

国外 耐硝酸不锈钢

冶金部钢铁研究总院

2.71

22

前 言

本《文集》收集了1974~1990年各国发表的主要科研论文、报告和专刊。其内容包括：材料、工艺、试验方法和有关标准，共计16万字以上，适宜于在硝酸生产、核燃料后处理以及用硝酸操作的其他工业部门从事设计、科研和管理的人员参考，也可供各大专院校腐蚀与防护工程系的师生参考，欢迎订购。

由于经验不足，时间仓卒，编译者水平有限，错误和不当之处，欢迎读者提出意见和批评，以便在以后的文集中加以改进。

编 者

1990年6月

目 录

后处理工厂材料在硝酸溶液中的腐蚀问题及防止措施	(1)
在高温浓硝酸中 Cr^{6+} 离子的产生机理及其对不锈钢腐蚀的加速作用	(11)
在强氧化性硝酸中的不锈钢腐蚀	(18)
耐浓硝酸用高Si-Ni-Cr钢	(28)
在硝酸生产中与铂催化剂接触的结构材料Ti125、Ti260、304L、Uranus65 的腐蚀	(35)
快中子反应堆燃料后处理装置中溶解器用不锈钢的腐蚀行为	(39)
各种工业级的25Cr20Ni钢 (AISI 310ss) 在共沸硝酸中延长ASTM晶间腐蚀试 验的结果	(41)
耐硝酸腐蚀的奥氏体不锈钢	(44)
关于用过核燃料后处理工艺设备的耐蚀性的论证试验	(47)
用新材料的酸回收蒸发器的开发	(51)
关于后处理工厂用材料腐蚀的研究	(54)
耐蚀性好的奥氏体不锈钢	(57)
耐蚀性优良的不锈钢	(59)
耐蚀性优良的奥氏体不锈钢	(62)
后处理机器用的高耐蚀性不锈钢	(64)
核燃料后处理工厂用304L不锈钢	(65)
硝酸级304L奥氏体不锈钢	(68)
后处理装置用变性不锈钢 (304ULC)	(69)
新的高硅耐蚀钢02X8H20C6	(71)
新的高硅耐蚀钢02X8H20C6	(72)
α/γ 比及N含量对含Si双相不锈钢在强氧化性硝酸中耐蚀性的影响	(73)
高硅双相不锈钢的耐蚀性	(78)
合金元素对奥氏体不锈钢在含强氧化性离子的硝酸中耐蚀性的影响	(79)
不锈钢在含各种金属离子的硝酸中的耐蚀性	(85)
提高不锈钢表面耐硝酸性的处理方法	(87)
耐硝酸腐蚀性好的奥氏体不锈钢材的制造方法	(88)
奥氏体不锈钢的制造方法	(92)
耐硝酸不锈钢的制造方法	(95)
高硅双相不锈钢的焊接性	(98)
在模拟快中子反应堆燃料后处理溶解器环境中不锈钢传热面的腐蚀行为	(99)
后处理设备	(107)
耐硝酸腐蚀性提高2倍的不锈钢焊缝处理方法	(108)

后处理工厂材料在硝酸溶液中的 腐蚀问题及防止措施

木内清（日本原子能研究所）

一、前言

到目前为止，原子能装置用的结构材料主要根据在一般工业领域的类似化学环境中的使用经验和实际成绩选用通用合金。近几年，随着对原子能设备的多样化和提高装置经济性以及延长寿命等要求的提高，与原子能所特有的强酸和高温水等极限环境相适应的材料技术必须是高级的。特别是在腐蚀性强的环境里，由于内含物不同或辐射线的作用，根据一般工业领域中的使用经验难以预测结构材料发生腐蚀损坏和加速材质长年下降等现象。

为了确保在这种极限环境中用的结构材料有足够的耐久性，我认为必须在自动修补、更换等维修管理技术高级化的同时从本质上解释清楚腐蚀损坏的支配因素，以此为立足点扩充新型耐蚀合金、防蚀技术、寿命预测技术等综合材料基础技术。对有关在用普雷克斯方法的大型后处理工厂中用多种裂变产物和超铀元素含量超过规定数量的硝酸在传热沸腾条件下操作的蒸发器和溶解器等机器材料的上述研究，以使大型工业后处理工厂技术高级化所必须的基础技术引人注目。

本文从这类研究中的后处理工厂的硝酸溶液环境特征着眼，以用得最多的奥氏体不锈钢的知识为中心，就研究清楚到目前为止在相同硝酸环境下可能经历的腐蚀损坏的原因与相应的材料技术措施作了概述。

二、经过

用硝酸溶解了使用过的燃料，用磷酸三丁酯（TBP）有机物溶剂萃取，即所谓普雷克斯方法，已经在本世纪50年代确立为工业规模的工厂技术；即使在将来也是最有效

率的，经济性好的后处理工艺。将这种开发经过的概况示于表1中。溶解器等机器使用的SUS300系奥氏体不锈钢的耐蚀安全性问题表面化了，这与处理对象使用过的核燃料由金属燃料过渡到轻水堆的氧化物燃料的场合相符合。到目前为止，氧化物燃料的处理量和从各装置的公称能力估计的处理量相比还相当小。这种原因与氧化物燃料难以溶解和使用过的燃料的高能耗有关系。例如，溶解器若用无休漠管方法，吹进氧气，或提高硝酸浓度和加热条件，作为提高使用过的燃料溶解效率的手法，同时也会溶出多量的裂变产物和超铀元素的离子及不溶解的残渣，成为促进结构材料腐蚀的原因。而且在使用过的燃料的放射性增强的同时必须从用手套箱直接管理的办法开始变成靠遥控自动化来维修管理。

将使用过的燃料的后处理工艺中要求材料耐久性的主要机器和使用条件，概要地归纳在表2中。到目前为止，国内外后处理装置中在腐蚀损坏同时发生泄漏问题的机器都在传热沸腾条件下使用硝酸，如后述的内含物质的存在状态和浓度高的硝酸本身都成为加速腐蚀的原因。如下一章所述，在目前的这种环境条件下奥氏体不锈钢腐蚀是作为评价过钝态腐蚀来进行研究的。

三、硝酸溶液中不锈钢腐蚀的特征

1. 电化学行为

将不锈钢的阳极极化曲线和有代表性的腐蚀试验电位的关系示于图1中。氧化性强的溶液环境（阳极电位高）容易生成保护性钝态膜。另外，Cr量越高，保护膜稳定的电位区域也越宽阔。并且奥氏体不锈钢中含的

表1 从使用过的燃料形态看后处理条件的历史变迁(到1986年度的情况)

项 目	后处理对象——使用过燃料的种类			
	核武器钚萃取用燃料	石墨慢化二氧化碳气体冷却堆(GCR)燃料	轻水堆燃料	快中子堆燃料
技术开发年代	1940~	1950~	1960~	1980~
燃料(MWD/MT)	~500	3,500~5,500	18,000~65,000	80,000~100,000
使用过的燃料中的Pu含量	<500ppm (必需94%以上的 ²³⁹ Pu)	~2,000ppm	~几%	20~30%
		(对 ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu, ²³⁸ Pu的相对比增大)		
PP量(g/MT)	<1×10 ³	~5×10 ³	~3×10 ⁴	~4×10 ⁴ 用Pu燃料时Ru等铂族金属元素回收率大
		与燃料有关的稀土族, 铂族元素的回收率		
燃料形态	金属U	金属U	UO ₂ (浓缩度1.8~3%)	UO ₂ , PuO ₂ (PuO ₂ ; 20~30%)
包 覆 材 料	Al, Mg合金	镁合金 (英Magnox Al80 法Mg—0.6% Zr)	Zircaloy—2 (BWR) Zircaloy—4 (PWR)	20% C.W. 316 S.S.
比放射性(Ci/MT)	小	中	大(~4×10 ⁶)	大(~7×10 ⁶)
去包覆方法	化学方法	化学方法和电解法	剪断浸出法	剪断浸出法
临界安全的重要程度	小	中	大	非常大
维修管理技术	直接, 间接	间接, 遥控	遥控自动化	遥控自动化
到目前为止各国装置后处理量(吨U)的例子	法英德美日比利时 80,000以上***	4,500 25,000** — 400 —	900 100 150 250 175 101	— — — — — —

*日本国内限制为39000MWD/MT; **包含核武器用的; ***推测值(核武器级Pu)

溶质元素一到低温就处于过饱和状态, 按照成分和受热过程发生析出反应和点阵缺陷上的偏析, 如图2所示, 金属组织发生变化, 提高对晶间腐蚀等局部腐蚀的敏感性。65%沸腾硝酸中腐蚀试验(图1中的休伊晶间腐蚀试验)是发生图2(a)敏化(随着中高温加热沿着晶界选择性析出以Cr为主的M₂₃C₆并沿晶界形成贫Cr层)的晶间腐蚀敏感性评定试验方法之一。

在单质硝酸中, 如果是难以发生敏化的低碳材料或碳稳定化的材料, 像图3所示的那样, 高Cr材料显示出良好的耐腐蚀性, 所

以在后处理工厂机器中根据环境能使用304L和310Nb等钢。但是在, 含Cr⁶⁺和Ce⁴⁺等氧化还原电位比硝酸高的强氧化性离子(以后简称强氧化性离子)的场合, 或者共沸点以上的高浓硝酸, 成为图1的过钝态区域, 以三价Cr为主体的钝态膜就变得不稳定了。

在这种高电位条件下, 随着活性腐蚀溶液中发生点蚀等局部腐蚀同时也发生全面腐蚀, 同样活泼地进行金属的溶出反应(阳极反应)和硝酸的还原反应(阴极反应)。而且如图2(b)、(c)所示, 还有M₂₃C₆和MC(M: Nb, Ti)等析出物和特定元素的偏

表2 要求材料耐久性的主要后处理工艺机器及溶液环境条件

机器的种类	运 行 条 件			溶液中内含物质的成分*			备 考
	硝酸浓度, HNO ₃ , N	温 度	运 行 方 式	其 他	铜系元素	核裂变产物, FP***	其 他
溶解器	2~12N (常压)	105~120°C (200°C以下) (硝酸+杂质的沸点)	分批式 (31hr/48hr/次) 连续式 (法国UP3型)	沸腾, 冷凝) 吹进蒸气 产生NO _x 气体 (NO _x : 0.6mol%) (I ₂ : 0.0003mol%)	<400g/l (U) <30g/l (Pu)	<0.16g/l (Ce: 1.35g/l, Ru: 0.72g/l, Rh: 0.18g/l, Pd: 0.80g/l, I: 1.5ppm, Be: 0.08ppm) (生成量 约40kg/MTU)	从包壳管等燃料 元件结构材料 溶出的离子 (Zr, Fe等, Fe约2g/l)
回收	蒸发器	7~8N (常压) ~9.5N (减压)	连续	(硝酸分解-浓缩) 有NO _x 发生	~0.9g/l (U) ~0.01g/l (Ru)	Ru: ~1ppm	~
	精馏塔	7~12N (常压) (减压)	连续	~	~	Ru: ~0.4ppm	~
蒸发器	高放射性废物 (HAW)蒸发器	105~110°C (~180°C) 70~80°C (120°C以下)	连续	~	~0.1g/l ~0.03g/l	6~60g/l (Ce: ~7g/l) (Ru: ~5g/l)	从包壳管等燃料 元件结构材料 溶出的离子 (Fe: 20g/l (Gd: 16g/l 等)
	Pu蒸发器	~110°C (~135°C)	连续	(沸腾, 冷凝)	50~250g/l (Pu) ~0.2g/l (U)	~	~
U 蒸发器	0.5~1.0N	105~125°C (150°C以下)	连续	~	50~1000g/l (U) ~0.2g/l (Pu)	~	~
中间蒸发器	0.02~0.2N (常压) (减压)	~110°C (~135°C) ~80°C (~105°C)	连续	~		少 量	~

* 实际上在上述硝酸溶剂中含杂质 (Cl等) 及由结构材料的溶出元素。 ** () 内表示最高蒸气温度。实际沸点随硝酸浓度、内含物成分的不同而有很大的变化。

*** FP量为总量, 45000MWD/t, 以4年冷却的PWR使用过的燃料的原始数据计算的计算值为参考。

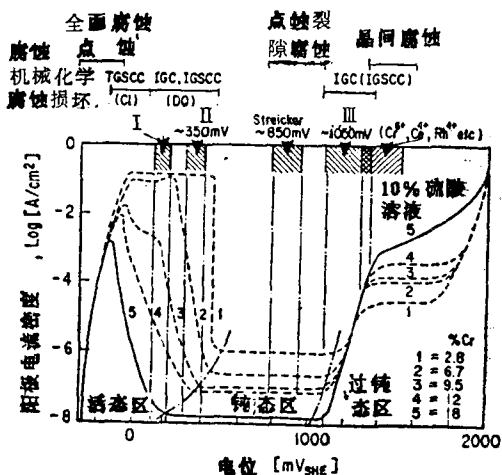


图1 不锈钢的阳极极化曲线和有代表性的腐蚀试验方法的腐蚀电位

I、连多硫酸、II、斯特劳斯、III、休伊

析(包含金属结合力弱的P、S等的正偏析和对耐蚀性有效的元素的负偏析), 容易进行选择性的腐蚀。照片1(略)表示300系不锈钢(超低碳的原材料)在腐蚀试验后的表面形态的例子。 C^{2+} 浓度高的场合, 随着晶间腐蚀, 容易产生晶粒脱落。

2. 过钝态腐蚀的特征

图4表示将奥氏体不锈钢放在含强氧化性离子的沸腾硝酸溶液中的腐蚀速率对各条件的自然浸渍电位的作图。相关关系大致分为2段。如照片1(略)所示, 电位在1.2eV以上的B区域, 是伴随着晶粒脱落的全面腐蚀区域。认为实际机器的溶解器和蒸发器的平均壁厚减薄和A区域的1mm/y相比也足够低, 如照片1(略)所示, 发生锻材端面的通道腐蚀(Tunnel Corrosion)、传热管的沟状腐蚀、熔敷金属的穿透腐蚀等局部腐蚀,

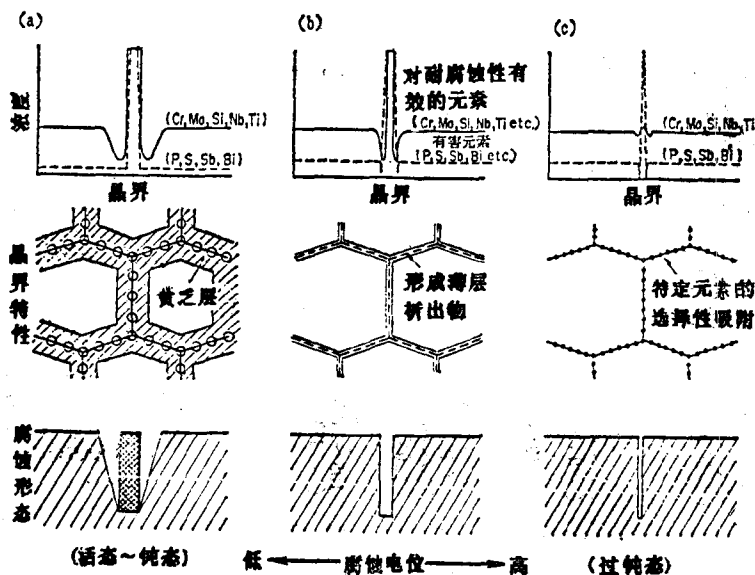


图2不同成分和受热过程的不锈钢的晶界特性及腐蚀形态

(a)三维析出物和沿析出物形成的特定元素贫乏层。

(b)薄层析出物的连续分布及特定元素的浓缩。

(c)杂质元素的偏析。

在几年内产生深达10mm的穿透孔的例子也不少。可以认为这是由于在钢锭生产工序和中间产品工序之间产生的被称为加工缺陷的夹杂物和成分偏析的析条和熔敷金属特有

的凝固组织, 具有高的过钝态腐蚀敏感性的缘故。

已经提出钢锭中的Cr偏析带对加工缺陷腐蚀的重要性, 但这并不意味着以后的锻

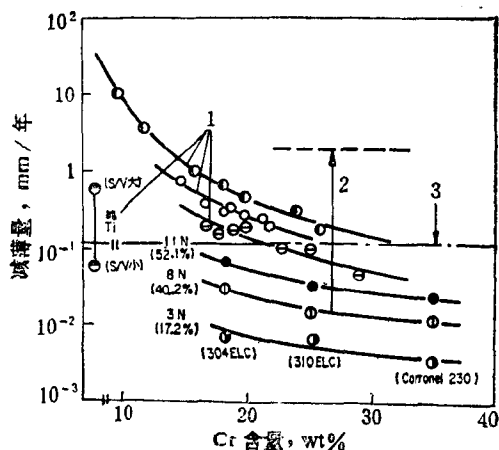


图3 不锈钢在沸腾硝酸中的腐蚀速率和合金中的Cr含量的关系

在沸腾溶液中浸渍试验

● Fe-Cr系,

○ Fe-9Ni-Cr系,

● 商品成分的各种奥氏体不锈钢。

1. 休伊试验(65%),

2. 含0.2g/lCr⁶⁺的8N硝酸,

3. 耐酸材料ASM委员会标准值。

造比小的钢显示出大的腐蚀速率。也可以认为真空重熔是减少主要成分元素偏析的有效手段。但是,由热锻造期间的扩散蠕变产生的P等杂质溶质元素的有选择方向性的微量偏析也是重要的。在熔敷金属的凝固组织中即使从产生溶质元素正偏析的晶包边界,在凝固后形成晶界也受到选择性腐蚀。这可以解释为由于在焊缝根部的场合下,在多层堆焊的受热过程期间P等微量杂质在晶界偏析的缘故。

图5表示304ULC在添加Cr⁶⁺的沸腾硝酸溶液中短时间腐蚀试验溶出元素中P的相对比率和腐蚀速率的关系。可以看到:与图4一样,P浓缩了在晶界选择性溶出,腐蚀速率与电位的关系显示出2段变化;过钝态区域电位越高,P的偏析越少,越有容易溶出的倾向。

四、促进腐蚀的硝酸环境因素

含多种溶解物质的浓硝酸溶液化学,在实验技术方面是困难的研究领域之一,配合

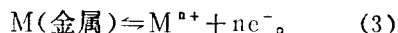
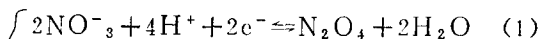
使用高频等离子体发射光分析装置(ICP)和离子色层分析(IC)、NO_x荧光分析仪器等抑制共存物质相互干涉的仪器分析手段,对各种溶解物质进行定量地状态分析。用这种手段和电化学测定或光电光谱法分析表面膜的性质,能研究促进过钝态的环境因素。

1. 硝酸溶液的化学特征

已经弄清楚了在传热沸腾面即使硝酸浓度低也容易发生过钝态腐蚀。由于这个原因,如下所述,硝酸本身的热力学性质在非沸腾条件和沸腾条件下有很大的变化,即有化学反应方面的二重性是重要的。

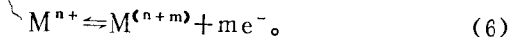
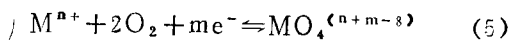
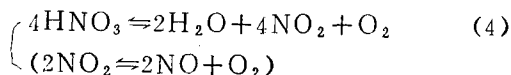
(1) 非沸腾条件的低温

图6表示电位-pH曲线图在1eV附近引起支配氧化-还原平衡的腐蚀反应。和CrO₄²⁻那样的阴离子比较,Ce⁴⁺等阳离子型的强氧化性离子形成的配位化合物难以稳定,是边水解边形成析出物,还是还原成更稳定的Ce³⁺。基本反应过程按以下形式进行。



(2) 沸腾条件的传热面

随着气相-液相分离引起局部的硝酸浓度变浓,硝酸本来就氧化能力强,表现出化学稳定性差,发生下述热分解。由于Pt发生氧化反应,在Pt电极不能测量正确的电位,在铂黑电极(另外预先在含Ce⁴⁺沸腾硝酸中氧化了的Pt)根据硝酸浓度显示出1.3~1.6 eV的高电位。



在传热沸腾条件下,发生上述不可逆的热分解反应,动态地形成强化性气氛的结果,证明了由Cr³⁺、Ce³⁺、Ru⁴⁺氧化生成Cr⁶⁺(CrO₄²⁻)、Ce⁴⁺、RuO₄(气体)。由于在低温下进行氧加压是初期的硝酸制造方法

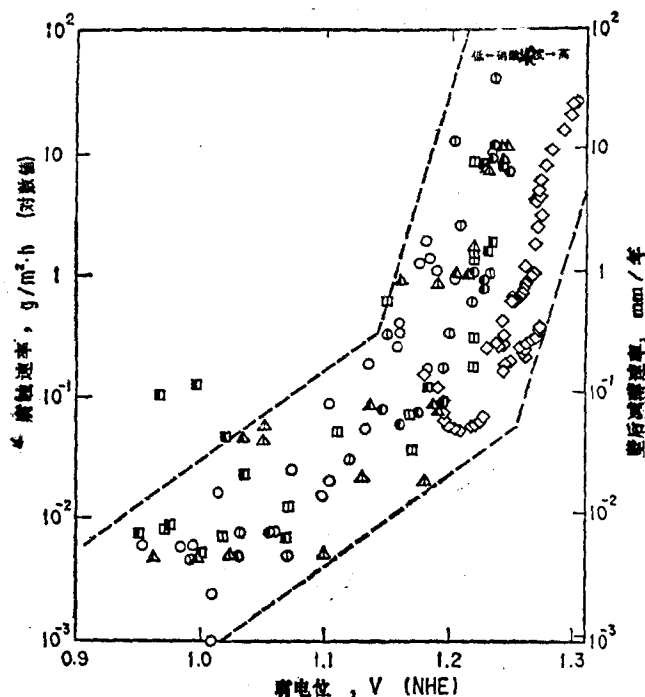


图4 不锈钢在硝酸溶液中的腐蚀位电（自然浸渍电位）和腐蚀速率的关系

沸腾条件腐蚀试验

310Nb { ○ (各种离子; 3N硝酸, 常压)
 ⊖ (Cr⁶⁺) ⊖ (Ce⁴⁺) (3~12N硝酸, 减、常压)
 ◇ (各种离子, 14N硝酸, 压常)
 304ULC △ (Cr⁶⁺), ▲ (Ce⁴⁺) (3~12N硝酸, 减·常压)
 高Si不锈钢 (19Cr-14Ni-3Si) (同上)
 □ (Cr⁶⁺), ▣ (Ce⁴⁺)

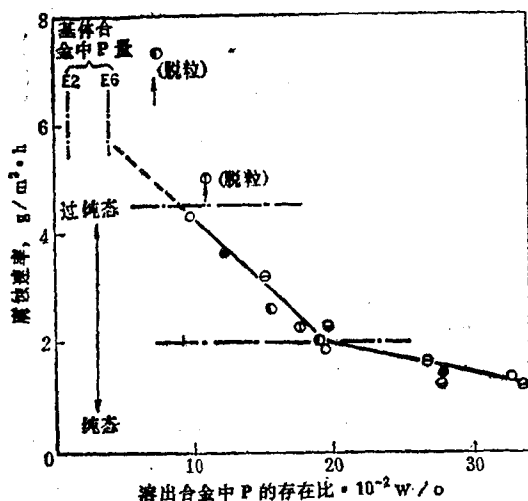


图5 随着304ULC钢的晶间腐蚀在硝酸溶液中溶出的合金元素中P的存在比和腐蚀速率的关系。

沸腾8N HNO₃中浸渍试验 (15hr)
 Cr⁶⁺; 1.0, 0.5, 0.3, 0.1g/l

304ULC { E2 (0.01%P)
 ○ 固溶处理 ⊖ 550℃时效 ⊖ 750℃时效
 E6 固溶处理, (0.03%P)
 ● 固溶处理, ⊕ 550℃时效, ⊕ 750℃时效

之一，反应容器的腐蚀太厉害，因此(4)式的逆反应没有成为实用的硝酸制造方法。

2. 硝酸的热分解反应

下面示出根据热力学数据得到的硝酸热

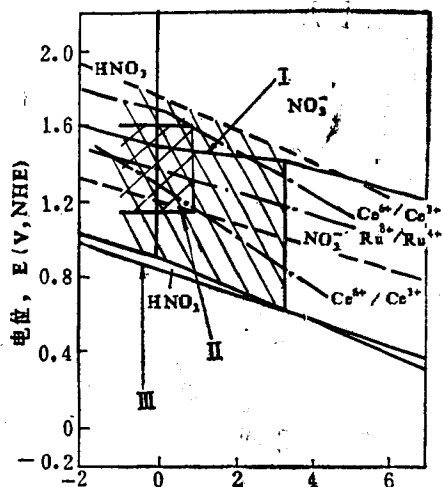


图6 Pourbaix的电位-pH曲线图上的硝酸溶液的氧化-还原平衡电位

- I、在假定有硝酸热分解的场合下后处理硝酸溶液的 电位区域。
- II、与强氧化性离子共存的硝酸溶液长时间后的 平衡 电位区域。
- III、根据以前知识硝酸的平衡电位区域。

分解的分析结果和实测值的比较例子。图7表示(4)式的热分解反应的发生温度和沸点的关系。热分解是重要的，是在硝酸浓度为规定数值以上的场合下，在象传热面那样热流量大的条件下，由于局部表面温度升高促进热分解。

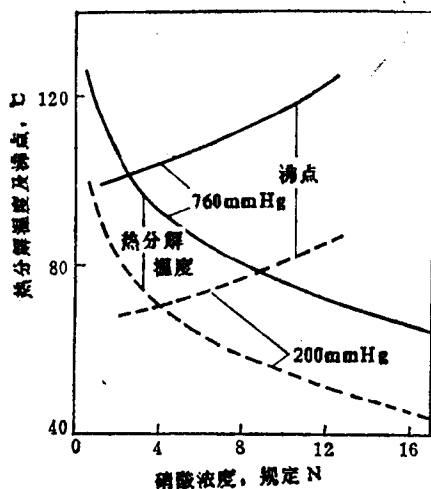


图7 硝酸的热分解温度及沸点与硝酸浓度及反应系统压力的关系

将在常压的沸腾硝酸中由热分解生成的 NO_x 量用以Ar气体为载体的荧光方法测定的值和硝酸的活度(为了方便起见,取活度系数为1)的关系,示于图8中。热分解速度按照(4)式的平衡取决于硝酸浓度,随着硝酸浓度增加而变快。

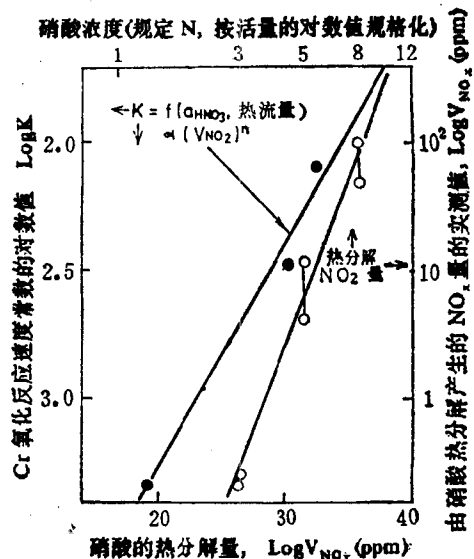


图8 硝酸的活度和热分解初生态氧对应的 NO_2 气体产生量的关系及其与氧化生成 Cr^{3+} 离子的速度的关系

若不象(1)、(2)那样溶液平衡,依赖于(3)式的热分解反应的话,可以认为显示出以下统计概率的倾向。

$$\begin{cases} dc/dt = K(C_0 - C) \\ -\log\{(C_0 - C)/C_0\} = Kt. \end{cases} \quad (7)$$

式中: C 为氧化生成物质的浓度, C_0 为还原生成物质的初始浓度, K 是和硝酸浓度、传热面的表面温度以及反应断面面积等有关的氧化反应速度常数。图8表示测定添加 Cr^{3+} 的沸腾硝酸溶液中氧化成 Cr^{6+} 的生成速度常数 K 的实例。 K 对应于硝酸活度和 NO_x 产生量。而且强氧化性离子的生成量也和(6)式的还原物质的浓度一起因与Pt、Ph等铂族元素及容易发生溶解-析出平衡的、具有低溶解度的离子物质(也包含 Fe^{3+} 等)共存而增加。可以认为这是由于这类元素将阴极

反应去极，有促进氧化反应的催化剂效果的缘故。图9所示将传热沸腾面腐蚀加速倾向的报告数据对与当量硝酸浓度的各表面温度相当的热分解NO_x量作图的例子，由该图可见有良好的相互关系。

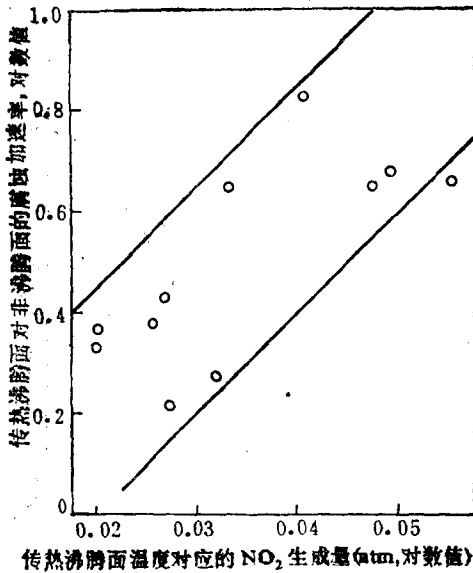
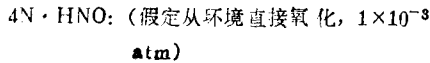


图9 310Nb钢在含多种溶解离子的传热沸腾面的腐蚀对非沸腾面的腐蚀加速比和热分解NO₂量的关系。

NO₂生成量:



310Nb钢，含模拟后处理工艺溶液离子的4种规定硝酸（使用篠原池的三菱重工技报数据）

根据以上观点，假定在后处理工艺溶液中主要元素及其对腐蚀的效果，将历来的类别归纳于表3中。

五、后处理工厂机器的防蚀措施

图10模式地表示奥氏体不锈钢的过钝态腐蚀的防止措施。靠Cr得到耐蚀性的该钢，防止过钝态腐蚀的措施有限度，如表4所示，认为今后的材料措施应根据各对象机器进一步强化最佳材料的选择性开发倾向。

关于304系钢的超低碳原材料的最佳化，也扩大了该类钢的用途范围，全世界都在前进。在调整合金成分的同时根据合金成分用

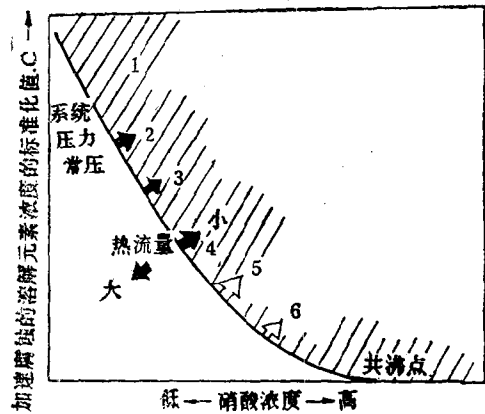


图10 不锈钢的过钝态腐蚀倾向和防止措施模式图

$$C = C_{OX} + f(C_{RE}, C_{CA})$$

C_{OX}: 强氧化性离子浓度，

C_{RE}: 上述还原物质浓度，

C_{CA}: 在低溶度积有氧化性催化剂效果的物质质量。

按各自氧化-还原当量标准化的值。

1. 靠过钝态腐蚀加速腐蚀的区域；
 2. 减压法(降低反应温度，对应蒸发器)；
 3. 吹入气体(NO_x气体等)，用2、3控制环境的腐蚀性；
 4. 设计耐蚀合金，添加抑制阳极、阴极两反应的元素(Si、Cr等富集)；
 5. 限制P、S等微量杂质
 6. 改善材质——纯净化、均质比(改进中间制造工艺，采用真空重熔方法等)；
- 4.5.6为材料改良措施。

最佳热处理和SAR形变热处理(应变时效和中高温再结晶相配合)，能大幅度地改善耐蚀性。特别是在碳含量低到0.01%以下的场合，宁可用通常碳化物析出的鼻温区域的敏化处理来改善耐蚀性。

现行的奥氏体不锈钢的代替材料，如表4 B、C所示，在使用使高Cr和Si的双相合金和高Cr复合添加Ni基合金最佳化的同时也考虑广泛使用Zr等难熔金属。后者金属材料在硝酸环境中不象奥氏体不锈钢那样显示过钝态腐蚀，其优良的耐蚀性顺序为Ti、Nb、Zr、Hf、Ta。

Ti在新鲜的中浓流动硝酸中容易发生腐蚀，在全浓度范围内耐蚀性好的变质合金

表3 后处理工厂机器溶液中有代表性的共存元素及其对腐蚀的影响

族	元素	各元素在后处理工艺硝酸溶液 相当的水溶液中的存在状态*	对溶液及表面化学 反应的影响 氧化-还原平衡	析出-溶解 平衡**解	使用过的燃料 中的化学状态	使用过的燃料中的相对 回收率, ppm***	后处理工序方面的问题及溶出 行为的特征。
铜系元素	U	UO_2^{2+}	$\times$	Δ	固溶 UO_2	9.42×10^3	独立 PuO_2 相对硝酸盐的难溶性 在 Pu 以外的铜系元素中放射性 毒性最大
	Np	NpO_2^{2+} , NpO_2^+	$\circ$	Δ		6.72×10^2	
	Pu	PuO_2^{2+} , PuO_2^+	$\circ$	Δ		1.06×10^4	
	Am	Am^{3+} , AmO_2^+ , $Am(OH)_4$, $Am_2O_6H_2O$	$\otimes$	$\otimes$		4.93×10^2	
	Cm	Cm^{3+} , $Cm(OH)_3$	Δ	$\circ$		5.17×10^3	
铜系元素	Ce	$Ce(OH)^{3+}$, $Ce(OH)_2^{2+}$, Ce^{3+}	$\otimes$	$\otimes$		3.23×10^3	占FP总量的1/3。 (4价Ce离子在硝酸中不稳定, 在低温、低浓度下容易析出 CeO_2)
	La, Nd, Pm, Sm, Gd, Yb, Tm, Er, Tb, Dy, Lu, Ho, Pr及Y	M^{3+}	$\times$	$\times$	固溶 UO_2 氧化物	1.08×10^4	
Ib	Xe, Kr	稀有气体	$\times$	$\times$	气体	7.68×10^3	放出气体在环境安全方面有问题
	Ag	Ag^+ , AgO^+ , Ag_2O_2	$\circ$	$\circ$	析出氧化物	9.85×10	
铂属 合金	Pd	$Pd(OH)_4$, Pd^{2+} , $Pd(OH)_2$	$\otimes$	$\otimes$	合金	1.94×10^3	Ru以气相等各种化学形式存在, 分离困难, 作为贵金属资源的 价值大
	Ru	RuO_4 (气体), $RuO_2 \cdot 2H_2O$	$\otimes$	$\otimes$		3.03×10^3	
VIa	Rh	Rh_2O_3	$\times$	$\otimes$	合金或析出氧化物	5.68×10^2	
	Mo	$HM_2O_4^-$, MoO_3	$\times$	$\circ$	析出氧化物及固溶 UO_2	4.54×10^3	
VIb	Te	H_2TeO_4 , $TeO_3 \cdot 3H_2O$	$\times$	$\circ$	析出氧化物及固溶 UO_2	6.51×10^2	
	Se	$HSeO_4^-$, SeO_4^{2-} , H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$	$\circ$	$\otimes$	~	7.63×10	
Ia	Rb, Cs	M^+	$\times$	$\times$	析出氧化物及固溶 UO_2	3.95×10^3	90Sr和137Cs, 在500年间显示 强放射性毒性
	Cd, Sr, Ba	M^{2+}	$\times$	$\times$		3.48×10^3	
V II a	Tc	TcO_4^-	$\times$	$\circ$	~	4.01×10^3	对腐蚀有抑制效果。
	Sb	Sb_2O_3 , SbO_3^-	$\times$	$\circ$		3.02×10	
VIb	Sn	Sn^{4+} , SnO_2 (或 $Sn(OH)_4$)	$\times$	$\otimes$	~	1.2×10^2	放出气体, 在环境安全方面有问题。
	Br	$HBrO_3$, BrO_3^- , Br_2	$\circ$	$\times$		2.89×10	
V II b	I	I_2 , HI_2 , HI_2O_3 , IO_3^- , IO_4^-	$\circ$	$\times$	~	3.13×10^2	
IV a	Zr (含FP), Ti	MO_2^{2+} , $MO_2^{+} \cdot nH_2O$	$\times$	$\otimes$	析出氧化物或固溶 UO_2	4.84×10^3 (Zr), ~ (Ti)	Zr占FP的1/10, 萃取过程的妨 碍元素 在硝酸环境中的钝态膜的稳定 性好。
	Nb (含FP), Ta	Nb_2O_6	$\times$	$\otimes$		—	
Va	Cr	Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, Cr_2O_3	$\otimes$	$\otimes$	复合管零件材料的主要元 成分元素和信处理 装置材料的主要元 素	—	容易溶出氧化溶解 (Cr^{6+}) 型 容易溶出还原溶解 (Fe^{2+}) 型。 显示二次钝态行为的元素。
	Fe	Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, FeO_4^{2-}	Δ	$\otimes$		—	
铁族	Ni (Co)	M^{2+} , MO_4^{2-} , MO_2 , M_2O_3	$\circ$	$\otimes$		—	

核裂变产物 (F P P)

△考虑到聚合物。络合离子或化合物的难溶性。*产物有以聚合物、和 NO_3^- 的络合离子以及络合物存在的可能性。***在与水解有关的析出-溶解平衡的同时含有催化和效果。***假定第二后处理工厂PWR使用过的燃料的原始计算值。***效果大, △效果小, ×没有效果 (相对倾向)。

表4 后处理工厂的各种用环境的材料措施和耐蚀合金的开发状况

项目	使用对象环境	使用对象机器	指 标	合金改善方法	合 金 例
开发对象合金					
A 304ULC(SUS304 L材的成分标准范围)的最佳化。	非沸腾硝酸或80℃以下的沸腾硝酸	管道, 贮槽, 减压蒸发器广泛的用途	确保详细规定的合金规格材料的可靠性。	调整主要合金成分, 限制微量杂质, 改进熔炼工艺。	1.4306s (ESU) (西德) 等
B 高Cr、Si等 Fe基和Ni基合金	浓度高的传热沸腾硝酸溶液(气相和液相)	常压蒸发器溶解器产生高浓度的NO _x 的机器	以前的310Nb、U RANUS65(25Cr20Ni不锈钢)的代替材料	改进合金设计, 提高耐蚀性, 相稳定性, 成形加工性和可焊性。	高Si合金(SN-1) 高Si双相合金 高Cr复合添加合金等
C Zr, Ti等难熔金属及合金金属及(含中子毒物添加材料)	浓度高的传热沸腾硝酸溶液(液相中心), 临界安全成问题的机器	蒸发器(Pu及酸回收等, 常压)、溶解器、萃取过程的特殊功能材料	扩大对降低材料费用的临界形状管理的余量。	改进合金设计, 提高耐应力腐等蚀破裂性(Zr合金), 提高耐蚀性(Ti合金)。	纯Zr Ti-5Ta等

有Ti-5Ta等。由于Ti和Zr容易发生从体心立方(bcc)向密排六方(hcp)的结晶相变, 随着合金化和杂质的存在变成马氏体型, 金属的微观组织容易发生变化, 是活性金属, 其特征是N、O等杂质容易存在于它们的内部。这些性能与加工成形性和焊接施工性能也有关系, 正在从多方面进行研究。这越发限制了产生条件, 但必需证明对着火爆炸的安全性。

他们认为今后这些合金比耐蚀性更重要的是材质长期随时间下降的现象, 所以进行以对应力腐蚀破裂的完善程度为主的评价试验。对在硝酸环境中应力腐蚀破裂敏感性的Zr, 可研究通过合金化来改善。

六、结束语

本文根据所进行的许多有关后处理装置材料研究中, 以后处理装置的硝酸环境溶液的化学特征为中心作了介绍。作为结构物, 关于不可避免的接合接头问题也是重要的,

特别是随着Zr和Ti合金等材料的采用, 和不锈钢管道的不同材料的接头技术、熔敷金属表面的高Ta非晶膜的涂镀等各种技术的实际应用也取得了进展。由于这些综合材料基础技术的高级化, 期待着试图进一步提高后处理装置机器的耐久性。

再者, 一般地由环境和材料组合发生的腐蚀损坏, 有从受简单因素的支配可能预测短期象、象应力腐蚀破裂那样与多种因素有关的统计概率现象、或者在某种临界条件下发生的毁坏现象等各种各样的现象。在用非常广泛的观点对材料材质常年下降评价研究下去的同时扩充修补互换技术等后备系统, 特别是对在环境腐蚀性厉害的极限环境下使用的机器, 认为这是不可缺少的。

参考文献(略)

(译自日刊《日本原子力学会志》, 1989, 31, No2, 229~238)

在高温浓硝酸中 Cr^{6+} 离子的产生机理及其 对不锈钢腐蚀的加速作用

一、序 言

由于不锈钢在硝酸环境中一般在表面上生成稳定的钝态膜而提高耐蚀性,因此通用为结构材料。但是,在这种高耐蚀性的不锈钢中,也因硝酸溶液中存在着因腐蚀溶出的各种金属离子加速了腐蚀,使不锈钢的耐蚀性下降。加速腐蚀的离子有J.S. Amijo和H. Coriou等人在报告中所列举的 Cr^{6+} 。在硝酸溶液中,一有 Cr^{6+} 溶液的氧化还原电位就升高,所以不锈钢的电位过渡到过钝态区域。A.B. Mcinton等人将硝酸中这种金属离子对奥氏体不锈钢的腐蚀的影响,以12N(56%) HNO_3 这样的高浓硝酸为对象,按离子的氧化还原电位分类,说明标准电位 E_0 为1.3~1.6V (SHE)的离子加速不锈钢的腐蚀。另外,因为65% HNO_3 中的腐蚀量因冷凝器的种类不同而不同,所以还有 Cr^{6+} 生成依赖于 NO_2 除去量的报道。但是,氧化还原电位非常高的 Cr^{6+} 为什么能在氧化还原电位比它低的硝酸中产生的原因还不清楚。本文对和不锈钢在高温高浓硝酸中溶解有关的产生 Cr^{6+} 的机理及其加速腐蚀的性能进行了研究。

二、实验方法

1. 试样

将试样的化学成分示于表1中。用经过1100℃WQ热处理的试样研究金属离子的影响,用经过1100℃WQ+700℃×30hAC热处理的试样研究 Cr^{6+} 产生行为。

表1 所用材料的化学成分(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
0.015	0.31	0.63	0.015	0.002	20.93	26.14	0.22

2. 腐蚀试验

在8N(40%) HNO_3 中添加(0.02~2.0 g/l) Cr^{6+} 、(0.02~2.0g/l) Cr^{3+} 、(0.05~0.5g/l) Fe^{3+} 和(2.0g/l) Ni^{2+} 的沸腾溶液中进行48h浸渍试验。

3. Cr^{6+} 产生行为的调查

为了研究在硝酸中 Cr^{6+} 的产生,用图1所示的装置。用该装置在3N~15N(17~68%) HNO_3 中添加0.2~2.0g/l Cr^{3+} ,边保持沸腾状态边调查 Cr^{6+} 的产生行为。另外,同时还 将试样浸渍在11N(53%) HNO_3 中作试验,而且在调查温度的影响时将整个长颈瓶浸在油槽中进行试验。

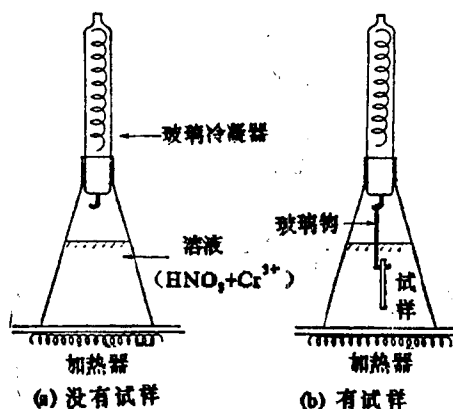


图1 产生 Cr^{6+} 离子的设备

4. 氧化还原电位的测定

用铂黑测定了硝酸中的氧化还原电位。特别是在调查沸腾的影响的时候,用图2所示的露出来的铂黑电极测定了在8N HNO_3 中自然对流状态和从铂黑电极表面产生气泡的核沸腾状态下的电位。

5. Cr^{6+} 的定量

在 Cr^{6+} 的定量中用了吸收本领测定方法。利用了 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (二苯卡巴肼)显

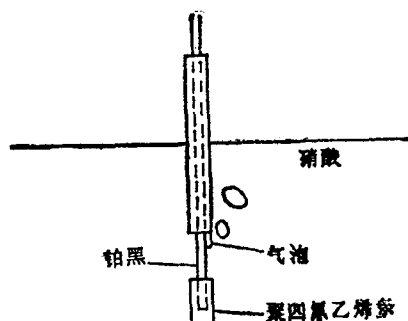


图2 在沸腾状态下测定硝酸氧化还原电位的电极

色。如图3所示,通过测定硝酸和 Cr^{6+} 吸收峰分开540nm的吸收本领, Cr^{6+} 定量可达到0.1 mg/l。

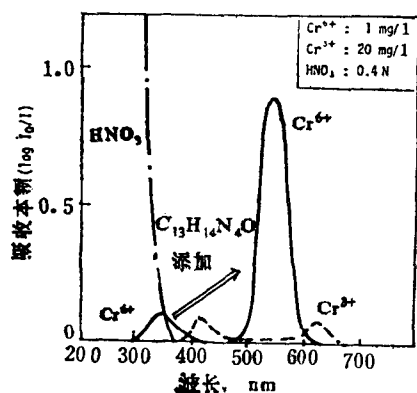


图3 含 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 离子的硝酸的吸收本领曲线的图解

三、实验结果

1. 各种金属离子对耐蚀性的影响

图4表示 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 对8N HNO_3 中的耐蚀性的影响。由该图可知:在48小时浸渍试验中,只有 Cr^{6+} 使腐蚀急剧加速。

2. 硝酸浓度对 Cr^{6+} 产生的影响

图5表示在沸腾硝酸中添加 Cr^{3+} 的结果。在沸腾溶液中由5N (27%) 以上的硝酸产生 Cr^{6+} ,而且硝酸浓度越高 Cr^{6+} 产生的速度越快,产生的量越多。但是,在常温下即使在15N HNO_3 中也不产生 Cr^{6+} 。在3~11N HNO_3 中试验前后的硝酸浓度变化是浓度只提高0.1~0.3N,但共沸成分的15N HNO_3 。

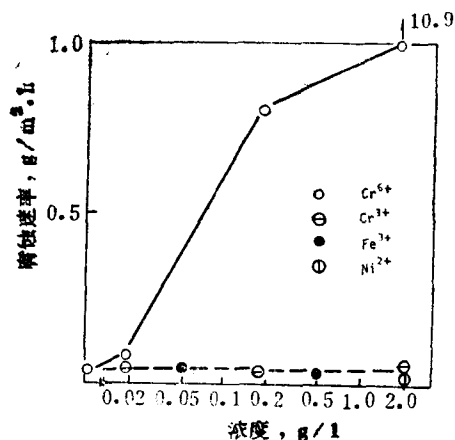


图4 在沸腾的8N HNO_3 溶液中各种金属离子对25Cr-20Ni-Nb钢的腐蚀速率的影响。

的浓度没有变化。

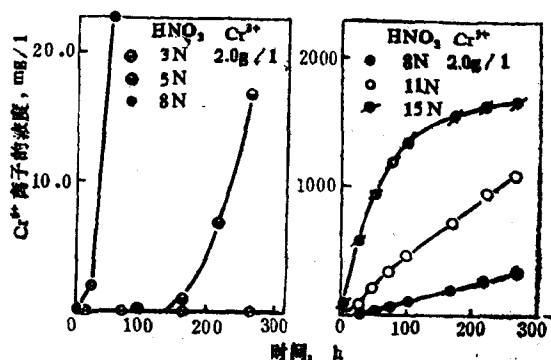


图5 在沸腾状况下硝酸浓度对 Cr^{6+} 离子产生的影响

3. 温度对 Cr^{6+} 产生的影响

已经叙述过,在常温下,甚至在15N的硝酸中也不产生 Cr^{6+} ,为了更详细地研究温度对 Cr^{6+} 产生的影响,在油槽中保持恒温,测定了 Cr^{6+} 的产生量。用的溶液为8N HNO_3 (B.P. 110°C) 和 11N HNO_3 (B.P. 113°C),在这两种硝酸中添加2.0g/l的 Cr^{3+} 保持恒温264小时,研究 Cr^{6+} 的产生量。其结果如表2所示,在105°C下保温时8N、11N都不产生 Cr^{6+} ,但在8N HNO_3 的沸点110°C下保温时8N HNO_3 不产生 Cr^{6+} ,11N HNO_3 中只产生了2mg/l的 Cr^{6+} 。结果在8N HNO_3 中即

表2 在沸腾状态下在硝酸中产生的 Cr^{6+} 量(mg/l)

溶 液	温 度	等温状态			沸腾状态	
		RT	105℃	110℃	110℃	115℃
8N HNO_3 +2.0 g/l Cr^{3+}		<0.1	<0.1	<0.1	350	—
11N HNO_3 +2.0g/l Cr^{3+}		<0.1	<0.1	2	—	1100

使是相同温度在沸腾状态下也产生 Cr^{6+} ,在不产生沸腾的自然对流状态下不产生 Cr^{6+} 。

4. Cr^{3+} 浓度对 Cr^{6+} 产生的影响

为了研究 Cr^{3+} 对 Cr^{6+} 产生的影响,在11N HNO_3 中添加 Cr^{3+} 改变 Cr^{3+} 量,调查了 Cr^{6+} 的产生量。其结果如图6所示, Cr^{3+} 量增加,

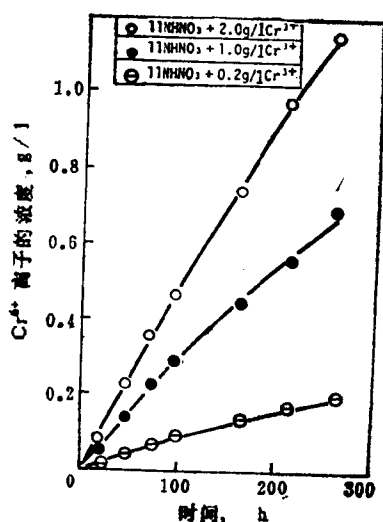


图6 在沸腾的11N HNO_3 中 Cr^{3+} 浓度对 Cr^{6+} 产生的影响。

Cr^{6+} 的产生量也增加。将与各小时的 Cr^{6+} 量对应的 Cr^{6+} 产生速度示于图7中,如该图所示,在11N HNO_3 中 Cr^{6+} 产生大致和 Cr^{3+} 成线性函数关系。

5. 在腐蚀试样存在的条件下 Cr^{6+} 的产生行为

调查了在低C-25Cr-20Ni-Nb钢的腐蚀试样存在时从 Cr^{3+} 变为 Cr^{6+} 的转化行为。其结果如图8所示,和试样不存在的场合不同,初期 Cr^{6+} 增加其后,含2.0g/l Cr^{3+} 的溶液在

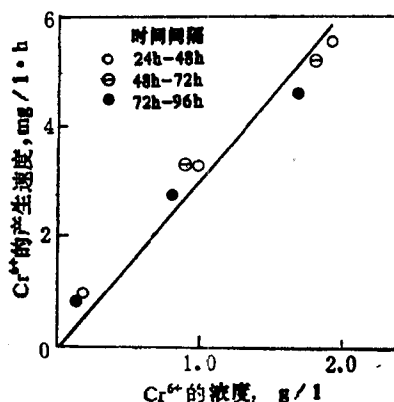


图7 在沸腾的11N HNO_3 中 Cr^{6+} 的产生速度和 Cr^{3+} 浓度的关系。

48小时、0.2g/l Cr^{3+} 的溶液在72小时显示出峰值下降,在长时间产生大致一定的 Cr^{6+} 量。但是,如图9所示,浸渍试样的腐蚀减量持续增大,确认即使因分析溶出了Fe、Cr、Ni的离子,腐蚀也在进行。

6. 硝酸的氧化还原电位与温度的关系

作为说明由 Cr^{3+} 产生 Cr^{6+} 的机理的一环,研究了硝酸中铂黑电极与温度的关系。其结果如图10所示,硝酸浓度越高,温度又越高,则其电位也越高。

7. 沸腾对硝酸的氧化还原电位的影响

调查了沸腾对硝酸的氧化还原电位的影响。结果表明:即使温度相同,硝酸的氧化还原电位在自然对流状态下为1042mV (SHE),在核沸腾状态下为1069mV (SHE),电位上升27mV。

四、研究

1. 不锈钢在硝酸溶液中的腐蚀

作者认为与不锈钢在硝酸溶液中的腐蚀

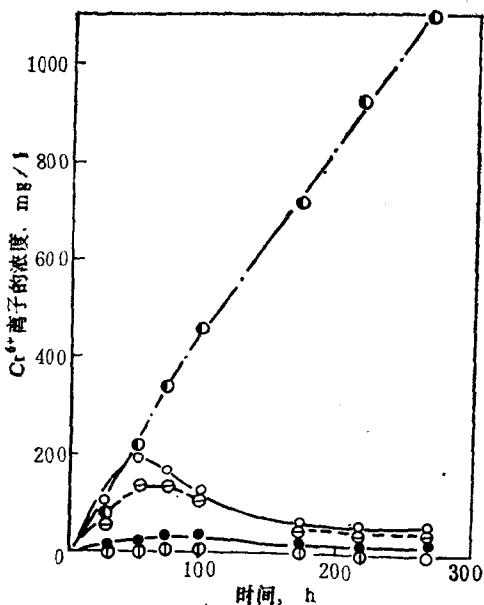


图8 在腐蚀试验期间具有不同 Cr^{3+} 离子浓度的沸腾 11N HNO_3 中产生 Cr^{6+} 离子的浓度-时间曲线。

溶 液	有试样	无试样
11N HNO_3 +2.0g/l Cr^{3+}	○	●
11N HNO_3 +1.0g/l Cr^{3+}	⊖	—
11N HNO_3 +0.2g/l Cr^{3+}	●	—
11N HNO_3	①	—

低C-25Cr-20Ni-Nb (1100℃WQ+700℃×30h AC)

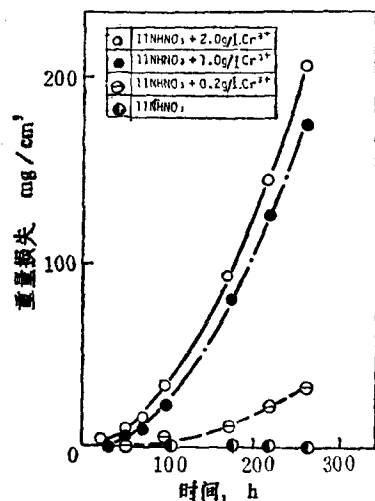


图9 在沸腾的 11N HNO_3 + Cr^{3+} 溶液中 25Cr-20Ni-Nb 钢的重量损失测量结果。

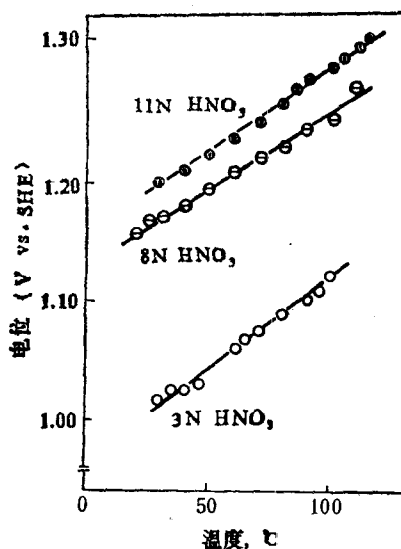
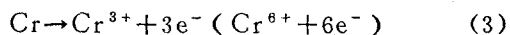


图10 硝酸的氧化还原电位与温度的关系

有关的反应如下。

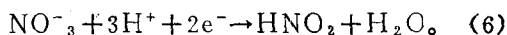
(1) 阳极反应



(2) 产生 Cr^{6+} 的阳极反应



(3) 阴极反应



Cr 的溶解反应, Cr 是溶解成 Cr^{6+} 还是溶解成 Cr^{3+} 由其液体的电位决定, 但是即使是溶解为 Cr^{6+} 也可以认为因与 (1)、(2) 对应的阴极反应 (5) 反应的结果变成 Cr^{3+} 。阴极反应在有 Cr^{6+} 的场合下, 发生 (5) 式的反应, 在无 Cr^{6+} 场合下发生生成亚硝酸的反应 (6)。但是, 由反应 (6) 生成的亚硝酸是不稳定的, 在硝酸浓度低时分解为 NO , 在硝酸浓度高时分解为 NO_2 、 N_2O_4 。除这些气体系统以外, 更容易发生反应 (6)。总括起来, 作者认为反应 (6) 是生成 Cr^{6+} 的反应 (4) 的对抗反应, 可以认为 (1)~(6) 的反应同时在硝酸溶液中进行。硝酸中的不锈钢