

CP 腐蚀与防护全书

核工业中的腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主 编

许维钧 马春来 沙仁礼 等编著

化学工业出版社

ISBN 7-5025-1219-5/TQ·702

定 价 9.90 元

TL

X

内 容 介 绍

该书是《腐蚀与防护全书》中一个分册。简要介绍了核工业的应用范围、特点及腐蚀环境；阐述了辐射线对材料腐蚀性能的影响；介绍了核燃料生产过程中以及六氟化铀中材料的腐蚀与防护；较详细介绍了水冷式核反应堆（试验堆、生产堆、动力堆）中各种材料的腐蚀类型及防护措施。此外，还介绍了特殊类型核反应堆（液态金属钠冷却式核反应堆、气冷式核反应堆、熔盐核反应堆、水溶液核燃料均匀反应堆、核聚变反应堆、有机液体冷却式核反应堆）的腐蚀情况。对放射性废物处理过程中的腐蚀情况也作了介绍。指出了核工业中使用的非金属防护层的各种性能及改善其寿命的途径。最后专辟一章介绍核工业用材料的腐蚀试验方法。

该书编写精练，实用性强。可供核工业系统设计、研究、现场工作人员及有关专业大专院校师生参考。

该书由陈鹤鸣教授、白新德副教授主审。

序

腐蚀与防护科学是上世纪 30 年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元，搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1993. 5

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问：张文奇 李 苏 沈增祥

委员：(按姓氏笔划序)

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
徐兰洲	徐克薰	袁玉珍	傅积和	曹宪焯
褚武扬	虞兆年	黎樵乐	戴新民	
吴荫顺	王光雍	褚武扬	袁玉珍	李志清
刘 威				

编辑组：吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清
刘 威

前 言

腐蚀与防护研究在核工业领域是十分重要的。数十年来国内外核工业发展过程中与核工程有关的腐蚀问题长期存在并至今还在不断发生。早期的国外核动力装置几乎均发生过腐蚀故障，甚至严重的腐蚀事故。八十年代的腐蚀与防护研究报告中，核工程中的腐蚀与防护问题占有一定的比重。新型耐蚀材料研究成功对于更可靠地保证核能装置例如核电站的安全运行极为重要。核废料长期或永久贮存设备所用材料的腐蚀性能研究更与人类社会生态环境密切相关，因此，一直成为材料腐蚀与防护科研的前沿研究课题。此外，核工程的某些主要过程如核燃料的前处理过程和后处理过程，需要接触和使用腐蚀性极强的介质和环境如硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、氟气、六氟化铀等等。由核反应和放射性物质（成品、半成品、介质和核废料等）产生的辐射场对材料的辐照腐蚀问题在二十余年来已成为世界各国普遍重视的科研专题。

本分册内容以综述为主，简要叙述核工程中某些重要的腐蚀与防护问题。希望对核工业系统设计、科研、运行人员及有关专业的大专院校师生有所裨益。由于本分册内容涉及范围较广，肯定会有不少缺点与错误，恳请读者予以指正以便在再版中修订。

本分册由许维钧、马春来、沙仁礼、全顺培、施国治、严一瑾、谢惠祐、张伟国等同志合作撰写。许维钧、马春来、沙仁礼担任主编陈鹤鸣教授、白新德副教授担任主审。

本分册在编写与审核过程中曾得到中国原子能科学研究院及其堆工所、核工业化工冶金研究院、清华大学材料科学与工程系及核工业总公司等有关部门的领导与专家们的指导与支持，特在此深致谢意。

目 录

第1章 概论	1
1. 核能的发现和利用	1
1.1 核能的发现	1
1.2 核能的利用	2
2. 核工业的范围	2
2.1 核燃料工业	2
2.2 核电工业	4
2.3 其它核应用工业	5
3. 核工业的特点	5
4. 核工业中腐蚀性介质和环境的特征	5
5. 核工业设备中的腐蚀	6
第2章 辐射线对材料腐蚀性能的影响	7
1. 辐射线的种类及其特性	7
1.1 辐射线的种类	7
1.2 辐射线的特性	8
2. 辐射线对材料性能的影响	9
2.1 辐照损伤原理	9
2.2 辐照对力学性能的影响.....	16
2.2.1 辐照硬化.....	16
2.2.2 无塑性温度 (NDT)	18
2.3 辐照对尺寸形状稳定性的影响.....	20
2.3.1 辐照生长.....	20
2.3.2 辐照肿胀.....	21
2.3.3 辐照蠕变.....	22
3. 辐射线对水及水溶液的分解作用.....	23
3.1 辐射线对水的分解作用.....	23
3.2 辐射线对水溶液的分解作用.....	26
4. 辐射线对电化学过程的影响.....	28

4.1	辐照对金属电极电位的影响	28
4.2	辐照对电极过程的影响	33
4.2.1	对阴极过程的影响	33
4.2.2	对阳极过程的影响	34
4.3	辐照对金属耐腐蚀性能的影响	35
4.3.1	辐照效应的影响	35
4.3.2	辐照电化学效应的影响	37
4.3.3	结构效应的影响	38
4.3.4	腐蚀产物的活化	39
5.	辐射线对其它介质的影响	41
5.1	对液态金属冷却剂腐蚀性的影响	41
5.2	对气体冷却剂腐蚀性的影响	42
5.2.1	辐照对 CO ₂ 冷却剂的影响	42
5.2.2	辐照对氦冷却剂的影响	42
5.3	辐照对反应堆用有机冷却剂腐蚀性的影响	42
第3章	核燃料生产中的腐蚀与防护	43
1.	核燃料生产过程概述	43
2.	磨蚀	44
2.1	磨蚀现象	44
2.2	影响磨蚀的因素	45
2.3	主要防护措施	46
3.	高温腐蚀	47
4.	后处理过程中的腐蚀	52
4.1	后处理化工过程的特点	52
4.2	后处理过程中的腐蚀	53
4.2.1	冷却	53
4.2.2	首端处理	54
4.2.3	化学分离	58
第4章	六氟化铀的腐蚀与防护	61
1.	概述	61
2.	影响六氟化铀腐蚀的因素	63
2.1	材料本身的因素	63
2.1.1	材料本性	63

2.1.2	表面状态	64
2.1.3	金属的纯度	65
2.1.4	应力	66
2.2	环境因素	67
2.2.1	温度	67
2.2.2	压力	68
2.2.3	气相纯度	68
2.2.4	运转的连续性	70
3.	研究六氟化铀腐蚀的方法	70
3.1	六氟化铀腐蚀动力学研究	71
3.1.1	间歇测量法	71
3.1.2	连续测量法	71
3.2	六氟化铀腐蚀产物分析	73
3.2.1	氟和铀的溶液分析	73
3.2.2	物理分析方法	73
3.2.3	气相分析	73
3.3	腐蚀试样表面形态的研究	73
3.4	在六氟化铀气流中进行腐蚀试验的方法	74
4.	防止六氟化铀腐蚀的措施	77
4.1	材质的选择	77
4.2	材料的表面处理	79
4.2.1	表面的化学处理	79
4.2.2	表面镀层	81
4.2.3	保持材料表面的清洁度与光洁度	81
4.3	保持六氟化铀气体的纯度	82
第5章	水冷式核反应堆的腐蚀与防护	84
1.	水冷式反应堆概述	84
2.	试验研究堆的腐蚀	86
2.1	核燃料铀的耐蚀性	86
2.2	包壳铝合金的耐蚀性	87
2.2.1	铝合金的点蚀	88
2.2.2	铝合金的其它腐蚀类型	90
2.3	反射层材料铍的耐蚀性	90

3. 生产堆的腐蚀	92
3.1 生产堆用铝合金的腐蚀	92
3.1.1 铝合金的晶间腐蚀	92
3.1.2 铝合金的均匀腐蚀	93
3.1.3 铝合金的防护措施	96
3.2 生产堆用不锈钢的腐蚀	97
3.2.1 不锈钢的晶间腐蚀	97
3.2.2 晶间腐蚀的防止措施	97
3.2.3 不锈钢的应力腐蚀	98
4. 动力堆(核电站)的腐蚀	99
4.1 元件包壳材料合金的腐蚀	100
4.1.1 常规燃耗与高燃耗下的均匀腐蚀	101
4.1.2 包壳内表面吸氢引起的氢脆	104
4.1.3 包壳与芯块作用引起的元件破损	105
4.2 蒸汽发生器传热管的腐蚀	107
4.2.1 耗蚀	108
4.2.2 凹痕腐蚀	110
4.2.3 应力腐蚀	110
5. 反应堆的清洗与去污方法	117
5.1 涂料粘结法	118
5.2 物理机械去污法	118
5.3 电化学去污法	118
5.4 化学去污法	119
5.4.1 对化学去污液的要求	119
5.4.2 化学去污方法	120
5.4.3 化学去污的部分实例	122
6. 水冷堆系统的防护措施	124
6.1 耐蚀合金的选择	124
6.2 正确的结构设计	124
6.3 金属氧化物的表面保护膜	126
6.3.1 化学氧化处理	126
6.3.2 阳极氧化处理	126
6.4 有机材料表面保护层	127

6.5 缓蚀剂	127
6.5.1 反应堆中性介质中缓蚀剂的应用	127
6.5.2 缓蚀剂在去污过程中的应用	128
6.6 电化学保护	129
6.6.1 地下管道与设施的电化学保护	130
6.6.2 热交换器类设备的电化学保护	130
第8章 特殊类型核反应堆的腐蚀与防护	132
1. 特殊类型核反应堆概述	132
2. 液态金属钠冷却式核反应堆的腐蚀	133
2.1 液态金属腐蚀机理	133
2.1.1 液态金属分类	133
2.1.2 腐蚀机理	133
2.2 液态金属钠对金属材料的腐蚀	134
2.2.1 金属钠的物理化学性质	134
2.2.2 固体金属材料在液态金属钠中的腐蚀	135
2.2.3 液态金属钠中杂质对腐蚀的影响	136
2.2.4 核燃料与液态金属钠的相互作用	137
2.3 液态金属钠冷快中子增殖反应堆中的腐蚀	138
2.3.1 钠冷快堆简述	138
2.3.2 钠冷快堆的结构	139
2.3.3 钠冷快堆系统中的腐蚀与防护	140
3. 气冷式核反应堆的腐蚀	141
3.1 石墨慢化气冷式核反应堆	141
3.1.1 镁及其合金在二氧化碳中的腐蚀	141
3.1.2 铀及其合金在二氧化碳内的氧化作用	143
3.1.3 石墨在二氧化碳中的氧化作用	143
3.2 高温气冷堆	144
3.2.1 高温气冷堆的特点	144
3.2.2 高温氦气中的材料腐蚀	145
4. 熔盐核反应堆的腐蚀与防护	146
4.1 熔盐核反应堆简述	147
4.2 熔盐中材料的腐蚀	148
4.2.1 氟化物熔盐中的材料腐蚀	148

4.2.2 氟化物熔盐中的材料腐蚀	149
5. 有机液体冷却式核反应堆的材料腐蚀	150
5.1 有机核反应堆(简称)概述	150
5.2 有机冷却剂对材料的腐蚀	150
5.2.1 铁基合金	150
5.2.2 镍基合金及钴基合金	151
5.2.3 铜合金	151
5.3 有机冷却剂对核燃料元件包壳材料的腐蚀	151
5.3.1 铝及铝合金	151
5.3.2 烧结铝合金	152
5.3.3 其它包壳材料的选择	152
5.4 核燃料在有机冷却剂中的腐蚀	153
5.4.1 铀	153
5.4.2 二氧化铀、碳化铀、氟化铀在有机冷却剂中的腐蚀	153
6. 水溶液核燃料均匀反应堆的腐蚀	154
6.1 HRE-2 反应堆的概况	155
6.2 硫酸铀酰核燃料对金属材料的腐蚀	155
6.3 其它铀酰水溶液中材料的腐蚀	156
7. 核聚变反应堆用材料的腐蚀	156
7.1 第一壁及包层用材料的腐蚀	157
7.2 液态金属锂中材料的腐蚀	157
第7章 放射性废物处理过程中的腐蚀	160
1. 放射性废物的来源及分类	160
1.1 放射性废物的来源	160
1.2 放射性废物的分类	161
2. 放射性废物处理过程中的腐蚀	162
2.1 放射性废气	162
2.2 放射性固体废物	163
2.3 放射性废液	164
2.3.1 中、低水平放射性废液	164
2.3.2 高水平放射性废液	164
3. 放射性废物贮存中的腐蚀	166
3.1 氟化物废液	167

3.2	硝酸盐废液	167
3.3	酸性氯化物废液	169
3.4	酸性硫酸盐废液	169
第8章	非金属防护层	171
1.	核工程环境条件	171
2.	防护层的基本性能	172
3.	非金属防护层的种类	172
4.	有机涂层	173
4.1	核工程设施、设备对有机涂层的选择	173
4.2	有机涂层的耐蚀、抗辐照性能	175
4.2.1	涂层的耐大气腐蚀性能	175
4.2.2	涂层的耐热性能	175
4.2.3	涂层的耐水性能	175
4.2.4	涂层的耐化学性能	178
4.2.5	涂层的抗辐照性能	180
4.2.6	涂层的去污性能	181
4.3	改善涂层耐蚀性和延长使用寿命途径	182
5.	塑料覆盖层	183
6.	橡胶覆盖层	183
7.	无机涂层	184
7.1	水泥	184
7.2	瓷砖	184
7.3	搪瓷	185
7.4	玻璃覆盖层	185
7.5	不透性石墨	185
7.6	石墨、碳化硅涂层	186
第9章	核工业用材料的腐蚀试验方法	187
1.	金属材料在高温水中的高压釜和动水腐蚀试验	187
1.1	金属在高温水中的高压釜试验	187
1.1.1	高压釜试验装置	187
1.1.2	高压釜试验方法	187
1.2	金属在高温水中的动水腐蚀试验	188
1.2.1	动态腐蚀试验回路系统	188

1.2.2 动态试验回路的准备和运行	191
2. 高温水中的电化学测量	192
2.1 高温高压电解池	192
2.2 参比电极	192
3. 金属在液态钠中的腐蚀试验	196
3.1 液态钠强迫循环回路	196
3.2 液态金属钠腐蚀试验装置的设计和操作技术	197
3.2.1 液态金属钠腐蚀试验装置的设计原则	197
3.2.2 操作钠的安全措施	198
4. 核工程用结构材料的应力腐蚀 (SCC) 试验	199
4.1 核反应堆材料 SCC 试验介质	199
4.1.1 高温水 SCC 试验	199
4.1.2 高温苛性介质 SCC 试验	200
4.2 不同加载方式的高温高压 SCC 试验	200
4.2.1 高温高压恒载荷 SCC 试验	200
4.2.2 高温高压恒变形 SCC 试验	201
4.2.3 高温高压恒应变速率 SCC 试验	201
5. 堆内辐照腐蚀试验	202
5.1 堆内辐照腐蚀试验的目的	202
5.2 堆内辐照腐蚀试验方法	203
5.2.1 静态辐照腐蚀试验	203
5.2.2 堆内动态辐照腐蚀试验	203
5.3 辐照腐蚀试验后样品的检验	204
参考文献	204

第 1 章 概 论

1. 核能的发现和利用

1.1 核能的发现

远古时代,原始人类使用的基本能源全部来自太阳能。例如,有机矿物燃料是一种经历了数亿年,经过许多转化过程而被贮存起来的太阳能。太阳能则来源于太阳上持续不断地进行着的自发核聚变反应。据研究,太阳的中心部分主要由氢气构成,处于一千五百万度和数千亿大气压的超高温和超高压状态。在此条件下,氢原子经由核聚变反应而变成较重的氦原子,同时产生出巨大的热能。由于这些天然核聚变反应,每年可产生约 $1.01 \times 10^{34} \text{J}$ 的巨大太阳能。

长时期以来,科学工作者一直希望能实现人工核反应。直到 19 世纪末到 20 世纪初,法国的居里夫妇和贝克勒尔发现了放射能的奇特现象,这表明在原子内部有原子衰变出来。从 20 世纪开始的三十余年间,经过许多科学研究人员的努力,终于弄清楚了原子中心有一个原子核,电子围绕着它旋转。原子核可以进行人工衰变,此时能放出巨大的能量。1938 年底,德国的奥托·哈恩等人在利用中子轰击第 92 号元素铀时,通过实验得知铀的原子核大致会分裂成两半,并同时释放出 2—3 个中子,由此,人们终于实现了原子核人工裂变的链式反应。当然,这种裂变反应是与聚变反应不同的,但它们同属核反应。对于人工核聚变反应,人们近几十年来也一直在进行探索性的研究。核聚变反应原理基于:例如重量为普通氢两倍的重氢或称氘原子核和重量为普通氢三倍的氚原子核在受到猛烈撞击并处于极高温下时,将会产生核聚变反应,同时释放出一个中子,并生成氦原子核。核裂变反应和核聚变反应释放的能量巨大,它们

要比化学反应释放的能量大几百万倍以上。由此可知，核能的发现，其意义异常巨大。一旦人类实现了受控核反应，特别是核聚变反应，并加以充分利用，就可以最终彻底解决能源问题。

1.2 核能的利用

核能的利用包括军事目的及和平目的两个方面。核裂变的链式反应发现不久，就为军事目的所利用。例如 1945 年美国制成了原子弹，经爆炸威力试验后，即在同年 8 月 6 日及 8 月 9 日分别在日本的广岛和长崎各投下了原子弹，造成了几十万人的伤亡，震惊了全世界。1952 年，美国又试验成功了氢弹。接着，在 50 年代，前苏联、英国和法国也相继进行了原子弹和氢弹试验。1964 年和 1967 年，我国也分别成功地进行了原子弹和氢弹爆炸试验，从而打破了超级大国的核垄断和核讹诈。

在核能的和平利用方面，早在 20 世纪 40 年代，美国、前苏联、英国和法国等就先后各自建成了多种类型的核反应堆，用以进行发电等目的。60 年代到 80 年代间的 20 多年来，核电站的建设更为迅速。其中最重要的一个方面是建设百万千瓦级以上的大型核电站。因此，核电站的安全性、经济性等方面受到特别重视。目前，全世界有数十个国家的几百座核电站已经建成运行。受控核聚变反应的实用化研究及建设聚变反应堆的计划，也正在有关国家内积极筹备之中。乐观的估计，在 21 世纪初期即可有此类反应堆建成并投入试运行。预计 21 世纪将成为核能和平利用充分及发展的时代。

2. 核工业的范围

2.1 核燃料工业

核裂变用核燃料生产是核工业的基础。核聚变用核燃料的生产目前主要用于热核武器方面，将来也可用于核聚变反应堆内。

2.1.1 裂变核燃料

裂变核燃料有三种同位素：U-235、Pu-239 及 U-233。U-235 存

在于自然界内，Pu-239 和 U-233 在自然界中是不存在的。它们必须分别以 U-238 和 Th-232 为原料，在核反应堆内人工制取。因此，天然存在的只有 U-235 可用作裂变核燃料。

下面为 U-235 和 Pu-239 制取过程。

a. 浓缩 U-235 核燃料制取过程 制取步骤有：铀矿石开采、铀矿石加工、铀精制成二氧化铀、氟化反应制成六氟化铀、进行同位素分离、制成高浓度六氟化铀进行还原反应、制成高浓度金属 U-235。

b. 核燃料金属钚 (Pu) 制取过程 制取步骤有：铀矿石开采、铀矿石加工、铀精制成天然金属铀、制成核燃料元件、装载入核反应堆内进行核反应并将核反应过的核燃料元件经化学后处理以制取得金属钚。此种反应堆称为生产堆。

c. 金属钚的另一种制取方法 将上述 a. 中经同位素分离出的低浓六氟化铀进行还原反应，制成低浓二氧化铀，再经类似 b. 中的过程以制取金属钚。此法主要是利用核能发电时，获得金属钚，钚是其重要的副产品。此种核反应堆通常称为核电站或核动力工厂。

在上述 a.、b.、c. 三种过程中，均有放射性废物需要处理。废物处理过程中的设备及核废物贮存容器等均存在着腐蚀问题。

2.1.2 聚变核燃料

聚变反应所用的热核燃料有氘、氚、锂及其化合物等。氘是氢的稳定同位素，利用同位素分离法，可将普通水中的重水（即 D₂O，氧化氘）分离开。氚是氢的放射性同位素，其半衰期为 12.3 年。氚在普通水中的含量极为微小，因此，实际应用的氚只能人工制备。许多核反应都有氚生成，但生产氚的方法主要是利用核反应堆内的热中子照射 Li-6 而获得氚。天然锂 (Li) 中含有 7.5% 的 Li-6 和 92.5% 的 Li-7。Li-6 是重要的热核燃料，应用同位素分离法可使 Li-6 浓集到 90% 以上。热核反应是很轻的原子核在极高温下发生的聚变反应。最容易进行的热核反应是氘、氚反应，其核聚变反应如式 (1-1) 所示：

