

一回路注锌对腐蚀产物的影响分析

田超, 夏明明, 黄博琛, 景福庭, 肖锋, 吕焕文, 高希龙

(中国核动力研究设计院 核反应堆系统设计技术重点实验室, 四川 成都 610213)

摘要:目前的压水堆中多采用注锌技术来降低一回路腐蚀产物的源项,然而关于注锌对腐蚀产物影响的理论机理以及计算分析研究较为欠缺。基于此,本文从理论机理、程序开发、数值计算分析和实验验证的角度论证分析注锌对一回路腐蚀产物以及源项的影响。理论计算表明:注锌能明显降低基体金属中镍和钴的溶解;随着运行时间的增加,注锌对一回路冷却剂中的 ^{58}Co 和 ^{60}Co 呈现出抑制作用;注锌实验结果与理论计算分析的比值在0.5~2.0范围内,符合情况良好。本研究能为核电厂合理地采取注锌技术提供理论支撑。

关键词:注锌技术;源项;腐蚀产物

中图分类号:TL343

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2021)11-2107-06

doi:10.7538/yzk.2020.youxian.0865

Effect Analysis of Zinc Injection on Corrosion Product in Primary Circuit

TIAN Chao, XIA Mingming, HUANG Bochen, JING Futing, XIAO Feng,
LYU Huanwen, GAO Xilong

(Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory,
Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: At present, zinc injection technology is used in PWR to reduce the corrosion product source term in primary circuit, however, the theoretical mechanism and calculation analysis of the effect of zinc injection on corrosion products are relatively lacking. In this paper, the effect of zinc injection on corrosion products and source terms in primary circuit was demonstrated and analyzed from the aspects of theoretical mechanism, program development, numerical calculation analysis and experiment verification. The theory calculation indicates that zinc injection can significantly reduce the dissolution of nickel and cobalt in the basic metal. With the increase of running time, zinc injection inhibites ^{58}Co and ^{60}Co in primary coolant, that is, it shows a trend of gradual decline over time. The ratio of experimental results and theoretical calculation of zinc injection is within the range of 0.5-2.0, which is in good agreement. This study can provide theoretical support for rational application of zinc injection technology in nuclear power plants.

Key words: zinc injection technique; source term; corrosion product

从核电厂的运行经验反馈得知,停堆检修时人员遭受的辐射剂量主要来自于设备管道中沉积的活化腐蚀产物。核电厂一回路设备材料的腐蚀问题影响着核电厂反应堆运行的安全性、经济性,通过对一回路水化学控制可有效缓解和预防均匀腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀开裂等问题,防止腐蚀产物在堆芯沉积,从而控制反应堆的辐射剂量^[1-3]。关于水化学控制措施有很多,我国部分在建核电厂已计划采用注锌技术,但由于一回路复杂的水化学状态以及其与一回路基体金属间复杂的物理化学反应,关于注锌对腐蚀产物影响的理论机理以及计算分析研究较为欠缺,大多数从实验论证的角度模拟注锌后材料表面腐蚀量的变化。本文以辐射防护最优化为原则,从注锌的角度出发,通过理论分析和实验对比论证注锌对一回路冷却剂系统腐蚀产物源项的影响。

1 注锌技术理论模型研究

1.1 氧化膜的双层膜结构理论

在高温高压水介质中,通常认为基体金属(一般为奥氏体不锈钢、镍基合金、司太利合金等)表面氧化所形成的氧化膜有两层结构^[4]。内层为致密的保护性氧化膜,一般情况下Cr含量较高,其结构为 AB_2O_4 形式的尖晶石结构,其中A代表二价阳离子,主要指 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等;B代表三价阳离子,主要指 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 。外层一般为疏松的氧化物,其结构一般为磁铁矿或铁镍酸盐形式的结构,或是Fe、Ni的氢氧化物。

1.2 注锌对氧化膜的影响机理

在正尖晶石结构(如铬铁矿)中,二价阳离子在四面体位置^[5],三价阳离子在八面体位置;反尖晶石中,二价阳离子在八面体位置,三价阳离子分布在四面体或八面体位置。阳离子布置的点阵优先能(点阵优先能是衡量晶体中离子间或分子间键结合能大小的量度)决定了尖晶石的类型。正尖晶石结构示意图如图1所示。其中,Zn原子倾向于占据 AB_2O_4 类型尖晶石结构的四面体位置,其点阵优先能较Fe、Ni、Co等原子占据该位置时都高,因而含有Zn的尖晶石氧化物更稳定。各阳离子的点阵优先能(kJ)如下: Zn^{2+} ,30; Mn^{2+} ,20; Fe^{3+} ,19; Ga^{3+} ,

18; Co^{2+} ,16; Mg^{2+} ,5; Fe^{2+} ,−5。

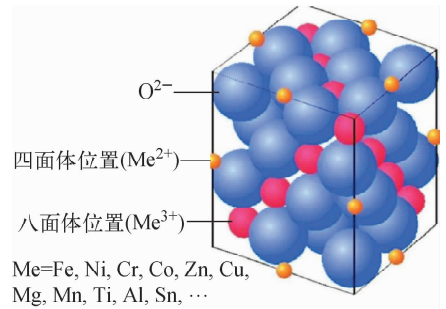


图1 正尖晶石结构的晶格示意图

Fig. 1 Crystal lattice model of normal crystal structure

在轻水堆的高温高压环境下,当锌被注入冷却剂中后,由于 Zn^{2+} 较高的点阵优先能,锌与反应堆一回路部件表面的尖晶石结构(如 $NiFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$)氧化膜中的二价阳离子(Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+})发生置换作用;当氧化膜结构存在空位时, Zn^{2+} 会占据尖晶石结构氧化膜中的阳离子空位。

总之,注锌对氧化膜的影响机理包括两个方面,即置换作用和填空作用,最终形成更稳定的 $ZnFe_2O_4$ 或 $ZnCr_2O_4$ 结构。

1.3 注锌对氧化膜腐蚀的影响

相关研究^[6-9]表明,注锌30 ppb的高温水中管道表面的腐蚀速率较无锌高温水中的低。产生此效果的原因可通过填空作用解释,即 Zn^{2+} 填充了氧化膜中的空位,使得氧化膜更加致密,有效阻止了水和氧化剂的通过,从而降低了腐蚀速率。

锌对其他二价阳离子的置换作用发生在氧化膜中。含铬氧化膜中一部分二价阳离子被 Zn^{2+} 替换,导致尖晶石晶胞尺寸减小,尺寸的减小极大地增强了氧化膜的抗氧化扩散能力。内层氧化膜中的锌通过置换作用产生了一层新的小晶粒直径的腐蚀氧化膜。

1.4 注锌对钴沉积的影响

根据注锌对氧化膜的影响机理可知, Zn^{2+} 会与氧化膜晶格中的其他二价金属阳离子进行竞争,从而减少氧化膜中的钴含量,置换出来的二价金属阳离子(包括 Co^{2+})被过滤装置净化,从而减少了在管道中的沉积^[10-15]。

2 注锌技术程序开发

2.1 STAP 程序介绍

根据上述理论模型和影响机理,本文基于 STAP 程序开发了注锌功能并进行验证分析。STAP 程序是中国核动力研究设计院自主研发的腐蚀产物源项计算程序,用于计算压水堆一回路中腐蚀产物的分布及源强。

STAP 程序由多种物理化学模型组成,这些模型描述了一回路系统中基材金属、基材金属表面氧化物薄层、管壁表面沉积物、冷却剂中的悬浮物颗粒和溶解物之间的物质交换现象。该程序通过模拟冷却剂与沉积物之间的物质交换过程、冷却剂对溶解物和悬浮物的输运作用以及中子的活化作用,对一回路冷却剂系统中主要腐蚀产物的产生、输送、活化和沉积现象进行定量计算,最终得到主要腐蚀产物及其活度谱在一回路冷却剂系统中的分布情况。

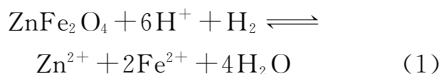
2.2 STAP 程序对腐蚀产物的模拟过程

STAP 程序通过模拟冷却剂与沉积物之间的物质交换、冷却剂对携带于其中的物质的输运作用以及暴露在 neutron 照射条件下的活化作用等物理化学过程,描述系统中主要腐蚀产物的产生、输送、活化和沉积效果,最终得到主要腐蚀产物及其活化产物在系统中的分布情况。

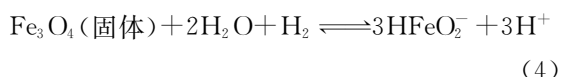
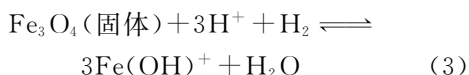
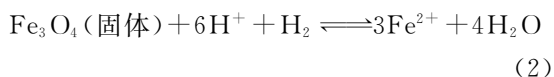
2.3 STAP 程序中注锌功能模块的添加

根据注锌对腐蚀产物的影响机理可知,注锌对基体金属表面的氧化层主要起置换和填充作用。结合 STAP 程序的理论模型,将注锌对腐蚀产物的影响机理功能与现有理论进行耦合。

STAP 中基体金属以及表面的氧化层与一回路冷却剂的相互作用主要通过化学方程式来体现。通过大量文献调研,并适配程序中的化学平衡,添加关于锌的化学平衡关系式:



STAP 程序中与之相关的化学方程式为:



锌是通过醋酸锌溶液注入的,在 Zn^{2+} 注入的瞬间,上述化学平衡关系式左移,从而进一步影响这一时刻一回路冷却剂中 Fe^{2+} 、 H^+ 和 H_2 的浓度,具体表现为: Fe^{2+} 浓度减小, H^+ 浓度增加, H_2 浓度增加。

上述介质浓度的微小变化会影响铁基材料相关的化学平衡常数和平衡浓度,相应地,除铁基材料外,其他金属材料相关的平衡常数也会随之改变,进而影响水溶液中各离子浓度以及沉积、侵蚀、溶解、释放、输运、扩散等物理化学参数。注锌行为在 STAP 程序中的实现过程如下。

1) 输入卡

通过 XML 可扩展标记语言重新设计编写了程序输入卡,完成 XML 输入参数与程序内部变量的耦合,并添加了锌浓度相关的输入元素。

在输入卡中,通过 `<Element>` 添加 Zn 元素属性,通过 `<Isotope>` 添加 ^{65}Zn 同位素属性(所有 Zn 同位素中, ^{65}Zn 半衰期较长,来源于 ^{64}Zn 发生的辐射俘获反应),通过 `<ZincConcentration>` 添加锌浓度属性,用于输入注入醋酸锌溶液的浓度(ppb)。根据核电厂的注锌实例,注锌的浓度一般不会超过 40 ppb。

2) 程序实现

在冷却剂中注入醋酸锌溶液,计算该反应的平衡常数和平衡浓度,并修正相关化学反应方程式的平衡常数。

根据求得的平衡常数计算离子平衡浓度。令平衡常数为 K_c ,对于化学反应方程式 $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$, K_c 的计算公式为:

$$K_c = \frac{c^p(\text{C})c^q(\text{D})}{c^m(\text{A})c^n(\text{B})}$$

其中: c 为浓度; m 、 n 、 p 、 q 为系数。

显然,已知系数 m 、 n 、 p 、 q 和粒子浓度 $c(\text{A})$ 、 $c(\text{B})$ 、 $c(\text{C})$ 以及 K_c ,即可求得目标离子浓度 $c(\text{D})$ 。

如果计算得到的离子浓度超过了规定的最大浓度,则利用最大浓度对各类反应的离子浓度计算结果进行等比例校正。Zn 的最大浓度为 100 ppb。

3) 程序输出

根据添加的注锌功能,在输出卡中补充了相关输出,输出结果包括溶液中悬浮态和溶解

态的锌的质量、溶解度、沉积量及 ^{65}Zn 沉积物比活度和 ^{65}Zn 在一回路冷却剂中的比活度等。

3 数值计算分析与实验验证

本文以某反应堆为例,计算分析了不注锌和注锌条件下一回路系统中各腐蚀产物含量以及腐蚀产物源项。

3.1 各元素溶解浓度对比分析

对比分析了注锌和不注锌条件下的元素溶解浓度,注锌浓度为 30 ppb,结果示于图 2。从图 2 可看出,在注入 30 ppb 浓度锌后,一回路冷却剂中 Fe 的溶解浓度明显增大了约 2 个数量级,而对辐射剂量贡献较大的母核元素 Ni 和 Co 的溶解浓度明显降低,其中 Ni 元素的溶解浓度最大可降低至原来的 10%,Co 元素的溶解浓度降低了约 4 个数量级。

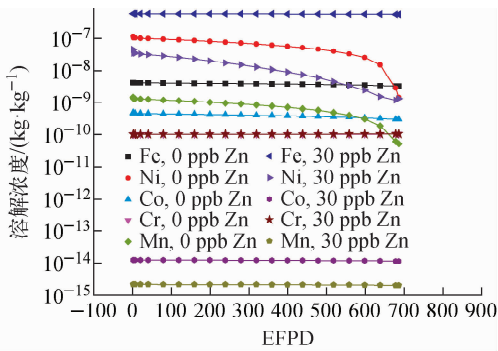


图 2 不注锌和 30 ppb 锌浓度下各元素的溶解浓度

Fig. 2 Solubility of each element without zinc injection and under 30 ppb zinc injection

3.2 冷却剂中活度对比分析

对比分析了注锌和不注锌条件下对停堆检修辐射剂量贡献最大的同位素 ^{58}Co 和 ^{60}Co 的活度,注锌浓度为 40 ppb,结果示于图 3。从图 3 可看出,不注锌情况下,基体金属中的 Co 逐渐被氧化腐蚀释放到一回路冷却剂中,随着一回路运行时间的增加逐渐达到平衡。向冷却剂中注入浓度为 40 ppb 的锌后,对于 ^{58}Co (来源于母核 ^{58}Ni 的活化),基体金属中的 Ni 由于锌的注入快速被置换到冷却剂中,经过堆芯被中子活化,导致 ^{58}Co 的比活度在运行初期有短暂快速的增加,随着运行时间的增加, ^{58}Co 的比活度呈现缓慢下降的趋势,表明锌的注入使得氧化

膜更加致密稳定,降低了腐蚀速率,抑制了腐蚀的增加;对于 ^{60}Co (来源于 ^{59}Co 的活化),运行初期由于置换作用 ^{60}Co 比活度快速增加,随着运行时间的增加缓慢下降,到寿期末冷却剂中 ^{60}Co 的比活度水平低于不注锌时。

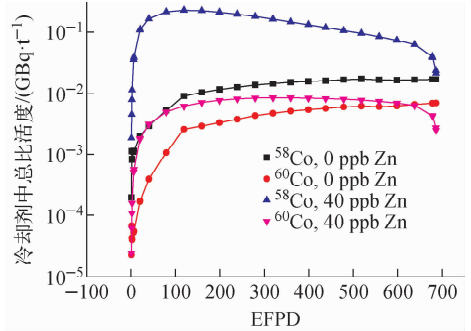


图 3 不注锌和 40 ppb 锌浓度下冷却剂中放射性活度对比

Fig. 3 Comparison of radioactivity without zinc injection and under 40 ppb zinc injection

不注锌和注锌条件下寿期末 ^{58}Co 和 ^{60}Co 在冷却剂中比活度的变化列于表 1。从表 1 可看出,当注入 40 ppb 浓度的锌时,循环寿期末 ^{58}Co 的比活度降低至不注锌情况下的 61%, ^{60}Co 的比活度降低至不注锌情况下的 13%。总体上,注锌对一回路中重要核素放射性活度的降低起到了很好地正面作用。

表 1 不注锌和 40 ppb 锌浓度下寿期末 ^{58}Co 和 ^{60}Co 比活度

Table 1 Specific activity without zinc injection and with 40 ppb zinc injection at end of life

同位素	比活度/(GBq·t ⁻¹)	
	不注锌	40 ppb 锌
^{58}Co	1.44×10^{-2}	8.82×10^{-3}
^{60}Co	6.01×10^{-3}	7.72×10^{-4}

3.3 沉积量对比分析

对比分析了不注锌以及注入 40 ppb 浓度的锌后主管道冷管段各元素的沉积量,结果如图 4 所示。从图 4 可看出,注入锌时,主管道冷管段各元素的沉积量明显降低,沉积量随运行时间会在一定范围内波动,这是由于不同元素对水化学特性的敏感性不同所致。

3.4 理论与实验的对比验证

影响反应堆冷却剂中腐蚀产物总量的最直观因素为材料的腐蚀释放速率^[16],所以本文对新13号合金和304NG两种不锈钢材料的腐蚀

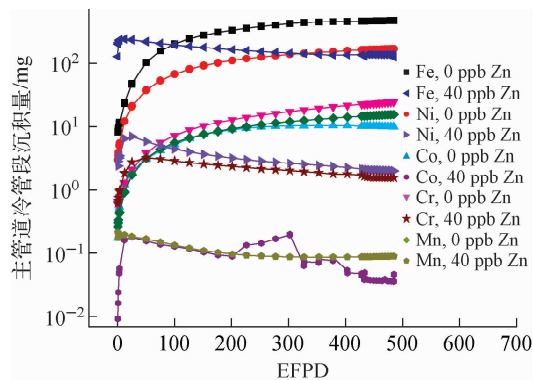


图4 主管道冷管段各元素沉积量对比

Fig. 4 Comparison of deposition of each element in cold leg of primary circuit

释放速率进行了实验研究,并与理论值进行对比分析。一般情况下,镍基合金和铁基合金的腐蚀释放速率根据经验公式计算。

镍基合金的释放速率:

$$R_{Ni} = (0.83 \times 10^6 c(H^+) + 0.92)K_{Ni}/30 \tag{5}$$

铁基合金的释放速率:

$$R_{Fe} = (1.70 \times 10^6 c(H^+) + 1.84)K_{Fe}/30 \tag{6}$$

式中: R_{Ni} 为镍基合金基体释放速率, $mg/(dm^2 \cdot d)$; R_{Fe} 为不锈钢基体释放速率, $mg/(dm^2 \cdot d)$; K_{Ni} 和 K_{Fe} 为合金的腐蚀产物释放常数,一般在0.1~0.5之间取值; $c(H^+)$ 为溶液中 H^+ 的浓度, mol/L 。

STAP程序不注锌和注锌条件下2种材料(新13号合金和304NG)的释放速率与实验值的对比列于表2。

表2 不注锌和注锌条件下两种材料的释放速率

Table 2 Release rate of two materials without zinc injection and under zinc injection

计算条件	元素	新13号合金释放速率/ ($\mu g \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$)		理论值/ 实验值	304NG释放速率/ ($\mu g \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$)		理论值/ 实验值
		理论值	实验值		理论值	实验值	
不注锌	Fe	0.686	0.975	0.704	2.5	2.59	0.965
	Ni	0.343	0.32	1.072	0.182	0.122	1.492
	Mn	0.224	0.287	0.780	0.266	0.324	0.822
注锌	Fe	1.16	1.49	0.779	2.88	3.05	0.944
	Ni	22.2	25.1	0.884	0.727	0.629	1.156
	Mn	0.448	0.683	0.656	0.852	0.876	0.973

从表2可看出,STAP程序对2种材料在注锌和不注锌条件下释放速率的模拟符合较好,理论值与实验值的比值都在0.5~2.0之间。

4 结论

本文根据注锌技术对氧化膜以及腐蚀产物的影响机理,在STAP程序中添加了注锌模型,分析了注锌后各水化学状态参量的变化,并与实验数据进行了对比,得到如下结论:

1) 注锌能明显降低基体金属中镍和钴的溶解浓度;

2) 随着运行时间的增加,注锌对一回路冷却剂中的⁵⁸Co和⁶⁰Co呈现出抑制作用,即随着时间呈现出逐步下降的趋势;

3) 注锌能降低管道中腐蚀产物的沉积;

4) 腐蚀释放速率理论与实验值符合较好。

总之,本文所完善注锌模型的STAP程序能很好地解释和呈现一回路中各腐蚀产物的变化情况。

参考文献:

[1] 云桂春,成徐州. 压水反应堆水化学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2009:59-91.

- [2] 刘侠和, 吴欣强, 韩恩厚. 轻水堆结构材料在加锌水中的腐蚀行为研究状况与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(4): 287-292.
LIU Xiahe, WU Xinqiang, HAN Enhou. Status and progress on study of corrosion behavior of structural materials in Zn-injected waters for LWRs[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(4): 287-292(in Chinese).
- [3] 姜苏青, 张乐福. 加锌对镍基 690 合金均匀腐蚀影响的 XPS 分析[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(3): 268-271.
JIANG Suqing, ZHANG Lefu. XPS analysis of zinc injection effects on general corrosion of nickel-base alloy 690[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(3): 268-271(in Chinese).
- [4] 姜苏青. 注锌对压水堆核电站一回路结构材料腐蚀行为影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [5] 王力. 加锌对一回路材料氧化膜结构影响及其机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [6] 焦阳. 压水堆一回路中 Zn^{2+} 注入对包壳材料锆合金耐蚀性的影响[D]. 保定: 华北电力大学, 2012.
- [7] 段振刚, 张乐福, 王力, 等. 模拟压水堆一回路水环境中 Zn 对 304 奥氏体不锈钢氧化膜成分的影响研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(3): 237-240.
DUAN Zhengang, ZHANG Lefu, WANG Li, et al. Effect of Zn addition on composition of oxide films formed on 304 Austenitic stainless steel in simulated primary waters for PWR[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(3): 237-240(in Chinese).
- [8] ZIEMNIAK S E, HANSON M E. Zinc treatment effects on corrosion behavior of alloy 600 in high temperature, hydrogenated water[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 498-521.
- [9] 乔培鹏, 张乐福, 刘瑞芹, 等. 压水堆条件下锌对奥氏体不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(6): 690-693.
QIAO Peipeng, ZHANG Lefu, LIU Ruiqin, et al. Zinc addition effects on general corrosion of austenitic stainless steels in PWR primary conditions[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(6): 690-693(in Chinese).
- [10] 鲍一晨, 石秀强, 胡华四, 等. 一种基于混合传导模型的一回路结构材料腐蚀-活化-迁移模型及其应用[J]. 核科学与工程, 2017, 37(2): 169-175.
BAO Yichen, SHI Xiuqiang, HU Huasi, et al. A model for zinc addition effect on corrosion product release, activation and transportation in RCS based on mixed-conduction model and its application[J]. Nuclear Science and Engineering, 2017, 37(2): 169-175(in Chinese).
- [11] LEE J B. Electrochemical approach to corrosion problems of several iron-nickel-chromium alloys in high temperature, high-pressure water[D]. US: Ohio State University, 1978.
- [12] LAMOREAUX R H, CUBICCIOTTI D. Contributions of the oxide layer to the corrosion potential of stainless steel under nuclear reactor conditions[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(8): 2 197-2 204.
- [13] LISTER D. Corrosion-product release in light water reactors, EPRI NP-3460[R]. US: EPRI, 1984.
- [14] JONES D A. Principles and prevention of corrosion [M]. Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1992.
- [15] HOSOKAWA H, NAGASE M. Investigation of cobalt deposition behavior with zinc injection on stainless steel under BWR conditions[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2004, 41(6): 682-689.
- [16] HUANG Junbo, LIU Xiahe, HAN Enhou, et al. Influence of Zn on oxide films on alloy 690 in borated and lithiated high temperature water[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3 254-3 261.