

# 含草酸的硝酸溶液对锆合金的腐蚀行为

刘金平, 叶国安, 何 辉\*, 申 震, 李高亮

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 本工作模拟草酸钚沉淀母液蒸发浓缩工艺的运行条件, 依据 GB/T 4334.3-2000 的实验要求, 开展了含草酸的硝酸溶液对锆合金板材和焊件的腐蚀行为研究。采用称重法获得了腐蚀速率数据, 采用扫描电镜观察金属表面的腐蚀形貌, 并测定了腐蚀溶液中金属离子的浓度。结果表明: 模拟实验条件下锆合金各腐蚀样品腐蚀速率均极低, 测得的锆合金板材的最大平均腐蚀速率为  $0.0010 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 焊件的最大平均腐蚀速率为  $0.0007 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 硝酸浓度和温度变化不增加锆的腐蚀速率, 腐蚀性能显著优于不锈钢。这些初步解释了法国后处理厂选择 Zr-702 为草酸钚沉淀母液蒸发浓缩设备材料的原因。

**关键词:** 乏燃料后处理; 锆合金; 草酸; 腐蚀

**中图分类号:** TG172.8    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0338-07

**doi:** 10.7538/hhx.2021.YX.2020097

## Corrosion Behavior of Zirconium Alloy in Nitric Acid Solution Containing Oxalic Acid

LIU Jin-ping, YE Guo-an, HE Hui\*, SHEN Zhen, LI Gao-liang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** In this work, the process operation conditions of metal materials used in the evaporation and concentration process of the mother liquor after plutonium oxalate precipitation was simulated, and the corrosion behavior of zirconium alloy plate and its welded samples in the mixed oxalic-nitric acid was studied according to the requirements of GB/T 4334.3-2000. The corrosion rates were obtained by weighing method, the corrosion morphology of metal surface was observed by scanning electron microscope, and the concentrations of metal ions in the corrosion solutions were determined. The results show that the corrosion rates acquired by simulating corrosion tests are relatively low. The maximum corrosion rates of zirconium alloy are  $0.0010 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  for plate and  $0.0007 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  for weld, which are independent on the temperature and nitric acid concentration, and less than the values for stainless steel. Based on these results, we can understand why Zr-702 was selected as the material of evaporation and concentration equipment for the mother liquor of plutonium oxalate precipitation in the French reprocessing plant.

**Key words:** spent fuel reprocessing; zirconium alloy; oxalic acid; corrosion

PUREX 流程中,通常采用硝酸铈草酸沉淀的方式将铈转化为固体。草酸铈沉淀过程产生的草酸铈沉淀母液,其组成和国内后处理厂的处理方式如文献 [1] 所述。与国内不蒸发浓缩的后处理方式不同,法国后处理厂对草酸铈沉淀母液进行了蒸发浓缩<sup>[2]</sup>,该技术具有废液体积小、返回主流程的液流中铈浓度高和 2BP 料液体积小等优点<sup>[3]</sup>。

锆合金广泛应用于核能及后处理行业<sup>[4]</sup>,法国核燃料后处理厂草酸铈沉淀母液蒸发浓缩设备所用材料为 Zr-702<sup>[5]</sup>。蒸发浓缩工艺和设备是草酸母液蒸发浓缩技术的核心,而设备加工的核心问题之一是设备材料的抗腐蚀性能<sup>[6-10]</sup>。特别是草酸铈沉淀母液中含有一定浓度的草酸,其对金属材料的腐蚀影响未知。本课题组已经开展了含草酸的硝酸溶液对 316L 不锈钢的腐蚀行为研究<sup>[1]</sup>,获得蒸发浓缩条件下 316L 不锈钢样品的平均腐蚀速率为  $0.0496 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,焊缝的平均腐蚀速率为  $0.0686 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。本工作为上述工作的延续,拟选取锆合金(Zr-3)为研究材料,分别制备基体板材和焊件样品,测定其在含

草酸的硝酸溶液中,不同工艺条件下的腐蚀速率,同时通过扫描电镜,观察金属表面的腐蚀形态,并测定腐蚀溶液中金属离子的浓度,为锆合金作为草酸铈沉淀母液蒸发设备材料的可行性提供技术依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

草酸基准物质、硝酸,均为分析纯,北京化学试剂研究所;锆合金板材(Zr-3),西北有色金属研究院。

HH-6S 恒温油浴锅,常州荣华仪器制造有限公司;CP114 电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司,精度  $0.1 \text{ mg}$ ;FEI Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜,美国 Thermo Fisher 公司;Milli-Q 超纯水处理系统,美国 Millipore 公司。

### 1.2 腐蚀实验样品制备

选用锆合金热轧板材,成分列入表 1。由表 1 可知:选用的锆合金成分除了 Fe 和 Cr 超标外,其他成分总体与 Zr-3 标准样品接近。将板材按如下步骤制备成标准腐蚀样品。

表 1 锆合金化学成分

Table 1 Chemical composition of zirconium alloy

样品	$w/\%$							
	Cr	Fe	Hf	C	N	O	H	Zr
锆合金	0.1	0.24	$<0.1$	0.008	0.0017	0.13	0.0012	基体
Zr-3 标准样品	$\leq 0.2$		$\leq 4.5$	0.05	0.025	0.16	0.005	$\geq 99.2$

(1) 板材准备:锆合金板三块,线切割取样,规格  $300 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

(2) 板材焊接:锆合金沿轧制方向焊接,焊接位置开  $45^\circ$ 、 $2 \text{ mm}$  坡口,选用锆合金焊丝,手工氩弧焊接。

(3) 线切割取样:根据 GB/T 4334.3-2000<sup>[1]</sup> 对取样的规定,采用线切割对锆合金板材及焊接样品分别取样,样品规格  $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。

(4) 样品磨制:采用磨床及水磨砂纸将样品双面减薄磨光,样品厚度  $3.5 \text{ mm}$ ,表面粗糙度 Ra 优于  $0.8 \mu\text{m}$ 。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 工艺条件** 根据草酸铈沉淀母液蒸发浓缩工艺条件,选择两种腐蚀酸液配方及两种实验温度,选用与文献[1]相同的腐蚀工艺条件。条

件 a:硝酸浓度  $2.5 \text{ mol/L}$ ,草酸浓度  $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ,腐蚀过程不补加草酸;条件 b:硝酸浓度  $8.0 \text{ mol/L}$ ,草酸浓度  $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ,每 20 h 补加草酸 50%(初始草酸固体质量的 50%,下同),由草酸在该条件下的破坏速率确定;条件 c:硝酸浓度  $8.0 \text{ mol/L}$ ,草酸浓度  $0.1 \text{ mol/L}$ ,温度微沸( $103^\circ\text{C}$ ),每 5 h 补加草酸 50%,由草酸在该条件下的破坏速率确定。按 GB/T 4334.3-2000<sup>[1]</sup> 的方法进行腐蚀实验,每周期 48 h,共 5 周期,腐蚀速率取 5 个周期的最大值或平均值。

### 1.3.2 表征手段

(1) 通过扫描电镜观察金属表面的腐蚀形态,通过能谱分析腐蚀前后的表面元素分布。

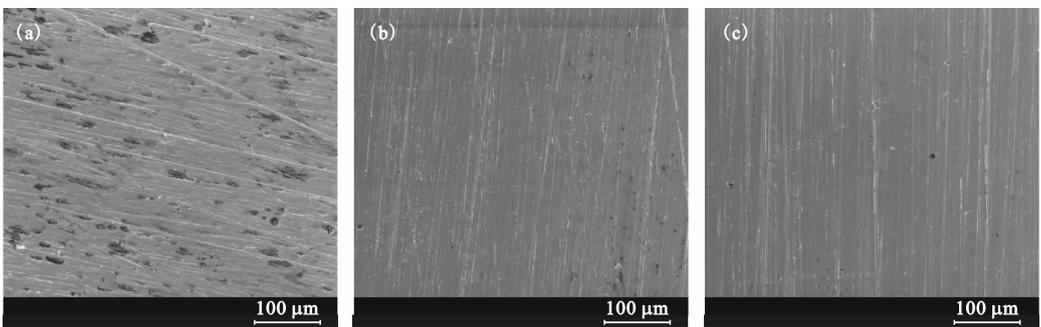
(2) 称量腐蚀前后金属试样的质量,获得质量损失数据,计算试样的腐蚀速率。

(3) 通过测定腐蚀溶液中金属离子的浓度, 评估元素腐蚀倾向。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锆合金板材及其焊件腐蚀速率

**2.1.1 样品在腐蚀工艺条件 a 下的实验结果** 对锆合金进行 a 工艺条件的腐蚀实验, 板材及其焊件各选用 3 个平行样品, 分别标记为 Zr-1、2、3 及 ZrH-1、2、3。由 5 个实验周期的腐蚀曲线(图 1、2)可见, 锆合金板材和焊件的平行样品间数据一致性较好。基体锆合金材料在 a 条件下腐蚀速率在零点附近无规律出现, 锆合金板材腐蚀速率为  $-0.00027 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 锆合金焊件腐蚀速率为  $-0.00018 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。结合原始数据可知, 实验过程采用精度  $0.1 \text{ mg}$  的电子天平进行称量, 而实际称量获得的质量变化基本在  $\pm 0.1 \text{ mg}$  范围波动, 最终锆合金焊件和板材的五个周期累积质量减重为  $0.1 \text{ mg}$ , 因此可以判定: 锆合金材料在 a 条件腐蚀实验中基本没有发生腐蚀。锆合金及其焊件在经历腐蚀实验后, 表面形貌依然光亮, 与打磨制备的新样品一致。锆合金板材及其焊件经历 a 条件腐蚀后的 SEM 照片示于图 3。由图 3 可知: SEM 观察也未发现腐蚀痕迹, 表明锆合金在 a 实验条件下, 具有优异的抗硝酸腐蚀能力。



(a)——新样品, (b)——板材, (c)——焊件

图 3 锆合金板材及其焊件经历 a 条件腐蚀后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphology of zirconium alloy plate and its welded sample after corrosion test condition a

**2.1.2 样品在腐蚀工艺条件 b 下的实验结果** 锆合金板材及焊件在腐蚀工艺条件 b 下的腐蚀速率示于图 4、5。由图 4、5 可知: 锆合金的腐蚀速率同样在零点附近波动, 结合腐蚀原始数据可知, 所有样品 5 个周期的最大累积减重仅为  $0.4 \text{ mg}$ , 最终计算得锆合金板材和焊件的平均腐蚀速率分别为  $0.0010 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $0.0007 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 据此

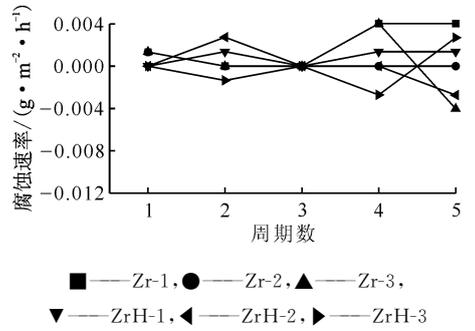


图 1 锆合金板材及焊件样品在腐蚀工艺条件 a 下的腐蚀速率

Fig. 1 Corrosion rates of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition a

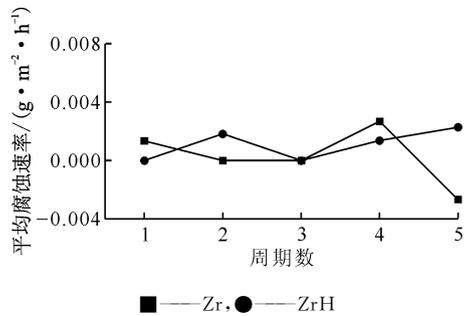


图 2 锆合金板材及焊件平行样品在腐蚀工艺条件 a 下的平均腐蚀速率

Fig. 2 Average corrosion rates of parallel samples of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition a

判断, 锆合金的腐蚀极为轻微, 年腐蚀厚度仅为  $0.001 \text{ mm}$ 。锆合金板材及其焊件进行 b 条件腐蚀后的形貌示于图 6。由图 6 可知: 硝酸浓度的增大并未影响锆合金的腐蚀形貌, 依然保持新样品的光洁状态。由 SEM 图片可知, 经历 5 个周期腐蚀后, 样品表面的打磨痕迹均没有丝毫变化, 显示了极强的抗腐蚀能力。

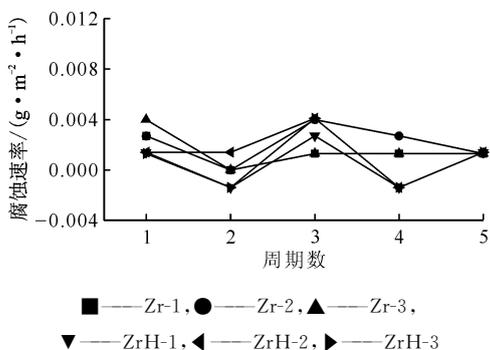


图4 锆合金板材及焊件样品在腐蚀工艺条件 b 下的腐蚀速率

Fig. 4 Corrosion rates of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition b

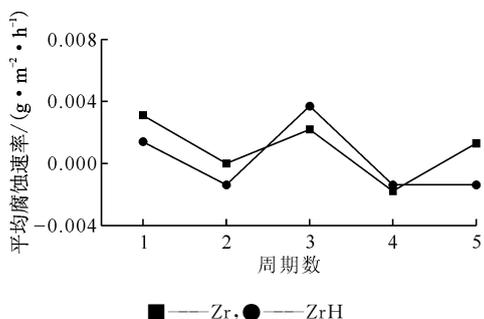
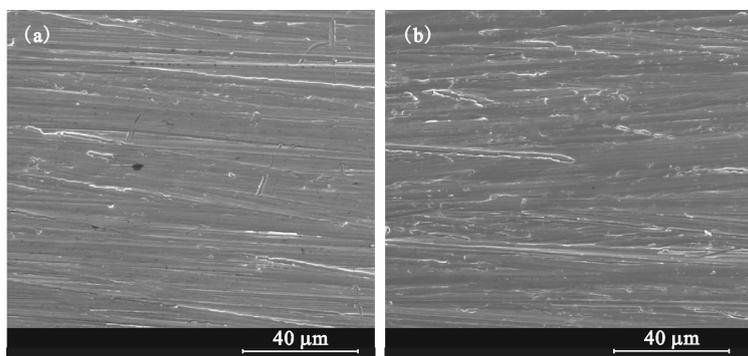


图5 锆合金板材及焊件平行样品在腐蚀工艺条件 b 下的平均腐蚀速率

Fig. 5 Average corrosion rates of parallel samples of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition b



(a)——板材, (b)——焊件过渡区域

图6 锆合金板材及其焊件经历 b 条件腐蚀后 SEM 照片

Fig. 6 SEM morphology of zirconium alloy plate and its welded sample after corrosion test condition b

2.1.3 样品在腐蚀工艺条件 c 下的实验结果 锆合金板材及焊件样品在腐蚀工艺条件 c 下的腐蚀速率和平均腐蚀速率示于图 7、8。由图 7、8 可知:锆合金在腐蚀工艺条件 c 下,仍然保持了优秀的耐腐蚀性能,腐蚀速率数据在零点附近波动,板材和焊件的平均腐蚀速率分别为 0.000 1 g/

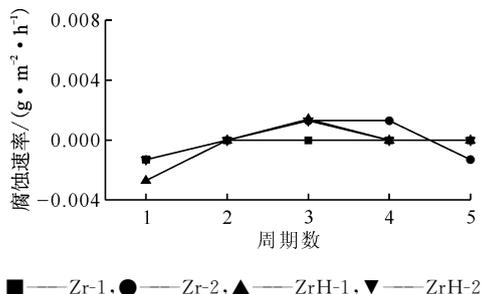


图7 锆合金板材及焊件样品在腐蚀工艺条件 c 下的腐蚀速率

Fig. 7 Corrosion rates of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition c

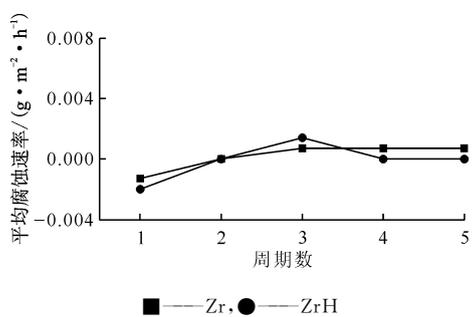


图8 锆合金板材及焊件平行样品在腐蚀工艺条件 c 下的平均腐蚀速率

Fig. 8 Average corrosion rates of parallel samples of zirconium alloy plates and welded samples under corrosion test condition c

(m<sup>2</sup>·h)和 0.000 1 g/(m<sup>2</sup>·h)。锆合金板材及其焊件经历 c 条件腐蚀后 SEM 照片示于图 9。由图 9 可知:锆合金在腐蚀条件 c 的各周期内,样品均保持了光亮形貌,表面磨痕清晰可见,SEM 高倍(1 000倍)观察也未发现腐蚀迹象,具有优异

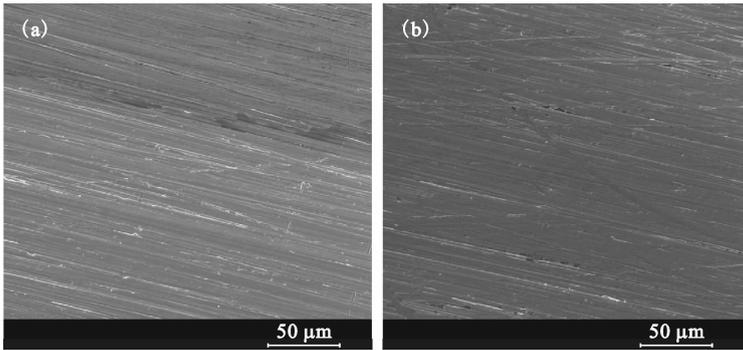
的耐腐蚀性能。

综合三种腐蚀条件的测试结果可知,锆合金板材和焊件在含有草酸的浓硝酸中的腐蚀速率极慢,不随硝酸浓度、腐蚀温度的提高而明显变化,展现了优异的耐腐蚀性能。

## 2.2 板材和焊件腐蚀速率结果对比

一般来说,腐蚀溶液随酸性增加、温度升高,其腐蚀性不断增强,因此本工作设计的 a、b、c 三种实验条件下的腐蚀液也逐步增强腐蚀能力。对

锆合金板材及焊件样品在三种腐蚀条件下的腐蚀速率进行比较,结果列入表 2、表 3。由表 2、3 可知:硝酸浓度由 2.5 mol/L 升高至 8.0 mol/L 时(a、b条件对比),以及当硝酸浓度固定为 8.0 mol/L、腐蚀温度由 90 °C 提高至 103 °C 时(b、c 条件对比),板材样品和焊件样品的平均腐蚀速率均无明显变化。由腐蚀速率变化并结合腐蚀后样品 SEM 形貌变化可知,锆合金在模拟草酸母液蒸发浓缩条件下,表现出优异的抗腐蚀性能。



(a)——板材,(b)——焊件过渡区域

图 9 锆合金板材及其焊件经历 c 条件腐蚀后 SEM 照片

Fig. 9 SEM morphology of zirconium alloy plate and its welded sample after corrosion test condition c

表 2 锆合金板材在不同腐蚀条件下的腐蚀变化

Table 2 Corrosion variation of zirconium alloy plate under different corrosion conditions

腐蚀条件	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )					平均腐蚀速率/ (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期	第五周期	
a	0.001 3	0.000 0	0.000 0	0.002 7	-0.002 7	0.000 3
b	0.003 1	0.000 0	0.002 2	-0.001 8	0.001 3	0.001 0
c	-0.001 3	0.000 0	0.000 7	0.000 7	-0.000 7	-0.000 1

表 3 锆合金焊件在不同腐蚀条件下的腐蚀变化

Table 3 Corrosion variation of zirconium alloy welded samples under different corrosion conditions

腐蚀条件	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )					平均腐蚀速率/ (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期	第五周期	
a	0.000 0	0.001 8	0.000 0	0.001 4	-0.002 3	0.000 2
b	0.001 4	-0.001 4	0.003 7	-0.001 4	0.001 4	0.000 7
c	-0.002 0	0.000 0	0.001 4	0.000 0	0.000 0	-0.000 1

## 2.3 腐蚀液成分分析

在含草酸的硝酸腐蚀液对样品的腐蚀过程中,锆合金中的金属元素以离子形式溶入腐蚀液中,表现为样品的失重,与此同时腐蚀液中的相应离子浓度会增加,因此对腐蚀后的溶液进行离子

浓度分析有助于理解样品的腐蚀机制。三种腐蚀条件,使用了两种成分的腐蚀溶液,即 a 成分:硝酸浓度 2.5 mol/L,草酸浓度 0.1 mol/L;b、c 成分:硝酸浓度 8.0 mol/L,草酸浓度 0.1 mol/L。对两种腐蚀溶液内相关离子本底浓度的分析结

果列入表4。对锆合金各周期腐蚀后溶液内Zr离子浓度的测试结果列入表5。由表5可知:溶液内Zr浓度极低,根据浓度计算的溶出元素合计质量不大于0.01 mg,这与腐蚀速率失重称量结果一致,即在各腐蚀条件下Zr合金基本没有

腐蚀发生。

综上,锆合金在模拟草酸母液蒸发浓缩条件下抗腐蚀性能优异,显著优于316L不锈钢(焊缝在模拟草酸母液蒸发浓缩条件下的腐蚀速率为 $0.0686\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )。

表4 腐蚀液本底离子浓度测定

Table 4 Determination of ion concentration in corrosion solution

腐蚀液	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
	Fe	Cr	Ni	Ti	Ta	Zr
a成分	0.87	0.16	0.09	<0.01	<0.01	<0.01
b,c成分	2.6	0.49	0.25	0.006	<0.005	<0.005

表5 锆合金各周期腐蚀后溶液中Zr离子浓度测试结果及分析

Table 5 Test results and analysis of Zr ion concentration in solution after periodic corrosion of zirconium alloy

腐蚀液编号	$\rho_{\text{det}}(\text{Zr})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{\text{tot,溶解}}(\text{Zr})/\text{mg}$	腐蚀液编号	$\rho_{\text{det}}(\text{Zr})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{\text{tot,溶解}}(\text{Zr})/\text{mg}$
Zr-a1	0.03	0.01	ZrH-a1	0.02	0.01
Zr-a2	0.01	0.00	ZrH-a2	0.01	0.00
Zr-a3	0.02	0.01	ZrH-a3	0.01	0.00
Zr-a4	0.01	0.00	ZrH-a4	<0.01	0.00
Zr-a5	0.01	0.00	ZrH-a5	0.01	0.00
Zr-b1	0.019	0.01	ZrH-b1	0.025	0.01
Zr-b2	0.014	0.01	ZrH-b2	0.013	0.01
Zr-b3	0.01	0.00	ZrH-b3	0.007	0.00
Zr-b4	0.01	0.00	ZrH-b4	<0.005	0.00
Zr-b5	<0.01	0.00	ZrH-b5	<0.01	0.00
Zr-c1	0.036	0.01	ZrH-c1	0.026	0.01
Zr-c2	<0.01	0.00	ZrH-c2	<0.01	0.00
Zr-c3	<0.01	0.00	ZrH-c3	<0.01	0.00
Zr-c4	<0.01	0.00	ZrH-c4	<0.01	0.00
Zr-c5	<0.01	0.00	ZrH-c5	<0.01	0.00

### 3 结论

模拟草酸钪沉淀母液蒸发浓缩工艺条件,按GB/T 4334.3-2000要求,开展了含草酸的硝酸溶液对锆合金板材和焊件的腐蚀速率研究,得到以下结论。

(1) 模拟实验条件下,锆合金各腐蚀样品腐蚀速率均较低,测得的锆合金板材的最大平均腐蚀速率约为 $0.0010\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,焊件的最大平均腐蚀速率约为 $0.0007\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,硝酸浓度和温度变化不增加锆的腐蚀速率。

(2) 扫描电镜和溶出液金属离子浓度分析结果表明,锆合金在模拟草酸母液蒸发浓缩条件下抗腐蚀性能优异,显著优于316L不锈钢(焊缝在模拟草酸母液蒸发浓缩条件下的腐蚀速率为 $0.0686\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ),初步解释了法国后处理厂草酸母液蒸发浓缩设备选用Zr-702材料的原因。

后续工作仍需结合草酸母液蒸发浓缩设备的加工需求、应力腐蚀和放射性(铀、钚)腐蚀等实验数据,评估锆合金作为草酸母液蒸发浓缩设备材料的可行性。

## 参考文献:

- [1] 郭建华,何辉,刘金平,等.含草酸的硝酸溶液对316L不锈钢的腐蚀行为[J].核化学与放射化学,2020,42(5):336-343.
- [2] Debreuille M F, Vinoche R, Bailly F, et al. Reprocessing in La Hague: industrial experience and perspectives[C]//Global 2003, New Orleans, LA. New Orleans: IAEA, 2003: 119-123.
- [3] 刘金平,何辉,叶国安.后处理厂硝酸回收及放射性液体最小化的蒸发浓缩技术[J].核化学与放射化学,2015,37(1):1-11.
- [4] Chiako K, Masaya Y, Kiyoshi K, et al. Effect of heat-transfer on corrosion of zirconium in a boiling nitric acid solution[J]. Corrosion Engineering, 2003(52): 53-67.
- [5] 胡彦涛,杨欣静,徐云起.后处理厂高放废液釜式蒸发器的设计及问题探讨[C]//2011年后处理专业委员会年会论文集.重庆:中核集团后处理工艺技术重点实验室,2011.
- [6] 马贞钦,骆枫,赵乾,等.放射性废液蒸发器耐腐蚀材料选择[J].科技创新导报,2019,16(2):109-112.
- [7] Chambrette P, Cogema C V. MAPu oxalic mother liquor evaporator experience feedback over 18 years active operating of a zirconium equipment[C]//Global 2005, Japan. Japan: IAEA, 2005: P/GL042.
- [8] Ueno F, Kato C, Motooka T. Intergranular corrosion mechanism of ultra-low carbon type 304 stainless steel in nuclear reprocessing plant[C]//Global 2007, Boise, Idaho. Boise: IAEA, 2007: 1389-1393.
- [9] Schneider J, Bretault P. Highly active liquid waste concentration using the denitration process in the French reprocessing plants[C]//Global 2009, Paris, France. Paris: IAEA, 2009: 244-249.
- [10] 胡彦涛,李锐柔,徐聪.小装置釜式蒸发器“连续蒸发-脱硝”工艺研究[C]//中国核学会核化工分会后处理专业委员会2013年学术交流会摘要文集.昆明:中国核学会核化工分会后处理专业委员会,2013:32.
- [11] 冶金工业部钢铁研究总院,机械工业部合肥通用机械研究所.GB/T 4334.3-2000 不锈钢65%硝酸腐蚀实验方法[S].北京:中国标准出版社,1985.