

核材-7031

鋁在高温动水系統中 腐蝕的綜合报告

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯

毛主席語录

我們能夠学会我們原来不懂的东西。
我們不但善于破坏一个旧世界，我們还
将善于建設一个新世界。

《在中国共产党第七屆中央委员会
第二次全体会議上的报告》

內 容 簡 介

本文对 Al 合金在高温动水中的腐蚀問題进行了簡要的綜述。談到了 pH 值、溫度、緩蝕剂、热传递、水流速度、輻照以及鋁腐蚀产物浓度等因素对 Al 合金腐蚀的影响。

本文譯自美国原子能委员会报告 HW-59778 Rev., R. J. Lobsin-ger 著, "Summary Report on the Corrosion of Aluminum in High Temperature Dynamic Water Systems" 1961 年 2 月。

目 录

一、引言.....	1
二、討論.....	1
三、pH 值和溫度	2
四、緩蝕剂.....	4
五、热传递.....	5
六、水流速度.....	7
七、輻照.....	8
八、鋁腐蝕产物溶解度的影响.....	8
九、今后的工作.....	10
附录.....	11

一、引 言

鋁合金在高溫水中的試驗已进行几年了，這項試驗的主要工作是由鋁合金任务組的成員完成的。該組織是由美国原子能委员会船舶反应堆处(Naval Reactor Branch)建立的，最初，它是由下列机构的代表組成：船舶反应堆处，阿貢国立實驗室(ANL)，貝蒂斯(Bettis (BP))，美国鋁公司 (ALC-OA)和諾尔斯原子动力實驗室(Knolls Atomic Power Lab.)。后来，由于汉福特原子工厂(HAFO)对鋁合金感兴趣并具有这方面的經驗，也加入了这个組織。最近，巴勃可克与威尔可克斯公司(Babcock and Wilcox Co.)，阿利斯-卡尔曼制造公司(Allis-Chalmers, ACM)，杜邦公司(Du Pont)，加拿大原子能有限公司(AECL)，联合碳化物公司(Union Carbide)和利諾尔德鋁公司(Reynolds Aluminum)相继也参加了这个組織。

这些作者的許多报告通常是为一定的范围而准备的。由于这个緣故，这些报告常常包括假設，同样也包括数据。一些早期的概念现在看来是錯誤的，所以已被修改或替换了。因此对鋁任务組的文献做了評述，以便获得全部确切的数据，这些数据在本文也扼要列出。本文将不涉及到机密的或專門的项目，因为很多进展报告出版只供內部分发，因此不是有效的，个别稿件只能被进行這項工作的地方所承认。

二、討 論

在許多地方所进行的試驗，对不同鋁合金的高溫抗腐蝕

性能进行了討論。最初研究的鋁合金有 X-2219, X-8001 和 M-400*。为了改善鋁合金的腐蝕行为,又发展和試驗了一些新的合金。新发展的合金基本上和上述三种合金相同,仅仅是鉄,鎳和銅含量的比例不同。利用含硅量低的超純鋁作基体金属,加入微量的 Ti, Be 和其他金属来制造改良的合金。首先作了这项工作的有 ANL, ALCOA 和 HAPCO。在动态系統中鎳-鋁合金的合金化效应是很小的。这种合金虽然不降低腐蝕速率,然而当介质温度升高时它并不破坏,这是它的主要优点。在采用 X-8001 合金时,温度大約为 350—360°C。利用超純鋁作为基体金属制得的合金在 320°C 以下与 X-8001 合金差不多,但在 320°C 以上时,比 X-8001 合金优越得多。

由动水迴路得到的 X-8001 合金的数据大部分都收集起来了。这些数据可以拿来代表鋁-鎳合金在 320°C 动水迴路中的腐蝕。X-2219 的抗腐蝕性比 X-8001 稍差,因为它容易发生点腐蝕并且氧化物呈片状剥落。对鋁腐蝕起重要作用的因素是: pH 值, 温度, 所用的緩蝕剂, 热传递, 水流速度, 辐照以及鋁腐蝕产物在水中的重新溶解量。最后那个因素与鋁的腐蝕表面积, 迴路中水的更新速度 (the loop water refreshment rate), 水的淨化速度, pH 值和温度等自变量有关。所有这些变量都将在以后分别进行討論。

三、pH 值和温度

这两个变量相互之間是有联系的, 可以很好地放在同一

* 这些合金以及他一些鋁合金的成分已在附录里列出。

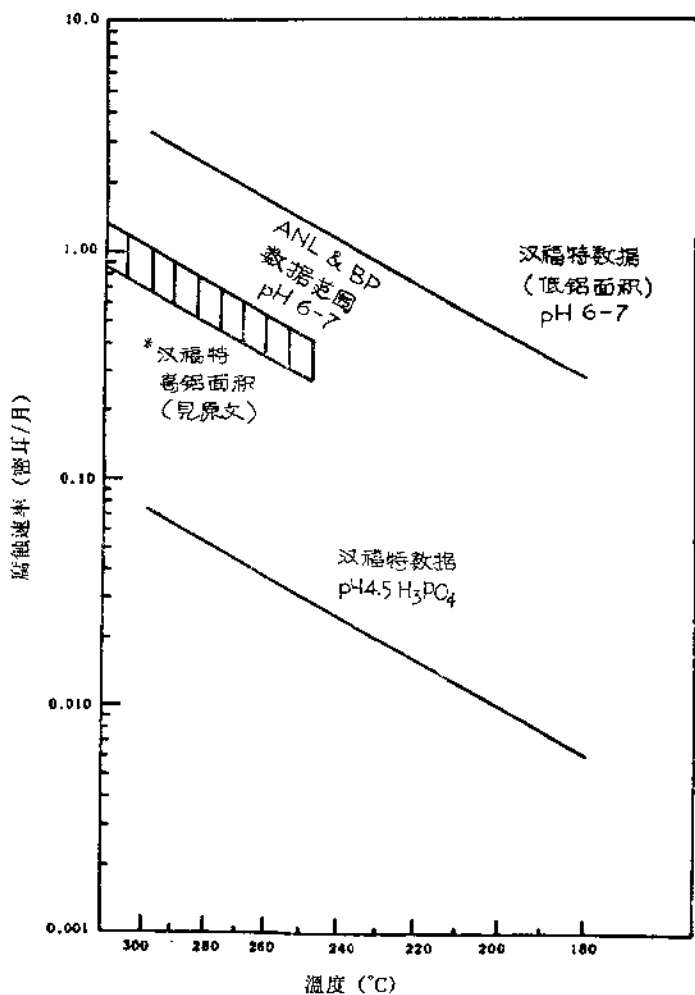


图 1 铝-镍合金在堆外动水回路中的腐蚀速度

节里討論。阿貢，貝蒂斯，阿勃克与威尔可克斯，和汉福特发现了在任何溫度下，鋁都有一个最小腐蝕的 pH 值。这个“最小腐蝕 pH 值”随着溫度的升高而降低。大部工作是与磷酸方面研究有关；但是在汉福特研究了 HNO_3 和 H_2CO_3 的影响，同样也研究了 H_3PO_4 的影响。在这些緩蝕剂当中 H_3PO_4 远比 HNO_3 和 H_2CO_3 为好，因为前者有足够的浓度能产生与室溫下所测定的相同的 pH 值。

溫度高于 300°C 时，最小腐蝕的 pH 值位于 3.0 和 3.5 之間（室溫测得值）。然而，不銹鋼在 pH 約为 3.5 时开始发生晶間腐蝕。因此把实际最小的 pH 值确定在 4.5。图 1 表示典型腐蝕数据同溫度的关系。这些腐蝕数据是从堆外迴路的实验而获得的。后来，試驗表明，堆內的腐蝕速率比堆外的要大，这是由于新的鋁腐蝕产物质量迁移时具有更大的推动力的結果。

研究發現均匀腐蝕速率按照阿倫繆斯方程随溫度的增加而增加。所有合金至少在溫度达到 320°C 时也符合这个規律。在高于这个溫度时，某些合金溫度关系的系数为負值。在較高的溫度时之所以与阿倫繆斯方程不符合，是由于腐蝕机理发生了变化，而 H 生成了更有保护性的氧化膜。在 ANL 和 HAP0 都观察到了这种现象。

四、緩 蝕 剂

研究了一些供中性或弱鹼性系統用的非酸性緩蝕剂，首先，該系統的优点主要是杂质含量較少，并且适合于碳鋼-鋁构件。試驗結果指出，通过在低 pH 值加入适当的緩蝕剂，就能够在溶液中同时使用鋁和碳鋼材料。溶液的 pH 值很高时，

加 SiO_2 緩蝕劑也好,不加緩蝕劑也好,在 290°C 時都會引起鋁合金迅速地溶解。在 pH 值為 7 時,估計重鉻酸鈉使碳鋼得到保護,在 pH 為 4.5 時,碳鋼和鋁都受到保護(用 HNO_3 調節 pH 值)。在 $200-300^\circ\text{C}$ 時研究過的濃度為 50 ppm。最後還需要確定這種緩蝕劑在反應堆系統中的實用性。

五、熱 傳 遞

當腐蝕的鋁表面也是傳熱表面時,金屬的本身溫度高于周圍水的溫度。溫度升高是由于靠周圍的水膜和腐蝕產物膜都產生溫度梯度的結果。穿過水膜的溫度梯度可以利用合適的熱傳遞方程式計算到一定的精確度。但是,由于腐蝕產物膜的厚度和導熱系數一般是不知道的,故該膜的溫度梯度目前只能進行估算。已經利用設置在釋熱元件表面的熱電偶來測量這些溫度。 HAPO 在堆內和堆外已完成了這些熱電偶的試驗工作。橡樹嶺國立實驗室也曾在堆外迴路中做了熱傳遞的試驗,并用熱電偶測量了這些溫度降。

在漢福特所作的一次堆內試驗時,把數個熱電偶插進燃料元件里,然後測量這些膜的溫度梯度。試驗是在高純水中進行的,水中加入了足夠的磷酸緩蝕劑,使 pH 值降到 4.5。試驗發現,利用熱電偶測得的溫度,在經過約 1000 小時的暴露之後,上升到最大值。根據這些試驗的數據可得:

$$\Delta T_m = \Delta T_f + 2 \times 10^{-4} \frac{Q}{A}$$

式中, ΔT_m = 從金屬表面到流水主體的最大溫度降, $^\circ\text{F}$ 。

ΔT_f = 根據 Seider-Tate 方程計算出來的水膜溫度梯度 ($\Delta T'$)。

$$\frac{Q}{A} = \text{热通量, 英热单位 (Btu) / (小时) \cdot (呎}^2\text{)}$$

非常有趣的是在堆外进行的相似实验表明，上述温度关系并不成立。如果 pH 和温度可以比较，那么在热传递的条件下腐蚀速率（和腐蚀产物的厚度）在堆内或堆外的都可以进行比较。因此，堆内测得的温度升高可能是由于杂质所引起的“屏蔽作用”。堆内试验时必须特别注意燃料元件上杂质的大量沉积。

美国橡树岭国立实验室曾作了短期的试验（10天），试验时把 1100 和 6061 铝合金放在 60—90°C 的去离子水中，在热通量为 1.5×10^6 英国热单位/时 · 呎² 的条件下进行了试验。试验指出，金属铝的温度在整个 10 天时间内一直是上升的；并发现金属温度的这种增加是水温 和 pH 值的函数。这两个变量都会影响腐蚀产物的厚度。当水温达到 80°C 和 pH 值为 7.0 时，在 10 天的时间里温度上升 100—150°C。在 pH 为 5 的条件下，温度仅上升 15—20°C。根据温度增加和腐蚀产物厚度的关系，得出氧化物的导热系数为 1.1 英热单位/小时 · 呎² · °F，这个值同在汉福特通过对热传递下腐蚀数据的经验分析而得到的 1.4 英热单位/时 · 呎² · °F 值差不多。

阿貢，汉福特和加拿大原子能公司报导了铝包壳的燃料元件和热传递试样腐蚀速率的测量情况。由于缺乏真实的腐蚀温度方面的资料，研制了一些经验方法，以便表明给定系统中腐蚀和比功率的关系。有一种方法是把足够大的温度增加到计算得出的表面温度上去，以求出所要观察的腐蚀速率。

这里应该明确指出，不能根据水膜，氧化物和杂质的温度降来简单地计算金属的温度，也不能利用这个温度依据堆外的数据来预言堆内的腐蚀速率。燃料元件表面的温度（不同的试样(Goupons)），通常比释热面附近主体的水温要高。这意味着对质量传递有一个较大的推动力。在堆外迴路里水被新的腐蚀产物饱和是可能的，同时也显示出低的腐蚀速率。但在堆内这是不可能的。腐蚀产物溶解的影响将在以后的章节详加讨论。

六、水流速度

研究了从0—60呎/秒或更大的流速范围。一般说来，流速大于2—4呎/秒可以看作动态，在这种条件下，腐蚀产物达到一定的平衡厚度，腐蚀量和时间是线性关系。在静态或“更换”水的试验里，腐蚀产物膜继续成长，腐蚀速度随着时间延长而减少。关于流速对于动态范围内腐蚀的影响是有些争论的。阿贡实验室在7呎/秒和18呎/秒下所作的试验一致表明，在18呎/秒时腐蚀较大，其腐蚀速率平均约为7呎/秒时的1.5倍。其它单位如阿利斯-卡尔曼制造公司，橡树岭试验室和汉福特发现了在流速高达40呎/秒时腐蚀变化很小。汉福特的试验指出，在能够生成致密氧化物膜条件下（即 $\text{pH}=4.5$ ）和流速达64呎/秒时也没有发生异常的影响。然而，假如氧化物膜脱落，那么在此流速时腐蚀为原来的二倍。同样，橡树岭实验室在流速为67呎/秒下进行了试验，10天之内没有发现显著的差别。但是，在67—107呎/秒的流速范围内，腐蚀为原来的2—4倍。

一般说来，在流速不太大时（ <60 呎/秒），流速的侵蚀

效应是微不足道的。然而，在高流速时，由于溶解的铝腐蚀产物扩散加快，从而提高了传热表面上氧化物保护膜溶解度。另一方面，由于提高了水膜的导热系数，流速的增加将会降低金属传热表面的温度，结果，这两种效应被平衡掉了。

七、辐 照

关于辐照效应方面可利用的数据是十分粗略的。阿贡实验室发表了 X-8001 合金在材料试验堆 (MTR) 中于 149—243°C 的去离子水中的辐照情况。初始装入的试样一致表明受反应堆辐照的那些试样比放在堆外区域辐照的试样具有较少的腐蚀。对取代试样而言其影响也是不一致的。汉福特在 195°C 和调节到 pH 为 5 的去离子水中进行的试验表明，对经反应堆最大通量辐照的样品比暴露在通量为零时的样品增加约 30%。最近的试验是在温度为 180—200°C 的条件下，于去离子水中完成的，去离子水用 H_2PO_4 调节 pH 值到 4.5。这些试验表明，辐照的影响是很微小的。

辐照所产生的任何损伤多半是由于水中形成的腐蚀产物，或者由于辐照损伤了氧化物保护膜而引起的。这两种效应在高温时都倾向于减弱。另外，在水中辐照时所引起的腐蚀产物的量与水中所含杂质有关。因此，高纯水不易证明辐照效应。在汉福特曾观察到相当不纯的水在比较低的温度下 (90—100°C) 有显著影响。但是在分析现有的数据时可以看出，辐照效应在高温循环水系统中是很小的。

八、铝腐蚀产物溶解度的影响

虽然试验是在相同的 pH，温度，流速和水质条件下完

成的，但是把各地获得的最初动态腐蚀数据作一比较，发现有很大的差别。相反，静态腐蚀数据都是相当吻合的。当作堆内测量时，虽然没有辐照效应引起腐蚀速率之间的差别，但仍发现堆内腐蚀速率与堆外的腐蚀数据不一致。

汉福特的实验表明了流速在 0—2 呎/秒范围内有显著的影响。假定被稍为溶解的铝腐蚀产物饱和了的水能够抑制进一步腐蚀。在水流速度十分低的高压釜中，靠近腐蚀表面的水是能够被溶解的铝腐蚀产物所饱和的，腐蚀速率则应当降低。当试验暴露在流动水中时靠近腐蚀表面溶解的铝时腐蚀产物的浓度低于饱和浓度，而且该浓度的大小取决于铝表面积、水的更换速度和水的净化速度。

一些试验评价了上述这种理论，在水中添加了硫酸铝，但研究的浓度保持在 0.10 ppm 以下，以免影响 pH 值。在这样的条件下没有观察到铝离子对腐蚀的影响。产生相反结果的原因，是由于铝的最初浓度低，或者由于与硫酸根离子起络合作用而除去铝。

当铝的腐蚀表面由于填加铝屑而增大时，试样的腐蚀速率则大大降低。此外，还观察到；当回路中试样减少时腐蚀速率升高了。这种影响的机理如下；铝腐蚀时，形成了层状的腐蚀膜，在任何一点上所发现的氧化物乃是温度，辐照，与水接触的时间和合金成分的函数。铝离子 (aluminum species) 从紧靠着金属的“致密”薄膜向表面扩散，氧离子或氢氧根离子通过主体氧化物向金属扩散。因而腐蚀速率是取决于铝和氧离子这二者的扩散的。在静态系统，“致密”膜迅速地达到平衡厚度，主体氧化物则继续长大，主体氧化物的溶解是很小的，这样的条件使得腐蚀速率继续下降（抛物线

速率定律)。在动态系統中，主体氧化物的厚度达到了动平衡，腐蝕速率是綫性的，氧化物的厚度被机械磨損和水的溶解所控制。同样，可以作出假定：腐蝕产生的氧化物由于选择性溶解产生了多孔結構。如果能够增加鋁腐蝕产物在水中溶解的浓度，則主体氧化物的溶解速率就会降低。这样将可以生成更厚的更有保护性的氧化物，因而可以降低氧离子扩散和腐蝕速率。加大鋁的面积有益于增加腐蝕产物在水中的溶解量。这种理論可以用来解释在热传递下腐蝕速率与等温下的腐蝕速率相比較的矛盾。也可以說明为什么在阿貢、貝蒂斯，諾尔斯的迴路中采用了較大的鋁腐蝕面积与水体积的比值。試驗所得到的腐蝕速率比在汉福特試驗得到的数据要低。

加拿大原子能公司、阿貢、阿利斯-卡尔曼制造公司相繼所进行的試驗也証明了这种影响，同时車动水迴路中也发现，如果采用的試样具有很大的腐蝕面积，則放在上游的試样的腐蝕速率比下游的要高。腐蝕速率将随着水更換速度的增加而增加。但是，仅仅降低——迴路的淨化速度或不进行迴路的淨化并不能引起鋁腐蝕产物的增加，因而也不能充分地降低腐蝕速度。有效鋁离子可以复盖在加热器或迴路中热交換器部分上，鋁离子老化以后就不再是有效的了。

九、今后的工作

今后的工作需要发展一种在 300—350°C 时有足够强度和抗蝕性相当好的鋁合金。阿貢国立實驗室和通用电气公司研究所制造出一种高溫强度极好的金属陶瓷鋁合金。但是，由于加工上的問題，会使合金发生局部表面的腐蝕加速現象。

合适的燃料元件的设计可以不用铝作为结构材料，而且，设计一种尺寸稳定的芯部也可以不需要高强度的合金。此外，在发展新的经过改善的铝合金方面还要做许多工作。这种合金的腐蚀速率比现在采用的最好的合金的腐蚀速率还低。满意的合金必须在整个感兴趣的温度范围内（即室温到 350°C 之间的所有温度）具有较低的腐蚀速率。

当用 H_2PO_4 调节水的 pH 值时，可以大大提高铝合金的抗腐蚀性能，但是，杂质的问题和放射性问题会引起付作用，因此，这种影响必须在磷酸的工业规模应用于反应堆之前给予充分的考虑。为了估价杂质问题的严重性，还需要做更多的工作，如有可能，也要研制一些合适的操作方法。在中性或低 pH 值系统中采用其它类型的缓蚀剂是可能的，但必须进行大量的研究工作，以评价它们的实用性。

最后，为了充分建立这些铝合金的腐蚀机理，尚需要做更多的动态试验。在模拟反应堆的条件下，应进行堆外回路和堆内回路的试验，对于一些变量如热传递，辐照和铝表面积应给予充分的估价。

附 录

若干Al合金的成分

1100	99.0%* Al (最小值)
6061	1.0% Mg, 0.6% Si, 0.25% Cu, 0.25% Cr.
X-8001	1.0% Ni, 0.5% Fe, 0.2% Si.
M-400	1.0% Ni, 1.0% Fe, 0.2% Si.
X-2219	6.0% Cu, 0.3% Mn, 0.15% Fe, 0.10% V.

A-288

1.0%Ni, 0.5%Fe, 0.1%Ti, 0.002%
Si (最大值)。

汉福特KY

1.8%Fe, 1.2%Ni, 在 99.995%Al中溶鑄
而成。

■ 这里全是重量百分数

书号：核材-7031

定价：0.10 元

1967 年 7 月出版