

材料、机械工程

文章编号: 1000-8608(2007)01-0030-04

# 纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中腐蚀行为

王旭\*, 屈献永, 张俊善, 刘瑞岩, 祝美丽

(大连理工大学材料工程系, 辽宁大连 116024)

**摘要:** 利用锂化还原处理技术处理乏燃料时,形成的 LiCl-Li<sub>2</sub>O 混合熔盐将使反应容器和传送装置材料发生强烈的腐蚀. 采用浸没法腐蚀实验研究了纯 Cr 在 750℃ 下,不同浓度熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中的腐蚀行为. 实验结果表明,随着 Li<sub>2</sub>O 浓度的增加,纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中的腐蚀产物发生了由 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的转变,这与热力学计算得到的相稳定图一致. 腐蚀减重随 Li<sub>2</sub>O 浓度的升高而增大.

**关键词:** 纯 Cr; LiCl-Li<sub>2</sub>O; 腐蚀

**中图分类号:** O614.611 **文献标识码:** A

## 0 引言

近年来,随着世界能源的日益枯竭,核能的开发与利用已经占据了越来越重要的地位,但亟需解决的问题是使用后的核燃料(即乏燃料)仍具有很强的放射性和较长的半衰期. 乏燃料的锂化还原处理技术<sup>[1]</sup>,可在高温(600~800℃)下利用金属 Li 将乏燃料 UO<sub>2</sub> 在熔融 LiCl 中还原成金属 U(UO<sub>2</sub>+Li→U+Li<sub>2</sub>O),使其辐射降低,体积减小. 然而,在此过程中,生成了强碱性氧化物 Li<sub>2</sub>O 并溶解于 LiCl 熔盐中,形成了 LiCl-Li<sub>2</sub>O 混合熔盐. 这种混合熔盐对反应容器和传送装置材料产生强烈的腐蚀,所以制约了该项新技术的工业化应用.

迄今为止,国内外学者对金属材料在熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中腐蚀的实验结果表明,常见耐高温腐蚀的铁基及镍基高温合金都受到严重的腐蚀<sup>[1-3]</sup>. Cr 是上述各种高温合金的重要组成元素,为了进一步了解合金在这种混合熔盐中的腐蚀机理,本文研究 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中的腐蚀行为,并与热力学相稳定图比较,探讨氧压和氧活度对其腐蚀产物的影响.

## 1 实验方法

实验材料为纯 Cr,用线切割机将材料加工成 15 mm×10 mm×2 mm 的试样,经金相砂纸打

磨至 800#. 用丙酮和乙醇在超声波中清洗,除油去污,最后在烘干箱中烘干.

腐蚀实验采用浸没法,实验温度为 750℃,时间分别为 10 20 30 40 50 h. 在每组腐蚀实验中,试样均斜立放置于装有 20 g 熔盐(LiCl-Li<sub>2</sub>O)的 30 mL 氧化铝坩埚中. 实验中将坩埚放在中温箱式电阻炉中等温加热一段时间后,取出试样,经蒸馏水浸泡,清洗掉试样表面残余盐;再用 10% HNO<sub>3</sub> 溶液超声波清洗去除表面腐蚀产物;最后用乙醇在超声波中清洗. 烘干后用精度为 10<sup>-4</sup> g 的电子天平称取试样质量变化,用单位面积的减重表示腐蚀速度.

腐蚀产物的相结构采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析. 用 SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针(EPMA)观察截面形貌和分析腐蚀产物的元素分布.

## 2 结果与讨论

表 1 列出了纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中可能发生的反应以及由热力学数据<sup>[4]</sup>计算得到的标准吉布斯自由能. 通过表 1 的热力学数据,并根据这些反应在平衡条件下 Li<sub>2</sub>O 的活度、反应物活度及氧分压各参数之间的关系,建立了以 -log a(Li<sub>2</sub>O) 和 log p(O<sub>2</sub>) 为坐标的 Li-Cr-O 相稳定图,如图 1 所示. 由图可知,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在低氧压条件下,锂化生成 LiCrO<sub>2</sub>;而在高氧压条件下,则

收稿日期: 2005-06-19; 修回日期: 2006-12-11.

作者简介: 王旭\*(1977-),男,博士;张俊善(1944-),男,教授,博士生导师.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

### 锂化生成 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

表 1 纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中可能发生的反应及相应的吉布斯自由能变化

Tab. 1 Equilibrium reactions of pure Cr presumed in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O, standard Gibbs energy changes at 750℃

反应	$\Delta G_f^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1) $\frac{4}{3} \text{Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3$	- 592 961. 9
(2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} = 2\text{LiCrO}_2$	- 156 037. 7
(3) $\frac{2}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{4}{3} \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2 = \frac{4}{3} \text{Li}_2\text{CrO}_4$	- 224 583. 0
(4) $\frac{4}{3} \text{LiCrO}_2 + \text{O}_2 + \frac{2}{3} \text{Li}_2\text{O} = \frac{4}{3} \text{Li}_2\text{CrO}_4$	- 120 557. 8
(5) $2\text{LiCrO}_2 + 2\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_3\text{CrO}_4$	- 129 260. 2
(6) $4\text{Li}_3\text{CrO}_4 + \text{O}_2 = 4\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Li}_2\text{O}$	- 103 153. 2

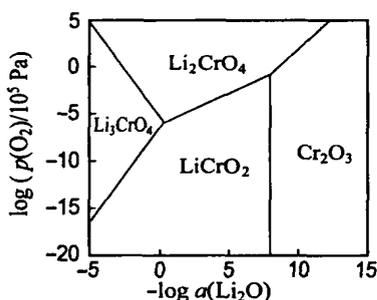


图 1 750℃ 下 Li-Cr-O 相稳定图

Fig. 1 Li-Cr-O phase stability diagram for 750℃

图 2 是纯 Cr 在 750℃ 不同 Li<sub>2</sub>O 浓度的熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中的腐蚀动力学曲线. 为了衡量熔盐对 Cr 腐蚀的影响, 图中同时给出了纯 Cr 在空气中氧化的动力学曲线. 由图可见, 熔盐的加入, 明显加速了纯 Cr 的腐蚀, 且腐蚀速度  $m$  随 Li<sub>2</sub>O 浓度的增加而升高. 纯 Cr 在熔融 LiCl 中的腐蚀失重随时间的增加而缓慢增大, 其腐蚀动力学曲线类似于抛物线; 而在熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中, 其腐蚀动力学曲线趋于线性, 表明在熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中形成的腐蚀层不具有保护性.

纯 Cr 高温氧化时, 表面生成连续致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 在动力学上几乎没有可测量的质量变化; 试样经熔融 LiCl 腐蚀后表面形成的腐蚀层有轻微脱落, 经轻微刮擦腐蚀层几乎完全脱落, 坩埚中熔盐为白色; 而试样经熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 腐蚀后, 表面的腐蚀层脱落非常严重, 在坩埚中观察到大量脱落的腐蚀产物, 坩埚中熔盐呈褐色.

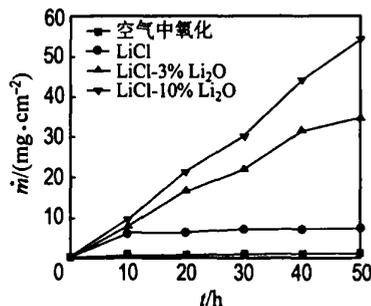


图 2 纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 和空气中无盐时的腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetic curves for pure chromium with and without molten LiCl-Li<sub>2</sub>O under air at 750℃

图 3 给出了纯 Cr 在不同 Li<sub>2</sub>O 浓度的熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中腐蚀试样的 X 射线衍射分析结果. 由图可见, 纯 Cr 经 3 种不同浓度熔盐腐蚀后的腐蚀产物相同, 均为 LiCrO<sub>2</sub>. 需要指出的是, 在去除试样表面残余盐的水洗过程中, 发现经 LiCl-Li<sub>2</sub>O 腐蚀后的试样水洗后的溶液呈褐色, 与坩埚中剩余熔盐颜色相同; 而经熔融 LiCl 腐蚀后试样的水洗后溶液没有任何颜色的变化. 根据本实验条件及相关文献<sup>[5-7]</sup>, 褐色的水溶液中应含有 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 由此可以推测, 纯 Cr 经熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 腐蚀后腐蚀产物除 LiCrO<sub>2</sub> 外很可能还形成了 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 并溶解在混合熔盐中, 而经 LiCl 腐蚀后则没有形成 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. 这些腐蚀产物的推断与 Li-Cr-O 相稳定图的预测完全一致.

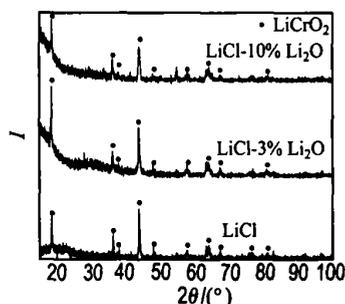


图 3 纯 Cr 在 750℃ 不同浓度的熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中腐蚀产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of corrosion products of pure Cr in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O with different concentration of Li<sub>2</sub>O at 750℃

图 4 给出了纯 Cr 在 750℃ 经熔融 LiCl 腐蚀 50 h 后截面的 EPM A 分析结果. 由图 4(a) 可知, 试样表面形成比较完整的腐蚀层, 但在基体 / 腐蚀层界面出现了明显的分离. 由 Cr 和 O 的元素面分析 (图 4(b) 和 4(c)) 可知, 腐蚀层由 Cr 的氧化物构成. 结合 XRD 分析结果可知, 腐蚀层由

LiCrO<sub>2</sub>构成. Cl元素的面分析(图 4(d))表明,在腐蚀层中并没有金属氯化物. 图 5给出了纯 Cr在 750 °C 经熔融 LiCl-10% Li<sub>2</sub>O 腐蚀 50 h 后截面的 EPMA 分析结果. 由图 5(a) 截面的形貌相可以看出,表面形成的腐蚀层明显脱落,基体 / 腐蚀层

界面同样出现了明显的分离. Cr和 O元素的面分析(图 5(b)和 5(c))同样表明,疏松的腐蚀层由 Cr的氧化物构成. 结合 XRD分析结果可知,腐蚀层也是由 LiCrO<sub>2</sub> 构成. Cl元素的面分析(图 5(d)) 同样表明,腐蚀层中并未生成金属氯化物.

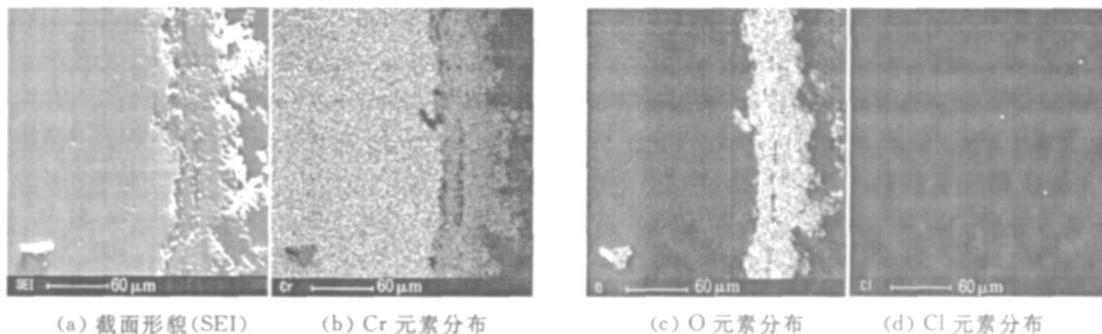


图 4 纯 Cr在 750 °C 熔融 LiCl中腐蚀 50 h 后的截面形貌和元素面分析

Fig. 4 Cross-sectional morphology and elements distribution of pure chromium as analyzed by EPMA after corroded in molten LiCl at 750 °C for 50 h

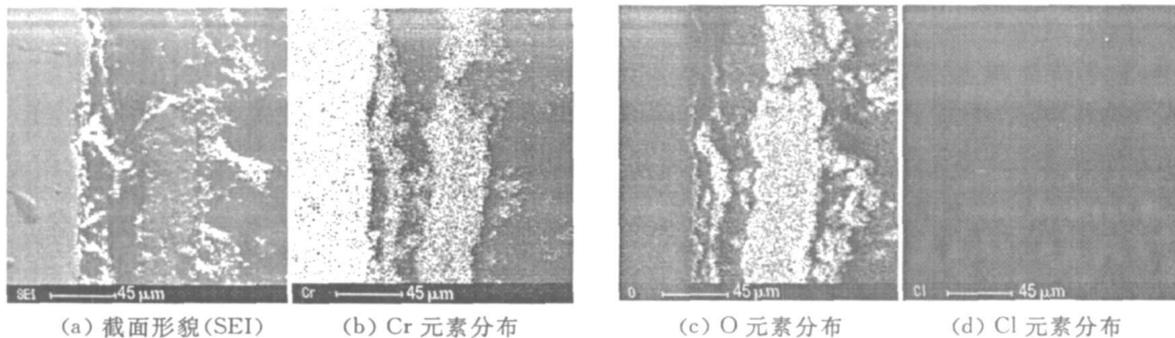


图 5 纯 Cr在 750 °C 熔融 LiCl-10% Li<sub>2</sub>O 中腐蚀 50 h 后的截面形貌和元素面分析

Fig. 5 Cross-sectional morphology and elements distribution of pure chromium as analyzed by EPMA after corroded in molten LiCl-10% Li<sub>2</sub>O at 750 °C for 50 h

纯 Cr在熔融 LiCl和 LiCl-Li<sub>2</sub>O中的腐蚀过程为首先发生氧化生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而后 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与熔盐中的 Li<sub>2</sub>O发生锂化反应形成 LiCrO<sub>2</sub>:



熔融 LiCl中的 Li<sub>2</sub>O是由 LiCl与溶解于其中的氧气通过下面的反应生成的,因此其含量非常少,活度很低:



腐蚀动力学曲线表明,纯 Cr在熔融 LiCl中的腐蚀速度明显慢于熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O中的腐蚀速度,且腐蚀动力学曲线呈抛物线形状. 这说明由 LiCrO<sub>2</sub> 构成的腐蚀膜在高温下熔融 LiCl中具有一定的保护性. 但 EPMA分析结果表明,纯 Cr经熔融 LiCl腐蚀后表面的腐蚀层虽然完整,但在基体 / 腐蚀层界面存在明显的开裂,难以形成阻挡熔盐和氧扩散的屏障. 对于这一矛盾,作者的解

释是: 纯 Cr在高温下熔融 LiCl中形成的 LiCrO<sub>2</sub> 腐蚀膜比较致密完整,具有一定的保护性;而观察到的腐蚀层是在降温到室温后得到的,温度降低过程中产生的应力可能使不同热膨胀系数的腐蚀层和基体之间产生开裂.

根据腐蚀产物的分析结果,纯 Cr在熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O中还形成了化合物 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>,且直接溶解在熔盐中,即发生了由 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的转变:



Espinosa等<sup>[8]</sup>研究 Fe40Al在熔融 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的腐蚀行为时指出,腐蚀产物在熔盐中的溶解会破坏腐蚀层的完整性,导致保护性腐蚀膜的脱落与开裂,使其丧失保护性. Frangini<sup>[9]</sup>在研究 316 L 不锈钢在熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的腐蚀行为时指出, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>连续溶解形成可溶性 (Li, K)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 导致其加速腐蚀. 本实验条件下, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 在腐蚀过

程中直接溶解到熔盐中,破坏了 LiCrO<sub>2</sub> 的完整性,因此纯 Cr 经熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 腐蚀后形成了疏松的腐蚀层,并出现了严重的开裂和脱落现象。

纯 Cr 在熔盐中的腐蚀随 Li<sub>2</sub>O 浓度的增加而加剧,这归因于 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 转变,从而破坏了腐蚀膜的保护性。由 Li-Cr-O 的相稳定图(图 1)可知,纯 Cr 在熔盐中的腐蚀产物取决于熔盐中 Li<sub>2</sub>O 的活度和氧压。LiCrO<sub>2</sub> 转变为 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的临界氧压为  $\log(p(\text{O}_2)/10^5 \text{ Pa}) = -\frac{2}{3} \log a(\text{Li}_2\text{O}) - 6.15$ (图 1 中 LiCrO<sub>2</sub> 与 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的分界线方程)。当熔盐中的氧压低于这个临界值时 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 锂化为 LiCrO<sub>2</sub>; 而氧压高于这个临界值时,发生由 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的转化反应。显然随熔盐中 Li<sub>2</sub>O 活度的升高, LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 转变所需的氧压降低。根据实验结果,虽然熔融 LiCl 中 Li<sub>2</sub>O 的活度大于 10<sup>-7.97</sup>,但熔盐中的氧压不足以发生 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的转变。熔融 LiCl-3% Li<sub>2</sub>O 中 Li<sub>2</sub>O 的活度显著升高,熔盐中的氧压能使 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 转变,从而使腐蚀膜破坏,导致腐蚀加速。熔融 LiCl-10% Li<sub>2</sub>O 中 Li<sub>2</sub>O 的活度进一步提高,使反应(4)速度增大,导致腐蚀进一步加剧。

### 3 结 论

Li<sub>2</sub>O 浓度是纯 Cr 在熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中腐蚀速度的决定性因素,腐蚀速度随 Li<sub>2</sub>O 浓度的升高而增大。并且,随着 Li<sub>2</sub>O 浓度的提高,纯 Cr 在 750℃ 熔融 LiCl-Li<sub>2</sub>O 中的腐蚀产物发生了由 LiCrO<sub>2</sub> 向 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的转变,这与热力学计算得到的相稳定图一致。Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解,破坏了 LiCrO<sub>2</sub> 腐蚀膜的完整性,导致腐蚀加剧。

### 参考文献:

[1] INDACPCHEA J E, SMITH J L. Corrosion

performance of ferrous and refractory metals in molten salt under reducing conditions [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(5): 1990-1995

[2] CHO Soo-haeng, PARK Sang-chul, ZHANG Jun-shan, *et al.* A study on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in hot molten salt LiCl and LiCl-Li<sub>2</sub>O [J]. *Korean J Mater Res*, 1999, 9(2): 211-216

[3] CHO Soo-haeng, ZHANG Jun-shan, SHIN S Young-joon, *et al.* Corrosion behavior and effect of alloying element of Fe-based and Ni-based superalloys in molten salts of LiCl and LiCl-Li<sub>2</sub>O [J]. *J Mater Res*, 1999, 9(9): 985-991

[4] HSU H S, DE VAN J H. Phase relationships in the Cr-Li-K-C-O system at 650℃ [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(10): 2077-2081

[5] LI Y S, NIU Y, WU W T. Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloy induced by ZnCl<sub>2</sub>-KCl at 450℃ in oxidizing environment [J]. *Mater Sci & Eng A*, 2003, 345(1-2): 64-71

[6] ZAHS A, SPIEGEL M, GRABKE H J. Chlorination and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700℃ [J]. *Corros Sci*, 2000, 42(5): 1093-1122

[7] INDACPCHEA J E, SMITH J L, KITKO K R. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides [J]. *Oxid Met*, 2001, 55(1/2): 1-15

[8] ESPINOSA M A, CARAAJAL G, CALDERON J P, *et al.* Corrosion of atomized Fe-40Al based intermetallics in molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. *Mater and Corros*, 2003, 54(5): 304-310

[9] FRANGINI S. Corrosion behavior of AISI 316 L stainless steel and ODS FeAl aluminide in eutectic Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> molten carbonate under flowing CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixtures [J]. *Oxid Met*, 2000, 53(1): 139-156

## Corrosion behavior of pure Cr in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750℃

WANG Xu\*, QU Xian yong, ZHANG Jun-shan, LIU Rui yan, ZHU Mei ni

(Dept. of Mater. Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China)

**Abstract** Mixed-molten salt LiCl-Li<sub>2</sub>O formed in the treatment process of spent fuel with lithium reduction technique, which will induce the materials of reactive tank and delivery device to intensive corrosion. The corrosion behavior of pure Cr was studied by immersion experiments in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O with different concentration of Li<sub>2</sub>O at 750℃. The experimental results show that with the increasing of concentration of Li<sub>2</sub>O, the corrosion products of pure Cr in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O transform from LiCrO<sub>2</sub> into Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> at 750℃, which is accordant with thermodynamic phase stability diagram. The weight loss was also increased with the increasing of the concentration of Li<sub>2</sub>O.

**Key words** pure Cr; LiCl-Li<sub>2</sub>O; corrosion