

核工程中的腐蚀

〔美〕沃伦·依·贝里著

原子能出版社

内 容 简 介

全书共分七章，除了叙述铀矿开采、精制和元件后处理工程中的腐蚀问题外，有五章分别叙述水冷堆、流体燃料堆、气冷堆、熔盐堆及有机堆中的腐蚀问题。

各章除列举了试验及实际工程运行中的腐蚀数据外，并作了某些理论上的分析，可供从事核工程设计、研究及运行工作的同志参考。

Corrosion in Nuclear Applications

Warren E. Berry

John Wiley & Sons, Inc., 1971.



核工程中的腐蚀

〔美〕沃伦·依·贝里著

丛 一 译

原子能出版社出版

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售



开本 850×1168¹/₃₂ · 印张 17⁶/₃₂ 字数 459 千字

1977年2月北京第一版·1977年2月北京第一次印刷

印数 001—3500 · 定价：2.10 元

统一书号 15175·073

目 录

第一章 铀的采矿、精制和分离过程中的腐蚀.....	1
采矿中的腐蚀.....	1
精制中的腐蚀.....	2
UF ₄ 生产过程中的腐蚀.....	5
金属铀生产过程中的腐蚀.....	9
分离过程中的腐蚀.....	9
第二章 燃料后处理、废物处理以及贮存中的腐蚀.....	25
引言.....	25
水法回收.....	26
干法后处理.....	48
均匀反应堆燃料处理.....	68
废物贮存和处理.....	69
第三章 水和蒸汽冷却的反应堆中的腐蚀.....	95
反应堆描述.....	95
燃料.....	96
包壳材料的腐蚀.....	113
结构材料的腐蚀.....	171
控制棒材料的腐蚀.....	202
第四章 液态金属的腐蚀.....	249
概述.....	249
一般概念.....	249
钠和钠钾合金中的腐蚀.....	253
钾中的腐蚀.....	293
液态锂中的腐蚀.....	308
液态铯中的腐蚀.....	317
铷中的腐蚀.....	324
铅、铋和汞中的腐蚀.....	326

液态锡中的腐蚀.....	341
液态锌中的腐蚀.....	343
液态铝中的腐蚀.....	343
液态镉中的腐蚀.....	344
液态镓中的腐蚀.....	345
液态铟中的腐蚀.....	346
第五章 气冷反应堆中的腐蚀.....	376
空气中的氧化.....	376
二氧化碳中的腐蚀.....	392
氦气中的腐蚀.....	413
与氮冷却剂的反应.....	424
与氢的反应.....	431
第六章 有机物冷却或有机物慢化反应堆中的腐蚀.....	454
结构材料的腐蚀.....	455
包壳材料的腐蚀.....	460
燃料的腐蚀.....	472
控制棒材料的腐蚀.....	474
第七章 流体燃料反应堆中的腐蚀.....	480
熔盐.....	480
液态金属燃料.....	504
水溶液燃料.....	512

第一章 铀的采矿、精制和分离过程中的腐蚀

采矿中的腐蚀

铀的采矿、精制和分离过程中的很多腐蚀问题，与一般的采矿和生产工厂中存在的情况相类似，然而也有不同的地方。有一些操作，如分离过程，采用了独特的、在一般工厂中不常碰到的化学试剂和工艺，所以它的腐蚀问题也不一样。

首先需要简要地介绍一下铀生产中的常用步骤，以便说明介质和所选用的材料在这些介质中的腐蚀性能。

开采矿石主要是用钢制成的普通设备来完成。究竟是用碱浸取法还是用酸浸取法从矿石中提取铀，这要看矿石的性质而定。碱浸取法采用碳酸盐-重碳酸盐溶液，最后铀以三碳酸铀酰钠 $[Na_4UO_2(Co_3)_3]$ 的形式进入溶液。然后将氢氧化钠加到溶液中沉淀重铀酸钠 $(Na_2U_2O_7)$ 。重铀酸钠在精制操作中或者转化成氧化物，或者转化成硝酸铀酰。

酸浸取法是用硝酸处理矿石，生成硝酸铀酰 $[UO_2(NO_3)_2]$ 。然后用溶于煤油中的二乙醚或磷酸三丁酯从溶液中萃取硝酸铀酰，再于固定温度下高温分解 $UO_2(NO_3)_2$ 成 UO_3 。

进一步的精制操作包括用氢还原 UO_3 以生产 UO_2 。 UO_2 混合物被用作氧化物燃料，或以HF氟化生产 UF_4 。 UF_4 用镁还原生产金属铀，或进一步氟化成 UF_6 ，以供在气体扩散过程中分离 U^{235} 和 U^{238} 同位素之用。

精制中的腐蚀

碱浸取法

铀矿石碱浸取过程的详细情况在文献[1]中作了综述。碱浸取法的优点之一，是相对地无腐蚀性。反应物是碳酸盐、重碳酸盐、苛性碱和破碎的矿石。产品是重铀酸钠或重铀酸铵。操作温度不超过120°C。钢是此过程的主要结构材料。

碱浸取法尽管是在碱性条件下操作，但仍在钢制设备中观察到腐蚀。处理含长石、石英、方解石、亚氯酸盐和二硫化铁的加拿大矿石时，在约112°C连续充气操作下，在高压釜中刚好高出液面的地方观察到严重的点腐蚀^[2]。显然，起泡线富集了激起的浆液中的硫化物。保护性的碱溶液因与硫化物反应和因壁上有凝结沥水而被除掉。随后硫化物氧化成亚硫酸和硫酸，它们和产生差势充气电池的溅起泥浆一起在钢壁上引起点腐蚀。

在高压釜内壁起泡线部位装上一条316L型不锈钢带，它能十分有效地减少点腐蚀。而镍-铬-铁合金(15Cr-7Fe)则无效，它在起泡线处暴露一个月之后呈现的点腐蚀深度为50密耳^[2]。

碱浸取过程中，pH有临界值^[2]。当pH为9.5和低于此值时，在80°C下操作的设备上的点腐蚀是严重的。泥块处的氧浓差电池对腐蚀起主要作用。当大面积裸露的金属(阴极)紧靠着泥块(阳极)时，浓差电池的作用特别大。特别是当pH值低于9.5时，氯化物和硫酸盐能增加腐蚀速率。pH值大于9.7时，用碱浸取上述加拿大矿石不引起点腐蚀。

虽然对碱度在这些条件下抑制腐蚀的作用尚未充分了解，但一般认为与pH值大于9.5时生成不溶解的腐蚀膜有关。在此条件下，氧通过此膜的渗透较少，因而保护性较强^[2]。

酸浸取法

有关酸浸取铀矿石的详细情况，在文献[3]中作了评论。矿石

通常用硝酸浸取，生成硝酸铀酰 [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$]，然后用适当的有机溶剂从浸取液中把硝酸铀酰萃取出来。

浸取在 90—100°C 下进行。因此，矿石中如果没有大量的氯化物或氟化物存在的话，就能在奥氏体不锈钢(18Cr-8Ni)设备中处理浸取液。用不锈钢处理硝酸的应注意之点已为周知。敏化（由于在 480—815°C 之间加热使碳化铬在晶界沉淀出来）和 σ 相形成（在 760—800°C 长期加热之后形成 FeCr 化合物）对奥氏体不锈钢耐硝酸腐蚀起有害作用，因为它们促进晶间侵蚀。接近碳化物的地方缺铬，加上碳化物的阴极性，被引为此条件下晶间侵蚀的原因。

镍(347 型不锈钢)或钛(321 型不锈钢)是用于稳定奥氏体合金中过剩的碳并抑制敏化的。然而，这些合金必须在固溶处理后于 900°C 左右作稳定处理使生成碳化铌或碳化钛，以抑制后来在焊接时或在 480—815°C 之间使用时的敏化。但如果焊接的材料随后在 480—815°C 范围内使用，则即使是这些稳定化合金也常常在焊接沉淀物附近对敏化敏感。碳化铌(或碳化钛)在高于 1250°C 下溶解。因此，当焊接稳定化合金时，有一些碳化铌(或碳化钛)进入固溶体。假如受影响的区域在通过 900—1050°C 临界温度范围时快速冷却，碳化铌就不沉淀。然后再加热到 480—815°C 则碳化铬沉淀，合金敏化，并将在热硝酸中出现晶间侵蚀。

为了避免上述问题，常用“L”级即低碳级不锈钢。它含有少于 0.03% 的碳，比碳在奥氏体中的溶解度极限略高一点。因此，没有多余的碳与铬结合。

304 L 型不锈钢或更好的合金被用作矿石消解桶和有关管道、导管等的材料^[3]。最初的酸度约为 9N HNO_3 ，而最后的为 0.5—1.3N。温度在 93—102°C 之间。实验室做的腐蚀研究是将 300 克矿石溶解于 195 毫升 60% HNO_3 中，随后稀释至 600 毫升，在 80°C 下加热，加入 21 毫升浓 H_2SO_4 ，过滤，并洗涤至总体积为 705 毫升，经 140 小时的试验后得到下列的腐蚀速率数据^[4]：

材 料	腐蚀深度, 密耳/年
304 型不锈钢	0.73
316 型不锈钢	0.74
317 型不锈钢	0.85
347 型不锈钢	0.87

硝酸铀酰在 120—145°C 温度下于 304 L 型不锈钢设备中蒸发浓缩。309 型铌不锈钢有时被用作蒸发器的管子^[3]。

硫酸也用来浸取铀矿石。橡皮和塑料用来保护桶和管子使其不受硫酸的侵蚀，虽然诸如搅拌器组件的部件用某些金属制造。由 5—50 克/升游离 H₂SO₄、5—10 克/升高价铁和由于加进去氯酸钠试剂(为了控制电动势)而放出的氯化物组成的浸取浆液，可使 304 型不锈钢在几天之内就崩解^[5]。316 型不锈钢在此条件下是耐腐蚀的，这种合金中含的钼被认为是在保护合金不受硫酸浸取液腐蚀方面起主要作用的^[5]。

溶剂萃取

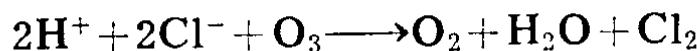
用溶剂萃取法从浸取液分离出硝酸铀酰的过程中，桶和管道用 304 L 型不锈钢制成，而泵通常是用 20 型铸造合金制成^[3]。虽然离心部件，特别在进浆和萃余液部分的剥蚀是严重的，但大多数情况下这些材料是令人满意的。磷酸三丁酯和二乙醚实际上无腐蚀性。处理硝酸和酸性硝酸铀酰盐时，要求使用不锈钢材料。

脱 硝

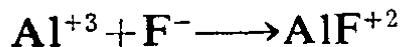
含有小量 H₂SO₄ 的浓缩硝酸铀酰在 510—620°C 下热解转化成 UO₃。脱硝罐由 304 L 型、347 型或 348 型不锈钢制成^[3]。罐中的搅拌器可以用 304 型不锈钢制造。经受最高温度的罐底的寿命最短，只能持续 6—18 个月^[3]。

将脱硝过程中产生的氧化氮和可能由矿石中氯化物而来的挥发性 HCl 形成的硝酸一道回收。当 HNO₃ 浓缩时，HCl 浓缩得很快，因此要在进蒸馏柱之前把 HCl 除去以防止不锈钢设备的腐

蚀。方法是用一股含有小量臭氧的空气流吹入桶内^[3]，经下述反应生成的氯被转移到吹入的空气中而排出：



可能引起腐蚀的其他挥发性离子是氟化物。它在最初的硝酸硝解阶段就被除去，其办法是按一分氟化物加五分 Al_2O_3 的重量比加到浆液中，与氟化物结合成不挥发的形式^[3]：



UO_3 的还原

在氢还原 UO_3 过程中使用的材料，必须对氢、硝酸蒸汽和从硫酸盐还原来的硫化氢有低的侵蚀速率。温度可以达到 982°C 。在满足反应器要求的结构材料中，包括 309 型和 316 型不锈钢以及伊利姆 R 合金 (Illiium R)。搅拌器的轴用 316 型不锈钢、伊利姆 R 合金或哈斯特洛依 C 合金 (Hastelloy C) 制成^[3]。这些材料制成的反应器寿命超过 6 年^[3]。

UF_4 生产过程中的腐蚀

用 HF 氟化 UO_2 生成 UF_4 ，是作为生产金属铀或制备 UF_6 的中间步骤。放出的气体中有水和过剩的 HF，它们被冷凝下来——开始是氢氟酸溶液，然后是无水 HF。因此，结构材料必须能耐高温无水 HF、高温的 HF 和水以及低温 HF 溶液的腐蚀。

几种合金在氢氟酸溶液中的腐蚀性能如表 1.1 所示^[6]。值得注意的是蒙乃尔 400 合金 (Monel 400) 和银，它们在大多数浓度、温度和暴露条件下腐蚀速率都小，而碳钢和铅的性能却相反。

这些合金中的大多数在高温无水 HF 中的腐蚀性能概括于表 1.2^[7]。在 500 — 600°C 和 1 大气压的 HF 中，铜和镍基合金有相对低的腐蚀速率 (3—5 密耳/月)，而铝、镁、钢和不锈钢的腐蚀速率却相当高。

在 550 — 750°C 、1 大气压的等分子比 HF-水汽中，镍和蒙乃

表 1.1 实验室氢氟酸中的腐蚀试验①

50	80	除去空气，浸泡在封闭容器中，流速 4.2--73 味/分	0.0006
50	80	饱和空气，浸泡在封闭容器中，流速 4.2--73 味/分	0.039
60	室温	浸泡在开口容器中	0.0001
70	21	浸泡在封闭容器中	0.035
70	115	浸泡在封闭容器中	0.017
93	21	浸泡在封闭容器中	0.003
93	38	浸泡在封闭容器中，转速 1700 转/分	0.026 0.15
98	21	浸泡在封闭容器中	0.002
98	38	2/3 浸泡在机械留了一部分气的碳弹中	0.002
98	115	浸泡在封闭容器中	0.006
100	10	浸泡在封闭容器中，转速 1700 转/分	0.002
100	38	浸泡在封闭容器中，转速 1700 转/分	0.009
100	150	浸泡在封闭容器中	0.0009
			0.028 0.048 0.002 0.009 0.044 0.006 0.17 0.007 0.005 0.002 0.002 0.003 0.009 0.018 0.79 0.003
			0.004

① 从国际镍公司试验及私人通信得到的数据。

② 红铜。

表 1.2 金属在 1 大气压无水 HF 中的腐蚀

材 料	腐 蚀 速 率, 吋/月		
	温 度, °C		
	500	550	600
镍	0.003		0.003
蒙乃尔合金	0.004	0.004	0.006
铜	0.005		0.004
因科镍合金	0.005		0.005
铝(2S)	0.016		0.048
镁(道镁基G合金)	0.042		
1020 钢	0.051	0.048	0.025
304 型不锈钢			0.044
347 型不锈钢	0.6	1.5	0.58
309Cb 型不锈钢	0.019	0.14	0.55
310 型不锈钢	0.040	0.33	1.0
430 型不锈钢	0.005	0.030	0.038

表 1.3 镍和蒙乃尔合金在 1 大气压等分子比 HF-H₂O 气中的腐蚀

材 料	腐 蚀 速 率, 吋/月				
	温 度, °C				
	550	600	650	700	750
蒙乃尔合金	—	0.002	0.005	0.013	0.017
镍	0.0026	0.006	0.009	0.012	0.010

尔 400 合金的腐蚀速率列在表 1.3 中^[7]。将这些数据和表 1.2 中的数据进行比较，可以看出水气对腐蚀速率几乎没有影响。

在分批生产 UF₆ 的方法中，反应是在钢制箱中的蒙乃尔 400 合金制的浅盘上进行的，温度约为 480°C。阀门、零件和管子都用蒙乃尔合金制造。每一批生产完成之后必须拆卸的反应器进出口管子上的零件，要用哈斯特洛依 C 合金制造^[3]。所有的管线用蒸汽套包覆，以避免 HF-H₂O 凝结而遭致严重的腐蚀。

搅拌床流程中，反应器管子材料是伊利姆 R 合金或因科镍

600(Inconel 600)合金,搅拌器材料是伊利姆R合金或哈斯特洛依C合金。在UF₄反应器中,在伊利姆R合金上产生薄的粘附鳞片并具有满意的耐氢脆性能^[8]。这种反应器已安全运行六年以上。在连续使用下,搅拌器的寿命只有一年多一点^[3]。

从反应器出来的气体约含73%HF和27%H₂O。气体首先通过碳管过滤器、蒙乃尔合金丝和车屑,再进入银制冷凝器。凝结的液体和未凝结的气体在银衬里的分凝器中分离。最后得到的酸含70%HF,并保存在钢制桶中。离开分离器的气体是无水HF,它在一个铜镍合金(Cupronickel)和蒙乃尔400合金的壳-管式冷凝器中凝结。无水HF液体保存在钢制桶中。未凝结的气体转移到一个装有石灰浆的蒙乃尔400合金制的洗涤器中作最后处理。

UF₄产品装在钢制桶里。

金属铀生产过程中的腐蚀

用镁还原UF₄生产金属铀。反应在钢弹反应器[普通科-顿(Cor-Ten)钢制成]中进行,用反应的副产物氟化镁作为耐熔衬里。金属热还原UF₄的温度约1650°C。弹壳寿命约150次,到时因发生翘曲和收缩而更换^[3]。

分离过程中的腐蚀

为使U²³⁵与U²³⁸分离,就要使UF₄绿盐与氟反应生成UF₆。由于这两种同位素的六氟化物分子质量上的差异,可以将它们反复通过隔膜达到分离(气体扩散过程)。氟和六氟化铀都十分活泼,因而要求特殊的结构材料来处理它们。

氟的腐蚀

氟是最活泼的非金属元素(氧化剂)。除了四氟化碳(它是氟和碳反应生成的热力学稳定的末端产物)以外,氟和所有的有机物

都能发生反应^[9]。它也和大多数无机物，甚至在某些情况下和惰性气体反应。

每一个金属-氟体系从热力学上讲都是不稳定的，但是在常温下氟和大多数金属反应慢，这是由于形成了氟化物膜的缘故。在某些金属上形成的膜是粘附性强的和有延展性的；在另外一些金属上形成的膜是脆的、多孔的，海绵状或粉状的；还有一些金属上形成的膜，可以溶解或被气化。某些砷、钼、碲、钨和钒的氟化物，在接近或低于100°C时升华^[10]。锑、铌和钌的氟化物在150—319°C时升华。因此，含有这些元素的合金不耐氟的腐蚀。

结构材料在液态氟中的腐蚀性能示于表1.4^[11]。镍、铍、铜、铬、铁、铝和镁合金的氟化物在液态氟中的溶解度非常小^[12]。它们中的大部分在液态氟里具有低的腐蚀速率，如表1.4所列。在常温下，镍、蒙乃尔400合金、铜、铝、镁和钢这样一些普通的金属容器就能成功地处理氟。

一些金属和合金在高温氟中的腐蚀性能概括于表1.5^[7,13]。腐蚀速率与温度的关系示于图1.1^[14-16]。有关材料在氟中的更为广泛的腐蚀资料概括于文献[17]。这些资料反映出镍和蒙乃尔400合金是唯一在600°C时耐氟的普通结构材料。

即使蒙乃尔400合金常用于含水的氟，但镍仍广泛地用于处理高温氟。图1.2表明氟对镍的腐蚀速率与暴露时间之间的关系^[14]。从图中明显看出，镍腐蚀的初始速率非常高，由于氟化物保护膜在继续暴露下变厚，使得腐蚀速率迅速降低下来。在300—400°C的较低温度下，反应速率是对数关系，而在500—600°C的较高温度下却是抛物线型^[18]，这说明反应是扩散控制的。将试样预先氟化以生成13000Å至560000Å不同厚度的膜，然后又继续在600—800°C的氟中暴露时，腐蚀速率随最初膜厚度的增加而降低^[19]。

氟的压力对它同镍在593—816°C时的反应速率的影响示于图1.3^[19]。在593°C和704°C的反应速率与氟的压力成一次关系（正比于氟压）。在816°C时的反应速率与压力关系较小——氟压

力增加到原来的四倍, 反应速率仅仅增加到原来的两倍。

用镍 200 焊接金属焊接的镍 200 比用 61 填充金属焊接的镍

表 1.4 非应力金属在液态氯中(-190°C)的平均腐蚀速率

材 料	合 金	平均腐蚀速率, 密耳/年
铝	1100	0.6
铝	2017	1.3
铝	5052	1.7
铝	6061	0.6
铝	7079	0.7
不锈钢	304	0.2
不锈钢	316	0.3
不锈钢	347	0.4
不锈钢	420	0.3
高强度钢	PH15-7Mo	0.2
高强度钢	AM-350-C	0.4
高强度钢	AM-350-CX	0.3
高强度钢	AM-350-D	0.5
高强度钢	AM-350-DX	0.7
镍		0.2
蒙乃尔合金		0.5
铜镍合金	10%Ni	0.2
铜镍合金	30%Ni	0.6
钛	C120AV	1.2
钛	A110AT	1.1
镁	HK-31	0.8
镁	AZ-31	0.9
镁	HK-31 (以道镁-17合金为复面)	0.1
镁	AZ-31 (以道镁-17合金为复面)	0.6
埃文杜尔合金	1010	0.8
铜		0.4
黄铜	一般黄铜	0.5
黄铜	弹壳黄铜	0.2
黄铜	铸造黄铜	1.5
压制碳	C-13	1.6

表 1.5 不同商品金属和合金在 1 大气压氯中的腐蚀

材 料	腐 蚀 速 率, 吨/月						
	温 度, °C						
	200	250	300	350	400	450	500
镍	0.00001			0.00003	0.0007	0.0019	0.0051
蒙乃尔合金	0.00001			0.0001	0.0005	0.0015	0.002
因科镍合金				0.006	0.038	0.096	0.062
除氯铜				0.0025	0.16		0.12
铝 1100				0.006	无		0.013
镁				无	0.0006		0.018
430 型不锈钢	0.0007	无	0.255	0.078	0.078		
304 型不锈钢	0.0005					0.130	
304L 型不锈钢	0.0006					0.500	
347 型不锈钢		无	0.145	0.213	0.517	0.795	
303Cb 型不锈钢		无	0.075	0.462	0.665		
310 型不锈钢		无	0.031	0.354	0.561		
阿姆克铁		无	0.002	0.009	0.008	0.024	0.3
钢板(0.007%Si)		无	0.016	0.004	0.0002	0.012	0.30
SAE1020(0.22%Si)	0.038	0.48	0.66	0.147	0.54	1.52	7.4
SAE1030(微量Si)	0.002	0.008	0.009	无	0.015	0.54	19.8
SAE1030(0.18%Si)			0.75				
SAE1015(0.07%Si)			0.83				
乐器用钢丝(0.13%Si)			0.40				

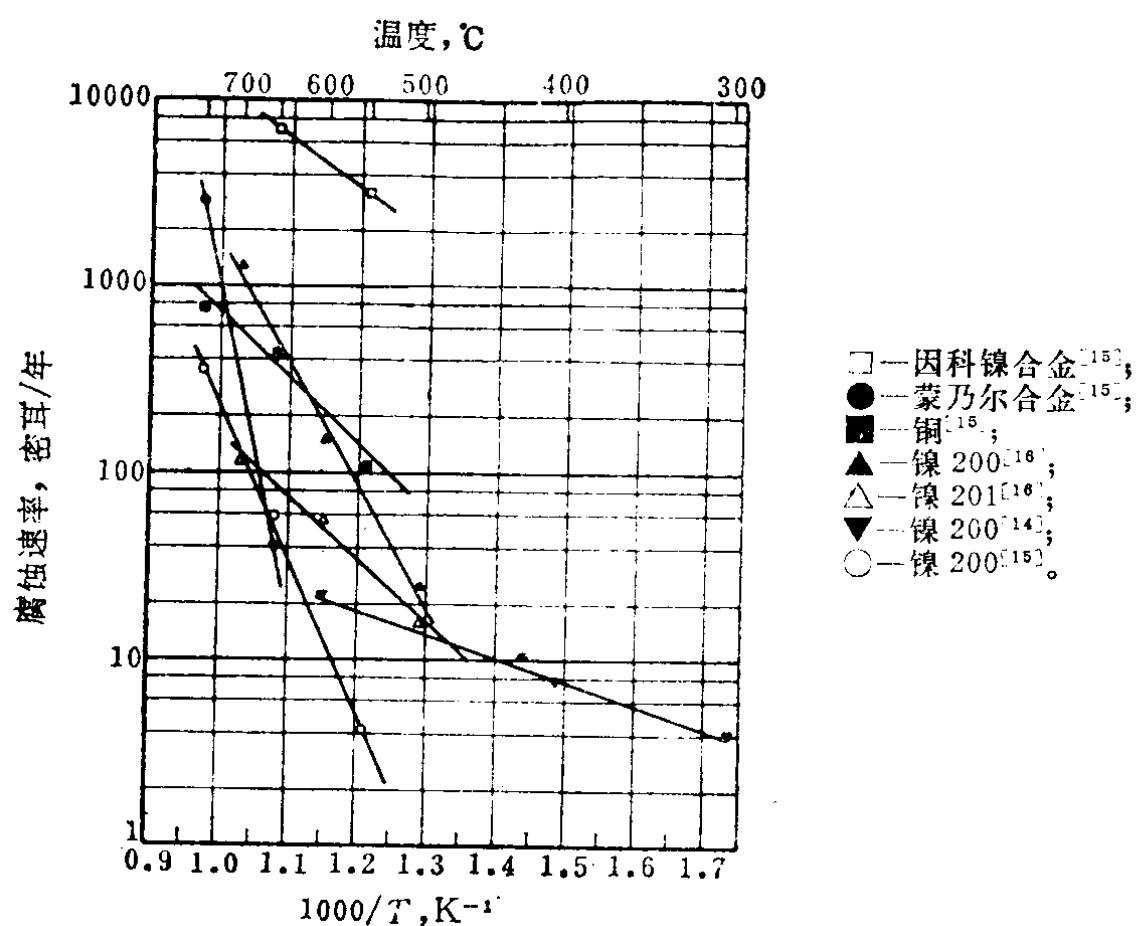


图 1.1 金属在气态氟中的腐蚀性能

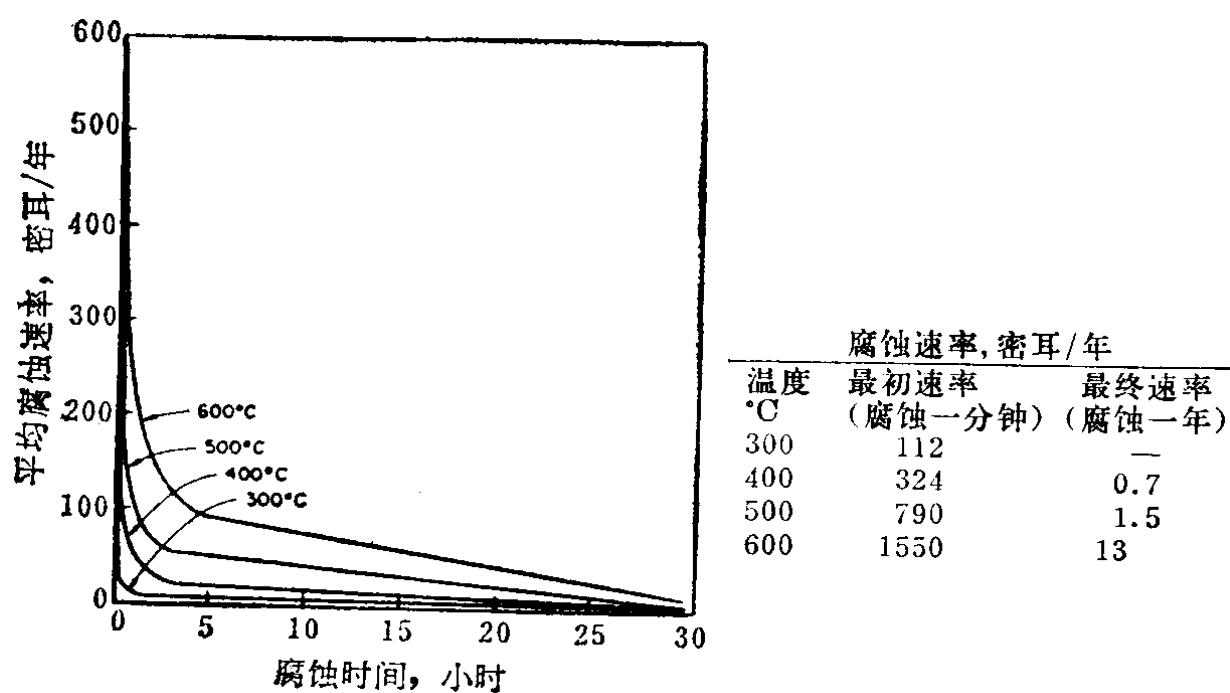


图 1.2 镍在氟中的腐蚀与温度和时间的关系