

# Ni基高温合金在LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为研究

杜雨昕, 林如山, 林师峰, 张磊, 叶国安\*  
(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 熔盐电解精炼是乏燃料干法后处理的核心工艺单元, 其反应容器需在高温、LiCl-KCl熔盐环境下长期服役, 活泼合金元素Cr的选择性溶解使得钝化 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保护膜难以生成, 结构材料面临严重的腐蚀问题, 严重阻碍了干法后处理技术的工程化应用。Ni基高温合金在高温氯化物熔盐中的热力学性质稳定, 是电解精炼反应容器潜在的候选材料, 然而目前Mo、W等关键合金元素对Ni基高温合金在LiCl-KCl熔盐中的耐腐蚀性能影响暂不明确。采用浸泡腐蚀的方法, 研究了Haynes 230、Inconel 625、GH 3535、Inconel 690和GH 4169五种Ni基高温合金在550℃、氩气气氛下LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为, 采用X射线衍射、扫描电子显微镜及能谱分析对腐蚀产物的组成和形貌进行了分析。研究结果表明, 五种Ni基高温合金在与LiCl-KCl熔盐相互作用的过程中均发生腐蚀失重, 失重情况为Inconel 625>GH 3535>Haynes 230>Inconel 690>GH 4169。其中Inconel 625和GH 4169合金在基体近表层生成了富Mo氧化膜, 导致外层 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 与基体的热相容性变差, 有明显的脱落趋势。相比高Cr含量的Inconel 690合金发生严重的电化学溶解, 低Cr的GH 3535合金外层 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 含量低, 抗氧化能力也明显降低, 使得氧向基体内部渗入。而Haynes 230合金外表面生成了富W的氧化物, 有效地阻挡了 $\text{Cl}^-$ 的侵蚀, 在以上五种Ni基高温合金中具有最好的耐腐蚀性能。

**关键词:** Ni基高温合金; 熔盐电解精炼; LiCl-KCl熔盐; 高温; 腐蚀行为; 钝化膜; 电化学溶解; 内氧化  
**中图分类号:** TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2024)05-0826-08

**引文格式:** 杜雨昕, 林如山, 林师峰, 等. Ni基高温合金在LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(5): 826-833.

DU Yuxin, LIN Rushan, LIN Shifeng, et al. Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloys in LiCl-KCl Molten Salt[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(5): 826-833.

## 0 引言

干法后处理以无机盐为处理介质, 具有较高的辐照稳定性, 是高能耗、高含钚量、强放射性快堆乏燃料后处理的现实技术选择<sup>[1-3]</sup>。熔盐电解精炼是干法后处理技术的核心单元, 其反应容器需要在高温、LiCl-KCl熔盐环境下长期服役, 结构材料面临严峻的腐蚀问题<sup>[4]</sup>。在高温腐蚀领域, 含Cr合金的耐腐蚀性能依赖于表面形成的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化膜, 其致密平整、热力学稳定, 具有保护性<sup>[5-6]</sup>。但在高温氯化物熔盐中, 活泼元素Cr的选择性溶解会使得钝化保护膜难以形成<sup>[7-9]</sup>。

为指导熔盐电解精炼工况下相关结构部件的选材及防腐蚀设计, 研究人员对Fe基、Ni基等合金在

高温、LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为开展了大量研究<sup>[10-13]</sup>。结果普遍表明, 氯化物熔盐中Ni基高温合金具有比Fe基合金更好的耐腐蚀性能。然而, Ni基高温合金的种类繁多, 不同合金在同种熔盐环境中的腐蚀行为存在很大差异。Alkhamis<sup>[14]</sup>等比较了Hastelloy C276和Haynes 230在800℃、熔融 $\text{MgCl}_2$ -KCl和 $\text{NaCl-KCl-ZnCl}_2$ 中的腐蚀性能, 发现高Mo含量的Hastelloy C276合金比高W含量的Haynes 230合金具有更好的耐蚀性。Shankar等<sup>[12]</sup>发现, 在LiCl-KCl熔盐中含有Mo元素的Inconel 625合金相较于不含Mo的Inconel 600和Inconel 690合金的耐腐蚀性能严重减弱。然而, Oryshich<sup>[15]</sup>等证明了Mo和W元素在提高Ni基合金的耐熔盐腐蚀性能的作用。

收稿日期: 2024-06-18

作者简介: 杜雨昕, 硕士研究生, 研究方向为乏燃料干法后处理设备腐蚀。E-mail: xinlerdo@163.com。

通信作者: 叶国安, 博士, 研究员, 研究方向为乏燃料后处理。E-mail: yeguoan640917@163.com。

用上相似的。上述 Ni 基高温合金耐腐蚀性能的差异本质上归因于其内在成分差异,但目前不同研究团队报道的 Ni 基高温合金耐腐蚀性强弱与合金元素含量规律不完全一致,具体的合金在熔融氯化盐中的腐蚀情况差异较大,W、Mo 等合金元素是如何影响 LiCl-KCl 熔盐中结构材料的腐蚀暂未得到统一论。

基于此,本文根据化学成分选取了 Haynes 230、Inconel 625、GH 3535、Inconel 690 和 GH 4169 五种典型的化工设备用 Ni 基高温合金作为研究对象,探索其在高温、LiCl-KCl 熔盐中的腐蚀行为,为乏燃料干法后处理熔盐电解精炼反应容器的选材提供参考。

表 1 五种 Ni 基高温合金的化学成分  
Table 1 Chemical compositions of five Ni-based alloys

| 合金          | 元素含量 $w/\%$ |           |         |      |           |         |            |            |
|-------------|-------------|-----------|---------|------|-----------|---------|------------|------------|
|             | Ni          | Cr        | Mo      | W    | Fe        | Nb      | Si         | Mn         |
| Haynes 230  | 余量          | 22.0      | 1.0     | 14.0 | 3.0       | —       | 0.4        | 0.5        |
| Inconel 625 | 余量          | 20.0      | 8.0     | —    | 4.0       | 3.0—4.0 | 0.3        | 0.3        |
| GH 3535     | 余量          | 7.0       | 16.5    | —    | 5.0       | —       | —          | —          |
| Inconel 690 | 余量          | 27.0—31.0 | —       | —    | 7.0—11.0  | —       | $\leq 0.5$ | $\leq 0.5$ |
| GH 4169     | 余量          | 17.0—21.0 | 2.8—3.3 | —    | 16.0—19.0 | 5.0—5.5 | $\leq 0.4$ | $\leq 0.4$ |

## 1.2 试验及分析方法

试验采用 LiCl-KCl 共晶盐,其中 LiCl(纯度 99.5%)和 KCl(纯度 99.9%)的质量分数分别为 45% 和 55%。将两种原料盐按比例进行配置,充分混合后,经低温烘烤脱水,转移到手套箱中备用。

浸泡腐蚀试验过程如下:在充满氩气保护的手套箱内用直径 1.5 mm 的 Ni-Cr 丝将试样悬挂在石墨坩埚内,加入干燥处理后的 LiCl-KCl 二元混合盐,利用氩弧焊接密封于外层不锈钢坩埚中,将密封好的不锈钢坩埚转移至马弗炉中,在 550 °C 的温度下进行 100 h 的腐蚀试验。浸泡腐蚀试验示意如图 1 所示。为保证试验的准确性,每种合金试样均设两个平行样品。腐蚀试验结束后,将取出的样品置于提前准备的沸水中清洗 10 min,去除样品表面残留的熔盐,最后用无水乙醇冲洗并冷风吹干,用于后续分析。

试验前后均利用电子天平(精度为 0.01 mg)对样品进行称重,计算样品的质量变化。利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300)观察腐蚀后试样的截面形貌及腐蚀深度,并结合能谱分析(EDS, OXFORD 30 Xplore)进行元素分布检测。利用 X

## 1 试验材料及方法

### 1.1 材料准备

本研究选择 Haynes 230、Inconel 625、GH 3535、Inconel 690 和 GH 4169 五种 Ni 基高温合金,其化学成分列于表 1。经电火花线切割加工得到尺寸为 8 mm×8 mm×3 mm 的片状试样,并在其顶部钻孔(孔径为 2 mm)用于悬挂以避免样品触碰坩埚内壁。采用 400—2 000# 的水磨砂纸逐次打磨试样表面并用粒径为 0.5 μm 的金刚石研磨膏进行抛光,使用去离子水和无水乙醇对抛光后样品进行超声清洗,冷风干燥后保存备用。

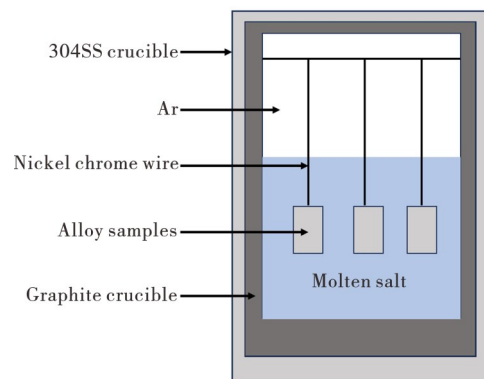


图 1 浸泡腐蚀试验示意图

Figure 1 Schematic diagram of immersion corrosion test

射线衍射仪(XRD, Miniflex-600)对腐蚀产物进行物相分析,设定测试角度为  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ ,扫描速度为  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 失重率

图 2 为五种合金在 550 °C、氩气气氛下的 LiCl-KCl 熔盐中浸泡 100 h 后的失重百分比。从图 2 可

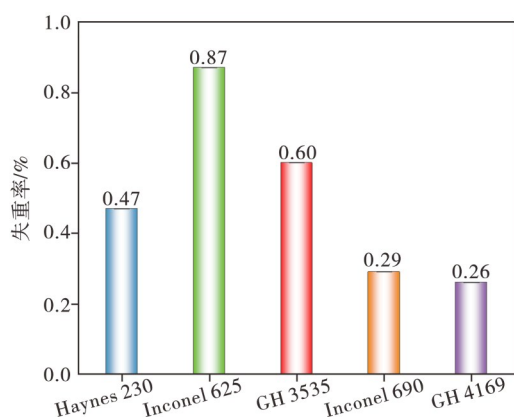


图2 五种合金在550 °C、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中浸泡100 h后的失重百分比

Figure 2 Percentage weight loss of five alloys immersed in LiCl-KCl molten salt at 550 °C for 100 h under argon atmosphere

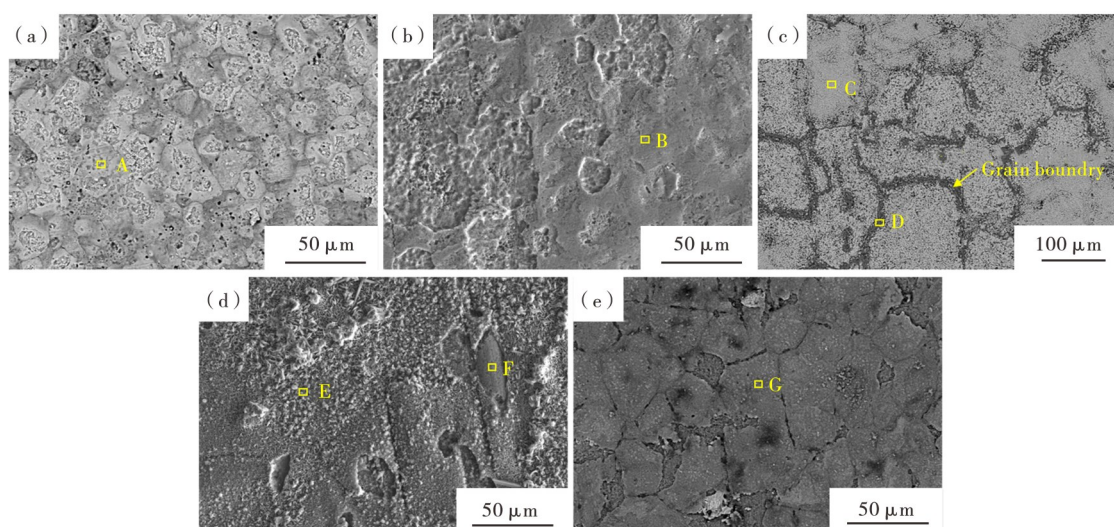
见,五种合金均表现为失重,说明合金在与高温熔盐相互作用的过程中伴有元素的流失或腐蚀产物的剥落。其中Inconel 625合金所遭受的腐蚀最为严重,质量损失几乎为其他四种合金的2—3倍。Mo元素本质上较为惰性,有利于提高合金的耐氯化物熔盐腐蚀性能,但是已有部分研究表明<sup>[11-13]</sup>,在Ni基和Fe基合金中Mo元素的存在容易引发腐蚀产物严重的开裂和剥落。Indacochea等<sup>[16]</sup>研究了Inconel 625合金在650 °C、Ar+10%O<sub>2</sub>(体积分数)气氛的LiCl-3.5%Li<sub>2</sub>O(质量分数)熔盐环境中的腐蚀行为,结果表明Inconel 625合金腐蚀6 d后失重接近50%,且

厚度显著减薄,其主要原因为腐蚀过程中合金表面形成了低熔点的富Mo氧化物,该氧化物容易脱落而造成合金的失重。

在传统腐蚀防护领域,利用高Cr合金形成具有保护性的氧化膜应用广泛,但Cr作为氯化物熔盐中活泼元素可以发生电化学溶解,使得氧化膜的生成受到阻碍。因此,目前研究表明,Cr元素对合金在氯化物熔盐中的腐蚀可能起着双重作用,若促进生成富Cr氧化膜则会抑制腐蚀,若促进合金的电化学溶解则会加速腐蚀。从失重率的角度分析,除Inconel 625和GH 3535合金,其余三种合金失重率均不足0.5%,且相互之间差距小于0.2%。为进一步评价其耐腐蚀性,需对其各自的截面形貌展开分析,以确定合金元素在腐蚀过程中的具体行为。

## 2.2 表面形貌及元素分布

图3和表2分别为五种Ni基高温合金在550 °C、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的表面形貌和EDS分析结果。从图3可见,Haynes 230合金表面呈现出多孔的形貌,表明在腐蚀过程中有部分合金元素发生了溶解,但其孔洞均匀分布,表面较为平整,没有观察到明显的点蚀现象。经EDS分析表明,腐蚀产物富含Cr和O元素。Inconel 625合金腐蚀表面呈现出2种形貌特征:腐蚀产物脱落区和腐蚀产物连续区,其成分大致相同,均富含Cr和O元素。GH 3535合金表现出明显的沿晶腐蚀,导致晶粒内部变得疏松,EDS结果表明腐蚀的晶界处(见图3(c)中点D)富含Cr和O元素,而晶粒内部



(a)—Haynes 230;(b)—Inconel 625;(c)—GH 3535;(d)—Inconel 690;(e)—GH 4169。

图3 五种合金在550 °C、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的表面形貌

Figure 3 Surface morphologies of superalloys after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550 °C for 100 h under argon atmosphere



表2 对应图3不同区域的EDS分析  
Table 2 EDS analysis results of the different regions marked in Figure 3

| 区域 | 原子百分数/% |      |      |     |     |      |     |     |
|----|---------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
|    | O       | Ni   | Cr   | Mo  | W   | Fe   | Nb  | Cl  |
| A  | 60.1    | 0.5  | 29.2 | —   | 5.4 | 4.2  | —   | 0.6 |
| B  | 69.0    | 0.2  | 24.5 | 2.6 | —   | 1.7  | 1.9 | 0.1 |
| C  | 16.6    | 71.6 | 6.9  | 2.7 | —   | 2.1  | —   | 0.1 |
| D  | 54.8    | 24.2 | 17.7 | 2.0 | —   | 1.2  | —   | 0.1 |
| E  | 63.3    | 1.1  | 34.9 | —   | —   | 0.4  | —   | 0.3 |
| F  | 5.2     | 70.5 | 14.2 | —   | —   | 10.0 | —   | 0.1 |
| G  | 61.1    | 6.3  | 21.0 | 2.2 | —   | 6.6  | 2.6 | 0.2 |

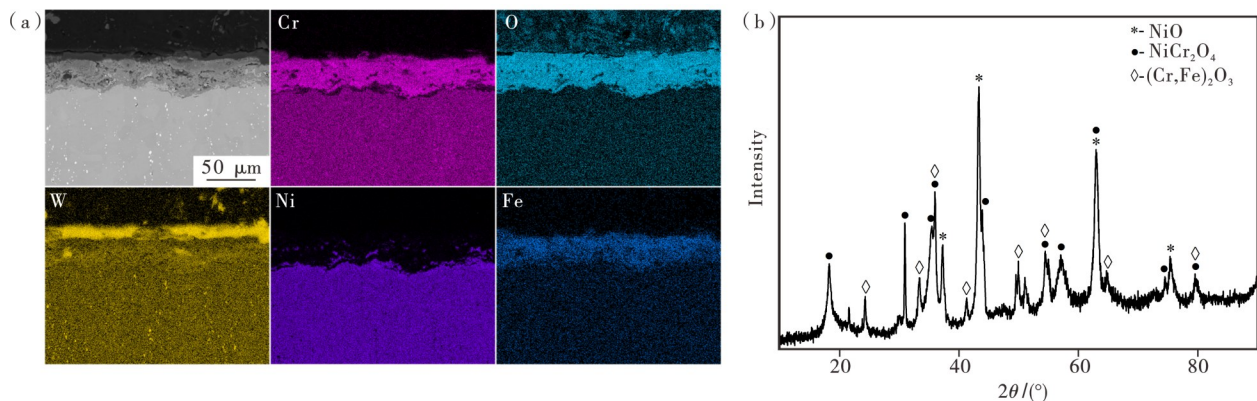
(见图3(c)中点C)则表现为贫Cr、富Ni。Inconel 690合金腐蚀表面比较粗糙,其同样伴有腐蚀产物的脱落,未脱落区域(见图3(d)中点E)富含Cr和O元素,而脱落区域(见图3(d)中点F)表现为贫Cr、富Ni。GH 4169合金表面腐蚀产物存在大量沟壑条纹,可能与其Nb和Mo元素的存在有关,两者形成的氧化物较为松散<sup>[17]</sup>,易造成氧化层的损伤破坏。

一般认为,合金在高温氯化物熔盐中的腐蚀是一个电化学过程。从热力学角度而言, $E_{\text{Ni/NiCl}_2} > E_{\text{Fe/FeCl}_2} > E_{\text{Cr/CrCl}_2}$ <sup>[18-21]</sup>。因而,在Ni基高温合金中Cr是较易遭受氯化物侵蚀的合金元素。本研究中Inconel 690合金的EDS结果证实了这一点,在腐蚀过程中合金表面的Cr元素发生选择性溶解并向外扩散与熔盐中的 $\text{O}^{2-}$ 相结合,在外表面形成富Cr氧化物,而氧化层下方则因Cr元素的损耗而相对富Ni。由于晶界是氧扩散的快速通道,GH 3535合金中活性元素Cr向晶界扩散并与之结合生成氧化物,

导致了GH 3535合金沿晶腐蚀两侧的Cr元素出现贫化,在化学势的驱动下,Ni元素向晶粒内部大量迁移,形成了晶粒内的贫Cr、富Ni相。

### 2.3 截面形貌及物相分析

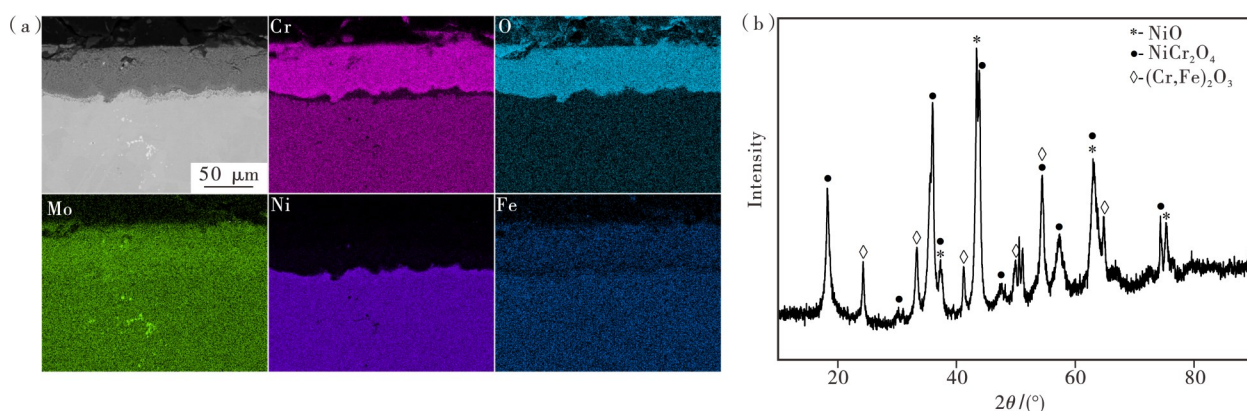
图4和图5分别为Haynes 230合金和Inconel 625合金在550℃、氩气气氛下LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌和XRD图谱。从图4可见,腐蚀后Haynes 230合金表面形成了厚度约30—40 μm的双层结构氧化层,其外层为富W氧化膜,内层为富Cr-Fe氧化膜。结合XRD图谱分析,确认表面生成的氧化物为 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 、NiO及尖晶石氧化物 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 。从图5可见,Inconel 625合金表面同样生成了富Cr-Fe氧化物,其中掺杂Mo元素,其厚度约为50 μm,XRD图谱证明其腐蚀产物与Haynes 230合金相同。相较Haynes 230合金,Inconel 625合金的氧化层厚度增加,且结构也更为致密。但Inconel 625合金形成的 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 膜与基体的结合力较差,两者之间存在明显缝隙,Inconel 625合金的失重率较高的原因可能为该氧化层从基体表面的脱落。此外,与Ni和Fe的氧化物相比,Cr和Mo形成氧化物需要的氧分压更低,在腐蚀过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 依次生成<sup>[18]</sup>。且随着腐蚀反应的进行, $\text{MoO}_2$ 进一步氧化为 $\text{MoO}_3$ 。在Inconel 625合金氧化层靠近基体一侧发现了Mo的明显富集,推断可能是由于Mo在膜/基界面处的富集削弱了两者之间的热相容性的原因导致 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 膜与基体的分离。据印度英迪拉·甘地原子能研究中心(IGCAR)的报道<sup>[13]</sup>显示,在含有 $\text{Cl}_2$ 气氛的LiCl-KCl熔盐环境下,Inconel 625合金的腐蚀速率同样高于不含Mo元素的Ni基合金Inconel 600与Inconel 690,这主要是由于Mo



(a)—截面形貌及EDS结果;(b)—XRD图谱。

(a)—cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings;(b)—XRD pattern.

图4 Haynes 230合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌及元素分布和XRD图谱  
Figure 4 Cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings and XRD pattern of Haynes 230 after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550℃ for 100 h under argon atmosphere



(a)—截面形貌及EDS结果;(b)—XRD图谱。

(a)—cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings;(b)—XRD pattern.

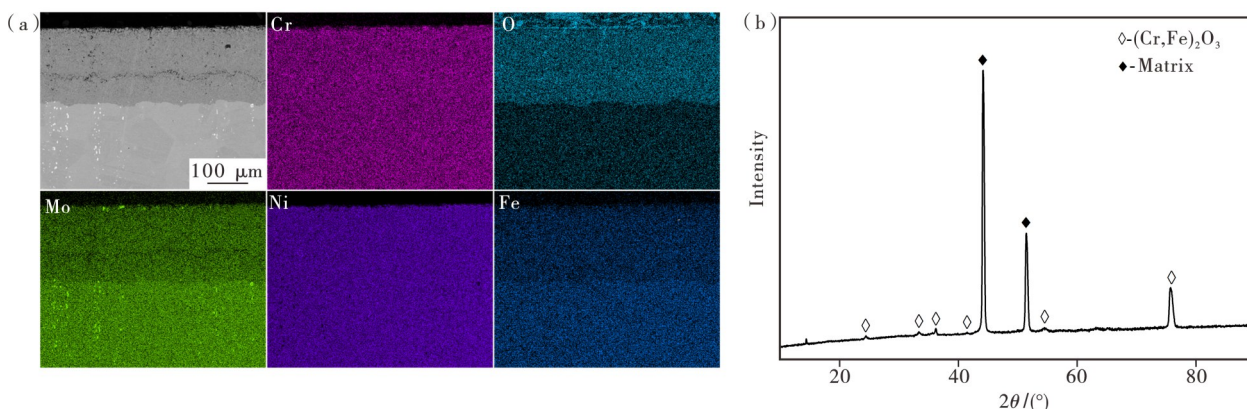
图5 Inconel 625合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌及元素分布和XRD图谱

Figure 5 Cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings and XRD pattern of Inconel 625 after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550℃ for 100 h under argon atmosphere

的存在导致了低熔点 $\text{MoO}_3$ 膜的生成,从而引发了外层腐蚀产物的脱落。这表明,Inconel 625合金在靠近基体的氧化层中出现富Mo层是普遍现象。相比而言,W在氯化物熔盐中的热力学稳定性更高<sup>[18]</sup>,含W的合金在LiCl-KCl熔盐中生成的富W氧化物能有效阻挡 $\text{Cl}^-$ 的侵蚀。Shankar等<sup>[10]</sup>研究了金属Ni和其在涂覆有质量分数为20%W的Ni-W涂层后在400—600℃、LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为,结果表明涂覆有W涂层的金属Ni因生成了富W的保护性氧化膜而具有更好的耐氯化物熔盐腐蚀性能。因此,本研究的Haynes 230合金具有更优异的耐氯化物熔盐腐蚀性能。

图6和图7分别为GH 3535合金和Inconel 690合金在550℃、氩气气氛下LiCl-KCl熔盐中腐蚀

100 h后的截面形貌和XRD图谱。从图6可见,GH 3535的腐蚀层出现明显裂纹,腐蚀深度高达180 μm。如前所述,正是由于GH 3535合金表面发生了严重的沿晶氧化,使晶粒变得疏松,从而削弱了其机械性能导致裂纹的出现<sup>[22]</sup>。但其截面形貌的EDS结果并未发现如前所述的富Ni相,而是显示出O元素的富集及Mo和Fe元素的同时流失,很可能是该区域所生成的腐蚀产物已经由于严重的沿晶腐蚀而剥落。GH 3535是一种典型的低Cr合金,Cr含量的降低可有效减缓合金的电化学溶解<sup>[23]</sup>,但同时也削弱了其抗氧化能力。从图6可见,合金基体内部氧的渗入明显,且只观察到微弱的 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 衍射峰。从图7可见,Inconel 690合金表现出与GH 3535合金类似的内氧化现象,但Inconel 690合金中



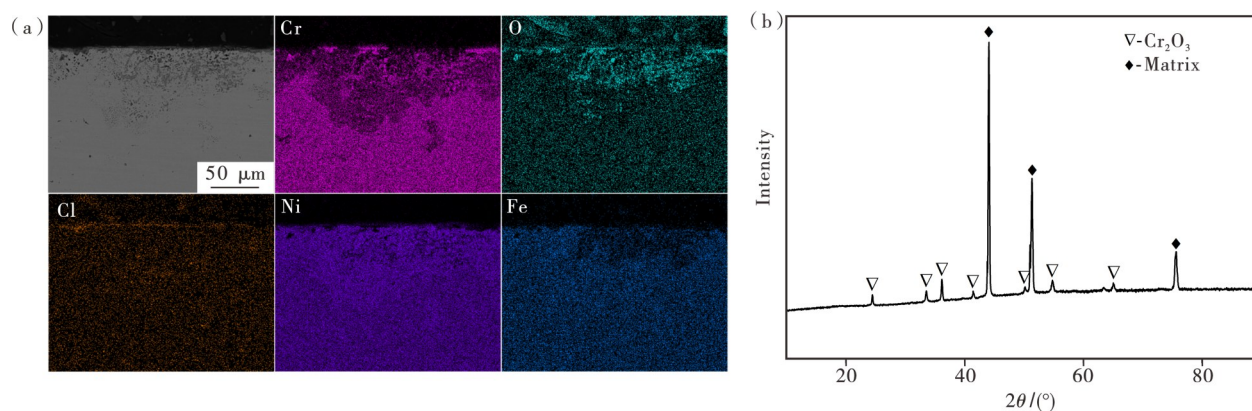
(a)—截面形貌及EDS结果;(b)—XRD图谱。

(a)—cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings;(b)—XRD pattern.

图6 GH 3535合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌及元素分布和XRD图谱

Figure 6 Cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings and XRD pattern of GH 3535 after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550℃ for 100 h under argon atmosphere





(a)—截面形貌及EDS结果;(b)—XRD图谱。

(a)—cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings;(b)—XRD pattern.

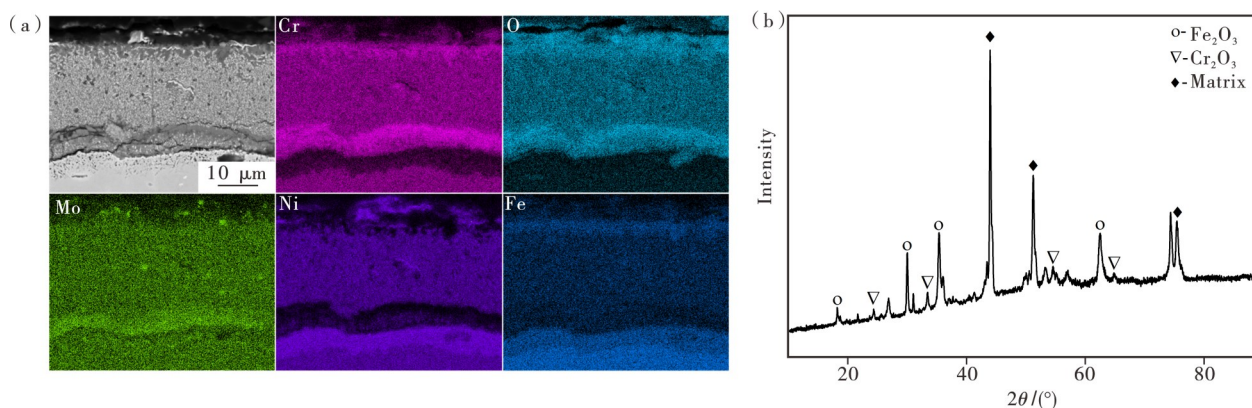
图7 Inconel 690合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌及元素分布和XRD图谱

Figure 7 Cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings and XRD pattern of Inconel 690 after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550℃ for 100 h under argon atmosphere

Cr的质量分数高达27%—31%，能够促进Cr元素的电化学溶解，造成了Cr元素的局部损耗<sup>[24-26]</sup>。Cr溶解形成的缺陷为氧向基体内部迁移提供了快速通道，使得腐蚀向内进行。

图8为GH 4169合金在550℃、氩气气氛下LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌和XRD图谱。从图8可见，腐蚀深度约为30 μm，腐蚀产物分为3层：最外层为掺杂Mo的Cr-Fe氧化层，经XRD确定为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；中间为Cr-Ni-Mo氧化层；靠近基体的内侧为贫Ni的Cr-Mo氧化层。在低氧分压下，Cr较Fe和Ni优先形成氧化物<sup>[27-28]</sup>。因此，在

腐蚀初期，GH 4169合金通过化学氧化在外表面生成了Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜，但随着高温熔盐的持续侵蚀，该氧化膜严重受损，出现大量孔洞与裂纹，使得氧的向内扩散与Cr的电化学溶解可以双向进行，从而加重了内氧化深度<sup>[29]</sup>。此外，可观察到基体近表层出现了与Inconel 625合金类似的Mo富集层，该处正是Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜与基体分离的区域，这再次证明Mo的存在会导致膜/基结合力减弱。当氧化膜彻底剥落，裸露的合金基体会重新与熔盐中掺杂的水、氧相互作用生成新的氧化层，该过程会反复循环进行<sup>[30-31]</sup>。



(a)—截面形貌及EDS结果;(b)—XRD图谱。

(a)—cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings;(b)—XRD pattern.

图8 GH 4169合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中腐蚀100 h后的截面形貌及元素分布和XRD图谱

Figure 8 Cross-sectional morphologies and EDS elemental mappings and XRD pattern of GH 4169 after corrosion in LiCl-KCl molten salt at 550℃ for 100 h under argon atmosphere

### 3 结论

(1)采用浸泡腐蚀的方法，研究了Haynes 230、Inconel 625、GH 3535、Inconel 690和GH 4169五种

Ni基高温合金在550℃、氩气气氛下的LiCl-KCl熔盐中的腐蚀行为。五种合金在经历100 h的腐蚀后均表现为失重，其中Inconel 625遭受的腐蚀最严

重,失重率为其他四种合金的2—3倍。

(2)Inconel 625和GH 4169合金在基体近表层出现富Mo膜,富Mo膜的形成削弱了外层腐蚀产物与基体之间的热相容性,使两者之间的结合力变差,易造成腐蚀产物的脱落。

(3)GH 3535合金因Cr含量较低,无法生成连续致密的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保护膜。而Inconel 690合金则因Cr含量过高,促进了合金的电化学溶解,造成严重的内氧化。

(4)综合腐蚀失重和腐蚀产物层形貌两方面分析,高W含量的Haynes 230合金发生均匀腐蚀,其外表面形成了富W氧化膜,能够有效地阻挡 $\text{Cl}^-$ 的入侵,在五种合金中具有最好的耐腐蚀性能。

### 参考文献:

- [1] 林如山,何辉,唐洪彬,等.我国乏燃料干法后处理技术研究现状与发展[J].原子能科学技术,2020,54(201):115-125.
- [2] LEE H, PARK I G, LEE W J, et al. Current Status of Pyroprocessing Development at KAERI [J]. Science and Technology of Nuclear Installations, 2013, 1:1-11.
- [3] NAGARAJAN K, SUBRAMANIAN T, REDDY P B, et al. Current status of pyrochemical reprocessing research in India [J]. Nuclear Technology, 2008, 162(2):259-263.
- [4] ALEXANDER Y G. Processing of fast neutron reactor fuel by electrolysis: Thematic overview [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(8): 11459-11478.
- [5] 韩恩厚,王俭秋,吴欣强,等.核电高温高压水中不锈钢和镍基合金的腐蚀机制[J].金属学报,2010,46(11):1379-1390.
- [6] 向超,王家贞,付华萌,等.几种高熵合金在核电高温高压水中的腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2016,36(2):107-112.
- [7] 左勇,曹明鹏,申森,等. $\text{MgCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 熔盐体系中金属Mg对316H不锈钢的缓蚀性能研究[J].中国腐蚀与防护学报,2021,41(1):80-86.
- [8] CHOWDARI J R, NINGSHEN S. Molten salt corrosion of candidate materials in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic for pyrochemical reprocessing applications: A review [J]. Corrosion Reviews, 2023, 41(2):117-141.
- [9] GUO S Q, ZHANG J S, WU W, et al. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications [J]. Progress in Materials Science, 2018, 97:448-487.
- [10] SHANKAR A R, MATHIYA S, THYAGARAJAN K, et al. Corrosion and microstructure correlation in molten  $\text{LiCl-KCl}$  medium [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2010, 41(7):1815-1825.
- [11] SHANKAR A R, THYAGARAJAN K, MUDALI U K. Corrosion behavior of candidate materials in molten  $\text{LiCl-KCl}$  salt under argon atmosphere [J]. Corrosion Science, 2013, 69(7):655-665.
- [12] SHANKAR A R, KANAGASUNDAR A, MUDALI U K. Corrosion of nickel-containing alloys in molten  $\text{LiCl-KCl}$  medium [J]. Corrosion Science, 2013, 69(1):48-57.
- [13] SHANKAR A R, MUDALI U K. Corrosion of nickel alloys in molten  $\text{LiCl-KCl}$  medium under  $\text{Cl}_2$  bubbling [J]. Corrosion Science, 2018, 74(2):249-259.
- [14] ALKHAMIS M. Stability of metal in molten chloride salt at 800 °C [D]. Tucson: University of Arizona, 2017.
- [15] ORYSHICH I V, KOSTYRKO O S. Influence of molybdenum, tungsten, and cobalt on the corrosion of high-temperature strength nickel alloys in molten salts [J]. Metal Science and Heat Treatment, 1985, 27(10):740-746.
- [16] INDACOCHEA E J, SMITH L J, LITKO R K, et al. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides [J]. Oxidation of Metals, 2001, 55(1):1-16.
- [17] 贺南开,王永欣,周升国,等.Inconel 718合金在580℃下水蒸气环境中的氧化行为及摩擦学性能[J].中国腐蚀与防护学报,2023,43(2):271-279.
- [18] GUO S Q, ZHUO W Q, WANG Y F, et al. Europium induced alloy corrosion and cracking in molten chloride media for nuclear applications [J]. Corrosion Science, 2020, 163:108279.
- [19] WANG L, LI B, SHEN M, et al. Corrosion resistance of steel materials in  $\text{LiCl-KCl}$  melts [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(10):930-933.
- [20] 张学敏,林贤坤,王旭东,等.异种金属电偶腐蚀防护方法研究进展[J].材料研究与应用,2024,18(1):95-105.
- [21] CHO S, LEE S, KIM D, et al. Effects of alloying elements of nickel-based alloys on the hot-corrosion behavior in an electrolytic reduction process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695:2878-2885.
- [22] 孟国辉,齐浩雄,杜撰,等.CVD法制备Inconel 718高温合金表面铝化物涂层高温氧化行为研究[J].材料研究与应用,2024,18(2):187-194.
- [23] RAO C J, NINGSHEN S, MALLIKA C, et al. Molten salt corrosion behavior of structural materials in  $\text{LiCl-KCl-UCl}_3$  by thermogravimetric study [J].

- Journal of Nuclear Materials, 2018, 501:189-199.
- [24] 贾艳虹, 何辉, 常双双, 等. 氧化物乏燃料电解还原过程中的腐蚀与选材研究[J]. 原子能科学技术, 2021, 55(202):299-309.
- [25] LIU S J, RENDA W, WANG L, et al. Corrosion behavior of iron-based and Ni-based alloys melted in NaCl-MgCl<sub>2</sub>-KCl mixed molten salt under vacuum atmosphere [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28:1915-1923.
- [26] 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.
- [27] SUN H, ZHANG P, WANG J. Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt at different temperatures [J]. Corrosion Science, 2018, 143:187-199.
- [28] SUN H, WANG J Q, LI Z J, et al. Corrosion behavior of 316SS and Ni-based alloys in a ternary NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> molten salt [J]. Solar Energy, 2018, 171:320-329.
- [29] 孟国辉, 齐浩雄, 杜撰, 等. Inconel 718 高温合金表面铝化物涂层的制备及其形成机制[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1):133-139.
- [30] 刘华剑, 陈冰川, 艾华, 等. 316H 在 NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> 熔盐中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(7):69-74.
- [31] 杲广尧, 曹凤婷, 高雅, 等. 金属表面有机防腐涂层研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2):251-264.

## Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloys in LiCl-KCl Molten Salt

DU Yuxin, LIN Rushan, LIN Shifeng, ZHANG Lei, YE Guoan\*

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Molten salt electrorefining is the core process unit of spent nuclear fuel dry post-processing, and its reaction vessel needs to be used for a long time in a high-temperature, LiCl-KCl molten salt environment. The selective dissolution of the active alloying element Cr makes it difficult to form a passivation Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective film, and the structural material faces serious corrosion problems, which seriously hinders the engineering application of dry post-treatment technology. so the structural materials face serious corrosion problems. Ni-based superalloys have stable thermodynamic properties in high-temperature chloride molten salts and are potential candidate materials for electrolytic refining reaction vessels. Ni-based superalloys are potential candidates for electrorefining reaction vessels. But the effect of key alloying elements such as Mo and W on the corrosion resistance of Ni-based superalloys in LiCl-KCl molten salt is not clear. The corrosion behavior of five Ni-based superalloys, Haynes 230, Inconel 625, GH 3535, Inconel 690 and GH 4169, in LiCl-KCl molten salt at 550 °C under argon atmosphere was studied by immersion corrosion. The composition and morphology of the corrosion products were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results show that the corrosion loss of the five Ni-based superalloys is Inconel 625>GH 3535>Haynes 230>Inconel 690>GH 4169. Inconel 625 and GH 4169 alloys have a Mo-rich oxide film on the near surface of the matrix, resulting in poor thermal compatibility between the outer (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the matrix. Compared with Inconel 690 alloy, GH 3535 alloy with low Cr content inhibits the selective dissolution of Cr element, but also reduces the oxidation resistance. Haynes 230 alloy has the best corrosion resistance among the five Ni-based superalloys with W-rich oxides formed on the outer surface, which effectively blocks the erosion of Cl<sup>-</sup>.

**Keywords:** Ni-based superalloys; molten salt electrorefining; LiCl-KCl molten salt; high temperature; corrosive behavior; passivation film; electrochemical dissolution; internal oxidation

(学术编辑: 常成)