


IAEA-TECDOD-667

水冷堆冷却剂工艺(二)

水冷堆一次冷却剂系统腐蚀



原子能出版社

IAEA-TECDOC-667

水冷堆冷却剂工艺(二)

水冷堆一次冷却剂系统腐蚀

张孟琴 译

原子能出版社

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

本书阐述了水冷堆一次冷却剂系统的腐蚀问题,并简要给出了加拿大、德国、日本、前苏联、芬兰、印度和原捷克斯洛伐克等国家的水冷堆一回路材料腐蚀研究现状和运行经验。内容主要有压力容器钢的腐蚀疲劳,蒸汽发生器传热管的应力腐蚀开裂和介质因素影响,奥氏体不锈钢的腐蚀和辐照促进腐蚀开裂,燃料元件包壳的疖状腐蚀、表面预处理方法及事故工况下的腐蚀行为等。

本书可供水冷动力堆设计和运行专业人员,特别是核电站材料和水化学研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

水冷堆冷却剂工艺(二):水冷堆一次冷却剂系统腐蚀/国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)编;张孟琴. —北京:原子能出版社,1994. 7

书名原文;Coolant technology of water cooled reactor Volume 2: Corrosion in the Primary coolant systems of water cooled reactors

ISBN 7-5022-1353-8

I. 水… II. ①国… ②张… III. ①水冷堆-反应堆冷却剂-反应堆工艺②反应冷却剂-腐蚀-水冷堆 IV. TL343

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 04267 号



原子能出版社出版发行

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

原子能出版社印刷厂印刷 新华书店经销

开本:787×1092mm 1/32 印张:4.5 字数 100 千字

1994 年 7 月北京第 1 版 1994 年 7 月北京第 1 次印刷

印数:1—300

定价:8.00 元

译者的话

我国秦山核电站和大亚湾核电站已运行并网发电。秦山核电站二期工程也正在建设。一些省市由于缺乏能源正在计划建设核电站,核电将成为继火电和水电的支柱性能源。目前国内核电站和船用核动力装置多采用压水反应堆。高温水作为压水堆一、二回路中的冷却剂是侵蚀性介质,即使在核电站正常运行工况下,冷却剂系统材料也会发生腐蚀、冲蚀或腐蚀产物在热交换表面的沉积,从而导致主要部件,如燃料包壳、压力边界结构部件,特别是蒸汽发生器传热管的环境失效,乃至破损。严重的腐蚀失效将会导致非计划停堆,甚至酿成核事故;腐蚀还将增加核电厂的放射性水平。因此,腐蚀是与核电站所必须解决的重大经济和安全课题相关联的。IAEA 组织各国专家研究“水冷堆冷却剂工艺”(称为 WACOLIN 计划),并分成四卷发表了研究成果。译者将其中第二卷《水冷堆一次冷却剂系统腐蚀》译成中文,目的是想将这部分最新研究成果推荐给我国有关核电站和核动力装置的设计、运行、科研和管理专家。

译者在此谨向 IAEA 表示感谢。中国原子能科学研究院反应堆工程研究设计所领导对本书中文版出版给予支持,焦林和丁原对译文进行了认真校对,在此一并表示谢意。

译者 1994. 12

前 言

全世界 95% 以上的核电站中的反应堆都是水冷反应堆。在核电站中，一回路，二回路(PWR 和 PHWR)和一些辅助系统都应用水。当水在高温下与结构材料相接触时，水是一种侵蚀性的介质。这就意味着，在正常运行、启动、停堆和非正常运行时，核电站许多系统(燃料元件、蒸汽发生器等)的可靠性与水化学条件有关。对于现有的水冷反应堆，已经有了可靠的水化学规范，但是尚有改进的余地。水冷动力反应堆运行经验表明，即使在正常运行条件下，都能出现某些不希望有的问题：腐蚀、冲蚀或腐蚀产物在传热表面的沉积。

除了腐蚀对设备的机械性能和腐蚀产物沉积对传热有不良影响外，活化腐蚀产物的迁移或转移还会导致在堆芯外一回路的某些表面形成高放射性活化物的沉积，这是引起维修和维护期间放射性照射的主要原因。为此可能要对某些设备和一回路整体去污。要使最大平均允许剂量水平在讨论值以下和尽可能降低到 20 mSv/a，去污是特别重要的。

关于需要降低放射性水平问题，现已受到管理部门更多的关注，并正在为此努力作出改进，如：了解基本过程和发展在线监测技术。当前，弄清楚水化学问题是在改善运行性能方面的主要课题，特别是，在提高燃耗水平和较高冷却剂温度以及在 PWR 可能存在泡核沸腾等情况，更是如此。

本书文章是在由 IAEA 组织和实施的 1987 年—1991 年关于水冷动力堆的水化学控制和冷却剂与燃料元件和一回路结构材料相互作用的合作研究计划(WACOLIN)框架内所完

成的工作总结,上述研究计划是在1981年—1986年进行的与反应堆水化学相关的冷却剂-包壳相互作用研究计划(I-AEA-TECDOC-429)的继续。后来的会议使计划的题目改为水冷堆冷却剂工艺。

这项合作研究计划的成果以技术报告系列丛书(四卷)形式发表。

四卷的题目是:

第一卷:水冷堆一次冷却剂化学

第二卷:水冷堆一次冷却剂系统腐蚀

第三卷:水冷堆放射性物质运输机理

第四卷:水冷堆去污

这些发表的资料对于核电站水化学专家,工程专家,燃料元件设计者,该领域的研究和开发部门和这些机构的顾问是有意义的。

目 录

- 一次冷却剂系统腐蚀 D. H. Lister (1)
- 压力容器腐蚀 J. Kysela (22)
- VVER 堆芯外的奥氏体钢腐蚀
..... J. Kysela, K. Šplíchal, K. Jindřich (37)
- 辐照促进奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂
..... I. Aho-Mantila (51)
- 一次冷却剂 pH 值和锂浓度对蒸汽发生器管合金
600MA 抗一回路水应力腐蚀开裂性能的影响
..... R. Kilian, N. Wieling (73)
- 一回路热传输系统的材料特性
——PHWR 运行期间材料的完整性
..... K. S. Venkateswarlu, P. K. Mathur,
S. V. Narasimhan, G. Venkateswaran (89)
- PHWR 燃料元件包壳完整性 K. S. Venkateswarlu,
P. K. Mathur, S. V. Narasimhan, G. Venkateswaran (93)
- 评估辐照对反应堆用合金腐蚀的作用
..... K. Ishigure, K. Fukuya (100)
- 燃料元件包壳表面的状态对其
在运行和事故工况下的性能的影响
..... S. A. Antipov, V. V. Dranenko,
V. F. Kon'kov, I. B. Solokov, A. A. Khaikovskij (125)
- 某些参数对锆合金疖状腐蚀的影响 S. A. Antipov,
V. F. Kon'kov, A. V. Tokmakov, A. A. Khaikovskij (131)

一次冷却剂系统腐蚀

D. H. Lister

加拿大原子能有限公司埃尔克河
核子试验所系统化学和腐蚀部

摘要

本文强调反应堆一次冷却剂系统的三个范围的腐蚀问题,即:堆芯的锆合金腐蚀和氢化,蒸汽发生器中的一次侧应力腐蚀开裂,回路管道(钢)上均匀氧化膜的形成。本文简要叙述了上述各问题的一些最近的研究和结论。

引言

在 WACOLIN 项目* 的概述中介绍了水冷堆主要类型的反应堆的冷却剂系统和讨论了目前涉及到的工业腐蚀问题。

上述问题处于国际核团体内不断地评论之中。因此一般的水堆化学和腐蚀是定期会议的主题^[1-3],而专门的题目,诸如辐照促进应力腐蚀开裂(IASCC)^[4],或者燃料组件性能——包括冷却剂-包壳之间相互作用^[5],更是多次在各种会议和工作组内部讨论过。这里,在 WACOLIN 文件中的腐蚀部分,所考虑的是涉及堆芯内外腐蚀的题目范围。这篇引导性的文章指出水冷堆系统中腐蚀的几个重点和研究计划中目前正在探索的问题。

* WACOLIN 计划的评述在 IAEA 技术报告系列中公布。

锆合金腐蚀

对在确保反应堆设备服役和延长核电站寿命的功用方面日益增加的压力正在导致重新强调预测堆芯的材料行为^[6]。

在反应堆堆芯,锆合金用于燃料元件包壳和结构部件,处于温度、压力和抑制放射性的冷却剂化学的恶劣的条件。因此,预测合金在其运行介质中的性能是一个复杂的事情。应用许多模型描述锆合金在堆芯里的腐蚀就表明了该问题的复杂性。

锆合金在反应堆里的腐蚀的综合解释要考虑金属的微观结构、介质化学以及它们之间的屏障(也就是氧化膜)问题。因此,对于用 Zr-2 和 Zr-4 构成的元件包壳,其组成元素 Fe、Cr、Ni 在合金里形成沉淀相或金属间化合物相,对于决定腐蚀的电化学过程是重要的。这些金属间的化合物具有的结构如 $Zr(Cr,Fe)_2$ 或 $Zr_2(Ni,Fe)$,它们在合金中的分布影响抗疖状腐蚀的能力。当它们在反应堆中暴露时,中子辐照会改变金属间化合物的配置,使 Fe 从 $Zr(Cr,Fe)_2$ 中以及使 Fe 和 Ni 从 $Zr_2(Ni,Fe)$ 中溶解到合金基体里^[7]。因此,锆合金燃料元件包壳在中子辐照下增加了抗疖状腐蚀能力,这种增加的能力能够被退火消除掉。

上述微观结构造成的影响可在模拟燃料元件包壳腐蚀行为中得到解释。因此,锆合金燃料包壳的金属间化合物颗粒的分布取决于合金的热处理,并能够按这种颗粒的形核和长大的方式进行模拟^[8],这是比采用经验的“退火参数”更为详细的方法^[9]。通过把反映合金热处理微观结构模型与描述特定冶金条件的合金在堆芯氧化的腐蚀模型结合起来^[10],能够

预测包壳的氧化。

在这类模型中,环境的影响难以描述。因此,尽管我们预期 BWR 燃料包壳均匀氧化小于 PWR(因为 BWR 温度较低)的,但 BWR 冷却剂的氧化性质的作用能促进更大的氧化,特别是局部腐蚀或疖状腐蚀的形式。这里冷却剂的辐照分解显然是重要的,由于受到在包壳表面的沸腾过程影响,汽泡的形核和分离造成了氧化性组分局部浓集。冷却剂中的杂质对决定包壳行为也起主要作用。燃料元件包壳表面的积垢能导致包壳温度超高并促使燃料元件包壳破坏。BWR 中的铜在这方面特别恶劣,它不仅降低堆芯内带有厚的积垢的燃料元件包壳的传热性能,而且能促进疖状腐蚀^[11]。

在 PWR 堆芯,出于对辐照场的考虑,要使反应堆在较高碱性下运行,冷却剂中溶解锂对锆合金腐蚀的作用是假定的重要因子。高锂浓度增加锆合金的腐蚀已无异议,这就是许多业主在运行循环开始要保持锂的最大浓度为 3.5ppm 的主要原因,该最大浓度直到由于硼浓度降低而达到高温 pH 值为 7.4 时为止。即使现在,参考文献[9]叙述的模型还旨在区分两种 PWR 运行锂浓度的氧化行为,即高锂水化学(3.5ppm)条件下 Zr-4 燃料元件包壳的较大氧化行为和正常锂水化学(最大 2.2ppm)条件下 Zr-4 的氧化行为^[12]。

关于锂增加锆合金的腐蚀的机理的细节尚未确切了解。近来用反冲方法(快中子与硼反应),把锂原子注入到金属表面,假定锂对腐蚀有重要影响^[13],而结果未给出对增加腐蚀这一机理的解释。有关锂作用的传统概念是 Li 进入 ZrO_2 的固溶体里,并改变氧化膜中空位的浓度和分布。由于锆的腐蚀过程受氧穿过膜的扩散控制,则增加空位的数量会加强扩散

因而增加锆的腐蚀率。

然而,观察到的腐蚀率的变化,看来与氧化膜里的锂进入和空位浓度是相矛盾的,合金暴露在高浓度锂条件下会产生较疏松的氧化物并保留锂以酸性可溶性化合物形式存在于氧化物中^[14]。由此假定,在氧化物细孔内,浓集溶液中未离解的LiOH(超过0.1M)与金属-氧化物界面上形成的氧化物相互作用而产生表面基团—OLi。这种基团限制氧化物生长为高密度细晶体,因此,为阴离子提供了许多扩散通道,导致加速腐蚀。这种表面基团容易分解而增加氧化物的孔隙度,维持在氧化膜内浓集的锂溶液。用SEM和SIMS作的进一步的表面分析提供了这一机理的某些证据^[14]。

对锂的作用的这种解释可能是对的,即氧化物的空隙度在腐蚀机理中的重要性是明确的。事实上,具有厚氧化物膜的锆合金在堆芯加速腐蚀很可能是,在捕集在微孔内的冷却剂受辐照分解的作用下,由于涉及扩散屏障而产生了相对于整体冷却剂条件的局部侵蚀性介质^[15]。

通过对CANDU堆的压力管行为的研究也提供了对锆合金腐蚀机理的深入了解。初期的CANDU装置用Zr-2管,但由于合金内脆性氢化物沉淀的可能性并由此引起对破裂的敏感性,后来的装置改用Zr-2.5Nb。

对两种材料在堆内的行为,能够通过检查运行的反应堆的压力管数据加以对比。在Hanford N反应堆以及早期的CANDU堆,Zr-2压力管与堆芯一次冷却剂接触产生的氧化膜按接近立方动力学变化生长到膜厚约20 μm (大约经过7a后达到)。在膜转变期运行中,氧化膜生长速率增加并变得接近线性上升(图1)。

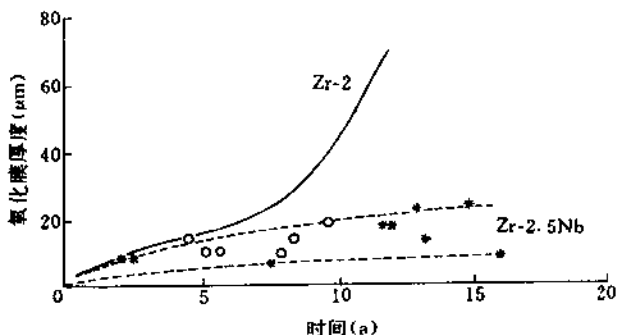


图1 在反应堆中锆合金压力管的氧化

Zr-2.5Nb 在堆内的腐蚀较 Zr-2 慢,从三个运行的 CANDU 堆压力管样品发现,Zr-2.5Nb 上氧化膜的厚度经暴露 16a 尚未超过 $25\mu\text{m}$;另外,没有证据表明出现快速腐蚀动力学的膜转变期,虽然我们还不能完全确定这种可能性,也许某种临界氧化膜厚度要待更长的暴露期才能达到(图 1)。

对于两种合金,吸氦反映腐蚀,对于 Zr-2 出现了吸氦转变,在这之后开始线性增加,而 Zr-2.5Nb 则连续保持在较低值。两种合金腐蚀的比率小于其氦进入的比率,表明 Zr-2.5Nb 的腐蚀生氦份额(或“百分数”)低于 Zr-2 的(图 2)。一根经过 15a 堆内暴露的 Zr-2.5Nb 压力管,测量到反常的高水平氦(见图 2),这被认为是由于非正常管外吸氦造成的,由于压力管与一种“环向气体” CO_2 接触, CO_2 中含有痕量 D_2O 和 D_2 。

对比在反应堆内暴露的材料,未辐照的 Zr-2.5Nb 腐蚀

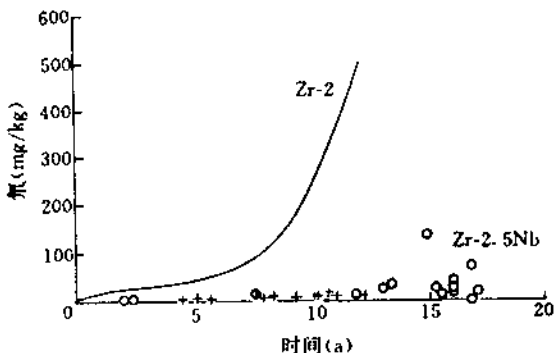


图 2 在反应堆中氢进入锆合金管的含量

快于 Zr-2 的。图 3 重复的氧化试验结果说明了辐照对 Zr-2.5Nb 腐蚀的作用。两套压力管材料(从库存的 Zr-2.5Nb 上切下)暴露在 300℃ 潮湿空气炉内 500d, 发现了包括后期线性动力学在内的转变行为。两套来自不同批量的压力管试样在堆外腐蚀率的差别, 可能反映了原始管在加工制造上的轻微不同。

从图 3 还看到从两种库存的真实压力管切下的试样的数据, 这二根压力管在从堆内取出和切下放在 300℃ 湿空气炉之前分别已在堆内暴露 2a 和 10a, 其辐照中子注量分别为 $1.3 \times 10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $6.8 \times 10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$, 数据表明辐照抑制了腐蚀率并使两根管子的腐蚀率无差别。

压力管材料的腐蚀和氢化行为明显地与氧化物特性和合金的显微结构有关, 例如, 对于 Zr-2 合金腐蚀动力学的转变, 认为其机理是, 当氧化膜达到了某一临界厚度和氧化物再结

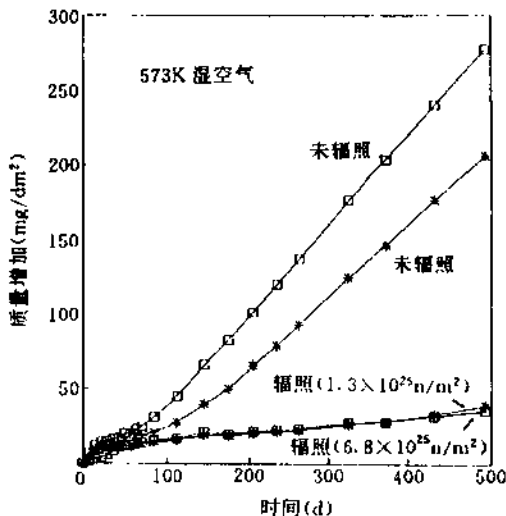


图 3 反应堆辐照对 Zr-2.5Nb 压力管腐蚀的影响

晶和晶粒长大时,氧化膜中的孔隙度增加^[16,17];而这样的孔隙度已扩展到金属-氧化物界面。在反应堆内,由于局部的辐照分解作用,氧化膜微孔内的化学条件较冷却剂整体介质可能更具有侵蚀性,这可能是造成厚的氧化物下面加速腐蚀的原因^[15]。

Zr-2.5Nb 可能有一种不透水的屏蔽层存在于金属-氧化物界面,这种能覆盖多孔氧化物的屏障看来甚至在高增重条件下也能继续存在。氧或电子或这两者穿过屏蔽层的输送过程则控制氧化反应,而屏蔽层厚度的改变造成氧化速率变化^[18]。

用中子辐照 Zr-2.5Nb, 可能改变其耐蚀性, 这与合金的微观结构有关。CANDU 堆压力管在 820°C—850°C 挤压, 冷加工量为 20%—30%, 随后在 400°C 蒸汽下经 24h 消除应力。在挤压温度下, 其显微结构为: β 相 80%, α 相 20%。挤压后空冷, β 相转变为 α 相, 同时在挤压中形成的拉长的 α 晶粒长大; β 相的晶界网因此逐渐在铌中富集。冷加工进一步加长了 α 晶粒, 并导致高位错密度, 它由于消除应力而降低。供货压力管的这种 α 相在铌中过饱和, 比“平衡相组成”对腐蚀更为敏感。在堆辐照过程中, α 晶粒内部形成小的沉淀物^[19]。这种堆内时效作用由于析出了富铌颗粒而降低了 α 相中的铌。这样产生的 α 晶粒接近于平衡的组成, 表现出显著的耐蚀性。由于上述作用是朝向亚稳定条件的平衡转变, 我们应能预料到当辐照条件去除后, 其堆内时效作用能够持续(见图 3)。

蒸汽发生器管的应力腐蚀开裂

PWR 蒸汽发生器堵管的主要原因是来源于一次侧的晶间应力腐蚀开裂(IGSCC)*, 也称一回路水应力腐蚀开裂(PWSCC)**。所有由于 PWSCC 而堵塞的管子都由合金 600 制造, 这种管材已用于全世界大多数蒸汽发生器。迄今, 在 CANDU 反应堆发生的仅仅是这类破坏(Bruce 电站是唯一用合金 600 作蒸汽发生器管的运行的 CANDU 堆)。

已知镍基合金, 例如合金 600, 在各种介质范围内均能发生 SCC。特别是苛性碱、氯化物和硫的化合物, 偶然混有杂质

* IGSCC — Intergranular Stress Corrosion Cracking
** PWSCC — Primary Water Stress Corrosion Cracking

如铅或碳酸盐对蒸汽发生器合金 600 管的二次侧有严重影响。在一次侧, SCC 能在高温纯水^[20]、在含氨水^[21]和含氧和硫酸盐介质的水中发生^[22], 尤其是氧和硫酸盐对合金 600 的 SCC 行为看来有协同作用。对 SCC 必要的冶金因素是高应力和某种敏感的微观结构, 如低温工厂退火($\leq 950^{\circ}\text{C}$)产生一种特别敏感的材料。工厂退火随后的热处理, 优选 700°C 约 10h, 就显著地改进了抗 SCC 性能^[23]。

甚至不敏感的合金 600, 在一次冷却剂中含有少量氧(例如在某些 CANDU 堆芯沸腾使氧指标上升)对于抗 SCC 性能也有不确定性。类似的不确定性合金 800 也存在, 尽管这种材料一般对抗 SCC 性能表现优良。

一个在苛刻的 CANDU 堆一次冷却剂条件下蒸汽发生器合金的合作试验计划已经实施^[24]。其目的是把用于 CANDU 堆上合金的对破裂的敏感性与其他优秀性能的合金做比较。

采用两种高应力试样: 反 U 弯(reverse U-bends, RUB)和恒拉伸速率试验(Constant Extension Rate Testing, CERT)试样。RUB 试样制备是先沿管轴线半剖切下, 随后将其反向弯曲成 U 型, 并用螺钉和螺母将其固定, 使之不会松弛回复。这种配制使管外侧壁变成 RUB 的 U 弯内表面。在 CERT 试验时, 从机加工管子上下来的试样一直作拉伸试验应变到断裂, 试验是在高压釜内的一种特定介质中进行的。在这种试验中, 应变速率是 $9.6 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。

试验材料如下:

合金 600 —— 由 CANDU 堆得到(高温退火), 随后在 $550-600^{\circ}\text{C}$ 热处理 5—8h;

- EPRI Lot 1A (与 CANDU 合金热处理类似, 即高温退火后在 600°C 热处理 10h^[25]);
- 模拟 CANDU 管子 (高温退火后在 610—630°C 热处理 5—8h);
- EPRI Lot 2, 已知对 IGSCC 敏感 (低温退火^[25])。

合金 800 —— Sandvik 管子, 类似于装在 CANDU 堆的管子 (工厂退火);

—— Mannesman 管子 (工厂退火)。

合金 690 —— 由 Sandvik 供货。

试验条件如下 (注意到与运行的反应堆冷却剂指标相比有较高的温度和较宽的溶解气体含量的条件, 被选择作为一组苛刻试验条件):

$$\text{pH}_{25^\circ\text{C}}(\text{Li}) = 10.4$$

$$\text{温度} = 360^\circ\text{C}$$

$$\text{溶解 } \text{O}_2 = 20\text{—}250 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{溶解 } \text{H}_2 = 13\text{—}40 \text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

表 1 列出了 CERT 结果。

表 1 说明, 仅合金 600 的敏感试样 (即 EPRI Lot 2) 在 CERT 试验中以晶间型破坏; 结果还指出敏感试样在高氢条件下的破断时间比低氢条件下短一些。

只有敏感材料的 RUB 试样 (EPRI Lot 2) 经暴露一年开裂了, 高氢浓度 ($40 \text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) 促进了 IGSCC, 所有其它 RUB 试样显示出类似的行为。在 CERT 试验中, 适当热处理的合金 600 以及 690 和合金 800 对 PWSCC 不敏感, 甚至在发生堆芯沸腾时最苛刻的化学条件下也不敏感。