DOI: 10.19666/j.rlfd.202601059

304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的长期腐蚀机制

李保龙[1]，殷 尊[2]，李锦丽[3,4]，齐建平[1]，王军民[2]，
刘铁苗[1]，吴志强[1]，李志宏[1]
（1. 北方魏家峁煤电有限责任公司，内蒙古 鄂尔多斯 010308；
2. 西安热工研究院有限公司，陕西 西安 710054；
3. 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖资源绿色高值利用重点实验室，青海 西宁 810008；
4. 青海省盐湖资源化学重点实验室，青海 西宁 810008）

［摘 要］【目的】明确 304 不锈钢在 400 ℃ Hitec 熔盐中的长期腐蚀行为与机理，探究腐蚀演变随浸泡时间的变化规律。【方法】在 400 ℃的 Hitec 熔盐（53%KNO_3+7%$NaNO_3$+40%$NaNO_2$）中开展为期 1、3、5 个月的长期浸泡实验，通过质量变化、XRD、SEM、EDS 及 ICP-MS 等多种表征手段，系统研究材料的质量变化规律、表面与截面微观结构演变、元素迁移行为以及熔盐介质成分变化。【结果】304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀过程呈现典型的“快速腐蚀–过渡–缓慢腐蚀”三阶段特征。腐蚀初期主要表现为 Cr 的选择性溶解，引起表面贫铬，并诱发奥氏体向铁素体的相变。随腐蚀时间延长，样品表面逐渐形成以 Fe、Cr 氧化物为主的腐蚀产物层，该层厚度随时间的增加而增大。Ni 和 Mn 的含量出现波动变化，推测可能与局部剥落有关。截面分析进一步表明，近表面区域 Cr 元素显著流失，O 元素向基体内部扩散，腐蚀界面逐渐清晰并向纵深延伸。【结论】本研究从宏观到微观、从表面到内部，系统揭示了 304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀机制，为熔盐储能系统中关键材料的服役性能评价与耐腐蚀性合金设计提供了实验依据与理论参考。

［关 键 词］304 不锈钢；Hitec 熔盐；高温腐蚀；选择性溶解；腐蚀机制

［引用本文格式］李保龙，殷尊，李锦丽，等. 304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的长期腐蚀机制[J]. 热力发电, 2026, 55(8): 175. Li B L, Yin Z , Li J L, et al. Long-term corrosion mechanism of 304 stainless steel in Hitec molten salt[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(8): 175.

Long-term corrosion mechanism of 304 stainless steel in Hitec molten salt

Li Baolong[1], Yin Zun[2], Li Jinli[3,4], Qi Jianping[1], Wang Junmin[2],
Liu Tiemiao[1], Wu Zhiqiang[1], Li Zhihong[1]
(1. North Weijiamao Coal and Electricity Co., Ltd., Ordos 010308, China;
2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
3. Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
4. Qinghai Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes, Xining 810008, China)

Abstract: [Objective] This study aims to clarify the long-term corrosion behavior and underlying mechanisms of 304 stainless steel in Hitec molten salt at 400 ℃, with a focus on elucidating the evolution of corrosion damage as a function of immersion time. [Methods] Long-term static immersion experiments were conducted in Hitec molten salt (53%KNO_3+7%$NaNO_3$+40%$NaNO_2$) at 400 ℃ for durations of 1, 3, and 5 months. A comprehensive range of characterization techniques was employed to systematically investigate the corrosion behavior. Mass change analysis was performed to assess overall corrosion kinetics. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phase

收 稿 日 期：2026-01-21 修 回 日 期：2026-04-09 接 受 日 期：2026-04-26
基 金 项 目：中国华能集团有限公司科技项目（HNKJ24-HF63）；国家自然基金区域创新发展联合基金（U22A20213）；青海省“昆仑英才·高端创新创业人才”计划
Supported by: Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ24-HF63); National Natural Science Foundation Regional Innovation and Development Joint Fund (U22A20213); Qinghai Provincial Talents Program for High-Level Innovative Professionals
第一作者简介：李保龙（1976），男，工程师，主要研究方向为火电厂金属材料监督与管理，18947799030@163.com。
通信作者简介：李锦丽（1986），女，副研究员，主要研究方向为膜分离与熔盐储能，lijinli@isl.ac.cn。

composition of corrosion products. Scanning electron microscopy (SEM) was applied to observe surface morphology and cross-sectional microstructural evolution. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) enabled elemental mapping and semi-quantitative analysis to track elemental migration. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was utilized to analyze compositional changes in the molten salt medium. Through these complementary methods, the study systematically examined the material's mass variation, surface and cross-sectional microstructure evolution, elemental migration behavior, and corresponding changes in the molten salt chemistry. [Results] The corrosion process of 304 stainless steel in Hitec molten salt exhibited a typical three-stage characteristic: rapid corrosion, transition, and slow corrosion. In the initial stage, corrosion was dominated by the selective dissolution of chromium (Cr), leading to severe Cr depletion on the surface. This preferential leaching induced a phase transformation from austenite to ferrite in the near-surface region. With prolonged immersion time, a corrosion product layer mainly composed of Fe and Cr oxides gradually formed on the surface, and the thickness of this layer increased with time. The contents of Ni and Mn exhibited fluctuations, which were presumed to be related to local spallation. Cross-sectional analysis further revealed that Cr element was significantly depleted in the near-surface region, while O element diffused into the substrate, with the corrosion interface gradually becoming clearer and extending inward. [Conclusion] This study systematically elucidates the corrosion mechanism of 304 stainless steel in Hitec molten salt by integrating analyses from macroscopic to microscopic scales and from the surface to the interior of the material. The experimental data and mechanistic insights obtained provide a valuable experimental basis and theoretical reference for evaluating the service performance of key metallic components in molten salt energy storage systems, as well as for guiding the design and selection of corrosion-resistant alloys for high-temperature thermal energy storage applications.

Key words: 304 stainless steel; Hitec molten salt; high-temperature corrosion; selective dissolution; corrosion mechanism

熔融硝酸盐因其高热稳定性、高比热容及适宜的工作温度范围，已成为聚光太阳能发电及大规模储热系统中极具应用前景的传热与储热介质[1]。然而，高温熔盐对金属结构材料的腐蚀是制约其商业化、规模化应用的技术瓶颈[2]。腐蚀可导致储罐、管道、换热器等关键部件壁厚减薄、性能退化甚至失效，进而引发介质泄漏、系统效率下降，乃至造成严重的安全事故[3]。国内外已发生多起由熔盐腐蚀引发的工程事故，造成了重大的经济损失与人员伤亡。因此，系统研究金属材料在熔盐中的腐蚀行为与机制，对于保障系统安全运行、降低成本及推动清洁能源发展具有重要意义[4]。

国内外学者围绕熔盐腐蚀已开展了大量研究。早期研究集中于各类合金腐蚀速率的评估。自 20 世纪 80 年代起国外对该领域进行了系统研究，普遍发现温度是影响腐蚀速率的关键因素，当温度高于 650 ℃后，腐蚀速率急剧加剧，且镍基合金的耐腐蚀性通常优于铁基合金。Slusser 等人[5]较早对比了不同合金在硝酸盐中的腐蚀行为；Goods 等人[6]评估了杂质对不锈钢在太阳盐中腐蚀的影响；Fernandez 等人[7]的研究则强调了保护性Cr_2O_3膜的形成与破坏在腐蚀进程中的核心作用。美国桑迪亚国家实验室（SNL）等机构的研究进一步证实，在接近 700 ℃的高温下，无论是铁基还是镍基合金，其腐蚀速率均会呈数量级增长[8]。在合金耐腐蚀性对比方面，Dorcheh 团队发现，IN625 镍基合金在 600 ℃太阳盐中的腐蚀速率低于 P91、X20CrMoV11-1 2 种铁素体耐热钢以及 SS316、SS347H 2 种奥氏体不锈钢，因此其耐腐蚀性更优[9]。Gomes 等人[10]的研究表明，321H 不锈钢在 550 ℃太阳盐中表现出比 316L 不锈钢更高的腐蚀速率，主要归因于其腐蚀后表面层脱落更为严重。Grosu 等人[11]则指出，316 与 304 不锈钢在 310 ℃含钙熔盐中腐蚀后，表面会形成含铬氧化物保护膜，且 316 不锈钢表现出优于 304 不锈钢的耐腐蚀性。在熔盐体系对腐蚀行为的影响方面，李锦丽等[12-13]分别研究了 316L 和 347 不锈钢在太阳盐与三元硝酸熔盐中的腐蚀行为，发现 316L 不锈钢在太阳盐中表现出更优的耐腐蚀性，而 347 不锈钢在三元硝酸熔盐中耐腐蚀性最佳，表明不同熔盐体系对不同金属材料的腐蚀程度存在差异。鹿院卫等[3]研究了 347H 和 316L 不锈钢在 500 ℃和 550 ℃ 2 种温度下含钙三元硝酸盐中的静态腐蚀行为，结果表明在相同腐蚀时间下，347H 不锈钢表现出更优的耐腐蚀性。在腐蚀动力学方面，李洪川等[14]完成的 2 000 h 浸泡实验表明，347 不锈钢在 565 ℃熔融太阳盐中表现为增重，其腐蚀过程在 300 h 内较快，此后腐蚀速率减缓。周才正等[15]发现，304 不锈钢在 565 ℃太阳盐中腐蚀 500 h 后，其腐蚀速率和腐蚀深度均高于在 500 ℃环境下的结果，表明温度对腐蚀进程具有加速作用。

304、316L 和 347H 等不锈钢已成为熔盐环境中金属合金腐蚀行为的主要对象研究。由于现有研究在熔盐体系、实验条件及材料状态上存在差异，结论尚不统一。因此，结合实际光热电站的需要，开展特定材料−熔盐组合的长期腐蚀机制研究，尤其是腐蚀动力学转变与微观结构演化之间的内在关联，仍需进行更为系统和深入阐明。

在众多候选材料中，以 304 不锈钢为代表的铁基合金，因其良好的综合性能与成本优势，在电厂熔盐储能系统中被广泛用于管道及容器制造。目前，Hitec 熔盐与 304 不锈钢在长期工况下的腐蚀相容性数据仍显不足，相应的腐蚀机理研究有待深化。为此，本文以华能海门电厂储能项目中的储热介质（三元 Hitec 熔盐）和储盐罐（材质为 304 不锈钢）为研究对象，在 400 ℃（储盐罐运行温度）的 Hitec 熔盐中开展为期 5 个月的长期静态浸泡实验。通过分析质量变化、表面与截面微观形貌、腐蚀产物物相组成以及元素分布与迁移规律，揭示了 304 不锈钢在 Hitec 熔盐环境下的长期腐蚀行为规律，阐明其腐蚀阶段性特征与微观机制，以期为工程实践中材料的选择、寿命预测及腐蚀防护方案的制定提供坚实的实验依据与理论支撑。

1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

本文所用硝酸盐试剂，包括硝酸钾（KNO_3）、硝酸钠（$NaNO_3$）和亚硝酸钠（$NaNO_2$），上述试剂规格均为分析纯，采购自国药集团化学试剂有限公司。

本文中腐蚀试样为 304 不锈钢，其具体化学成分符合标准（表 1）。样品经线切割加工为 30 mm×15 mm×3 mm 的片状。实验前去除污染物并活化表面，具体步骤包括：用砂纸将试样逐级打磨至表面光洁；随后依次用去离子水、丙酮和无水乙醇交替洗涤，并辅以超声清洗至恒重；最后干燥备用。

表 1 304 不锈钢的化学组成　　单位：*w*/%

Tab.1 Chemical composition of 304 stainless steel

Fe	Cr	Ni	Mn	Si
71.54	18.90	7.93	1.13	0.50

1.2 Hitec 熔盐的制备

将市售硝酸钠（$NaNO_3$）、硝酸钾（KNO_3）及亚硝酸钠（$NaNO_2$）试剂分别研磨后，置于恒温干燥箱中，于 100 ℃下干燥 12 h，以除去吸附水分。随后按质量分数 KNO_3:$NaNO_3$:$NaNO_2$=53:7:40 的配方进行称量，并在玛瑙研钵中充分研磨混合。将均匀的混合物装入刚玉坩埚后，置于马弗炉内加热，其升温程序为：以 10 ℃/min 的速率从 30 ℃升温至 300 ℃，随后在 300 ℃下恒温保持 4 h。待热处理结束，样品从炉中取出并转移至瓷盘自然冷却。冷却至室温后，将其研磨成粉末，随后装入样品袋中，置于干燥器内保存。

1.3 腐蚀实验

首先，将 130 g 混合熔盐置于刚玉坩埚，浸入质量 m_0（已称重）的不锈钢片 1 片，然后将坩埚放入 400 ℃的马弗炉内进行腐蚀实验。达到预定时间后，取出样品依次进行后处理：蒸馏水冲洗、软毛刷轻刷、超声清洗，丙酮与蒸馏水交替冲洗、乙醇冲洗，最后自然晾干[12]。待样品完全干燥后称量其质量（m_1），腐蚀时间为 t，试样面积为 S，按式(1)计算单位时间内单位面积内质量变化 m。此外，对实验后熔盐开展全组分分析，并对腐蚀后的不锈钢片进行表面形貌观察及成分表征。在相同条件下，分别进行 1 个月、3 个月、5 个月的平行腐蚀实验，另设未腐蚀的原始试样作为对照，共设置 4 组。每个时间点的试样均独立放置于 130 g 新鲜混合熔盐中，互不干扰。

$$m_{\mathrm{v}}=\frac{\dfrac{m_1-m_0}{S}}{t} \tag{1}$$

1.4 组分分析与结构表征

采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS，美国 PE 公司 NexION 2000B）分析熔盐的化学组成。熔盐与不锈钢的物相分析采用 X 射线衍射法（XRD，德国 BRUKER D8 Discover），参数设置如下：Cu-Kα辐射源（λ=1.54 Å），工作电压 40 kV，电流 30 mA，扫描范围 5°~80°，步长 0.016 7°，角度误差 ±0.000 2°。不锈钢的表面及截面形貌与成分，使用扫描电子显微镜（SEM，日本 JEOL JSM-5610LV）及其附带的能谱仪（EDS/mapping）进行表征。为确保样品导电性并适配仪器观测，先将其用导电胶带固定在样品台上，并通过喷金方式在其表面形成导电膜[13]，待样品室抽真空后，即可开始进行形貌扫描与成分分析。

2 结果与分析

2.1 熔盐 XRD 分析

腐蚀前后 Hitec 熔盐的 XRD 谱图见图 1。由图 1

可知，随着腐蚀时间延长，熔盐的物相组成发生显著变化，主要表现为 $NaNO_2$ 衍射峰的逐渐减弱直至消失。腐蚀前原始 Hitec 熔盐由 $NaNO_3$、KNO_3 与 $NaNO_2$ 三相组成，符合 Hitec 组成。在腐蚀 1 个月及 3 个月的试样中，仍可清晰检测到 $NaNO_3$、KNO_3 与 $NaNO_2$ 的衍射峰，表明短期内熔盐主体结构较稳定，未发生完全分解。然而，腐蚀 5 个月后，$NaNO_2$ 的特征峰基本消失，熔盐中仅剩余 $NaNO_3$ 与 KNO_3 两相。这一演变说明在 400 ℃高温腐蚀过程中，$NaNO_2$ 发生了显著变化。其主要原因可能为：一方面，$NaNO_2$ 在高温下热稳定性较低，尤其在含氧环境中易逐步氧化为 $NaNO_3$；另一方面，不锈钢表面发生的电化学腐蚀过程可能加速了亚硝酸根离子（NO_2^-）的消耗。$NaNO_2$ 的变化不仅会影响熔盐的热物性（如熔点、热容及热稳定性）[16]，还可能改变其腐蚀行为。此外，谱图中 $NaNO_3$ 与 KNO_3 的部分衍射峰出现轻微角度偏移，这可能源于腐蚀产物溶入熔盐导致的晶格畸变或固溶体形成。该物相演变结果表明，腐蚀不仅是金属材料的变化过程，也是熔盐化学组成与结构动态重构的过程。XRD 分析表明，在评估熔盐系统的材料相容性时，须同时关注材料与熔盐介质之间的双向交互作用，这对熔盐配方的优化与腐蚀防护策略的制定具有重要意义。

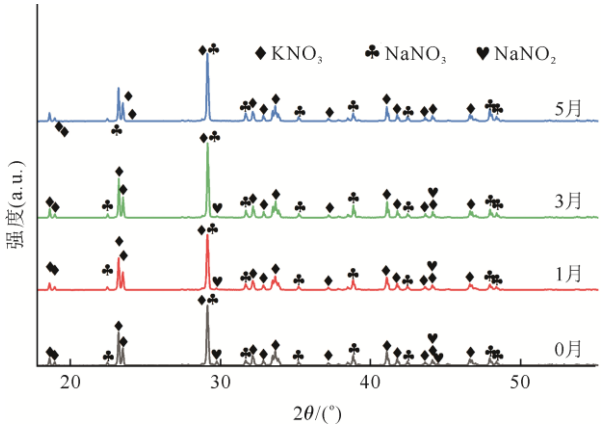


图 1 腐蚀前后 Hitec 熔盐的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Hitec molten salt before and after corrosion

2.2 熔盐中金属离子的含量变化

腐蚀后 Hitec 熔盐中各金属离子的含量变化如图 2 所示。结果显示，随着腐蚀时间延长，不同金属元素表现出显著的选择性溶出行为。其中，铬离子质量分数在腐蚀初期急剧上升，在达到一定峰值或进入平台期后，其增长趋势明显放缓，这可能源于表面铬的贫化或次生腐蚀产物的形成，表明铬是该体系中最为活泼、优先被腐蚀的元素[17-18]。相比之下，铁离子质量分数呈缓慢的线性增长，反映基体铁的持续腐蚀，其相对平缓的变化趋势说明铁在熔盐中的溶解速率较为稳定。镍离子与锰离子的质量分数始终维持在极低水平且波动微弱，体现出二者在高温熔盐环境中的化学稳定性。上述离子质量分数变化表明，304 不锈钢在高温 Hitec 熔盐中发生显著的选择性腐蚀，腐蚀介质优先溶出铬元素，从而加速其整体腐蚀进程。

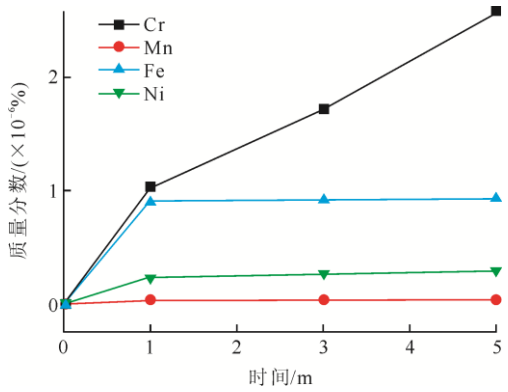


图 2 腐蚀前后 Hitec 中金属离子的含量

Fig.2 Variations of mass fractions of metal ions in Hitec molten salt before and after corrosion

2.3 304 不锈钢腐蚀速率

在 400 ℃高温下，304 不锈钢在 Hitec 熔盐中腐蚀不同时间的失重速率变化见图 3。

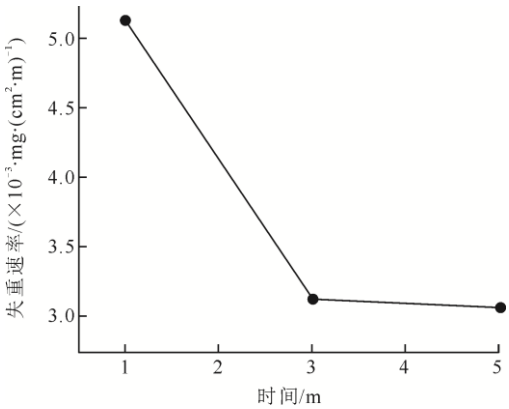


图 3 304 不锈钢腐蚀单位面积质量变化

Fig.3 Per unit area mass variation of 304 stainless steel during corrosion

具体来看，腐蚀 1 个月后，304 不锈钢试样的腐蚀速率为 0.005 1 mg/(cm² m)；腐蚀 3 个月后，平均腐蚀速率为 0.0031 mg/(cm² m)，较 1 个月时降低了约 39.21%；腐蚀 5 个月后，平均腐蚀速率为 0.003 0 mg/(cm² m)。这一趋势印证了腐蚀过程由

快转慢的动态演化规律：随着腐蚀产物层的不断生长和致密化，熔盐与基体之间的物质传输受到抑制，腐蚀动力学逐渐趋于平缓。整体而言，图 3 揭示了 304 不锈钢在 Hitec 熔盐环境中的腐蚀行为具有“初期快速失重、后期逐渐减缓”的特征。此外，该图所呈现的数据也为材料筛选和寿命评估提供了定量依据。

2.4 304 不锈钢表面 XRD

图 4 为 304 不锈钢表面腐蚀前后的 XRD 谱图。谱图显示，未经腐蚀的原始 304 不锈钢样品呈现典型的奥氏体相衍射特征，其主峰位于 $2\theta\approx43.6°$、50.7°和 74.7°附近，对应γ-Fe（奥氏体）的（111）、（200）及（220）晶面[19-20]。随着腐蚀时间从 1 个月延长至 6 个月，谱图中逐渐出现位于 $2\theta\approx44.7°$ 和 65.0°的新衍射峰，这些峰对应α-Fe（铁素体）的（110）和（200）晶面，表明腐蚀过程中发生了奥氏体向铁素体的相变。这一相变通常与铬等合金元素的选择性流失有关，因为铬是奥氏体稳定元素，当铬的绝对含量降低到一定程度，整个体系的铬当量已经不足以支撑奥氏体结构，体系为了达到最低能量状态，会自发转变为更稳定的铁素体结构。

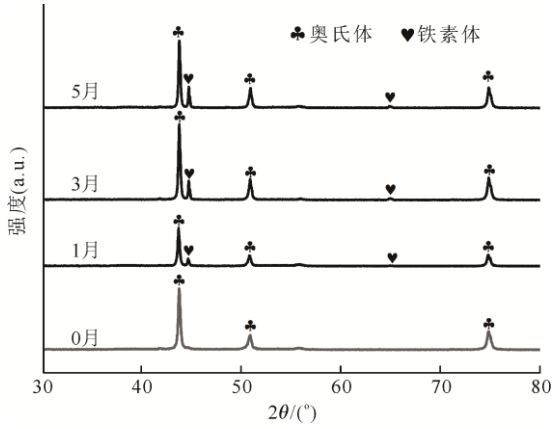


图 4 304 不锈钢腐蚀表面的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of the corrosion surface of 304 stainless steel before and after corrosion

XRD 绝对峰强受样品制备、仪器状态等多种因素影响而不具直接可比性，但通过相对强度归一化处理，可揭示相组成随腐蚀时间的演变规律，增强了数据之间的可比性。为进一步定量分析 304 腐蚀后两相相对含量的变化，研究以奥氏体（111）峰（43.6°附近）的强度为基准（设定为 1），计算了铁素体（110）峰（44.7°附近）的相对强度 I'，具体见图 5。图 5 显示，从腐蚀 1 个月到 5 个月，I'值由 0.202 逐步上升至 0.318，表明铁素体相的相对含量随腐蚀时间持续增加。这一趋势与腐蚀过程中表面贫铬化的加剧相一致，进一步印证了熔盐腐蚀不仅造成材料表面形貌破坏和成分变化，还会诱发基体相结构的改变。XRD 分析结果从晶体结构层面证明，304 不锈钢在 Hitec 熔盐中长期腐蚀后，表面不仅发生成分贫铬化和腐蚀产物形成，还伴随奥氏体向铁素体的相变。该结果深化了对熔盐腐蚀机制的理解，表明腐蚀的影响不仅限于表面形貌与成分，还进一步扩展至材料的显微组织与相稳定性。

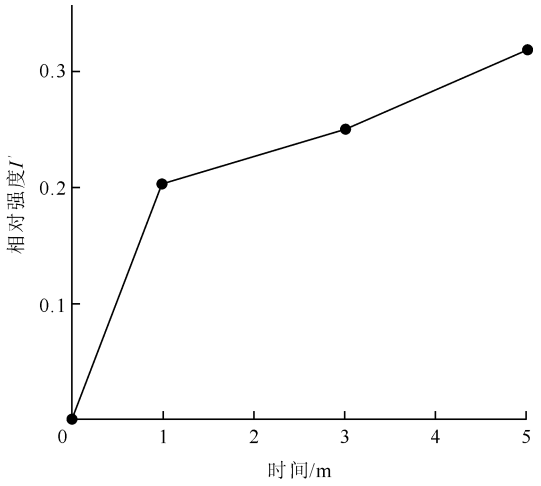


图 5 I'与腐蚀时间的关系
Fig.5 Relationship between I' and corrosion time

2.5 304 不锈钢腐蚀表面的形貌和微区成分

图 6 和图 7 为 304 不锈钢在 Hitec 熔盐中腐蚀前后的试样在不同放大倍数下的扫描电镜微观形貌。图 6 中相应区域的 EDS 谱分析结果见表 2。由图 6 和图 7 可看出，腐蚀前的 304 不锈钢试样表面在 2 种放大倍数下均呈现出平整光滑的微观形貌。

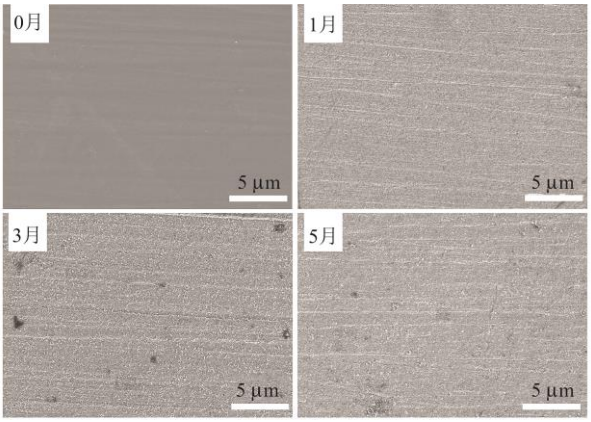


图 6 304 不锈钢腐蚀前后表面的 SEM 形貌图（5 000 倍）
Fig.6 SEM images of 304 stainless steel surface before and after corrosion (×5 000 magnification)

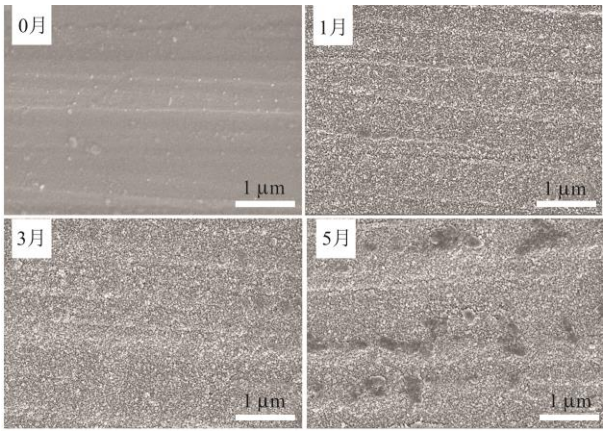


图 7 304 不锈钢腐蚀前后表面的 SEM 形貌图（25 000 倍）
Fig.7 SEM images of 304 stainless steel surface before and after corrosion (×25 000 magnification)

表 2 304 不锈钢腐蚀前后表面的元素含量 单位：*w*/%
Tab.2 Mass fraction of each element on the surface of 304 stainless steel before and after corrosion

项目	Fe	Cr	Ni	Mn	O
0 月	71.94	19.07	7.90	1.09	
1 月	71.92	15.01	8.13	0.97	3.98
3 月	74.35	12.63	6.98	0.75	5.10
5 月	74.38	11.68	7.86	0.82	5.27

图 6 中腐蚀前的 5 000 倍 SEM 谱图中，试样表面无明显凸起、凹陷或腐蚀痕迹，整体呈现均匀一致的金属光泽质感，仅存在极少量因机械加工残留的细微划痕，无任何孔隙、裂纹或腐蚀产物附着；放大至 25 000 倍后（图 7 中腐蚀前），仍能保持良好的表面完整性，无明显缺陷，充分体现了 304 不锈钢原始状态下规整的微观结构。结合表 2 可知，腐蚀前表面氧元素含量为零，表明试样表面在分析前未形成明显的氧化层或存在氧化物污染，表面洁净且以金属态为主，这进一步证实了样品在腐蚀实验前处于较为理想的无氧化初始状态。

经过 1 个月腐蚀后，试样表面形貌出现显著变化，开始出现散在的微米级点蚀坑，局部氧化膜发生溶解，但基体整体仍保持相对完整，原始抛光痕迹尚可辨认；至 3 个月时，表面形貌发生明显恶化，可观察到局部腐蚀加剧，可能出现点蚀坑、腐蚀产物堆积或表面粗糙化；腐蚀 5 个月后，表面退化更为严重，腐蚀已向材料更深处发展。高倍图像进一步揭示了腐蚀产物的微观形貌、分布以及基体被侵蚀的细节。表 2 的 EDS 数据显示，腐蚀 1 个月后，Cr 质量分数显著下降至约 15%，同时首次检测到明显的氧（O 质量分数约 3.98%）；Fe 含量保持相对稳定，Ni 和 Mn 含量略有波动，这表明发生了铬的选择性溶解或消耗，并伴随表面氧化反应，开始形成富含氧化铬或复合氧化物的腐蚀层。腐蚀 3 个月及 5 个月后，随着时间延长，趋势进一步强化，Cr 含量持续下降至 11.5%~12.7%的低水平；与之相对应，氧含量上升至 5.0%~5.3%；Fe 的含量略有上升（至约 74%），这主要是由于 Cr 元素的流失所致。整个腐蚀过程中，Ni 和 Mn 的含量呈现波动变化，结合金属片的失重以及熔盐中金属离子含量增多的现象，分析缘于腐蚀产物覆盖较厚的区域氧含量较高、金属元素含量相应降低；而产物层局部剥落的区域则更接近基体成分，金属含量相对较高。总体而言，成分演变结果与形貌进展相互印证，共同说明 304 不锈钢在长期熔盐腐蚀中经历了 Cr 的持续流失、氧的不断渗入与表面氧化加剧，而 Ni 保持相对稳定。

2.6 304 不锈钢腐蚀截面的形貌和微区成分

图 8 为 304 不锈钢在 Hitec 熔盐中腐蚀前后截面的 SEM-mapping 谱图。文献中此类截面元素分布分析的典型放大倍率通常为 500～2 000，本文采用放大倍率 2 500，以保证获得具有代表性的元素分布特征。

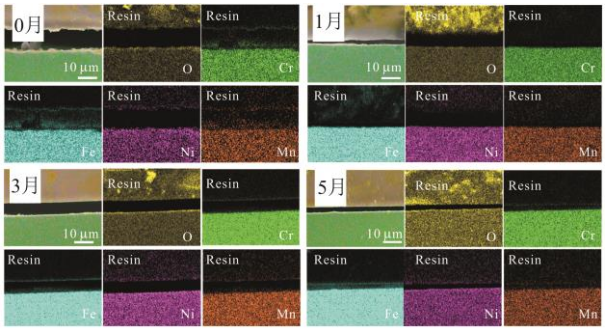


图 8 304 不锈钢腐蚀前后截面的 SEM-mapping 谱图
Fig.8 Cross-sectional SEM-mapping images of 304 stainless steel before and after corrosion

图 8 展示了腐蚀过程中 O、Cr、Fe、Ni 等在纵深方向上的分布演变。O 信号由表及里逐渐衰减，其扩散前沿随腐蚀时间向内推进，且分布不均，与腐蚀产物富集区对应，直观反映了氧化进程与腐蚀深度的增加。铬元素在近表面区域出现贫化带，尤其在腐蚀层与基体交界的附近区域，Cr 的信号强度显著低于基体内部，这与熔盐环境中铬的选择性溶解或氧化消耗机制高度一致，也是导致该区域耐腐蚀性下降的直接原因。铁元素在整个观测区域保持广泛分布，但在腐蚀层中其信号可能因腐蚀产物的覆盖或成分变化而发生一定变化。镍元素的分布则相对均匀且稳定，在腐蚀层与基体中均未出现明显

贫化或富集，进一步印证了 Ni 在熔盐介质中良好的化学惰性。

图 9—图 12 分别为 304 不锈钢腐蚀前，腐蚀 1 个月、腐蚀 3 个月和腐蚀 5 个月后的截面线扫谱图，表 3 为线扫相关数据。结合图 9 和表 3 可知，腐蚀前有少量 O 元素存在，这主要源于样品制备过程中环氧树脂镶嵌的干扰。此外，腐蚀截面中 Fe 和 Cr 并非严格的垂直分布，这可能是由打磨过程中产生的轻微倾斜误差所致。从线扫描谱图可见，随着腐蚀时间从 1 个月延长至 5 个月，腐蚀界面从表面向基体内部的元素含量梯度发生显著变化。在腐蚀初期（1 个月后），Cr 和 Fe 的信号在近界面处下降较为平缓，O 信号在界面区域显著升高，但扩散深度有限，表明此时腐蚀产物层较薄且氧化主要集中于最表层。随着腐蚀时间增加（3 个月和 5 个月后），O 元素的信号峰不仅强度增强，且其扩散范围明显向基体内部延伸，同时 Cr 和 Fe 在界面附近的信号下降得更为陡峭，反映出腐蚀产物层增厚且氧化反应向纵深发展，基体与腐蚀层之间的成分过渡区变窄，界面趋于清晰。结合表 3，Fe 和 Cr 的腐蚀厚度在 1 个月时分别为 0.5 μm 和 1.0 μm，显示 Cr 在初始阶段的溶解深度大于 Fe，与 Cr 的选择性腐蚀行为一致；随时间推移，二者厚度逐渐接近，至 5 个月时 Fe、Cr 的腐蚀厚度分别达到约 1.2 μm 和 1.1 μm，表明腐蚀后期 Fe 的溶解速率加快，腐蚀机制逐渐从以 Cr 优先流失为主转变为 Fe、Cr 协同溶解。O 厚度从 1.0 μm 逐步增至 1.2 μm，与腐蚀层厚度增长同步，进一步说明腐蚀产物以氧化物为主并不断积累。按照元素腐蚀厚度，可推测腐蚀速率约为 3 μm/a。在强度比值方面，铬氧强度比（Cr/O）从 1.54 持续下降至 0.57，表明腐蚀产物层中 Cr 的氧化程度随时间不断加深，Cr 元素逐渐由金属态向氧化物态转化。铁氧强度比（Fe/O）从 1.25 降至 0.49，反映出 Fe 的氧化程度同样随腐蚀进程显著增强，尤其在 3 个月后下降尤为明显，说明腐蚀中后期氧化反应加速。铁铬强度比（Fe/Cr）腐蚀前 2.13，腐蚀 1 个月后升至从 2.72，这是腐蚀初期铬元素快速溶解，随后由 2.72 逐渐降至 1.27，显示在腐蚀层内 Fe 与 Cr 的相对含量比例不断减小，进一步印证了腐蚀初期 Cr 的快速流失以及后期 Fe 溶解加快的趋势，同时也可能暗示腐蚀产物中 Fe、Cr 氧化物的形成比例发生变化。线扫表明，304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀是一个随时间逐步深化的动态过程：初期以 Cr 的选择性溶解为主导，随腐蚀进行，氧化反应加剧并向基体内部推进，腐蚀层增厚，Fe 的溶解与氧化贡献增加，最终形成一层以 Fe、Cr 氧化物为主、厚度相对稳定的腐蚀产物层。

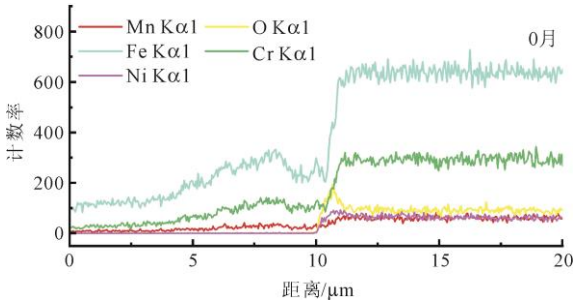


图 9 304 不锈钢腐蚀前截面的线扫谱图

Fig.9 Cross-sectional line scanning spectrum of 304 stainless steel before corrosion

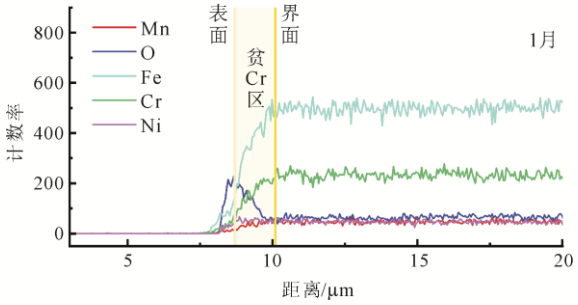


图 10 304 不锈钢腐蚀 1 个月后截面的线扫谱图

Fig.10 Cross-sectional line scanning spectrum of 304 stainless steel after 1 month's corrosion

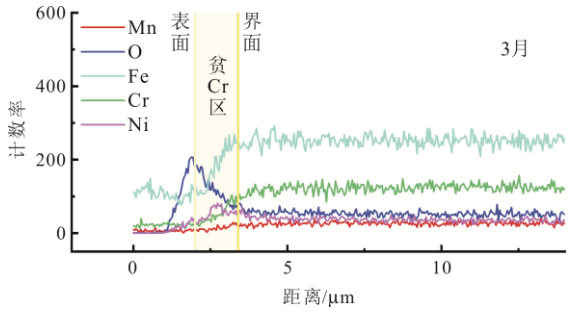


图 11 304 不锈钢腐蚀 3 个月后截面的线扫谱图

Fig.11 Cross-sectional line scanning spectrum of 304 stainless steel after 3 months' corrosion

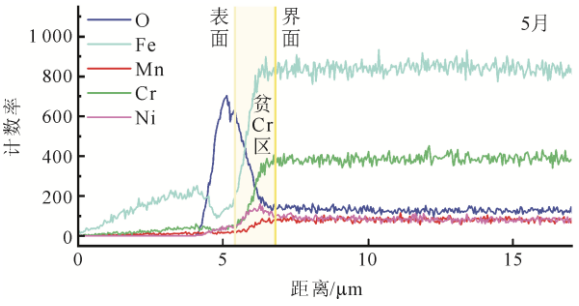


图 12 304 不锈钢腐蚀 5 个月后截面的线扫谱图

Fig.12 Cross-sectional line scanning spectrum of 304 stainless steel after 5 months' corrosion

表 3 304 不锈钢腐蚀前后截面的线扫数据分析
Tab.3 Analysis of line scanning data of the cross-section of 304 stainless steel before and after corrosion

	Fe 层厚度/μm	Cr 厚度/μm	O 厚度/μm	I_{Cr}/I_O	I_{Fe}/I_O	I_{Fe}/I_{Cr}
0 月	0.5	0.8	0.4	1.54	3.32	2.13
1 月	0.5	1.0	1.0	1.54	1.25	2.72
3 月	1.1	1.1	1.2	1.17	0.59	1.34
5 月	1.2	1.1	1.2	0.57	0.57	1.27

2.7 腐蚀机理

304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀过程呈现典型的“快速腐蚀−过渡−缓慢腐蚀”三阶段演化行为，揭示了熔盐与金属材料在高温下相互作用的复杂机制，具体见图 13。腐蚀初期，Cr 元素发生选择性溶解，形成表面贫铬区。这一过程不仅导致基体表层化学成分发生显著变化，还诱发奥氏体向铁素体的相变。Cr 的流失削弱了表面的保护性，为腐蚀过程提供了初始驱动力。在过渡阶段，随着腐蚀时间延长，表面逐渐形成以 Fe、Cr 氧化物为主的腐蚀产物层。该层随时间增厚并出现局部剥落，加速了腐蚀介质向内扩散，导致腐蚀界面向纵深发展。进入缓慢腐蚀期后，腐蚀速率明显降低，但腐蚀反应并未停止。截面分析显示，Cr 元素在近表面区域进一步流失，形成连续的贫铬带；同时 O 元素不断向基体内部扩散，导致腐蚀界面逐渐清晰并向纵深扩展。该腐蚀机理表明，304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的失效行为主要源于 Cr 的初期选择性溶解及其引发的贫铬化与相变，后期则由腐蚀产物的形成与破坏主导。这一认识为后续材料性能优化及防护策略设计提供了重要的理论依据：可通过表面改性、合金成分调控或引入缓蚀剂等手段，抑制 Cr 元素的初期溶解，改善腐蚀产物的致密性与附着力，从而提升材料在熔盐环境中的服役性能与使用寿命。

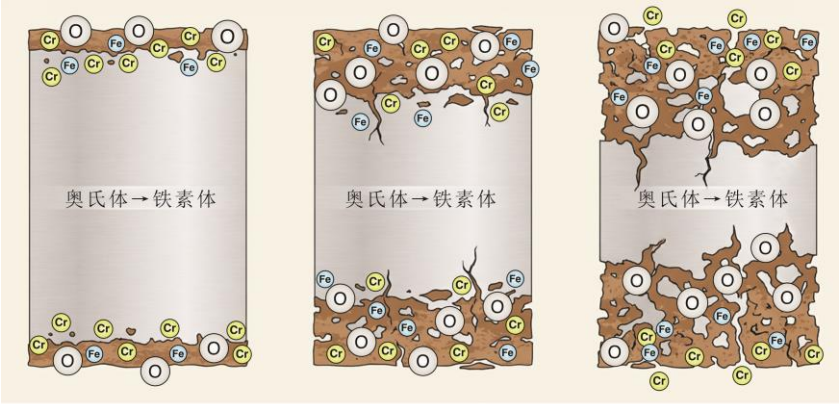


图 13 304 不锈钢在 Hitec 中的腐蚀机理
Fig.13 Corrosion mechanism of 304 stainless steel in Hitec molten salt

3 结 论

本文系统探讨了 304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀行为，揭示了其在高温熔盐环境中长期腐蚀的动态机制与多尺度演变规律。结果表明，304 不锈钢在熔盐中经历了显著的选择性腐蚀，腐蚀介质优先溶解铬元素，导致材料表面形成贫铬区，进而加速了整体的腐蚀失效。随着腐蚀时间延长，腐蚀过程呈现出明显的阶段性：初期以表层氧化膜的快速溶解与铬的优先流失为主，中期伴随腐蚀产物层的逐渐形成与扩展，后期则形成较厚的腐蚀层，并出现局部剥落。从微观结构层面来看，长期腐蚀不仅造成表面成分的持续贫化（铬含量下降、氧含量上升），还诱发了基体的奥氏体向铁素体的相变，反映出腐蚀作用已进一步扩展至材料晶体结构。

综上所述，304 不锈钢在 Hitec 熔盐中的腐蚀是一个涉及成分迁移、相结构演变与腐蚀产物层生长的复杂动态过程。长期暴露实验来看，304 不锈钢在 Hitec 中平均腐蚀速率约为 3 μm/a，这表明，在 400 ℃高温工况条件下，304 不锈钢与 Hitec 熔盐具有良好的兼容性，满足工程长期服役要求。此外，研究结果强调了在评估熔盐系统材料相容性时需综合考虑材料与熔盐介质的双向交互作用，为后续优化熔盐纯化工艺、开发耐腐蚀性合金及预测材料在高温熔盐环境中的长期服役性能提供了重要依据。

[参 考 文 献]

[1] 王敏, 李锦丽, 赵有璟, 等. 基于盐湖资源的硝酸熔盐储能材料性能研究[J]. 盐湖研究, 2018, 26(2): 1.
Wang M, Li J L, Zhao Y J, et al. Preparation and properties of nitrate molten salts energy storage materials based on

salt lake resources[J]. Journal of Salt Lake Research, 2018, 26(2): 1.

[2] 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.

[3] 韩昕龙, 张春琳, 鹿院卫, 等. 新型低熔点三元混合硝酸盐高温腐蚀行为研究[J]. 太阳能学报, 2025, 46(8): 309.
Han X L, Zhang C L, Lu Y W, et al. Research on high temperature corrosion behavior of novel low melting point ternary mixed nitrates[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2025, 46(8): 309.

[4] 高达, 王峰, 刘伟华, 等. 新型电力系统下熔盐储热技术的研究进展[J]. 动力工程学报, 2026, 46(1): 93.
Gao D, Wang F, Liu W H, et al. Research progress of molten salt thermal energy storage technology under new power system[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2026, 46(1): 93.

[5] Slusser J W, Titcomb J B, Heffelfinger M T, et al. Corrosion in molten nitrate-nitrite salts[J]. Journal of Metals, 1985, 37(7): 24.

[6] 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.

[7] Fernandez A G, Rey A, Lasanta I, et al. Corrosion of alumina-forming austenitic steel in molten nitrate salts by gravimetric analysis and impedance spectroscopy[J]. Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion, 2014, 65(3): 267.

[8] Kruizenga A, Gill D. Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt[C]//Proceedings of the Solarpaces 2013 International Conference, 2014, 49: 878.

[9] Dorcheh A S, Durham R N, Galetz M C. Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and In625 in molten nitrate salts at 600 ℃[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 109.

[10] Gomes A, Navas M, Uranga N, et al. High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten solar salt[J]. Solar Energy, 2019, 177: 408.

[11] Grosu Y, Bondarchuk O, Faik A. The effect of humidity, impurities and initial state on the corrosion of carbon and stainless steels in molten HitecXL salt for CSP application[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174: 34.

[12] 李锦丽, 王敏. 316L 和 347 不锈钢在 Solar Salt 中的腐蚀行为研究[J]. 热力发电, 2023, 52(10): 39.
Li J L, Wang M. Corrosion behavior of 316L stainless steel and 347 stainless steel in solar salt[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(10): 39.

[13] Li J L, Zhong Y, Wang H Y, et al. Corrosion behavior of two kinds of stainless steels in a novel ternary nitrate/nitrite molten salt[J]. Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion, 2025, 76(8): 1183.

[14] 李洪川, 李生云, 薛伟伟, 等. 347 不锈钢在硝酸熔盐中的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(3): 315.
Li H C, Li S Y, Xue W W, et al. Corrosion behavior of 347 stainless steel in molten nitrate salts[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(3): 315.

[15] 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.
Zhou C Z, Luo S, 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.

[16] Kang Y N, Zhong Y, Wang H Y, et al. Influence of the nitrite impurity on solar salt: thermophysical properties and structural analysis[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2026, 295: 114017.

[17] Lu Y, Cheng B, Wang J W, et al. Corrosion behavior of Cr, Fe and Ni based superalloy in molten NaCl[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(1): 17.

[18] Wang J W, Zhang C Z, Li H, et al. Corrosion behavior of nickel-based superalloys in thermal storage medium of molten eutectic NaCl-$MgCl_2$ in atmosphere[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 164: 146.

[19] 杨春桃. 金属材料在硝酸熔盐中的腐蚀机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 1.
Yang C T. Study on the corrosion mechanism of metal materials in molten nitrates[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 1.

[20] 刘波. 三元氯化物熔盐腐蚀性研究及新型传蓄热熔盐体系的构建[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 1.
Liu B. Corrosion behavior of ternary chloride molten salt and construction of new chloride molten salt systems[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 1.

（责任编辑　邓玲惠）