

文章编号: 0254-0096(2018)03-0692-05

## 低熔点混合熔融盐腐蚀性研究

鹿院卫, 李 勇, 吴玉庭, 马重芳

(北京工业大学环境与能源工程学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

**摘 要:** 该文作者所在课题组在 Solar Salt 的基础上成功研制出一种低熔点(85.4 ℃)、高分解温度(612 ℃)的四元混合熔融盐( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  的质量比为 2:6:1:2)。但该熔融盐与金属材料的相容性未知, 为弄清所研制四元混合硝酸盐与金属材料的相容性规律, 采用失重法分别测量 5 种不同材料(不锈钢 201、304、321、316L 及碳钢)在不同温度混合硝酸盐中的腐蚀速率。结果发现, 混合硝酸盐对不锈钢 316L 腐蚀性最小, 300 ℃和 600 ℃时腐蚀速率分别为 0.003 mm/a 和 0.20 mm/a, 而对碳钢的腐蚀性最大。在此基础上, 基于 X 射线衍射谱图对试验件表面腐蚀成分进行分析, 探讨熔盐腐蚀机理, 为熔盐在太阳能热发电中的实际应用提供依据。

**关键词:** 低熔点; 熔融盐; 腐蚀速率; X 射线衍射谱图

中图分类号: TK519

文献标识码: A

## 0 引 言

化石能源的紧缺及其使用对环境造成的危害, 使得新能源开发成为当前人们的研究热点。太阳能高温热发电技术是一项最有前景、最有可能与化石能源发电价格相竞争的可再生能源发电方式<sup>[1,2]</sup>, 既可减少化石燃料的消耗, 又可保护环境。为了提高太阳能高温热利用效率, 人们提出以熔融盐作为传热蓄热介质<sup>[3]</sup>, 提高系统传热和蓄热温度。熔融盐作为传热蓄热介质, 具有价格低廉、环境污染小、换热性能好、工作温度范围广、兼具蓄热和传热功能等优点, 因此熔融盐传热蓄热技术成为当今太阳能高温热发电技术的研究重点, 且已在美国 Solar Two 塔式电站及西班牙槽式电站(如 Andosol-1、Andosol-2、Andosol-3 电站)中得到成功应用<sup>[4]</sup>。但是, 熔融盐与金属材料的相容性问题是熔融盐在太阳能高温热发电站稳定运行的关键。目前, 在太阳能高温热电站中应用较成熟的熔融盐是太阳盐(Solar Salt, 熔点 220 ℃, 分解温度 600 ℃), 太阳盐熔点较高, 系统冻堵风险大。为降低熔盐的熔点, 人们研制出 Hitec 盐(熔点为 142 ℃, 分解温度为 535 ℃)和 Hitec XL 盐(熔点 120 ℃, 分解温度

500 ℃), 但难以适合未来太阳能高温电站向超临界和超超临界发展的趋势。

为了拓宽熔融盐的使用温度, 笔者所在实验室成功研制出一种低熔点(85.4 ℃)、高分解温度(612 ℃)的四元混合硝酸盐, 经熔融盐传热、蓄热性能测试发现, 研发的低熔点混合熔融盐适用于太阳能高温热发电的需求<sup>[5-7]</sup>。但对于此混合硝酸盐与金属材料的相容性问题, 尚需研究确定。为此, 该文借鉴 Goods 等<sup>[8]</sup>分析 Hitec XL 盐与金属材料(304SS、316SS、A36)的相容性研究方法, 针对市场上常见的不锈钢(316L、321、304、201)和碳钢进行相关相容性实验研究, 为此熔融盐在太阳能电站的实际应用提供依据。

## 1 实验方法

### 1.1 低熔点混合硝酸盐配置

本文所用熔盐样品均为分析纯级别, 将硝酸盐  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  按质量比 2:6:1:2 进行配置, 充分混合研磨后放置在干燥箱中, 150 ℃条件下干燥 48 h; 然后采用静态熔融法将干燥好的熔融盐放置在箱式电阻炉中以 300 ℃加热 12 h, 使熔融盐完全熔化并混合均匀; 待混合熔盐冷却结晶

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(51576006); 国家重点基础研究发展(973)计划(2015CB251303)

通信作者: 鹿院卫(1971—), 女, 博士、教授, 主要从事熔盐传热蓄热规律方面的研究。luyuanwei@bjut.edu.cn

后,采用超微粉碎机将混合物进行粉碎,可使样品粒径达到 20~200 目,以保证混合物充分混合;再将粉碎好的熔盐放在干燥箱中恒温干燥处理,以备实验时使用。

## 1.2 试样的处理

试验材料分别为市场上常见的奥氏体不锈钢 316L、321、304、201 和碳钢作为待腐蚀材料,具体成分见表 1 所示。304 和 316L 是 2 种通用型号的不锈钢材料,在 304 不锈钢的基础上添加钼元素形成 316L 不锈钢,使得材料获得一种特殊的抗腐蚀性能。321 不锈钢除添加钛元素增加焊缝抗锈蚀性能外,其他性能与 304 类似。奥氏体 201 不锈钢相对于 300 系列不锈钢,其锰含量降低,碳含量增大,耐腐蚀性能降低,脆性增大。碳钢由于不含铬、镍、锰元素,耐腐蚀性很差。本文采用激光切割将材料加工成 40 mm×25 mm×2 mm 的试样,用金相砂纸将其表面打磨,然后浸泡在丙酮中超声清洗,去除油渍,取出后放置于酒精中清洗,最后放在干燥皿中自然晾干,以备实验时使用。

表 1 5 种材料的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of five materials(mass fraction/%)

牌号	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ti	Mo	N
316L	≤0.030	≤2.00	≤0.75	≤0.045	≤0.030	16.0~18.0	10.0~14.0	—	2.0~3.0	—
321	≤0.08	≤2.00	≤1.00	≤0.045	≤0.030	17.0~19.0	9.0~12.0	≥5×C%	—	—
304	≤0.08	≤2.00	≤1.00	≤0.045	0.030	17.0~19.0	8.0~11.0	—	—	—
201	≤0.15	5.50~7.50	≤1.00	≤0.060	≤0.030	16.0~18.0	3.50~5.50	—	—	≤0.25
碳钢	0.06~0.12	0.25~0.50	≤0.30	≤0.045	≤0.050	—	—	—	—	—

## 2 结果与讨论

### 2.1 不锈钢和碳钢腐蚀动力学曲线

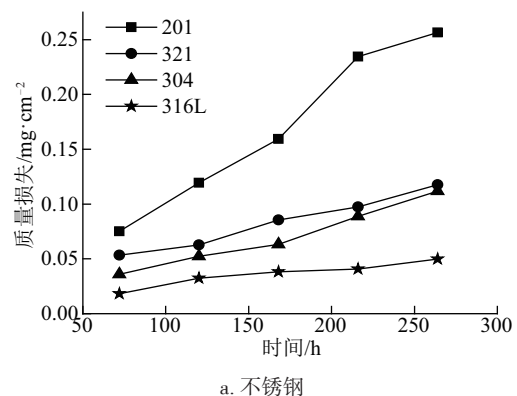
图 1 为 300 ℃条件下,不锈钢和碳钢试件腐蚀质量损失随时间的变化曲线,可见,随着时间的延长,5 种试件的腐蚀质量损失均增加,与其化学组成表现出来的抗腐蚀性能一致,不锈钢 316L 表现出较好的抗腐蚀性能,而不锈钢 201 的抗腐蚀性最弱。不锈钢 321 与 304 抗腐蚀性能接近,尽管 321 不锈钢增加了钛元素,但并未增加其抗腐蚀性能,其腐蚀性比 304 稍高。而碳钢的腐蚀质量损失几乎为

### 1.3 试验方法

分别测量试样在 300 ℃和 600 ℃这 2 种条件下的腐蚀性能。实验分别称量 132 g 混合硝酸盐,放置于 5 个 100 mL 的刚玉坩埚内,对其进行编号(3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup>, 9<sup>#</sup>, 11<sup>#</sup>),编号数字代表腐蚀天数。将盛有熔融盐的坩埚放入箱式电阻炉中加热到指定温度,使熔融盐完全融化。为减小实验误差,每次向每个坩埚中同时放入 3 个相同的试验件,使其完全浸没在熔融盐中,放入之前分别对试验件的质量及表面积进行测量。当腐蚀实验持续到规定的天数后,将试验件从电阻炉中取出,放入去离子水中清洗,并用软毛刷进行刷洗,使其表面的熔盐清除干净。之后将清洗的试件放入酒精中浸泡、自然晾干,然后放到浓度为 1.5 mol/L 的硝酸溶液中加热至 70 ℃,保持 300 min,以充分清除表面腐蚀产物。最后经酒精浸泡,自然晾干,再次进行称重。

利用腐蚀前后试验件的质量差  $\Delta m$ ,采用腐蚀动力学<sup>[9]</sup>分析混合硝酸盐在不同温度下对不同试验件的腐蚀情况,采用 XTL-1A 型显微镜照片来分析腐蚀后试件表面形貌,采用 D8 ADVANCE 型 X 衍射仪(XRD)分析试件的腐蚀产物。

不锈钢的 10~100 倍,可见,对于熔融盐传热管道,不宜采用碳钢作为传热与储热管道材料。



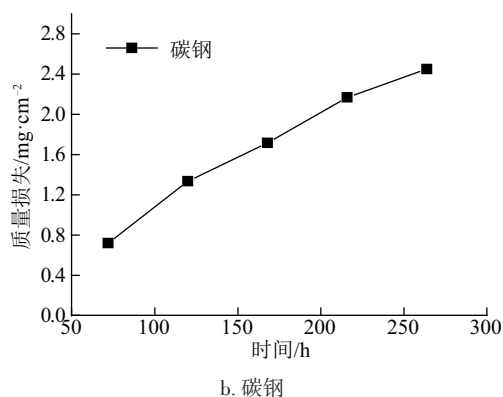


图1 不锈钢和碳钢在300 °C下的腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion kinetics curve of stainless steel and carbon steel at 300 °C

## 2.2 温度对不锈钢腐蚀动力学影响

图2a为600 °C条件下,2种耐腐蚀性较好的不锈钢304和316L腐蚀质量损失随时间的变化曲线,相比于300 °C下的腐蚀结果,高温下不锈钢的腐蚀程度大大增加,其腐蚀质量损失几乎增加了100

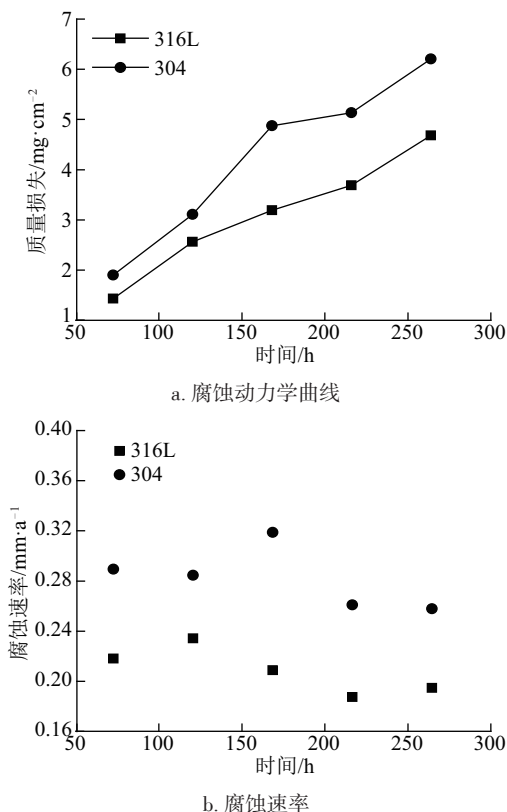


图2 不锈钢316L和304在600 °C下的腐蚀动力学曲线和腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion kinetics curve and corrosion rate of stainless steel 316L and 304 at 600 °C

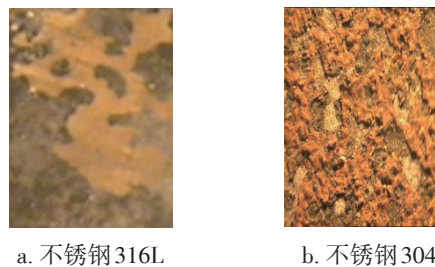
倍。虽然2种材料的腐蚀质量损失几乎增加了2个数量级,但600 °C条件下,2种不锈钢的耐腐蚀性差异并不大。市场上二者的价格差异不大,故在实际使用过程中可选择耐腐蚀性较好的316L。

图2b为600 °C条件下2种通用不锈钢材料按深度计算的腐蚀速率变化曲线<sup>[10]</sup>,腐蚀速率计算按式(1)求得。可见,2种不锈钢材料在腐蚀初期,腐蚀速率相对较大,但随时间的延长,由于表面腐蚀氧化层的生成,腐蚀速率有稍许降低。600 °C条件下,不锈钢316L的平均腐蚀速率约为0.20 mm/a,而不锈钢304的平均腐蚀速率约为0.28 mm/a。按照美国标准《B31G 准则》的规定,使用不锈钢316L用于低熔点混合熔融盐的运输和储存,可使用18.5 a,而对于不锈钢304,可以使用14 a。

$$B = 8.76 \frac{A}{d} \quad (1)$$

式中,  $B$  ——按深度计的腐蚀速率, mm/a;  $A$  ——质量计的腐蚀速率,  $g/(m^2 \cdot h)$ ;  $d$  ——金属材料密度,  $g/cm^3$ 。

图3为2种不同的材料在600 °C下腐蚀216 h后的显微镜下的照片,可见2种材料表面均出现不同程度的腐蚀产物脱落现象,304不锈钢表面腐蚀产物的形成较为明显,表面产物出现脱落,而316L不锈钢表面腐蚀性较小,仍可见不锈钢表面材料。

图3 不锈钢316L和304腐蚀216 h后的表面形态  
Fig. 3 Surface morphology of stainless steel 316L and 304 after 216 h

## 2.3 腐蚀产物

图4为不锈钢316L和304在600 °C熔融盐中腐蚀产物的XRD图,可看出不锈钢316L在四元混合硝酸盐中的腐蚀产物主要有  $LiFeO_2$  ( $LiCrO_2$ )、 $NiFe_2O_4$  ( $FeCr_2O_4$ )和  $NiO$ ;不锈钢304的腐蚀产物较多,主要有  $Li_3Fe_5O_8$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 。两者相互比

较,其中最明显的部分为不锈钢 316L 腐蚀产物中含有 NiO,从而推断不锈钢 316L 比不锈钢 304 耐腐蚀的主要原因是化学成分中含有较多的镍元素,生成的 NiO 具有良好的抗腐蚀性<sup>[11]</sup>。

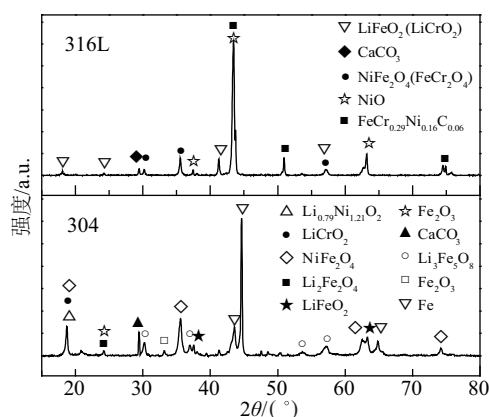


图4 不锈钢 316L 和 304 浸入 600 °C 熔盐 216 h 后腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the corrosion products of stainless steel 316L and 304 immersed into molten salt after 216 h at 600 °C

### 3 结 论

1) 相同温度下, 不锈钢的抗腐蚀性明显比碳钢好, 碳钢的腐蚀速率为不锈钢的 10~100 倍。

2) 不锈钢和碳钢的抗腐蚀性受温度影响较大。不锈钢 316L 在 300 °C 时腐蚀速率约为 0.003 mm/a, 600 °C 时腐蚀速率约为 0.200 mm/a; 碳钢在 300 °C 时的腐蚀速率为 0.100 mm/a, 而在 600 °C 中腐蚀相当严重, 在高温环境中不适用。

3) 不锈钢 316L 比不锈钢 304 耐腐蚀的主要原因是化学组成中镍元素的含量较多, 生成的 NiO 具有良好的抗腐蚀性。

#### [参考文献]

[1] Liu Bin, Wu Yuting, Ma Chongfang. Turbulent convective heat transfer with molten salt in a circular pipe[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2009, 36(9): 912—916.

[2] Wu Yuting, Chen Cong, Liu Bin, et al. Investigation on forced convective heat transfer of molten salts in circular tubes [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, 39(10): 1550—1555.

[3] Chen Cong, Wu Yuting, Wang Shutao, et al.

Experimental investigation on enhanced heat transfer in transversally corrugated tube with molten salt[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2013, 47: 108—116.

[4] Antoni Gil, Marc Medrano, Ingrid Martorell, et al. State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 14(1): 31—55.

[5] Ren Nan, Wu Yuting, Ma Chongfang, et al. Preparation and thermal properties of quaternary mixed nitrate with low melting point [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 127: 6—13.

[6] Lu Yuanwei, Li Qiang, Du Wenbin, et al. Natural convection heat transfer of molten salt in single energy storage tank [J]. Science China-Technological Sciences, 2016, 59(8): 1244—1251.

[7] Wu Yuting, Liu Shanwei, Xiong Yaxuan, et al. Experimental study on the heat transfer characteristics of a low melting point salt in a parabolic trough solar collector system [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 89: 748—754.

[8] Goods S H, Braushaw R W, Prairie M R, et al. Corrosion of stainless and carbon steels in molten mixtures of industrial nitrates [R]. USA, Sandia Laboratory, 1994.

[9] 胡青松. 混合硝酸盐圆管内强迫对流换热及混合碳酸盐腐蚀性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.

[9] Hu Qingsong. Heat transfer with mixed nitrate molten salts in a circular tube and corrosion of mixed carbonate molten salts [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.

[10] 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

[10] The Chinese Society of Corrosion and Protection. Metal corrosion handbook [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1987.

[11] 马宏芳, 朱 明, 赵云苗, 等. 两种合金在氯化物熔盐中腐蚀行为研究[J]. 材料导报, 2014, 28(7): 109—113.

[11] Ma Hongfang, Zhu Ming, Zhao Yunmiao, et al. Corrosion behaviors of two kinds of alloys in chloride molten salts [J]. Material Review, 2014, 28(7): 109—113.

## RESEARCH ON CORROSIVE PROPERTY OF LOW MOLTING POINT MIXED MOLTEN SALT

Lu Yuanwei, Li Yong, Wu Yuting, Ma Chongfang

*(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education & Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing Municipality, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)*

**Abstract:** A new mixed molten salt has been developed by our research team on the basis of Solar Salt, which was comprised of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{LiNO}_3$  with mass ratio of 2:6:1:2. Its melting temperature is about 85.4 °C and the decomposition temperature is about 612 °C. However, its metal compatibility has not been determined. In order to explore the metal compatibility of the quaternary mixture of nitrate, four different kinds of metal materials, stainless steel 316L, 304, 321 and carbon steel, were used as testing samples. The corrosion rates of four metal samples were studied by weight-loss method. The results show that the corrosion rate of stainless steel 316L is minimal, which is about 0.003 mm/year at 300 °C and 0.20 mm/year at 600 °C. While the corrosion rates of the carbon steel is more than others. Based on the results, the corrosion products of the specimens were analyzed by X ray diffraction spectrum to determine the corrosion mechanism of molten salt. The results will be a base for the practical application of molten salt in solar thermal power station.

**Keywords:** low melting point; molten salt; corrosion rate; X ray diffraction spectrum