

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

典型杂质对熔盐高温腐蚀的影响机理与控制

李佳, 李琦, 丁博凯, 陈程磊, 郭嘉俊, 吴玉庭

(北京工业大学机械与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 熔盐是光热发电与第四代核反应堆的核心介质, 但其腐蚀问题制约系统长周期安全运行。区别于被动防护, 研究聚焦从熔盐纯度调控入手的主动防腐策略。针对氟化盐、氯化盐、硝酸盐及碳酸盐体系, 系统分析了含氢含氧、阴离子、金属阳离子及碳/氮等有机物残留四类杂质的腐蚀诱导机制。结果表明, 杂质通过改变氧化还原电位、破坏钝化层及参与多价态电子转移循环等途径, 显著加速材料剥落与晶间腐蚀。研究发现, 杂质的致蚀作用与熔盐体系之间存在双向敏感差异: 一方面, 同种杂质在不同的熔盐体系中所诱发的腐蚀机理具有高度选择性; 另一方面, 各熔盐体系对特定杂质的控制阈值也存在严格的绝对界限。据此, 提出了涵盖源头纯化、组分选择性保留与原位碱度调控三个环节的协同控制策略。该综述可为高纯度、低腐蚀熔盐的制备及工业应用提供理论支撑。

关键词: 熔盐; 腐蚀机制; 主动防腐; 杂质; 协同控制

中图分类号: TQ050.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-23

Impact mechanisms and control of typical impurities on high-temperature corrosion in molten salts

LI Jia, LI Qi, DING Bokai, CHEN Chenglei, GUO Jiajun, WU Yuting

(College of Mechanical and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Molten salts are critical media for concentrated solar power and fourth-generation advanced nuclear reactors, yet severe corrosion restricts their long-term safe operation. Unlike passive protection, this study explores an active anti-corrosion strategy focused on molten salt purity regulation. The corrosion induction mechanisms of four typical impurities—hydrogen/oxygen-containing species, anionic impurities, metallic cations, and organic residues—were systematically analyzed across fluorides, chlorides, nitrates, and carbonates. Results indicate that these impurities accelerate material spalling and intergranular corrosion by shifting redox potentials, compromising passivation layers, and participating in multi-valence electron transfer cycles. A bidirectional sensitivity difference between the corrosion effects of impurities and molten salt systems is identified: on the one hand, the corrosion pathways induced by the same impurity are highly selective across different molten salts; on the other hand, there are strict absolute boundaries in the tolerance thresholds of various systems to specific impurities. Consequently, a synergistic control strategy is proposed, encompassing source purification, selective component retention, and in-situ alkalinity regulation. This review provides theoretical and engineering guidance for the development of high-

收稿日期: 2026-05-09 修回日期: 2026-06-16

通信作者: 李琦(1987—), 女, 博士, 副教授, liqi@bjut.edu.cn

第一作者: 李佳(2003—), 女, 硕士研究生, Lijia@emails.bjut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2025YFE0121000)

引用本文: 李佳, 李琦, 丁博凯, 陈程磊, 郭嘉俊, 吴玉庭. 典型杂质对熔盐高温腐蚀的影响机理与控制[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–23

Citation: LI Jia, LI Qi, DING Bokai, CHEN Chenglei, GUO Jiajun, WU Yuting. Impact mechanisms and control of typical impurities on high-temperature corrosion in molten salts[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–23

purity, low-corrosivity molten salts and their industrial applications.

Keywords: molten salt; corrosion mechanism; active anti-corrosion; impurity; synergistic control

引 言

在全球能源结构向清洁低碳方向转型以及“双碳”目标的推动下,高温热能储存(thermal energy storage, TES)、浓缩太阳能热发电(concentrated solar power, CSP)、第四代核反应堆(molten salt reactor, MSR)及高温电解等技术领域发展迅速^[1-2]。熔盐因具备宽液态温程、高热容以及良好的化学稳定性,已成为上述应用中的核心传热与蓄热介质^[3]。目前,工程中广泛应用的熔盐体系主要包括硝酸盐、碳酸盐、氯化盐及氟化物四大类,其适用工作温度范围很广,可从 200 °C 延伸到 800 °C,能够满足多样化的高温热利用需求,一些典型的熔盐体系及其应用现状见表 1。然而,高温熔盐对金属结构材料会造成严重腐蚀,这始终是制约熔盐系统实现长期、可靠运行的关键瓶颈^[4-7]。熔盐腐蚀不仅会导致结构件壁厚减薄与力学性能退化,还可能引发腐蚀产物剥落、管路堵塞甚至放射性物质泄漏等安全事故,严重限制了熔盐技术在大功率、长周期装备中的实际推广应用^[5]。

表 1 典型熔盐体系及其应用现状

Table 1 Typical molten salt systems and their current applications

代表性熔盐体系	应用领域	技术成熟度
二元硝酸盐 (Solar Salt)	CSP	商业化普及
氟化盐 (FLiBe/FLiNaK)	MSR	原型堆阶段
三元/多元氯化盐	下一代超临界二氧化碳循环	实验室
碳酸盐/氢氧化物	高温电解/工业脱碳	原理验证

目前,国内外围绕熔盐腐蚀问题已开展了大量防护研究,但现有工作多局限于被动防御思路^[5-8]。一方面,通过调整合金中的 Cr、Al、W、Zr 等元素的活度及其分布,促使表面原位生长出致密的氧化膜(如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3),这类氧化膜能阻挡离子扩散,从而提升耐蚀性^[9];另一方面,利用等离子喷涂或物理气相沉积等技术,在材料表面制备环境障涂层(environmental barrier coatings, EBCs),依靠物理隔离或牺牲阳极的作用来消耗腐蚀性组分^[10]。但是这些研究往往忽略了腐蚀问题的源头,即熔盐自身纯度的控制^[11]。实际上,熔盐在工业制备、运输以及实际运行过程中,几乎无法避免地会混入水分、溶解氧、

非金属阴离子杂质、金属阳离子杂质以及碳/氮有机残留等。已有实验数据表明,即便是 ppm 级的微量杂质,也足以通过明显改变熔盐的氧化还原电位、热力学碱度($p\text{O}^{2-}$)以及腐蚀产物的溶解行为^[12],进而诱发严重的均匀腐蚀、点蚀或晶间腐蚀^[13],极端条件下还会让原本热力学稳定的体系也出现腐蚀失效^[5]。

相较于材料端的被动防护策略,主动从熔盐本体控制杂质浓度的防腐思路,在工业应用中展现出成本更低、效果更直接、适用性更广的优势。由于这种方法直接减弱了熔盐的氧化性,其防护效果往往比被动防御更具针对性,且不限于特定的金属基体。但是现阶段的研究成果大多局限于单一熔盐组分或特定杂质,缺乏一套能够跨越不同盐类、综合多类杂质腐蚀机理的系统性总结。尤其是水、氧杂质在不同阴离子环境下的反应路径及腐蚀主导机制存在显著差异,这直接阻碍了工程领域对杂质控制阈值的科学界定。在实际应用中,由于缺乏清晰的耐受极限定义,往往会导致过度纯化增加成本,或纯化不足诱发突发性的腐蚀失效。

针对上述研究现状,本文旨在构建一套系统性的熔盐杂质控制与防腐理论框架。研究从化学平衡与电化学动力学角度出发,将熔盐中常见的杂质划分为含氧含氢杂质、阴离子、金属阳离子,以及碳氮/有机残留四类。文中深度分析了各类杂质在不同热力学区间内的腐蚀演化规律,重点揭示了它们如何通过改变熔盐碱度或电极电位平衡来驱动金属的氧化溶解。在此基础上,本文详细归纳了涵盖物理净化、化学沉淀、原位电化学监控,以及牺牲阳极调控等多种主动防腐技术。通过对比不同工况下的防腐效能,为高纯熔盐的规模化制备,以及复杂动态环境下熔盐系统的长期稳定运行提供一定的理论依据与科学参考。

1 典型熔盐体系的本征腐蚀行为特征分析

目前,在工程上大规模应用的熔盐主要有硝酸盐、氯盐、碳酸盐和氟盐四大类。由于这几类盐的化学性质各不相同,它们所对应的本征腐蚀(即由

材料自身化学成分和结构决定、在纯净无杂质的熔盐环境中发生的基本腐蚀行为)机制也存在本质上的差异^[14]。深入理解这些基本特性是分析各类杂质

对材料腐蚀规律的前提,一些核心熔盐体系的热物性与应用对比分析如表 2 所示。

表 2 核心熔盐体系关键热物性与应用对比分析

Table 2 Comparison of key thermophysical properties and applications of core molten salt systems

熔盐类型	典型成分	熔点/℃	工作温区/℃	主要应用领域
硝酸盐	60% NaNO ₃ - 40% KNO ₃ (Solar Salt)	~ 220	200 ~ 565	聚光太阳能发电
碳酸盐	Li ₂ CO ₃ - Na ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃	~ 390	450 ~ 800	燃料电池 高温储能
氯化盐	MgCl ₂ - KCl - NaCl	~ 380	450 ~ 800	第四代核反应堆 高温电解
氟化物	LiF - BeF ₂ (FLiBe) LiF-NaF-KF	~ 450	700 ~ 1000	熔盐堆 超高温换热

1.1 硝酸盐的本征腐蚀行为特征分析

硝酸盐以 Solar Salt (60wt% NaNO₃ - 40wt% KNO₃)和 Hitec 盐为代表,其适用工作温度通常在 200 ~ 565 °C 之间^[15-16]。这类熔盐本身具有强氧化性,高温下会发生分解并产生一些氧化性组分,有助于合金表面原位形成一层致密的 Cr₂O₃ 或 Fe₂O₃ 保护膜,因此硝酸盐体系总体上表现出较低的本征腐蚀活性^[17-18]。张学文等^[19]研究了多种合金在 400 °C 硝酸盐环境中的腐蚀行为,结果显示,含 Cr 合金表面能够形成含 Cr 的氧化物保护层,其中 Inconel 617 由于形成了稳定的 Cr₂O₃ 和 NiO 薄膜,抗腐蚀能力最为突出。但是一旦温度接近 550 °C,硝酸盐会发生热分解并产生强碱性 O²⁻ 组分,导致钝化膜发生碱性溶解,腐蚀速率显著提升^[17],硝酸盐体系中不同不锈钢的腐蚀速率对比分析如表 3 所示。

表 3 三种不锈钢在 600 °C 硝酸盐中的腐蚀行为对比^[20]

Table 3 Corrosion behavior of three stainless steels in nitrates at 600 °C^[20]

材料类型	腐蚀速率/(mm/a)	对比分析
304	0.0217	耐腐蚀性最差
316L	0.0122	含 Cr、Ni 改性
347H	0.0076	含 Ni、Nb 增强

1.2 氯盐的本征腐蚀行为特征分析

氯盐以 MgCl₂ - KCl - NaCl 三元共晶盐为代表,其工作温度可达 800 °C 以上^[21]。在目前常用的四类工业熔盐中,氯盐所表现出的本征腐蚀性最为剧烈,这主要源于其独特的物理化学性质^[22]。一方面,MgCl₂ 具有极强的吸湿性^[23],高温下容易水解生成 MgOHCl 和 HCl,而 HCl 正是加剧腐蚀的主要介

质之一。另一方面,Cl⁻ 半径小,电荷密度较高,因此极易穿透金属表面的钝化膜并与基体金属反应生成金属氯化物^[24-25]。

除此之外,这些金属氯化物的热稳定性要远低于相应的氧化物,而且在高温下具有较高的蒸气压而易于挥发,这导致金属表面的钝化膜不仅难以保持完整,并且在破损后无法实现原位修复^[26-28]。另外,氯盐中阳离子的种类对合金的耐蚀性能也有明显影响。例如,316L 不锈钢和 Inconel 625 合金在碱土金属氯化物(如 MgCl₂ 和 CaCl₂)中的腐蚀程度要比在碱金属氯化物体系(如 KCl、NaCl)中严重的多^[29]。基于此,在进行工程设计与工艺优化中,应优先选用碱金属氯化物配方的熔盐。Duan 等^[30]通过对比实验明确指出,含 MgCl₂ 的三元熔盐体系 NaCl - KCl - MgCl₂(简称 NKM)腐蚀性极强,SS310 钢在其中浸泡 336 h 后的腐蚀速率仍高达约 0.219 mm/a,因此不适合用作储热介质。若用 CaCl₂ 替代 MgCl₂ (简称 NKC)后,不锈钢的腐蚀速率会大幅下降,并且表面可以形成一层具有保护能力的 Ni(Fe, Cr)₂O₄ 层状氧化膜。Sun 等^[31]在 700 °C 条件下对比了 316 SS 和镍基合金在含 MgCl₂ 与不含 MgCl₂ 两种熔盐中的腐蚀行为,结果发现,含有 MgCl₂ 的 NKM 三元盐的腐蚀速率极高,316SS 发生严重的晶间腐蚀和 Cr 的选择性溶解;而不含 MgCl₂ 的 NaCl-KCl (简称 NK)二元盐腐蚀程度明显减轻。这进一步说明,碱土金属离子 Mg²⁺ 的存在是加剧氯盐腐蚀的关键因素之一。表 4 系统对比了多种金属材料在不同氯化盐介质中的腐蚀行为,结果显示,在含 MgCl₂ 的三元氯盐体系中,腐蚀速率显著高于二元 NaCl-KCl 体系。这充分说明,氯盐的腐蚀本质上是 Cl⁻ 与

阳离子协同作用的结果,因此优先选用碱金属氯化物是减轻其腐蚀损伤的一个有效途径。

表 4 典型金属材料在 700 °C 不同氯化盐中的腐蚀行为对比^[30-31]

Table 4 Corrosion behavior of typical metallic materials in chlorides at 700 °C^[30-31]

材料类型	介质 化学式	腐蚀速率/(mm/a)	对比分析
316L不锈钢	NKM	0.850 ~ 1.200	Cr 元素脱溶严重,晶间腐蚀深度大
Incoloy 800H	NKM	0.450 ~ 0.620	高镍铬比,抗氧化性中等
Inconel 625	NKM	0.180 ~ 0.280	含 Mo、Nb 固溶强化
Hastelloy N	NK	0.015 ~ 0.045	低 Cr 设计,适合高温熔盐环境
纯镍(Ni201)	NK	0.008 ~ 0.018	热力学稳定性极高

1.3 碳酸盐的本征腐蚀行为特征分析

碳酸盐熔盐的工作温度区间一般为 450 ~ 800 °C,其本征腐蚀活性介于氧化性极强的硝酸盐体系和侵蚀性极强的氯盐体系之间^[32]。表 5 对比了不同合金在三元碳酸盐熔盐中的腐蚀行为,数据显示,相比于 316 L 不锈钢,HR3C 奥氏体钢因其优化的铬镍配比,展现出了更强的耐腐蚀能力。这表明

在碳酸盐体系下,通过合金元素的微量调整以增强钝化膜在高温环境下的稳定性,能够提升材料的服役寿命^[33]。谢光有等^[34]对比了三种奥氏体不锈钢在 600 ~ 800 °C 碳酸盐环境中的腐蚀行为,结果显示,由于不同合金中 Cr、Ni 等元素的含量存在差异,金属表面所形成的氧化膜在结构特征和致密程度上表现出明显不同。

表 5 不同材料在 650 °C Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ 中的腐蚀行为^[32-33]

Table 5 Corrosion behavior of materials in Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ at 650 °C^[32-33]

材料类型	腐蚀速率/(mm/a)	对比分析
310 不锈钢	0.120 ~ 0.250	高 Cr 含量 能形成相对稳定的保护层
316 L 不锈钢	0.350 ~ 0.500	腐蚀抗力中等 氧化膜在热循环下易发生剥落
Inconel 600	0.080 ~ 0.150	镍基合金表现优异 受熔盐碱度波动影响较小
HR3C(奥氏体钢)	0.050 ~ 0.090	优化的铬镍比使其在高温长周期运行中更具优势

除了材料内因外,碳酸盐体系的腐蚀速率还高度依赖于外部环境条件的调控。具体而言,腐蚀速率受控于热力学酸碱平衡以及界面传质动力学的共同作用。根据 Lux – Flood 酸碱理论,碳酸盐熔体的侵蚀能力与其碱度密切相关。通过适度提高环境中的 CO₂ 分压,可以根据化学平衡移动原理,有效抑制碳酸盐向强碱性氧化物的热力学分解,进而显著降低熔体的本体碱度。这种酸碱状态的改变能够有效减缓金属表面保护性氧化膜发生的碱性溶解,从而在热力学层面减缓了材料的损耗速率^[35]。

另一方面,在更接近工程实际的动态工况下,物理传质过程也对腐蚀行为产生重要影响。韩昕龙等^[36]在 640 °C 条件下开展动态腐蚀实验,发现 347H 不锈钢的腐蚀失重与熔盐流速之间呈现正相关关系,这一结果进一步证实了,在碳酸盐熔盐体系中,界面处的离子扩散或氧化还原组分的传质速

率是限制其腐蚀速率的主要因素。

1.4 氟盐的本征腐蚀行为特征分析

氟盐(如 FLiNaK 和 FLiBe)主要用于 MSR,其工作温度范围可达到 700 ~ 1000 °C,不同容纳材料在 FLiNaK 中的腐蚀情况见表 6。

目前在国内外,这类反应堆的结构材料普遍选

表 6 不同材料在 750 °C FLiNaK 中的腐蚀行为^[37]

Table 6 Corrosion behavior of different materials in FLiNaK at 750 °C^[37]

材料类型	腐蚀速率/ (mm/a)	对比分析
316 L 不锈钢	2.500 ~ 5.000	不可用,材料在短时间内发生结构性失效
Hasyelloy N	0.010 ~ 0.030	降低 Cr 含量来抑制氟盐溶解
GH132(A286)	0.800~1.500	铁镍基合金,仅能在较低温或短时间内使用
纯镍(Ni 201)	0.005 ~ 0.012	理论耐蚀性最强,但机械强度较低

用镍基合金,而合金在氟盐环境中的腐蚀机制主要包括本征腐蚀、氧化性杂质引起的腐蚀、温差驱动的腐蚀和异种材料引起的腐蚀四类^[38]。由于大多数金属氧化物在高温氟盐中的热力学稳定性非常差,而常规类型的保护层很难在表面长久存在,这就导致腐蚀过程主要由合金中的某些活跃组分(如 Cr)向熔盐中的选择性溶出所主导。并且这一过程会伴随显著的空位扩散现象,最终在金属基体内部形成典型的海绵状微孔结构^[39]。印度熔盐堆计划的一项研究表明,在静态 FLiNaK 熔盐体系中,不同结构合金的耐腐蚀性能表现出明显的组分依赖性,其腐蚀速率从高到低依次为:Inconel 625 > Inconel 617 > Inconel 600 > Incoloy 800 > Ni 220 > Hastelloy N >

Incoloy 800HT。此外,实验数据还证实,如果通过深度净化和严格干燥等工艺手段对熔盐纯度进行有效控制,镍基合金在 FLiNaK 中的腐蚀速率可以降低到 0.05 ~ 0.2mm/a,这一数值处于工程应用所能接受的范围之内^[37]。

从上述分析可以看出,四类典型工业熔盐的本征腐蚀性由其阴离子化学性质决定,腐蚀机理差异显著。为了更加直观地展现不同熔盐体系在腐蚀机理与材料抗腐蚀表现上的本质区别,对这四类熔盐的核心本征腐蚀机理进行了统一对比整理,见表 7。这一对比为后续量化分析杂质对不同熔盐体系腐蚀行为的扰动程度提供了理论依据。

表 7 四大典型工业熔盐体系本征腐蚀机理综合对比

Table 7 Comprehensive comparison of intrinsic corrosion mechanisms in four typical industrial molten salt systems

熔盐类型	物理化学特性	本征腐蚀主导机理	保护膜稳定性	典型腐蚀形态
硝酸盐	强氧化性,极高问下发生热解生碱	原位氧化钝化与高温碱性溶解	低温条件下强;高温条件下弱	以较低速率的均匀腐蚀为主
氯化盐	强穿透性,氯化物极易挥发且水解产酸	穿透破坏与活性元素脱溶	极弱,难以形成稳定保护层	严重的晶间腐蚀、Cr 选择性溶解脱溶
碳酸盐	强酸碱度依赖性(Lux-Flood 理论)	酸碱平衡与界面传质	中等,受 CO ₂ 分压及基体成分影响大	均匀减薄、热循环剥落
氟盐	极强化学侵蚀性,金属氟化物生成自由能低	热力学驱动的活性元素选择性溶出	极弱,氧化物热力学稳定性极差	显著的空位扩散聚集、海绵状微孔结构

2 不同杂质对熔盐腐蚀性的影响

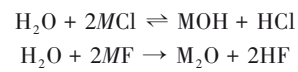
熔盐作为传热蓄热介质使用时本身化学性质稳定,但原料中常含有部分腐蚀性杂质会加速材料的腐蚀,如金属氧化物、金属离子、含氧酸根等,且杂质无法通过净化提纯工艺而完全去除^[40]。因此,了解不同杂质对工业级熔盐高温腐蚀行为的影响机理是实现储热系统长寿命运行与材料腐蚀精准防控的关键前提。在复杂的工业运行环境中,杂质因素呈现出各具特征的腐蚀诱导机制。下文将深入分析含氢含氧杂质、阴离子杂质、金属阳离子及碳/氮等有机物残留这四类典型杂质对不同工业级熔盐体系的高温腐蚀行为的影响机理。

2.1 含氧含氢杂质对熔盐腐蚀性的影响

含氧含氢杂质是熔盐体系中最普遍且危害最显著的杂质之一,具体包括水分(H₂O)、氧气(O₂)、氢氧根(OH⁻)以及氧化物离子(O²⁻)。这类杂质通常源于工业级原料本身的残留,并在熔盐的制备、运输、储存以及高温运行过程中的不断引入。即便

这些杂质的含量低至微量级别,它们仍能够显著改变熔体的氧化还原电位和酸碱度,进而使得原本起保护作用的 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 钝化膜发生化学溶解或者机械剥落。一旦钝化膜失效,不仅会加快材料的减薄速度,还会进一步诱发全面腐蚀、点蚀、晶间腐蚀及应力腐蚀开裂等多种形式的腐蚀损伤^[41]。Ong 等^[40]的研究也证实,在商业级熔盐中普遍存在的 O₂、H⁺ 和 OH⁻ 等杂质,会通过参与阴极还原反应这一途径,显著提高整体的腐蚀速率。

2.1.1 水分对腐蚀性的影响 水分是含氧含氢杂质中危害最突出的一类,其腐蚀机理主要包括水解产酸与活性元素选择性浸出两个关键环节^[42]。在卤化物熔盐体系中,水分的高温水解是诱发腐蚀的主导因素。在氯盐与氟盐体系中,水分分别水解生成 HCl 和 HF 气体^[43]。



此类强酸性介质极具化学活性,容易引发 Inconel 625 等镍基合金出现严重的晶间腐蚀、点蚀

及氧化物非均匀沉积等问题^[42]。Cr 是合金表面形成致密 Cr_2O_3 保护性氧化膜的关键元素^[44],但在上述强酸性气体存在下,这些气体倾向于优先与基体中的 Cr 发生反应,生成可溶性或挥发性的氯化物(如 CrCl_2)或氟化物(如 CrF_3)。导致合金表面 Cr 元素急剧贫化。值得注意的是,水分在卤化物盐中的作用机制存在强烈的双重竞争效应。水分的水解不仅产生酸性气体,还会向局部微环境释放高活性的氧物种(如 O^{2-} 或 OH^-)。这使得基体界面的反应呈现出卤化溶解与氧化析出的复杂耦合。例如, Peng 等^[12]采用原位同步辐射 X 射线显微镜技术,实时观测到在 500 °C 的 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 熔盐中,水分的存在会显著加速 Ni-20Cr 合金表面 Cr_2O_3 的异常析出。这种异常析出实际上是溶解态的 Cr 与局部富集的氧物种迅速结合,在基体表面原位生成的非连续、疏松状沉淀。这种多孔的氧化物不仅无法提供致密的物理屏障作用,反而会作为一种强烈的消耗途径来加速 Cr 元素的贫化。Lee 等^[42]对比研究了 Inconel 625 在不同含水量 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐中的腐蚀行为,结果显示,在高水分含量(1617.9 ppm)条件下,腐蚀速率高达 288.300 $\mu\text{m/a}$;而当水分含量降至 732.1 ppm,腐蚀速率则下降到 55.400 $\mu\text{m/a}$,降幅超过 80%。这一差异本质上是因为盐的纯化有效抑制了 Cr 和 Fe 的选择性浸出,从而阻断了 HCl 和 Cl_2 构成的循环氧化路径。Ai 等^[45]的研究进一步证实,水分是导致 316L 不锈钢在氯盐中发生严重晶间腐蚀的关键因素。其实验数据表明,在未纯化的盐中,700 °C 下经过 1000 h 腐蚀后的深度达到 130 μm ;而在除水纯化后的盐中,相同温度下经过 3000 h 腐蚀后的深度仍小于 5 μm ,仅表现极其轻微的均匀腐蚀,耐蚀性能提升了数十倍。

除此以外,水分还会提高熔盐的氧化还原电位。Ouyang 等^[46]在 FliNaK 体系中发现,合金的质量损失与熔盐纯度密切相关,即使微量的 H_2O 存在也足以加剧 Hastelloy-N 的晶间腐蚀。在硝酸盐体系中,虽然硝酸盐在高温下不会发生明显的水解,但水分作为杂质之一,仍然会干扰氧化膜的稳定性^[47]。如果体系中还混入了微量的 Cl^- ,水分的存在会显著降低点蚀的临界电位,从而诱发剧烈的点蚀行为^[48]。对于碳酸盐体系而言,水分则会促进碳酸盐的水解反应,使熔体的碱性增强,进而加速合金表面的氧化过程。

2.1.2 氧杂质对腐蚀性的影响 在熔盐体系中,氧

杂质通常以两种形态存在,一种是溶解的分子氧(O_2),另一种是氧化物离子(O^{2-})。这两种杂质的来源不同, O_2 主要来自环境空气的渗入,而 O^{2-} 则可能源于原料中残留的氧化物、水分在高温下的水解反应,以及 O_2 被还原后的产物。

这些氧杂质的引入,会对熔盐的腐蚀热力学和动力学行为产生明显影响。具体来看,首先,氧杂质会使熔盐的氧化还原电位升高,从而增强熔体的氧化性。以核燃料后处理中常用的 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 等熔盐体系为例,溶解氧作为强阴极去极化剂,通过还原反应驱动 Cr、Fe、Ni 等活性元素发生阳极溶解。这一过程不仅破坏了致密氧化膜的形成条件,还会直接加速 Inconel 600 等合金的损耗^[49-50]。其次,氧杂质还会改变界面附近的局部酸碱度,并直接氧化合金表面元素。例如在氟化物熔盐体系中, O^{2-} 常常与 U^{4+} 、 Be^{2+} 等金属离子结合,生成氟氧化物沉淀。值得注意的是,适量的 O^{2-} (0.2-0.4 wt%)可能会诱发高温钝化现象,但一旦氧浓度过高,腐蚀产物就会从原本的膜层形态转变为松散的氟氧化物堆积层。这种结构极易引发垢下腐蚀,加剧局部失效的风险^[51-53]。

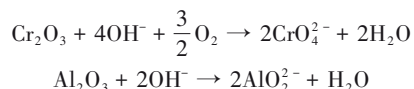
但是 O^{2-} 对熔盐腐蚀的影响并不是单向的,它既可能加剧腐蚀,也可能起到抑制作用,关键取决于其活度大小。Kim 等^[54]指出, O^{2-} 是通过碱性溶解机制参与到腐蚀反应中的。当 O^{2-} 活度较低时,倾向于形成 Cr_2O_3 、 NiO 这类单质氧化物;随着 O^{2-} 活度增加,腐蚀产物会转变为 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 等三元复合氧化物,此时腐蚀失重会明显加剧。Wang 等^[49]研究发现,在含有 3 mol% O^{2-} 的 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 体系中,经过 500 °C、500 h 的腐蚀后,Inconel 600 合金表面形成了双层氧化物结构。其中,外层为厚度约 3.36 μm 的脆性且容易剥落的 Li_2NiO_2 ,内层则是约 1.11 μm 厚的致密 LiCrO_2 。由于高浓度条件下生成的 Li_2NiO_2 物理稳定性较差,材料不但得不到有效保护,反而因为剥落导致基体并不断暴露。然而,艾华^[41]在 FliNaK 体系中的研究却发现了不同的现象,微量 O^{2-} 的存在反而使 316 合金的腐蚀电流密度下降了约 80%,而电荷转移电阻值增大了约 10 倍。这是由于在特定电位和碱度范围内, O^{2-} 促使腐蚀产物从不稳定的 Fe_3O_4 向致密的 LiCrO_2 屏蔽层转变,有效阻碍了离子的跨膜传质。

综合上述研究可以认为, O^{2-} 对熔盐腐蚀的影响存在一个临界浓度区间。当 O^{2-} 处于微量水平

时,有助于在界面处通过热力学作用形成致密的复合氧化层(如 LiCrO_2),实现原位钝化;而一旦浓度超过某个阈值,则会触发碱性溶解机制,生成疏松且易碎的复合氧化层,使腐蚀过程转为失控的溶解模式。

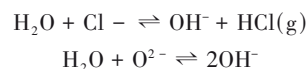
2.1.3 OH^- 对腐蚀性的影响 在常用的工业熔盐中, OH^- 是一类极具代表性的含氧含氢杂质。其形成途径主要包括:原料中残留的碱金属氢氧化物(如 LiOH 、 NaOH 等)、高温环境下水分的水解产物^[55-56],以及熔盐中某些组分与微量水之间发生的原位化学反应。

在工业级熔盐的实际服役过程中, OH^- 几乎无法被完全去除,属于一种普遍存在的微量杂质。 OH^- 对熔盐腐蚀行为的影响主要通过两种途径实现。其一, OH^- 可通过酸碱溶解机制直接破坏金属表面的保护性氧化膜。在高温熔体条件下, OH^- 表现出较强的亲核性质,容易与 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等两性或酸性氧化物发生反应,生成铬酸盐(如 CrO_4^{2-})或铝酸盐(如 AlO_2^-)并溶解于熔盐中^[57]。这类化学溶解作用会使得保护层厚度不断减薄甚至完全剥落,进而使金属基体直接暴露于腐蚀环境中。以 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 为例,其具体反应机理可表示为:



另一方面, OH^- 还会和熔盐体系中的其他阴离子产生协同作用,进一步影响腐蚀过程。在硝酸盐体系中, OH^- 的存在会干扰 NO_3^- 的热稳定性平衡,诱发一些副反应,生成氧化性较强的中间产物。而在氯化盐体系中, OH^- 则能通过离子交换机制促进金属氯化物的水解,释放出 HCl 等酸性气体,形成酸性腐蚀循环。虽然 Cl^- 本身不属于强氧化性离子,但一旦与 OH^- 或水分子结合,形成氢键络合物或某种配位结构后,其穿透氧化膜并诱发表点蚀的能力就会显著增强。此外, OH^- 对熔盐腐蚀的影响还表现出一定的浓度依赖性。适量的 OH^- 可以参与到熔盐的 Lux - Flood 酸碱平衡体系中;但如果 OH^- 过量,则会明显加快材料的腐蚀速率。Ding 等^[58] 在 500 ~ 700 °C 范围内,以 60 mol % MgCl_2 - 20 mol % KCl - 20 mol % NaCl 三元氯盐体系为研究对象,采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)对 OH^- 浓度进行了原位监测。最终结果表明,在该熔盐体系中,合金的腐蚀速率与 OH^- 的活度之间呈现高度正相关的关系。

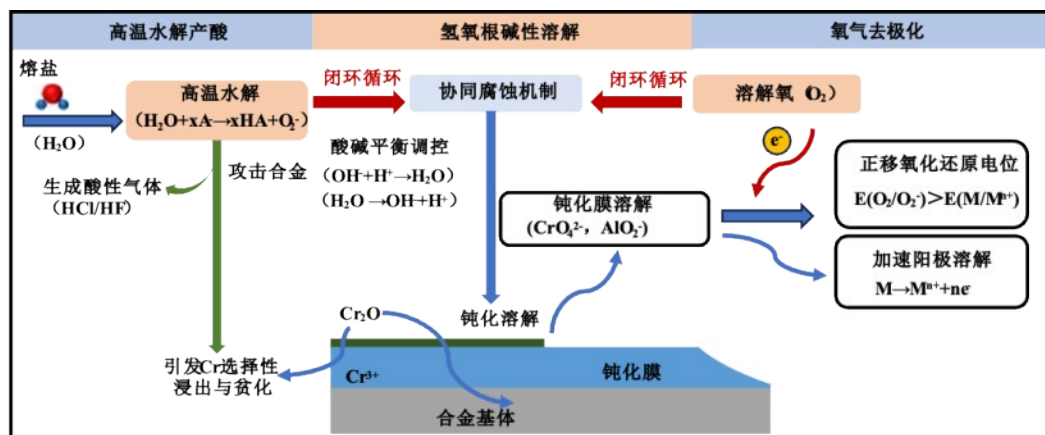
2.1.4 H_2O 、 O_2 与 OH^- 对腐蚀性的协同效应 在实际运行条件下,熔盐中的 H_2O 、 O_2 与 OH^- 往往并不是单独存在,三者之间会形成复杂的化学耦合作用,并且这种协同腐蚀带来的影响远比它们各自单独作用时的简单叠加要严重得多。已有研究指出,当 H_2O 与 O_2 同时存在时,会触发剧烈的水氧协同效应。Peng 等^[12] 以 Ni - 20 Cr 合金为对象,在 500 °C 的 LiCl - KCl 熔盐中对比了不同气氛下的腐蚀情况。结果显示,真空条件下合金表面基本保持稳定;单独通入 H_2O 时,表面会生成 Cr_2O_3 沉淀;而当 H_2O 与 O_2 同时存时,熔盐中能够检测到高价态的 Cr^{6+} ,这说明 Cr 已经从钝化产物转变成了可溶性盐,并且这一过程是不可逆的。邱子豪等^[59] 的研究同样证实,在由 5 % H_2O 、10 % O_2 和 85 % Ar 构成的水氧耦合气氛中, LiCl - KCl 熔盐对 Si_3N_4 陶瓷的晶界相具有很强的侵蚀能力。赵峥峥等^[60] 的进一步指出,外界环境中的水分和氧气会通过熔盐界面发生扩散,从而大幅提升 NaCl - KCl - MgCl_2 三元氯盐体系的氧化还原电位,并明显加速合金的电化学失重过程。在该体系中, OH^- 处于化学平衡的中心地位,同时受到水分水解反应和 Lux - Flood 酸碱平衡的共同调控:



这两组平衡关系意味着,熔盐中 OH^- 的活度实际上同时受到水蒸气分压与氧化物浓度的调节。当这三类杂质共存于体系中时,水分率先发生水解,产生酸性介质;氧的加入则改变腐蚀模式,使原本可能形成的钝化保护转向溶解浸出;而 OH^- 作为碱度调节的关键,加速了保护性氧化膜被酸碱溶解的过程。这几类杂质相互叠加、深度耦合,最终导致金属材料在极短时间内就会发生剧烈的整体减薄和局部破坏。图 1 为典型 H_2O - O_2 - OH^- 水氧协同腐蚀机理示意图。

2.2 阴离子杂质对熔盐腐蚀性的影响

在熔盐体系中,常见的阴离子杂质包括硫酸根(SO_4^{2-})、碳酸根(CO_3^{2-})、硝酸根(NO_3^-)、以及当 Cl^- 、 F^- 不作为主组分时也归入此类的卤素阴离子。另外,还有一些特定情况也会引入磷酸根(PO_4^{3-}),比如含磷原料发生分解,或者磷酸盐类调价及存在残留等。这类杂质的来源比较广泛,在工业级熔盐中很容易富集。它们对材料腐蚀的加剧作用主要体现在:破坏金属表面的氧化膜、改变熔盐体系的电

图1 典型 $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{OH}^-$ 水氧耦合协同腐蚀机理示意图Fig 1 Schematic diagram of typical $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{OH}^-$ water-oxygen synergistic corrosion mechanism

位,以及诱导局部腐蚀。与此同时,这些杂质还会与前述的含氧含氢杂质之间产生强烈的协同腐蚀效应^[41]。

2.2.1 Cl^- 对腐蚀性的影响 Cl^- 被认为是熔盐腐蚀破坏性最强的阴离子之一。在氯化物熔盐中它属于主要组分,但若出现在硝酸盐、碳酸盐或氟化物这类熔盐里,即便含量极低,也足以使材料腐蚀显著加剧。由于 Cl^- 的离子半径小、穿透能力强,它能够直接破坏或穿过金属表面的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 保护膜,并在氧化膜的缺陷位置发生富集,从而诱发点蚀^[24-25]。

针对商业级硝酸盐中 Cl^- 杂质的影响,Bradshaw 等^[61]系统研究了 Solar Salt (60wt.% NaNO_3 - 40wt.% KNO_3) 中溶解的 Cl^- 含量对 A516 碳钢腐蚀行为的作用。研究明确指出,商业级盐类原料中的 Cl^- 杂质的含量通常可达 0.5 ~ 1.0 wt.%,在这个浓度区间内,熔盐的腐蚀速率会显著上升。尹绪中等^[62]采用恒温全浸腐蚀实验方法,研究了 304 和 316L 奥氏体不锈钢在 565 °C 条件下,于含有不同质量分数 (0、0.6%、1.0%、1.4%) Cl^- 杂质的熔融硝酸盐中的腐蚀表现。结果显示,随着 Cl^- 含量的增加,两种不锈钢的腐蚀速率都明显加快,腐蚀产物层与基体结合处的裂纹增多,说明 Cl^- 杂质是通过一种活性氧化—氯化循环机制来加速不锈钢腐蚀的。

当熔盐体系向高浓度氯化盐过渡时, Cl^- 的危害会变得更加剧烈。Castro-Quijada 等^[63]研究了 AISI 304L 钢在 500 °C 的四元硝酸盐—氯化盐混合体系 (NaNO_3 - KNO_3 - NaCl - KCl) 中的腐蚀行为,该体系中 Cl^- 的浓度不同。结果发现,当混合熔盐中含有 14 mol% Cl^- 时,其腐蚀速率比不含氯化物

的 Solar Salt 高出 30 倍;而当 Cl^- 含量超过 29 mol% 后,腐蚀速率进一步增加到无氯化物情况下的 90 ~ 250 倍。然而,在极低 Cl^- 含量范围 (如 0.01-0.05 wt.%) 内, Cl^- 对腐蚀的影响并不是简单的线性递增关系。高祺等^[64]研究发现,含 0.03 wt.% Cl^- 的混合熔盐对 316L 不锈钢的腐蚀速率,反而低于不含 Cl^- 的纯净熔盐。其核心机理在于,体系中的某些特定阳离子 (如 Ca^{2+}) 会与微量 Cl^- 共同作用,促使不锈钢表面原位形成一层致密的富钙氧化物 (如 CaFe_2O_4)。这层保护层能够有效阻挡腐蚀性离子向内扩散,从而抑制材料进一步被腐蚀。这说明 Cl^- 的破坏作用并不是绝对的,当体系中存在合适的阳离子时,可以通过形成保护性的复合氧化膜来抵消 Cl^- 带来的负面影响。

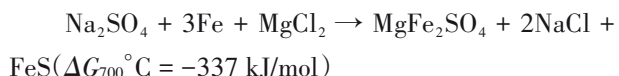
2.2.2 F^- 对腐蚀性的影响 F^- 在熔盐体系中属于腐蚀性极强的阴离子杂质,其主要来源有工业级原料的残留、含氟添加剂的热分解,以及氟化物基盐的微量解离^[38]。

就腐蚀机制而言, F^- 一方面会化学溶解合金表面的氧化膜,另一方面会对合金中的某些组分产生选择性剥蚀^[39]。在高温环境下, F^- 能够与合金表面形成的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 氧化膜发生反应,生成 CrF_3 、 AlF_3 等易溶的金属氟化物,从而使保护层迅速剥离而失效^[43]。Sabharwall 等^[65]在关于熔融氟化盐腐蚀与传质的研究报告中指出, F^- 会与合金表面的 Cr_2O_3 反应生成可溶性 CrF_3 ,这不仅破坏了保护性氧化膜,还加速了 Cr 向熔盐中的溶解。从热力学角度看,不同金属氟化物的生成吉布斯自由能决定了合金组分在氟盐中的耐蚀顺序,通常表现为 $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Al}$,其中 Cr 最容易被 F^- 氧化侵蚀。即

使 F^- 在体系中仅为微量存在,并非主要组分,也足以诱导合金中的 Cr 发生选择性溶出,造成材料表面贫 Cr,进而丧失耐蚀能力。另外,合金腐蚀后积累产生的金属氟化物(如 CrF_2 、 FeF_2 、 NiF_2 等)会作为新的杂质进入熔盐,从而改变熔盐的氧化还原电位。同时, F^- 还与含氧含氢杂质之间存在强烈的协同作用。水分进入高温熔盐后,会与氟化物反应生成高活性的 HF,使熔体的酸度和氧化性明显升高。Ouyang 等^[46]的研究明确指出,氟盐腐蚀的一个核心特征就是 Cr 向熔盐中扩散溶解,而 HF 的存在会通过加速阴极过程进一步加剧这种剥蚀行为。这种由 F^- 诱导的元素贫化,不仅会破坏材料表面的完整性,还会使材料的高温力学性能显著下降,从而严重威胁熔盐系统的结构稳定性。

2.2.3 SO_4^{2-} 对腐蚀性的影响 SO_4^{2-} 是熔盐中一种常见的阴离子杂质,具有较强的氧化性,在氯盐和硝酸盐体系中广泛存在。它对熔盐腐蚀的加速作用主要通过两条机制来实现,分别是“硫化—氧化循环”与“碱性助溶”。

具体来说, SO_4^{2-} 在高温条件下可以被还原为 S^{2-} 或单质 S,这些产物会进一步与合金中的 Fe、Cr 等元素反应,生成 FeS、CrS 等硫化物。这些硫化物往往在晶界处析出,从而破坏氧化膜的稳定性,导致膜层剥落并诱发晶间腐蚀^[66-68]。Ai^[69]在研究中明确指出, SO_4^{2-} 的存在会引发合金发生晶间腐蚀开裂,因此需要严格控制其含量。另一方面, SO_4^{2-} 作为一种强氧化剂,也可直接参与到阴极反应过程中。Ai 等系统研究了 SO_4^{2-} 对 316H 不锈钢在 $MgCl_2 - KCl - NaCl$ 熔盐中的影响,发现 $MgCl_2$ 组分与硫酸盐之间会发生如下反应:

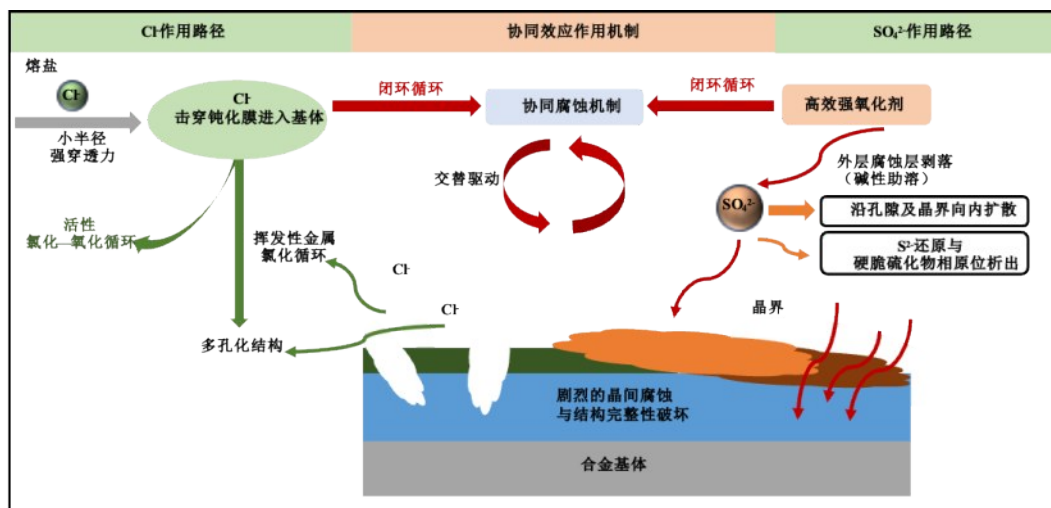


该反应会使得 316H 不锈钢中的铁基组分发生严重的氧化溶解。实验数据显示,在含 1000 ppm SO_4^{2-} 的三元氯盐中,316H 不锈钢在 700℃ 下的腐蚀速率高达 167.000 $\mu\text{m/a}$,而同样条件下不含 SO_4^{2-} 时的速率仅为 13.300 $\mu\text{m/a}$,前者是后者的 10 倍以上。而且,腐蚀速率与 SO_4^{2-} 浓度之间呈现出明显的线性正相关。在氟盐体系中, SO_4^{2-} 同样表现出极强的剥蚀作用。Jia 等^[70]在 700℃ 下,对含 SO_4^{2-} 的 FLiNaK 熔盐中 Ni - 16Mo - 7Cr 合金的腐蚀行为进行了 400 小时的腐蚀研究。结果显示, SO_4^{2-} 会诱导合金表面生成一层非保护性的混合产物层,主要成

分为 Cr_2O_3 和 MnS。当体系同时存在氯盐和硫酸盐时,二者之间的相互作用更加剧烈,典型的 $Cl^- - SO_4^{2-}$ 阴离子耦合协同腐蚀机理如图 2 所示。有研究表明,氯化物与硫酸盐混合后会形成共晶盐,其熔点明显降低,从而引发严重的腐蚀。韩瑞珠等^[71]研究了超级奥氏体不锈钢在 650 - 750℃ 下的 $Na_2SO_4 - K_2SO_4 - NaCl - KCl$ 混合熔盐中的热腐蚀行为。结果发现,熔融状态下的氯盐主要通过电化学腐蚀和氯活性腐蚀两种机制来加速基体剥落;而硫酸盐则依靠碱性助溶机制,将腐蚀层溶解并破坏,从而导致严重的内部腐蚀和晶间腐蚀。Zhang^[72]的研究也证实了氯化物盐和硫酸盐之间存在上述两种不同的腐蚀机制。此外, SO_4^{2-} 的影响还受到辐照等因素的调控。Ji 等^[73]研究了辐照损伤对 GH3535 合金在含硫酸盐的 FLiNaK 熔盐中腐蚀行为的影响。研究发现,虽然 SO_4^{2-} 本身具有强氧化性,但辐照产生的位移损伤在初期阶段反而会促进基体内部的 Cr 向表面扩散,这在一定程度上加速了保护性氧化膜的形成,从而对杂质诱导的加速腐蚀起到了抑制作用。

2.2.4 CO_3^{2-} 对腐蚀性的影响 CO_3^{2-} 在碳酸盐基熔盐中属于主要的主体组分,但在氯化盐、硝酸盐等其他体系里也经常作为一种关键杂质存在。它的主要来源包括工业级原料的残留、服役过程中持续吸收大气中的 CO_2 ,以及高温下一些含氧物种与碳质杂质发生的化学反应^[74]。

CO_3^{2-} 对合金的破坏机制可归纳为两个方面,一是碱性助溶,二是高温渗碳,二者共同作用。从第一个机制来看,根据 Lux - Flood 酸碱理论, CO_3^{2-} 在高温下会发生热解离,释放出 O^{2-} ($CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-}$),从而使熔盐的碱度(即 O^{2-} 活度)明显升高^[75-76]。在这种高碱性环境下,合金表面起保护作用的 Cr_2O_3 氧化膜会发生碱性助溶,在体系中氧化性物种的配合下, Cr_2O_3 被氧化并转化为极易溶解的铬酸盐(CrO_4^{2-}),氧化膜因此迅速减薄并失效^[77]。对于第二个机制, CO_3^{2-} 在发生阴极还原的过程中会释放出活性碳原子,这些碳原子会向基体内部扩散。它们优先与晶界处的活泼元素(如 Cr)反应,析出碳化铬(如 $Cr_{23}C_6$ 等相),从而引发严重的高温渗碳作用。这不仅会使晶界及其邻近区域出现严重的贫 Cr,诱发深度晶间腐蚀,还会导致腐蚀产物层变得极度疏松多孔,最终在热应力和流体冲刷的共同作用下发生机械剥落。除此之外, CO_3^{2-} 还能与

图2 典型 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 阴离子耦合协同腐蚀机理示意图Fig 2 Schematic diagram of typical $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ anion-coupled synergistic corrosion mechanism

体系中的微量水分等其他杂质产生耦合作用,进一步放大腐蚀效应。例如,当 CO_3^{2-} 和微量水分耦合后,会通过水解反应生成 OH^- ,使熔盐的局部碱度进一步提高。这一机制与 CO_3^{2-} 热解离产生的 O^{2-} 相互协同,使得合金表面的保护性氧化膜在双重碱度的影响下加速溶解,腐蚀速率显著上升。

2.2.5 NO_3^- 对腐蚀性的影响 NO_3^- 是一种氧化性较强的阴离子,其存在能够提高熔盐的氧化还原电位,从而有助于合金表面快速发生钝化反应^[78]。

在纯硝酸盐体系中, NO_3^- 的强氧化性会促使不锈钢或镍基合金表面优先形成一层具有保护性的双层氧化膜—外层通常是富铁的尖晶石结构,内层则是致密的 Cr_2O_3 。这也是硝酸盐体系相较于氯盐和氟盐腐蚀性较为温和的核心原因^[79-81]。基于这一特性,如果在强腐蚀性的氯盐中适量掺杂 NO_3^- ,理论上可以起到一定的缓蚀作用。沈阳材料科学国家研究中心的一项专利中提供了 NO_3^- 作为缓蚀剂的直接证据:在0.01 M NaCl腐蚀介质中,当 Cl^- 与 NO_3^- 浓度比达到1:3时,能够实现有效的缓蚀,点蚀现象被100%抑制^[82]。但是 NO_3^- 在高温条件下并不稳定,当温度超过550℃以后,硝酸盐的去极化能力会下降,并发生剧烈的热解离反应,生成亚硝酸盐(NO_2^-)和 O^{2-} ($\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{O}^{2-}$)。基于Lux-Flood酸碱理论,体系碱度($a_{\text{O}^{2-}}$)的激发会诱发保护性内膜发生碱性助溶,转化为极易溶解的铬酸盐。此外,分解释放的活性 O_2 还会与熔盐中残留的微量水分产生协同作用,进一步加剧腐蚀。虽然反应生成的 NO_2^- 保留了一定的氧化性,但其修复和维

持致密氧化膜的能力远不如 NO_3^- ,最终造成材料的腐蚀^[83-84]。

2.2.6 PO_4^{3-} 对腐蚀性的影响 PO_4^{3-} 杂质一般来自于工业级盐类原料在提纯过程中的残留。在熔盐腐蚀过程中, PO_4^{3-} 与合金界面的相互作用并不是恒定的,而是随着温度和浓度的变化表现出阶段性特征。在较低浓度与温度下, PO_4^{3-} 能够与基体中溶解出来的金属阳离子反应,原位生成难溶的固态金属磷酸盐沉积层(如 FePO_4 、 CrPO_4)。这种沉积层在腐蚀初期可以起到物理屏障的作用,阻碍腐蚀介质向材料内部渗透^[85]。但是一旦服役温度的升高或局部浓度发生富集,这种保护作用就会逆转。在高温条件下,金属磷酸盐极易与熔盐中的主体组分反应,形成低熔点的共晶相(如 $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{FePO}_4 - \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$)。这种熔融态的磷酸盐不仅会通过助溶机制溶解并破坏原有保护性氧化膜,还会充当高效的离子传导通道,大大加快侵蚀性离子向基体内部的扩散速度^[86]。

另外,磷酸盐沉积层与金属基体之间的热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)存在差异,在温度循环工况下容易产生内应力,导致沉积层发生机械剥落,暴露出新鲜基体,从而形成新的腐蚀点。更为关键的是,当 PO_4^{3-} 存在于多阴离子共存的复杂体系中时,会与其他阴离子之间产生强烈的耦合协同破坏作用。例如,当 PO_4^{3-} 与微量水分或 OH^- 共存时, OH^- 引发的高碱性环境会促使金属磷酸盐发生碱性解离和络合反应,彻底破坏其结构完整性。而当 PO_4^{3-} 与 SO_4^{2-} 等侵蚀性阴离子共存时,由于离子半径和电荷密度的差异,两者会在

合金表面发生强烈的竞争吸附。这种非均匀吸附会破坏钝化膜的连续性,在膜层较薄弱处诱发非常严重的局部点蚀^[87]。Xu等^[88]在超临界水—熔盐体系中研究发现,磷酸盐与氧化物反应后会生成疏松多孔的复合腐蚀层,这会大幅降低合金长期服役稳定性。

综上所述,不同阴离子杂质在熔盐体系中的腐蚀演变过程存在着明显的差异,这种差异的本质主要取决于杂质离子的电荷密度、配位能力,以及与合金组元之间的标准吉布斯自由能差异。与此同时,当多种阴离子共存时,它们之间会表现出强烈的协同效应,叠加后的腐蚀危害远大于单一杂质单独作用的情况。更为核心的一个因素是,阴离子杂质与微量含氧含氮杂质的耦合作用,往往是导致腐蚀加剧的关键因素。理解这些差异性特征和协同机制,对于实现熔盐杂质的源头控制以及发展主动防腐策略,是一个重要的理论基础。

2.3 金属阳离子杂质对熔盐腐蚀性的影响

金属阳离子杂质是熔盐腐蚀中不可忽视的重要因素,主要来源于工业级盐类原料中的矿物残留、容器和管道材料的氧化溶出以及高温运行过程中合金腐蚀产物的积累。根据离子性质与诱发腐蚀的机理差异,可以将金属阳离子杂质分为三类:碱金属和碱土金属离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等)、过渡金属离子(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 Ni^{2+} 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等)以及高氧化态且强腐蚀性阳离子(如 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等)。

2.3.1 碱金属和碱土金属离子对腐蚀性的影响 碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)由于还原电位很低,通常不会直接充当阴极去极化剂参与到氧化还原反应中。但是它们可以通过改变熔盐的熔点、粘度以及离子迁移率等物理化学性质,间接地影响腐蚀动力学过程^[89-90]。Zhu等^[91]系统研究了不同碱金属阳离子对Inconel 625在氯化物熔盐中腐蚀行为的影响,结果发现,碱金属阳离子的种类和比例会通过极化作用来调控熔盐中离子的活度。一般来说,阳离子半径越小(如 Li^+),其极化能力就越强,往往也表现出更高的腐蚀倾向;而且随着混合物中碱土金属氯化物盐含量的增加,腐蚀速率也会逐渐升高。Grégoire等^[92]研究了P91钢和Inconel 600镍基合金在 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 二元熔盐体系中的腐蚀机制,结果表明,在这种熔盐环境下,合金的腐蚀主要受控于氧化产物的溶解和扩散速率。

相比之下,碱土金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+})的影响更加复杂一些。在氯化物熔盐中, Mg^{2+} 的腐蚀贡献主要源于 MgCl_2 强烈的吸湿性及其水解产生的 HCl 气体,从而显著提高熔体的氧化性^[91]。Grégoire等^[92]通过对比 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 三元体系发现, Mg^{2+} 的引入不仅改变了体系的共晶特性,还通过水解副反应诱发了更为复杂的腐蚀产物层结构。Zhao等^[93]系统研究了 CaCl_2 对316不锈钢在 650°C 高温熔盐中早期腐蚀行为的影响。结果指出, CaCl_2 所携带的杂质水对腐蚀产物的形成和演变有明显影响,从而促进了316不锈钢的腐蚀。上述研究表明,碱土金属对熔盐腐蚀性的影响,很可能与其所携带的杂质水有关,而不是离子本身的直接作用。在工业级熔盐的实际应用过程中,碱土金属阳离子与某些阴离子之间的协同效应常常会引发工程可靠性方面的风险。比如在含有 CO_3^{2-} 的熔盐体系中, Ca^{2+} 容易与 CO_3^{2-} 结合生成 CaCO_3 沉淀^[94]。Gomez等^[95]系统研究了 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 三元硝酸盐体系在高温下的物相稳定性,发现当 Ca^{2+} 含量较高时,熔盐在冷却过程中很容易形成高粘度的过冷液体,并发生玻璃化转变,析出固相沉积物。而当 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的比例降低后,体系的热稳定性提高,粘度下降,结晶固化程度增强。这表明 Ca^{2+} 的存在会降低熔盐的物理稳定性,诱导固相析出,进而可能引发管路结垢、冲蚀以及垢下腐蚀等问题。这一现象本质上属于物理性的工程问题,而不是电化学腐蚀机理,但在实际工程应用中同样需要引起重视。综上所述,碱金属和碱土金属离子对材料退化的加剧作用,主要通过提升熔体碱性、引入杂质水协同效应以及诱发垢下腐蚀等途径来实现的。

2.3.2 过渡金属离子对腐蚀性的影响 过渡金属离子(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 Ni^{2+} 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等)属于腐蚀性极强的一类阳离子杂质^[96]。这些杂质的主要来源有两个:一是工业级盐类原料的残留,二是容器设备的早期溶出。

过渡金属离子对熔盐腐蚀的影响机理主要体现在电化学与化学两个层面。从电化学层面来看,过渡金属离子的核心危害在于变价阴极催化效应和氧化还原循环^[97]。高价态离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等)能够在合金表面直接获得电子,显著强化阴极还原反应,提高整体腐蚀电流密度^[98]。同时,像 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 这类氧化还原对的存在,会明显正移熔盐的氧化还原电位,推动基体合金发生阳极溶解。

这个过程本质上是变价离子的氧化还原循环:高价态离子先在合金基体表面被还原,生成的低价态离子再扩散到熔盐—气相界面,被氧化剂重新氧化成高价态,如此循环往复,不断加速金属的溶解^[97-99]。从化学层面来看,过渡金属离子可以通过置换反应直接消耗合金中的关键元素。例如, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 可以与合金中的Cr发生自发的置换反应(如 $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cr}^{2+}$ 或 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cr} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{2+}$)^[100]。Ai等^[101]采用原位紫外—可见光吸收光谱和电化学分析方法,系统研究了铁氟化物在FliNaK熔盐中的稳定价态及其对GH3535合金的影响。结果发现, Fe^{2+} 在FliNaK熔盐中不稳定,会通过歧化反应生成高氧化性的 Fe^{3+} ,然后 Fe^{3+} 再通过置换反应($\text{Fe}^{3+} + \text{Cr} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cr}^{3+}$)加速合金表面的元素贫化,最终形成疏松的贫Cr层和富Fe沉积层。为了量化这些离子的侵蚀能力,Yang等^[102]系统测定了 $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ 熔盐中多种过渡金属离子的动力学参数,得到的扩散系数排序为 $D(\text{Cr}^{2+}) > D(\text{Fe}^{2+}) > D(\text{Cr}^{3+}) > D(\text{Ni}^{2+})$,标准速率常数排序为 $k^0(\text{Cr}^{2+}) > k^0(\text{Fe}^{2+}) > k^0(\text{Ni}^{2+}) > k^0(\text{Cr}^{3+})$,为理解不同过渡金属阳离子的腐蚀动力学差异提供了定量依据。另外,Abramov等^[103]的研究指出,在含有钒、锆、铌、铀等过渡金属离子的氯化盐中,高价阳离子会优先氧化合金中电负性较强的组分,而且这个过程在晶界过剩相偏析处很容易因为微电偶效应而加剧。在氯盐体系中,由于 Cl^- 对过渡金属离子具有较强的络合与溶解能力,所以危害尤其突出。Bell等^[104]在 $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合熔盐中发现,Fe通常以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合价态存在,而Cr在低氧浓度的氩气环境中主要以 Cr^{2+} 形式存在,在含氧环境中则容易转化为 Cr^{3+} 甚至更高价态的铬酸盐,从而被加速溶解。Sun等^[31]进一步证实,在700℃的 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2$ 三元熔盐中,多种镍基合金均发生了明显的Cr选择性溶解,耐蚀性呈现 $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{Cr} < \text{Ni} - \text{W} - \text{Cr} < \text{Ni} - \text{Mo} - \text{Cr}$ 的规律,说明Mo的加入能有效抑制Cr向外扩散,而且抑制效果优于W。

特别地,某些过渡金属离子在特定条件下也可以被用来主动抑制腐蚀。左勇等^[97]研究发现,如果向FliNaK熔盐体系中人为引入 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 氧化还原缓冲离子对,可以使不同金属材料在该熔盐体系的电位差缩小甚至消除,从而有效抑制异种金属之间的电偶腐蚀。实验数据显示,在600℃的纯FliNaK熔盐中,316L不锈钢、GH3535镍基合金和纯银的自

腐蚀电位差极大,分别为-0.684V、-0.399V和-0.300V;但当向熔盐中加入680 $\mu\text{g/g}$ CrF_3 和720 $\mu\text{g/g}$ CrF_2 之后,三种材料的腐蚀电位被强制收敛到 $-0.724 \pm 0.001\text{V}$,彼此之间的电位差缩小到几个毫伏,电偶腐蚀得到了有效抑制。这一发现具有重要的工程意义,在无法避免异种金属接触的核能或光热系统中,通过主动添加或调控过渡金属离子的价态比例,有可能将有害的杂质转化为有益的腐蚀抑制组分。

2.3.3 高氧化态强腐蚀性阳离子对腐蚀性的影响
高氧化态强腐蚀性阳离子(Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等)主要出现在核能领域或一些特殊工业过程中,这些离子的腐蚀性比普通的过渡金属离子要强的多^[105]。它们通常具有很强的氧化性,再加上高价态和高极化能力,使得它们能够作为强氧化剂参与到阴极反应中,从而明显提高熔盐的氧化还原电位^[106]。这类离子的存在会加速结构材料的阳极溶解,给熔盐系统的长期服役可靠性带来潜在风险^[107]。Smolenski等^[108]采用电位法系统研究了 Zr(IV) (即 Zr^{4+})在 $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 共晶熔盐中的化学行为,结果发现, Zr(IV) 的氯配合物会与熔体中的 O^{2-} 离子相互作用,生成 ZrO_2 等沉淀相。基于此,他们绘制了描绘含锆物种在熔体中稳定性的Pourbaix型相图,证实了高氧化态的 Zr^{4+} 在熔盐中具有较强的热化学活性和氧化性,是导致熔盐体系氧化性升高的一个关键因素。

综上所述,不同种类的金属阳离子杂质通过不同的特征机制影响着熔盐的腐蚀行为,而且它们之间普遍存在明显的协同与耦合效应。因此,要想抑制熔盐腐蚀、提高结构材料的服役稳定性,关键在于精准调控这些杂质的种类和含量。

2.4 碳/氮及有机杂质对熔盐腐蚀性的影响

熔盐体系中的碳、氮及有机杂质主要来源于工业原料的污染、系统密封组件的老化渗漏、高温热解副产物以及特定工艺下有机添加剂的分解。这些杂质诱发的腐蚀机制比较复杂,大致可以归纳为四类:界面化学反应、钝化膜层破坏、电化学催化以及热化学降解^[109-111]。

2.4.1 碳杂质对腐蚀性的影响 碳杂质在熔盐中主要以游离碳(如石墨碳颗粒)、碳酸根(CO_3^{2-})以及间隙碳原子三种形态存在^[112]。它对材料造成的破坏机制,涵盖了碱性助溶、碳化物析出脆化、局部沉积,以及异质材料之间因碳化学势梯度引发的耦合腐蚀^[43]。

首先, CO_3^{2-} 在高温下发生热解离, 释放出 O^{2-} , 使熔体碱度升高, 从而破坏合金表面钝化膜的热力学稳定性, 诱发碱性助溶^[111]。其次, 游离态或间隙态的碳会优先与合金中的强碳化物形成元素(如 Cr、Fe 等)发生亲和反应, 析出 Cr_7C_3 、 Fe_3C 等脆性相。这不仅大量消耗了基体中的耐蚀元素, 而且碳化物沿着晶界呈链状析出, 还会引发严重的晶间脆化和开裂。Kondo 等^[43]在 FLiNaK 体系中的研究证实, 碳杂质通过碳化物析出和碱性助溶这两种机制的协同耦合作用, 会使铁素体钢的晶间腐蚀呈现出指数级的加速趋势。此外, 未完全反应的石墨碳颗粒会沉积在金属表面, 形成一层疏松多孔的垢层, 从而引发垢下闭塞区腐蚀以及局部环境的酸化。Liu 等^[112]进一步发现, 这些石墨颗粒不仅仅造成物理性沉积, 还会优先碳化并腐蚀 GH3535 合金中化学性质最稳定的钼(Mo)元素, 从而加剧合金的整体腐蚀失重。更复杂的是, 在熔盐反应堆等核能系统中, 石墨慢化剂磨损产生的碳微粒会悬浮在熔盐中, 由此构建出异质材料之间的碳活度梯度, 进而引发耦合腐蚀循环。例如, 高温 FLiNaK 熔盐中的碳化硅(SiC)本具有优异的耐蚀性, 但一旦与镍基合金共存, 碳杂质就会充当传递媒介, 引发强烈的交叉耦合相互作用, 加速两种金属材料的腐蚀退化^[113-114]。

2.4.2 氮杂质对腐蚀性的影响 氮杂质在熔盐中多以溶解态分子氮(N_2)、铵根离子(NH_4^+)、硝酸根(NO_3^-)以及金属氮化物等形式存在。它的核心腐蚀机制主要概括为氮化脆化、氧化还原催化及酸性解离三类^[115]。

溶解态的氮极易与基体中的活性元素(如 Cr、Ti、Nb 等)发生反应, 原位生成 CrN 、 TiN 等硬脆型的氮化物。这不仅消耗了 Cr 等关键的钝化元素, 而且由此产生的巨大的晶格应力还会诱发沿晶断裂。陈银娟等^[116]关于氮化硅(Si_3N_4)陶瓷在钠基熔盐中的研究指出, 氮化物在热力学上不稳定, 容易在多相介质中发生反应并导致腐蚀失效; 如果体系中同时存在含氧含氢杂质, 氮化物会发生水解生成氨气(NH_3), 从而彻底改变固液界面的酸碱平衡。从电化学角度来看, NO_3^- 作为一种强氧化性阴离子, 它的阴极还原过程会明显正移熔盐的体系电位, 从而加速合金的阳极溶解。另外, NH_4^+ 杂质在高温下表现出较强的 Bronsted 酸性, 它热解生成的 NH_3 与 H^+ , 在含有卤素离子(Cl^- 、 F^-)的熔盐体系中会化合生

成极具破坏性的 HCl 或 HF 气体, 这些气体可以直接击穿表面钝化膜, 诱发深度的孔蚀^[117]。Oluwoye 等^[118]通过热重分析结合分子动力学模拟发现, 锈层中的水合铁氧化物能够催化硝酸铵的分解, 将其初始分解活化能降低到 20 KJ/mol, 显著降低着火点并引发低温热失控风险; 而纯 Fe_2O_3 则没有这种催化效应, 这说明锈层中的结构缺陷是关键催化位点。这解释了含氮杂质在生锈设备表面因催化分解而加剧局部热效应, 进而持续生成腐蚀性杂质并加速熔盐体系的腐蚀进程。另外, 在第四代核能系统中, 氮化物作为潜在的先进核燃料(如 UN 、 PuN), 它与熔盐之间的化学相容性也是决定系统寿命的一个重要工程挑战。

2.4.3 有机杂质对腐蚀性的影响 目前, 熔盐腐蚀领域对杂质影响机制的关注, 大多集中在传统的氧化性物种上, 关于有机杂质在高温熔盐中的系统性致蚀作用, 相关研究尚显不足, 仍缺乏深入的探讨。然而在实际工业级熔盐应用中, 有机杂质的来源相当广泛, 包括熔盐原料本身的残留、高分子密封圈热老化降解的产物, 以及工艺溶剂的带入等。关于有机杂质在高温下的降解行为, Lecomte 等^[119]以羧酸、聚乙烯和氯丁橡胶为模型有机物, 在 400℃ 的 $\text{NaOH}-\text{KOH}$ 熔融氢氧化物中系统研究了它们的降解机制。与传统的熔盐氧化所描述的一步氧化反应不同, 该研究通过气体产物分析和固体残留物表征发现, 有机物的降解遵循的是自由基机制, 最终产物是石墨碳和 H_2 , 而且整个反应过程中没有 CO_2 排放。这意味着, 在烃类燃料的熔盐湿法氧化过程中, 实际发生的反应远比传统的单步氧化要复杂得多。在高温熔盐环境下, 长链有机杂质首先裂解成低碳烷基自由基和小分子烃类, 然后与熔盐中的 O^{2-} 、 OH^- 等活性含氧物种反应, 转化为 CO 、 CO_2 、 H_2O 以及游离的活性碳。其中, 部分具有还原性的中间产物可以直接还原熔盐中的高价金属阳离子(如 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), 从而强化阴极去极化过程, 形成一个腐蚀自催化循环。而那些未被彻底氧化的残碳则沉积于金属表面, 不仅会形成多孔碳层以诱发垢下闭塞腐蚀, 更可与卤素离子协调加速金属阳离子的络合溶解。由此推断, 有机杂质的危害不仅源于解离产物的直接化学侵蚀, 更在于其不可逆地重塑了界面的化学环境, 并通过与体系中其他杂质的协同耦合效应, 进一步放大腐蚀风险。

综上所述, 与含氧含氢杂质与常规金属离子相

比,碳、氮及有机杂质在传统的熔盐腐蚀研究中的关注度相对较低。但是它们会通过析出相脆化、界面自催化以及界面环境酸化等途径,给材料带来不容忽视的结构破坏。尤其是在先进核能系统和一些极端高温精细化工工艺中,控制此类杂质同样是保障系统能够长效、安全运行的一个关键环节。

3 杂质控制策略分析

前文系统梳理了各类杂质在熔盐体系中诱发腐蚀失效的物理化学机理。在此基础上,进一步对杂质的源头控制、去除技术及原位调控策略进行综述研究。

从源头控制杂质,是降低熔盐腐蚀性最直接,也是最经济的一种手段。其核心思路在于原料选择和制备过程的优化两个方面。在原料选择方面,工业级基础盐中往往会伴生一些本征矿物残留,比如碳酸盐、硫酸盐及过渡金属化合物等。因此,需要建立严格的初始纯度准入阈值^[120]。在制备过程优化,基础盐的预处理必须在真空或高纯惰性气氛下进行充分的高温干燥,目的是彻底去除表面吸附水和深层结晶水。与此同时,熔盐的熔化、装载、转运等整个操作流程也均需要建立起严密的隔绝环境,从源头上避免环境中的游离 H_2O 、 O_2 及 CO_2 发生二次溶入和污染^[121-122]。在高温运行阶段,针对系统老化渗漏或管路溶出等持续产生的新增杂质,必须依靠原位调控技术,实现对新生杂质的实时消耗与控制。

当原料中的杂质含量达不到特定工况的使用要求时,就必须采用物理、化学或者电化学等手段来做进一步的深度纯化。

3.1 物理纯化方法

物理纯化法作为高纯熔盐制备的第一步,在工程应用中占据着基础性地位。这类方法的核心原理在于利用杂质组分与主体熔盐在挥发性、溶解度以及固液相分配系数等物理性质上的显著差异,通过改变外部热力学条件来实现杂质的有效分离。物理纯化法通常不涉及复杂的化学试剂的引入,具有工艺流程简单、环境友好等优势。目前用于熔盐除杂的物理纯化法主要包括预干燥与气体鼓泡、梯度结晶法以及冷指结晶法。

3.1.1 预干燥与气体鼓泡 预干燥是一种最基础也是必不可少的物理纯化方法,主要用来脱出熔盐

中的水分。研究表明,采用梯度程序升温的方式,在 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内干燥 $12 \sim 24\text{h}$,能够有效去除盐颗粒表面的吸附水以及一部分深层结晶水,从而显著降低后续高温熔化过程中因盐类水解而产生的酸性物质风险。李鸿亚等^[123]采用真空脱水工艺对 $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2$ 熔盐进行了脱水处理,并系统研究了脱水温度和脱水时间对 H_2O 及 CaO 残留量的影响。结果表明,当脱水温度为 800°C 、保温时间为 2h 时,熔盐中的 H_2O 含量可以降到 0.05% 以下、 CaO 含量也能控制在 0.02% 以内。该研究还证实,熔盐颗粒的粒径越小,其吸水能力就越强。气体鼓泡技术则是向熔盐中通入高纯度的惰性气体(如 Ar 、 N_2),利用分压差来驱使溶解在熔盐中的水分、溶解氧以及 HCl 等挥发性腐蚀产物向气泡内扩散,并随着气泡上浮被带出熔体。Ong 等^[41]在其综述明确指出,气体鼓泡是调控熔盐杂质水平的一种有效手段,其处理效率受气泡尺寸、气体流速以及熔体粘度等多个因素的共同影响。王亚飞等^[124]发明了一种采用 $\text{HCl} - \text{H}_2$ 混合气体鼓泡来纯化氯盐的方法及配套装置,能够实现公斤级氯盐的批量处理,纯化效率较高。张凯等^[125]依次采用了高温处理、 HCl 气体鼓泡和恒电位电解法三种方法,分别去除熔盐中的易挥发杂质、氧离子和金属离子等杂质,最终获得了较高纯度的 $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 共晶熔盐。

3.1.2 梯度结晶法 梯度结晶法是一种比较精细的杂质分离技术,它的基本原理是利用多组分体系在固-液相变过程中,不同组分在溶解度及分配系数上的差异来实现杂质的去除。Zhao 等^[126]研发了一套多级独立控温的梯度结晶工艺,核心是通过精确控制自然温梯,诱导熔盐从上到下发生定向凝固。实验结果显示,在冷却速率为 5°C 、保温条件为 2h 的条件下,对含有 $5\text{ wt}\%$ SrCl_2 的 LiCl 熔盐进行单级梯度结晶处理,当盐的回收率控制在 80% 时, SrCl_2 的脱除效率可以达到 80.1% 。如果对产物再进行一次循环结晶,净化效率可以进一步提升到 98.3% 。这一工艺操作简单、处理量较大,在核废盐净化以及高纯盐制备领域展现出广阔的应用前景。

3.1.3 冷指结晶法 冷指结晶法也被证实是去除 LiCl 熔盐中 Sr 、 Ba 等碱土金属杂质的一种有效手段。林钦等^[127]利用自行研制的冷指结晶装置,在温度 $660 \sim 670^\circ\text{C}$ 、气体流速 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、晶体生长时间 20 min 的条件下进行优化实验,结果显示 Sr 和 Ba 的脱除率可以超过 90% 。研究还发现,当熔盐

温度高于 660 °C 时去除效果更好,而且当 Sr、Ba 含量低于 0.55 % (w/w) 时,去除率也能达到 80 % 以上。该方法通过在局部低温界面处诱导杂质富集并析出,为熔盐组分的循环净化提供了一定的技术支撑。

3.2 化学纯化方法

化学纯化法是通过引入特定的化学试剂,利用沉淀反应或者氧化还原反应来消除熔体中的腐蚀性物种。这类方法可归纳为两种:化学沉淀法与活泼金属还原法。

3.2.1 化学沉淀法 化学沉淀法是通过加入某种沉淀剂,使溶解态的杂质转化为溶解度极低的固相产物。例如,向熔盐中添加钡盐(如 BaCl_2),可以将 SO_4^{2-} 转变成热稳定性较高的 BaSO_4 沉淀;如果加入磷酸盐,则能使多价金属阳离子原位生成难溶的磷酸盐沉淀^[128]。该方法的有效性取决于两点:一是沉淀产物在高温下是否具有足够的热力学稳定性,二是这些沉淀物能否与熔体有效分离。

3.2.1 活泼金属除杂法 活泼金属除杂法则是向熔盐中引入电位更负的金属作为反应试剂,将氧化性较强的杂质还原成更稳定的组分,从而把熔盐的整体电位控制在合金基体热力学稳定的范围内^[129]。在 MgCl_2 基氯盐体系中,添加金属 Mg 作为缓蚀剂是一种比较有效的降腐蚀方法。Mortazavi 等^[130]的定量研究给出了具体数据:未净化的 $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ 熔盐,在 800 °C 下对 Haynes 230 的腐蚀速率高达 1500 ~ 3200 $\mu\text{m/a}$;经过物理热净化处理后,这个数值降到了 500 ~ 950 $\mu\text{m/a}$;而在热净化基础上再添加 0.5 wt% 的金属 Mg 进行深度化学净化后,腐蚀速率显著下降到约 30 ~ 40 $\mu\text{m/a}$ 。类似地,添加铝粉或者锌颗粒也能取得良好的除杂效果。Al 不仅能还原熔盐中的腐蚀性物种,在特定的含氧环境下,它的氧化产物还有助于在合金表面形成一层致密的氧化膜,通过物理阻隔和化学还原这两种机制共同抑制基体腐蚀^[131]。

3.3 预电解法

预电解法是一种深度净化的手段,其基本原理是利用电化学还原反应来去除熔体中氧化还原活性杂质。在熔盐体系中插入工作电极,并施加一个受控的电压,使 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等高电位杂质离子在阴极被还原成金属单质并沉积析出,从而实现杂质从熔体中的物理分离。

研究表明,采用电解纯化能够明显降低 $\text{LiCl} -$

KCl 等共晶熔盐体系中金属阳离子的含量,进而有效减缓高温环境下对 Inconel 600 等镍基合金的腐蚀^[50]。针对腐蚀性较强的氯化盐体系,Ding 等^[132]提出了一种电解纯化工艺,使用金属 Mg 作为阳极、惰性 W 作为阴极。这种方法确实能够有效抑制氯盐的腐蚀活性,但在实际反应过程中,阴极表面很容易生成一层绝缘性的 MgO 垢层,这会带来严重的阴极钝化问题,大大限制了净化过程的持续性和效率。为解决这一技术瓶颈,后续研究对电解策略进行了优化,改用两个对称的金属 Mg 电极,并施加交变电压。在这种配置下,两个电极会周期性地轮流充当阴极和阳极,相当于实现了电极表面的原位自清洗,成功避免了阴极钝化的发生,从而提高了电解净化工艺的稳定性 and 杂质脱除的处理通量^[133]。

尽管目前已开发出多种熔盐物理、化学及电化学纯化方法,但在实际的大容量 CSP 和先进核反应堆工程中,单一的纯化方法往往难以同时兼顾脱除效率、低运行成本与规模化应用的需求。为例进一步明确各类纯化技术的工程价值,表 8 对前述的五类典型纯化技术的适用场景、成本效益及纯化效率进行了系统归纳。

从工程经济性与实施难度来看,预干燥与气体鼓泡法的设备与试剂成本最低,且处理通量极大,是工业级基础熔盐(如商业化硝酸盐、初级氯盐)规模化脱水与脱气除杂的首选工艺。活泼金属除杂法,通过添加 Mg、Al 等可使合金腐蚀速率显著下降,操作较为简便,适合高温氯盐储热应用工程的原位除杂与长期控制。相比之下,电解法和结晶法因配套设备与工艺控制复杂,运行能耗偏高,目前在工程上主要应用于对于腐蚀容忍度极低的核工业领域的深度纯化中^[127-133]。

3.4 杂质的主动调控与转化

除了物理与化学净化外,通过精准调控杂质的化学形态及其在熔体中的活度,将其转化为具有保护性质的有益组分,是近年来熔盐防腐领域发展的新思路。在难以彻底根除氧化性杂质的情况下,利用多价态离子的平衡关系来锚定熔盐电位是一种高效的策略。研究表明,向 FLiNaK 熔盐中主动引入 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 氧化还原缓冲离子对(当 $\text{CrF}_2/\text{CrF}_3 \geq 600/1000$ 时),可利用该缓冲体系的热力学稳定性将熔盐的氧化还原电位锁定在极窄的范围内^[97]。这一方法能有效缩小乃至消除体系中异种金属间的自腐蚀电位差,从而在根源上抑制了电偶腐蚀的发

表 8 不同熔盐纯化方法的综合对比

Table 8 Comprehensive comparison of various molten salt purification methods					
纯化技术	脱出对象	纯化效率	成本	适用场景	优缺点分析
预干燥与气体鼓泡	水分、游离氧、挥发性酸性气体(如HCl、HF)	中等	极低	工业级基础熔盐的批量预脱水与初步纯化	处理通量大,工艺成熟,普适性强;但无法脱出深层杂质
梯度/冷指结晶法	碱土金属(Sr、Ba)以及特定放射性同位素杂质	高	较高	核级高纯载体氟盐和氯盐的深度提纯	属于物理过程,无外来杂质试剂的引入;但工艺流程长,处理通量小
化学沉淀法	SO ₄ ²⁻ 、部分多价金属阳离子以及大颗粒不溶物	中等	较低	硝酸盐、碳酸盐等大容量常压系统的粗过滤与特定杂质的除杂	试剂易得,操作简便;但沉淀产物难以从高粘度熔体中彻底分离,易引发局部管路结垢及垢下腐蚀
活泼金属除杂法	强氧化性多价金属阳离子、微量氧	极高	低	第三/四代大容量高温氯盐储热系统的长效缓蚀	除杂效果好,成本低;但反应后易在熔体内生成微量不溶性氧化物悬浮物
预电解法	变价过度金属离子、氧离子	极高	高	对杂质容忍度极低的(MSR)	杂质剥离效果最为彻底,纯度极高;但极易发生阴极绝缘钝化,不适合大规模除杂

生。此外,某些杂质组合在特定条件下可诱导生成更具保护性的界面结构。例如,相关研究发现,含 0.03 wt.% Cl⁻ 的四元硝酸盐对 316L 不锈钢的腐蚀速率反而低于不含 Cl⁻ 的纯盐体系,这是由于熔体中的 Ca²⁺ 与微量 Cl⁻ 及基体元素发生了复杂的界面交互作用,诱导形成了致密且连续的富钙氧化物保护层(如 Ca-Fe-O 尖晶石相)。该氧化层具有比常规氧化膜更高的结构稳定性和更低的离子扩散率,从而实现了 对腐蚀性杂质的有效阻滞^[64]。

在系统阐明杂质的来源、腐蚀演变机理及净化

技术后,确立科学、严谨的杂质控制阈值,是实现按需除杂、精准控蚀的关键。由于不同基体熔盐的化学性质、氧化还原电位及溶解氧能力各异,其对常见杂质的敏感程度存在显著差异。例如,氯化物熔盐对水分和氧化性杂质极为敏感,易引发晶间腐蚀与局部点蚀;硝酸盐熔盐则更受氯离子、硫酸根等阴离子杂质的影响,可能会导致钝化膜破裂及热稳定下降。因此,不同的熔盐体系下对杂质控制指标及对应的失效机制也各有侧重,具体内容见表 9:

表 9 典型高温熔盐体系核心杂质控制阈值与腐蚀失效机制分析

Table 9 Analysis of core impurity control thresholds and corrosion failure mechanisms in typical high-temperature molten salt systems			
熔盐体系	核心杂质/指标	控制要求	腐蚀失效机制分析
硝酸盐	氯离子(Cl ⁻)	< 0.03 wt. %	引发不锈钢应力腐蚀与点蚀
	H ₂ O	< 200 ppm	高温气化引发物理暴沸风险,或水解生成 OH ⁻ 增加熔体碱性,破坏合金钝化膜
	重金属(Fe、Cr 等)	< 50 ppm	加速阴极反应,提升腐蚀速率
	硫酸根(SO ₄ ²⁻)	≤ 100 ppm	诱发晶间腐蚀与氧化膜剥落
	不溶物	≤ 0.1 wt. %	堵塞管道,磨损设备
氯化盐	OH ⁻	< 50 ppm	与 Cl ⁻ 协同侵蚀氧化膜
	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	< 50 ppm	氧化还原穿梭效应,加速阳极溶解
	SO ₄ ²⁻	≤ 500 ppm	高浓度下显著加速晶间腐蚀
碳酸盐	Cl ⁻	< 0.1 wt. %	破坏氧化膜,诱发点蚀
	H ₂ O	< 200 ppm	发生高温水解加剧基体合金的腐蚀
	不溶物	≤ 0.1 wt. %	堵塞管道,磨损设备
氟化物	H ₂ O	< 1 ppm	协同产酸,加剧腐蚀
	氧含量(O ²⁻)	< 200 ppm	易诱发金属阳离子生成难溶氧化物沉淀,导致管路结垢堵塞或诱发局部闭塞腐蚀
	过渡金属离子(Fe、Ni、Cr、Cu 等)	< 10 ppm	引发变价阴极催化效应,提供额外的阴极去极化途径,显著加速基体元素的阳极溶解
	SO ₄ ²⁻	≤ 100 ppm	诱发晶间腐蚀与氧化膜剥落
	PO ₄ ³⁻	< 30 ppm	磷酸盐沉积可能诱发局部腐蚀

综上所述,不同高温熔盐对杂质的敏感程度各异,其控制指标也需根据熔盐体系具体确定。通过从源头严格阻断、多级深度净化与原位主动调控相结合的组合策略,能够有效降低体系内强腐蚀性杂质的活度,并促使其向无害化或具备保护性质的组分转化,从而显著抑制和延缓复杂的界面腐蚀过程。这既是突破结构材料高温服役瓶颈的关键举措,更是保障下一代先进核能系统与大容量高温储能工艺实现长效、安全运行的核心基石。

4 总结与展望

本文突破了传统结构材料筛选与表面涂层等被动防腐思路的局限,创新性地提出并系统论证了以熔盐本体杂质纯度调控为核心的主动防腐策略。围绕氟盐、氯盐、硝酸盐及碳酸盐四大典型高温熔盐体系,综合评述了多维杂质驱动的腐蚀机制,构建了覆盖源头控制、过程干预以及原位调控的全链条杂质管理理论框架。主要结论如下:

(1)明确了多维杂质的致蚀机制与差异性。系统研究表明,含氢含氧杂质、阴离子、过渡金属阳离子及碳/氮/有机物残留等四大类杂质,是诱发并加速基体合金晶间脆化与局部剥落的核心本源。其腐蚀机制并非孤立作用,而是复杂耦合的化学与电化学的协同过程:

① 体系氧化还原电位异常正移:高电负性杂质(如 O_2 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等)提高熔盐整体电位,驱动基体合金发生热力学自发的阳极溶解。

② 表面钝化膜的化学溶解与破坏:含氢含氧杂质诱导熔盐碱度偏离最优区域,导致合金表面预生成的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等致密钝化膜被腐蚀性阴离子(如 Cl^- 、 F^-)侵蚀而失效。

③ 多价态金属离子的电子穿梭循环: Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 Cr^{3+}/Cr^{2+} 、 Ni^{2+}/Ni^0 等变价离子对构成氧化还原对,将阳极反应电子穿梭传输至阴极区,形成自催化腐蚀回路,使腐蚀电流成倍放大。

更为关键的是,同种杂质对腐蚀行为的影响机理在不同熔盐体系中具有高度选择性。例如,微量 H_2O 在氯化盐体系中直接水解生成 HCl ,引发强酸性溶解性腐蚀;而在氟化物体系中, H_2O 更多是通过破坏复杂共晶结构来间接促进结构材料元素溶解。除此之外,不同熔盐体系对各杂质的本征容许阈值存在严格的绝对界限。例如,氟化物熔盐对含氧杂

质敏感度最高,而氯盐对水含量控制要求最严。这一差异性规律既是设计高效主动防腐策略的基础,也是实现多体系协同纯化的理论依据。

(2)构建了全周期的主动防腐与纯化调控方式。针对杂质致蚀的高度复杂性,本文归纳并提出了从精准源头纯化到组分选择性保留再到原位碱度和电位调控的协同干预策略。通过物理化学方法,将熔盐中初始携带的金属阳离子、水、碳氮残留等杂质的含量降至体系固有容许阈值一下,同时引入高纯惰性气体或密封壳技术,避免大气中水氧的后续渗入。然后基于配位化学与热力学计算,向熔盐中添加特定微量的添加剂,如 Mg 、 Ca 等金属单质,诱导杂质离子优先与添加剂反应,形成稳定高价配合物或金属间化合物。这一措施不仅可以有效去除有害杂质,还可以使得剩余微量杂质转化为有益组分。最后通过电化学监测熔盐体系的氧离子活度或氯化物酸度以及氧化还原电位,对复杂高温介质腐蚀环境实施主动约束。

通过上述的协同干预措施,能够在不依赖高性能合金或昂贵涂层的前提下,有效降低强腐蚀性熔盐的腐蚀性降低。这一策略的核心优势在于不依赖于单一除杂手段,而是结合物理、化学与电化学等多种方式,能够适用于多种熔盐体系,并且为未来高温熔盐系统的长期、安全、经济服役提供可操作的解决方案。

尽管针对熔盐杂质演变机理与脱除技术的研究已取得长足进展,但面对第四代核反应堆与极高参数 CSP 的严格应用需求,未来工作应重点关注以下几个层面:

(1)持续扩充多元熔盐体系的杂质控制数据库,明确不同运行工况(如流速、温度梯度、热循环)下的杂质临界容许阈值。另外,需要研究并建立统一的熔盐杂质的检测规范和行业公认的熔盐纯度等级评价标准,为其容纳材料寿命预测提供基础数据支撑,并为其实际应用进行严格规范。

(2)当前的腐蚀机理多源于静态等温实验,难以捕捉熔盐在实际运行状态下的真实化学环境。未来亟需开发耐极高温、抗强腐蚀的微型原为传感器,例如基于高温电化学阻抗谱、原位拉曼光谱及激光诱导击穿光谱技术等,来精准捕捉微量杂质在高温、冲刷及强辐照场下的实时演变规律,实现对氧化还原电位、碱度及腐蚀介质浓度的在线监测。

(3)构建数据驱动的智能控杂新技术,引入机

器学习与数字孪生技术,构建熔盐系统杂质演化与腐蚀失效的动态预测模型。可以通过与电化学自适应调节系统联动,建立闭环反馈系统,使熔盐系统能够根据监测数据,智能、精准地补充缓蚀剂,实现从离线定期纯化想动态实时智能防腐的跨越。

(4)在智能化升级的同时,重点研发适合工业化规模的大排量、低能耗连续纯化装备,并结合表面改性技术,从物理屏蔽与化学抑制两个维度来构建熔盐与合金界面的双层防护。

参考文献

- [1] 蒋泽龄,熊亚选,白银雷,等. 储热硝酸熔盐研究进展[J]. 综合智慧能源, 2025, **47**(12): 14–24.
Jiang Z L, Xiong Y X, Bai Y L, et al. Research progress in molten nitrate salts for thermal energy storage[J]. Integrated Intelligent Energy, 2025, **47**(12): 14–24.
- [2] Agyekum E B, Odoi-Yorke F, Alkhrissat T, et al. Molten salt reactor neutronics and fuel cycle – review of advancements and potential future research directions[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2026, **44**(2): 1083–1120.
- [3] Ji C, Yang X M, Xu H Q, et al. Advances in molten salt–based nanofluids: Thermal property enhancement and applications in CSP and power systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, **226**: 116360.
- [4] Liu X, Zhong Y, Li J L, et al. A review of high–temperature molten salt for third–generation concentrating solar power[J]. Energy Science & Engineering, 2025, **13**(2):456–474.
- [5] Pavón-Moreno M C, López-Paneque A, Gallardo J M, et al. Critical assessment of migration strategies for corrosion in molten salts[J]. Materials, 2025, **18**(16): 3804.
- [6] Patel N S, Pavlik V, Boča M. High–temperature corrosion behavior of superalloys in molten salts – a review[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2017, **42**(1): 83–97.
- [7] 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.
- [8] Heo J, Jung J, Park T, et al. Self–adaptive MgAl_2O_4 spinel layer for enhanced corrosion resistance of alumina–forming alloy in molten chloride salts[J]. Corrosion Science, 2025, **256**: 113262.
- [9] Stoffersen B, Cooper D J, Jellesen M S, et al. High temperature corrosion and oxide scale formation of nickel in molten NaOH at various basicity levels[J]. Heliyon, 2024, **10**(11): e31995.
- [10] Dong L, Wei X W, Liu M J, et al. Boosting corrosion resistance of environmental barrier coatings through surface aluminum modification against molten salts[J]. Corrosion Science, 2025, **244**: 112646.
- [11] 宗国强,肖吉昌. 氟化物熔盐的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2018, **37**(7): 2455–2472.
Zong G Q, Xiao J C. Advances in the preparation and application of fluoride molten salts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, **37**(7): 2455–2472.
- [12] Peng Y X, Bawane K K, Liu X, et al. Unraveling impurity–dependent morphological and chemical evolution of Ni – 20Cr alloy in eutectic LiCl – KCl molten salt [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, **17**(19): 28764–28776..
- [13] Trubcheninova A I, Abramov A V, Alimgulov R R, et al. The effect of microstructural changes in nickel–based alloys on their corrosion resistance in molten halides: a consideration of prospective structural materials for molten salt reactors[J]. Applied Sciences, 2025, **15**(9):4753.
- [14] Ma L N, Zhang C C, Wu Y T, et al. Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, **235**: 111485.
- [15] 盛鹏,赵广耀,徐丽,等. 新型低熔点硝酸盐熔盐的热力学性质[J]. 储能科学与技术, 2018(4): 682–686.
Sheng P, Zhao G Y, Xu L, et al. Thermal properties of a low–melting–point nitrate molten salt system[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018(4): 682–686.
- [16] 邹逸飞. 低熔点宽液体温域高温熔盐复合储热材料的研发[D]. 北京: 华北电力大学, 2025.
Zou Y F. Research on high temperature molten salt composite heat storage materials with low melting point and wide liquid temperature range[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2025.
- [17] Oskay C, Grégoire B, Meißner T M, et al. In–depth corrosion mechanisms of Fe– and Ni–based alloys in molten solar salt with varying extents of chloride and sulfate impurities[J]. Corrosion Science, 2025, **247**: 112775.
- [18] Wang Y F, Wu H, Zhou W T, et al. Thermodynamics of corrosion products in molten nitrate salts[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, **587**: 154713.
- [19] 张学文,杨道鹏,唐建群,等. 典型金属材料在硝酸熔盐环境中的腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2020, **49**(18): 51–55.
Zhang X W, Yang D P, Tang J Q, et al. Research on corrosion behavior of typical metal materials in molten nitrate salt environment[J]. Hot Working Technology, 2020, **49**(18): 51–55.
- [20] Wang G Q, Zhang C C, Ma L N, et al. Dynamic hot corrosion behavior of austenitic stainless steels in binary nitrate–carbonate molten salts at 600℃[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2025, **285**: 113533.
- [21] Villada C, Ding W J, Bonk A, et al. Engineering molten MgCl_2 – KCl – NaCl salt for high–temperature thermal energy storage: Review on salt properties and corrosion control strategies[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, **232**: 11344.
- [22] 陈维铅,喇培清,马超,等. 310S钢在氯化物熔盐中的腐蚀行为与防护[J]. 钢铁, 2025, **60**(10): 144–155.
Chen W Q, La P Q, Ma C, et al. Corrosion behavior and defense of 310S steel in molten chloride salts[J]. Iron and Steel, 2025, **60**(10): 144–155.
- [23] 谭星,蔡超,李劲风. 不同湿度及初始浓度 MgCl_2 液滴下 Al–Mg–Si 合金的腐蚀行为[C]//中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会. 中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2012 学术年会论文集. 2012: 113–122.
Tan X, Cai C, Li J F. Corrosion behavior of Al–Mg–Si alloy under MgCl_2 droplets at different humidity and initial concentrations[C]// Chinese Society for Corrosion and Protection, Division of

- Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. Proceedings of the 2012 Annual Academic Conference of the Division of Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. 2012: 113–122.
- [24] 朱永艳, 李亮, 王超, 等. 用扫描电化学显微镜研究不锈钢的氯离子渗透行为[C]//中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会. 2008年全国腐蚀电化学及测试方法学术交流会论文摘要集. 徐州:徐州师范大学出版社, 2008: 33.
- Zhu Y Y, Li L, Wang C, et al. Study on chloride ion permeation behavior of stainless steel by scanning electrochemical microscopy [C]// Chinese Society for Corrosion and Protection, Division of Corrosion Electrochemical and Testing Methods. Abstracts of the 2008 National Academic Exchange Conference on Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. Xuzhou: Xuzhou Normal University Press, 2008: 33.
- [25] 张波, 王静, 马秀良. 钝化膜击破机制的透射电子显微学研究[C]//中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会, 北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室. 2018年全国腐蚀电化学及测试方法学术交流会论文集. 沈阳材料科学国家研究中心中国科学院金属研究所, 2018: 340–341.
- Zhang B, Wang J, Ma X L. Transmission electron microscopy study on the breakdown mechanism of passive film[C]//Chinese Society for Corrosion and Protection, Division of Corrosion Electrochemical and Testing Methods, Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites. Proceedings of the 2018 National Academic Exchange Conference on Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences; 2018: 340–341.
- [26] 陈土春, 向军淮, 江龙发, 等. Q235钢在氧化性含Cl气氛中的高温腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 560–564.
- Chen T C, Xiang J H, Jiang L F, et al. High-temperature corrosion behavior of Q235 steel in oxidizing atmosphere containing chlorine [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(4): 560–564.
- [27] 王刚, 何建军, 李微, 等. 12Cr₁MoV钢在碱金属硫氯盐中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2018, 42(11): 1–5.
- Wang G, He J J, Li W, et al. Corrosion behavior of 12Cr₁MoV steel in alkali metal sulfur-chloride salt[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2018, 42(11): 1–5.
- [28] 马海涛, 郭贵芬, 赵杰, 等. 氯化钾蒸气对纯铬材高温氧化行为的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(6): 11–13, 20.
- Ma H T, Guo G F, Zhao J, et al. Effect of a small amount of KCl vapor on high temperature oxidation behavior of pure chromium [J]. Materials Protection, 2005, 38(6): 11–13, 20.
- [29] 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(14): 109–113.
- Ma H F, Zhu M, Zhao Y M, et al. Corrosion behaviors of two kinds of alloys in chloride molten salts[J]. Materials Review, 2014, 28(14): 109–113.
- [30] Duan W T, Zhao T L, Hou T P, et al. Comparative study of corrosion behaviors of SS310 stainless steel in NaCl-KCl- MgCl₂ and NaCl-KCl- CaCl₂ molten salts[J]. Corrosion Science, 2024, 241: 112527.
- [31] Sun H, Wang J Q, Li Z J, et al. Corrosion behavior of 316SS and Ni-based alloys in a ternary NaCl-KCl- MgCl₂ molten salt[J]. Solar Energy, 2018, 171: 320–329.
- [32] 任楠, 王涛, 吴玉庭, 等. 混合碳酸盐的DSC测量与比热容分析[J]. 化工学报, 2011(S1): 197–202.
- Ren N, Wang T, Wu Y T, et al. DSC measurement and specific heat analysis analysis of mixed carbonates[J]. CIESC Journal, 2011(S1): 197–202.
- [33] 桑丽霞, 赵阳博, 吴玉庭, 等. 低熔点混合碳酸盐腐蚀特性的研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(1): 172–175.
- Sang L X, Zhao Y B, Wu Y T, et al. Corrosion behavior of mixed carbonate with low melting point[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(1): 172–175.
- [34] 谢光有, 隋国鑫, 杨锐. 混杂增强聚醚醚酮复合材料的力学及摩擦学性能[C]//中国复合材料学会, 中国航空学会, 中国宇航学会, 中国力学学会. 复合材料:创新与可持续发展(下册). 北京:科学出版社, 2010: 166–171.
- Xie G Y, Sui G X, Yang R. Mechanical and tribological properties of hybrid reinforced polyether ether ketone composites[C]// Chinese Society for Composite Materials, Chinese Society of Aeronautics and Astronautics, Chinese Society of Astronautics, Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics. Composite Materials: Innovation and Sustainable Development(Volume 2). Beijing: Science Press, 2010: 166–171.
- [35] Fernández A G, Pineda F, Walczak M, et al. Corrosion evaluation of alumina-forming alloys in carbonate molten salt for CSP plants [J]. Renewable Energy, 2019, 140: 227–233.
- [36] 韩昕龙, 鹿院卫, 马彦成, 等. 三元硝基碳酸盐分解温度混合熔融盐动态腐蚀特性[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(4): 1386–1393.
- Han X L, Lu Y W, Ma Y C, et al. Research on the dynamic corrosion characteristics of ternary nitrocarbonate acid mixed molten salt at high decomposition temperatures[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(4): 1386–1393.
- [37] 杨洋, 付海英, 耿俊霞, 等. 密闭式真空蒸馏回收净化载体氟盐[C]//中国核学会核化学与放射化学分会. 第三届全国核化学与放射化学青年学术研讨会论文摘要集. 上海:中国科学院上海应用物理研究所, 2015: 123.
- Yang Y, Fu H Y, Geng J X, et al. Recovery and purification of carrier fluoride salt by closed vacuum distillation[C]//Nuclear Chemistry and Radiochemistry Branch of Chinese Nuclear Society. Abstract of the 3rd National Youth Academic Symposium on Nuclear Chemistry and Radiochemistry. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2015: 123.
- [38] 朱红梅, 李柏春, 朱锦云, 等. 熔盐堆用镍基合金在熔融氟盐中的腐蚀研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1813–1820.
- Zhu H M, Li B C, Zhu J Y, et al. Research progress on corrosion of Ni-based alloy in molten fluorine salt of molten salt reactor[J]. Materials Review, 2019, 33(11): 1813–1820.
- [39] 侯娟, 俞国军, 孙华, 等. 熔盐堆中结构材料的腐蚀研究[J]. 核科学与工程, 2018, 38(2): 171–185.
- Hou J, Yu G J, Sun H, et al. Research progresses on structural materials corrosion in molten salt reactor[J]. Nuclear Science and Engineering, 2018, 38(2): 171–185.
- [40] Ong T C, Sarvghad M, Lippiatt K, et al. Review of the solubility, monitoring, and purification of impurities in molten salts for energy storage in concentrated solar power plants [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 131: 110006.
- [41] 艾华. 高温熔盐腐蚀的异质效应和离子价态研究[D]. 上海:中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2019.

- Ai H. Effects of dissimilar material and ion valence on corrosion mechanism of structural alloy in molten salts [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [42] Lee W C, Hajra R N, Yoon J H, et al. Moisture-driven chlorination and exfoliation corrosion of Inconel 625 in NaCl - MgCl₂ molten salt: Effect of salt purification and surface roughness [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2026, **42**: 1077-1086.
- [43] Kondo M, Nagasaka T, Xu Q, et al. Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92Cr - 2W) in molten salts Flibe and Flinak[J]. Fusion Engineering and Design, 2009, **84**(7/8/9/10/11): 1081-1085.
- [44] 韩光炜, 冯涤, 邓波, 等. 氧化膜对高温合金灰化抗力的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2003, (6): 58-63.
Han G W, Feng D, Deng B, et al. Effect of oxide scale on metal dusting resistance[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2003, (6): 58-63.
- [45] 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.
- [46] Ouyang F Y, Chang C H, You B C, et al. Effect of moisture on corrosion of Ni-based alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **437**(1/2/3): 201-207.
- [47] Fernández Á G, Cabeza L F. Molten salt corrosion mechanisms of nitrate based thermal energy storage materials for concentrated solar power plants: a review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, **194**: 160-165.
- [48] Gao Q, Lu Y W, Yang Y C, et al. Are unexpected chloride ions in molten salt really harmful to stainless steel [J]. Journal of Energy Storage, 2022, **54**: 105317.
- [49] Wang C Y, Xu X R, Tong Y, et al. O₂⁻ affected corrosion of nickel-based alloy in LiCl-KCl molten salt for pyroprocessing of spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2025, **610**: 155773.
- [50] 童阳, 王城喻, 许晓锐, 等. 电解纯化对 Inconel 600 合金在 LiCl-KCl 熔盐中腐蚀影响[J]. 核技术, 2025, **48**(4): 45-51.
Tong Y, Wang C Y, Xu X R, et al. Effect of electrolytic purification on corrosion of Inconel 600 alloy in LiCl-KCl eutectic [J]. Nuclear Techniques, 2025, **48**(4): 45-51.
- [51] Ai H, Shen M, Sun H, et al. Effects of O₂⁻ additive on corrosion behavior of Fe - Cr - Ni alloy in molten fluoride salts[J]. Corrosion Science, 2019, **150**: 175-182.
- [52] 彭浩. 氟熔盐体系腐蚀杂质及氧化物溶解行为的研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2017.
Peng H. Study on dissolution behaviors of corrosive impurities and oxides in molten fluorides[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [53] Karfidov E A, Zaikov Y P, Nikitina E V, et al. High-temperature passivation of the surface of candidate materials for MSR by adding oxygen ions to FLiNaK salt[J]. Materials, 2022, **15**(15): 5174.
- [54] Kim W B, Choi W S, Lim K S, et al. High-temperature corrosion behavior of Al-coated Ni-base alloys in lithium molten salt for electroreduction[J]. Coatings, 2021, **11**(3): 328.
- [55] Gonzalez M, Faulkner E, Zhang C, et al. Electrochemical methods for analysis of hydroxide and oxide impurities in Li, Mg/Na, and Ca based molten chloride salts[C]. ECS Transactions, 2020, **98** (10): 161-169.
- [56] Faulkner E, Monreal M, Jackson M, et al. Effect and measurement of residual water in CaCl₂ intended for use as electrolyte in molten salt electrochemical processing[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, **326**(2): 1289-1298.
- [57] 潘博, 郑诗礼, 王少娜, 等. Cr₂O₃ 在 KOH 溶液中电场强化溶出机理及溶出影响因素[J]. 过程工程学报, 2016, **16**(6): 933-940.
Pan B, Zheng S L, Wang S N, et al. Dissolution mechanism of Cr₂O₃ and dissolution factors in KOH solution with electric filed intensify [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, **16**(6): 933-940.
- [58] Ding W J, Bonk A, Gussone J, et al. Cyclic voltammetry for monitoring corrosive impurities in molten chlorides for thermal energy storage[J]. Energy Procedia, 2017, **135**: 82-91.
- [59] 邱子豪, 田志林, 郑丽雅, 等. Si₃N₄ 陶瓷在高温熔盐-水氧环境下的腐蚀行为[J]. 无机材料学报, 2024, **39**(3): 274-282.
Qiu Z H, Tian Z L, Zheng L Y, et al. Corrosion behavior of Si₃N₄ ceramic in high-temperature molten salt-water vapor environment [J]. Journal of Inorganic Materials, 2024, **39**(3): 274-283.
- [60] 赵峥峥, 王遥, 刘斌, 等. 三元混合氯化盐 NaCl-KCl- MgCl₂ 对合金的腐蚀特性实验研究[J]. 发电技术, 2018, **39**(6): 561-565.
Zhao Z Z, Wang Y, Liu B, et al. Experimental study on corrosion characteristics of ternary mixed chloride salt NaCl-KCl- MgCl₂ [J]. Power Generation Technology, 2018, **39**(6): 561-565.
- [61] Bradshaw R W, Clift W M. Effect of chloride content of molten nitrate salt on corrosion of A516 carbon steel[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2010.
- [62] 尹绪中, 李恒, 唐建群, 等. 氯离子杂质对 304 和 316L 奥氏体不锈钢在熔融硝酸盐中腐蚀行为的影响[J]. 机械工程材料, 2022, **46**(3): 25-30, 37.
Yin X Z, Li H, Tang J Q, et al. Effect of chloride ion impurities on corrosion behavior of 304 and 316L austenitic stainless steel in molten nitrate salt[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2022, **46**(3): 25-30, 37.
- [63] Castro-Quijada M, Jullian D, Walczak M, et al. Quaternary nitrate and chloride molten salts for the next concentrating solar power plants: Corrosion considerations for the use of AISI 304L steel[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024, **274**: 112971.
- [64] 高祺, 鹿院卫, 于强, 等. 杂质氯离子对新型四元硝酸盐腐蚀性的影响[J]. 太阳能学报, 2022, **43**(12): 119-123.
Gao Q, Lu Y W, Yu Q, et al. Influences of impurity chloride ion on corrosion of new quaternary nitrate[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2022, **43**(12): 119-123.
- [65] Sabharwall P, Ebner M A, Sohal M S, et al. Corrosion and mass transfer in molten fluoride salts[R]. INL/EXT-10-18115. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 2010.
- [66] 刘辉. 杂质离子对熔盐堆用 316 不锈钢在 LiF-NaF-KF 熔盐中的腐蚀行为影响研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2018.
Liu H. The effect of impurity ions on corrosion behavior of 316 stainless steel in molten salt reactor for LiF-NaF-KF molten salt [D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2018.
- [67] 耿树江, 王福会, 朱圣龙. K38G 合金及其纳米晶涂层在 900℃ 熔融硫酸盐中的热腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2002, **38**(8):

- 871-876.
- Geng S J, Wang F H, Zhu S L. Corrosion behavior of k38g alloy and its nanocrystalline coating in molten sulfate at 900°C[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, **38**(8): 871-876.
- [68] 李萍, 李安娜, 庞胜娇, 等. Super304H抗碱金属硫酸盐的腐蚀行为[J]. *材料工程*, 2015(1): 54-58.
- Li P, Li A N, Pang S J, et al. Corrosion behavior of super 304H with alkali resistance metal sulfate[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015(1): 54-58.
- [69] Ai H, Chen Y J, Yang X M, et al. Intergranular corrosion of 316H stainless steel induced by SO₄²⁻ ions in MgCl₂ - KCl - NaCl molten salt[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, **271**: 112851.
- [70] Jia Y Y, Han F F, Li Z F, et al. Effect of SO₄²⁻ ion impurity on stress corrosion behavior of Ni-16Mo-7Cr alloy in FLiNaK salt[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **547**: 152809.
- [71] 韩瑞珠, 贾建文, 李阳, 等. 超级奥氏体不锈钢的热腐蚀行为及机理研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, **43**(2): 421-427.
- Han R Z, Jia J W, Li Y, et al. Corrosion behavior of three super austenitic stainless steels in a molten salts mixture at 650-750°C [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2023, **43**(2): 421-427.
- [72] Zhang S C, Li H B, Jiang Z H, 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.
- [73] Ji W C, Zhu Z B, Huang H F, et al. Effect of irradiation damage defects on the impurity containing molten salt corrosion behavior in GH3535 alloy [J]. *Corrosion Science*, 2023, **223**: 111475.
- [74] 孙华, 苏兴治, 张鹏, 等. 聚焦太阳能热发电用熔盐腐蚀研究现状与展望[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, **29**(3): 282-290.
- Sun H, Su X Z, Zhang P, et al. Research status and progress of molten salts corrosion for concentrated solar thermal power [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2017, **29**(3): 282-290.
- [75] Rapp R A. Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals[J]. *Materials Science and Engineering*, 1987, **87**: 319-327.
- [76] 姜国庆, 张成勇. 熔融盐对金属材料的腐蚀研究现状[J]. *云南冶金*, 2019, **48**(6): 56-60.
- Jiang G Q, Zhang C Y. The research status on corrosion of metal materials by molten salt[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, **48**(6): 56-60.
- [77] Biedenkopf P, Spiegel M, Grabke H J. High temperature corrosion of low and high alloy steels under molten carbonate fuel cell conditions[J]. *Materials and Corrosion*, 1997, **48**(8): 477-488.
- [78] 蔡定洲, 陈向林, 吴昊曦, 等. 硝酸根离子对U-0.79Ti合金腐蚀行为的抑制作用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, **49**(1): 101-108.
- Cai D Z, Chen X L, Wu H X, et al. Inhibitive effect of NO₃⁻ on the corrosion behavior of U-0.79wt% Ti alloy in Na Cl solution[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, **49**(1): 101-108.
- [79] 朱明, 周殿珩, 张慧慧. 316不锈钢在添加微量稀土元素硝酸熔盐中腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, **37**(1): 16-22.
- Zhu M, Zhou G Y, Zhang H H. Corrosion behavior of 316 stainless steel in mixed molten nitrate salts with and without rare earth element[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2017, **37**(1): 16-22.
- [80] Goods S H, Bradshaw R W. Corrosion of stainless steels and carbon steel by molten mixtures of commercial nitrate salts[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2004, **13**(1): 78-87.
- [81] 周才正, 洛桑, 孙延虎, 等. 304不锈钢在不同温度硝酸熔盐中的腐蚀行为[J]. *机械工程材料*, 2019, **43**(5): 68-70, 78.
- Zhou C Z, Luosang, Sun Y H, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel in molten nitrate salt at different temperatures[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, **43**(5): 68-70, 78.
- [82] 王建强, 高明浩, 张锁德, 等. 一种采用低浓度缓蚀剂提升铝基非晶合金点蚀抗力的方法: CN110541129B[P]. 2021-02-26.
- [83] Eweka E I, Kerridge D H. Molten sodium nitrite-sodium nitrate-potassium nitrate eutectic: the reactions and spectra of chromium (III) chloride and chromium(VI) compounds[J]. *Thermochemica Acta*, 1995, **262**: 95-100.
- [84] Kruienga A M. Stainless steel corrosion by molten nitrates: analysis and lessons learned[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2011.
- [85] Guo S W, Xu D H, Jiang G Y, et al. Sulfate corrosion and phosphate passivation of Ni-based alloy in supercritical water[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, **184**: 105564.
- [86] 朱日广, 唐兴颖, 覃新宇, 等. 亚/超临界水-磷酸盐环境中 Alloy625的腐蚀行为研究[J]. *材料保护*, 2024, **57**(8): 95-104.
- Zhu R G, Tang X Y, Qin X Y, et al. Corrosion behavior of Alloy625 in sub/supercritical water-phosphate environment[J]. *Materials Protection*, 2024, **57**(8): 95-104.
- [87] 王海涛, 赵景茂, 左禹, 等. 几种阴离子对316L不锈钢亚稳态孔蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, **22**(4): 202-206.
- Wang H T, Zhao J M, Zuo Y, et al. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2002, **22**(4): 202-206.
- [88] Xu T T, Wang S Z, Tang X Y, et al. Corrosion mechanism of Inconel 600 in oxidizing supercritical aqueous systems containing multiple salts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(51): 23046-23056.
- [89] 王鑫宇. 含铝镍基合金熔覆层在碱金属盐中的高温腐蚀特性研究[D]. 北京:华北电力大学, 2024.
- Wang X Y. Study on high temperature corrosion characteristics of Al-containing Ni-based alloy cladding layer in alkali metal salts [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2024.
- [90] 何玉武, 李宇春, 张宏亮, 等. T91耐热钢在KCl·NaCl熔盐体系中的腐蚀电化学行为[J]. *材料保护*, 2016, **49**(5): 18-22, 7.
- He Y W, Li Y C, Zhang H L, et al. Electrochemical corrosion behavior of T91 heat-resisting steel in KCl·NaCl molten salt system [J]. *Materials Protection*, 2016, **49**(5): 18-22, 7.
- [91] Zhu M, Ma H F, Wang M J, et al. Effects of cations on corrosion of Inconel 625 in molten chloride salts[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2016, **35**(4): 337-345.
- [92] Grégoire B, Oskay C, Meißner T M, et al. Corrosion mechanisms of ferritic-martensitic P91 steel and Inconel 600 nickel-based alloy in molten chlorides. Part II: NaCl-KCl- MgCl₂ ternary system[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **216**: 110675.
- [93] Zhao L, Jiang K J, Cui L, et al. Influence of alkaline earth metal CaCl₂ on early-stage corrosion behavior of 316 stainless steel in

- high-temperature molten salt[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **98**: 113034.
- [94] 罗兴国, 魏昶, 李兴彬, 等. 真空制盐中碳酸根离子的转化与阻垢防垢[J]. 精细化工, 2020, **37**(12): 2571-2577.
- Luo X G, Wei C, Li X B, et al. Conversion of carbonate ions in vacuum salt production and scale inhibition and prevention[J]. Fine Chemicals, 2020, **37**(12): 2571-2577.
- [95] Gomez J C, Calvet N, Starace A K, et al. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: NaNO_3 : KNO_3 molten salt mixtures for direct thermal energy storage systems in parabolic trough plants[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2013, **135**(2): 021016.
- [96] 左勇, 申森, 谢雷东, 等. SOM电解法对氟盐冷却剂进行在线净化的研究[J]. 核技术, 2020, **43**(11): 20-29.
- Zuo Y, Shen M, Xie L D, et al. On-line purification of fluoride salts coolant by an SOM electrolysis method[J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(11): 20-29.
- [97] 左勇, 秦越强, 申森, 等. $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 对FLiNaK熔盐体系电偶腐蚀抑制行为及机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, **41**(3): 341-345.
- Zuo Y, Qin Y Q, Shen M, et al. Effect of $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ on galvanic corrosion inhibition of dissimilar metallic materials in 46.5%LiF-11.5%NaF-42.0%KF molten salts system [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, **41**(3): 341-345.
- [98] 徐贵钲, 殷海青, 王广乐, 等. 两种不锈钢在氯化物熔盐环境中的腐蚀行为研究[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2021, **42**(4): 32-36.
- Xu G Y, Yin H Q, Wang G, et al. Corrosion behaviors of two kinds of stainless steels in chloride molten salt environment[J]. Journal of Jinggangshan University(Natural Science Edition), 2021, **42**(4): 32-36.
- [99] 胡宏波, 高运明, 秦庆伟, 等. CaCl_2 -NaCl熔盐中 Fe^{3+} 电化学行为的循环伏安分析[J]. 武汉科技大学学报, 2018, **41**(4): 262-267.
- Hu H B, Gao Y M, Qin Q W, et al. Investigation into electrochemical behavior of Fe^{3+} in CaCl_2 -NaCl molten salt by cyclic voltammetry method [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2018, **41**(4): 262-267.
- [100] 刘波, 魏小兰, 王维龙, 等. In625合金和316L不锈钢在 NaCl - CaCl_2 - MgCl_2 熔盐中的腐蚀机理[J]. 化工学报, 2017, **68**(8): 3202-3210.
- Liu B, Wei X L, Wang W L, et al. Corrosion behavior of In625 alloy and 316L stainless steel in NaCl - CaCl_2 - MgCl_2 ternary eutectic molten salt[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(8): 3202-3210.
- [101] Ai H, Liu Y Y, Shen M, et al. Dissolved valence state of iron fluorides and their effect on Ni-based alloy in FLiNaK salt[J]. Corrosion Science, 2021, **192**: 109794.
- [102] Yang Q F, Ge J B, Zhang J S. Electrochemical study on the kinetic properties of Fe^{2+}/Fe , Ni^{2+}/Ni , Cr^{3+}/Cr and $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ in Molten MgCl_2 -KCl-NaCl Salts[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2021, **168**(1): 012504.
- [103] Abramov A V, Karpov V V, Polovov I B, et al. Corrosion of nickel-chromium-molybdenum based alloy in chloride melts containing transition metal ions[J]. ECS Transactions, 2013, **50**(11): 357-366.
- [104] Bell S, Jones M W M, Graham E, et al. Corrosion mechanism of SS316L exposed to $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ molten salt in air and argon environments[J]. Corrosion Science, 2022, **195**: 109966.
- [105] 李晴暖, 窦强, 赵中奇, 等. 钼基熔盐反应堆内化学研究进展和展望[J]. 原子能科学技术, 2024, **58**(S1): 256-264.
- Li Q N, Dou Q, Zhao Z Q, et al. Progress and prospect of study on chemistry in thorium based molten salt reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2024, **58**(S1): 256-264.
- [106] 程治强. 熔盐堆内Nb等贵金属裂变产物的行为研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2021.
- Cheng Z Q. Study on the behavior of Nb and other noble metal fission products in molten salt reactor[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [107] 戚文杰. 镍基合金在氯化物熔盐中的腐蚀机理及腐蚀产物离子的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- Qi W J. Corrosion mechanism of nickel base alloy in molten chloride salt and the effects of corrosion product ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.
- [108] Smolenski V, Laplace A, Lacquement J. A. Potentiometric study of the interaction of Zr(IV) and O(II) ions in the LiCl - KCl eutectic molten salt[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, **151**(9): E302.
- [109] 任婷婷, 唐建群, 巩建鸣. 碳钢和低合金钢在熔盐中的腐蚀研究现状[J]. 热加工工艺, 2019, **48**(18): 12-17.
- Ren T T, Tang J Q, Gong J M. Research status on corrosion of carbon steel and low-alloyed steel in molten salt[J]. Hot Working Technology, 2019, **48**(18): 12-17.
- [110] 谢天赋, 甘章华, 邱鹏云, 等. 氰酸钠熔盐中金属材料的高温侵蚀行为研究[J]. 材料科学与工艺, 2024, **32**(6): 19-25.
- Xie T F, Gan Z H, Qiu P Y, et al. High temperature erosion behavior and microstructure of metallic materials in molten salt of sodium cyanate[J]. Materials Science and Technology, 2024, **32**(6): 19-25.
- [111] Tzvetkoff T, Gencheva P. Mechanism of formation of corrosion layers on nickel and nickel-based alloys in melts containing oxyanions: a review[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, **82**(3): 897-904.
- [112] Liu Q, Leng B, Qiu J, et al. Effect of graphite particles in molten LiF - NaF - KF eutectic salt on corrosion behaviour of GH3535 alloy [J]. Corrosion Science, 2020, **168**: 108581.
- [113] Xue W D, Yang X M, Ye X X, et al. Effects of silicon carbide on the corrosion of metallic materials in molten LiF - NaF - KF salt[J]. Corrosion Science, 2018, **143**: 157-165.
- [114] Xue W D, Yang X M, Li Z J, et al. Effect of exposing duration on the interaction between nickel-based alloy and SiC in molten LiF - NaF - KF salt[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **515**: 276-283.
- [115] 黄安然, 张伟, 王学林, 等. 铁素体不锈钢在高温尿素环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料研究学报, 2020, **34**(9): 712-720.
- Huang A R, Zhang W, Wang X L, et al. Corrosion behavior of ferritic stainless steel in high temperature urea environment[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, **34**(9): 712-720.
- [116] 陈银娟, 李强, 蒋丹宇. 氮化硅陶瓷的熔盐腐蚀研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2010, **31**(3): 3-7.
- Chen Y J, Li Q, Jiang D Y. Corrosion study of silicon nitride ceramics in molten salt [J]. Advanced Ceramics, 2010, **31**(3): 3-7.
- [117] Yang T S, Su Y H, Dai Z Y, et al. Corrosion behavior of nitrogen-containing low-nickel weld cladding in KCl - MgCl_2 eutectic molten salt at $900\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Materials, 2022, **15**(24).
- [118] Oluwoye I, Mosallanejad S, Soubans G, et al. Thermal decomposition of ammonium nitrate on rust surface: risk of low-

- temperature fire[J]. Fire Safety Journal, 2021, **120**: 103063.
- [119] Lecomte F, Porras Guterres A G, Huvé M, et al. Degradation mechanisms of organic compounds in molten hydroxide salts: a radical reaction yielding H_2 and graphite[J]. RSC
- [120] 吴锦瑜. 高温氯化物熔盐的脱水处理[J]. 氯碱工业, 2016, **52** (5): 23-27, 29.
- Wu J Y. Dehydration treatment of high temperature molten chlorides [J]. Chlor-Alkali Industry, 2016, **52**(5): 23-27, 29.
- [121] 周金豪, 孙波, 余长锋, 等. 熔盐冷冻壁形成及控制实验研究[J]. 核技术, 2015, **38**(7): 070602.
- Zhou J H, Sun B, She C F, et al. Experimental research on the formation and controlling of molten salt frozen-wall[J]. Nuclear Techniques, 2015, **38**(7): 070602.
- [122] 魏大林, 朱琳, 凌祥, 等. 高温储热用 $MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl 熔盐的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, **13**(12): 4421-4435.
- Wei D L, Zhu L, Ling X, et al. Research progress of $MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl molten salt for high-temperature heat storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, **13**(12): 4421-4435.
- [123] 李鸿亚, 江洪林, 严陈昌, 等. $CaCl_2$ - CaF_2 熔盐的脱水工艺及性能研究[J]. 矿冶, 2018, **27**(5): 52-55.
- Li H Y, Jiang H L, Yan C C, et al. The dewatering process and the properties of the $CaCl_2$ - CaF_2 molten salt[J]. Mining and Metallurgy, 2018, **27**(5): 52-55.
- [124] 王亚飞, 童阳, 周文涛, 等. 氯化氢-氢气鼓泡氯盐纯化方法及装置: CN119750629A[P]. 2025-04-04.
- Wang Y F, Tong Y, Zhou W T, et al. Hydrogen chloride-hydrogen bubbling chloride salt purification method and device: CN202411752611.1[P]. 2025-04-04.
- [125] 张凯, 王有群, 肖益群, 等. $LiCl$ - KCl 共晶熔盐的纯化[J]. 核化学与放射化学, 2018, **40**(6): 382-387.
- Zhang K, Wang Y Q, Xiao Y Q, et al. Purification of lithium chloride-potassium chloride eutectic [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018, **40**(6): 382-387.
- [126] Zhao Z J, Zhong Y K, Yang M C, et al. Multi-stage independent temperature controlled gradient crystallization method for molten salt purification[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **378**: 134546.
- [127] 林钦, 王玉娇, 程明, 等. 冷指结晶法去除 $LiCl$ 熔盐中的碱土金属 Sr 、 Ba [J]. 核技术, 2024, **47**(3): 37-46.
- Lin Q, Wang Y J, Cheng M, et al. Removal of Sr and Ba from molten $LiCl$ salt using cold finger crystallization method[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(3): 37-46.
- [128] 王玉娇, 曲雅馨, 付海英, 等. 硫化物沉淀分离 LiF - BeF_2 熔盐中稀土类裂变产物[J]. 核技术, 2024, **47**(1): 56-66.
- Wang Y J, Qu Y X, Fu H Y, et al. Separation of rare earth fission products from LiF - BeF_2 molten salt by sulfide precipitation[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(1): 56-66.
- [129] 左勇, 曹明鹏, 申淼, 等. $MgCl_2$ - $NaCl$ - 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.
- Zuo Y, Cao M P, Shen M, et al. Effect of Mg on corrosion of 316H stainless steel in molten salts $MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, **41**(1): 80-86.
- [130] Mortazavi A, Zhao Y, Esmaily M, et al. High-temperature corrosion of a nickel-based alloy in a molten chloride environment - the effect of thermal and chemical purifications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, **236**: 111542.
- [131] Li T J, Zhu M, Deng P, et al. Corrosion of 316 SS in chloride molten salt for thermal energy storage: Inhibitory effects of Al powder[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, **2838**(1): 012013.
- [132] Ding W J, Gomez-Vidal J, Bonk A, et al. Molten chloride salts for next generation CSP plants: Electrolytical salt purification for reducing corrosive impurity level[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, **199**: 8-15.
- [133] Ding W J, Yang F, Bonk A, et al. Molten chloride salts for high-temperature thermal energy storage: Continuous electrolytic salt purification with two Mg -electrodes and alternating voltage for corrosion control[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, **223**: 110979.