

科学技术成果报告

ICr18Ni9Ti不锈钢和CAB-1铝合金
在几种去污试剂中的腐蚀

许 安 乐

中国科学院原子能研究所

一九八一年十二月

1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 CAB-1 铝 合金在几种去污试剂中的腐蚀

一、前 言

101 反应堆改建大修中,需要用化学去污剂对反应堆的回路、热交换器等 进行去污,以降低放射性强度,使维修人员能安全地进行工作。不锈钢及铝合金在这些去污剂中的腐蚀情况还不太清楚,为此要通过试验来了解这几种去污剂对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 CAB-1 铝合金的腐蚀情况,从而进一步选择比较理想的去污剂来进行去污,以确保去污过程的安全以及反应堆今后的安全运行。

根据 101 化学组提出的任务,先后做了几种材料在较低浓度去污剂中的腐蚀试验,以及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 6.3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3% HNO_3 等几种去污剂试剂中的晶间腐蚀鉴定试验。本试验是进一步了解几种去污剂对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 CAB-1 铝合金的腐蚀情况。

二、试 验 方 法

(一) 材料与试剂: 试验中的材料有 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,试样尺寸为 $30 \times 15 \times 2\text{mm}$ 。CAB-1 铝合金,带焊缝的为 $30 \times 15 \times 2$ 和 $36 \times 15 \times 2\text{mm}$ 两种,不带焊缝的为 $30 \times 15 \times 1.1$ 和 $30 \times 15 \times 2\text{mm}$ 两种。其它材料还有真空橡皮 $10 \times 15 \times 3\text{mm}$, 不锈钢和铝垫片 $\phi 22$ 厚 3.5mm, 试剂有 A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, M, N, O, P, 十四组。

- | | | |
|------|---|--------|
| | $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ | (浸泡二天) |
| A 组: | $\downarrow$
$6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)}$ | (浸泡二天) |
| | $\downarrow$
$3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ | (浸泡二天) |
| | $\downarrow$
$6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)}$ | (浸泡二天) |
| | | |
| B 组: | $10\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{CrO}_3$ | (浸泡六天) |
| C 组: | $\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\% \text{柠檬酸二铵} + 5\% \text{ (AMC)} \\ \downarrow \\ 3\% \text{KMnO}_4 \end{array} \right.$ | (浸泡二天) |
| | $\downarrow$ | (浸泡二天) |
| | $\downarrow$
$3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\% \text{柠檬酸二铵}$ | (浸泡二天) |
| D 组: | $30\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{CrO}_3$ | (浸泡六天) |
| E 组: | $50\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{CrO}_3$ | (浸泡六天) |

F 组:	$70\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{CrO}_3$	(浸泡六天)
G 组:	$\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \\ \downarrow \\ 6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)} \\ \downarrow \\ 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \end{array} \right.$	(浸泡一天)
H 组:	$\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \text{ (浸泡一天)} \\ \downarrow \\ 6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)} \\ \downarrow \\ 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \end{array} \right.$	(浸泡一天)
I 组:	$\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \text{ (浸泡一天)} \\ \downarrow \\ 6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)} \\ \downarrow \\ 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \end{array} \right.$	(浸泡一天)
J 组:	$\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \text{ (浸泡一天)} \\ \downarrow \\ 6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ \downarrow \\ 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \end{array} \right.$	(浸泡一天)
K 组:	$7\% \text{HNO}_3$	(浸泡三天)
M 组:	$3\% \text{HNO}_3$	(浸泡三天)
N 组:	$6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	(浸泡三天)
O 组:	$3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$	(浸泡一天)
P 组:	$\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4 \\ \downarrow \\ 6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{ (AMC)} \end{array} \right.$	(浸泡一天)

(二) 试验条件: 试验温度为 50°C , 试验时间如表 1—5, 分别为 5 小时至 8 天。
试验的面容比如下:

不锈钢 (不带焊缝 $30 \times 15 \times 2$) 54 厘米²/升。

铝合金 $\left(\begin{array}{l} \text{带焊缝 } 36 \times 15 \times 2 \\ 30 \times 15 \times 2 \end{array} \right) 64 \text{ 厘米}^2/\text{升}$
 $\left(\begin{array}{l} \text{不带焊缝 } 30 \times 15 \times 2 \\ 30 \times 15 \times 1.1 \end{array} \right) 54 \text{ 厘米}^2/\text{升}$

真空橡皮 ($40 \times 15 \times 3$) 38 厘米²/升

(三) 试验方法: 不锈钢试样经水磨沙纸 160, 220, 260, 300 号磨光后用去污粉擦洗, 再用去离子水冲洗后烘干, 放在干燥器恒重一天后称重。铝合金试样腐蚀前处理: 于 $60-70^\circ\text{C}$ 碱溶液 ($5\% \text{NaOH} + 5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$) 中处理 1—1.5 分钟取出用自来水冲洗放入室温下的 $25\% \text{HNO}_3$ 溶液中出光 1 分钟, 表面发光后再用去离子水清洗, 然后恒重一天后称重。称重完以后的试样用尼龙丝拴好放在 500ml 锥形瓶中, 锥形瓶中试液为 400ml。再将锥形瓶放进电热恒温水浴锅内进行试验。

表1 1Cr18Ni9Ti和CAB-1在A, B, C, D, E, F, 试剂中的腐蚀

材 料	试 剂	时间, 天	腐蚀后失 重, 毫克	单位面积腐蚀 量毫克/分米 ²	平均腐蚀深度, 毫克/分米 ² ·天	每天腐蚀深 度, 毫米/天	每年腐蚀深 度, 毫米/年	表面观察
CAB-1 铝合 金带焊缝 (36×15×2)	A	8	1062.75	8276.9	1034.6	383.19×10^{-4}	13.99	表面粗糙、失去金 属光泽、严重腐蚀。
	B	6	1.4	10.9	1.82	0.67×10^{-4}	0.025	表面与原始表面一样
	C	6	21.4	166.7	27.8	10.3×10^{-4}	0.38	表面为灰白色
	D	6	78.35	610.2	101.7	37.67×10^{-4}	1.37	表面有点腐蚀, 焊 缝处有腐蚀坑
	E	6	103.65	807.2	34.54	49.83×10^{-4}	1.82	"
	F	6	3.95	30.8	5.13	1.9×10^{-4}	0.069	表面与原始表面一样
1Cr18Ni9Ti 不 锈 钢 (30×15×2)	A	8	17.4	161.11	20.14	2.58×10^{-4}	0.09	表面变暗, 失去金 属光泽
	B	6	0.35	3.24	0.54	0.07×10^{-4}	0.003	表面光亮与原始表 面一样
	C	6	0.55	5.09	0.85	0.109×10^{-4}	0.004	"
	D	6	0.45	4.17	0.69	0.09×10^{-4}	0.003	"
	E	6	0.55	5.09	0.85	0.109×10^{-4}	0.004	"
	F	6	0.65	6.02	1.00	0.13×10^{-4}	0.005	"

表2 CAB-1铝合金在G, H, J, K, M, N, O, P试剂中的腐蚀

材 料	试 剂	时 间, 天	腐蚀后失 重, 毫克	单位面积腐蚀 量, mg/dm ²	平均腐蚀速度, 毫克/分米 ² ·天	每天腐蚀深 度, 毫米/天	每年腐蚀深 度, 毫米/年	表面观察
CAD-1铝合 金(30×15 ×1.1)	G	3	41.7	417.4	139	51.5×10^{-4}	1.88	表面较光亮
	H	5	58.25	583.0	116.5	43.2×10^{-4}	1.58	表面光亮
	J	7	86.25	863.3	123.3	45.7×10^{-4}	1.67	"
	K	3	75.1	751.8	250.6	92.8×10^{-4}	3.39	表面较粗糙
	M	3	35.05	350.9	116.95	43.3×10^{-4}	1.58	表面光亮
	N	3	22.15	221.7	73.9	27.4×10^{-4}	1.00	"
	O	1	26.0	260.3	260.3	96.4×10^{-4}	3.52	表面较光亮
	P	2	16.75	167.7	83.8	31.0×10^{-4}	1.13	表面光亮
	G	3	82.45	763.4	254.5	94.25×10^{-4}	3.44	表面与原始变化不大
	H	5	298.2	2761.1	552.2	204.5×10^{-4}	7.47	焊缝处表面粗糙, 基 体与焊缝处有腐蚀沟
CAB-1 铝合 金 带 焊 缝 (30×15×2)	J	7	643.9	5962.0	851.7	315.5×10^{-4}	11.52	表面粗糙, 焊缝处腐 蚀严重。
	K	3	484.3	4484.3	1494.8	553.6×10^{-4}	20.20	焊缝处严重腐蚀, 表 面粗糙。
	M	3	138.4	1281.5	427.2	158.2×10^{-4}	5.78	焊缝处表面粗糙。

表 3 1Cr18Ni9Ti 在 G, H, J, K, M, N, O, P 试剂中的腐蚀

材 料	试 剂	时 间, 天	腐 蚀 后 失 重, 毫克	单 位 面 积 腐 蚀 量, 毫克/分米 ²	平 均 腐 蚀 速 度, 毫克/分米 ² ·天	每 天 腐 蚀 深 度, 毫米/天	每 年 腐 蚀 深 度, 毫米/年	表 面 观 察
1Cr18Ni9Ti 不 锈 钢 (30×15×2)	G	3	38.6	357.5	119.1	15.3×10^{-4}	0.56	表面有暗斑, 有腐蚀麻点。
	H	5	22.8	211.1	42.2	5.4×10^{-4}	0.20	"
	J	7	35.55	329.2	47.0	6.0×10^{-4}	0.22	有腐蚀暗斑
	K	3	66.6	616.7	205.6	26.4×10^{-4}	0.96	整个表面变暗
	M	3	0.3	2.78	0.93	0.12×10^{-4}	0.004	表面光亮
	N	3	0.3	2.78	0.93	0.12×10^{-4}	0.004	"
	O	1	12.1	112.0	112.0	14.4×10^{-4}	0.52	
	P	2	18.45	170.8	85.4	10.95×10^{-4}	0.40	

表 4 真空橡皮在 G, H, J, K, N 试剂中的腐蚀情况

试 剂 观 察 结 果 名 称	G	H	J	K	N
真 空 橡 皮	表面变黑 仍有弹性	表面变黄 仍有弹性	表面变黄 仍有弹性	表面变浅黄, 有裂纹, 弹性差	没有变化, 与原始一样

表 5 1Cr18Ni9Ti 和 CAB-1 在 3% HNO₃ + 0.7% KMnO₄ 中的腐蚀

材 料	时间, 小时	腐蚀后失 重, 毫克	单位面积腐蚀 量, 毫克/分米 ²	平均腐蚀速度, 毫克/分米 ² ·天	每天腐蚀深 度, 毫米/天	每年腐蚀深 度, 毫米/年	表面观察
CAB-1 铝 合 金 (30×15×2)	5	67.5	62.5	300.0	111.1×10^{-4}	4.06	表面有腐蚀花斑
	17	15.9	147.2	207.85	76.8×10^{-4}	2.80	"
	30	25.3	234.3	187.4	69.4×10^{-4}	2.53	"
	62	40.05	370.4	143.5	53.2×10^{-4}	1.94	"
1Cr18Ni9Ti 不 锈 钢 (30×15×2)	5	9.45	87.5	42.0	53.85×10^{-4}	1.97	表面有腐蚀麻点和局部腐蚀
	17	15.55	143.5	203.3	26.1×10^{-4}	0.95	"
	30	18.35	170.4	135.9	17.4×10^{-4}	0.64	"
	62	22.8	211.1	81.7	10.5×10^{-4}	0.38	"

试样在各组去污剂中的试验过程和时间如下：例如 A 组去污剂中的试验过程：先是试样在 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 中浸泡二天后取出水冲洗观察再放进 $6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% (\text{AMC})^*$ 中浸泡二天取出，水冲洗观察后放进 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 中浸泡二天取出水冲洗观察后再放进 $6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\% \text{HNO}_3 + 5\% (\text{AMC})$ 浸泡二天，总共浸泡 8 天。试样在其他各组去污剂中的试验过程如同 A 组，由箭头表示浸泡顺序。试验后取出试样，自来水冲洗。不锈钢试样经 $3\% \text{KMnO}_4 + 18\% \text{NaOH}$ 混合液煮沸 10 分钟，然后在去离子水中漂洗后放进 10% 柠檬酸溶液中煮沸 10 分钟，以除去试样表面的残留物，取出试样在去离子水中漂洗，干燥后称重。铝合金试样经磷酸脱膜液（取比重为 1.7，浓度 85% 的磷酸 35ml + 铬酸酐 (CrO_3) 20 克 + 去离子水 1000ml 加热沸腾）处理 5 分钟取出用自来水，去离子水漂洗干燥恒重后称重。不锈钢和铝合金在 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 试液中的腐蚀趋势，试样处理如下：不锈钢试样经水磨砂纸 180 号至 300 号磨光转金相砂纸 0.1 至 0.3，然后用去离子水冲洗后干燥恒重称重。铝合金经金相砂纸 0.1 磨至 0.3 后用碱处理出光，水洗干燥恒重后称重。试样从 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 中取出后放进 $6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中还原半小时，以脱去试样表面的沉积物，然后取出水洗干燥恒重后称重。

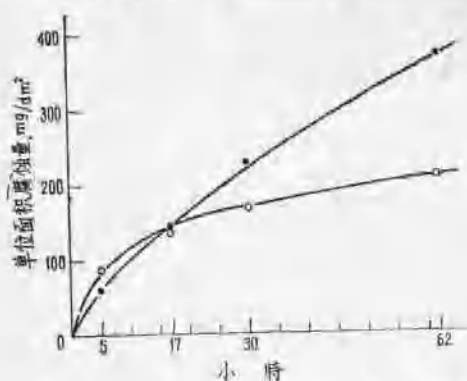


图1 1Cr18Ni9Ti 和 CAB-1 铝合金在 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 以及 $6.3\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的腐蚀曲线。

• — 铝合金 ○ — 不锈钢

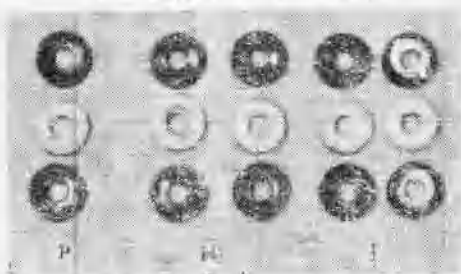


图2 CAB-1 铝合金和不锈钢垫圈在 P, H, J 三种去污试剂中的接触腐蚀情况。

* 酸性洗涤剂

试验过程中及试验后选部分代表性的试样照相以示腐蚀的状况。试样由减重法计算其腐蚀速度。对不锈钢及铝合金在 $3\% \text{HNO}_3 + 0.7\% \text{KMnO}_4$ 中的腐蚀趋势作了试验见图 1 表 5。此外还做了 $\phi 22$ 的不锈钢和 CAB-1 的垫圈在 H, J, P 三组试液中的接触腐蚀情况，见图 2，真空橡皮在 G, H, J, K, N 中的浸泡后的情况，见图 3 表 4。

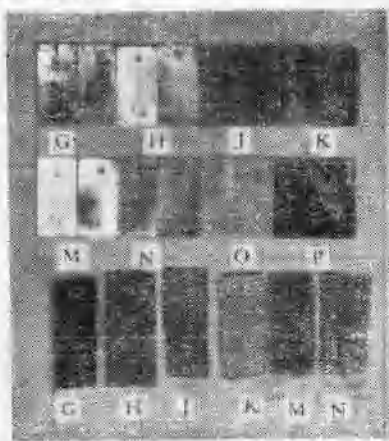


图3 上方为不锈钢，下方为真空橡皮。

三、试验结果

由表1图4, 5看出 1Cr18Ni9Ti 和 CAB-1 铝合金(带焊缝的)在 B 组试剂中的腐蚀很轻微。在 C, D, E, F 几组试剂中的腐蚀也较轻微。由图4, 5看出试样在 B 至 F 几组试剂中浸泡后仍很完整, 试样在 A 组试剂中的腐蚀就很严重, 特别是铝合金焊缝处已腐蚀穿, 基体腐蚀溶解变得很小。由试验结果看出, 一定浓度的磷铬酸混合液(即 B 组试剂)对不锈钢和铝合金没有什么腐蚀。平时我们用磷铬酸作为铝合金的脱膜液, 说明这种混合液对铝合金的基体腐蚀不大。另外稀磷酸(pH3.5)和铬酸盐对钢和铝都有一定程度的缓蚀作用^[1,2]。所以 B 组试剂如果去污效果好的话, 作为对不锈钢和铝合金系统去污试剂还是比较理想。

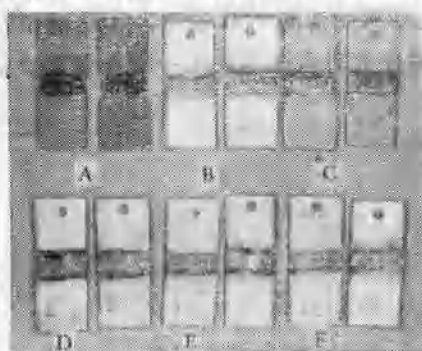


图4 CAB-1Al 在六种去污剂中腐蚀

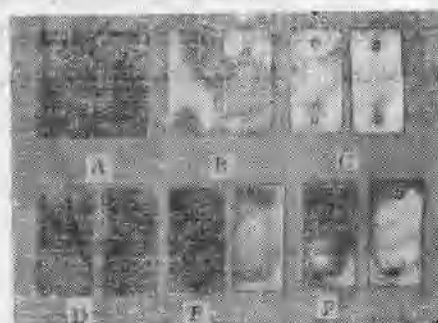


图5 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在六种去污剂中腐蚀

从 3% HNO_3 + 0.7% KMnO_4 中取出的试样表面有一层黑色沉积物约 0.1mm 厚, 如图3中的 P 组试剂中的试样表面。将表面有沉积物的试样放进 6.3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3% HNO_3 + 5% (AMC) 溶液中, 试样表面立刻出现大量气泡, 黑色沉积物开始溶解下来, 进一步观察试样表面有点腐蚀和局部腐蚀现象。例图6, 不锈钢表面这种现象比较明显。由表5图1看出不锈钢和铝合金在 3% HNO_3 + 0.7% KMnO_4 以及 6.3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的腐蚀。一开始腐蚀速度比较快, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速度减缓下来。这主要是一开始硝酸和高锰酸钾与不锈钢和铝合金强烈作用。随着时间的延长, 硝酸和高锰酸钾浓度降低, 与不锈钢和铝合金的氧化作用减缓下来, 所以腐蚀速度也下降。根据这点来看延长去污时间对材料的腐蚀影响并不大。由表5图6看出, 试样经过一次循环后表面即出现点腐蚀和局部腐蚀。这种变粗糙了的表面状态将会进一步使以后的腐蚀加重。

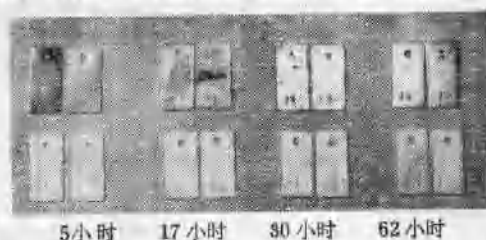


图6 1Cr18Ni9Ti 和 CAB-1 在 3% HNO_3 + 0.7% KMnO_4 以及 6.3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的腐蚀情况。上方为不锈钢

真空橡皮在 G, H, J, K, N 试剂中的腐蚀情况如表 4 图 3 所示, 除了在 K 试剂中浸泡后弹性有所下降在其他试剂中浸泡后仍还有弹性。铝合金及不锈钢垫圈在 P, H, J, 试剂中的接触腐蚀如图 2 所示, 此试样在 P 试剂中浸泡一个循环共四天, 在 H 试剂中浸泡二个循环共八天, 在 J 试剂中浸泡共十二天。由图 2 看出, 试样在 P 试剂中一个循环四天就对垫片有腐蚀, 而且渗透的深度也比较深, 为此在去污过程中难免会发生渗漏, 要早作准备, 采取措施。

将不锈钢和铝合金在所有试剂中的平均腐蚀速度描绘成图 7。由图 7 可清楚地看出, 不锈钢和铝合金在酸性高锰酸钾体系的试剂中 (A, G, H, J, O, P) 的腐蚀比磷铬酸体系的试剂 (B, D, E, F) 中和草酸柠檬酸二铵 (C) 试剂中的腐蚀大。而 B, C, D, E, F 几组试剂中, 以 B 组试剂对不锈钢和铝合金的腐蚀为最小。不锈钢在 B, C, D, E, F, M, N 试剂中的腐蚀都很小说明不锈钢在磷铬酸体系的试剂中和草酸柠檬酸二铵试剂中, 以及在单独的 3% 硝酸和 6.3% 草酸中都是稳定的。此外从图 7 的 KM 看出, 不锈钢和铝合金腐蚀速度随着硝酸的浓度增加而增加。带焊缝铝合金的腐蚀速度比不带焊缝铝合金大, 如图 7 中 A, G, H, J, K 所示。

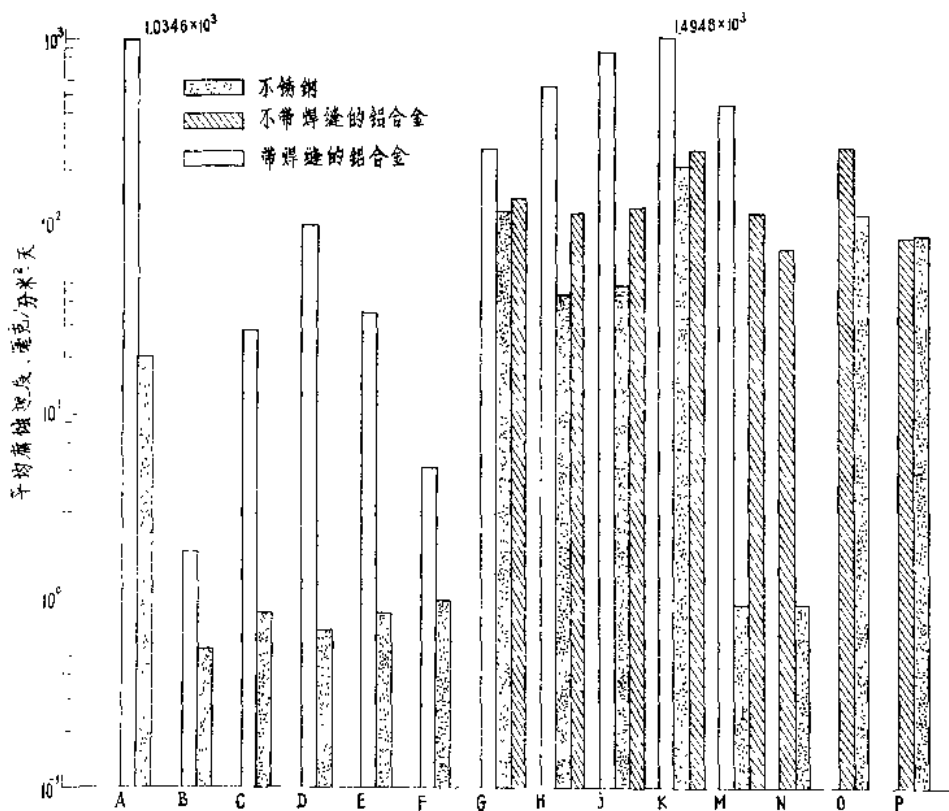


图 7 不锈钢和铝合金在各种试剂中的平均腐蚀速度

四、结 论

由本次试验结果看出 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 CAB-1 铝合金在 16% H_3PO_4 + 3% CrO_3 试剂中的腐蚀最小, 在 C 组试剂(3% 草酸 + 6% 柠檬酸二铵 + 5% AMC → 3% 高锰酸钾 → 3% 草酸 + 6% 柠檬酸二铵) 中也比酸性高锰酸钾体系 P 组试剂中的腐蚀小。为此选择 B 组及 C 组作为化学去污剂是比较理想的。此结论只是从腐蚀方面考虑得出的, 具体还要看去污效果。如果从去污效果考虑, 要选择酸性高锰酸钾体系去污剂时, 应选择循环次数少的 P 组试剂。

参 考 文 献

- (1) 防错管理 (月) 18, No. 3 (1974).
- (2) J, E, Draley, S. Greenberg and W, E, Ruther ANL-6206.