

冷却剂加锌对核电结构材料腐蚀行为的影响

海正银, 辛长胜, 王 辉

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要: 选用与压水堆 (PWR) 核电站一回路冷却剂接触面积最大的结构材料 690 合金和 316LN 锻造不锈钢为研究对象, 在模拟 PWR 一回路水化学环境下, 采用静态高压釜浸泡方法和高温电化学方法研究冷却剂中加锌对这 2 种结构材料腐蚀行为的影响。研究发现, 冷却剂加锌能明显抑制材料的均匀腐蚀速率和腐蚀产物释放速率。高温水中, 以醋酸锌形式加锌, 锌离子浓度为 (10~50) ng/g 时, 能有效抑制腐蚀速率和腐蚀产物释放速率, 加锌 50 ng/g 以上, 加锌浓度对腐蚀速率和腐蚀产物释放速率的影响趋于稳定。

关键词: 加锌; 结构材料; 腐蚀; 高温电化学

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0683-05

PWR 核电站一回路结构材料的腐蚀失效行为, 直接影响到核电站关键设备的安全性和实际使用寿命, 是核电材料最主要的失效方式之一^[1,2]。探索抑制核电站一回路结构材料腐蚀行为的方法, 是目前核电领域研究的重点、热点和难点问题。其中, 向 PWR 一回路冷却剂中加锌, 形成锌水化学 (ZWC), 是最有效的抑制结构材料腐蚀失效的方法之一^[3,4]。

一般认为, 在 ZWC 条件下, 奥氏体不锈钢和镍基合金表面会形成更致密、更稳定的氧化膜, 从而能够更有效地保护材料^[5-8]。研究表明^[9-11], 不锈钢和镍基合金在高温水环境条件下形成的氧化膜主要成分为尖晶石型氧化物, 尖晶石型氧化物中有两种空位, 分别为八面体型空位和四面体型空位, Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子一般会占据四面体空位, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 离子一般占据八面体空位。向冷却剂中加 Zn 后, 因为 Zn 有最高的点阵择位能 (site preference energy, SPE)^[12], 于是 Zn 优先吸附在氧化膜外层的尖晶石氧化物如 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 等上, 由于 Zn^{2+} 与 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子半径相近^[13], 这样就能在晶格中占据四面体间隙或置换原四面体间隙中的 Fe、Ni、Co 等元素, 生成更稳定的 Zn 的氧化物, 同时减少氧化物中的缺陷数量, 抑制结构材料腐蚀^[14]。

本实验选用与核电站一回路冷却剂接触面积最大的结构材料 690 合金和 316LN 锻造不锈钢为研究对象, 研究加锌水化学对核电结构材料腐蚀行为的

影响, 以期为我国核电站采用 ZWC 技术提供基础数据和参考。

1 实 验

本研究所用 690 管材由某研究院提供, 锻造 316LN 不锈钢由二重集团提供, 其化学成分 (质量分数, %) 分别为: Fe 8.11, Cr 29.16, C 0.02, Mn 0.24, Ni 余量和 Ni 13.03, Cr 18.08, C 0.015, Mn 1.22, N 0.14, Fe 余量。图 1 为 2 种材料金相组织照片, 主要为奥氏体组织。针对加锌对均匀腐蚀的影响采用的主要研究方法是高温水静态浸泡实验, 实验前, 将 316LN 材料切割成名义尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的片状样品, 将 690 材料切割成名义尺寸为 $\Phi 17.5$ mm×1 mm×10 mm 的管状样品, 然后用 400#, 600#, 1000# 和 1200# 水砂纸依次打磨光亮, 测量样品尺寸, 用去离子水洗净, 干燥, 称重, 备用。

采用分析纯 LiOH、 H_3BO_3 、醋酸锌和去离子水配制的含 B 离子浓度 1200 $\mu\text{g/g}$ 、Li 离子浓度 2.3 $\mu\text{g/g}$ 和锌离子浓度为 0, 10, 50 和 100 ng/g 的实验溶液, 室温电导率 22~28 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。实验温度 300 ± 1 °C, 压力为饱和蒸汽压, 通入 N_2+H_2 的混合气体及热力除氧, 以保证高压釜溶解氧含量低于 10 ng/g, 取样时间为 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 和 3200 h, 每个实验条件取平行样品 5 个, 实验结果采用 5 个样品的平均值。

收稿日期: 2018-02-08

基金项目: 国家科技重大专项 (2011ZX06004-017)

作者简介: 海正银, 男, 1984 年生, 博士, 助理研究员, 中国原子能科学研究院堆工部, 北京 102413, 电话: 010-88581325, E-mail: haizhengyin@139.com

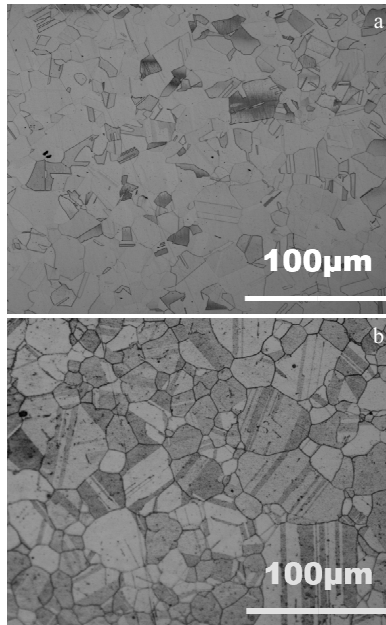


图 1 锻造 316LN 不锈钢和 690 合金的金相组织
Fig.1 Metallographic structure of 316LN SS (a) and 690 alloy (b)

腐蚀试验设备为高温高压釜，高温高压釜设计温度 350 °C，设计压力 20 MPa，装有安全阀、放气阀、压力表、温控系统等附件。高温电化学试验采用 ACM 电化学工作站及标准三电极体系，对电极为 Pt 片电极，参比电极采用压力平衡的外置式 Ag/AgCl 电极，实验材料作为工作电极。

2 结果及讨论

2.1 均匀腐蚀速率分析

不同加锌浓度条件下 316LN 与 690 合金均匀腐蚀速率及宏观形貌如图 2 所示。从图中可以明显看出，加锌能够有效抑制材料的均匀腐蚀速率，2 种结构材料的均匀腐蚀速率随着加锌浓度的增加而减小，尤其是在浸泡时间小于 1000 h 时，减小的幅度更大。在 4 种加锌浓度条件下，浸泡时间小于 1000 h 时，腐蚀速率急剧减小，而腐蚀时间大于 1000 h 后，腐蚀速率变化逐渐减小，在腐蚀时间超过 2000 h 以后，腐蚀速率基本不再变化。说明在该试验条件下，样品表面形成稳定氧化膜的时间大约为 2000 h。在该条件下进行均匀腐蚀试验，至少要达到 2000 h 以上，才能完整地观察到均匀腐蚀的过程。从样品宏观形貌可见，未进行试验的样品表面光洁明亮，当试验进行 100 h 后，样品表面已形成了氧化膜，但氧化膜分布不均匀，说明此时氧化膜较薄，还不足以覆盖样品表面处理时留下

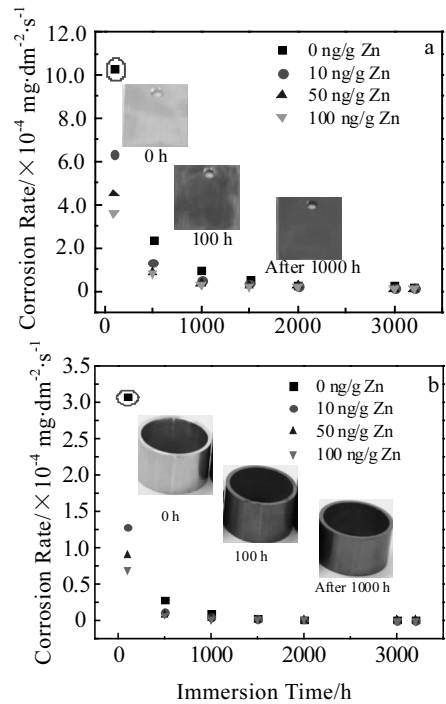


图 2 不同加锌浓度条件下，316LN 和 690 合金均匀腐蚀速率及宏观形貌

Fig.2 General corrosion rates and macro-morphologies of 316LN (a) and 690 alloy (b) under different Zn concentrations

的划痕等缺陷。当试验进行到 1000 h 时，样品表面已均匀覆盖黑色的氧化膜。

如图 3 所示，在浸泡 100 h 时，316LN 不加锌条件的腐蚀速率分别是加锌 10、50 和 100 ng/g 条件下腐蚀速率的 1.6、2.3 和 2.9 倍，同样条件下，690 合金的腐蚀速率则分别是 2.4、3.3 和 4.2 倍。说明加锌对材料在腐蚀初级阶段的抑制效果十分明显。而且加锌浓度越高，抑制效果越明显，但加锌浓度与抑制效果并不是成比例增加，加锌浓度 100 ng/g 与加锌浓度 50 ng/g 时效果相差较小。

图 4 为 2 种材料在不同加锌浓度条件下腐蚀速率的比值。可见不论是否加锌，在同样的试验条件下，316LN 的腐蚀速率都高于 690 合金的腐蚀速率，而且随着试验时间的增加，两者的腐蚀速率比值逐渐趋稳。

2.2 腐蚀产物释放速率分析

316LN 与 690 合金腐蚀产物释放速率结果如图 5 所示。在试验条件下，这两种核电结构材料腐蚀产物释放速率随着腐蚀试验时间的增加，先增加，后减小。在不加锌试验环境下，腐蚀产物释放速率随着时间增加而增加，但腐蚀产物释放速率的增长速度逐渐下降。在加锌水化学环境下，腐蚀产物释放速率在试验开始

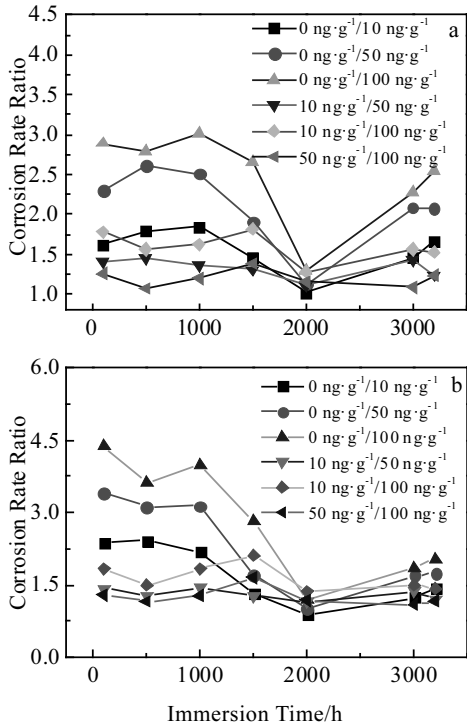


图 3 不同加锌浓度条件下，316LN 和 690 合金均匀腐蚀速率比值

Fig.3 General corrosion rate ratios of 316LN (a) and 690 alloy (b) under different Zn concentrations

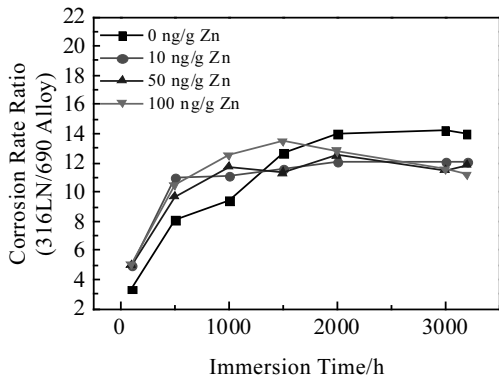


图 4 不同加锌浓度条件下，316LN 与 690 合金均匀腐蚀速率比值

Fig.4 General corrosion rate ratio of 316LN/690 alloy

时较不加锌条件的释放速率高，随着试验时间增加，在腐蚀试验 1000 h 后，腐蚀产物释放速率开始迅速降低。这可能是由于样品表面产生了稳定的氧化膜，阻碍了腐蚀产物的释放。

从图 5a 和 5b 可以看出，在不加锌，加锌 10、50 和 100 ng/g 条件下，316LN 不锈钢腐蚀产物释放速率达到最高点的时间分别为 1500、2000、1000 和 1000 h；

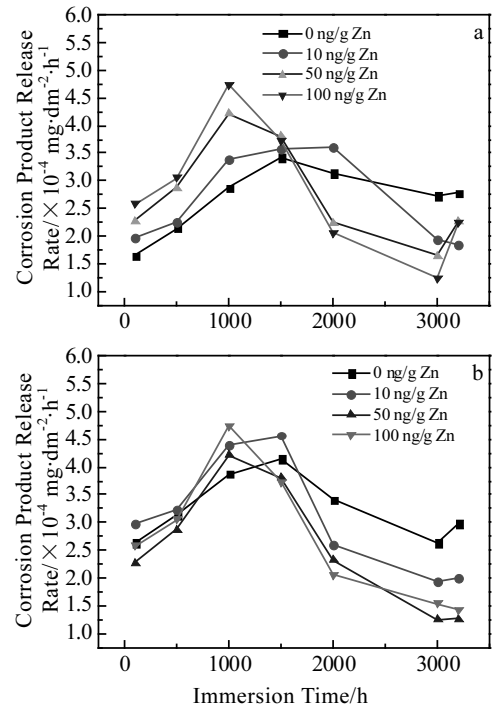


图 5 不同加锌浓度条件下，316LN 与 690 合金腐蚀产物释放速率

Fig.5 Corrosion product release rate of 316LN (a) and 690 alloy (b) under different Zn concentrations

690 合金腐蚀产物释放速率达到最高点的时间分别为 1500、1500、1000 和 1000 h。在不加锌条件下，316LN 和 690 合金的腐蚀产物释放速率在达到最高点后，下降较小，基本趋于稳定。但在加锌后，腐蚀产物在最初的大量释放后，迅速降低。在试验 3000 h 以上时，与不加锌条件相比，加锌 10、50 和 100 ng/g，316LN 不锈钢腐蚀产物释放速率分别下降了 1.5、2.3 和 2.3 倍，690 合金腐蚀产物释放速率分别下降了 1.5、2.1 和 2.3 倍。可见，随着加锌浓度的增加，对腐蚀产物释放速率的抑制效果逐渐达到饱和。

在腐蚀试验初期，加锌条件下，腐蚀产物释放速率高，是由于在初期反应速率高（图 2），而且加锌后，Zn 替换了材料中的 Fe、Ni 等元素，使得释放速率增加。但随着试验时间的增加，氧化物逐渐稳定，氧化膜中 Zn 的吸附也逐渐达到稳定状态，Zn 对 Fe、Ni 等元素的替换也达到了较为稳定的状态，而且由于 Zn 的加入，对腐蚀速率的抑制效果也逐渐稳定，所以腐蚀产物释放速率下降，与文献[15]结果较为吻合。

2.3 高温电化学分析

图 6 是 316LN 和 690 合金在不同加锌浓度条件下的动电位极化曲线及相应的腐蚀电位(E_{corr})和交换电

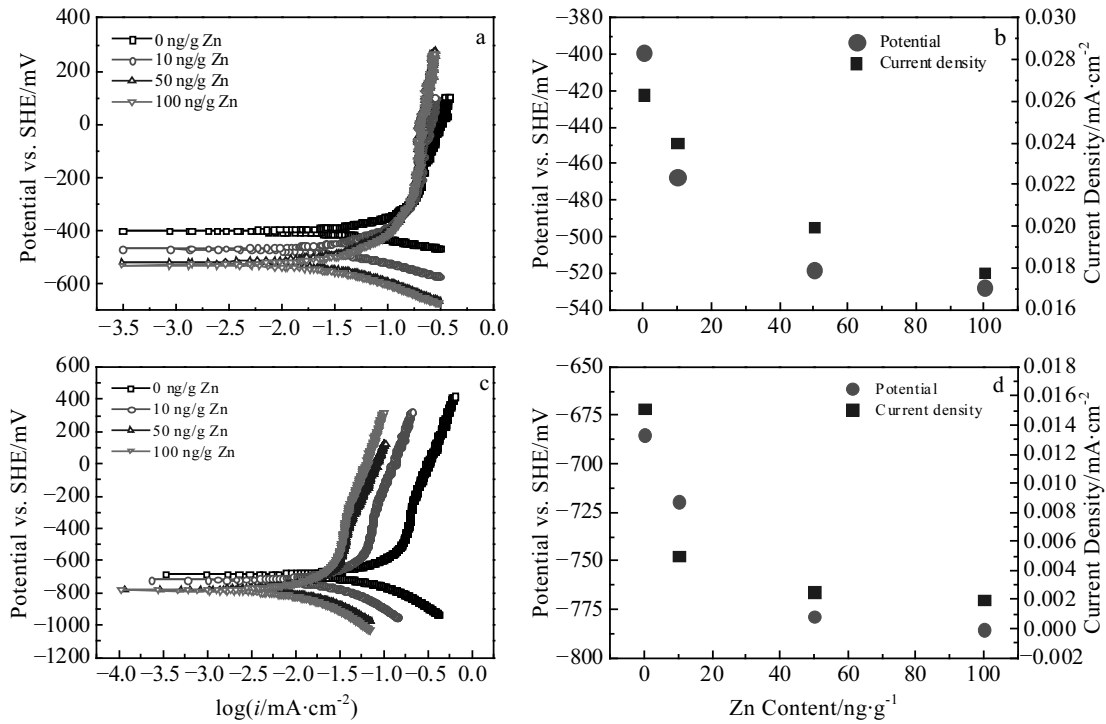


图 6 不同加锌条件下，316LN 和 690 合金高温动态极化曲线

Fig.6 Dynamic polarization curves of 316LN and 690 alloy under different Zn concentrations: (a) dynamic polarization curves of 316LN, (b) exchange current density and corrosion potential of 316LN, (c) dynamic polarization curves of 690 alloy, and (d) exchange current density and corrosion potential of 690 alloy

流密度 (I_p) 变化曲线。从图中可以看出，在极化过程中，材料没有出现明显的钝化区。随着电位的增加，电流密度逐渐增大。这是由于在试验开始时，样品表面已经形成了比较稳定的氧化膜，所以在极化的过程中看不到由于氧化膜的形成而出现的明显钝化区。对于 316LN 和 690 合金，当扫描电位分别达到 350 和 400 mV (vs SHE) 时，极化曲线上也没有发现过钝化区，说明材料表面的氧化膜保护性高。2 种材料样品的极化曲线光滑平稳，说明氧化膜没有发生晶型转变等直接影响氧化膜性质的变化，氧化膜性能稳定。随着加锌浓度的增加，样品的腐蚀电位和交换电流密度都减小，说明材料的抗腐蚀性能增加。且加锌 50 ng/g 条件和加锌 100 ng/g 条件下，材料的交换电流密度变化较小，说明加锌浓度增加到一定程度后，对氧化膜的影响也趋于稳定。690 合金的腐蚀电流密度大约为 316LN 合金腐蚀电流密度的 1/10，所以 690 合金的瞬时腐蚀速率也大约为 316LN 合金的 1/10，与脱膜法得到的腐蚀速率结果一致。由图 6 可知，与不加锌条件相比，加锌 10、50 和 100 ng/g，316LN 腐蚀电流密度分别下降了 1.5、2.3 和 2.3 倍，690 合金腐蚀产物释放速率分别下降了 1.5、2.1 和 2.3 倍，可见，随着加锌浓度的增加，对腐蚀产物释

放速率的抑制效果逐渐达到饱和。

3 结 论

- 1) 加锌能够明显抑制结构材料的均匀腐蚀速率，尤其是在腐蚀时间小于 1000 h 时，抑制效果更明显。
- 2) 加锌能够有效抑制材料的腐蚀电流密度，降低材料的腐蚀速率，且加锌浓度越高，抑制越明显。与不加锌相比，加锌 10、50 和 100 ng/g 时，结构材料的腐蚀电流密度明显下降。
- 3) 在 PWR 核电站长期运行条件下，加锌 50 ng/g 和加锌 100 ng/g 区别较小。

参考文献 References

[1] Ewelina Chajduk, Anna Bojanowska-Czajka. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2016, 88: 1
 [2] Akos Horvath, Elisabeth Rachlew. *Ambio*[J], 2016, 45(5): 38
 [3] Liu Xiahe, Han Enhou, Wu Xinqiang. *Corrosion Science*[J], 2014,78: 200
 [4] Hai Zhengyin(海正银), Wang Hui(王 辉), Xin Changsheng (辛长胜) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2014, 34(6): 532

- [5] Jeon Soon-Hyeok, Lee Eun-Hee, Hur Do Haeng. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 485: 113
- [6] Chen Junjie, Xiao Qian, Lu Zhanpeng *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 489 : 137
- [7] Han Guangdong, Lu Zhanpeng, Ru Xiangkun *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 106: 157
- [8] Lim Yun Soo, Kim Sung Woo, Hwang Seong Sik *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 108: 125
- [9] Stellwag B. *Corrosion Science*[J], 1998, 40(2-3): 337
- [10] Hugh S C O, Alexandra Navrotsky. *American Mineralogist*[J], 1983, 68: 181
- [11] Ning Jing, Zheng Yougui, Bruce Brown *et al. Corrosion*[J], 2014, 70(4): 375
- [12] Grimes R W, Anderson A B, Heuer A H *et al. Physical Inorganic Chemistry*[J], 1989, 20(13): 1
- [13] Miyajima K, Hirano H. *Corrosion*[C]. Houston: NACE International, 2001: 13
- [14] Betova Iva, Bojinov M, Kinnunen P *et al. Electrochim Acta*[J], 2009, 54(3): 1056
- [15] Perkins D. *EPRI Pressurized Water Reactor Zinc Application Guidelines, EPRI Report, 1013420*[R]. Palo Alto: EPRI, 2006

Corrosion Behavior of Nuclear Structural Materials in Zn-added Coolant

Hai Zhengyin, Xin Changsheng, Wang Hui

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: 316LN and 690 Alloy, the structural materials with the largest contact area with the primary circuit coolant of the nuclear power plant, were selected as the research objects. Under the simulated pressurized water reactor (PWR) primary circuit water chemical condition, we used a static autoclave immersion method and a high temperature electrochemical method to study the effect of zinc concentration on the corrosion behavior of these two structural materials. The results show that zinc addition can obviously inhibit the corrosion rate of materials and the corrosion product release rate. Compared with Zn-free conditions, when zinc concentration is 10~50 ng/g, the zinc addition can effectively reduce the corrosion rate and corrosion product release rate of 316LN and 690 Alloy.

Key words: zinc addition; structural materials; corrosion; high temperature electrochemical

Corresponding author: Hai Zhengyin, Ph. D., Assistant Researcher, Department of Reactor Engineering and Technology, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, P. R. China, Tel: 0086-10-88581325, E-mail: haizhengyin@139.com