiAl and Ni100 alloys in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700 °C

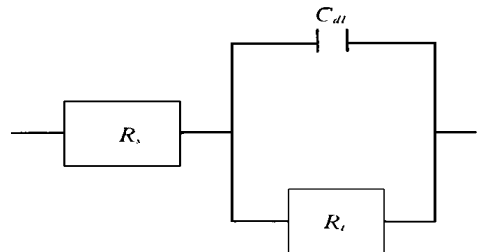


图 6 N 738 合金在 700 °C 于熔融硫酸盐中热腐蚀的阻抗谱等效电路

Fig 6 The equivalent circuit representing N738 alloy in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700 °C

当合金(如 N 738) 腐蚀反应不受氧化剂扩散控制时, Warburg 阻抗则不起作用 对应的等效电路可以图 6 表示, 其阻抗表示为

$$Z = R_s + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{dl} + C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg} \left( \beta \cdot \frac{\pi}{2} \right) + \frac{1}{R_i}} \quad (3)$$

此处,  $R_i = R_a \cdot R_c / (R_a + R_c)$  是腐蚀反应电阻

由式(2)可见,  $Z_w$  随  $\omega$  增加而减小, 故在高频端,  $Z_w$  可以忽略 此情况下, 其阻抗即可由式(3)表示, 通过拟合高频端的容抗弧可以求得腐蚀反应电阻  $R_i$ .

### 2 4 阻抗谱拟合

对图 1~ 3 进行谱图拟合, 计算了式(1)~ (3)中的参数, 结果列于表 1~ 3 如表,  $R_s$  在 0.6 ~ 2.3 间变化, 由于实验中采用了 NiCr 丝作为电极引线, 故实际上, 作为强电解质的熔盐电

阻是非常小的

表 1 NiAl 在 700 不同浸入时间后的阻抗谱拟合结果

Tab 1 Fitting results of impedance spectra of NiAl alloy during immersion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700

Immersion time/h	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$C_{dl}/F$	$\beta$	$Z_w/\Omega$	$\alpha$	Fitting deviation
1.5	1.525	1.194	0.3756	0.4395	1.801	-0.751	1.53e-3
4	1.560	1.076	0.3997	0.4352	1.024	-0.699	1.42e-3
7	1.728	0.546	0.3821	0.5068	0.584	-0.655	4.89e-4
10	2.038	0.966	0.6389	0.3469	0.758	-0.710	2.98e-3

表 2 N100 在 700 不同浸入时间后的阻抗谱拟合结果

Tab 2 Fitting results of impedance spectra of N100 alloy during immersion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700

Immersion time/h	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$C_{dl}/F$	$\beta$	$Z_w/\Omega$	$\alpha$	Fitting deviation
2	2.232	0.274	0.1380	0.5663	2.207	-0.328	6.03e-4
4	2.116	1.059	0.2675	0.3799	1.890	-0.360	4.626e-4

表 3 N738 在 700 浸入 0.5h 后的阻抗谱拟合结果

Tab 3 Fitting results of impedance spectra of N738 alloy during immersion in molten (Na, K, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700

Immersion time/h	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$C_{dl}/F$	$\beta$	Fitting deviation
0.5	0.625	205.384	1.545e-2	0.3644	0.555

对 NiAl 合金, 其  $R_p$  值和弥散系数  $\beta$  都非常小, 表明合金遭受快速腐蚀, 且存在显著的弥散效应。显然, 这是由于多孔腐蚀产物层的形成引起的。其次, Warburg 阻抗值和  $R_p$  值相近, 而  $\alpha$  值也偏离 -0.5, 说明腐蚀过程中, 扩散的影响是明显的, 且存在氧化剂的切向扩散。此外,  $C_{dl}$  值相对较大, 并随腐蚀时间的延长而增加, 但腐蚀 4 h 后的  $C_{dl}$  值反常。

N100 合金阻抗谱的拟合结果与 NiAl 合金相近。

对 N738 合金, 其  $R_p$  值明显大于 NiAl 和 N100 合金的  $R_p$  值, 说明 N738 合金的耐蚀性能明显优于后两者。此外, 其  $C_{dl}$  值也明显地较 NiAl 和 N100 的小。双电层电容一般表示如下:

$$C_{dl} = \epsilon \cdot K \cdot \gamma \cdot A / d \quad (4)$$

$\epsilon$  是真空电容率,  $K$  是介质的介电常数,  $A$  是电极表面积,  $d$  是电容极板间距。由式 (4) 可见,  $\gamma$  为表面粗糙度, 乃是影响  $C_{dl}$  值的一个重要参数, 且随腐蚀层孔隙率的增加而增加。

随着 NiAl 和 N100 合金表面腐蚀层厚度的增加, 腐蚀层中的孔隙率以及表面粗糙度也

会增加, 所以, 双电层电容一般会随腐蚀时间的延长而增加 但对 N 738 合金, 由于形成较密的氧化膜, 故相应的  $\gamma$  值明显地小于 N 13A 1 和 N 100 合金 应指出, 由本文拟合得出的  $C_{dl}$  值均特别大, 这可能与样品腐蚀后的真实面积大大增加有关, 也可能与熔盐体系的  $C_{dl}$  比水溶液体系的要大有关

### 3 结 论

N 13A 1 和 N 100 合金在熔融  $(Na, K, Li)_2SO_4$  中的腐蚀反应受氧化剂的扩散控制, 表面形成疏松的腐蚀层 N 13A 1 和 N 100 的耐蚀性能明显劣于 N 738 合金, 后者表面因形成致密的保护膜, 腐蚀反应不受扩散控制 提出了上述三种合金的阻抗模型并对阻抗谱进行了拟合

## Electrochemical Impedance of Molten Salts Induced Hot Corrosion

Zeng Chao liu \*      Wu Wei tao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion  
and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang 110015)

Zhang Jianqing

(Dept. of Chem., Zhejiang Univ., Hangzhou 310027)

**Abstract** Electrochemical impedance technique was employed to study corrosion behaviors of N 13A 1, N 100 and N 738 alloys in molten  $(Na, K, Li)_2SO_4$  at 700 °C. The Nyquist plots for N 13A 1 and N 100 alloys have the characteristics of diffusion-controlled reaction. But, the corrosion reaction for N 738 alloy is not controlled by the diffusion of oxidants. The equivalent circuits were proposed, and the parameters in circuits were also calculated. N 13A 1 and N 100 alloys suffer from catastrophic corrosion due to the formation of a porous corrosion layer. N 738 alloy has excellent corrosion resistance because of the formation of a protective oxide scale.

**Key words** Electrochemical impedance, N 13A 1, N 100, N 738, Molten  $(Na, K, Li)_2SO_4$ , Hot corrosion

### References

- 1 Sequeira C A C, Hocking M G. Hot corrosion of nimonc 105 in sodium sulfate-sodium chloride melts. *Corros*, 1981, 7: 392
- 2 Wu W T, Rahmel A. Inhibition of hot corrosion by  $MgSO_4$  and  $BaSO_4$  and its potential dependence

- Werksto. Korros, 1984, 35: 139
- 3 Wu W T, Rahmel A, Schorr M. Acidic and basic fluxing of Ni-base superalloys in a  $90\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}10\text{K}_2\text{SO}_4$  melt at 1173 K. *Oxid Met*, 1983, 19: 201
  - 4 Baudo G, Tamba A, Bombara G. An electrochemical investigation of corrosion of ferritic steels in molten sulfates. *Corros*, 1970, 26: 193
  - 5 Davis H J, Kinniburgh D R. Passivation phenomena and potentiostatic corrosion in molten alkali metal carbonates. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117: 392
  - 6 Shores C A. Use of anodic polarization in fused  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  for estimating hot corrosion rates. *Corros*, 1975, 12: 434
  - 7 Nishikata A, Haruyama S. Electrochemical monitoring of the corrosion of Ni, Fe, and their alloys of molten salts. *Corros*, 1986, 42: 578
  - 8 Zhang J Q, Niu Y, Wu W T. Evaluation of corrosion resistance of metals and alloys in molten salts by polarization curve fitting. *Inter. Symp. High Temp. Corro. Proc.*, China Shenyang, June 26-30, 1990: 249
  - 9 Farrell D M, Cox W M, Stott et al. *High Temp. Technol.*, 1985, 3: 15
  - 10 Gao G, Stott F H, Dawson J L et al. Electrochemical monitoring of high temperature molten-salt corrosion. *Oxid Met*, 1990, 33: 79
  - 11 Wu Y M, Rapp R A. Electrochemical impedance studies of hot corrosion of preoxidized Ni by a thin-fused  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  film. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 9: 2683
  - 12 Liu C T, Devereux O F. Impedance behavior of the Ni-200/sodium carbonate electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 2: 386
  - 13 Wu W T, Niu Y, Zhang J Q. Electrochemical study on hot corrosion behavior of ironbase alloys in molten  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  melts. *Proc. 11th Int. Corros. Congr. Vol. 1*, Florence, Italy, 2-6 April, 1990: 1475
  - 14 王佳, 施存余, 宋诗哲. 具有弥散效应的交流阻抗谱参数解析. *中国腐蚀与防护学报*, 1989, 1: 11