

# Fe-Cr 合金在 650℃ 共晶 (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 熔盐中的腐蚀电化学阻抗谱研究\*

曾潮流 王文 吴维安

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

**摘要** 应用电化学阻抗技术并结合物相分析技术研究了合金元素 Cr 对 Fe 在 650℃ (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶熔盐中的腐蚀行为的影响. 结果表明, 加入 5% 和 10% Cr 不能改善 Fe 的耐腐蚀性能, 而加入 20% 和 25% Cr 则能显著提高其耐腐蚀性能; Fe 及 Fe-Cr 合金腐蚀电化学阻抗谱呈双容抗弧特征, 合金腐蚀受荷电粒子在氧化膜中的迁移控制. 提出将合金表面形成的氧化膜理想化为一电容器, 并建立了氧化物电容与双电层电容相串联的等效电路来描述合金腐蚀的阻抗特征. 此外, 根据所提等效电路对合金腐蚀电化学阻抗谱进行了解析.

**关键词** Fe-Cr 合金 (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶熔盐 电化学阻抗 腐蚀

**中图分类号** TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)05-0249-05

## CORROSION ELECTROCHEMICAL-IMPEDANCE OF Fe-Cr ALLOYS IN EUTECTIC (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> MIXTURE AT 650℃

ZENG Chaoliu, WANG Wen, WU Weitao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

**ABSTRACT** Electrochemical impedance as well as physical analysis techniques were employed to study the effect of Cr on the corrosion of pure iron in eutectic (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture at 650℃. The results indicated that the addition of 5% and 10% Cr to pure iron had little effect on its corrosion resistance, however the additives of 20% and 25% Cr could greatly improve the corrosion resistance of iron. The Nyquist plots for the corrosion of pure Fe and Fe-Cr alloys in the melt were composed of two capacitance loops, and the corrosion was controlled by the transportation of species in the scale. It was proposed that the oxide scale be idealized as a capacitor, thus, an equivalent circuit of oxide capacitance in series with double-layer capacitance was established to represent the impedance spectra for Fe and Fe-Cr alloys. Additionally, based on the equivalent circuit proposed, the impedance spectra were evaluated.

**KEY WORDS** Fe-Cr alloys, eutectic (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melt, electrochemical impedance, corrosion

熔融碳酸盐燃料电池以发电效率高、污染小等优点而备受关注<sup>[1,2]</sup>, 并已取得了长足进展. 但目前电池的低寿命、高成本仍制约着其商业化进程, 主要

问题之一是电池材料的腐蚀问题, 如电池阴极材料的溶解、阳极及双极板材料的腐蚀等. 双极板材料目前一般采用不锈钢, 因此研究 Fe 及其合金在电池工作环境下的腐蚀对于发展耐腐蚀双极板材料是极为重要的. 对此, 有关学者开展了相应研究<sup>[3-5]</sup>. 根据这些结果可以发现, 增加合金中的 Cr 含量有助于促进致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成, 但由于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可与熔盐反应, 逐步被转化为可溶性的 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 因此 Spiegel<sup>[4]</sup>等

\* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿: 2000-03-20, 收到修改稿: 2000-04-03

作者简介: 曾潮流, 男, 1965年生, 博士, 研究员

提出,为了避免因  $K_2CrO_4$  的形成而导致高的金属损失,合金中的 Cr 含量不应超过 12%~15%。上述工作都是采用非电化学方法进行的,迄今为止,有关采用电化学方法研究 Fe 基合金的腐蚀行为较少。最近, Zhu<sup>[6]</sup>等采用电化学方法研究了几种不锈钢在电池阴极气氛中,在电池工作电位下的腐蚀行为却发现合金中的 Cr 含量越高,合金的腐蚀速度却越低。显然,有关合金元素 Cr 的作用尚有待进一步澄清。由于电池工作特点,采用电化学方法研究电池材料的腐蚀行为具有一定的优越性。电化学阻抗技术是研究合金腐蚀机制的一种有效方法,它可以获得多方面的反映腐蚀过程的信息。本文作者曾针对熔融盐腐蚀的特点,提出了熔融盐腐蚀电化学阻抗模型<sup>[7]</sup>。本文将采用电化学阻抗技术研究系列 Fe-Cr 合金在 650℃ 熔融 (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的腐蚀行为,以期进一步完善熔融盐腐蚀电化学阻抗模型,并讨论 Cr 对 Fe 腐蚀性能的影响。

## 1 实验方法

实验所用材料为纯 Fe 及含 Cr 量分别为 5%、10%、20% 和 25% (重量百分数) 的 Fe-Cr 合金。用线切割制成 10 mm × 10 mm × 2 mm 试样。研磨试样至 600 号砂纸后,将 Fe-Cr 丝点焊至试样端面作为电极引线。阻抗测量采用三电极系统。有关各电极的制备方法及其实验装置可参见文献<sup>[8]</sup>。实验在 650℃, (0.62Li, 0.38K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (摩尔比) 共晶熔融盐中, 空气气氛下进行。每次用盐量为 100 g。混合盐经 300℃ 干燥处理 4 h 后, 升至实验温度。阻抗测量采用 M398 阻抗系统, 它包括 PAR 263 恒电位仪、5210 锁相放大器、微机及相关软件组成。交流正弦激励信号幅值为 10 mV, 测试频率范围为 0.01~9.9 × 10<sup>4</sup> Hz。采用 EQUIVCRT 软件解析阻抗谱。采用 XRD、SEM 及 EDX 分析、观察腐蚀产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻抗谱测量

图 1 是合金在熔盐中腐蚀 24 h 后的阻抗 Nyquist 图。纯 Fe 及 Fe-Cr 合金在熔盐中的腐蚀电化学阻抗 Nyquist 图具有相类似的特征, 即在高频端均为曲率半径较小的圆弧, 低频端也呈一圆弧, 但其曲率半径明显增大, 且这一曲率半径又以 Fe-25Cr 合金为最大, Fe-20Cr 次之, 而纯 Fe、Fe-5Cr 和 Fe-10Cr 之间则差别不大。由此可以设想, 低频端曲率半径在一定程度上能反映合金耐腐蚀性能之差异。此外, 容抗弧圆心明显偏离实轴, 这说明存在显著的弥散效应。

### 2.2 腐蚀产物分析

采用 X 射线衍射分析了合金表面腐蚀产物。结果表明, 所有试样表面均形成了 LiFeO<sub>2</sub> 相, 而 Fe-10Cr 合金表面同时也形成了 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 相。图 2 是 Fe 及 Fe-Cr 合金在 650℃, 熔融盐中腐蚀 100 h 的断面形貌。纯 Fe 表面腐蚀产物最外层为 LiFeO<sub>2</sub>, 内层为 Fe 的氧化物。Fe-5Cr 合金表面腐蚀产物最外层仍为 LiFeO<sub>2</sub>, 次外层为 Fe 的氧化物, 最里层为 Fe、Cr 的混合氧化物。Fe-10Cr 合金最外层为 LiFeO<sub>2</sub> (暗), 向合金基体依次为 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 层、Fe 的氧化物层及 Fe、Cr 的混合氧化物层, 没有形成连续的富 Cr 氧化层。Fe-20Cr 合金最外层为 LiFeO<sub>2</sub>, 中间层为 Fe 的氧化物, 最里层为富 Cr 的 Fe、Cr 混合氧化物层 (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。Fe-25Cr 合金最外层也是 LiFeO<sub>2</sub>, 次外层主要为 Fe 的氧化物 (含少量 Cr), 最里层为富 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层。由此不难看出, Fe-20Cr 和 Fe-25Cr 合金的较好耐腐蚀性能归因于连续富 Cr 氧化内层的形成。

### 2.3 阻抗模型

纯 Fe 及 Fe-Cr 合金的腐蚀电化学阻抗 Nyquist 图均由二个容抗弧组成。这种双容抗弧可以用不同的腐蚀过程来描述, 如氧化剂的有限扩散、表面成膜等。本文作者针对金属材料的不同腐蚀特点, 提出了几种可能的熔融盐腐蚀阻抗模型<sup>[7]</sup>。当合金遭受灾难性腐蚀时, 合金腐蚀受氧化剂的扩散控制, 其腐蚀电化学阻抗 Nyquist 图低频端为一直线; 而当合金腐蚀受荷电粒子在氧化膜中的迁移速率控制时, 其腐蚀电化学阻抗谱呈双容抗弧特征。在熔融盐腐蚀条件下, 合金腐蚀速度相对较快, 可以认为氧化剂扩散层厚度是无限的。因此一旦合金腐蚀受氧化剂的扩散控制, 其腐蚀电化学阻抗谱可能更主要表现为无限扩散特征。在本文条件下, 纯 Fe 及 Fe-Cr 合金腐蚀电化学阻抗谱的双容抗弧特征更主要代表了合金腐蚀的控制步骤是荷电粒子在氧化膜中的迁移, 而不是氧化剂的扩散。因此, 可以理想化地将合金表面形成的氧化膜看成一电容器 ( $C_{\alpha}$ ), 这样荷电粒子迁移通过这一氧化物电容器的阻力  $R_{\alpha}$  可用于表征合金耐腐蚀性能。显然, 氧化物电容与氧化膜/熔盐界面的双电层电容有着串联关系, 因此纯 Fe 及 Fe-Cr 合金腐蚀电化学阻抗谱可用图 3 等效电路描述。考虑到弥散效应, 其阻抗表达式为:

$$Z = R_s + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{\alpha} + C_{\alpha} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_{\alpha} \cdot \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{R_{\alpha}}} + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_d + C_d \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_d \cdot \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{R_d}} \quad (1)$$

这里,  $C_{dl}$  和  $R_t$  分别代表双电层电容和电化学反应电阻;  $\beta_{dl}$  和  $\beta_{\alpha}$  分别为高、低频端容抗弧对应的弥散系数,  $C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_{dl} \cdot \frac{\pi}{2})$  和  $C_{\alpha} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_{\alpha} \cdot \frac{\pi}{2})$  则为

相应的弥散效应引起的阻抗项。

根据图 3 等效电路, 对合金腐蚀电化学阻抗谱进行拟合, 拟合后的阻抗谱见图 1, 所得有关参数列于表 1。

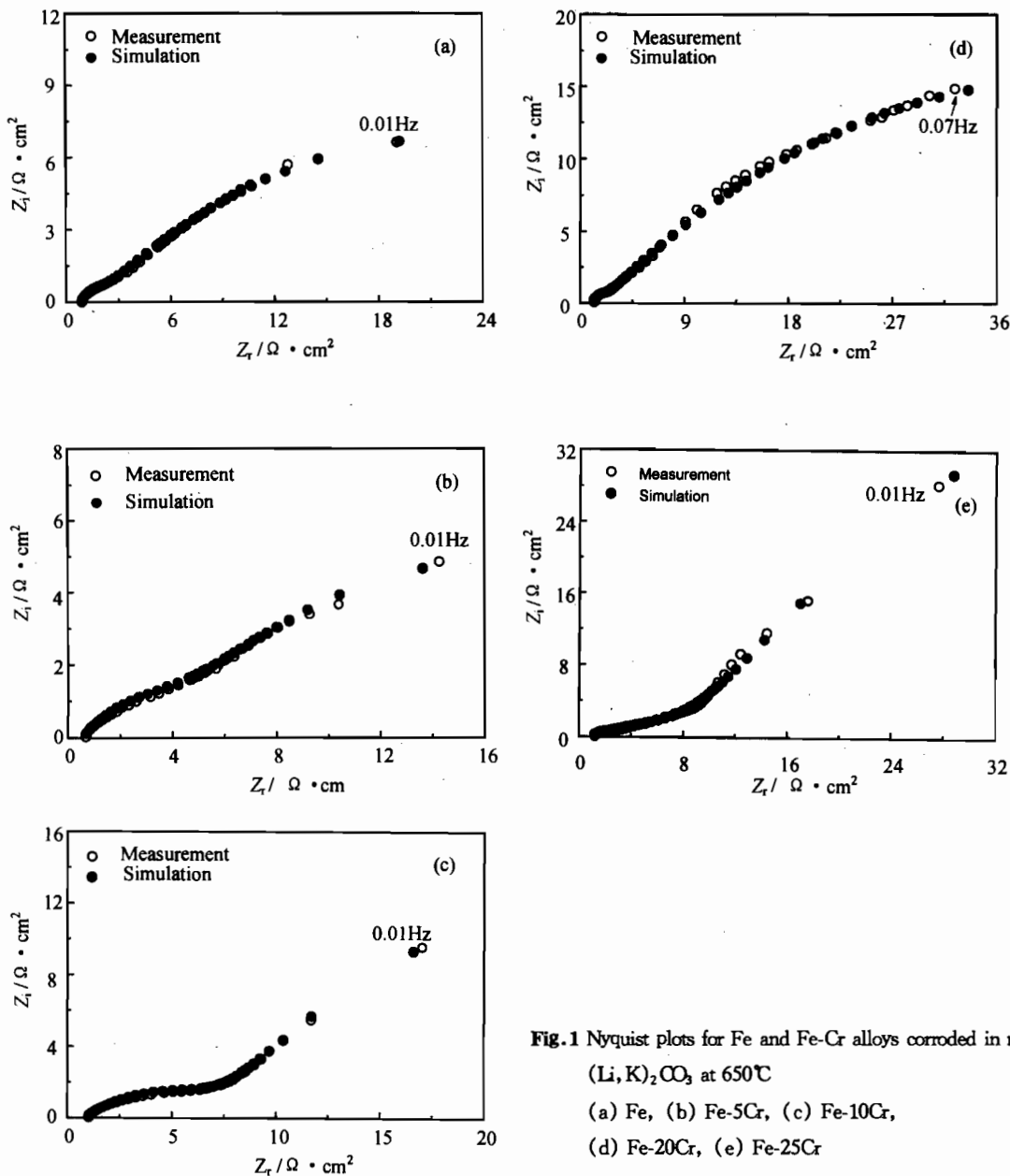


Fig.1 Nyquist plots for Fe and Fe-Cr alloys corroded in molten (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650℃  
 (a) Fe, (b) Fe-5Cr, (c) Fe-10Cr,  
 (d) Fe-20Cr, (e) Fe-25Cr

Table 1 The fitting results of the impedance spectra of Fe and Fe-Cr alloys corroded in the melt at 650℃ for 24 h

	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_t / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\beta_{dl}$	$C_{\alpha} / \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{\alpha} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\beta_{\alpha}$
Fe	0.78	$7.83 \times 10^{-3}$	1.2	0.73	$9.64 \times 10^{-2}$	42.10	0.40
Fe-5Cr	0.55	$4.18 \times 10^{-2}$	3.73	0.47	$2.25 \times 10^{-1}$	25.93	0.47
Fe-10Cr	0.84	$2.49 \times 10^{-2}$	7.3	0.45	$4.22 \times 10^{-1}$	44.6	0.67
Fe-20Cr	1.04	$2.14 \times 10^{-4}$	1.3	0.95	$2.67 \times 10^{-2}$	84.24	0.45
Fe-25Cr	0.53	$4.74 \times 10^{-2}$	13.50	0.68	$2.26 \times 10^{-1}$	168.21	0.764

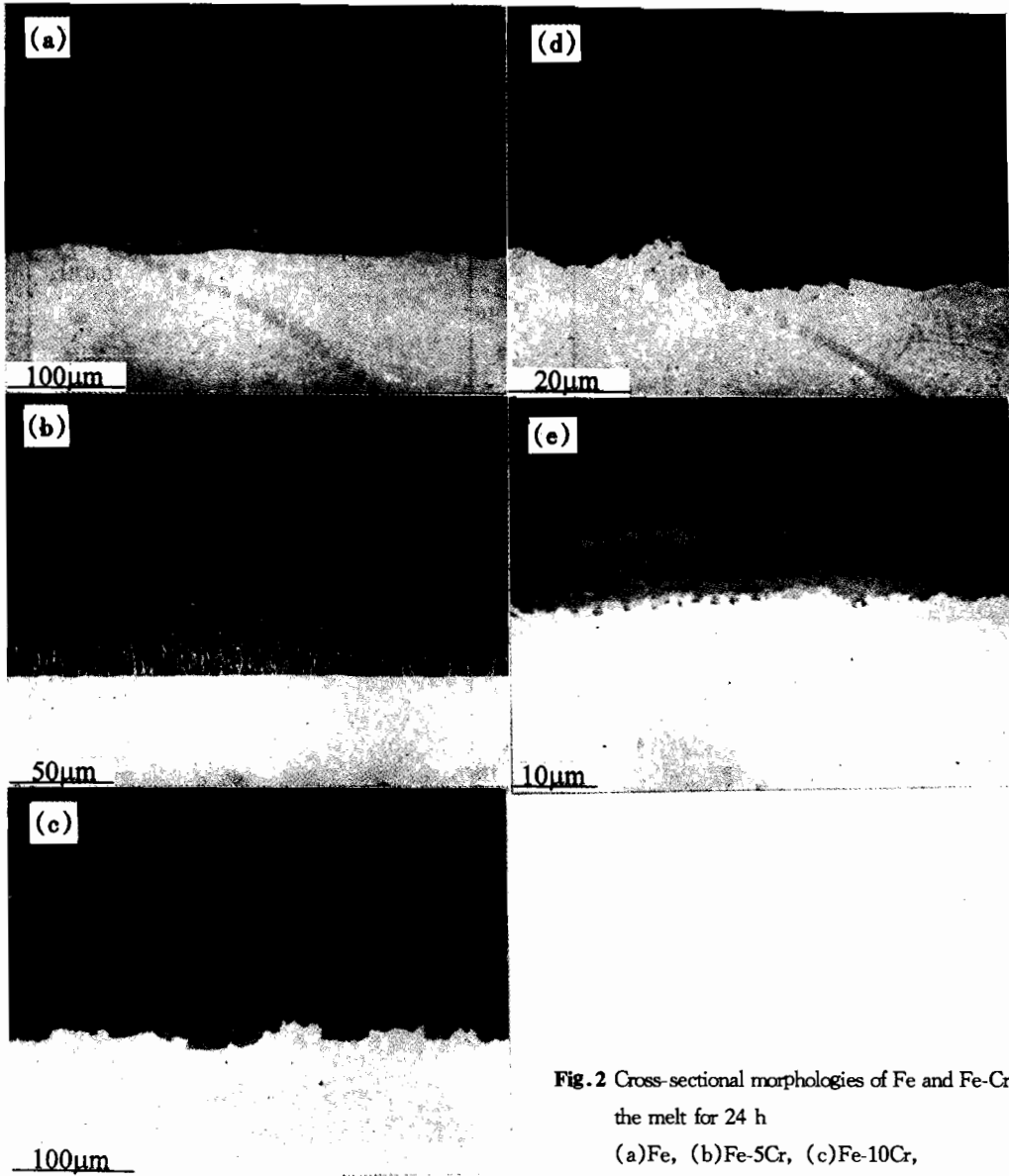


Fig. 2 Cross-sectional morphologies of Fe and Fe-Cr alloys corroded in the melt for 24 h  
(a)Fe, (b)Fe-5Cr, (c)Fe-10Cr, (d)Fe-20Cr, (e)Fe-25Cr

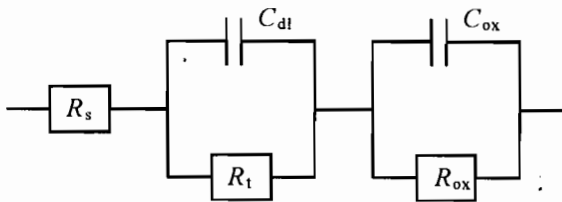


Fig. 3 Equivalent circuit representing the EIS of Fe and Fe-Cr alloys corroded in the melt at 650°C

从表 1 可以看出,  $R_{ox}$  值显著大于  $R_t$  值, 这说明合金腐蚀受荷电粒子在氧化膜中的迁移所控制. Fe-

25Cr 的  $R_{ox}$  值最大, Fe-20Cr 次之, 而纯 Fe、Fe-5Cr 和 Fe-10Cr 的  $R_{ox}$  值差别不大, 这说明加入 5% 和 10% Cr 无助于改善纯 Fe 的耐腐蚀性能, 而加入 20% 和 25% Cr 则能明显提高其耐腐蚀性能. 事实上, 与水溶液腐蚀不同, 对多数金属/熔盐体系而言, 金属腐蚀的控制步骤通常是荷电粒子在腐蚀层中的迁移或氧化剂在熔盐中的扩散, 而不是电荷传递通过双电层. 另外, 从表 1 还可看出, 弥散系数  $\beta$  明显偏离 1, 这表明存在显著的弥散效应. 弥散效应与电极表面的粗糙度引起电流分布的不均有关. 在熔融盐腐蚀情况下, 这种粗糙度与合金表面氧化膜的孔隙率有关. 可以说, 弥散效应是熔融盐腐蚀的一个显著特征. 弥散系数  $\beta_{ox}$  大小可能与氧化膜致密性有一定关

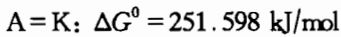
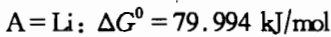
系, 即  $\beta_{\alpha}$  值越小, 氧化膜的保护性可能越差. 从实验结果看, Fe-25Cr (Fe-20Cr 除外) 的  $\beta_{\alpha}$  明显大于 Fe、Fe-5Cr 和 Fe-10Cr, 这在某种程度上说明了氧化膜保护性的差异. 当然, 仍需要大量的工作来进一步表征氧化膜的致密性与弥散系数的关系.

由上述分析可知, 纯 Fe 及 Fe-Cr 合金表面腐蚀产物最外层均为 LiFeO<sub>2</sub>. 向 Fe 中加入 5% 和 10% Cr 并不能提高其耐蚀性能可能与合金表面形成的 Fe、Cr 混合氧化层不能提供比 LiFeO<sub>2</sub> 层更好的保护性有关, 而 Fe-20Cr 和 Fe-25Cr 合金的较好耐蚀性能则归因于富 Cr 氧化内层的形成.

在熔融碳酸盐中存在如下平衡:



在 650℃ 时的标准吉布斯自由能为<sup>[4]</sup>:



Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 650℃ (0.62Li, 0.38K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的活度分别为<sup>[4]</sup>:

$$a(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.34$$

$$a(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.14$$

由此可计算出在本实验条件下 Li<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的活度分别为:

$$a(\text{Li}_2\text{O}) = 3.3 \times 10^{-2}$$

$$a(\text{K}_2\text{O}) = 2.6 \times 10^{-2}$$

可见, 熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的碱度远大于熔融 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 故在腐蚀过程中合金表面氧化膜可能主要与 Li<sub>2</sub>O 反应形成含 Li 的产物而不是含 K 的产物, 实验结果也证实了这一点. 在腐蚀初期, 纯 Fe 及 Fe-Cr 合金表面均形成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 空气中的氧化学溶解于熔融盐中并扩散到氧化膜/熔盐界面, 被还原成 O<sup>2-</sup>, 它部分可贡献于合金表面氧化膜的生长, 同时提高氧化膜/熔盐界面的 O<sup>2-</sup> 浓度. 当氧化膜/熔盐界面碱度达一定值时, 合金表面的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可与 Li<sub>2</sub>O 沿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/熔盐界面发生如下固态反应, 形成 LiFeO<sub>2</sub>.

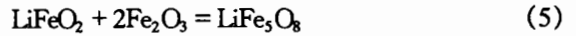


随着腐蚀的进行, Fe<sup>3+</sup> 可扩散通过合金表面氧化层, 在氧化膜 (LiFeO<sub>2</sub>)/熔盐界面发生如下反应, 以维持 LiFeO<sub>2</sub> 的生长.



由于 LiFeO<sub>2</sub> 几乎不溶于熔融碳酸盐, 因此在氧化膜/熔盐界面可逐渐形成稳定的 LiFeO<sub>2</sub> 层. 因此, 在一定意义上可以认为 LiFeO<sub>2</sub> 层具有一定的保护作用.

对 Fe-10Cr 合金而言, 除形成 LiFeO<sub>2</sub> 外, 也通过如下反应形成了 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:



从反应热力学而言, 其它合金特别是纯 Fe、Fe-5Cr 及 Fe-20Cr 也是可以形成 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 相的. 腐蚀 100 h 时, 在这些试样表面没有观察到 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 相则可能与合金成份差别导致其形成阶段不同有关.

尽管目前尚不清楚 LiFeO<sub>2</sub> 和 LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 的缺陷结构及离子扩散情况, 但从腐蚀产物分析及电化学阻抗测量结果可推断, 对于低 Cr 含量的 Fe-5Cr、Fe-10Cr 合金而言, 腐蚀产物内层的 Fe、Cr 混合氧化物并不能提供比 LiFeO<sub>2</sub> 更好的保护性, 因此 5% 和 10% Cr 的加入并不能改善纯 Fe 的耐蚀性能.

Fe-20Cr 和 Fe-25Cr 合金由于具有较高的 Cr 含量, 故在腐蚀过程中可以形成连续的富 Cr 氧化层 (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 和 LiFeO<sub>2</sub> 相比, 这一富 Cr 氧化层可能具有更好的致密性, 故 Fe-20Cr 和 Fe-25Cr 合金的腐蚀速率显著降低. Fe-25Cr 合金的耐蚀性能优于 Fe-20Cr 合金则是由于合金具有更高的 Cr 含量.

### 3 结论

纯 Fe 及 Fe-Cr 合金在 650℃ (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶熔盐中的腐蚀电化学阻抗谱呈双容抗弧特征. 合金腐蚀过程受荷电粒子在氧化膜中的迁移速度控制. 可以将合金表面氧化膜理想化为一电容器, 用氧化物电容与双电层电容串联的电路来描述合金阻抗行为. 荷电粒子在氧化膜中的迁移阻力可用来评价合金耐蚀性能. 5% 和 10% Cr 的加入无助于提高 Fe 的耐蚀性能, 而 Fe-20Cr 和 Fe-25Cr 合金的耐蚀性能明显优于纯 Fe 则归因于合金表面形成了富 Cr 氧化层.

### 参考文献

- [1] Doi K, Yoshida T, Segawa T. Fuel Cell Seminar, Phoenix, 1990, 83
- [2] 杜森林, 卢洪德, 路连清. 化工进展, 1994, 1: 29
- [3] Shores D A, Sing P. Proc. Electrochem. Soc., 1984, 84: 271
- [4] Spiegel M, Biedenkopf P, Grabke H J. Corro. Sci., 1997, 39: 1193
- [5] Hara M, Shinata Y, Hashimoto S. Corro. Sci., 1997, 39: 627
- [6] Zhu B H, Lindbergh G, Simonsson D. Corros. Sci., 1999, 41: 1497
- [7] Zeng Chaoliu, Wang Wen, Wu Weitao. Corros. Sci., accepted for publication
- [8] Zeng Chaoliu, Wang Wen, Wu Weitao. Oxid. Met., 2000, 53(3/4): 289