

高熵合金熔盐腐蚀行为研究进展

于志琦¹ 赵燕春^{1,2} 蓝云博¹ 马虎文¹ 金 博¹ 苏 玉¹ 冯 力^{1,2}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学温州泵阀工程研究所, 温州 325105)

摘 要 高熵合金因其优异的耐腐蚀性能在高温熔盐环境中的应用备受关注。综述了高熵合金在热腐蚀环境、熔盐堆、聚光太阳能发电系统以及铝电解工业等多种不同熔盐中的腐蚀行为, 分析了不同腐蚀机理与高熵合金成分设计、微观组织调控之间的关系。最后, 提出了目前高熵合金在熔盐腐蚀环境中应用和研究的局限性, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词 高熵合金; 熔盐腐蚀; 耐腐蚀性能; 氧化膜

中图分类号 TG249.9; TG133⁺.4 **文献标志码** A **DOI**: 10.15980/j.tzzz.Y20250005

Research Progress in Molten Salt Corrosion Behavior of High-entropy Alloys

YU Zhiqi¹, ZHAO Yanchun^{1,2}, LAN Yunbo¹, MA Huwen¹, JIN Bo¹, SU Yu¹, FENG Li^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) have attracted much attention due to the excellent corrosion resistance in high-temperature molten salt environments. The corrosion behaviour of HEAs in hot corrosion environments, molten salt reactors, concentrating solar power generation systems, and various molten salts of aluminum electrolysis industry was reviewed. The relationship between different corrosion mechanisms and composition design of HEAs or microstructure regulation was analyzed. Finally, the limitations of application and research of HEAs in molten salt corrosion environment were proposed, and the development trend was prospected.

Key Words: High-entropy Alloy, Molten Salt Corrosion, Corrosion Resistance, Oxide Film

在现代工业发展中, 燃气轮机、垃圾焚烧炉、熔盐堆、聚光太阳能发电和铝电解等高温工业领域占据着重要地位。然而, 由于高温的熔盐环境, 结构材料在长期服役过程中会遭受严重腐蚀^[1-3], 如燃气轮机运行时燃料中所含的杂质在燃烧后生成的熔盐会对部件材料产生侵蚀作用, 进而导致材料表面的氧化层遭到破坏^[4], 而在垃圾焚烧炉中, 垃圾燃烧产生的腐蚀性气体和熔盐, 不断腐蚀设备的结构材料^[5]。同样地, 在熔盐堆、聚光太阳能发电系统以及铝电解工业中, 高温熔盐中的杂质是导致结构材料发生腐蚀的关键^[3]。由于上述腐蚀问题的存在, 相关设备部件需要频繁更换与维护, 这不仅大幅增加了运营成本, 还带来了一定的安全隐患。因此, 研发出具备优异耐腐蚀性能的结构材料,

对于延长设备的使用寿命、降低维护成本具有重要意义^[6]。

高熵合金打破了传统合金以某一元素为主要组元的设计理念, 具有独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应, 表现出优异的力学性能(如高强度、高硬度)、耐腐蚀性、耐磨性和高热稳定性等^[7-12]。高熵合金优异的耐腐蚀性能源于其独特的成分与结构特性, 其中高混合熵促进形成的均匀固溶体结构减少了晶界腐蚀通道, 固溶强化使金属氧化物膜兼具高附着力与耐蚀性, 迟滞扩散效应有效阻碍元素的扩散, 多主元协同作用提高了复合氧化膜(如 Cr₂O₃、Al₂O₃)的致密度, 而“鸡尾酒”效应使得高熵合金的成分可以根据具体的腐蚀条件进行选择 and 优化^[13-14]。高熵

收稿日期: 2025-03-18; 修订日期: 2025-04-24

基金项目: 甘肃省科技计划资助项目(25CXGA077); 兰州市青年科技人才创新资助项目(2023-QN-91); 国家自然科学基金资助项目(12404230, 52061027); 浙江省自然科学基金资助项目(LY23E010002)

第一作者简介: 于志琦, 男, 2000年出生, 博士研究生, E-mail: 1020709191@qq.com

通信作者: 赵燕春, 女, 1984年出生, 教授, E-mail: zhaoyanchun@lut.edu.cn

引用格式: 于志琦, 赵燕春, 蓝云博, 等. 高熵合金熔盐腐蚀行为研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(11): 1637-1644.

YU Z Q, ZHAO Y C, LAN Y B, et al. Research progress in molten salt corrosion behavior of high-entropy alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(11): 1637-1644.

合金优异的耐腐蚀性能使得其在高温、强腐蚀性的熔盐环境中展现出广阔的应用前景。

基于此,综述了高熵合金在热腐蚀环境、熔盐堆、聚光太阳能发电及铝电解工业中的应用现状,研究了其在不同高温熔融盐中的腐蚀行为,探讨了腐蚀机理与合金成分、微观结构的关系,以期为耐熔盐腐蚀的高熵合金的开发和应用提供借鉴。

1 高熵合金在热腐蚀熔盐中的腐蚀行为

热腐蚀通常发生在燃气轮机、垃圾焚烧炉、涡轮发动机和发电厂等高温设备中,腐蚀的主要来源是燃料中的杂质(如 S、V、Na、K、Cl 等)在燃烧过程中形成的熔盐沉积物,如硫酸盐、钒酸盐和氯化物等^[15-17]。热腐蚀的机制复杂,通常涉及熔盐沉积、氧化层破坏、材料腐蚀和腐蚀产物形成等步骤,导致设备部件的频繁更换和维护,增加运营成本^[18-21]。在热腐蚀研究中,熔盐成分不仅通过与合金元素的反应直接参与腐蚀过程,还通过改变氧化层的组成与结构以及腐蚀环境间接影响合金的热腐蚀行为,导致不同熔盐环境下高熵合金

的腐蚀行为表现出显著差异。

硫酸盐($\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 在高温下分解产生 SO_3 ,与合金中的 Cr 优先反应生成 Cr_2O_3 和单质 S,导致熔盐/合金界面处 S 的分压增加。因此, S 可以通过氧化层中的裂纹和氧化物颗粒的晶界扩散到合金基体中,并与合金中的金属元素反应形成金属硫化物(如 CrS_x),削弱了氧化膜与基体的结合力,导致氧化层的剥落。同时, O_2 可以进入氧化层而发生内部氧化,反应生成可溶性铬酸盐(如 $(\text{Na}, \text{K})\text{CrO}_4$),导致氧化层持续溶解^[22-23]。

高熵合金的多元素协同作用使其在 $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 熔盐中形成复合型氧化层,相较于单一氧化层能有效减缓腐蚀^[24]。ZAN C F 等^[25]研究了 CoCrFeNi 高熵合金在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫酸盐($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{K}_2\text{SO}_4$)中的热腐蚀行为,发现腐蚀初期合金表面形成富 Cr 氧化层,其横截面形貌和元素分析见图 1。可以看出,生成的 $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 使得富 Cr 氧化层产生大量孔隙和裂纹,并在基体内部形成硫化区,而 $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 高熵合金在腐蚀过程中形成的 TiO_2 、 Cr_2O_3 和尖晶石氧化物共同保护基体合金,表现出较好的抗热腐蚀性能。

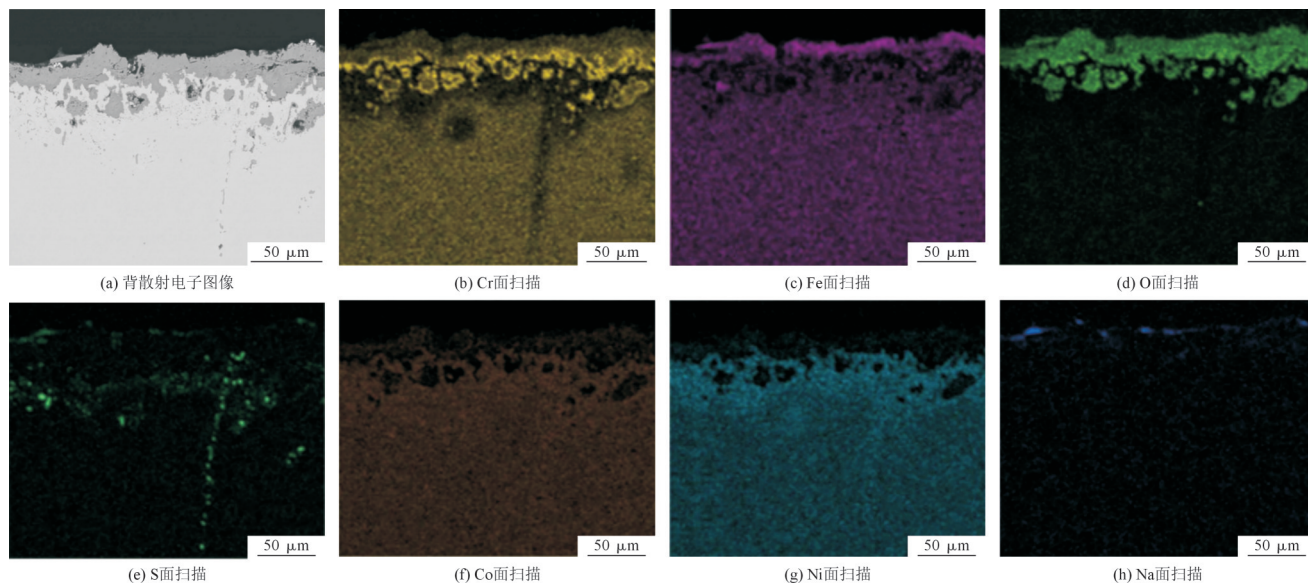


图 1 CoCrFeNi 高熵合金在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{K}_2\text{SO}_4$ 中腐蚀 100 h 后的横截面形貌及元素分布图^[25]

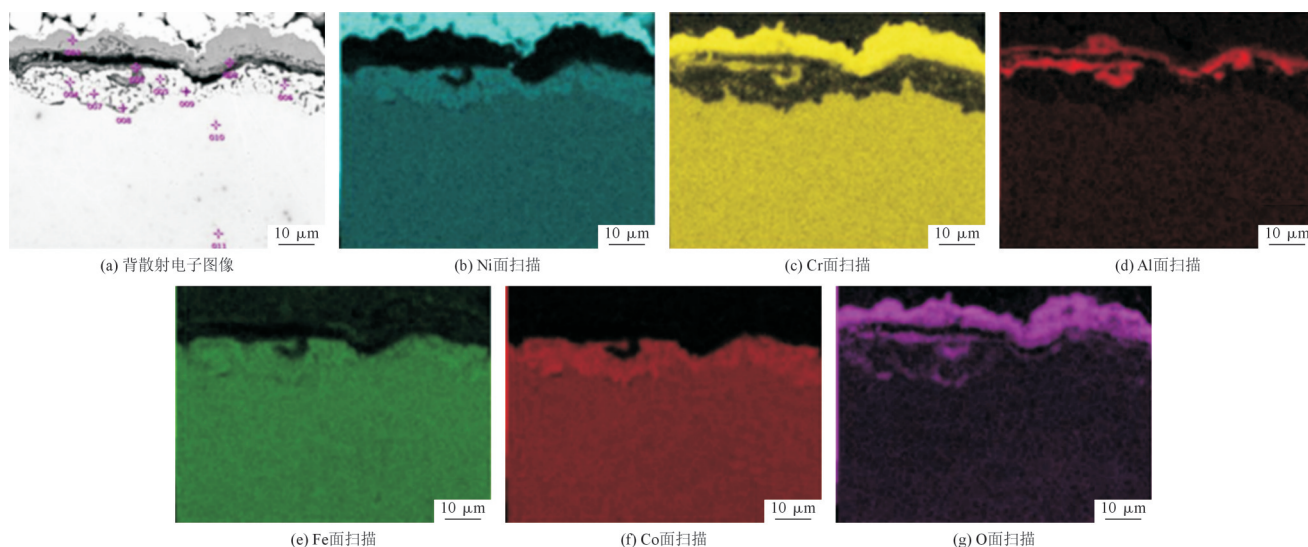
Fig.1 Cross section morphology and element mapping of CoCrFeNi HEA after corrosion in $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{K}_2\text{SO}_4$ at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h^[25]

在含 NaCl 的熔盐环境下,合金首先会发生氧化反应生成相应的氧化物和 Cl_2 , Cl_2 进一步与合金元素(如 Fe、Cr)反应形成挥发性氯化物,破坏氧化膜的致密性和连续性,这些挥发性氯化物在氧含量较高的区域会重新被氧化,形成氧化-氯化的循环反应从而加速合金的腐蚀^[26]。

对 CoCrFeNiAl 高熵合金在 NaCl 熔盐中的热腐蚀行为研究发现,腐蚀产物由 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 和 NiCr_2O_4 组成,同时氯离子通过微裂纹、孔隙和晶界向

内扩散,并形成挥发性氯化物^[27]。图 2 为 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔盐中腐蚀 120 h 后的横截面形貌及元素分布图。可以看出,合金腐蚀后形成了由 Cr_2O_3 外层和 Al_2O_3 内层组成的腐蚀层,能有效阻碍 Cl^- 对基体的腐蚀^[28]。

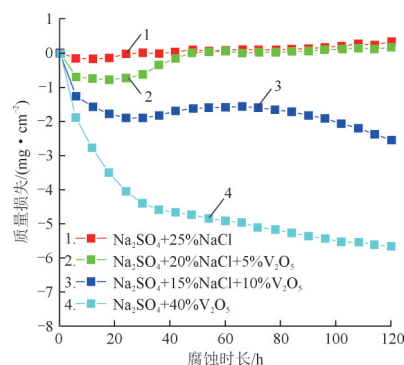
通过改变某一元素含量或添加特定元素,能够有效提升高熵合金在含 NaCl 熔盐中的热腐蚀性能。研究表明,较高 Cr 含量有利于 NiCoFeAlCrTi 高熵合金阻碍热腐蚀侵蚀和内部硫化^[29]。GABRYIAK K N

图2 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中腐蚀后的横截面形貌及元素分布图^[28]Fig.2 Cross-sectional morphology and element mapping of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ HEA after corrosion in molten salt at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[28]

等^[30]研究发现,Co的添加促进了稳定的 Al_2O_3 层的形成,Y元素提高了 Al_2O_3 的附着力,而Mo能够与S形成稳定的硫化物,Y与Cr、Mo协同作用提高了 AlCrFeNi 基高熵合金的耐热腐蚀性能。此外,合金成分决定微观结构,微观结构影响腐蚀介质扩散路径与氧化膜形成,进而决定腐蚀性能,而腐蚀性能又在一定程度上反映了合金成分和结构的合理性。LIL等^[31]探究了Y、Hf共掺杂的 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x=0.7, 1.0$ 和 1.3)高熵合金在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 熔盐环境下的热腐蚀行为,并与传统 NiCoCrAl 合金作对比。结果发现, $x=1.0$ 和 $x=1.3$ 合金具有调幅分解的 A_2+B_2 相结构,其 B_2/A_2 相界面为位错锁定的共格界面,能有效阻碍腐蚀介质扩散,提高耐热腐蚀能力。而 $x=0.7$ 合金的层状共晶结构和 NiCoCrAl 的多相结构存在非共格界面,为腐蚀成分提供了短路扩散路径,加剧了腐蚀。

在含 V_2O_5 熔盐中, V_2O_5 会与 Na_2SO_4 反应生成偏钒酸钠(NaVO_3),使生成的保护性氧化物在盐/氧化物界面处被消耗形成钒酸盐沉淀,通过破坏氧化层的连续性从而进一步加剧合金腐蚀^[32-33]。

FAMILIFARDM A等^[34]研究对比了 $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ 高熵合金在不同熔盐($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\%\text{NaCl} + 5\%\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 15\%\text{NaCl} + 10\%\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 40\%\text{V}_2\text{O}_5$)中的热腐蚀行为。结果表明,得益于Mn、Cr、Al氧化物构成的氧化膜, $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ 表现出优异的耐腐蚀性能。图3为 $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ 合金在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的不同熔盐中的热腐蚀动力学曲线。可以看出,随着 V_2O_5 含量增加,合金的热腐蚀抗性降低,这是因为 CrVO_4 、 AlVO_4 的钒酸盐沉淀生成加剧了 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等氧化物的溶解。

图3 $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ 合金在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的不同熔盐中的热腐蚀动力学曲线^[29]Fig.3 Hot corrosion kinetics curves of $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ alloy immersed in different salts at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[29]

2 高熵合金在熔盐堆氟化物盐中的腐蚀行为

熔盐堆属于液态燃料反应堆,是第四代核反应堆候选堆型之一^[35-36]。熔盐通常作为熔盐堆的核燃料载体以及冷却剂,目前主要采用的是 $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (FLiBe)和 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ (FLiNaK)等氟化物盐^[37-38]。然而,高温($\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)熔融氟盐极强的腐蚀性成为熔盐堆结构材料的巨大挑战,因此结构材料的选择对熔盐堆的运行安全至关重要。氟化物熔盐中的杂质如 H_2O 、金属离子、含氧酸根离子等是导致合金腐蚀的重要因素。以 H_2O 为例,高温下其与熔盐中的金属氟化物反应生成具有腐蚀性的氢氟酸(HF),使合金元素溶解进入熔盐^[38]。

高熵合金在熔盐堆氟化物盐中的腐蚀行为与合金中元素的选择性溶解和保护密切相关。ELBAKHSHWAN M等^[39]对 $\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}$ 高熵合

金在 700 °C 的 FLiBe 熔盐中暴露 1 000 h 后的腐蚀行为和热稳定性进行研究,其 EDS 分析见图 4。结果表明,腐蚀过程中由于 MnF_2 的标准生成吉布斯自由能低于 CrF_2 ,从而形成 Mn/MnF_2 氧化还原对,使 Cr 在盐中成

为惰性元素,从热力学上阻碍了 Cr 的溶解。长时间的高温作用使合金析出富 Cr 的第二相沉淀,这对提高高温强度、作为点缺陷增强抗辐照损伤能力以及防止 Cr 溶解方面可能有益。

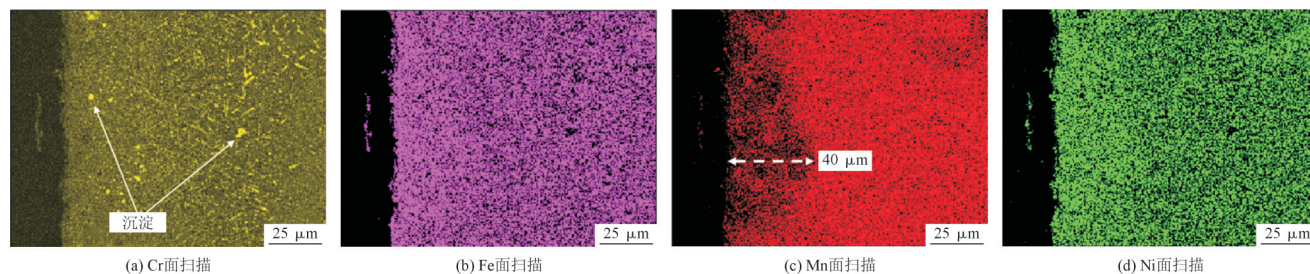


图 4 $\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}$ 高熵合金在 700 °C 熔融 FLiBe 盐中暴露 1 000 h 后的 EDS 能谱分析^[39]
Fig.4 EDS analysis of $\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}$ HEA exposed to molten FLiBe salt at 700 °C for 1 000 h^[39]

难熔高熵合金凭借多主元成分设计与独特微观结构特征,在高温力学强度、熔盐腐蚀抗性及中子辐照环境稳定性等方面展现出传统镍基合金难以企及的优势,成为下一代先进熔盐堆结构材料的核心候选,有望突破现有高温合金的服役性能极限^[40-43],其表现出较好的耐腐蚀性能归因于合金中难熔元素在高温氟化盐中较高的稳定性。难熔元素在氟化物熔盐中的化学稳定性存在差异,其中 Hf 的吉布斯自由能最负,在熔盐中容易优先溶解,而 W 则表现出较高的稳定性。此外,高熵合金元素的选择还会影响难熔高熵合金的微观结构和氧化产物,进而影响其腐蚀性能。PATEL K 等^[44]采用动电位极化、电化学阻抗谱和浸泡试验评估了等摩尔比的 HfTaTiVZr 和 TaTiVWZr 难熔高熵合金在 650 °C 的 FLiNaK 熔盐 (LiF、NaF、KF 的摩尔分数分别为 46.5%, 11.5%, 42%) 中的腐蚀行为,见表 1,发现 TaTiVWZr 和 HfTaTiVZr 均表现出优异的腐蚀性能,且 TaTiVWZr 的腐蚀速率更小。从合金成分上看, TaTiVWZr 和 HfTaTiVZr 中 Ta、W 等难熔元素形成氟

化物的吉布斯自由能相对较正,这使得其在熔盐中不易被氟化,从而增强了合金的耐腐蚀性。从组织结构上看, TaTiVWZr 中富 Ta 和 W 的枝晶相在腐蚀过程中表现出较强的抗溶解能力,使得合金整体腐蚀速率降低,而 HfTaTiVZr 的单相等轴晶结构,减少了晶界等腐蚀敏感区域,使腐蚀沿着晶界的扩展相对困难。从腐蚀产物上看, TaTiVWZr 表面形成了稳定的 Ta-W-V 氧化物,能够阻碍熔盐与合金基体进一步接触, HfTaTiVZr 表面形成的 Ta-V 氧化物膜连续且附着性好,能有效减缓合金的腐蚀进程。

3 高熵合金在聚光太阳能发电熔盐中的腐蚀行为

聚光太阳能发电技术因其较低的光热发电成本和较高的热利用效率,被认为是最有前途的可再生能源发电技术,其工作原理为通过聚光器将太阳光反射聚集到接收器,加热内部传热流体(通常为熔盐),熔盐经换热器将热量传递给水,生成高温高压蒸气驱动汽轮机发电^[45-47]。然而,高温熔盐对结构材料的腐蚀仍是聚光太阳能发电系统中的关键问题之一。目前,大规模使用的熔融盐为二元硝酸盐(40% 的 KNO_3 +60% 的 NaNO_3 ,质量分数),又称“Solar salt”。高温下由于硝酸盐分解生成氧气和氮氧化物而使得与熔盐接触的合金被氧化,如低合金碳钢和不锈钢中的 Fe 被氧化形成 Fe_3O_4 ^[48-49]。

此外,商用硝酸盐中普遍含有杂质,这对合金的腐蚀行为有重要的影响,如氯化物杂质(Cl^-)通常会破坏氧化膜的完整性,并因其沿晶界的应力腐蚀开裂,使得熔盐对熔盐储罐及管道产生严重腐蚀,不利于电站的长期稳定运行^[49-51]。

合金元素的选择对合金在硝酸熔盐中腐蚀性能至

表 1 650 °C 下金属氟化物形成的吉布斯自由能 ($\Delta_f G^0$)^[44]
Tab.1 Gibbs free energy of formation of metal fluorides ($\Delta_f G^0$)
at 650 °C^[44]

金属氟化物	吉布斯自由能/(kJ·mol ⁻¹)
LiF (l)	-1 056.8
NaF (l)	-956.50
KF (l)	-935.00
HfF ₄ (g)	-802.65
VF ₂ (l)	-773.22
ZrF ₂ (g)	-737.82
TiF ₂ (g)	-701.46
TaF ₅ (g)	-628.39
CrF ₂ (l)	-578.32
FeF ₂ (l)	-520.74
NiF ₂ (l)	-435.26
WF ₆ (g)	-473.58
MoF ₆ (g)	-423.86

关重要。研究表明,含有Cr、Al、Ni等元素的合金腐蚀后生成稳定且致密的氧化层(如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 NiO)能有效保护基体^[52-53]。高熵合金因其优异的耐腐蚀性能以及高温强度在聚光太阳能发电系统中作为结构材料具有潜在的应用前景。蔡翔霖^[54]通过静态浸泡试验研究了 $\text{AlCrCuFe}_2\text{NiTi}_x$ ($x=0, 0.5$ 和 1)高熵合金在40%的 KNO_3 +60%的 NaNO_3 熔盐中的腐蚀性能,结果表明,合金的单位面积质量损失为 $\text{Ti}_{0.5}<\text{Ti}_0<\text{Ti}_1$,XRD结果显示 $\text{AlCrCuFe}_2\text{NiTi}_{0.5}$ 腐蚀后仅存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,适量Ti的添加有利于 Al_2O_3 保护膜的形成,而过量的Ti会增大氧化膜的生长应力从而破坏保护膜的完整性。

氯化物盐具有储热量大、更高的工作温度以及高温热稳定性好等特点,成为太阳能聚热发电(Concentrated solar power, CPS)下一代传热流体和热能存储介质,但熔融氯化物盐在高温下比硝酸盐具有更强的腐蚀性,这对结构材料的耐腐蚀性能提出更高挑战^[55-58]。研究认为,熔融氯化物盐的腐蚀性来源于盐中以及盐上方气氛中如六水合氯化镁($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 O_2 、 Cl_2 和 HCl 等杂质^[59-60]。

合金在氯盐中通常会发生活性元素的选择性溶解而生成可溶性的氯化物,导致某种元素的含量降低,从而破坏合金原有成分比例和结构,进而降低合金的耐腐蚀性^[61]。高熵合金凭借其多主元成分设计的灵活性,可针对特定工况需求优化出适宜的合金体系,其多元素协同效应、复合氧化膜以及独特相结构显著提升了在复杂氯化物熔盐体系中的耐腐蚀性能,从而展现出广阔的工程化应用潜力^[62-64]。PATEL K等^[63]研究了TaTiVWZr和HfTaTiVZr两种新型难熔高熵合金在氯化物熔盐(33%的 NaCl +21.6%的 KCl +45.4%的 MgCl_2)中的腐蚀行为,并与304不锈钢(SS304)和Inconel 718(IN718)进行了对比,通过动电位极化曲线和腐蚀速率来评估合金的腐蚀性能。发现TaTiVWZr和HfTaTiVZr在650℃下表现出较低的腐蚀电流密度和较小的腐蚀速率,合金优异耐腐蚀性能归因于:①难熔元素在熔盐环境中的氯化速率较慢,使得热力学上更稳定;②腐蚀后合金表面形成了稳定的Ta-V和Ta-V-W复合氧化物能有效保护基体;③Ti/ TiCl_2 和Zr/ ZrCl_2 氧化还原对的形成抑制了难熔元素的损耗。此外,还研究了 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 双相高熵合金在相同腐蚀条件下的腐蚀行为,并与传统的双相不锈钢2205(DS2205)进行了对比,见图5^[64]。质量损失测试表明, $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 在两个温度下均表现出更低的腐蚀速率,这归因于其独特的微观结构和元素协同作用。 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 的双相结构(FCC-L12和BCC-B2)通过微电池效应减少了

局部腐蚀,电偶腐蚀机理示意图见图6^[65],在此结构中,FCC相作为阴极保护了BCC相,Al的牺牲性保护作用显著减少了Cr的溶解,而Co和Ni在表面富集形成了稳定的氧化层,进一步增强了合金的耐腐蚀性能。

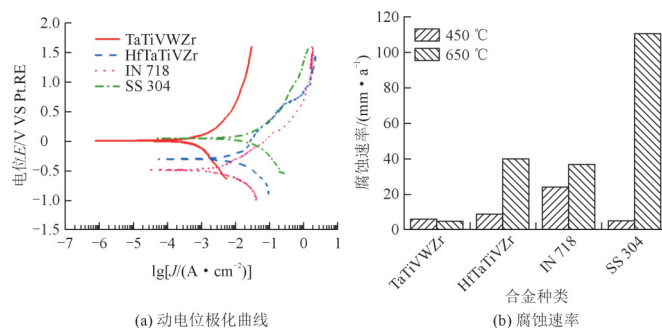


图5 4种合金在650℃熔盐中的动电位极化曲线及腐蚀速率^[64]

Fig.5 Potentio dynamic polarization curves and corrosion rates of alloys in molten salt at 650 °C^[64]

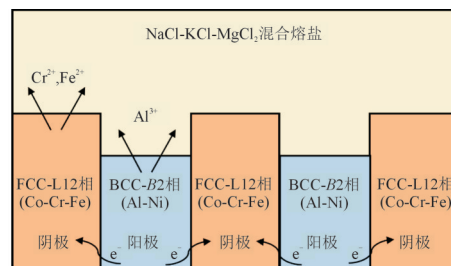


图6 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金电偶腐蚀机理示意图^[65]

Fig.6 Schematic diagram of galvanic corrosion mechanism of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ HEA^[65]

4 高熵合金在铝电解冰晶石熔盐中的腐蚀行为

冰晶石(Na_3AlF_6)熔盐广泛应用于铝电解工业中,可以通过降低 Al_2O_3 的熔点,使其在较低温度下溶解。此外,在电解过程中,冰晶石熔盐作为离子导体促进了 Al^{3+} 的迁移和还原,显著提高了铝电解的效率^[65-66]。但冰晶石熔盐在高温下(工作温度约为950℃)具有一定的腐蚀性,这是由于熔盐中含有大量具有极强化学活性的氟离子(F^-),会对电解槽材料(如碳阴极和金属阳极)造成严重的腐蚀。

在冰晶石熔盐的强氟化物环境中,合金中活泼元素(如Al、Ni、Co)反应生成的可溶性氟化物,会导致表面元素的贫化,同时传统保护性氧化膜(如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3)会与 Na_3AlF_6 反应生成氟铝酸盐,从而降低对基体的保护作用。此外,熔盐沿晶界的扩散速率较晶内更快,导致晶界处元素偏析(如Cr、Mo富集)或析出相(如Laves相、 σ 相)优先溶解,从而加剧晶间腐蚀^[40,67]。因此,合金的选择需遵循抑制氟化物生成、提高膜层稳

定化和强化晶界的原则,而含有 Ta、Nb、Zr、Hf 等耐氟元素的高熵合金在含 F^- 环境中优先在表面能形成稳定的氟化物(如 TaF_5 、 ZrF_4)以隔离熔盐与基体,同时这些氟化物组成的复合膜层形成了对基体的多重保护。高熵合金中原子扩散速率降低,使 Zr/Hf 等耐氟元素缓慢迁移至表面,持续修复受损膜层。高混合熵促使形成单一固溶体,避免双相合金的相界电偶腐蚀的同时抑制析出相生成,从而降低晶界偏析。陈启武等^[68]研究了不同腐蚀时间下,MoNiZrTiHf 高熵合金在不同配比

$[x(NaF):x(AlF_3)=1.5, 1.8, 2.2]$ 的冰晶石熔盐中的耐腐蚀性能。从腐蚀速率曲线中可以看出,合金的腐蚀速率随腐蚀时间的增加先快后慢再加快。图 7 为 MoNiZrTiHf 高熵合金腐蚀后腐蚀层横截面形貌^[57]。可以发现, $x(NaF):x(AlF_3)=1.8$ 时合金表现出更好的耐腐蚀性能。在腐蚀过程中,MoNiZrTiHf 合金表面形成一层由 ZrO_2 、 HfO_2 等组成的氧化膜,有效阻碍了氟离子向合金内部渗透而降低腐蚀速率,可见高熵合金在铝电解工业中有广阔的应用前景。

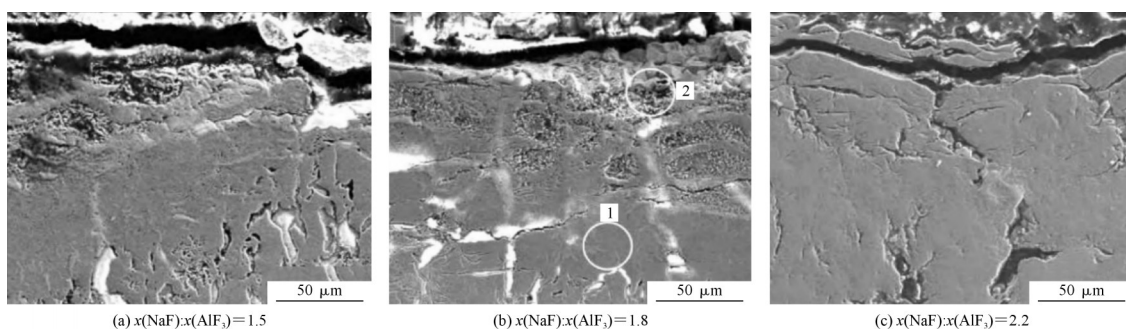


图 7 MoNiZrTiHf 高熵合金腐蚀层横截面形貌^[57]

Fig.7 Cross-sectional morphologies of corrosion layer in MoNiZrTiHf high-entropy alloy^[57]

5 展 望

高熵合金在多种熔盐环境中均展现出优异的耐熔盐腐蚀性能,这归因于合金的多主元设计促进多元素的协同作用以及元素的选择性氧化和牺牲性保护。同时,微观结构影响腐蚀介质扩散路径与氧化膜形成,而腐蚀性能又在一定程度上反映了成分和结构的合理性。当前对高熵合金熔盐腐蚀行为的研究有利于推动其工程化应用进程,但仍有一些研究的不足之处。

(1)目前对高熵合金耐熔盐腐蚀机理的研究,多集中在氧化膜对基体的保护作用以及合金元素种类和含量对氧化膜性能的影响,而关于多元素协同作用和微观组织结构对耐熔盐腐蚀性能影响的机理将是未来的研究重点之一。

(2)实际熔盐环境复杂,包含多种腐蚀介质、温度波动等因素,而目前关于高熵耐熔盐腐蚀性能研究多聚焦单一因素,对多因素综合作用研究较少,应设计多因素综合试验来模拟复杂工况环境。

(3)目前高熵合金耐熔盐腐蚀性能的研究多为短期测试,不能全面反映高熵合金在实际熔盐环境下长期服役的真实情况,应增加试验时长以模拟接近实际工况的长期腐蚀过程,有利于预测高熵合金在实际应用中的使用寿命,还能为优化合金成分设计和表面处理工艺提供更可靠的依据。

参 考 文 献

- [1] 侯保荣,路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(6): 601-609.
- [2] FU Y, LI J, LUO H, et al. Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 80: 217-233.
- [3] 孙小淳,胡博文,关书文,等. 核用耐磨耐蚀合金性能及制造工艺研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(2): 193-200.
- [4] GAO Y, CHONG K, LIU C, et al. Electrochemical corrosion and high temperature hot corrosion behavior of NbTaTiV and CrNbTaTiV high entropy alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 216-234.
- [5] AI H, YANG X M, LIU H J, et al. Study on the corrosion behavior of 316H stainless steel in molten NaCl-KCl-MgCl₂ salts with and without purification [J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, 34(12): 191.
- [6] WANG X, GUO W, FU Y Z. High-entropy alloys: Emerging materials for advanced functional applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2021, A9(2): 663-701.
- [7] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [8] 刘辉,施洋,卢大海,等. NbC 沉淀强化 FeCoNiCrMn 高熵合金的高温力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2024, 44(11): 1575-1579.
- [9] LIAO B K, LIANG Z X, LUO Z G, et al. Insight into microstructure evolution on anti-corrosion property of Al_xCoCrFeNiC_{0.01} high-entropy alloys using scanning vibration electrode technique[J]. Rare Metals, 2023, 42(10): 3455-3467.
- [10] DUAN X T, HAN T Z, GUAN X, et al. Cooperative effect of Cr

- and Al elements on passivation enhancement of eutectic high-entropy alloy $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ with precipitates[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 136: 97-108.
- [11] 刘官浩, 张敏, 王雪姣, 等. 高熵合金的锯齿流变研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(2): 158-162.
- [12] CHENG H, PAN Z, FU Y, et al. Review-corrosion-resistant high-entropy alloy coatings: A review[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(11): 111 502.
- [13] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [14] YIN S, LI W Y, SONG B, et al. Deposition of FeCoNiCrMn high entropy alloy (HEA) coating via cold spraying[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, 35(6): 1 003-1 007.
- [15] CHEN M S, ZOU Z H, LIN Y C, et al. Microstructural evolution and grain refinement mechanisms of a Ni-based superalloy during a two-stage annealing treatment [J]. *Materials Characterization*, 2019, 151: 445-456.
- [16] PRASHAR G, VASUDEV H. Hot corrosion behavior of superalloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 26: 1 131-1 135.
- [17] KHAJAVI M R, SHARIAT M H. Failure of first stage gas turbine blades[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2004(11): 589-597.
- [18] MEIER G H. A review of advances in high-temperature corrosion [J]. *Materials Science and Engineering*, 1989, A120: 1-11.
- [19] ELIAZ N, SHEMESH G, LATANISION R M. Hot corrosion in gas turbine components [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2002 (9): 31-43.
- [20] PETTIT F. Hot corrosion of metals and alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 2011, 76: 1-21.
- [21] NASCIMENTO C B, DONATUS U, RÍOS C T, et al. A review on corrosion of high entropy alloys: Exploring the interplay between corrosion properties, alloy composition, passive film stability and materials selection [J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 25: e202 104 421.
- [22] GOEBEL J A, PETTIT F S. Na_2SO_4 -induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel [J]. *Metallurgical Transactions*, 1970 (1): 1 943-1 954.
- [23] DEB D, RAMAKRISHNA IYER S, RADHAKRISHNAN V M. A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments [J]. *Materials Letters*, 1996, 29 (1-3): 19-23.
- [24] LI P, ZHAO J, LI T J, et al. Hot corrosion behaviors of $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ high entropy alloy in the mixture salt of Na_2SO_4 -25% K_2SO_4 and Na_2SO_4 -25% NaCl at 750 °C [J]. *Advances in Materials*, 2019, 8(3): 120-126.
- [25] ZAN C F, CHEN J, ZHANG H H, et al. Insights into the hot corrosion of CoCrFeNi high-entropy alloy in molten Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 at 900 °C [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18: 100 192.
- [26] QIAO Y Q, KONG J P, GUO X P. Hot corrosion phenomena of Nb-Ti-Si based alloy and its silicide coating induced by different corrosive environments at 900 °C [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (7): 7 978-7 990.
- [27] GARIP Y. Hot corrosion behavior of CoCrFeNiAl HEA produced by powder metallurgy in NaCl molten salt [J]. *Journal of Polytechnic-politeknik Dergisi*, 2022, 25(3): 1 243-1 249.
- [28] JALBUENA A A, URY N, BAE J, et al. Corrosion of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy in a molten eutectic salt [J]. *The Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166: 3 488-3 492.
- [29] TSAO T K, YEH A C, KUO C M, et al. High temperature oxidation and corrosion properties of high entropy superalloys [J]. *Entropy*, 2016, 18(2): 62.
- [30] GABRYSIK K N, GAITASCH U, KIEKACK B, et al. Oxidation and hot gas corrosion of Al-Cr-Fe-Ni-based high-entropy alloys with addition of Co and Mo [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(9): 2 100 237.
- [31] LI L, LU J, LIU X Z, et al. $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys with superior hot corrosion resistance to Na_2SO_4 +25% NaCl at 900 °C [J]. *Corrosion Science*, 2021, 187: 109 479.
- [32] KUMAWAT M K, PARLIKAR C, ALAM Z. Type-I hot corrosion of Ni-base superalloy CM247LC in presence of molten Na_2SO_4 film [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2021, A52: 378-393.
- [33] JAYAGANTHAN A R R. Microstructural characterization and cyclic hot corrosion behaviour of sputtered Co-Al nanostructured coatings on superalloy [J]. *Oxidation of Metals*, 2011, 76: 307-330.
- [34] FAMILIFARD M A, AMADEH A A, RAYGAN S, et al. An investigation on hot corrosion behavior of $\text{Al}_{0.4}\text{MnCrCoFeNi}$ high entropy alloy in different molten salts at 750 °C [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108 368.
- [35] MATHIEU L, HEUER D, BRISSOT R, et al. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2006, 48(7): 664-679.
- [36] ALEKSEEV P N, BELOV I A, PONOMAREV STEPNOI N N, et al. MARS low-power liquid-salt micropellet-fuel reactor [J]. *Atomic Energy*, 2002, 93(1): 537-546.
- [37] BHATNAGAR P, SIDDIQUI S, SREEDHAR I, et al. Molten salts: Potential candidates for thermal energy storage applications [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46 (13): 17 755-17 785.
- [38] BRUN C L. Molten salts and nuclear energy production [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 360(1): 1-5.
- [39] ELBAKHSHWAN M, DONIGER W, FALCONER C, et al. Corrosion and thermal stability of CrMnFeNi high entropy alloy in molten FLiBe salt [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 18 993.
- [40] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [41] CHEN B Q, ZHUO L C. Latest progress on refractory high entropy alloys: Composition, fabrication, post-processing, performance, simulation and prospect [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 110: 105 993.
- [42] XIONG W, GUO A X Y, ZHAN S, et al. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 142: 196-215.
- [43] 董福宇, 关金源, 张悦, 等. 高温变形对 $\text{Al}_{0.1}(\text{MoNbTa}_{0.7}\text{ZrTi})$ 难熔高熵合金微观组织的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2024, 44 (3): 294-298.
- [44] PATEL K, MAHAJAN C, MUSKERI S, et al. Corrosion behavior of refractory high-entropy alloys in FLiNaK molten salts [J].

- Metals, 2023, 13(3): 450.
- [45] KONDAIAH P, PITCHUNANI R. Progress and opportunities in corrosion mitigation in heat transfer fluids for next-generation concentrating solar power[J]. Renewable Energy, 2023, 205: 956-991.
- [46] HANSEN K, MATHIESEN B V. Comprehensive assessment of the role and potential for solar thermal in future energy systems[J]. Solar Energy, 2018, 169: 144-152.
- [47] DUAN X M, WANG Y Z, YAN F. Doping engineering in the CdTe thin film solar cells[J]. cMat, 2024, 1(2): e20.
- [48] FERNÁNDEZ A G, GALLEGUILLOS H, PÉREZ F J. Corrosion ability of a novel heat transfer fluid for energy storage in CSP plants[J]. Oxidation of Metals, 2014, 82: 331-345.
- [49] FERNÁNDEZ A G, PÉREZ F J. Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants[J]. Solar Energy, 2016, 134: 468-478.
- [50] FERNÁNDEZ A G, CORTES M, FUENTEALBA E, et al. Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt inconcentrated solar technology[J]. Renewable Energy, 2015, 80: 177-183.
- [51] LEE J S, HSU C K, JAW K S. The thermal properties of KClO_4 with different particle size [J]. Thermochimica Acta, 2021, 367-368: 381-385.
- [52] MCCONOHY G, KRUIZENGA A. Molten nitrate salts at 600 and 680 °C: Thermophysical property changes and corrosion of high-temperature nickel alloys[J]. Solar Energy, 2014, 103: 242-252.
- [53] DORCHEH A S, DURHAM R N, GALETZ M C. Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600 °C[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 109-116.
- [54] 蔡翔霖. $\text{AlCrCuFe}_2\text{NiTi}_x$ 系高熵合金耐高温熔盐腐蚀性能的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2024.
- [55] GOMEZ-VIDAL J C, TIRAWAT R. Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157: 234-244.
- [56] MYERS J R P D, GOSWAMI D Y. Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 109: 889-900.
- [57] DING W J, BAUER T. Progress in research and development of molten chloride salt technology for next generation concentrated solar power plants[J]. Engineering, 2021(7): 334-347.
- [58] LIU Q, XU H X, YIN H Q, et al. Corrosion behaviour of 316 stainless steel in NaCl-KCl-MgCl_2 salt vapour at 700 °C[J]. Corrosion Science, 2022, 194: 1-7.
- [59] LIU B, WEI X, WANG W, et al. Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ eutectic salt for concentrating solar power [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 170: 77-86.
- [60] TIAN Y, ZHAO C Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications [J]. Applied Energy, 2013, 104: 538-553.
- [61] FLENGAS S N, INGRAHAM T R. Electromotive force series of metals in fused salts and activities of metal chlorides in 1:1 molar KCl-NaCl solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1959, 106(8): 714-721.
- [62] RAO C J, NINGSHEN S, MALLIKE C, et al. Molten salt corrosion behavior of structural materials in LiCl-KCl-UCl_3 by thermogravimetric study[J]. The Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 189-199.
- [63] PATEL K, SADEGHILARIDJANI M, POLE M, et al. Hot corrosion behavior of refractory high entropy alloys in molten chloride salt for concentrating solar power systems[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111 222.
- [64] PATEL K, HASANNAEIMI V, SADEGHILARIDJANI M, et al. Molten salt corrosion behavior of dual-phase high entropy alloy for concentrating solar power systems [J]. Entropy, 2023, 25 (2): 296.
- [65] WANG Y M, WANG X X, BILAL M. Recovery of carbon and cryolite from spent carbon anode slag of electrolytic aluminum by flotation based on the evaluation of selectivity index [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1 025 990.
- [66] LI J M, YANG Y J, TAO W J, et al. Study on preparation of aluminum fluoride from cryolite[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107 440.
- [67] QIU J, MACDONALD D D, SCHOELL R, et al. Electrochemical study of the dissolution of oxide films grown on type 316L stainless steel in molten fluoride salt[J]. Corrosion Science, 2021, 186: 109 457.
- [68] 陈启武, 蔡小勇, 戴品强. MoNiZrTiHf 高熵合金在冰晶石熔盐中的腐蚀性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36 (2): 254-257, 277.

(编辑:彭瑾)

欢迎关注《特种铸造及有色合金》微信公众号矩阵,文章信息、行业研究动态与资讯信息早知道!



特种铸造
(关注铸造及有色合金
领域重要研究成果)



压铸界
(压铸领域最新动态
及研究)



青稞讲堂
(金属领域青年科学家
最新研究成果)



特种铸造及有色
合金杂志
(文章动态时刻关注)