

FeAl 金属间合金在熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中的 腐蚀电化学阻抗谱研究*

王 文 曾潮流** 吴维蚩

(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 采用电化学阻抗谱研究了 FeAl 金属间化合物在 650°C 熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中的腐蚀行为。结果表明,在腐蚀初期,合金腐蚀电化学阻抗谱表现为典型的扩散控制的特征;随着腐蚀的进行,其电化学阻抗谱则由两个容抗弧组成。提出了相应的等效电路,解析了电化学阻抗谱,并讨论了合金腐蚀机制。

关键词 FeAl, $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$, 熔融盐腐蚀, 电化学阻抗

1 前言

熔融碳酸盐燃料电池以其发电效率高、污染小等优点而备受关注^[1]。由于该电池运行温度较高($650 \sim 700^\circ\text{C}$),由熔融碳酸盐电解质引起的电池阳极材料、隔离板材料、集流器等的热腐蚀严重阻碍了其实用化。围绕这一问题各国学者已相应开展了不少研究^[2,3]。研究表明^[3],铝化物涂层在熔融碳酸盐中具有良好的耐蚀性能。FeAl 金属间化合物是新一代高温结构材料,研究它们在熔融碳酸盐中的腐蚀行为,对于熔融碳酸盐燃料电池结构材料的发展具有一定的意义;电化学阻抗谱技术作为腐蚀研究的有效工具已应用于热腐蚀的研究中^[4]。然而,目前对于表面形成不同类型氧化膜的合金的腐蚀电化学阻抗谱特征、阻抗模型的建立及阻抗谱参数的解析等诸方面的认识尚很有限。本工作采用电化学阻抗谱技术研究 FeAl 金属间化合物在 650°C 熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中的腐蚀行为。

2 实验方法

实验所用材料为铸态 FeAl 金属间化合物,成分为(wt%)Fe-24.4Al-0.12B。用线切割制成 $5 \times 2 \times 15\text{mm}$ 的试样,研磨、去油、清洗后,将 FeCr 丝点焊至试样端面作为电极引

* 国家自然科学基金资助项目

** 本文联系人

1998-12-08 收到 1999-03-22 收到修改稿

线,用高温水泥将焊点封入 Al_2O_3 管中制成工作电极备用。参比电极采用陶瓷隔膜 Ag/Ag^+ 高温参比电极,其制备方法参见文献[5]。实验用工作熔盐为 $0.62\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{K}_2\text{CO}_3$,参比熔盐为 $0.1\text{AgCl} - 0.9$ 工作熔盐(摩尔比)。实验采用三电极体系,在 540°C 空气环境下进行。阻抗测量采用 M398 系统。该系统由 M263 恒电位仪、M5210 锁相放大器、微机及 M398 测试软件组成。交流正弦激励信号幅值为 5mV ,测试频率范围为 $9.9 \times 10^4 \sim 0.01\text{Hz}$ 。为了比较,也采用热重方法测量了 FeAl 在上述环境中的腐蚀动力学曲线。将试样浸入 650°C 熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中,每隔一定时间后将试样取出,用沸腾蒸馏水清洗掉试样表面残留盐并经烘干处理后,测量试样重量变化。

采用 X 射线、扫描电镜及能谱对腐蚀后的样品进行观察、分析。

3 实验结果与讨论

3.1 腐蚀动力学曲线

图 1 是 FeAl 合金在 650°C 熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中的腐蚀动力学曲线。可见,试样的腐蚀增重较小,腐蚀 100 小时后的增重仅为 $1.45\text{mg}/\text{cm}^2$,这说明该合金具有较好的耐蚀性能。同时也可看到,腐蚀约 20 小时后,其增重速率有一定程度增加;约 75 小时后,增重又趋平缓。这表明,腐蚀前期与后期的机理不同,腐蚀中后期试样表面可能有新的保护性的成相膜生成。

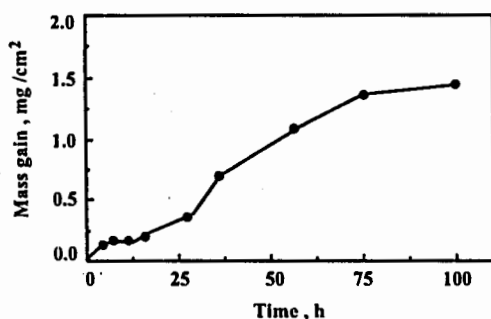


Fig.1 Corrosion kinetics of FeAl in molten carbonates at 650°C

3.2 电化学阻抗谱

FeAl 合金在腐蚀前、后期的电化学阻抗谱具有明显不同的特征。在腐蚀初期,其电化学阻抗谱表现出扩散控制的特征,即高频端为一容抗弧,低频端为一直线(图 2a)。腐蚀约 20 小时后,其电化学阻抗谱 Nyquist 图由双容抗弧组成(图 2b、c),且高频端圆弧的曲率半径较小,低频端圆弧的曲率半径很大。随着腐蚀时间的进一步延长,这一阻抗谱特征没有变化。这说明,在这一腐蚀阶段, FeAl 合金表面已发生显著变化,腐蚀反应不再受氧化剂在熔融盐中的扩散控制。

3.3 腐蚀产物

图 3 是 FeAl 合金腐蚀 100 小时后的断面形貌。X 射线衍射及能谱分析结果表明,氧化膜最外层为 LiFeO_2 ,其下为 Fe 的氧化物(SEM 无法分辨这两层),最里层为完整的富 Al_2O_3 膜(暗色)。短时间腐蚀(5 小时)时,合金表面没有形成 LiFeO_2 。腐蚀 20 小时后,合金增重速率加大可能与 LiFeO_2 的形成有关,但这并不意味着合金腐蚀加快。它只表明在此阶段合金表面形成了新的复合氧化物。事实上,连续的富 Al_2O_3 内层及外层 LiFeO_2 的形成都有助于抑制元素的互扩散,降低合金的腐蚀速率。

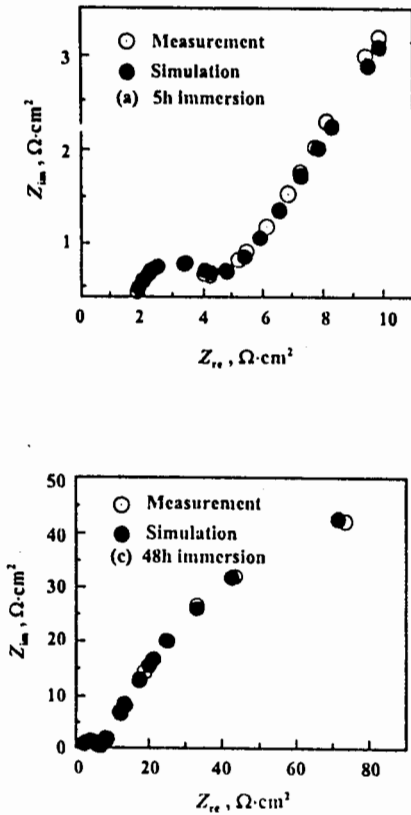


Fig.2 Nyquist plots for the corrosion of FeAl in the molten salts at 650°C

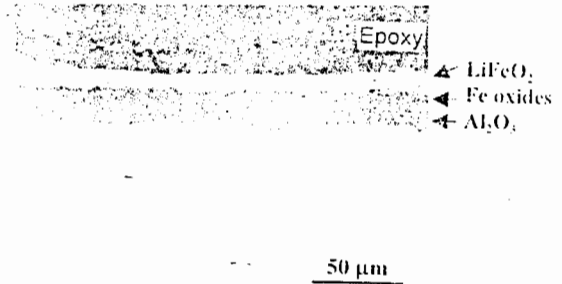


Fig.3 Cross - sectional morphology of FeAl after immersion in the molten carbonates at 650°C for 100h

3.4 阻抗模型

3.4.1 腐蚀初期的阻抗模型

FeAl 合金在熔融碳酸盐中的腐蚀电化学反应包括金属的阳极氧化和氧化剂的还原。氧化剂主要是来源于空气中的氧。然而,氧在熔融碳酸盐中的物理溶解度很小^[6],它可以以如下方式化学溶解于熔融 (Li, K)₂CO₃ 中,以 O₂⁻、O₂ 的形式参与阴极反应。



形成的 O₂ 和 O₂⁻ 作为氧化剂由空气/熔盐界面向熔盐/氧化膜界面扩散,并在氧化膜表面得到电子而还原成 O²⁻。在腐蚀初期,由于 FeAl 合金表面没有形成稳定的保护膜,腐蚀较快,O₂ 和 O₂⁻ 向熔盐/氧化膜界面的扩散速度不足以支持合金相对较快的腐蚀,故

氧化剂向氧化膜/熔融盐界面的扩散成为腐蚀反应的速率控制步骤。因此,其腐蚀电化学阻抗谱表现出扩散控制的特征。这样一种阻抗行为可用图4等效电路描述。

考虑到弥散效应^[7],其阻抗表达式为:

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

这里, R_s 为熔盐电阻, 主要由熔盐电阻和电极引线电阻组成。 C_{dl} 为双电层电容, $C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta \cdot \frac{\pi}{2})$ 为弥散效应引起的阻抗项, 一般认为弥散效应是由电极表面的不均匀性引起的。在熔融盐腐蚀中, 这种不均匀性来自于合金表面氧化膜的形成。 β 为弥散系数 ($0 < \beta \leq 1$), β 越小, 弥散效应越显著。 R_c 、 R_a 分别为阴、阳极反应的电荷传递电阻, Z_w 为扩散引起的 Warburg 阻抗, 它可由式(4)表示:

$$Z_w = A_w \cdot (j \cdot \omega)^{N_w} \quad (4)$$

其中, A_w 为 Warburg 阻抗的模值, N_w 为 Warburg 阻抗系数, 且 $-0.5 \leq N_w < 0$ 。当 $N_w = -0.5$ 时, Z_w 为原来意义上的 Warburg 阻抗。

在高频端, 由于 $R_c \gg Z_w$, 因此(3)式可简化为:

$$Z = R_s + \frac{1}{j \cdot C_{dl} \cdot \omega + C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta \cdot \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{R_t}} \quad (5)$$

其中 $R_t = \frac{R_a \cdot R_c}{R_a + R_c}$ 为电化学反应电阻, 与电化学反应速率成反比。

根据图4等效电路, 对 FeAl 合金的阻抗谱进行解析, 得到的有关参数列于表1。

Table.1 Fitting results of EIS of FeAl after immersion in the molten carbonates for 5h

$R_s(\Omega)$	$C_{dl}(F/cm^2)$	$A_w(\Omega \cdot cm^2 \cdot S^{1/2})$	$R_t(\Omega \cdot cm^2)$	β_{dl}	N_w
1.309	9.210×10^{-4}	8.565	2.965	0.567	-0.317

由表1可见, 熔盐电阻 R_s 很小, 这与熔融盐是强电解质体系相吻合。电化学反应电阻小于 Warburg 阻抗, 这说明合金腐蚀的电化学反应速度很快, 腐蚀反应速度由氧化剂粒子 O_2^- 、 O_2 向氧化膜/熔融盐界面的扩散所控制。

3.4.2 腐蚀后期的阻抗模型

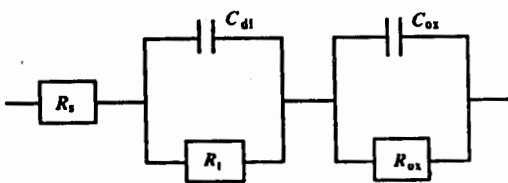


Fig.5 Equivalent circuit representing EIS of FeAl after immersion in the molten carbonates at 650℃ for more than 20h

随着腐蚀的进行, 合金腐蚀电化学阻抗谱由两个容抗弧组成, 这表明了氧化剂粒子的扩散不再是腐蚀反应的速度控制步骤。结合对腐蚀产物的分析可知, 合金表面形成了连续的 Al_2O_3 保护膜及 $LiFeO_2$ 层, 这会明显抑制合金的腐蚀。合金腐蚀过程是由多个步骤如荷电粒子在氧化膜中的迁移、氧化剂在熔融盐中的

扩散、荷电粒子通过双电层电容等组成。由于合金表面保护性氧化膜的形成,氧化剂在熔融盐中的扩散不再是腐蚀反应速度控制步骤。荷电粒子在氧化膜中的迁移可能是腐蚀反应的速度控制步骤。如果把合金表面氧化膜看成一氧化物电容,则这一氧化物电容与双电层电容有串联关系。因此 FeAl 合金在腐蚀后期的电化学阻抗行为可用图 5 等效电路描述。其中, C_{dl} 、 R_t 分别为氧化膜/熔融盐界面的双电层电容和电化学反应电阻。 C_{ox} 和 R_{ox} 分别是合金表面氧化物电容及荷电粒子在氧化膜中的迁移阻力。对于能够形成保护性氧化膜的合金而言,其腐蚀电化学反应动力学参数可用 R_{ox} 、 C_{ox} 表征。

同样考虑到弥散效应^[7],其阻抗表达式为:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j \cdot C_{dl} \cdot \omega + C_{dl} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_{dl} \cdot \frac{\pi}{2})} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ox}} + j \cdot C_{ox} \cdot \omega + C_{ox} \cdot \omega \cdot \text{ctg}(\beta_{ox} \cdot \frac{\pi}{2})} \quad (6)$$

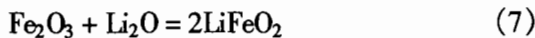
根据图 5 等效电路,对阻抗谱进行拟合,得到有关参数列于表 2。

Table2. Fitting results of the EIS of FeAl in the molten carbonates at 650℃

Time(h)	$R_s(\Omega)$	$R_t(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F}/\text{cm}^2)$	β_{dl}	$R_{ox}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{ox}(\text{F}/\text{cm}^2)$	β_{ox}
20	1.2079	5.380	1.729×10^{-4}	0.543	156.66	4.984×10^{-2}	0.632
48	1.2501	5.357	1.695×10^{-4}	0.585	161.33	4.741×10^{-2}	0.613
74	1.3973	4.916	2.419×10^{-4}	0.611	141.66	4.859×10^{-2}	0.639

由表 2 可见, R_{ox} 远远大于 R_t , 这说明保护性氧化膜的形成显著提高了合金的耐腐蚀性能,合金的腐蚀速度由荷电粒子在氧化膜中的迁移速度决定。另外,从表 1、2 可看出,弥散系数均明显小于 1,这表明存在明显的弥散效应,这是金属材料在熔融盐腐蚀过程中的一个显著特点。

从腐蚀动力学曲线可知,合金腐蚀约 20 小时后,其增重速率加大,最后又趋于降低。研究表明^[2],铁基合金在熔融碳酸盐中腐蚀一定时间后, Fe_2O_3 可与熔融盐发生如下反应:



由前讨论可知,氧化剂 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 O_2 在氧化膜/熔融盐界面被还原成 O^{2-} , 这会使氧化膜/熔融盐界面的 O^{2-} 浓度升高,从而促进式(7)的反应。本实验结果也证实了,在经历一定时间腐蚀后,合金表面才形成 LiFeO_2 相。故在动力学曲线上表现为增重加大,但这并不表明合金腐蚀速度也增大。相反,由于 LiFeO_2 的形成,合金表面氧化膜更具保护性,合金腐蚀速度也趋于减小。合金腐蚀电化学阻抗谱的变化也说明了形成的 LiFeO_2 具有一定的保护性。 LiFeO_2 及内层连续 Al_2O_3 膜的形成使合金腐蚀受荷电粒子在氧化膜中的迁移速度控制。

4 结论

在腐蚀初期,FeAl 合金在熔融(Li,K)₂CO₃ 中的腐蚀电化学反应速度较快,腐蚀反应受氧化剂粒子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 O_2 从熔融盐/空气界面向氧化膜/熔融盐界面的扩散速度控制,其电

化学阻抗谱表现出典型的腐蚀反应受氧化剂扩散控制的特征。随着合金表面形成 LiFeO_2 及连续的 Al_2O_3 内层,其阻抗谱则由两个容抗弧组成,合金腐蚀速率显著降低,荷电粒子在氧化膜中的迁移是合金腐蚀反应的速率控制步骤。

参 考 文 献

- 1 杜森林,卢洪德,路连清. 化工进展,1994,1:29
- 2 Spiegel M, Biedenkopf P, Grabke H J. Corro. Sci., 1997,39(7):1193
- 3 Donado R A, Marianowski L G, Maru H C, Selman J R. J. Electrochem. SOC., 1984,131:2535
- 4 曾潮流,张鉴清,牛焱,吴维婁. 科学通报,1994,39(13):1190
- 5 牛焱,张鉴清,吴维婁. 中国腐蚀与防护学报,1990,10:221
- 6 Smith S W, Vogel W M, Kapelmer S. J. Electrochem. Soc., 1982,129:1668
- 7 王佳,施存余,宋诗哲. 中国腐蚀与防护学报,1989,9:12

STUDY ON ELECTRO CHEMICAL IMPEDANCE SPECTRUM OF FeAl INTERMETALLIC COMPOUND DURING CORROSION IN MOLTEN $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$

WANG Wen ZENG Chao-liu Wu Wei-tao

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

ABSTRACT

Electrochemical impedance spectrum (EIS) was employed to study the corrosion of FeAl in molten $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ at 650°C . It is shown that the EIS exhibited the characteristics of diffusion - controlled reaction at the initial corrosion stage, while it was composed of two capacitance loops during extended corrosion. The corrosion of FeAl at the initial stage was controlled by the diffusion of oxidants O_2 and O_2^{2-} formed by the chemical dissolution of oxygen in the melt. The concentration of O^{2-} at the scale/melt interface generated by the reduction of O_2 and O_2^{2-} tended to increase, which might promote the reaction of Fe_2O_3 grown on FeAl with Li_2O , forming LiFeO_2 . The formation of LiFeO_2 gave rise to a larger mass gain of FeAl, but provided a better protection to the alloy. With the formation of continuous external LiFeO_2 and inner Al_2O_3 layer, the corrosion of FeAl was controlled by the transfer of the charged particles through the scale. Corresponding equivalent circuits were also proposed to fit the EIS of FeAl.

KEY WORDS FeAl, $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$, Molten salt induced corrosion, Electrochemical impedance.