

## Hastelloy N 合金在熔鹽 LiF-NaF-KF 中的腐蝕行為 Corrosion behavior of Hastelloy N in molten LiF-NaF-KF

李宥瑄<sup>1,2</sup>、葉均蔚<sup>1</sup>、林樹均<sup>1</sup>、歐陽汎怡\*<sup>2</sup>  
Yu-Hsuan Lee<sup>1,2</sup>, Jien-Wei Yeh<sup>1</sup>, Su-Jien Lin<sup>1</sup>, Fan-Yi Ouyang\*<sup>2</sup>

### 中文摘要

近年來，為了減少碳排放量，提升綠色能源的發展逐漸受到重視，而核能發電也是相當重要的一環。於核能發電的發展中，根據不同冷卻劑及中子運作形式，設計一系列第四代核能反應器。研究針對其中熔鹽式反應器 (Molten salt Reactor, MSR)，其爐心出口溫度約在 600 至 800 °C。因材料處於高溫熔鹽環境時，抗氧化層的溶解會導致嚴重腐蝕的發生，因此以高溫抗腐蝕為目標，研究並觀察 600 °C 時持溫 100 小時對鎳基合金 Hastelloy N 的腐蝕行為。研究結果顯示，經高溫 FLiNaK 熔鹽腐蝕後，合金的腐蝕嚴重，其重量損失百分比為 40.9 %，且腐蝕影響區厚度約 301.1 μm，而此腐蝕影響區的主要耗乏元素為 Cr 及微量的 Mo 元素，推測是由於環境中水氣含量較多所導致。

**關鍵詞：**熔鹽式反應器、高熵合金、Hastelloy N、高溫腐蝕行為。

### Abstract

Recently, the development of green energy has gradually received attention to reduce carbon emission, and nuclear power has played an important role on it. In the development of nuclear power generation, a series of fourth-generation nuclear energy reactors are designed according to different coolants and neutron operation modes. The core outlet temperature of Molten Salt Reactor (MSR) is about 600 to 800 °C. When the material is in a high-temperature molten salt environment, the dissolution of the anti-oxidation layer is expected to lead to severe corrosion. Thus, understanding the corrosion behavior of nickel-based Hastelloy-N alloy at 600 °C in molten salt environments is critical. The results of this study demonstrated that the mass loss percent of Hastelloy-N alloy was up to 40.9 % and the corrosion-affected zone was 301.1 μm in depth. The main depleted

收到日期：112 年 05 月 09 日

修訂日期：112 年 07 月 20 日

接受日期：112 年 08 月 27 日

<sup>1</sup> 國立清華大學材料科學與工程學系

<sup>1</sup> Department of Material Science and Engineering, National Tsing Hua University

<sup>2</sup> 國立清華大學工程與系統工程科學系

<sup>2</sup> Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

\*聯絡作者：fyoyang@ess.nthu.edu.tw

elements in the corrosion-affected zone were Cr and small amount of Mo caused by the high content of water in the environment.

**Keywords:** Molten salt reactor; Nickel-based superalloy; Hastelloy N; High temperature corrosion behavior.

## 1. 前言

熔鹽在高溫時具有良好的物理及化學性質，如低熔點、體積熱容量大、低黏滯性、低蒸氣壓、高熱傳係數及優異的化學穩定性等，能夠在第四代核反應器、集熱式太陽能發電系統應用中，作為反應器中的冷卻劑及傳熱系統中的傳熱流體或儲熱物質。相較於傳統以水作為傳熱系統中的傳熱流體，熔鹽可以有更高溫的操作溫度、更好的熱效率以及安全性。在熔鹽系統中一般是使用氟化鹽或是氯化鹽做為冷卻流體。其中又以共晶氟化鹽 LiF-BeF<sub>2</sub> (FLiBe)以及 LiF-NaF-KF (46.5 ~ 11.5-42 mol%, FLiNaK)最常作為反應器的冷卻流體<sup>[1, 2]</sup>。

然而，當材料處於高溫的熔鹽環境時，材料會有嚴重腐蝕的情況，主要原因在於過去抗氧化腐蝕的機制中，抗氧化層的生成能夠達到保護層的效果，降低腐蝕的速率，但在熔鹽環境裡，反而會將此氧化層溶解至熔鹽中，無法提供像鈍態層一樣的抗氧化功效<sup>[3]</sup>，因此，在熔鹽環境中，結構材料的腐蝕是需要被克服的一個重要議題。而根據熱力學，合金腐蝕傾向是取決於所用熔鹽的氧化還原條件，表 1 為常見合金元素的氟化物以及 FLiNaK 鹽成分的 Gibbs Free Energy。如表 1 所示，在近乎無雜質的氟化物鹽類中，常見的結構材料中的金屬元素不應具有任何熱力學趨勢反應以生成氟化物。但是熔鹽中存在的氧化性雜質如 HF、氧化物、碳酸鹽、水分和硫酸鹽等，會改變這些氟化物的活性，進而導致合金元素氟化的驅動力增加，並可能導致活性元素的選擇性溶解現象<sup>[4]</sup>。利用上述的觀念，本研究觀察商用鎳基超合金 Hastelloy N 於 600 °C 溫度下熔鹽環

境中的腐蝕行為及元素耗乏的情形。

表 1 各金屬氟化物於 1000 K 的生成自由能 (以一莫耳氟為單位)<sup>[1]</sup>。

Table 1 Free energy of formation regarding different types of fluoride formation <sup>[1]</sup>.

Fluoride	Free Energy of Formation (kcal/ mol F)
LiF	-125
NaF	-112
KF	-109
MnF <sub>2</sub>	-84.0
CrF <sub>2</sub>	-74
HF	-66.2
FeF <sub>2</sub>	-66.5
NiF <sub>2</sub>	-55.3
MoF <sub>3</sub> / MoF <sub>6</sub>	-50.9 / -50.2

## 2. 實驗方法

### 2.1 試片製備及腐蝕前分析

在實驗前，先將商用鎳基超合金 Hastelloy N 試片利用線切割方式切割成試片尺寸約 20 mm × 20 mm × 1.5 mm 大小，接著利用 SiC 水砂紙依序經由 400 號至 1200 號對試片的 6 個面進行研磨及鑽石拋光液進行拋光，接著利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)及能量色散 X 射線譜(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)分析其腐蝕前微結構及成分，並使用 X 光繞射儀(X-ray Diffraction)觀察其腐蝕前合金晶體結構。在腐蝕浸沒實驗前，試片先利用超音波震盪進行清洗五分鐘，放進烘箱中待試片乾燥後，進行重量量測並紀錄，接著進行腐蝕浸沒試驗。

### 2.2 腐蝕浸沒實驗

先將 FLiNaK 依照比例(LiF : NF : KF 29.3 : 11.7 : 59，重量比)配製成 130 克的共晶氟化鹽，

將其於 200 °C 環境下進行烘乾 12 小時以進行鹽類的純化以去除水氣及氧氣。接著將純化後的鹽裝入石墨坩堝中，並將先前製備好的試片利用氧化鋁環套入 316 不銹鋼棒上，懸掛於坩堝中以避免接觸到腔壁而產生伽凡尼腐蝕現象。最後將石墨坩堝蓋上蓋子密合並置於 316 不銹鋼盒中防止大氣與石墨坩堝在高溫下所產生的氧化反應。整個裝置的過程皆於氬氣環境的手套箱中進行，實驗裝置示意圖如圖 1。接著將整個實驗裝置放入高溫爐 (SJ - 13B12) 中，升溫至實驗所設定溫度 600 °C 持溫 100 小時進行腐蝕反應。

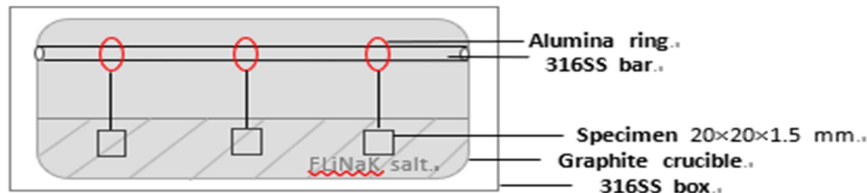


圖 1 簡易熔鹽腐蝕系統實驗裝置設計示意圖。  
Figure 1 Experimental setup of corrosion test in molten salts.

### 3. 實驗結果

#### 3.1 腐蝕前分析

於腐蝕前對商用的鎳基超合金 Hastelloy N 進行分析，表 2 為合金利用 EDS 分析之成分，及圖 2(a) 為利用 XRD 分析其腐蝕前晶體結構，於結果中可得知 Hastelloy N 合金腐蝕前為 FCC

#### 2.3 腐蝕後分析

腐蝕試驗完成後將試片取出進行分析。由於腐蝕實驗完成後取出之試片上會有殘留的固態鹽塊，因此在稱重及 SEM 觀察前，參考文獻<sup>[5]</sup>之作法，利用 1 M 的硝酸鋁(1 M,  $\text{Al}(\text{NO})_3(\text{aq})$ )水溶液於沸點的環境下進行清洗。清洗後，試片首先利用精準天秤，記錄其腐蝕後重量並計算其重量損失，接著藉由 SEM 觀察其表面及橫截面之腐蝕後形貌，同時透過 EDS 觀察橫截面之成分來了解其腐蝕後元素的耗乏層情況。

單相固溶體結構，並利用 SEM 分析其微結構，如圖 2(b)，可觀察到其內部有微小的白色析出相，利用 EDS 對其分析如表 2 所示，可觀察其為富 Mo 缺 Ni 相，然而 XRD 分析結果未顯示出其訊號，主要原因是由於其體積比較小且含量較少，因此於 XRD 圖譜中並未顯示出來。

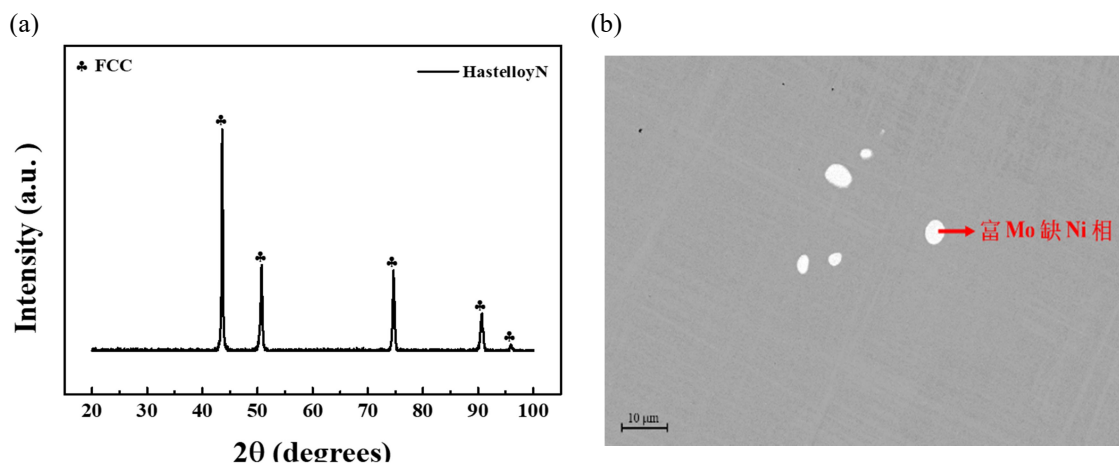


圖 2 商用鎳基超合金 Hastelloy N 合金腐蝕前之 (a) XRD 圖譜 (b) SEM 觀察之微結構。  
Figure 2 XRD pattern and (b) surface morphology of Hastelloy-N before test.

表 2 EDS 分析商用鎳基超合金 Hastelloy N 合金成分。

Table 2 Composition of Hastelloy N and white phase in Fig. 2(b) analyzed by EDX.

Weight percent	Ni	Cr	Mo	Fe	Al	Cu	C	Mn	Si	W
Matrix	67.0	6.7	16.6	3.9	0.2	0.8	3.7	0.5	0.2	0.2
White Phase (Figure 2b)	28.5	4.7	55.4	1.1	-	-	7.8	-	2.3	0.2

### 3.2 硝酸鋁水溶液對合金之影響

在腐蝕的試片我們會利用 1 M 硝酸鋁水溶液清洗腐蝕後試片以去除殘留於試片上之鹽塊<sup>[5]</sup>。為了觀察硝酸鋁水溶液是否會與試片產生反應，因此將 1 M 硝酸鋁水溶液與未經腐蝕之 Hastelloy N 試片於沸點環境下進行清洗，並將時間和重量損失作圖，如圖 3，可得一線性關係。因此，將後續重量分析之結果利用此線性關係之關係式  $y = 0.0232 t + 0.1893$  進行修正，式中  $y$  為重量損失， $t$  為清洗試片之時間，藉此修正以降低實驗的誤差。

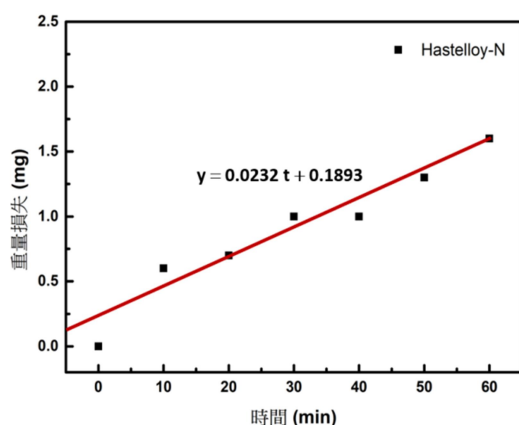


圖 3 商用鎳基超合金 HastelloyN 合金於硝酸鋁水溶液中清洗之時間與重量損失關係圖。

Figure 3 Weight loss of Hastelloy N in 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}$  solution regarding cleaning time.

### 3.3 重量分析

鎳基超合金 Hastelloy N 在 600 °C 時經過 100 小時於熔鹽中的環境之腐蝕的重量損失結果如表 3，結果顯示 Hastelloy N，腐蝕後重量為 2.9213 克，經 3.1 節之關係式修正後重量為 2.9275 克，

因此，計算其重量損失百分比為 40.9 %。

表 3 於 600 °C 熔鹽環境中經過 100 小時腐蝕後的重量分析數據。

Table 3 Weight change of Hastelloy N after corrosion tests at 600 °C in molten salt environments for 100 hours.

Hastelloy N	600 °C 100 h
Before (g)	4.9527
After (g)	2.0275
Mass Loss (g)	2.0252
Mass Loss Percent (%)	40.9
Mass Loss per Area ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	~ 220.1

### 3.4 結構分析

利用 XRD 分析其腐蝕前後之晶體結構，如圖 4，由結果中可得知，合金於腐蝕後的晶體結構仍然與腐蝕前相同，皆為單相的 FCC 固溶體結構，沒有分相或析出相生成的情況，此結果顯示合金於溫度 600 °C 經過 100 小時腐蝕後，在熔鹽環境中沒有結構上的改變。

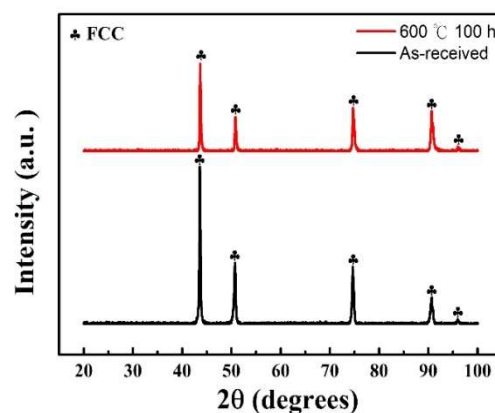


圖 4 未經腐蝕及經 600 度 100 小時腐蝕後之 Hastelloy N 合金 XRD 圖譜。

Figure 4 XRD pattern of Hastelloy N before and after corrosion tests at 600 °C in molten salt environments for 100 hours.



圖 5 及圖 6 為利用 SEM 分析其腐蝕後的表面及橫截面形貌的結果。根據圖 5(a)顯示 Hastelloy N 合金於熔鹽環境中 600 °C 經過 100 小時腐蝕後未經 1 M 的硝酸鋁(1 M,  $\text{Al}(\text{NO})_3(\text{aq})$ )水溶液清洗前的表面形貌，顯示一個相對較均勻的腐蝕形貌，然後經過 1 M 的硝酸鋁(1 M,  $\text{Al}(\text{NO})_3(\text{aq})$ )水溶液清洗後的表面形貌之結果可中觀察到，合金晶界處有較其他區域較明顯的腐蝕的現象。進一步使用未經過清洗程序的試片進行腐蝕後橫截面之分析，結果如圖 6 所示，我們可

以於圖 6 中觀察到經腐蝕之後，近表面區域有一層腐蝕影響區，為了清楚觀察橫截面之元素耗乏層的區域，利用 SEM 中背向散射電子模式進行觀察，腐蝕影響區的深度約為 301.1  $\mu\text{m}$  深，且利用 EDS 進行 Mapping 分析，可觀察到經熔鹽腐蝕後，耗乏層之主要耗乏元素為 Cr 及微量的 Mo 元素，而其餘的合金主要元素 Ni 和 Fe 元素則無耗乏的情況，而 Mn 元素由於本身合金含量較少僅 0.5 wt. %，如表 2，故在本研究中僅討論合金主要元素 Ni、Mo、Cr 及 Fe 耗乏情況。

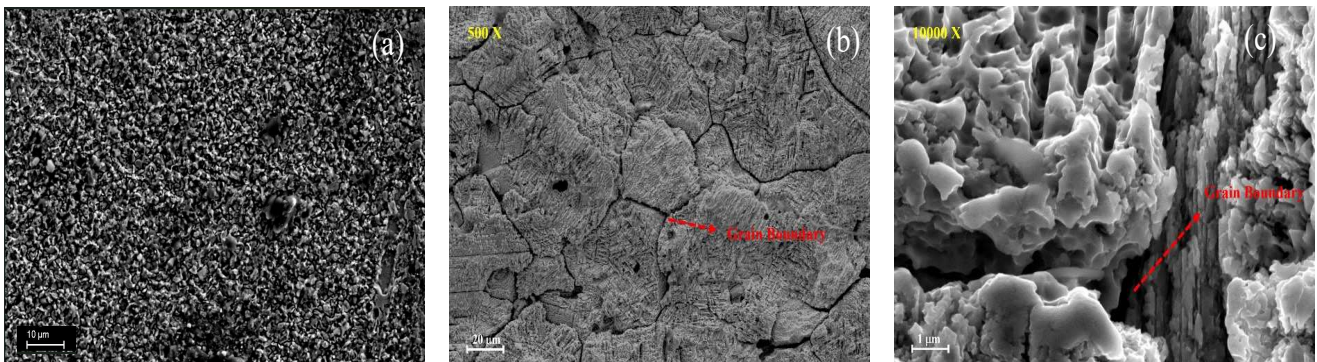


圖 5 Hastelloy N 合金於熔鹽環境中 600 °C 經過 100 小時腐蝕後之表面形貌(a) 1 M 的硝酸鋁(1 M,  $\text{Al}(\text{NO})_3(\text{aq})$ )水溶液清洗前，(b)清洗後，(c)清洗後較大倍率的表面形貌。

Figure 5 Surface morphology of Hastelloy N after corrosion tests at 600 °C in molten salt environments for 100 hours; (a) before and (b) after cleaning by 1 M  $\text{Al}(\text{NO})_3(\text{aq})$  solution; (c) higher magnification of images in (b).

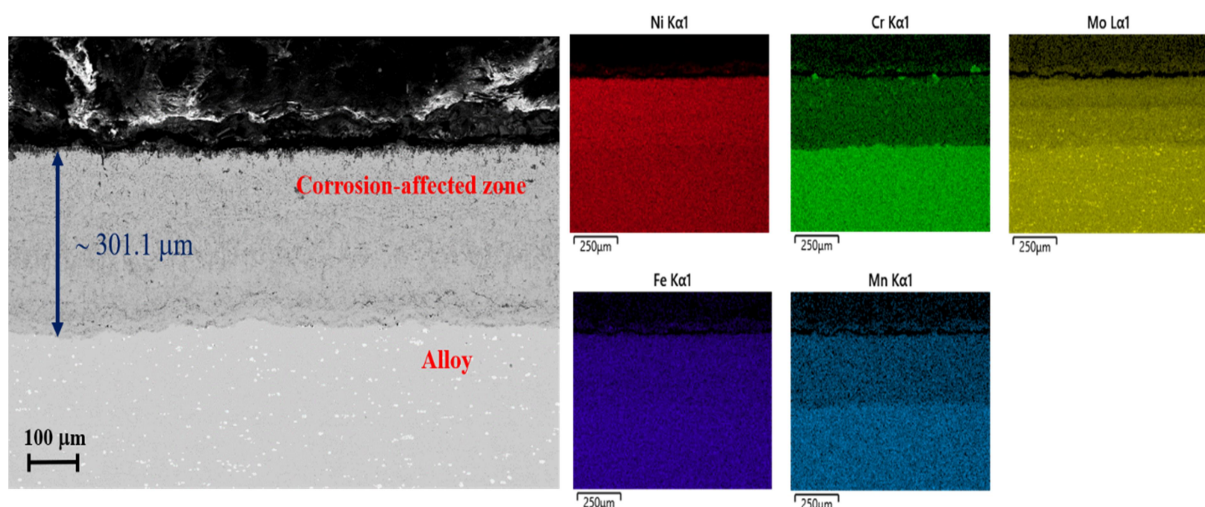


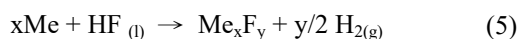
圖 6 Hastelloy N 合金於熔鹽環境中 600 °C 經過 100 小時腐蝕後之橫截面的耗乏層及元素分布情況。

Figure 6 SEM cross-sectional image and EDX mapping results of Hastelloy N after corrosion tests at 600 °C in molten salt environments for 100 hours.

## 4. 討論

我們於結果中觀察到，在 600 °C 熔鹽的環境中，合金的表面呈現明顯沿晶腐蝕的形貌，如圖 5 所示，主要的原因主要是 Hastelloy N 合金的腐蝕過程是來自於 Cr 及 Mo 的選擇性腐蝕<sup>[6]</sup>，而此過程涉及到兩元素擴散至反應界面的速率。在 600 °C 時，Cr 在 Ni 基合金中的晶格擴散係數約為  $7.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，晶界的擴散係數則約為  $3.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[7]</sup>，而 Mo 元素之晶格擴散係數約為  $3.8 \times 10^{-18}$ ，雖未取得 Mo 元素之晶界擴散係數，但根據兩元素之晶格擴散係數，推測其應也小於 Cr 之數值。因此 Cr 和 Mo 元素於晶界的擴散速率比晶格擴散快，因此選擇性腐蝕發生在晶界處。

另外於圖 6 橫截面的分析中，可以觀察到 Hastelloy N 合金於 600 °C 經 100 小時腐蝕後，主要的耗乏元素為 Cr 元素以及微量的 Mo 元素，Ni 和 Fe 元素則無耗乏之情況，而 Cr 元素嚴重耗乏的情況，主要是由於不純物腐蝕的貢獻。在先前的文獻指出<sup>[7]</sup>，熔鹽在 300 °C 環境下進行烘乾 12 小時後，FLiNaK 熔鹽的水氣含量有 1.91 wt.%，而在 150 °C 環境下進行烘乾 3 小時後，FLiNaK 熔鹽的水氣含量提升至 3.19 wt.%。在本研究中，熔鹽僅在 200 °C 環境下烘乾 12 小時來進行簡易鹽類的純化，可以預期 FLiNaK 熔鹽中仍有水氣的存在。當 FLiNaK 熔鹽有水氣存在時，水氣會與熔鹽中的氟離子產生氫氟酸，進而對金屬材料造成嚴重腐蝕，如下列的化學式所示，其中 M 代表 K、Li 及 Na，Me 代表合金裡面的金屬元素。



而根據熱力學，我們可以發現在高溫抗腐蝕合金內常見的合金元素 Fe、Cr 及 Ni 三者，Cr 的形成金屬氟化物自由能較低，如表 1 所示，因此 Cr 容易和氫氟酸反應形成穩定的金屬氟化物<sup>[1]</sup>，而 Mo 元素雖然於熱力學上較不易與氫氟酸發生反應，但由於其對氧化性雜質較敏感，只要熔鹽中有水氣的殘留，Mo 元素於熔鹽的腐蝕速率加劇<sup>[7]</sup>。由於本研究的水氣預期落在 1.91 wt.% 至 3.19 wt.% 之間，因此可以預期熔鹽中殘留的水氣會導致 Mo 元素的耗乏。另外，在元素耗乏的情況中，可以觀察到腐蝕後 Mo 元素的耗乏層與 Cr 相比較微量，推測原因也可能是由於 Mo 在合金中擴散速率比 Cr 元素小<sup>[8]</sup>。

## 5. 結論

本研究於 FLiNaK 熔鹽中，鎳基合金 Hastelloy N 在 600 °C 的環境下經過 100 小時浸泡靜態浸沒腐蝕試驗之結果。於研究結果中獲得以下幾點結論：

1. 600 °C 進行 100 小時的腐蝕，合金的晶體結構不會改變，為單相的 FCC 固溶體結構，沒有分相及析出相的生成，且表面可以觀察到明顯的沿晶腐蝕形貌。
2. 而腐蝕後之重量損失百分比 40.9%，腐蝕影響區為 301.1 μm 厚，且此腐蝕影響區主要耗乏元素為 Cr 及微量的 Mo 元素。
3. Cr 元素的耗乏是由於不純物的腐蝕，如水氣，在高溫時與熔鹽中的氟離子形成氫氟酸進而對 Cr 元素造成嚴重的選擇性腐蝕。而當 Cr 元素於晶界擴散速率較晶格擴散快時，則表現出表面之選擇性沿晶腐蝕的形貌。

## 參考文獻

- [1] T. J. Dolan, in: Molten salt reactors and thorium energy (Woodhead Publishing, Sawston, U.K., 2017).
- [2] “Effect of Li metal addition on corrosion control of Hastelloy N and stainless steel 316H in molten LiF-NaF-KF”, K. M. Sankar and P. M. Singh, Journal of Nuclear Materials, 555 (2021) p. 153098.
- [3] “Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems”, O. Muránsky, C. Yang, H. Zhu, I. Karatchevtseva, P. Sláma, Z. Nový, and L. Edwards, Corrosion Science, 159 (2019) p. 108087.
- [4] S., M. S., E., M. A., and S., P., “Engineering database of liquid salt thermophysical”, Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States), 2013.
- [5] “Corrosion resistance of 12Kh18N10T steel in the fluoride salts melt”, V. B. Kirillov and V. I. Fedulov, Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, 16 (1980) pp. 22-25.
- [6] 林伯勳, “鎳基與鉬基合金在高溫熔鹽環境的腐蝕行為研究”, 國立清華大學工程與系統科學系碩士論文, 2017。
- [7] “Effect of moisture on corrosion of Ni-based alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments”, F. Y. Ouyang, C. H. Chang, B. C. You, T. K. Yeh, and J. J. Kai, Journal of nuclear materials, 437 (2013) pp. 201-207.
- [8] “Volume and grain boundary diffusion of chromium in Ni-base Ni-Cr-Fe alloys” T. F. Chen, G. P. Tiwari, Y. Iijima, and K. Yamauchi, Materials Transaction, 44 (2003) pp. 40-46.