

文章编号: 1673-5196(2015)02-0007-05

# 几种石墨在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀行为

徐仰涛<sup>1,2</sup>, 王万平<sup>1</sup>, 夏天东<sup>2</sup>, 贾宝玲<sup>2</sup>, 吕国彪<sup>1</sup>

(1. 方大炭素新材料科技股份有限公司, 甘肃 兰州 730084; 2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** Solar Salt 是太阳能光热发电的最佳传热介质, 石墨材料具有良好的导热性和化学稳定性. 为研究 4 种不同成型工艺制备的石墨材料在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀行为, 将已加工的石墨试样浸入装有熔盐的坩埚中并置于马弗炉中进行热腐蚀试验, 每隔 4 h 取出试样并称直至试样完全破坏. 通过 XRD、SEM 和 OP 等方法研究热腐蚀试样的形貌和相组成. 研究发现: 4 种石墨材料耐熔融 Solar Salt 腐蚀性能强弱的顺序为细结构石墨、等静压石墨、9<sup>#</sup> 石墨和冷压石墨. 石墨材料的石墨化度越大, 其耐熔融 Solar Salt 热腐蚀能力就越强. 几种石墨在熔融盐中的破坏主要是物理反应所致, 碳元素并没有与熔盐发生化学反应形成新的物相.

**关键词:** 石墨材料; 熔融 Solar Salt; 热腐蚀; 石墨化度

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A

## Hot-corrosion behavior of several kinds of graphite in molten solar salt

XU Yang-tao<sup>1,2</sup>, WANG Wan-ping<sup>1</sup>, XIA Tian-dong<sup>2</sup>, JIA Bao-ling<sup>2</sup>, LV Guo-biao<sup>1</sup>

(1. Fangda Carbon New Material Co., Ltd, Lanzhou 730084, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Solar salt is the best heat transfer medium of solar thermal power system. Graphite material has good thermal conductivity and chemical stability. In order to study hot-corrosion behavior of four graphite materials prepared with different molding process in molten solar salt, the obtained graphite samples are immersed into a crucible with molten solar salt and put in muffle furnace, then taken out and weighted every four hours until the samples are completely damaged. The morphology, microstructure and phase composition of hot-corrosion samples are study with XRD, SEM and OP methods. It is found by the research that the order of hot-corrosion resistance of these four graphite in molten solar salt is as follows: structure graphite, isostatic graphite, 9<sup>#</sup> graphite, and cold pressed graphite. The greater the degree of graphitization was, the stronger the hot-corrosion resistance ability of the graphite in molten salt would be. The damage of graphite in molten salt is mainly caused by physical reaction and the element of carbon does not take part in reaction with molten salt to form a new phase.

**Key words:** graphite material; molten solar salt; hot corrosion; degree of graphitization

目前国外太阳能光热发电站使用的储热介质主要是硝酸盐的二元体系( $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ )和三元体系( $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ ), 2 种体系硝酸熔盐的工作温度为  $290\sim 565\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[1-2]</sup>. 近年来, 学者对太阳能光热发电储热混合硝酸盐的性能及装置进行了较为系统的研究<sup>[3-12]</sup>. 由于 Solar Salt (质量分数 60% 的  $\text{NaNO}_3$  + 质量分数 40% 的  $\text{KNO}_3$ ) 的价格低、腐蚀性小、在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  以下的热稳定性较好, 逐渐成为最有

应用前景的太阳能光热发电储热介质<sup>[13]</sup>. 熔融 Solar Salt 作为储热介质可以使太阳能电站操作温度提高到近  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 储热效率提高 2.5 倍, 从而使蒸汽轮机发电机组的效率提高到 40%<sup>[14]</sup>.

熔融 Solar Salt 具有较高的储热温度和较强的热腐蚀能力, 这就要求储存储热介质的材料也具有好的导热性和化学稳定性. 目前, 混凝土中加入适量提高其导热性能的石墨粉作为储存熔融硝酸盐的材料已经得到了应用, 但其导热性较差仍然是制约其广泛应用的瓶颈. 因此, 具有良好导热性和耐熔融硝酸盐腐蚀的炭素材料有望成为太阳能光热发电储

收稿日期: 2014-03-14

作者简介: 徐仰涛(1978-), 男, 甘肃会宁人, 博士后, 副教授.

存和输运储热介质的材料,尤其是作为该系统中高温储热罐及熔融盐交换、输运的管道材料,其优势将得到充分发挥.

目前,对炭素材料在熔融硝酸盐中的热腐蚀破

坏行为及其机理的研究鲜有报道. 本文对不同原料和成型工艺(表 1)制备的细结构石墨、等静压石墨、9# 石墨和冷压石墨在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀行为进行研究.

表 1 4 种石墨材料的制备原料、成型方法和主要用途

Tab. 1 Raw material preparation, forming processes and application of graphite material

编号	名称	制备原料	成型方式	用途
1	9# 石墨	石油焦、沥青焦为骨料和粉料	经振动成型、焙烧、石墨化等工序而成	试制产品,未投放市场
2	冷压石墨	少灰优质、200 目以下焦粉等原料	经过混压磨粉,冷压成型,再焙烧和石墨化,最后通过高纯处理而成	电子工业中作为发热体、烧结模,机械工业中做代替钢材的模具以及制造硬质合金
3	细结构石墨	200 目以下焦粉和沥青为原料	经过混捏、二次轧制、破碎、筛分、模压、焙烧、浸渍、二次焙烧、二次浸渍、石墨化等一系列复杂工艺制成	耐磨轴承、密封环、连铸用结晶器和半导体加热器
4	等静压石墨	粒度 20 $\mu\text{m}$ 以下的石油焦和沥青焦,粘结剂及少量添加剂	等静压成型工艺生产的各向同性石墨质炭素材料	核电、太阳能光伏发电、电火花加工等领域

### 1 实验方法

实验选用方大炭素新材料科技股份有限公司生产的 9# 石墨、冷压石墨、等静压石墨和细结构石墨. 将 4 种石墨加工成 20 mm×20 mm×20 mm 的试样,并用镍铬丝捆绑后称量. 将配置好的 Solar Salt 混合硝酸盐放入烘箱中在 110 °C 保温 2 h,烘干后取出置于干燥皿中冷却至室温待用.

称取适量 Solar Salt 装入 50 mL 氧化铝坩埚中,连同坩埚一起放入已升至 110 °C 的 KSY-12-16S 型马弗炉内保温 30 min. 将捆绑镍铬丝的试样放入坩埚内进行热腐蚀实验. 每隔 4 h 取出试样淋干冷却后称量(带丝),比较试样热腐蚀重量变化,直至试样完全破坏. 并对试样的形貌和相组成进行研究.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 热腐蚀增重

图 1 为 9# 石墨、冷压石墨、等静压石墨和细结构石墨在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀增重变化. 由图可知,4 种石墨在熔盐中热腐蚀时的增重变化不是持续的. 这主要是由于高温熔融 Solar Salt 分子渗入石墨的微孔内部,在冷却过程中有少量熔盐会结晶滞留在石墨内部,引起石墨重量的增加. 在较高温度的熔盐中,石墨中部分松散的颗粒会脱落分散后悬浮在熔融盐中,致使石墨试样的重量会减少. 但这种试样重量不具有持续变化的趋势,这说明松散的颗粒状石墨在熔盐中的热腐蚀能力随着熔盐温度的升高而减弱.

#### 2.2 破坏时间

根据石墨材料在太阳能光热发电系统中的工作

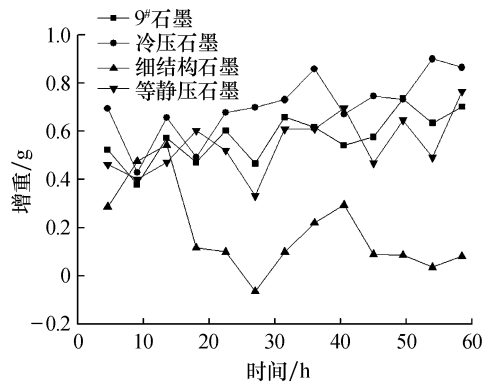


图 1 4 种石墨在 400 °C 熔盐中的热腐蚀增重

Fig. 1 Hot-corrosion weight gain of graphite in molten salt at 400 °C

要求,石墨材料的“破坏”主要是指其外形出现变形、起皮、脱落、开裂等局部或全部变化而不能满足其使用要求的现象. 表 2 为 4 种石墨试样在不同温度熔盐中的耐腐蚀时间. 由表可知,细结构石墨和等静压石墨耐熔融 Solar Salt 的破坏时间要比冷压石墨和 9# 石墨长. 因此,细结构石墨和等静压石墨耐熔融盐的热腐蚀能力就比另外 2 种石墨的耐腐蚀性能好.

表 2 四种石墨在不同温度熔盐中的耐腐蚀时间

Tab. 2 Corrosion resistant time of graphite in molten salt at different temperature h

温度/°C	9# 石墨	冷压石墨	细结构石墨	等静压石墨
350	>52	>52	>52	>52
375	>52	>52	>52	>52
400	>52	24-28	>52	>52
425	16~20	4~8	>24	>24
450	<4	<4	>24	>24
475	—	—	8~12	8~12
500	—	—	<2	<3/4

### 2.3 试样腐蚀前后形貌

图 2~5 为 4 种石墨试样腐蚀前后的宏观形貌. 由图可知, 未腐蚀石墨试样的表面比较光滑、致密性较好. 在熔融盐中热腐蚀后, 试样表面均出现不同程度的起皮、脱落和开裂现象, 并伴有少量白色结晶盐滞留在其表面不平整的部位. 无论熔盐温度高低, 4 种试样热腐蚀破坏的过程基本是一致的, 都是先在

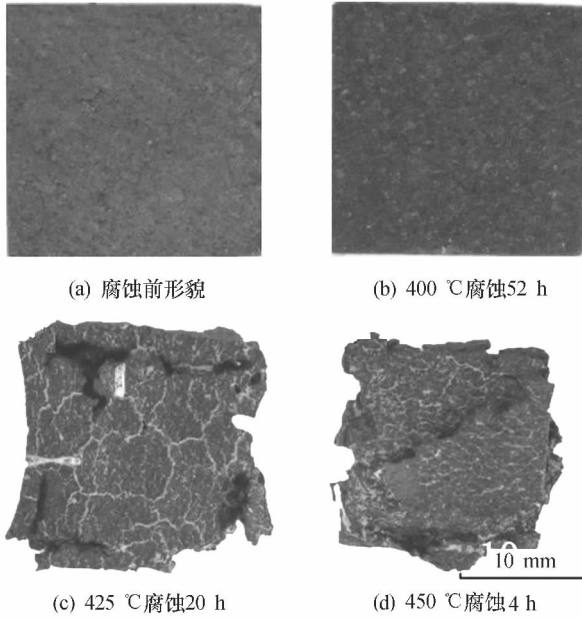


图 2 9# 石墨腐蚀前后宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphology of 9# graphite before and after corrosion

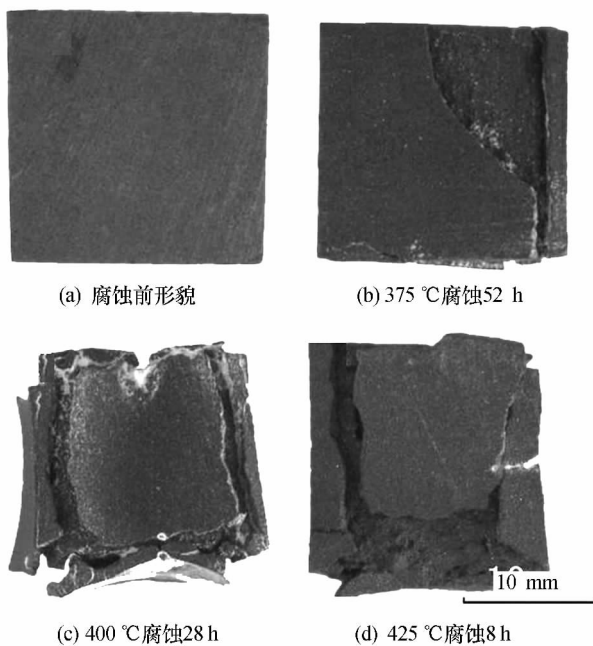


图 3 冷压石墨腐蚀前后宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of cold-pressing graphite before and after corrosion

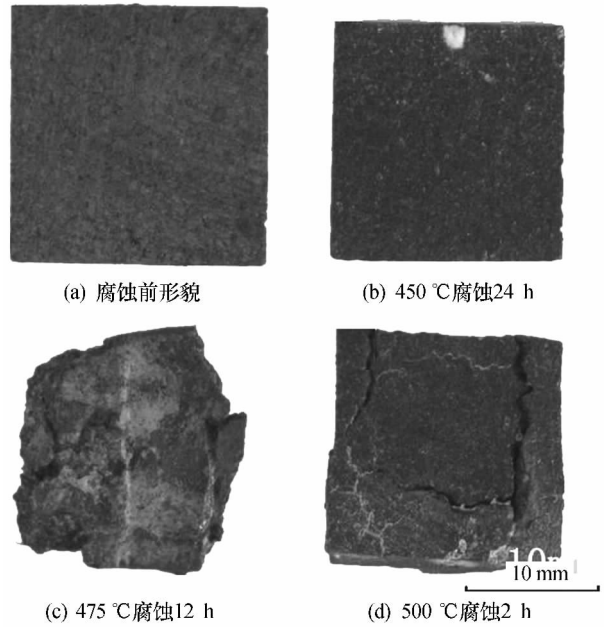


图 4 细结构石墨腐蚀前后宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of fine-structure graphite before and after corrosion

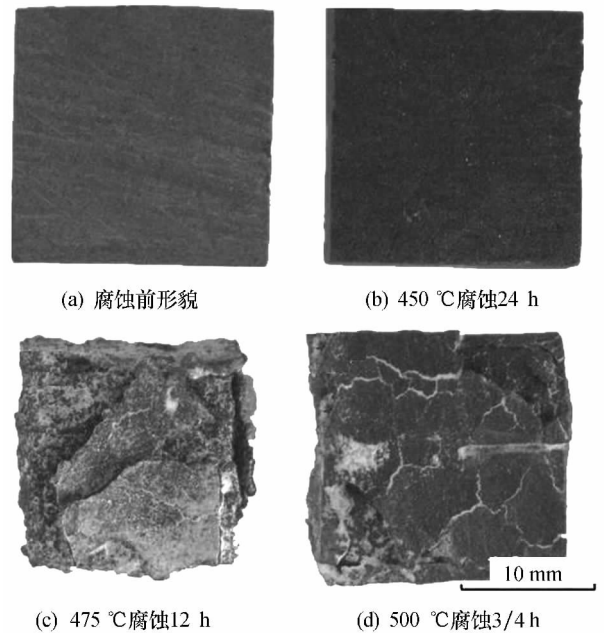


图 5 等静压石墨腐蚀前后宏观形貌

Fig. 5 Macroscopic morphology of isostatic graphite before and after corrosion

距离试样立方体棱边 2~5 mm 处出现细小裂纹, 随后裂纹沿着白色结晶盐滞留区贯穿整个试样表面, 并伴随着出现起皮、剥离和脱落现象, 最后试样完全破坏, 无法满足使用要求.

### 2.4 细结构石墨的热腐蚀破坏机理

图 6 为细结构石墨在 500 °C 熔盐中热腐蚀产物的 XRD 图谱. 由图可知, 石墨在熔融 Solar Salt 中

热腐蚀时,碳元素并没有和熔盐发生化学反应形成新的物相,其主相仍然是 Graphite-C. 通过对熔盐的 XRD 分析发现,凝固硝酸盐中仅有少量六方晶系 Graphite-C 相,其主相仍然是  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaNO}_3$ , 在热腐蚀试样和凝固硝酸盐中均没有新的物相形成. 因此,石墨在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀破坏只是由于硝酸盐与石墨热膨胀系数和分子大小的差异引起石墨热胀冷缩的物理反应结果. 熔融 Solar Salt 分子通过石墨的微孔渗入石墨内部,造成碳团聚颗粒的结合松散、碳层片间结合力下降、石墨的微孔膨胀变形. 在冷却过程中,熔融盐来不及回流而滞留在石墨内部,由于内应力的存在,逐渐引起石墨试样的外形出现起皮、脱落、开裂等变化而发生破坏. 试样热腐蚀后,其衍射峰的  $2\theta$  角发生了明显的变化,这主要是由于熔盐分子渗入石墨晶体内部,引起了石墨晶格常数、晶面间距、晶胞体积等参数发生变化. 根据布拉格衍射公式  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,  $\theta$  值变大则晶面间距  $d$  值变小,即晶格收缩,晶体体积变小;  $\theta$  值变小,则晶面间距  $d$  值变大,晶体体积变大,这种变化进一步说明,高温熔融盐分子渗入石墨微孔内或插入晶面之间,冷却过程中部分熔盐来不及回流而滞留在石墨内部,这一过程引起石墨体积、晶面间距发生变化,进而引起其衍射峰的  $2\theta$  值的变化或移动.

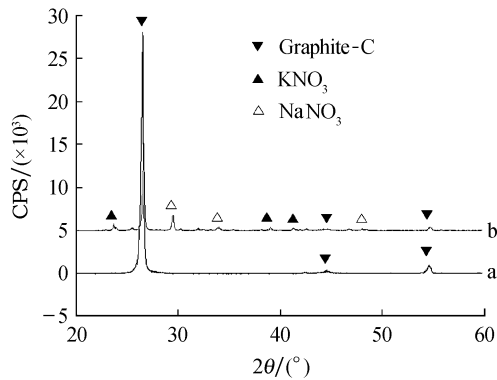
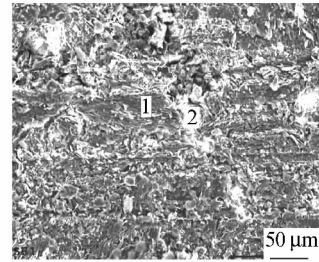


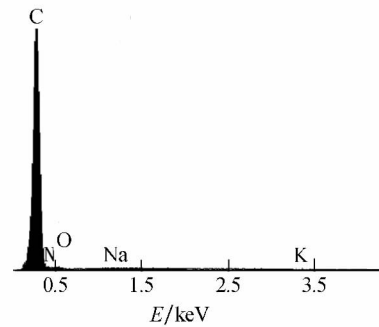
图 6 细结构石墨在 500 °C 熔盐中热腐蚀产物的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD map of corrosion products of fine-structure graphite in molten salt at 500 °C

图 7 为细结构石墨经过 400 °C/52 h、450 °C/24 h、475 °C/12 h、500 °C/2 h 直至试样完全破坏的断面微观形貌和元素分布. 由图分析发现,微观组织中深色组织为主元素碳,白色物质为硝酸盐. 因此,进一步证实细结构石墨在熔融 Solar Salt 中热腐蚀时,熔盐分子并未与石墨中的碳元素发生化学反应. 试样在熔盐中热腐蚀时,熔融盐分子通过毛细管作用渗入石墨材料微孔内,冷却过程中部分熔融盐来不及回流滞留在石墨微孔内,这一过程中石墨微孔

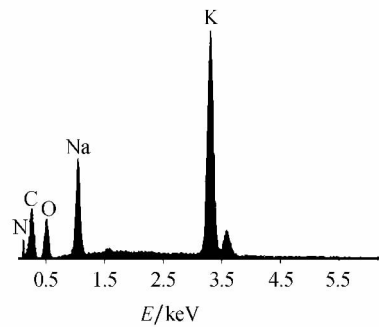
或片层发生热胀冷缩的物理反应而导致试样完全破坏.



(a) 腐蚀后微观形貌



(b) 标定点1能谱分析



(c) 标定点2能谱分析

图 7 细结构石墨试样热腐蚀破坏后的能谱分析

Fig. 7 Spectrum analysis of fine-structure graphite sample after hot-corrosion damage

根据富兰克林推导出的石墨晶格常数与石墨化度的关系式<sup>[15]</sup>,计算出细结构石墨、等静压石墨、9<sup>#</sup>石墨和冷压石墨的石墨化度分别为 85.03%、82.80%、80.70%和 79.92%. 石墨化后,石墨制品的体积密度、抗腐蚀性能和高温冶金性能均得到很大的改善<sup>[16]</sup>. 石墨化度越高,石墨晶体结构越完整,缺陷和活性点越少,其抗熔盐分子侵蚀的性能就越好<sup>[17]</sup>. 熔融 Solar Salt 在高温下呈液态,由于毛细管作用,熔盐分子通过微孔渗入到石墨内部. 熔盐的热膨胀系数比固态盐热膨胀系数高得多,渗入的熔盐分子会导致石墨材料体积增大. 当温度下降至熔盐的结晶点时,熔盐和石墨体积收缩,有少量熔盐还会滞留在石墨微孔内. 石墨试样受热和冷却时温度的

变化会造成其内应力增大,应力的存在会使石墨微孔中已产生的小裂纹急剧扩展,试样逐渐出现起皮、脱落和开裂,最终完全破坏而无法使用要求。

### 3 结论

1) 4 种石墨耐熔融 Solar Salt 热腐蚀能力由强到弱的顺序为:细结构石墨、等静压石墨、9<sup>#</sup> 石墨和冷压石墨。

2) 石墨化度越高,耐熔融 Solar Salt 热腐蚀破坏的时间越长。细结构石墨和等静压石墨有望作为储存储热介质的材料使用在 450 °C 左右的熔融 Solar Salt 中。

3) 石墨试样在熔盐中热腐蚀重量变化不是持续的。其破坏形式主要是物理反应所致,二者并没有发生化学反应形成新的物相。

致谢:本文得到甘肃省博士后择优项目的资助,在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] 沈向阳,彭强,杨建平,等.聚光式太阳能热发电中储热介质的研究现状[J].广东化工,2011,38(8):83-85.
- [2] KIRST W E, NAGLE W M, CASTNER J B. A new heat transfer medium for high temperatures [J]. Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 1940, 36(3): 371-376.
- [3] BRADSHAW R W, MEEKER D E. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems [J]. Solar Energy Materials, 1990, 21(1): 51-60.
- [4] KAMIMOTO M, TANAKA T. Investigation of nitrate salts for solar latent heat storage [J]. Solar Energy, 1980, 24(6): 581-587.
- [5] FERRI R, MAZZEI A C D. Molten salt mixture properties in RELAP5 code for thermodynamic solar applications [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2008, 47(12): 1676-1687.
- [6] KEARNEY D, KELLY B, HERRMANN U, *et al.* Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field [J]. Energy, 2004, 29(5/6): 861-870.
- [7] PENG Q, DING J, WEI X. The preparation and properties of multi-component molten salts [J]. Applied Energy, 2010, 87(9): 2812-2817.
- [8] PENG Qiang, WEI Xiaolan. High temperature thermal stability of molten salts materials [J]. International Journal of Energy Research, 2008, 32(12): 1164-1174.
- [9] 文玉良,丁静.熔融盐横纹管吸热器传递特性与强化机理研究[D].广东:华南理工大学,2010.
- [10] 吴玉庭,朱建坤,张丽娜,等.高温熔盐的制备及实验研究[J].北京工业大学学报,2007,33(1):62-66.
- [11] 陈源,丁静,陆建峰,等.太阳能热化学混合储能装置的储热性能[J].兰州理工大学学报,2013,39(5):50-53.
- [12] 王艳,魏小兰,丁静,等.硝酸熔盐蓄热过程中 NO<sub>x</sub> 的累积排放监测[J].兰州理工大学学报,2013,39(5):54-57.
- [13] 沈向阳,丁静,彭强,等.高温熔盐在太阳能热发电中的应用[J].广东化工,2007,34(11):49-52.
- [14] PACHECO E J. Demonstration of solar generated electricity on demand; the solar two project [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2001, 123(5): 124-127.
- [15] 张福勤,黄启忠,巩前明,等.石墨化度对 C/C 复合材料力学性能的影响[J].中南工业大学学报,2001,32(3):289-293.
- [16] 黄四信,何永康,马历乔,等.等静压石墨的生产工艺、主要用途和国内市场分析[J].炭素技术,2010,29(5):32-37.
- [17] 胡晓军,薛向欣,段培宁,等.石墨化度对自焙炭块性能的影响[J].中国有色金属学报,1998,8(SI):67-72.