

核材料会议文集·1982·

不锈钢耐蚀合金与钴合金



能源出版社

内 容 简 介

本文集共收入1982年11月中国核材料学会结构材料专业组衡阳会议论文41篇。内容包括核化工结构材料和堆芯结构材料，主要是不锈钢、镍合金和锆合金等一些耐蚀材料的科研、试制和使用结果。

本文集可供核能、化工、石油化工及冶金等部门的工程技术人员参阅，亦可供大专院校有关专业的师生参考。

不锈耐蚀合金与锆合金

核材料学会结构材料组编著

编辑：高绣文

能源出版社出版 能源出版社发行部发行

妙峰山印刷厂印制

16开本 12印张 305千字

1983年6月第一版 1983年6月第一次印刷

印数1—2000

书号15277·17 定价1.55元

编 者 的 话

1982年11月，中国核材料学会结构材料专业组于湖南衡阳召开了成立大会。会上还进行了有关结构材料科研成果的学术交流。会议共收到论文54篇，主要是核化工用结构材料和核反应堆用结构材料的研究成果。这次会议的突出特点是有大量关于新型材料的论文发表。会议决定出版文集，以利交流。但由于受篇幅所限，有些论文未能收入，望作者见谅。我们希望本文集的出版能对核材料的发展有所贡献。

本文集的出版，得到冶金部钢铁研究总院、宝鸡有色金属研究所的资助，在此表示感谢。

全文集内各篇文章中所用的术语、符号、单位等，未求彼此统一。限于编辑水平，文集中一定会有不少缺点和错误，望读者批评指正。

结构材料专业组

1983年1月

目 录

核化工用不锈钢和镍基合金的研究与应用.....	陆世英	(1)
NS-31合金在四氟化铀生产工艺介质中耐蚀性的研究.....	陆世英 康喜范	(12)
新一号合金使用技术总结.....	孙绍义	(15)
蒙乃尔和新一号合金在铀氟化、氢氟化生产中的使用经验.....	林 宏	(19)
Cr、Mo、Cu对不锈钢在湿态卤族氢化物中耐蚀性的影响.....	陆世英 康喜范	(21)
新二号合金在核燃料前处理工艺介质中的耐蚀性.....	张廷凯 康喜范	(25)
00Cr26Ni35MoCuTi合金的时效脆化和晶间腐蚀.....	张廷凯 康喜范	(29)
新金属材料在铀水冶介质中的耐蚀试验与使用情况.....	易笃斌等	(36)
空气搅拌浸出塔零部件结构材料的改进.....	周碧华	(41)
1Cr18Ni12Mo3Ti及NS-71合金在酸浸过程中的应用.....	肖顺友	(45)
镍基合金在高温HF气体中的耐蚀性的研究.....	康喜范 王祖塘 陆世英	(49)
Mo和Fe含量对镍基合金在高温HF气体中耐蚀性的影响.....	康喜范 王祖塘 陆世英	(54)
镍基合金在氢氟酸中耐蚀性的研究.....	康喜范 张廷凯	(56)
0Cr7Ni78Mo12Ti镍基耐蚀合金.....	董秀哲 张廷凯	(59)
热处理对新五号合金机械性能和耐蚀性的影响.....	张廷凯执笔	(63)
新材料在核燃料后处理厂的应用经验.....	方梓堂	(66)
镍铬耐蚀合金00Cr35Ni65Al.....	董秀哲 张廷凯	(68)
00Cr35Ni65Al镍合金的耐蚀试验和使用情况.....	徐德荣 江拥辉执笔	(74)
高放玻璃固化炉体材料——0Cr23Ni60Fe14Al合金实验研究.....	董秀哲	(77)
耐高温氯化氢、五氟化溴、氟气腐蚀的耐蚀合金的研究.....	朱尔谨执笔	(81)
耐硫酸矿浆磨蚀材料的研究.....	张廷凯 康喜范	(85)
几种不锈钢和合金在核燃料后处理中放废液中的腐蚀.....	张廷凯 康喜范	(91)
碳和铌对Cr25Ni20奥氏体不锈钢在沸腾中放废液中耐蚀性的影响.....	康喜范 张廷凯	(95)
核燃料后处理工厂废液浓缩过程中不锈钢设备的腐蚀.....	李 伟	(100)
国产高温回转煅烧炉炉筒的使用情况.....	金道环执笔	(103)
镍铬耐蚀合金在回转炉上的应用.....	张菊生执笔	(104)
ZG1Cr18Ni12Mo2Ti的 σ_b 与 a_k 之探讨.....	张嘉法 胡 坚	(107)
铬硅钼钢20Cr3Si2Mo——耐600°C铌腐蚀兼耐氯盐腐蚀的新材料.....	董秀哲 陈树俊 张廷凯	(112)
锆的耐蚀性及其化工应用.....	张孝全	(117)
锆及其合金异型管的研制.....	李士江 杨芳林 鄂著云 傅国强	(121)
锆基钎焊合金研究.....	田振业 李士江	(125)
加工工艺制度对Zr-2合金管材组织和性能的影响.....	魏寿庸 卢其超	(135)

Zr-2.5Nb合金的长期腐蚀研究	张孝全 (140)
Zr ₃ Al基合金的研究	李佩志 王光盛 韩虎志 (147)
锆-4合金的腐蚀研究	杨芳林 (154)
锆-4合金管材织构和氢化物研究	田振业 杨芳林 李士江等 (159)
带轴向表面裂缝φ10毫米锆-4合金管	谢静宜 宁俊 洪颂贤等 (166)
锆-4合金晶粒度与氢化物取向的关系	童本娟 (174)
锆-4合金残料的利用	田振业 杨芳林 李士江 丁长安 邱军 (179)
Zr-B、Zr-Gd合金的组织结构对加工性能和氢化质量的影响	赵 彤 (185)
慢化剂用成型氢化锆的研制	吴享南执笔 (190)

核化工用不锈钢和镍基合金的研究与应用

陆世英

本文简述我国核化工用不锈钢和耐蚀合金中的新材料在研究与应用方面的主要进展。

一、Ni-Al 合金

氟气的应用在核化工生产中具有重要作用。而高温氟气的腐蚀又是核化工过程中所遇到的最苛刻的腐蚀条件。由于氟的高活性,寻求一种根本不与高温氟气作用的金属是不可能的。我们所能做的仅仅是最大限度地降低设备的腐蚀速度,使设备的使用寿命和产品的污染程度在允许的范围內。

在氟气中,影响合金耐蚀性的重要因素是腐蚀反应产物(表面膜)的挥发度。为此,金属氟化物的熔点,沸点以及高温下的分解速度是选择合金化元素的主要依据。

已知、Ni、Cu、Al等的氟化物熔点和沸点均较高而且比较稳定,不易分解,而Si、Cr、Mo、W、Ti、V等的氟化物熔点和沸点均较低,而且高温下易挥发。由于纯Ni和Ni-Cu合金在高温氟气中的耐蚀性已作过大量的研究,而对Ni-Al合金的研究则较少。为此,我们研究了不同含Al量的Ni-Al合金在高温氟气中的腐蚀行为,试图解决纯Ni和Ni70Cu30 (Monel 400)合金在高温氟气中耐蚀性不足的问题。

在400~620°C氟气中(F₂纯度70~90%)的试验结果表明,少量Al的存在,开始稍降低纯Ni的腐蚀速度。但当Al量超过4%后,Ni-Al合金的均匀腐蚀率将有所增加。对于晶间腐蚀而言,随Al量增加,Ni-Al合金的晶间腐蚀深度增加,当Al量达到4%时,似存在一最大值。结果见图1^[1]。

在500~620°C高温氟气中,纯Ni、Ni70Cu30、Ni-Al合金等的一般腐蚀率并不高($\leq 0.2\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$),但它们的晶间腐蚀和晶界变性是妨碍它们在高温氟气中长期使用的主要原因。为此,当选用纯Ni、Ni70Cu30和Ni-Al合金制造氟化反应器时,一是控制反应温度不高于450~480°C;一是进一步研究解决上述耐氟材料的晶间腐蚀和晶界变性的机理及其防止办法。晶界的纯化或进一步合金化有可能使纯Ni、Ni70Cu30、Ni-Al合金在氟气中的使用温度达到500~550°C以上。

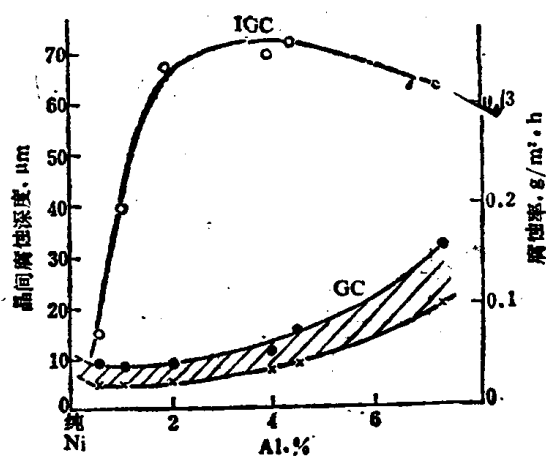


图1 在550°C氟气中,Ni-Al合金的耐蚀性
IGC——晶间腐蚀(或晶界变性),
GC——一般(均匀)腐蚀。

二、Ni-Cr合金

Cr既能提高Ni的高温抗氧化性,又能提高它在氧化性酸介质中的耐蚀性。同时,还能

降低S、V等元素及其化合物对镍基合金的高温热腐蚀作用。

1. 含Cr量 $\geq 30\%$ 的高Cr耐蚀合金

为适应核化工设备材料耐腐蚀的要求，已研制了0Cr30Ni70Al、0Cr35Ni65Al等牌号的合金。

60年代初期，0Cr30Ni70Al主要用于耐室温氟和 UF_6 ，同时具有高强度、低导磁、高电阻的部件。在实验室内和工业生产条件下，研究了此合金在热加工温度范围（1050~1200 $^{\circ}C$ ）内存在一低塑性区的原因并指出，对于真空冶炼的此合金，用微量Al脱氧是使低塑性区缩小以至消失的简捷途径（图2）〔2〕。随后的研究表明，此低塑性区在其它高Cr（ $\geq 30\%$ ）合金中也存在，而少量Al的加入对消除此低塑性区也同样有效。

研究表明，0Cr30Ni70Al合金在 $HNO_3 + HF$ 混酸体系中，其耐蚀性不仅优于各种牌号不锈钢和Fe-Ni基合金，而且优于高Ni合金00Cr16Ni60Mo16W4。根据此结果，0Cr30Ni70Al合金随后扩大应用于后处理的金属回收系统，制造溶解器等设备和一些管线。

近来，在65%沸腾 HNO_3 和 $HNO_3 + HF$ 混酸中，系统研究了Cr对Ni-Cr合金腐蚀行为的影响。结果表明，含Cr~35%的Ni-Cr合金的耐蚀性，在简单Ni-Cr系合金中最佳的。Cr含量再高或低于35%均导致此合金耐蚀性下降。在Ni-Cr合金中用Ti合金化，同样引起合金耐蚀性劣化。试验结果见图3〔3〕。根据这些结果发展了00Cr35Ni65Al耐蚀合金并已应用于 $HNO_3 + HF$ 混酸条件下。

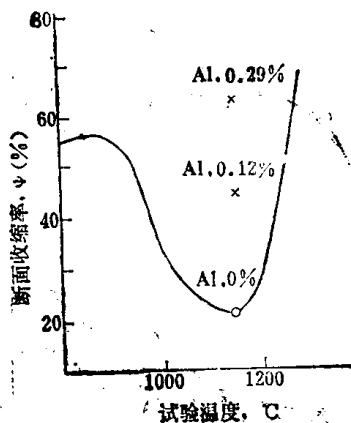


图2 Al对高Cr的Ni-Cr合金热塑性的影响

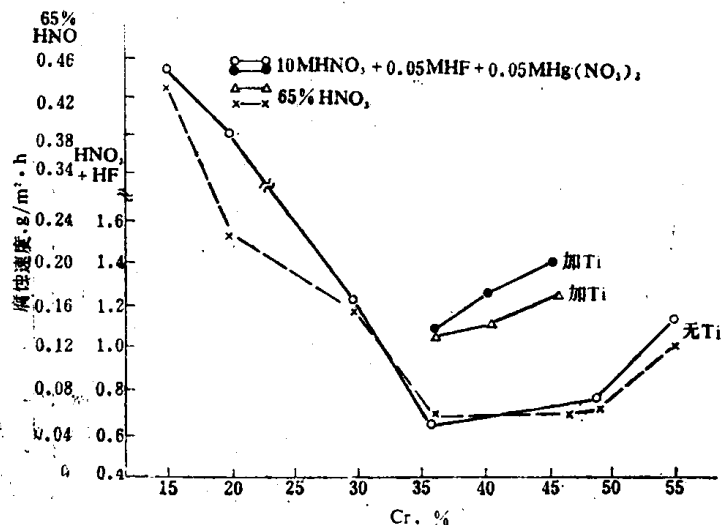


图3 不同含Cr量的Ni-Cr合金在65%沸腾 HNO_3 和 $HNO_3 + HF$ 溶液中的腐蚀速度的变化

由于00Cr35Ni65Al合金既在稀 HNO_3 （ $\leq 65\%$ ）中又在浓（或发烟） HNO_3 （98%）中耐腐蚀，故选用此合金可以解决一般化学工业中不锈钢无法同时耐稀、浓硝酸的困难。

为了完善Ni-Cr系耐蚀合金系列并解决含S、V气体的高温热腐蚀问题，目前正在研制Cr50Ni50和Cr40Ni60合金。

2. 耐磨蚀的沉淀硬化型耐蚀合金

不锈钢和耐蚀合金在介质作用下的耐蚀性在很大程度上取决于表面膜的成分，结构和性能。表面膜一旦破坏而再钝化又不易实现时，腐蚀便可加速进行。由于机械磨损可导致表面膜的破坏，因而解决磨蚀比解决腐蚀更困难。提高合金的本质耐蚀性，提高合金的硬度

和抗磨损性能, 或者既提高合金本质耐蚀性又提高其抗磨损性能是当前解决磨蚀问题的主要方法。

国内发展的既耐HNO₃腐蚀又耐磨损的新合金0Cr20Ni65Ti3AlNb是在Inconel X合金(1Cr15Ni65Ti3AlNb)基础上提高Cr量, 降低C量以改善其耐HNO₃的性能, 保留Ti、Al、Nb等元素以获得良好的沉淀硬化效果而发展起来的。试验表明, 0Cr20Ni65Ti3AlNb的耐HNO₃性能优于Inconel X(图4); 采用电渣重熔冶炼工艺既可提高热塑性(图5), 又可改善合金的耐蚀性(图6); 0Cr20Ni65Ti3AlNb可通过一次或两次时效处理, 藉Ni₃(Al, Ti)金属间相的沉淀来提高此合金的强度和硬度; 此合金还可耐5% NaOH + 0.05% KMnO₄, 3% HNO₃ + 0.2% H₂Cr₂O₄ + 0.21% HF, 4.57MHNO₃ + 0.008MNa₂SO₄ + 0.007MFeSO₄的腐蚀〔4〕。

用0Cr20Ni65Ti3AlNb制造的后处理厂用计量泵球阀获得了良好的效果。

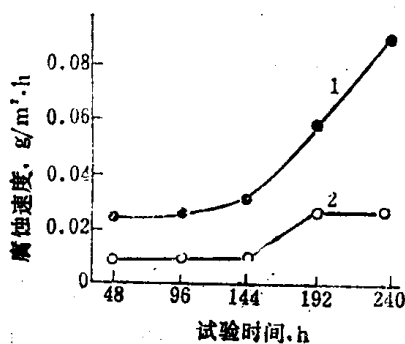


图4 0Cr20Ni65Ti3AlNb在HNO₃ (80°C, 25% HNO₃) 中的腐蚀率
1—Inconel X;
2—0Cr20Ni65Ti3AlNb。

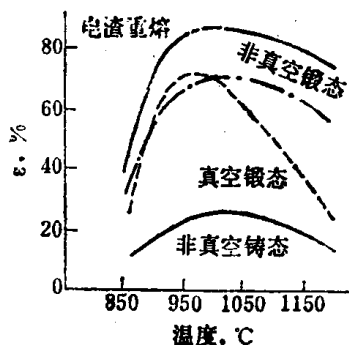


图5 电渣重熔工艺改善0Cr20Ni65Ti3AlNb热塑性的效果

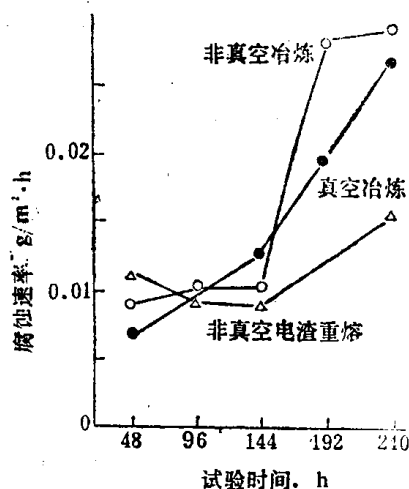


图6 冶炼工艺对0Cr20Ni65Ti3AlNb耐蚀性的影响

3. 抗高温氧化的、含微量Al的Ni-Cr合金

国外一些研究表明, 在高温下, Ni-Cr合金的抗氧化性随合金中Cr量增加而提高。Douglass认为, 含Cr15~30%的Ni-Cr合金具有最佳的抗氧化性〔5〕。而国内的试验结果表明, 含Cr20~45%的Ni-Cr合金, 其抗氧化性在1150°C时并无显著差别。其氧化速度均处于最低值(图7)〔6〕。

Ni-Cr合金中Cr增加, 抗氧化性提高, 主要是由于合金表面上粘附性好且致密的Cr₂O₃氧化膜的形成, 但如果Ni量过高或过低, 由于膜中Cr₂O₃含量降低或脆性增加会使Ni-Cr合金的抗氧化性下降。向Ni-Cr合金中加入Al, 由于Cr₂O₃·Al₂O₃复合氧化物膜的生成, 合金的抗氧化性还可进一步提高。

与进行高温抗氧化试验的同时, 还进行了1150°C硼硅酸盐玻璃高温腐蚀试验。图8的结果表明, 拟用作玻璃固化罐结构材料的0Cr23Ni60Fe14Al(Inconel 601), 其抗氧化性与其他高Cr(≥20%)合金处于同一数量级。同时其抗高温玻璃腐蚀的性能不仅显著优于18-8

不锈钢，而且优于Cr20Ni80型合金。

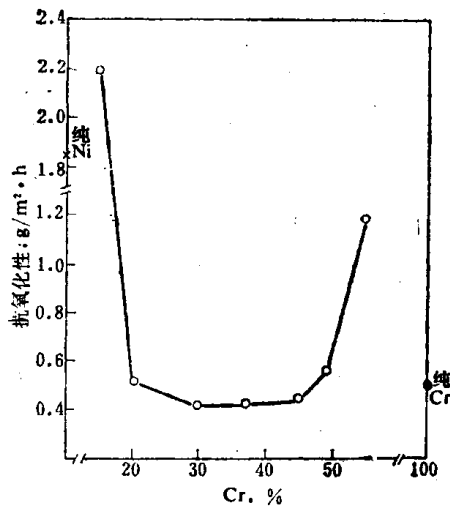


图7 不同含Cr量的Ni-Cr合金的抗氧化性(1150°C, 试验150h)

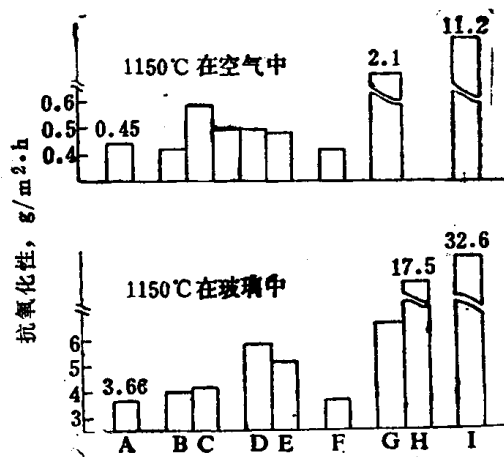


图8 不锈钢和合金在1150°C空气和玻璃中的试验结果

- A—0Cr23Ni63Fe14Al, B—0Cr30Ni70Al, C—0Cr50Ni50Al,
 D—0Cr20Ni78AlTi, E—0Cr20Ni75Fe4, F—0Cr35Ni65Al,
 G—0Cr15Ni85, H—0Cr25Ni20Nb, I—0Cr18Ni10.

三、Ni-Cr-Mo合金

Ni-Cr系合金在氧化性介质中具有优良耐蚀性，但当有还原性介质存在或在还原性介质中，其耐蚀性显著下降；而Ni-Mo合金，虽然在盐酸等强还原性介质中耐蚀性良好，但当有氧或氧化剂存在时，则可从耐蚀变为不耐蚀。Ni-Cr-Mo系合金是为解决氧化-还原复合介质的腐蚀而发展起来的。随后，在高温气体（如氟化氢）和熔盐等介质中也获得了应用。国内为解决核化工过程腐蚀问题而研制的Ni-Cr-Mo系合金主要有NS-31、00Cr16Ni60Mo17W4和0Cr7Ni75Mo12Ti。

1. 低Mo的Ni-Cr-Mo合金NS-31

Inconel 600(0Cr15Ni75Fe)合金在国外核燃料工业中作为结构材料已较广泛应用。其中，重要的用途是供制造湿法和干法生产UF₄用的反应器。

研究Mo(0~20%)对0Cr15Ni75Fe合金在含F⁻、Cl⁻的稀盐酸溶液中，在高温氟化氢气体中，在含HF、HCl、H₂O的氢气中的耐蚀性影响的结果表明，当合金中含Mo约2%时，其耐蚀性有显著提高。Mo量再高，对合金的耐蚀性不再产生显著效果，结果见图9和图10〔7〕。进一步研究表明，在稀盐酸中和含F⁻、Cl⁻的酸性水介质中，Mo达~2%后，合金腐蚀速度显著降低的原因是由于表面富Mo膜的形成；在高温HF气体中，Mo的作用是由于表面膜致密性的增加，粘附度的提高，改善了表面膜保护性的结果；在含HF、HCl、H₂O的高温氢气中，耐蚀性能的提高，同样是由于Mo改善了合金表面膜的性质。在上述以及其他研究工作的基础上，降低合金中C量到≤0.03%并加入稳定化元素Ti以提高合金耐晶间腐蚀性能，从而发展了低Mo型Ni-Cr-Mo系NS-31合金。

NS-31合金在高温HF气体中可用于550~600°C.而且不受介质中含氧量的影响(图12)

〔8〕。在含HF、HCl和H₂O的氢气中，则可用于650~700℃高温下。但是，由于含水的氟化氢气在冷凝条件下，具有极强烈的腐蚀性。因此，在含水氟化氢气的冷凝部位要采用局部加热等措施，以避免冷凝的出现。

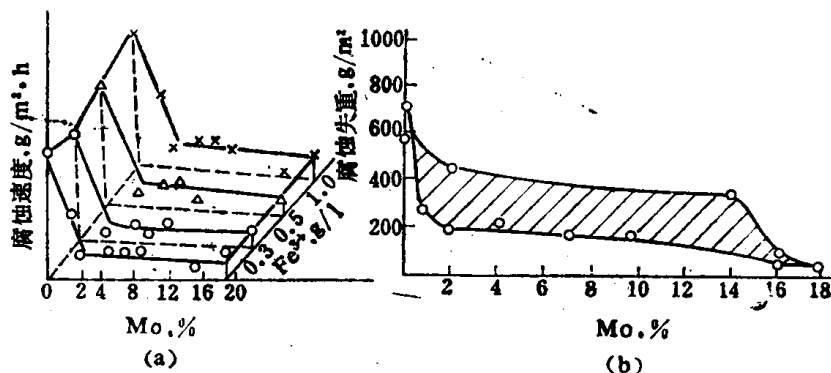


图9 在1%稀盐酸(a)和在实际介质(b)中，Mo对Ni-15%Cr合金腐蚀速度的影响
(a)1%沸盐酸；(b)在含Cl⁻10~23克/升，F⁻0.3~1克/升，Fe³⁺18~33克/升沸腾溶液中。

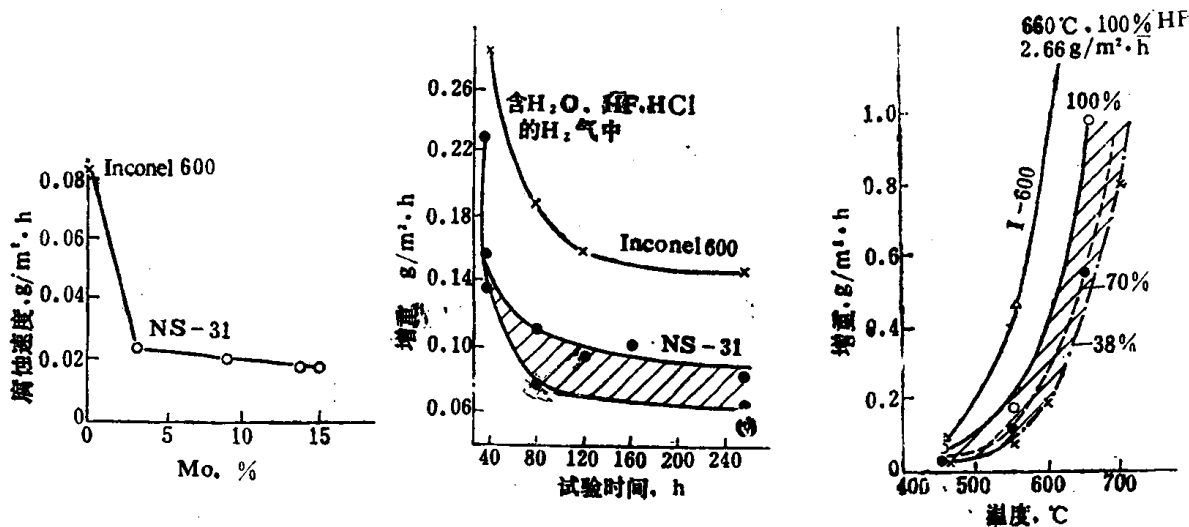


图10 在550℃70%HF + H₂O的气体中，Mo对Ni-15%Cr合金腐蚀速度的影响

图11 在含HF、HCl、H₂O的高温氢气中(450~480℃)，NS-31与Inconel600耐蚀性比较

图12 NS-31合金在高温HF气中的耐蚀性与Inconel600的比较

2. 高Mo的Ni-Cr-Mo合金00Cr16Ni60Mo17W4

国内主要研究了此合金在高温HF气和一些氢氟酸介质中的耐蚀性以及合金元素对此合金性能的影响，并解决了冶炼、加工、焊接此合金所遇到的困难。

研究表明，在HF气中高Mo的00Cr16Ni60Mo17W4比前述低Mo的NS-31合金更耐高温HF气的腐蚀，其使用温度可达≥600℃(图13和图14)〔9〕，当合金中含Fe≥7%时，在600℃HF气中，对此合金耐蚀性有不良影响(图15)；00Cr16Ni60Mo17W4对HF气中的氧量敏感性远远低于Ni-Cu合金(Ni70Cu30、Monel 400)，结果见图16。

研究表明，在有空气和氧化剂存在的高温、高浓度氢氟酸中，Cu对00Cr16Ni60Mo17W4合金的腐蚀行为有显著作用和影响。微量(0.02%)Cu便可使该合金的腐蚀速度产生突变，腐蚀速度降低近100倍，从不耐腐蚀过渡为耐腐蚀，部分结果见图17〔10〕。Cu对Ni-Cr-Mo合金的此种作用并不受合金热处理(固溶或敏化处理)的影响。这应当说是耐40%

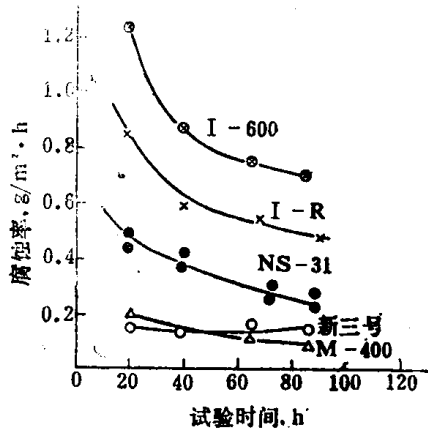


图 13 在HF:H₂O=70:30的500°C的气体中, 00Cr16Ni60Mo17W4合金的耐蚀性与其它合金的比较(无氧条件下)

新三号: 00Cr16Ni60Mo16W4;
I-600: 1Cr15Ni75Fe;
I-R: 1Cr21Ni68Mo5Cu3;
M-400: Ni70Cu28。

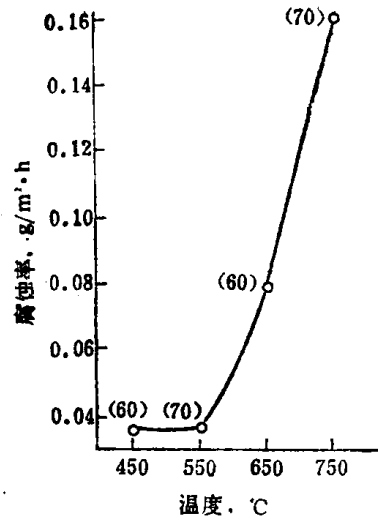


图 14 在不同温度的HF气中, 00Cr16Ni60Mo17W4合金的耐蚀性(括号中数字为HF的浓度)

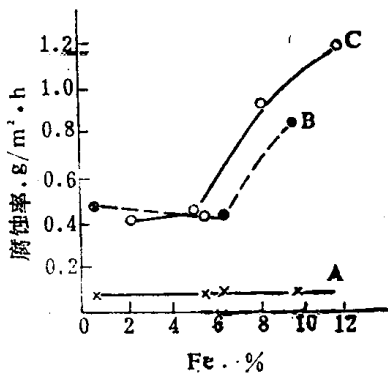


图 15 Fe含量对00Cr16Ni60Mo16W4合金耐蚀性的影响

A—550°C, HF, 变形合金;
B—600°C, HF, 变形合金;
C—660°C, HF, 铸造合金。

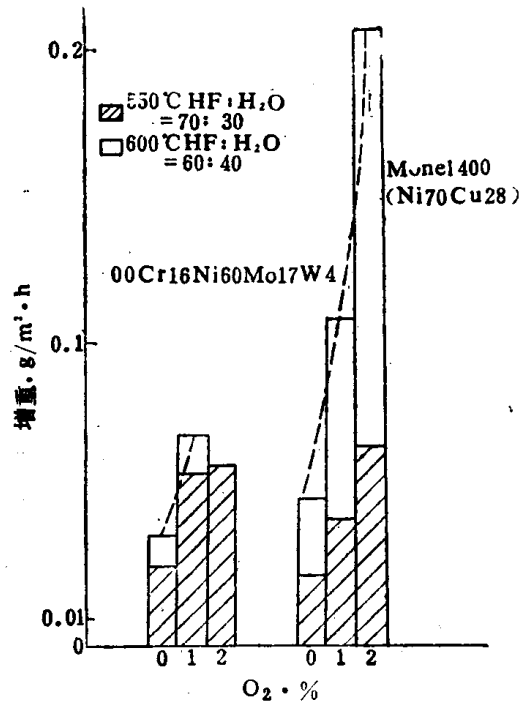


图 16 HF中的含氧量对00Cr16Ni60Mo17W4和Monel400合金耐蚀性的影响

HF酸材料的一个重要研究进展。研究表明, Cu的作用在于使合金表面形成了富Cu层,

从而改变了合金在HF酸中的电化学行为。但是，含微量Cu的00Cr16Ni60Mo17W4合金耐蚀性显著提高的同时，合金在应力作用下出现穿晶应力腐蚀断裂（图18）。因此，消除含微量Cu的00Cr16Ni60Mo17W4合金在40%沸腾HF酸中的应力腐蚀敏感性是扩大应用此合金所面临的重要课题。含Cu的00Cr16Ni60Mo17W4合金产生穿晶应力腐蚀与此合金的腐蚀电位在40% HF酸中位于应力腐蚀电位区内有关，且可用滑移-溶解-断裂机理加以圆满解释。

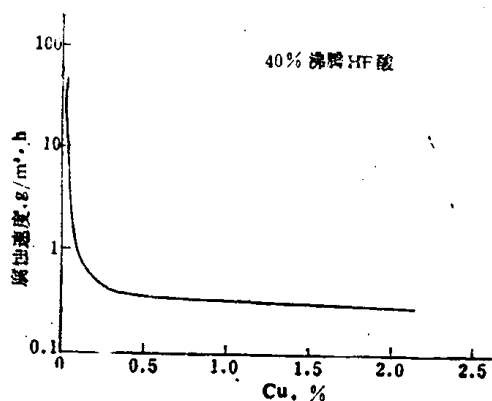


图 17 Cu对00Cr16Ni60Mo17W4合金耐40%HF酸（沸腾）性能的影响

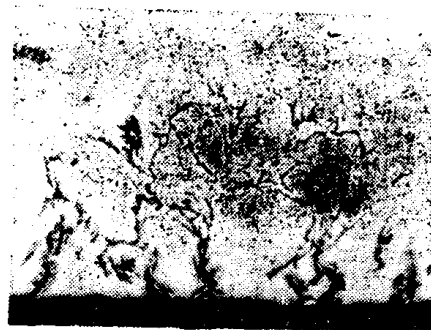
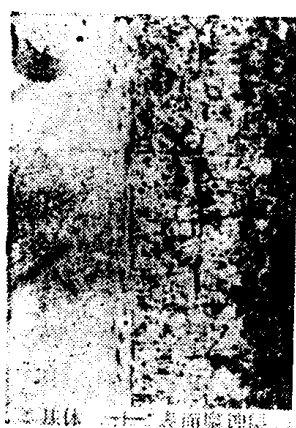


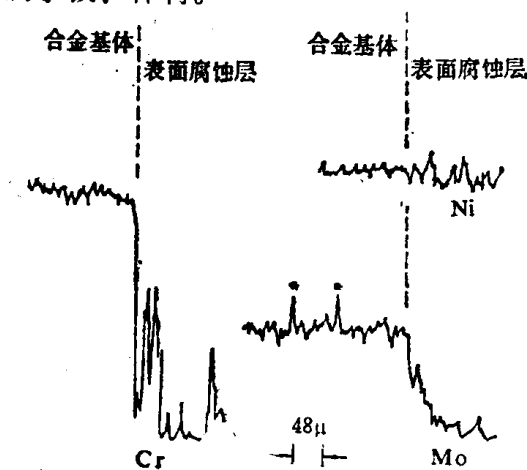
图 18 在40%HF酸（沸腾）中，00Cr16Ni60Mo17W4Cu合金的应力腐蚀裂纹[10]

3. 低Cr耐氟化物熔盐腐蚀的0Cr7Ni78Mo12Ti合金

此合金是Hastelloy N(0Cr7Ni75Mo16)合金的改进型。Hastelloy N是为耐氟化物熔盐腐蚀，综合Ni-Cr(Inconel 600)和Ni-Mo(Hastelloy B)二合金的特点而发展起来的[7]。Hastelloy N的改进型0Cr7Ni78Mo12Ti合金，除耐氟化物的熔盐腐蚀外，还具有抗辐照性能优良的特点。研究表明，在高温氟化物熔盐中，合金中Mo的作用在于抑制合金中Cr和Mo本身沿晶粒边界的脱落（迁移）速度。而合金中Cr的作用在于提高合金的高温抗氧化能力。国内的研究表明，0Cr7Ni75Mo12Ti合金在650°C氟盐中还会受到腐蚀，其产生原因仍然是合金中Cr、Mo元素的脱溶（选择性溶解），最后使合金形成不耐蚀的纯镍层而导致合金的破坏，部分结果见图19[11]。国内还研究了0Cr7Ni75Mo12Ti合金的冶炼，冷、热加工和热处理工艺并研制了板、棒材。



(a)



(b)

图 19 在650°C氟盐(KF-NaF-LiF系)中，0Cr7Ni75Mo12Ti合金腐蚀试验后的金相组织(a)和Ni、Cr、Mo浓度的分布(b)

四、Ni-Cr-Mo-Cu 合金

研究表明,Cu对 Ni-Cr-Mo合金耐蚀性的良好作用不仅表现在氢氟酸、硫酸等介质中,而且表现在核化工生产的其它介质,如含 F^- 、 Cl^- 的一些酸性溶液中。

试验室试验和生产实践表明,在含 F^- 、 Cl^- 酸性蒸汽的冷凝条件下,18-8 Cr-Ni 不锈钢,Monel400 (Ni70Cu30) 合金,2Cr14Ni72Mo3Cu4Ti (O21合金) 等均遭到强裂腐蚀:18-8钢排气管107天左右便产生严重蚀坑(图20),Monel 合金排气管弯头仅85天,壁厚从3mm局部减薄到0.1~0.3mm,甚至穿透(图21);2Cr14Ni72Mo3Cu4Ti 合金铸造导料管仅使用90天,不仅点蚀严重,而且出现晶间腐蚀(图22)。为此,研究一种耐含 F^- 、 Cl^- 冷凝液腐蚀远较上述不锈钢和合金为好的材料显得非常必要。

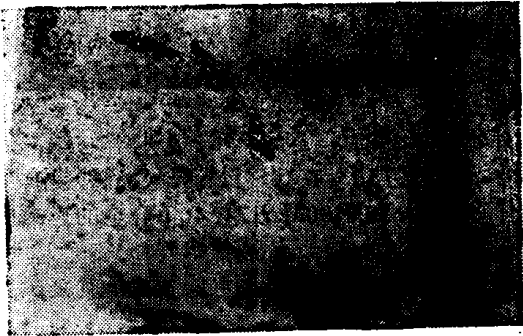


图 20 18-8钢排气管使用107天后的外表面

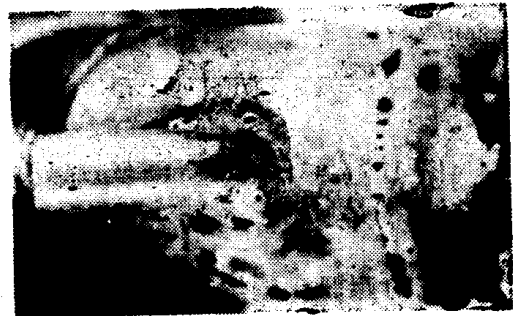


图 21 Monel 400合金排气管弯头使用85天后外观

研究Mo含量对00Cr15Ni75Ti合金耐蚀性影响的结果见图23。从图中可知,含Mo量超过2~3%后,再进一步提高Mo量到~18%,合金耐蚀性的提高并不显著。此时Mo含量提高近7倍,而合金的耐腐性仅增加1倍左右。同时导致物料中Mo量沾污显著提高,合金成本急剧增加。

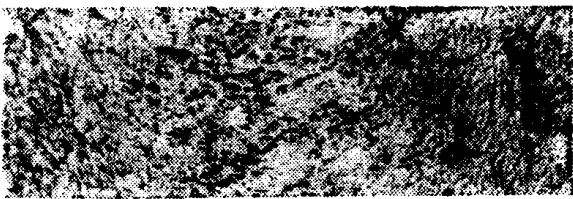


图 22 2Cr14Ni72Mo3Cu4Ti合金导料管使用90天后外观

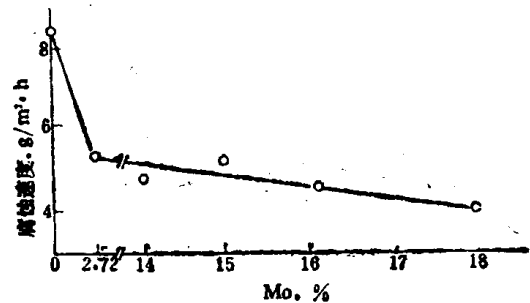


图 23 在含 F^- 、 Cl^- 溶液冷凝条件下,Mo对Cr15Ni75Ti合金腐蚀速度的影响

进一步研究Cr、Cu量的变化对NS-31合金耐蚀性影响的结果表明,少量Cu的加入可起到与高Mo量同样的作用。含Cu约2%可相当于加入约18%Mo的作用。但Cu量过高,腐蚀速度反而增加。在含Cu约2%的00Cr16Ni75Mo2Cu2Ti合金基础上,研究Cr含量的作用。结果指出,在所试验的条件下,有一耐蚀性最佳的Cr含量(即20~22%)。含Cr量超过或低于此量均导致合金腐蚀速度增加。所发展的00Cr22Ni70Mo2Cu2Ti新合金,其耐

蚀性较NS-31合金提高3倍左右。因而基本上可满足在含 F^- 、 Cl^- 溶液冷凝条件下，对所生产的物料纯度和设备寿命的要求。

五、铁镍基耐蚀合金6Cr16Ni37Si2 和00Cr26Ni35MoCuTi

早期研制了6Cr16Ni37Si2铸造合金用于锻烧三碳酸铀酰胺用回转炉。60年代中期研制了00Cr26Ni35MoCuTi合金，解决含 F^- 、 Cl^- 的酸性溶液和 H_2SO_4 等介质的腐蚀问题。

锻烧三碳酸铀酰胺的主体设备，既要求抗高温氧化(在炉外)，又要求耐约850°C的 N 、 NH_3 、 SO_2 、 CO 等气体的腐蚀和物料的磨损(炉内)。国外一般采用AISI309、Inconel 600。研究表明，6Cr16Ni37Si2合金完全满足使用要求，且由于合金中C、Si量高，因而合金的铸造性能良好。在上述高温 N 、 NH_3 、 SO_2 、 CO 等复合气体中，腐蚀速度很低，属极耐蚀范围。采用6Cr16Ni37Si2合金回转炉，物料纯度和实际使用寿命表明，此合金可满足生产要求。

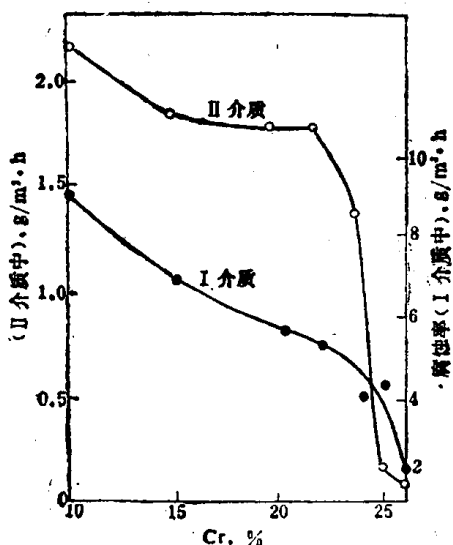


图 24 Cr对Ni-35%Cr-6%Mo-Cu4合金耐蚀性的影响

I介质：溶液中 Cl^- 8~14g/l, F^- 45~65g/l, F^{3+} 250~530g/l, 通入空气160ml/min, 沸腾温度, 试样置于冷凝条件下; II介质：溶液中 Cl^- 10~12g/l, F^- 0.3~1g/l, F^{3+} 18~20 mg/l, 80~90°, 试样置于液相中。

在含 F^- 、 Cl^- 的酸性水溶液中，研究Cr10~28%对Fe-35%Ni-Cr-Mo-Cu合金腐蚀行为的影响表明，当合金中Cr量>25%时，合金的腐蚀速度急剧下降(图24) [13]。这一“突变”的原因是由于仅仅当Cr>25%后，在所试验条件下，此合金才处于钝态。含Cr>25%的00Cr26Ni35MoCuTi合金，在所试验的两种介质中，其腐蚀速度不仅低于所有高、低牌号的不锈钢，而且也低于Mone400, NS-31, 2Cr14Ni72Mo3Cu4Ti, 以及含Cr~16%, Mo~18%的Ni-Cr-Mo合金。

在 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 (包括含 F^- 、 Cl^- 的 H_3PO_4)中，00Cr26Ni35MoCuTi合金也有良好耐蚀性。因此，它是既耐氧化性介质，又耐还原性介质，也耐氧化-还原混合介质的良好材料。此合金用作核燃料前处理厂中的浸出塔(H_2SO_4 150~200g/l, 温度80~90°C, 有粗矿浆磨损和高速气流冲刷)硫酸管、加热蒸汽管等。其使用寿命较一般含Mo不锈钢提高数十倍 [14]。由于此合金高的Ni、Cr、Mo含量，它耐氯化物应力腐蚀，点腐蚀，缝隙腐蚀的性能亦佳，是一种综合性能很好的耐蚀合金。

六、不 锈 钢

核化工过程中大量应用的是18-8型和含钼的18-12-Mo型不锈钢。国内核化工用不锈钢新材料的主要发展工作是超低碳不锈钢的生产、性能研究和应用，以及耐65~85%

HNO₃用00Cr25Ni20Nb 不锈钢的研制。

1. 超低碳不锈钢的生产和性能研究及应用

人们早已了解不锈钢中过量碳是导致敏化态晶间腐蚀的主要原因。解释此种现象的“铬贫化”理论已为大量试验所证实并广泛为人们所接受。为使钢中含碳量极大降低，在工业化生产中长期难以实现。因而，含强烈碳化物形成元素Ti、Nb的不锈钢，如18-8-Ti，18-12-Mo2-Ti，18-13-Mo3-Ti一直获得广泛应用。但是，含钛不锈钢具有焊后易产生刀口腐蚀，钢中夹杂物（如TiN）高，纯净度低，抛光性能差，在氧化性介质中耐蚀性下降，钛的加入，还提高了钢的成本。

大量研究表明，将Cr-Ni奥氏体不锈钢中含碳量降到0.02~0.03%以下，在不含稳定化元素（Ti、Nb）情况下，焊后同样可不产生晶间腐蚀。国外50年代由于氧气炼钢的发展，使大量生产C≤0.03%的所谓超低碳不锈钢成为现实。60~70年代，由于二次精炼技术的出现，使超低碳不锈钢大量生产不仅轻而易举，而且质量显著提高（特别是钢中气体、夹杂含量降低），成本大幅度下降。国内，六十年代初，试制了00Cr18Ni10，00Cr18Ni13Mo2，00Cr18Ni14Mo3等几种超低碳不锈钢，研究了它们的生产工艺、性能和应用并出版了专著[15]。这些超低碳不锈钢制造了核燃料后处理厂的溶解器、分凝器、反应器、澄清槽等设备，获得了较满意的使用结果。目前国内也已采用AOD（氩-氧脱碳精炼），VOD（真空-氧脱碳精炼）等二次精炼工艺生产各种牌号的超低碳不锈钢。钢中含C量可达0.01~0.02%的水平，完全可以满足核化工焊接设备无晶间腐蚀敏感性的需要。同时，钢的内在质量好，钢中氧、氮含量可分别达到15~40ppm和120~180ppm。夹杂物含量较用氧气炼钢生产的一般电炉钢产品降低1.5~2.5级。耐腐蚀性能，切削加工性能，抛光性能等均优于含钛的同类型不锈钢。

2. 耐65~85% HNO₃的00Cr25Ni20Nb不锈钢

核化工后处理厂强、中放废液的蒸发浓缩处理设备，需要解决含Fe³⁺、Na⁺、SO₄²⁻的较高浓度（8N）和较高温度（95~105℃）HNO₃的腐蚀。在此条件下，常用的一般18-8

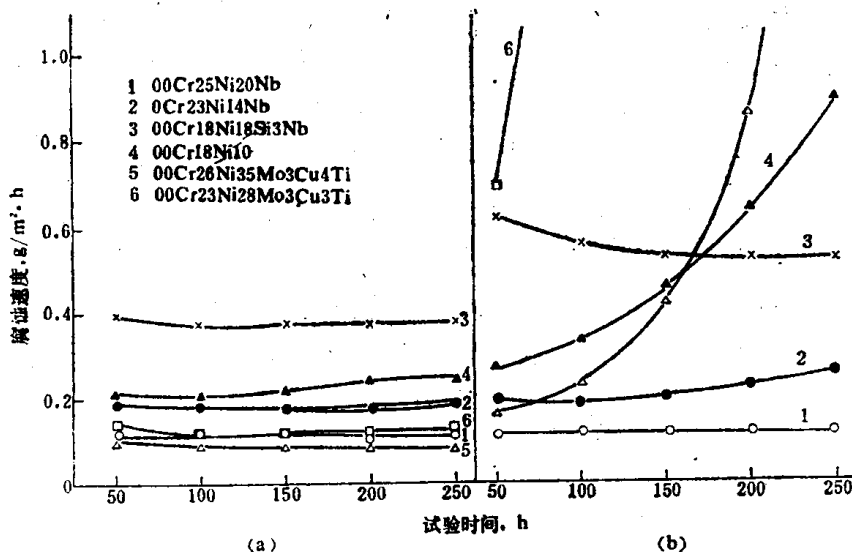


图 25 在8N HNO₃-0.42MFe³⁺-0.83M SO₄²⁻-1.3MNa⁺溶液中，116℃，试验用不锈钢和合金的腐蚀动力学曲线
(a) 同熔试样； (b) 敏化试样。

不锈钢由于较高的腐蚀速度和相当严重的晶间腐蚀倾向而不能满足使用要求。

研究了一些不锈钢和铁-镍耐蚀合金在强、中放废液蒸发条件下的腐蚀行为。试验室结果指出，00Cr25Ni20Nb不锈钢，无论是固溶态还是敏化态均具有最低的腐蚀速度（图25）。同时，后处理厂实际挂片结果也与此相对应（图26）。研究表明，当Cr25Ni20Nb钢中含C量大于0.03%时，此钢的固溶态与敏化态腐蚀速度均较高；含C量小于0.03%时，若不含稳定化元素Nb或含Nb量小于0.2%，则敏化态腐蚀速度较高， $V_s/V_m \approx 1.5$ (V_s ——固溶态腐蚀速度； V_m ——敏化态腐蚀速度)；含Nb的00Cr25Ni20Nb不锈钢，由于低熔点铌化合物的形成，随Nb量增加，此钢的焊接热裂倾向增加。为此，根据上述试验结果所发展的00Cr25Ni20Nb钢，含C量要求 $\leq 0.02\%$ ，含Nb量要求控制在0.2~0.35%。

00Cr25Ni20Nb不锈钢在硝酸中可用于浓度 $\leq 85\%$ ，温度低于沸腾温度的条件下，其等腐蚀图见图27。可以看出，在18-8型Cr-Ni镍铬不锈钢耐蚀性不适的浓度范围内（65~85% HNO₃），选用00Cr25Ni20Nb最为适宜。

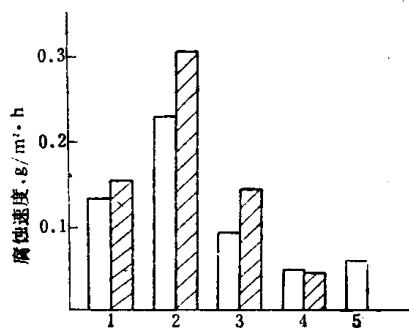


图 26 在中放废液蒸发浓缩设备中，挂片试验结果
□——固溶态；▨——敏化态。1——00Cr18Ni10(304L)；
2——00Cr18Ni13Mo2(316L)；3——0Cr23Ni14Nb(309
SCb)；4——00Cr25Ni20Nb；5——00Cr25Ni20Nb焊接试样。

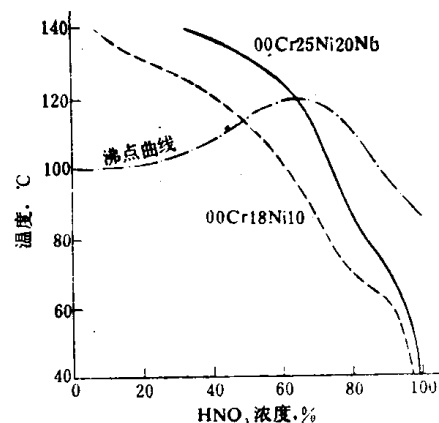


图 27 00Cr25Ni20Nb在硝酸中的等腐蚀图(腐蚀率 ≤ 0.1 mm/年)

参 考 文 献

- [1] 钢铁研究总院，耐高温氟腐蚀用金属材料的试验研究，待发表。
- [2] 董秀哲，新金属材料，第6期(1974)。
- [3] 董秀哲，赵先存，Ni-Cr系耐蚀合金研究，1981年。
- [4] 耐蚀钢和合金专辑，新金属材料，第3期(1973)。
- [5] D.L.Douglass, SAMPE 16th National Symposium, 1971.
- [6] 董秀哲，新金属材料，第6期(1974)。
- [7] 陆世英，新金属材料，No.1, P.7~23, 1976。
- [8] 董秀哲，新金属材料，No.6, P.19~25, 1974。
- [9] 董秀哲，新金属材料，No.6, P.35~39, 1974。
- [10] 康喜范、张廷凯、郁龙东、陆世英，金属腐蚀与防护学报，第4期(1982)。
- [11] 冈一民，高钼镍基合金在熔盐中脱溶腐蚀的研究，1978年。
- [12] 陆世英，新金属材料，No.1, P.7~23, 1976。
- [13] 陆世英，不锈钢，第1期(1979)。
- [14] 肖顺友，1Cr18Ni12Mo2Ti及NS-71合金钢在酸浸过程中的应用，本文集。
周碧华，空气搅拌浸出塔零部件结构材料的改进，本文集。
- [15] 超低碳不锈钢专辑，钢铁，增刊(1976)。
- [16] 陆世英，新金属材料，第3期，P.45~72(1973)。

NS-31合金在四氟化铀生产工艺介质 中耐蚀性的研究

陆世英 康喜范·

一、引言

四氟化铀(UF_4)亦称绿盐,它是生产六氟化铀(UF_6)和金属铀的基本原料。 UF_4 可以采用湿法和干法两种工艺途径进行生产,其工艺介质是湿态或高温卤族元素及其氢化物,或者两者同时存在。卤族元素及其氢化物具有强烈的腐蚀性,尤其在湿态条件下更为严重。腐蚀产物污染物料使之得不到核纯 UF_4 产品,因此 UF_4 生产过程中的某些设备材料的耐蚀性是关系到能否满足使用寿命要求和影响产品纯度的关键问题之一。通常,在这种环境中均选用适宜的镍基合金^[1,2,3]作为结构材料,本文概要论述NS-31镍基合金在湿法和干法生产 UF_4 工艺介质中的耐蚀性,为了比较也列入了Inconel 600合金的数据,同时讨论了Mo的作用。

二、试验材料和试样

试验用合金为非真空感应炉冶炼的。腐蚀试样经 $1100^\circ C \times 30$ 分钟水冷固溶处理。试样表面光洁度为 $\nabla 7$ 。

三、试验条件和试验方法

1. 湿法 UF_4 干燥

湿法 UF_4 干燥工艺条件下的腐蚀试验系在试验室半工业生产 UF_4 的环境下进行。试验设备为一普通烘箱。试片插入装在蒙乃尔合金料盘内的含水 UF_4 ($UF_4 \cdot nH_2O$)物料中。物料中含水为15~20%,含Cl为3~6 g/l,含F为0.5~1.2g/l,此外还含有少量氧化性盐。干燥温度为 $200 \sim 250^\circ C$ 。物料干燥后即转入煅烧工序,此时取出试片再次插入需干燥的含水 UF_4 的物料中,依次循环进行试验,累计计算试验时间。

2. UF_4 煅烧

煅烧条件下的腐蚀试验设备为静置式管状衬石墨的蒙乃尔合金炉筒,经干燥后脱去物理水和部分结晶水后还含有少量结晶水的 UF_4 置于此炉筒内的料盘中进行煅烧,煅烧温度为 $450 \sim 480^\circ C$ 。为防止物料氧化,在煅烧过程中不断向炉内通入氢气,显然炉内气氛为含少量 H_2O 、HF和HCl的混合气体。此试验是将被腐蚀试样置于炉内气氛中进行的。

3. 干法生产 UF_4 的工艺介质条件

干法生产 UF_4 是借助于HF气体在高温与 UO_2 反应得到 UF_4 产品,反应过程中生成一

·参加本工作的还有:孟繁茂、王祖塘、宁玉泉、李遇铸、郗宝瀛。