

Mo 含量对 Ni-Cr-Mo-B 合金显微组织与抗高温熔盐腐蚀性能影响

何佳颖¹, 郝若桐¹, 王 琦¹, 刘福广², 常 哲², 皇志富¹, 坚永鑫¹

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度全国重点实验室, 陕西西安 710049;

2. 西安热工研究院有限公司, 陕西西安 710054)

摘要: 针对垃圾焚烧锅炉受热面严重的高温熔盐腐蚀问题, 基于热力学计算设计, 采用SPS预烧结+真空熔炼的方法制备了5种不同Mo含量0~7% (质量分数, 下同) 的Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金, 合金具有低熔点, 适用于感应熔覆涂层技术。Ni-Cr-Mo_x-B合金主要由 γ -Ni基体和M₅B₃硼化物组成, 随着Mo含量增加, 硼化物体积分数基本不变, 但硼化物中的Mo含量显著升高; 杆状的初析硼化物逐渐变细, 而共晶硼化物由网状向条块形态转变。合金的硬度随Mo含量增加而缓慢升高, 7Mo试样获得最高的硬度 (HV361.67) 主要源于M₅B₃硼化物和 γ -Ni基体显微硬度的提高。Mo元素添加明显提高Ni-Cr-Mo_x-B合金的抗高温熔盐腐蚀性能, 随着Mo含量增加, 合金的抗腐蚀性能先升高后降低, 3Mo试样表现出最优的抗腐蚀性能, 其腐蚀层厚度较0Mo合金降低了87.54%。Mo元素添加可有效抑制高温熔盐对富Cr腐蚀膜的破坏作用, 从而提升合金的抗腐蚀性能; 过量的Mo添加 ($\geq 5\%$) 会引起硼化物附近腐蚀产物开裂倾向大, 以及MoCl₄腐蚀产物高温挥发问题, 致使表面腐蚀膜的开裂和剥落现象, 反而降低了合金的抗腐蚀性能。

关键词: Mo含量; Ni-Cr-Mo_x-B合金; 显微组织; 硬度; 高温熔盐腐蚀

中图分类号: TG171; TG146.1; TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 07-0733-13

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0094

Effect of Mo Content on Microstructure and High-Temperature Molten Salt Corrosion Resistance of Ni-Cr-Mo-B Alloy

HE Jia-ying¹, HAO Ruo-tong¹, WANG Qi¹, LIU Fu-guang²,
CHANG Zhe², HUANG Zhi-fu¹, JIAN Yong-xin¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; 2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: To address the severe high-temperature molten salt corrosion issue of heating surfaces in waste incineration boilers, five corrosion-resistant Ni-Cr-Mo_x-B alloys with varying Mo contents (0-7wt%) were rationally designed based on thermodynamic calculations and successfully fabricated via spark plasma sintering (SPS) pre-sintering combined with vacuum melting. These alloys feature a low melting point, making them well-suited for induction cladding coating technology. The Ni-Cr-Mo_x-B alloys were predominantly composed of a γ -Ni matrix and M₅B₃-type borides. With the increase in Mo content, the volume fraction of borides remained essentially unchanged, whereas the Mo content within the borides increased significantly. The rod-like primary borides underwent gradual refinement, while the eutectic borides transformed from a network-like to a blocky morphology. The microhardness of the alloys increased moderately with the elevation of Mo content, and the 7Mo sample achieved the highest microhardness of HV 361.67, which was primarily attributed to the enhanced microhardness of both the M₅B₃ borides and the γ -Ni matrix. The incorporation of Mo remarkably improved the high-temperature molten salt corrosion resistance of the Ni-Cr-Mo_x-B alloys. As the Mo content increased, the corrosion resistance first increased and then decreased, with the 3Mo sample exhibiting the optimal corrosion resistance, and its corrosion layer thickness reduced by 87.54% compared to that of the 0Mo alloy. The addition of Mo could effectively inhibit the destruction of Cr-rich corrosion films by high-temperature molten salt,

基金项目: 国家自然科学基金 (52575227); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目 (2025JC-QYXQ-020)。

收稿日期: 2026-04-24 收到初稿, 2026-05-20 收到修订稿。

作者简介: 何佳颖 (2000-), 女, 硕士生, 主要研究方向为严苛工况下耐磨蚀涂层材料设计与开发。电话: 18240806061, E-mail: 18240806061@163.com

通信作者: 坚永鑫, 男, 副教授, 博士生导师。电话: 13720427940, E-mail: yxjian@xjtu.edu.cn

引用格式: 何佳颖, 郝若桐, 王琦, 等. Mo 含量对 Ni-Cr-Mo-B 合金显微组织与抗高温熔盐腐蚀性能影响 [J]. 铸造, 2026, 75 (7): 733-745.

He Jiaying, Hao Ruotong, Wang Qi, et al. Effect of Mo content on microstructure and high-temperature molten salt corrosion resistance of Ni-Cr-Mo-B alloy [J]. Foundry, 2026, 75 (7): 733-745.

thereby enhancing the corrosion resistance of the alloy. However, excessive Mo addition ($\geq 5\text{wt.}\%$) tended to induce cracking of corrosion products adjacent to the borides and caused high-temperature volatilization of MoCl_4 corrosion products. These phenomena resulted in cracking and spalling of the surface corrosion film, which conversely impairs the corrosion resistance of the alloy.

Key words: Mo content; Ni-Cr-Mo_x-B alloy; microstructure; hardness; high-temperature molten salt corrosion

当前我国火电发展面临深度调峰、生物质掺烧和低氮氧燃烧等技术改造问题^[1-3],显著恶化了发电锅炉的服役环境,加剧了锅炉受热面的腐蚀问题。随着城市化进程加快,垃圾处理问题日益严峻,垃圾焚烧发电凭借减量化率高、能源回收利用等优势,已成为我国城市生活垃圾处置的重要手段。然而,城市垃圾成分复杂且含大量硫、氯元素,在燃烧过程中易形成高腐蚀性熔盐沉积物^[4],加剧发电锅炉受热面管的高温腐蚀,导致管壁快速减薄乃至开裂、爆管,极大影响锅炉的长寿命稳定运行。当前受热面腐蚀问题已成为制约垃圾焚烧锅炉高效稳定运行的关键瓶颈^[5]。为此,利用表面防护技术,在传统锅炉受热面管表面制备高性能抗高温熔盐腐蚀涂层,可实现受热面使用寿命的大幅提高,对延长锅炉设备服役寿命、降低非停风险和控制维护成本具有重要的工程应用价值。

相比于喷涂、堆焊等涂层技术,感应熔覆技术可实现冶金涂层的高效制备,涂层致密且结合强度高,基材热影响区小,适用于大面积受热面管的机械化施工^[6]。杨宇曦等^[7]通过火焰喷涂和感应重熔的联合技术制备了镍基合金涂层,该涂层在模拟垃圾焚烧发电锅炉环境中下的抗腐蚀性能明显优于传统的热喷涂涂层,表现出较强的应用潜力。为了保证感应熔覆涂层的高耐蚀要求,涂层材料不仅需要具有优异的抗高温熔盐腐蚀性能,还需具备低熔点以适应感应重熔过程中的高效致密化。当前锅炉受热面防护涂层材料主要以镍基耐蚀合金为主,抗腐蚀性能表现优异,但镍基合金固有的高熔点极大限制了其在感应熔覆涂层领域的应用。郑浩等^[8]利用高速激光熔覆制备了不同镍基合金涂层,发现高Cr镍基合金涂层在高温腐蚀条件下会形成表面富Cr氧化膜,表现出更为优异的抗腐蚀性能。然而,现有镍基涂层(如Inconel625等)熔点均较高,难以匹配感应熔覆技术对低熔点涂层材料的要求。镍基自熔性合金属于Ni-Cr合金的重要成员之一,保持了Ni-Cr合金的耐氧化和耐高温等特性,同时添加一定量的B和Si元素可促使形成低熔点的B和Si的共晶体,显著降低合金的熔点(低于1 200℃),适配于感应熔覆涂层制备技术^[9-10]。Liu等^[11]研究了NiCrBSi涂层在700℃ KCl环境中的热腐蚀行为,发现涂层内部可生成连续的 SiO_2 ,有效阻碍 Cl_2 和 O_2 的扩散,表现出较好的抗高温腐蚀性能。现有的镍基自熔性合金主要作为耐磨、耐蚀涂层使用,虽然表现出一定的抗高温氧化

与腐蚀性能,但在高温富Cl、S熔盐严苛环境下的抗腐蚀性能明显不足^[12],有待进一步提高。

为了获得适用于高温锅炉受热面腐蚀防护的感应熔覆涂层材料,本课题设计了不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B系低熔点耐蚀合金,进而研究了Mo含量增加对合金显微组织、硬度和抗高温熔盐腐蚀性能的影响,并结合腐蚀表面形貌特征讨论了合金在抗高温混合熔盐腐蚀环境下的腐蚀机理。研究结果不仅为垃圾焚烧锅炉受热面感应熔覆涂层制备技术提供新的材料选择,还可丰富高温熔盐腐蚀机理,具有重要的工程应用和科学价值。

1 试样制备与方法

1.1 Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金设计与制备

为了获得适用于感应熔覆技术的Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金材料,本合金设计的原则是向合金中加入适量的B、Si元素以保证合金低熔点($\leq 1\ 200\ ^\circ\text{C}$)^[13],进而调控合金中的Cr、Mo元素获得优异的耐蚀性能。结合前期研究结果^[14],Ni-Cr-Mo_x-B系自熔性合金中B与Si含量分别为3.4%和2.2%,Cr含量为30%,Mo含量为0~7%,具体成分如表1所示。利用JMatPro软件计算了5种不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B系合金的平衡凝固相图,如图1所示。从图中可以看出,5种设计合金的理论熔点随Mo含量增加而略微升高,分别为1 170.8℃、1 171.3℃、1 175.5℃、1 180.3℃和1 180.6℃,均低于1 200℃,符合自熔性合金的低熔点的要求。

所研究Ni-Cr-Mo_x-B系合金通过放电等离子烧结技术(SPS)预烧结和真空感应熔炼的技术制备。烧结用原料为镍基自熔性合金基础粉末(粒径:45~105 μm,纯度:99.9%)、Cr粉(粒径:25~50 μm,纯度:

表1 Ni-Cr-Mo_x-B系低熔点耐蚀合金化学成分设计
Tab. 1 Nominal composition design of low-melting-point Ni-Cr-Mo_x-B corrosion resistant alloys $w_{\text{B}}/\%$

牌号	B	Si	Cr	Ni	Mo
0Mo					0
1Mo					1.0
3Mo	3.4	2.2	30.0	余量	3.0
5Mo					5.0
7Mo					7.0

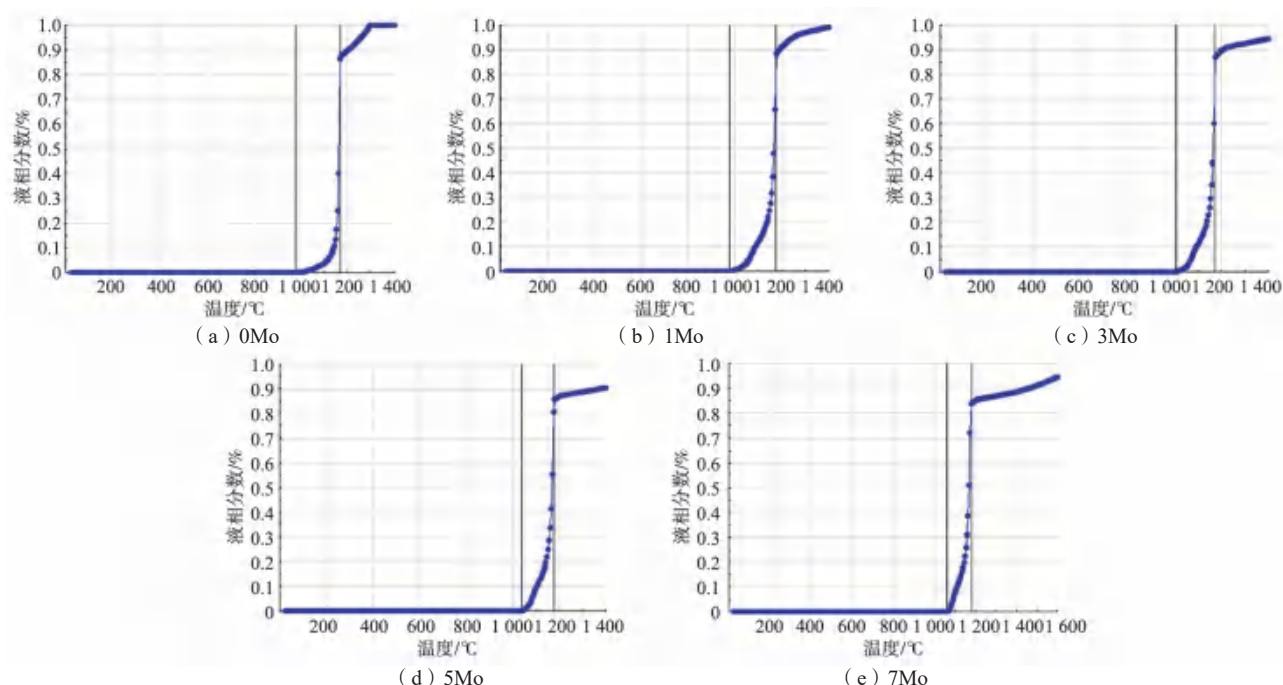
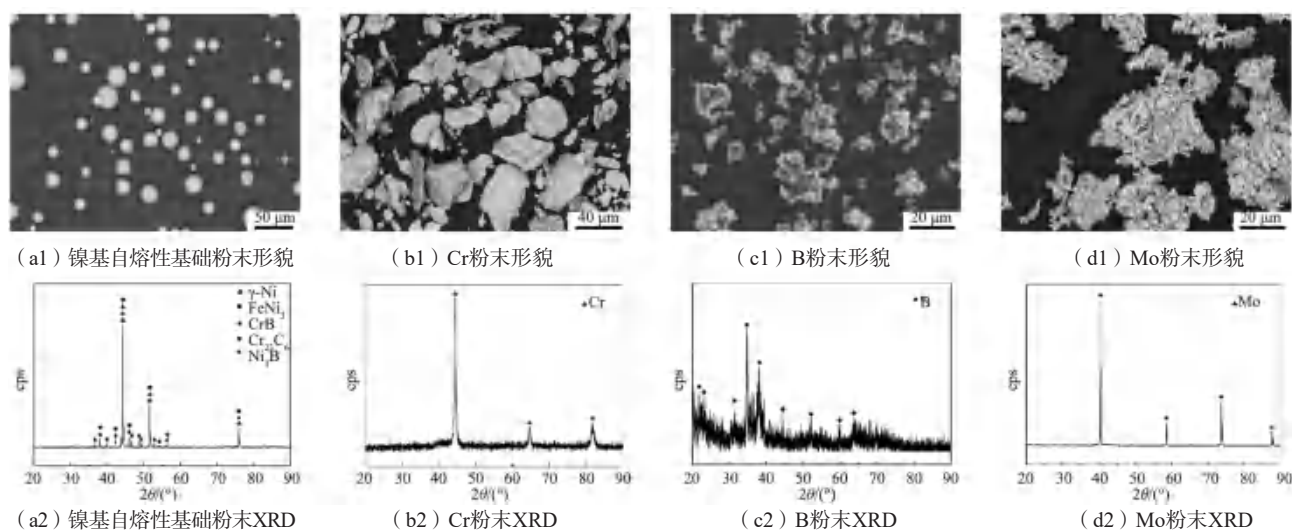
图1 不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B系合金的平衡凝固相图Fig. 1 The equilibrium solidification phase diagrams of Ni-Cr-Mo_x-B based alloys with different Mo contents

图2 原料粉末微观形貌图与XRD衍射图谱

Fig. 2 Microscopic morphology images of the raw material powders and XRD diffraction patterns

99.9%)、B粉(平均粒径: 3 μm, 纯度: 99.9%)、Si粉(平均粒径: 3 μm, 纯度: 99.9%)和Mo粉(粒径: 5 μm, 纯度: 99.9%), 其中镍基自熔性合金基础粉末选取是为了获得低熔点合金。图2给出了4种原料粉末的微观形貌图片与XRD图谱。从图中可以观察到, 镍基自熔性合金基础粉末具有良好的球形度, Cr粉末呈现为不规则的扁平块状, 而B粉和Mo粉呈现明显的团聚现象。镍基自熔性合金基础粉末主要由γ-Ni、FeNi₃、CrB、Ni₃B和Cr₂₃C₆组成, 而Cr、B和Mo粉均为纯元素粉末, 未检测到其他杂质相。根据表1中设计的成分, 配置混合粉末, 利用机械球磨的方法,

获得均匀分散的混合粉末。随后, 将混合粉末置于石墨模具中, 在SPS烧结炉中进行预烧, 以获得成分均匀的块体材料。SPS烧结的具体工艺参数为: 烧结温度700 °C, 烧结压力30 MPa, 保温时间5 min, 升温速率50 °C·min⁻¹。SPS预烧可有效解决原料粉末熔点和密度差引起的成分不均匀问题, 且预烧后的块体材料导电性好, 有助于真空感应熔炼获得致密合金材料。

不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B系合金预烧块体在真空感应熔炼炉(ZG-0.5型, 上海晨鑫)中进行熔化, 熔炼温度为1 400 °C, 保温10 min后, 将熔体倒入砂型中进行冷却。在熔炼前, 对炉腔进行抽真空处理, 待

炉腔内真空度降至 10^{-1} Pa以下开始加热,升温速率为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。待砂型中的金属熔体冷却至室温,即获得不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金致密块体。利用X射线荧光光谱(XRF)对所制备Ni-Cr-Mo_x-B系自熔性合金进行成分检测,结果如表2所示。5组试样中Mo含量逐渐由0提高至7.14%,而Cr、Fe等元素含量基本一致。由于XRF不能检测B元素,因此B元素含量未给出,而Fe元素主要来自于Ni基自熔性基础合金。

表2 Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金实测化学成分
Tab. 2 The detected chemical compositions of the Ni-Cr-Mo_x-B alloys

牌号	Cr	Mo	Si	Fe	Ni
0Mo	29.28	0	2.01	2.14	余量
1Mo	30.15	0.96	1.77	2.18	余量
3Mo	28.98	2.87	2.00	2.24	余量
5Mo	29.98	4.95	1.79	2.23	余量
7Mo	30.89	7.14	1.87	2.20	余量

1.2 Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金显微组织分析

采用电火花线切割机床(DK7735)从块体试样上切取显微组织分析和高温腐蚀性能评价试样,随后将试样待测表面进行砂纸打磨和抛光处理。利用X射线荧光光谱仪(XRF, Bruker S8 Tiger型)对不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金进行检测,该技术可准确测量合金元素成分,但B元素的测试误差较大。利用扫描电子显微镜(SEM, SU3500型)和能谱分析仪(EDS)观察分析合金的显微组织特征,并利用电子探针(EPMA, JXA-iHP200F型)对显微组织中特征区域进行元素分析。使用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance型)对合金试样进行物相组成分析,扫描角度为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{s}$ 。进一步,采用电子背散射衍射(EBSD)对耐蚀合金的物相组成进行验证分析,EBSD测试样品表面利用离子减薄仪(Leica EM RES102型)进行去应力处理。

利用图像分析软件(Image J)可以对合金中硼化物相的面积占比进行统计,以说明其在合金中的体积分数^[15-16]。进而,将每个硼化物颗粒等效为圆形,近似计算硼化物颗粒的平均等效直径。为了保证硼化物体积分数和颗粒等效直径测试结果的准确性,在SEM观察中随机选取10个不同视场进行统计分析,每个视场中硼化物颗粒数量不低于300个。

1.3 Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金硬度测试

利用宏观维氏硬度计(HVS-50ZYD型)对Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金的硬度进行测试^[17],测试载荷为

30 kgf,保压时间为15 s。针对每一组试样,在其抛光表面随机选取15个点进行测试,最后取平均值。使用显微维氏硬度计(HV100-TPTA型)对合金中不同特征区域进行显微硬度测试,测试载荷为50 gf,保压时间为15 s。同样的,每个特征区域测试点不少于10个,最终结果取平均值,以保证测试结果的可重复性。

1.4 Ni-Cr-Mo_x-B系耐蚀合金高温熔盐腐蚀性能测试

为模拟垃圾焚烧发电锅炉受热面高温熔盐腐蚀环境,基于电厂现场调研结果,选用质量分数比为1:1:1:1的NaCl、Na₂SO₄、KCl和K₂SO₄的混合盐作为腐蚀介质。高温腐蚀试验在马弗炉中开展,设定高温腐蚀温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,总腐蚀时间为168 h,每隔24 h进行取样分析。在腐蚀试验前,将合金试样表面进行涂盐处理,在试样表面涂抹相同含量的混合盐溶液,加热蒸发后在试样表面形成完整的混合盐层。将预混混合盐后的试样置于独立的刚玉坩埚中,并放入马弗炉中开展高温腐蚀试验,每24 h对试样表面进行补盐处理,以保证试样表面始终覆盖混合盐介质。利用差示扫描量热计(DSC)记录了室温至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 混合盐的升温与降温曲线,结果如图3所示。混合盐的共晶温度在 $565.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明其在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处于熔融状态,可有效模拟火电锅炉受热面熔盐对金属表面的严重腐蚀作用^[18]。高温腐蚀试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,每组腐蚀试验设置3个平行试样。通过测量腐蚀产物层厚度的方法来评价5种Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的抗高温熔盐腐蚀性能。为保证数据的准确性,每个试样选取5个不同区域测量腐蚀层厚度,最终结果取平均值。利用SEM、EDS和XRD对腐蚀后的试样表面和腐蚀层截面进行金相观察和表征分析,以解释腐蚀性能变化的内在原因。

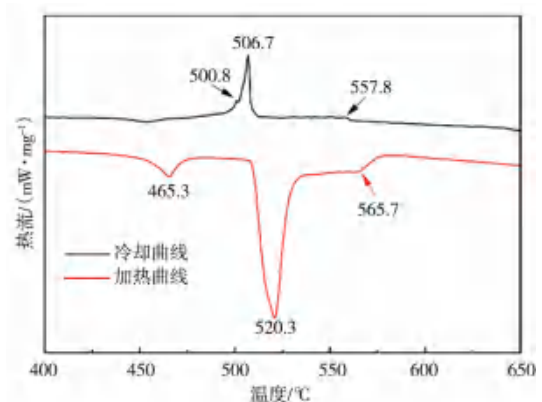


图3 混合盐的升温与降温DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of the heating and cooling of the mixed salt

2 试验结果与讨论

2.1 不同 Mo 含量 Ni-Cr-Mo_x-B 耐蚀合金的显微组织

图4为5组不同Mo含量的Ni-Cr-Mo-B耐蚀合金的XRD衍射图谱。由图中可以看出, 5组合金均主要由 γ -Ni和 M_5B_3 硼化物组成(其中M代表金属元素Cr、Mo等), 说明Mo含量增加并未明显改善合金的物相组成。进一步对 M_5B_3 硼化物相的衍射峰放大观察, 可以发现 M_5B_3 的主峰随合金中Mo含量的增加逐渐向左偏移。由于Mo和Cr元素具有相似的晶体结构(体心立方结构), 因此Mo元素极易固溶于 Cr_5B_3 中形成

(Cr, Mo)₅B₃, Mo元素在 Cr_5B_3 中的最大溶解度可达27%^[19]。然而, Mo原子半径大于Cr原子, 其大量固溶会导致 M_5B_3 的晶格膨胀, 引起晶面间距变大, 故 M_5B_3 的衍射峰会呈现向左偏移的现象。

图5为不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的显微组织图像。从图中可以看出, 5组试样均主要由浅灰色的镍基体相、灰色的粗大条状初析硼化物相和层片状共晶组织组成。在初析硼化物表面能观察到明显的裂纹缺陷, 主要由于初析硼化物相具有较高的脆性倾向, 在金相试样打磨过程中容易出现开裂问题。此外, 随着合金中Mo含量的逐渐增加, 初析硼化物相逐渐由粗杆状向细长杆状转变的特征。

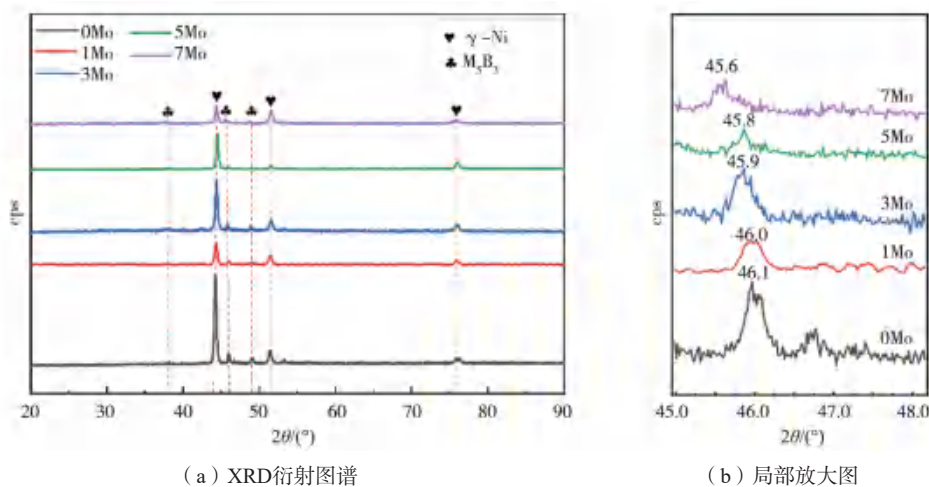


图4 不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金XRD衍射图谱及局部放大图

Fig. 4 XRD patterns and local magnified views of the Ni-Cr-Mo_x-B alloys with different Mo contents

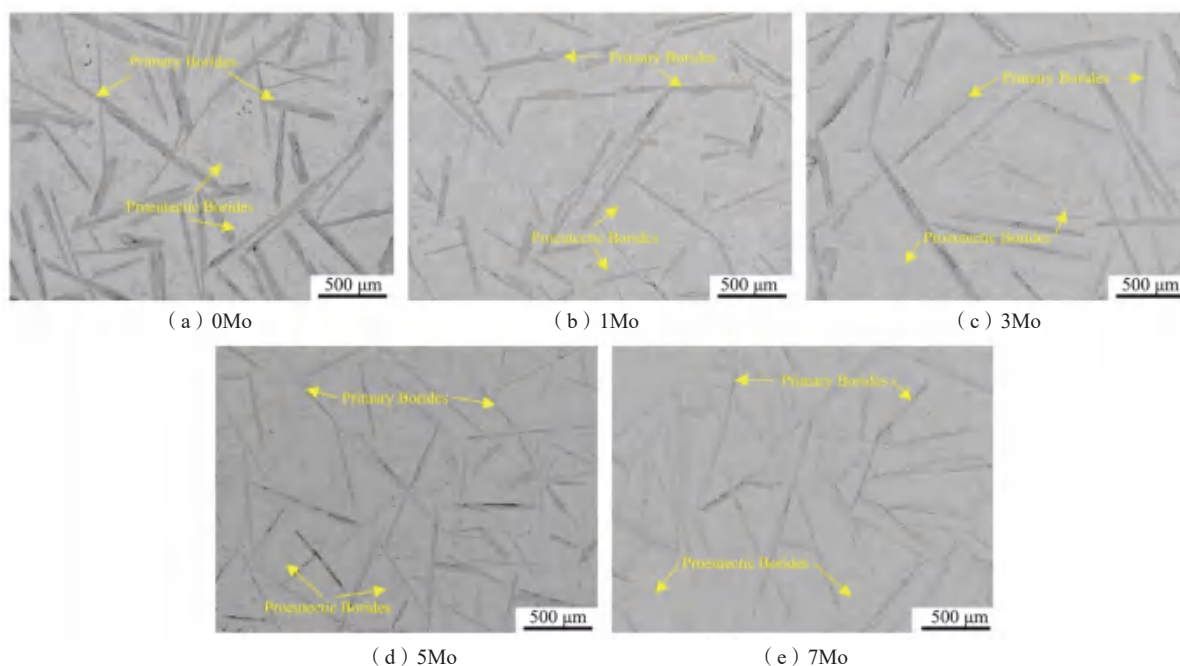


图5 不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金SEM显微组织图像

Fig. 5 SEM micrographs of the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion-resistant alloys with different Mo contents

为了进一步明确Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中不同组织的物相组成,对5组试样在更高倍数下进行了SEM观察,并分析了不同组织区域的元素分布特征,结果如图6所示。在高倍下,可明显观察到Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的组织主要呈现两种颜色。结合EDS点扫描结果(见表3)可知,深灰色区域为Mo、Cr和B元素富集区,而

浅灰色区域主要富集Ni元素,该元素分布特征可在图6(f)中的EDS面扫描图中直观地观察到。初析硼化物为粗大的杆状形态,而共晶硼化物分布于镍基固溶体内,呈现网状和不规则的条状形态。根据能谱分析结果,初析硼化物相和共晶组织中的硼化物相元素组成基本一致。结合前文XRD图谱分析结果,可以推断深

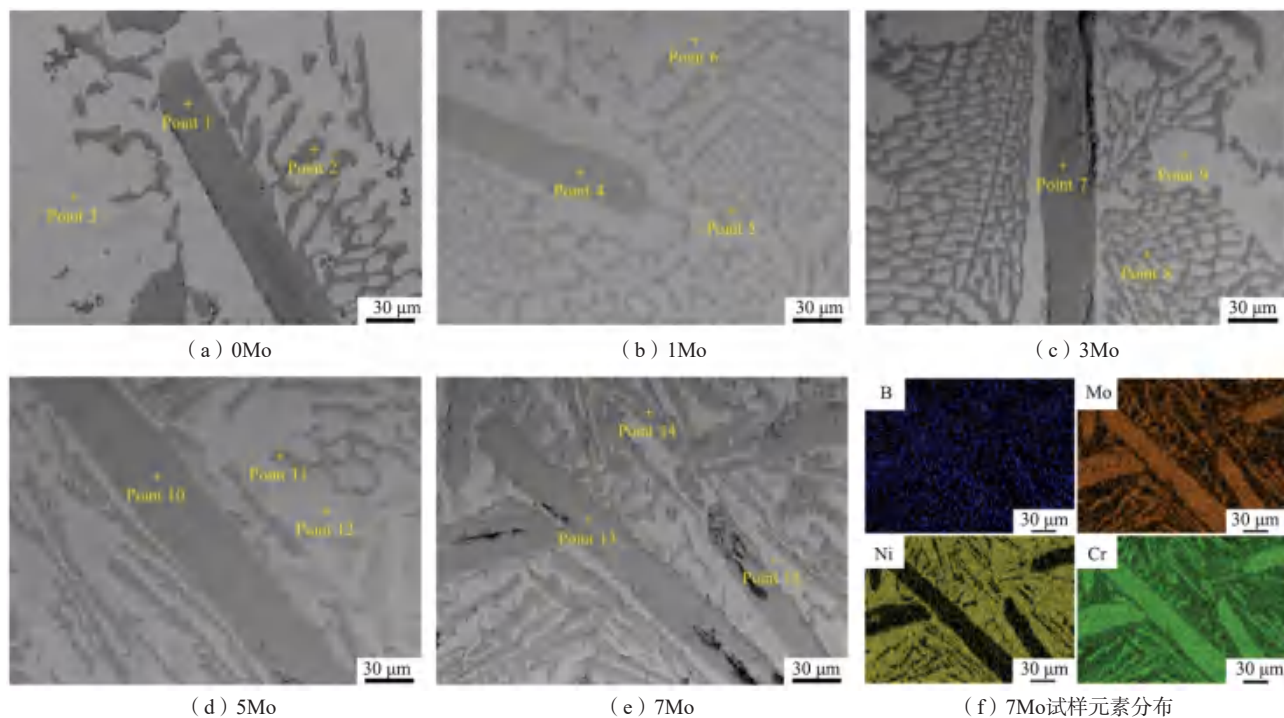


图6 不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的高倍下显微组织图像与7Mo试样EDS元素面扫描

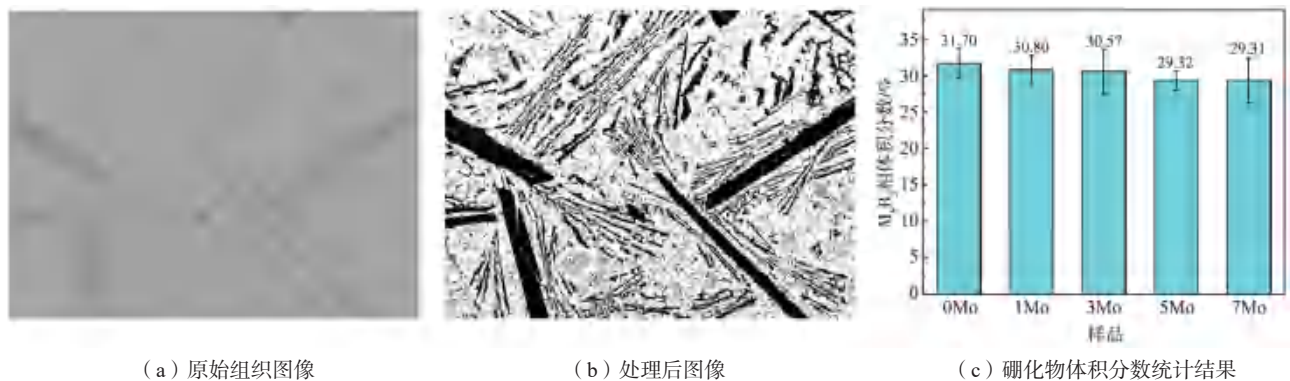
Fig. 6 High-magnification microstructure images of the Ni-Cr-Mo_x-B alloys with different Mo contents and the EDS mapping results of 7Mo sample

表3 Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中不同位置的元素组成检测结果
Tab. 3 Detection results of elemental compositions
at different positions in the Ni-Cr-Mo_x-B
corrosion-resistant alloys $w_B/\%$

位置	B	C	O	Si	Fe	Ni	Cr	Mo
1	13.32	1.86	0.46	0.25	0.45	4.27	79.39	—
2	13.82	2.01	0.09	0.32	0.24	3.02	80.5	—
3	—	2.38	0.52	1.06	1.77	77.95	16.32	—
4	14.44	2.11	0.13	0.13	0.04	2.48	79.07	1.60
5	15.49	2.03	0.15	0.20	0.18	3.72	76.25	1.98
6	—	2.80	0.15	2.81	2.00	71.20	20.51	0.53
7	10.53	2.10	0.32	0.06	0.51	2.80	76.98	6.70
8	11.31	2.56	0.21	0.30	0.83	12.63	64.78	7.38
9	—	2.88	0.24	2.60	2.26	71.56	19.48	0.98
10	12.50	1.81	0.15	0.10	0.44	3.48	67.51	14.01
11	11.95	2.54	0.30	0.04	0.61	5.70	64.32	14.54
12	—	2.66	0.19	3.69	2.01	72.80	16.97	1.68
13	14.06	1.98	0.17	0.05	0.60	3.13	61.51	18.50
14	12.15	2.60	0.27	0.23	0.61	5.81	61.56	16.77
15	—	2.72	0.24	2.99	2.26	73.71	16.09	1.99

灰色相为M₅B₃硼化物,而浅灰色相为 γ -Ni固溶体。另一方面,随着合金中Mo含量增加,除初析的粗大M₅B₃硼化物外,共晶组织中的硼化物形态呈现由网状向条块状转变特征。对比表3中元素检测结果可见,M₅B₃硼化物中Mo元素浓度随合金中Mo含量的增加而逐渐升高,因此可推断Mo含量升高是导致Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中M₅B₃硼化物形态改变的关键因素^[20]。另一方面,随着合金中Mo含量增加, γ -Ni固溶体中Mo浓度略微升高,而M₅B₃硼化物中Mo浓度可提高至16.77%以上,这也解释了XRD图谱中M₅B₃衍射峰的向左偏移。

相比于镍基固溶体,M₅B₃硼化物具有更高的硬度,其体积分数会对合金的耐磨性能产生重要的影响^[21]。通过Photoshop软件对Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的显微组织图像进行处理和组织标定,如图7(a)和(b)所示,利用Image J软件统计了合金中硼化物的面积占比,以代表合金中硼化物的体积分数。由图7(c)可以看出,5组Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中M₅B₃相体积分数均在30%左右,随Mo含量增加,硼化物体积分数变化不

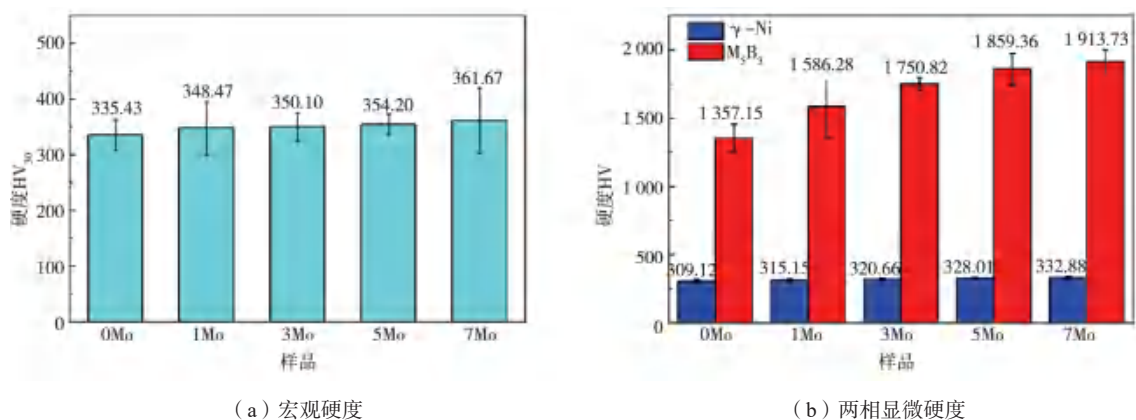
图7 Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中硼化物体积分数统计结果Fig. 7 Statistical results of M_5B_3 volume fractions in the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion-resistant alloys

大。由于5组Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中B元素的含量基本相同，而B元素在Ni中的固溶度较低，主要用于形成硼化物，所以合金中Mo含量增加不会对硼化物体积分数产生明显影响。

2.2 不同 Mo 含量 Ni-Cr-Mo_x-B 耐蚀合金宏 / 微观硬度

合金的硬度是影响其耐磨性能的关键^[22]，本研究测试了不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的宏观硬度与不同物相的显微硬度，结果如图8所示。由图8(a)可以看出，Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金的维氏硬度介于HV335.43~361.67之间，随着合金中Mo含量的增加，合金的平均硬度呈现缓慢升高趋势，但整体变化不大，这主要源于硼化物硬质相体积分数变化较小。图8(b)为Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金中镍基固溶体和初析M₅B₃相的显微维氏硬度测试结果。随着合金中Mo含量

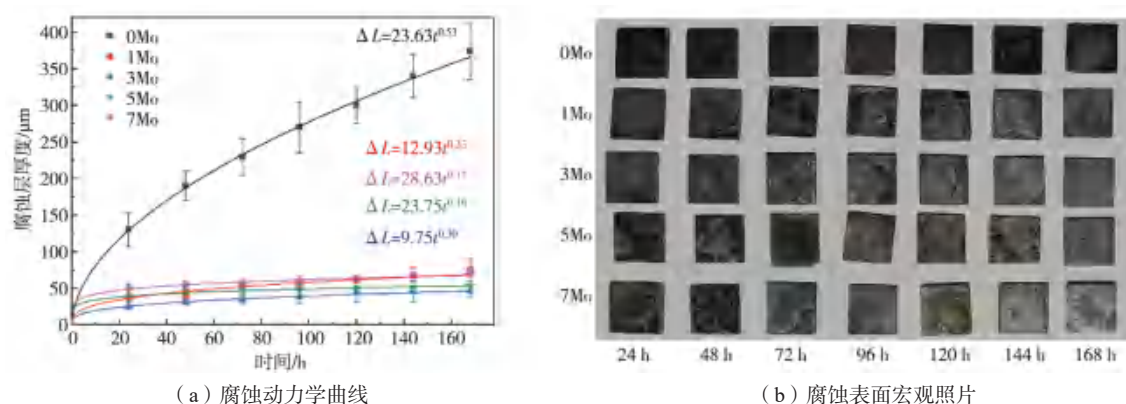
增加， γ -Ni固溶体和M₅B₃相的显微硬度均呈现逐渐升高变化趋势。其中，7Mo合金中M₅B₃硼化物的显微硬度达到HV1 913.73，比0Mo合金中硼化物硬度提高约41%。基于前文中EDS检测结果可知，合金中Mo含量增加会导致M₅B₃相中Mo含量显著提高，而 γ -Ni固溶体中Mo含量略微提高。Mo元素固溶于 γ -Ni固溶体中会引起晶格畸变，产生固溶强化效应，有利于提高其硬度^[23]。Jian等人^[24]研究发现，Mo元素进入Fe₂B金属硼化物后，有利于增强硼化物中的化学键结合强度，从而同时提升硼化物的硬度与韧性。在本研究中，M₅B₃相中Mo浓度显著提高同样可能引起金属原子与B原子间的共价键增强，从而实现硼化物硬度的提高。由此可见，随着Ni-Cr-Mo_x-B合金中Mo元素增加， γ -Ni固溶体和M₅B₃相中固溶Mo量相应升高，因固溶强化作用使得两相的硬度相应提高。

图8 不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金宏观硬度与两相显微硬度Fig. 8 Macro hardness and microhardness values of different phases in the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion-resistant alloys with different Mo contents

2.3 不同 Mo 含量 Ni-Cr-Mo_x-B 合金抗高温熔盐腐蚀性能

通过制备不同腐蚀时间后的截面观察试样，并统计试样表面腐蚀层厚度，获得了168 h内的高温熔盐腐

蚀动力学曲线，如图9(a)所示。从图中可以看出，随腐蚀时间增加，5组Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金表面腐蚀层厚度均呈现抛物线增加规律，在腐蚀前期腐蚀层厚度增加较快，而在后期增速明显放缓，说明在腐蚀过程

图9 Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金高温熔盐腐蚀动力学曲线与试样宏观腐蚀形貌照片Fig. 9 High-temperature molten salt corrosion kinetics curves of the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion-resistant alloys and the photos of macroscopic corrosion morphologies

中合金表面形成了有效的抗腐蚀产物膜。相比之下, Mo元素添加后, Ni-Cr-Mo_x-B合金表面腐蚀层厚度明显减小, 说明Mo元素添加可有效降低合金的高温熔盐腐蚀速率。随着合金中Mo含量增加, 经168 h高温腐蚀后试样表面腐蚀层厚度先降低后升高, 说明其抗腐蚀性能先升高后降低。3Mo试样的腐蚀层厚度最小, 仅为46.57 μm, 较0Mo试样(374.06 μm)降低约87.54%。通过对试样表面腐蚀层厚度结果进行非线性拟合, 可以获得腐蚀层厚度随腐蚀时间变化的指数变化关系, 所有合金腐蚀层厚度变化拟合曲线的时间指数均在0.17~0.53之间, 说明随着腐蚀的进行腐蚀层厚度的增长速率逐渐降低。从该现象可以推断在腐蚀过程中合金表面形成了良好的保护性膜层, 可抑制腐蚀反应的进行。

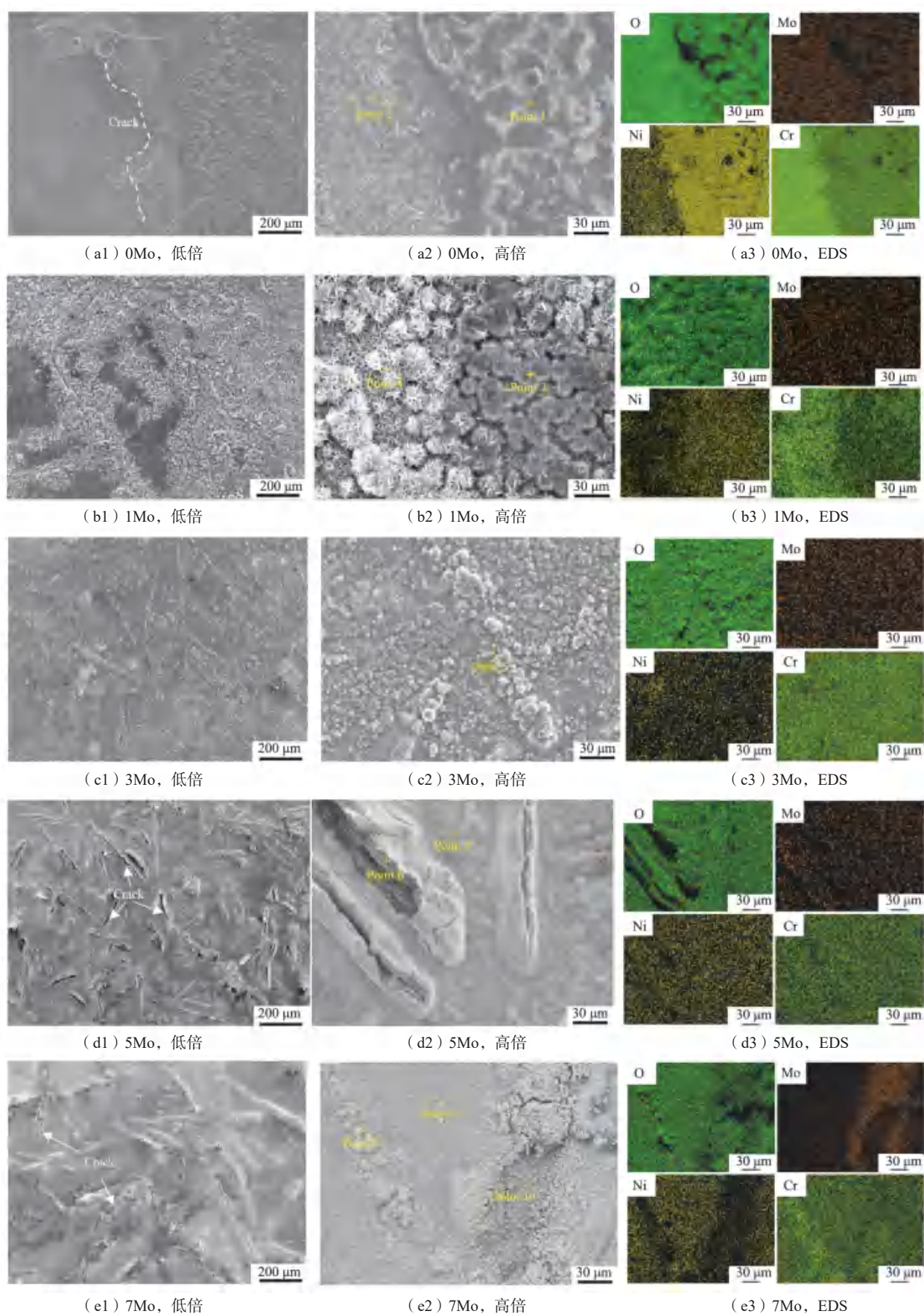
图9(b)为在650 °C高温熔盐环境下腐蚀不同时间后Ni-Cr-Mo_x-B合金试样表面的宏观形貌照片。从图中可以看出, 所有合金试样腐蚀表面均明显覆盖黑色和灰白色腐蚀产物, 随着腐蚀时间的增加, 黑色腐蚀产物减少而灰白色腐蚀产物增多。相比于黑色腐蚀产

物, 灰白色腐蚀产物更加完整和致密。0Mo合金表面以黑色腐蚀产物为主, 随着时间的增加表面腐蚀产物出现开裂和剥落现象, 说明其高温腐蚀程度不断加剧。而添加Mo元素后的合金在腐蚀后期表面灰白色腐蚀产物明显较多, 且腐蚀产物层较为完整, 说明Mo元素的添加有利于获得完整且致密的腐蚀产物层, 从而降低合金的高温熔盐腐蚀速率。相比之下, 经168 h高温熔盐腐蚀后, 3Mo试样的表面腐蚀产物层最为致密和完整, 这与其最优的抗高温腐蚀性能结果一致。

为了解释Mo含量对Ni-Cr-Mo_x-B合金抗高温熔盐腐蚀的影响机理, 分别观察了腐蚀24 h和168 h后的表面形貌特征, 如图10和图11所示。图10为不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B合金在高温腐蚀24 h后的表面形貌与腐蚀产物元素组成分析结果。从图中可以看出, 5组试样表面均覆盖有明显的腐蚀产物, 根据表4中的能谱分析, 腐蚀产物主要为金属氧化物, 同时残留少量盐的元素, S和Cl元素含量较低。0Mo试样腐蚀表面出现明显的开裂和剥落现象, 结合高倍形貌观察和EDS分析可见, 剥落区域明显贫Cr富Ni, 主要由Ni、Cr和O元素组成(如表

表4 腐蚀24 h后Ni-Cr-Mo_x-B合金表面EDS元素分析
Tab. 4 EDS elemental analyses of the Ni-Cr-Mo_x-B alloy surfaces after 24 h of corrosion

测试点	O	Na	Si	S	Cl	K	Cr	Fe	Ni	Mo
1	30.03	0.14	2.71	0.10	—	0.84	24.62	0.30	41.26	—
2	36.86	0.14	0.83	0.09	—	0.40	53.10	0.81	7.77	—
3	21.48	39.55	0.97	—	0.02	0.20	12.68	0.58	24.28	0.24
4	37.87	0.23	1.23	0.26	0.03	0.46	50.31	0.63	8.94	0.04
5	40.76	0.78	1.95	—	—	0.81	50.04	1.26	3.77	0.63
6	3.19	0.04	0.20	—	0.01	0.78	69.68	1.19	24.29	0.62
7	41.79	0.12	0.87	0.16	0.04	0.13	30.87	1.00	25.02	—
8	29.28	0.19	2.64	—	—	1.08	57.34	1.71	5.12	2.64
9	37.50	0.31	1.04	—	0.06	0.18	32.37	0.68	27.21	0.65
10	48.14	0.42	0.33	0.85	0.23	1.53	21.76	0.33	12.86	13.55

图10 不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金腐蚀24 h后的表面形貌特征Fig. 10 Surface morphological characteristics of the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion resistant alloys with different Mo contents after 24 h of corrosion

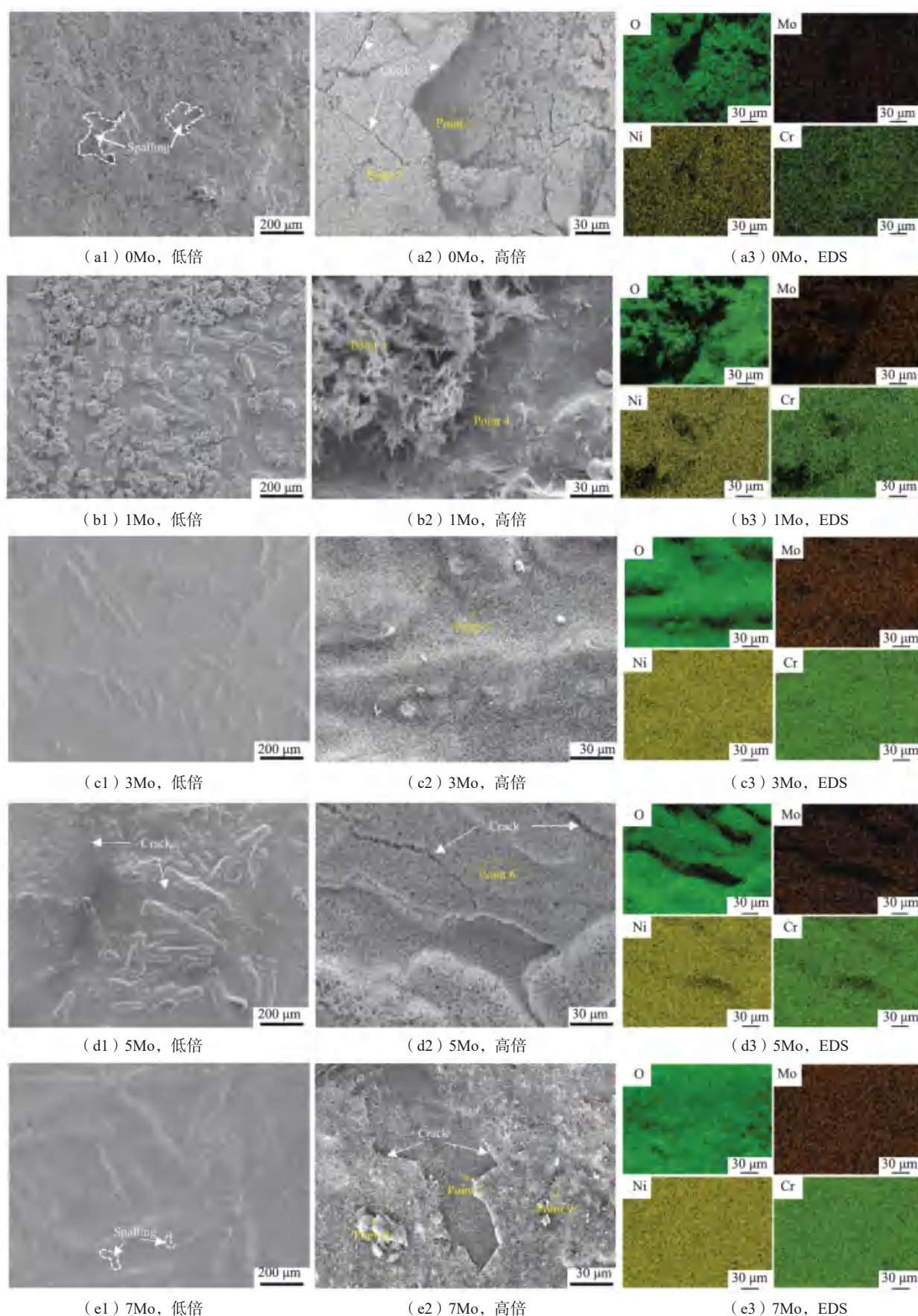


图11 不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金腐蚀168 h后的表面形貌特征

Fig. 11 Surface morphological characteristics of the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion resistant alloys with different Mo contents after 168 h of corrosion

4中点1分析结果),可推断该处以Ni的氧化物为主,如图10(a1)-(a3)所示。相比之下,未剥落区(点2处)为明显的富Cr特征,EDS分析结果表明其主要为Cr的氧化物。同样的,在1Mo试样表面也可观察到部分剥落现象,但这些区域明显少于0Mo试样,大部分区域为细小致密的富Cr氧化物。相比于Ni的氧化物,Cr₂O₃腐蚀产物更加致密,可有效阻挡腐蚀介质,提高合金的耐蚀性^[25]。在腐蚀表面上生成完整且致密的Cr₂O₃腐蚀产物膜有利于提高合金的抗腐蚀性能,因此1Mo试样相比于0Mo试样具有更好的抗高温腐蚀性能,与前文结果一致。当Mo含量超过3%,Ni-Cr-Mo_x-B合金高温腐蚀表面Cr元素分布较为均匀,说明形成了较为完整的Cr₂O₃保护膜。在3Mo试样腐蚀表面上,腐蚀产物层最为平整和致密,如图10(c1)和(c2)所示,可发挥最好的腐蚀抑制作用。然而,当Mo含量超高5%时,在硼化物相分布区域可观察到明显的开裂现象,结合能谱结果,开裂区域氧化膜发生明显破坏,从而降低了其对合金本体的保护作用,从而对合金的抗腐蚀性能产生负面作用。Cao等^[26]研究发现,过高的Cr、Mo元素会引起Mo-Fe-Cr-B金属陶瓷高温氧化层发生鼓包和破裂现象,主要源于氧化物层内的应力失衡,这与本研究中高Mo硼化物表面腐蚀产物层凸起现象一致。相比之下,3Mo试样表面的腐蚀产物层最为平整且致密,未观察到明显的裂纹缺陷,该致密腐蚀产物层可有效抑制高温熔盐对合金的腐蚀作用。由此可见,在腐蚀初期,含Mo试样表面更易形成富Cr氧化物膜,而高Mo含量合金(Mo≥5%)中硼化物处腐蚀产物层具有较高的开裂倾向,导致腐蚀产物膜完整性的破坏而降低合金抗腐蚀性能。

图11为经高温熔盐腐蚀168 h后不同Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B合金表面腐蚀形貌特征。与24 h相比,在腐蚀168 h后,合金试样表面的腐蚀现象更加明显,腐蚀产物层厚度显著提高。由图11(a1)-(a3)可见,0Mo试样腐蚀表面较为粗糙,覆盖了大量的多孔的腐蚀产物,且出现了明显的开裂剥落现象。与腐蚀24 h后情况相比,168 h后腐蚀产物层中Cr元素分布更加均匀,说明腐蚀层具有更好的保护性作用,这也解释了随着腐蚀时间增长腐蚀速率相应下降的原因。随着合金中Mo含量的增加,1Mo合金表面腐蚀产物层变得平整,但出现明显的分层现象,其上层分布着许多团簇状腐蚀产物,下层由致密的腐蚀产物组成。基于能谱分析结果可知,上层的团簇状腐蚀产物与下层致密腐蚀产物元素组成基本相同,均主要由O、Ni和Cr元素组成,可推断其为Ni、Cr的金属氧化物和NiCr₂O₄化合物^[27]。当合金中Mo含量为3%时,Ni-Cr-Mo_x-B合金表面腐蚀

产物层平整且致密,虽然在硼化物分布区域有凸起现象,但未发生腐蚀产物层的破裂,因此腐蚀产物层对合金基体起到较好的保护作用。随着合金中Mo含量的进一步增加,5Mo和7Mo合金表面腐蚀产物层出现开裂和部分剥落现象,而开裂和剥落区域会成为腐蚀介质扩散的通道,加快合金的腐蚀速率。根据腐蚀表面能谱分析结果,所有合金表面的腐蚀产物均主要由Ni、Cr和O元素组成,S和Cl元素含量较低,而基本未检测到Mo元素,说明Mo元素并非直接生成腐蚀产物膜。Li等^[28]通过Thermo-Calc软件计算了Ni-Cr-Mo-O体系在高温下氧化物随O分压和Mo含量的变化,发现Ni-Cr-Mo合金在高温下的氧化物组成与Mo含量(0~20%)几乎无关,只在腐蚀产物层的最外层出现少量的Mo氧化物(<5%),证明了含Mo镍基合金的抗高温腐蚀性能与Mo的氧化物形成无关。基于此,本研究中Mo元素添加对Ni-Cr-Mo_x-B合金抗高温熔盐腐蚀性能的提升主要源于其对表面Ni、Cr氧化物膜的完整和致密性促进作用。

为了进一步明确Ni-Cr-Mo_x-B合金高温熔盐腐蚀产物组成,对腐蚀168 h后合金腐蚀表面进行XRD检测,结果如图12所示。5组试样的高温熔盐腐蚀产物均主要由NiO、Cr₂O₃和NiCr₂O₄组成,这与前文腐蚀表面能谱分析结果一致,说明在高温熔盐腐蚀过程中氧化腐蚀为主导作用。此外,在腐蚀产物中检测到一定量的CrCl₂和Cr₂S₃,说明熔盐中的S和Cl元素会参与高温腐蚀反应的进行。随着合金中Mo含量的增加,Ni-Cr-Mo_x-B合金表面腐蚀产物中出现NiMoO₄,钼酸盐有利于促进高温腐蚀产物层的致密化。当合金中Mo含量达到5%和7%时,其腐蚀表面检测到MoCl₄物相衍射峰,MoCl₄为低熔点相(其熔点和沸点分别为317℃和407℃),在650℃高温下易挥发而导致高Mo合金抗腐蚀性能

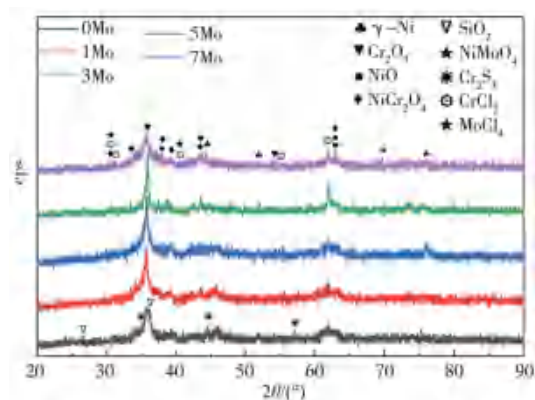


图12 不同Mo含量Ni-Cr-Mo_x-B耐蚀合金腐蚀168 h后的表面XRD图谱

Fig. 12 Surface XRD patterns of the Ni-Cr-Mo_x-B corrosion resistant alloys with different Mo contents after 168 h of corrosion

下降。

Ni-Cr-Mo_x-B合金在高温熔盐环境下主要发生氧化反应、硫化反应和氯活性氧化反应，在腐蚀初期主要发生氧化反应和电化学机制反应，腐蚀中期发生SO₂⁴⁻的碱性助熔和Cl⁻与氧化膜的溶解反应，腐蚀末期发生硫化反应和氯活性氧化加速反应^[27, 29]。当合金中不含Mo元素时，表面腐蚀产物层主要由NiO、Cr₂O₃和NiCr₂O₄混合物组成，同时会产生金属硫化物和氯化物，其PBR（Pilling-Bedworth Ratio）值大易导致腐蚀产物层的开裂，因此腐蚀产物膜对合金基体的保护作用较弱。随着合金中Mo含量的增加，Mo元素易与O反应生成MoO₃，而酸性的MoO₃和碱性硫酸盐中的O²⁻反应可降低熔盐中的O含量，同时促使熔盐/腐蚀产物层的界面区域变成酸性环境，减缓腐蚀中期SO₂⁴⁻的碱性溶解作用^[30]，从而降低熔盐对腐蚀产物层的破坏作用。因此，Mo元素添加有利于提高Ni-Cr-Mo_x-B合金的抗高温熔盐腐蚀性能。然而，随着合金中Mo含量的增加，Ni-Cr-Mo_x-B合金表面腐蚀产物层的开裂倾向增大，大幅度降低了合金的抗高温腐蚀性能。此外，在腐蚀产物与合金界面处富Mo硼化物容易与Cl⁻反应生成挥发性的MoCl₄腐蚀产物^[31]，导致高Mo含量的Ni-Cr-Mo_x-B合金表面硼化物附近腐蚀产物层发生明显的开裂和剥落，因此合金抗腐蚀性能下降。

参考文献：

- [1] Yi Q, Zhao Y, Huang Y, et al. Life cycle energy-economic-CO₂ emissions evaluation of biomass/coal, with and without CO₂ capture and storage, in a pulverized fuel combustion power plant in the United Kingdom [J]. Applied Energy, 2018, 225: 258–272.
- [2] 常伟, 徐贤, 魏然, 等. 煤电机组深度调峰对锅炉受热面管的影响 [J]. 电力科技与环保, 2022, 38 (6): 458–466.
- [3] 常世彦, 卓建坤, 孟朔, 等. 中国清洁煤技术: 现状和未来前景 [J]. 工程 (英文), 2016, 2 (4): 447–459.
- [4] Maj I, Kalisz S, Szymajda A, et al. The influence of cow dung and mixed straw ashes on steel corrosion [J]. Renewable Energy, 2021, 177: 1198–1211.
- [5] 蒋旭光, 刘晓博. 垃圾焚烧锅炉关键受热面腐蚀研究进展及方向思考 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40: 205–214.
- [6] 曲作鹏, 钟日钢, 王磊, 等. 垃圾焚烧发电锅炉高温腐蚀防护技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2021, 50 (15): 6–11.
- [7] 杨宇曦. 垃圾焚烧发电锅炉管道涂层防护性能退化机理研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2024.
- [8] 郑浩. 高速激光熔覆镍基合金涂层抗烟气/熔盐耦合腐蚀与冲刷行为研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2024.
- [9] 戴万祥. 镍基自熔性合金涂层材料及其耐蚀性能研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2019.
- [10] Chen J, Dong Y, Wan L, et al. Effect of induction remelting on the microstructure and properties of in situ TiN-

3 结论

(1) 结合热力学计算，设计并制备了不同Mo含量（0~7%）的Ni-Cr-Mo_x-B低熔点耐蚀合金，合金主要由γ-Ni固溶体和初析M₅B₃和共晶M₅B₃硼化物相组成；随着Mo含量增加，M₅B₃硼化物体积分数基本不变，初析M₅B₃硼化物逐渐变细，共晶硼化物由网状向条块状转变。

(2) 随着合金中Mo含量增加，γ-Ni固溶体和M₅B₃硼化物的显微硬度逐渐升高，主要源于Mo元素的固溶强化作用；Ni-Cr-Mo_x-B合金的宏观硬度呈缓慢升高趋势，但提高幅度较小，主要因为不同试样中硼化物硬质相的体积分数基本不变。

(3) 随着Mo含量增加，Ni-Cr-Mo_x-B合金的抗高温熔盐腐蚀性能先升高后降低，3Mo试样表现出最优的抗腐蚀性能，其腐蚀层厚度较0Mo试样降低约87.54%。合金在高温熔盐环境下主要发生氧化反应、硫化反应和氯活性氧化反应，Mo元素添加可有效抑制熔盐对富Cr腐蚀膜的破坏作用，从而提升抗腐蚀性能；过量的Mo添加（≥5%）会引起硼化物附近腐蚀产物开裂倾向大和MoCl₄腐蚀产物挥发，致使表面腐蚀膜出现开裂和剥落现象。

reinforced NiCrBSi composite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 340: 159–166.

- [11] Liu X, Hu K, Zhang SJ, et al. Study of KCl-induced hot corrosion behavior of high velocity oxy-fuel sprayed NiCrAlY and NiCrBSi coatings deposited on 12CrMoV boiler steel at 700 °C [J]. Corrosion Science, 2022, 203: 110351.
- [12] 张凯宏. 锅炉管道超音速火焰喷涂涂层性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [13] 肖雅彬. 火焰喷焊自熔性合金涂层及其摩擦学性能调控研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2024.
- [14] 李思勇. Cr、Mo含量对镍基自熔性合金组织与抗高温熔盐腐蚀性能的影响 [D]. 西安: 西安交通大学, 2025.
- [15] Xiao P, Gao Y, Yang C, et al. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of Mg matrix composites reinforced with in situ nanosized TiB₂ particles [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 710: 251–259.
- [16] Huang Z, Xing J, Gao Y, et al. Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2008, 37: 1221–1226.
- [17] Shetty D K, Wright I G, Mincer P N, et al. Indentation fracture of WC-Co cermets [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 1873–1882.
- [18] Abu-Warda N, López A J, Pedraza F, et al. Fireside corrosion on T24 steel pipes and HVOF NiCr coatings exposed to different

- salt mixtures [J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108747.
- [19] Tojo M, Tokunaga T, Ohtani H, et al. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the Cr-Mo-B ternary system [J]. Calphad, 2010, 34: 263–270.
- [20] Jian Y, Peng W, Ning H, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Fe-Cr-B alloys with varying Mo additions [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 1–12.
- [21] Haribabu S, Paul C P, Srihari V, et al. Microstructural constituents in compositionally graded NiCrFeSiBC hardfacing alloy/316L SS additive manufactured deposits [J]. Welding International, 2024, 39: 175–181.
- [22] Jian Y, Huang Z, Xing J, et al. Investigation on two-body abrasive wear behavior and mechanism of Fe-3.0wt% B cast alloy with different chromium content [J]. Wear, 2016, 362–363: 68–77.
- [23] Chen J L, Li J, Song R, et al. Effect of the scanning speed on microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding NiCrBSi composite coatings [J]. Optics & Laser Technology, 2015, 72: 86–99.
- [24] Jian Y, Huang Z, Xing J, et al. Effect of molybdenum addition on mechanical properties of oriented bulk Fe₂B crystal [J]. Journal of Materials Research, 2017, 32: 1718–1726.
- [25] Gu C, Hu J H, Song J B, et al. Effects of Ta content on microstructure and oxidation behavior of AlCoCrFeNiYTax high entropy alloy [J]. Rare Metals, 2024, 43: 4462–4475.
- [26] Cao Z, Jian Y, Yao X, et al. Dual effects of Cr doping on the high-temperature oxidation behavior of Mo₂FeB₂-based cermets [J]. Corrosion Science, 2022, 204: 110358.
- [27] 李思勇, 刘毅, 何佳颖, 等. 激光定向能量沉积高Cr低熔点镍基合金显微组织及抗高温熔盐腐蚀性性能 [J]. 粉末冶金技术, 2025, 43: 453–464.
- [28] Li H, Liu H, Bai M, et al. Insight into the corrosion resistance of Mo-added NiCrBSi coating in simulated waste incineration environment [J]. Corrosion Science, 2023, 216: 111085.
- [29] Okonkwo B O, Kim C, An T, et al. Corrosion behaviour of Al-containing alloys in Cl-based molten salt environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, 599: 155207.
- [30] 伯格. 金属高温氧化导论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [31] Zhang S, Li H, Jiang Z, et al. Chloride- and sulphate-induced hot corrosion mechanism of super austenitic stainless steel S31254 under dry gas environment [J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108295.