

DOI: 10.11973/jxgccl202011003

反应堆一回路结构材料与去污液的相容性

赵宇翔¹, 康武¹, 吴昉赟², 文杰², 庞鹏¹

(1. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610213;

2. 中核核电运行管理有限公司, 海盐 314300)

摘要: 在 95 °C 下采用三步化学去污法对 5 种反应堆一回路结构材料进行浸泡腐蚀试验, 研究了结构材料在去污液中的电化学性能以及二者的相容性, 并在 06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢上预制氧化膜, 对该三步化学去污工艺的效果进行了验证。结果表明: 5 种材料在去污液中的腐蚀速率均符合要求, 0Cr17Ni4Cu4Nb 马氏体不锈钢的腐蚀质量损失与腐蚀速率明显高于 06Cr18Ni11Ti、06Cr19Ni10N 奥氏体不锈钢和 00Cr30Ni59Fe10、00Cr25Ni35AlTi 镍基合金的; 材料的腐蚀主要由草酸柠檬酸盐溶液引起; 浸泡试验后, 5 种试验材料均无点蚀及晶间腐蚀等现象; 该三步化学去污工艺对 06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢表面氧化物具有较好的去除效果。

关键词: 一回路; 结构材料; 去污液; 相容性; 电化学性能

中图分类号: TL944

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)11-0015-06

Compatibility of Structure Materials of Primary Loop in Reactor and Decontamination Solution

ZHAO Yuxiang¹, KANG Wu¹, WU Fangyun², WEN Jie², PANG Peng¹

(1. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China; 2. Nuclear Power Operation Management Co., Ltd., Haiyan 314300, China)

Abstract: Five reactor primary loop structural materials were subjected to immersion corrosion test by three-step chemical decontamination method at 95 °C. The electrochemical performance of the materials in the decontamination solution and the compatibility of both were studied, and oxide film was prefabricated on 06Cr18Ni11Ti austenitic stainless steel to verify the effect of the three-step chemical decontamination method. The results show that the corrosion rates of five materials all met the requirements, and the mass loss and corrosion rate of 0Cr17Ni4Cu4Nb martensitic stainless steel were significantly higher than those of 06Cr18Ni11Ti, 06Cr19Ni10N austenitic stainless steels and 00Cr30Ni59Fe10, 00Cr25Ni35AlTi nickel based alloys. The material corrosion was mainly caused by oxalic acid citrate solution. There was no pitting corrosion and intergranular corrosion among the five experimental materials after immersion test. The three-step chemical decontamination process had a good removal effect on the surface oxides of 06Cr18Ni11Ti austenitic stainless steel.

Key words: primary loop; structure material; decontamination solution; compatibility; electrochemical performance

0 引言

核设施去污是指采用物理化学手段去除放射性污染物表面的放射性核素^[1]。反应堆在运行过程中, 一回路系统的管道和设备不可避免会发生放射

性核素积累, 为方便部件检修及维护, 减少操作人员受辐射剂量, 需要对其进行放射性清洗去污。良好的去污工艺应具有去污因子高、对基体材料腐蚀率低、二次废物量少、温度低及速率快等特点^[2]。目前, 一回路结构材料去污主要采用多步化学清洗工艺, 包括氧化处理(如高锰酸钾、过氧化氢等)、还原处理(草酸、肼等)、络合溶解(草酸、柠檬酸等)和清洗等步骤^[3-4]。去污液多采用溶质质量分数较低的

收稿日期: 2020-05-24; 修订日期: 2020-08-28

作者简介: 赵宇翔(1986—), 男, 四川德阳人, 助理研究员, 硕士

稀溶液,其对一回路设备和管道的腐蚀厚度一般不高于 $1\ \mu\text{m}$ ^[5]。

国内外学者在核设施去污方面开展了大量的研究工作^[6-13]。但随着反应堆一回路结构材料的发展,不少结构材料进行了成分优化甚至材料更换,为了使去污液能在具有较好去污效果的前提下尽量减少对基体的腐蚀,获得操作方便快捷的去污工艺非常必要。为此,作者采用三步化学去污法对目前常用的5种反应堆一回路主要结构材料进行浸泡腐蚀试验和电化学试验,分析了其与去污液的相容性以

及电化学性能,并通过预制氧化膜,研究了去污工艺对06Cr18Ni11Ti不锈钢氧化膜的去除效果,以期为一回路系统的去污工艺优化以及实际应用提供参考。

1 试样制备与试验方法

试验材料为06Cr18Ni11Ti、06Cr19Ni10N奥氏体不锈钢,00Cr30Ni59Fe10、00Cr25Ni35AlTi镍基合金以及0Cr17Ni4Cu4Nb马氏体不锈钢,分别编号为1[#]~5[#],其化学成分如表1所示。

表1 5种试验材料的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of five test materials (mass)

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Co	B
1 [#]	≤0.08	≤0.80	≤2.00	≤0.03	≤0.02	17.0~19.0	9.0~12.0	≥5C	≤0.08	≤0.001 5
2 [#]	≤0.035	≤0.80	≤2.00	≤0.03	≤0.02	18.5~20.0	9.0~11.0		≤0.04	≤0.001 5
3 [#]	0.015~0.025	≤0.5	≤0.5	≤0.015	≤0.01	28.5~31.0	≥58	≤0.35	≤0.018	≤0.002
4 [#]	≤0.03	0.3~0.7	0.5~1.5	≤0.007	≤0.015	24~26.5	34~37	0.15~0.6	≤0.05	
5 [#]	≤0.07	≤1.00	≤1.00	≤0.04	≤0.03	15.0~17.5	3.00~5.00			

反应堆一回路材料的去污温度一般在75~115℃,随温度升高,去污效果增加,但去污液对材料基体的腐蚀程度也增大,故选取95℃作为相容性和电化学试验温度。

分别在上述试验材料上截取如图1所示的均匀腐蚀试样,经3次去离子水漂洗、酒精清洗、热风干燥后,置于干燥皿中保存2 h以上,然后按照三步化学去污法进行浸泡试验测试材料与去污液的相容性,每一步浸泡时间为12 h,共计36 h。第一步所用溶液由0.6%~0.8%草酸(质量分数,下同)、1.0%~1.5%柠檬酸、0.1%~0.2%乙二胺四乙酸二钠盐和去离子水配制而成;第二步所用溶液由0.5%~1.0%氢氧化钠、0.5%~2.0%高锰酸钾和去离子水配制而成;第三步所用溶液与第一步溶液类似,但草酸质量分数有所差异,为0.7%~1.0%。上述化学药品均为分析纯。

按照GB/T 17899—1999进行电化学试验,工作电极为试验材料上截取的直径20 mm、厚3 mm的圆片,采用环氧树脂封样,辅助电极为铂片,参比电极为Ag/AgCl电极。试验温度为95℃,溶液为三步化学去污法所用3种去污液,动电位极化曲线扫描范围为-1.0~1.5 V(相对于参比电极),扫描速率为1 mV·s⁻¹,频率为2.0 Hz,扫描时间为2 000 s。

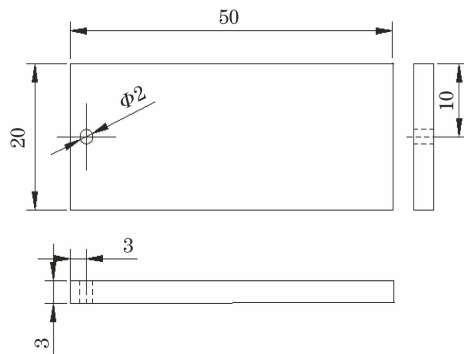


图1 均匀腐蚀试样的形状与尺寸

Fig. 1 Shape and size of uniform corrosion specimen

按照JB/T 7901—2001,采用腐蚀回路在06Cr18Ni11Ti奥氏体不锈钢试样上预制氧化膜。试验介质为一回路工况介质,腐蚀时间为1 000 h,试验结束后用酒精清洗试样并烘干,然后移入干燥皿中保存。采用三步化学去污法对预制氧化膜试样进行浸泡试验,试验温度为80,85,95℃。

采用千分尺测量试样尺寸;采用精度为0.1 mg的电子天平测定试样浸泡试验前的质量(m_0)及浸泡去污后的质量(m_1),并计算其腐蚀速率 v ,公式为

$$v = \Delta m / (sh) = (m_0 - m_1) / (sh) \quad (1)$$

式中: Δm 为腐蚀质量损失; s 为试样表面积; h 为浸泡时间。

通过FEI NOVAnanoSEM400型扫描电子显

显微镜(SEM)观察试样表面微观形貌,用附带的能谱仪(EDS)进行成分分析。

2 试验结果与讨论

2.1 去污水对腐蚀行为的影响

由图2可以看出:在浸泡试验过程中,06Cr18Ni11Ti、06Cr19Ni10N奥氏体不锈钢和00Cr30Ni59Fe10、00Cr25Ni35AlTi镍基合金的腐蚀质量损失相当,均在 $0.2 \sim 0.7 \text{ mg}$;0Cr17Ni4Cu4Nb马氏体不锈钢的腐蚀质量损失约为 18 mg ,明显大于奥氏体不锈钢和镍基合金的;5种试验材料的质量损失主要是由第一步($0 \sim 12 \text{ h}$)和第三步($24 \sim 36 \text{ h}$)引起的,表明草酸柠檬酸盐溶液的腐蚀能力较强,碱性高锰酸钾溶液的腐蚀能力较弱。

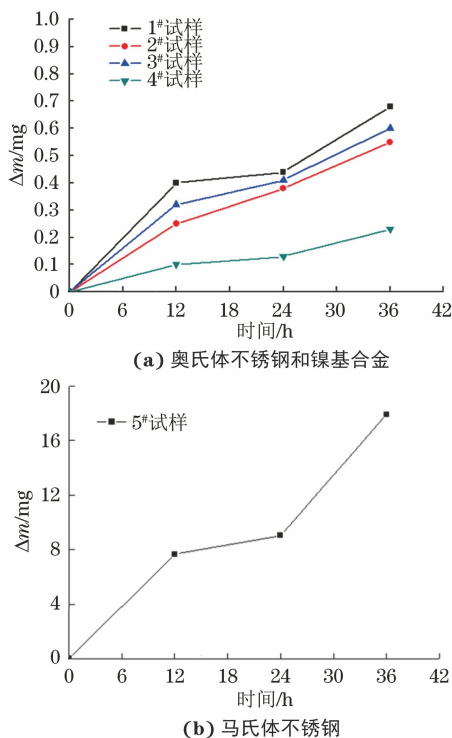


图2 5种试验材料经三步浸泡试验后的腐蚀质量损失随时间的变化曲线

Fig.2 Variation curves of corrosion mass loss of five test materials after three-step immersion test vs time: (a) austenitic stainless steel and nickel based alloy and (b) martensitic stainless steel

由图3可以看出,在整个浸泡试验中,0Cr17Ni4Cu4Nb马氏体不锈钢的腐蚀速率最大,达到 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,而奥氏体不锈钢和镍基合金的腐蚀速率均在 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下,表明去污水对马氏体不锈钢的影响最大。

根据《压水堆核电厂一回路系统及设备化学去

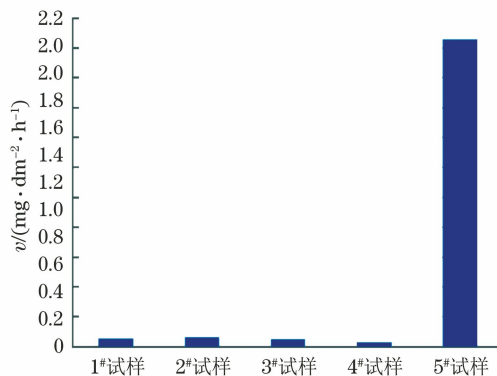


图3 5种试验材料在三步浸泡试验中的腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rates of five test materials in three-step immersion test

污导则》,去污完成后基体材料最大腐蚀量应不高于 $240 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$;对不可更换的精密部件,其基体材料最大均匀腐蚀量应不高于 $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$;进行退役去污及失效分析时,应尽量降低放射性污染水平,去污水对基体的腐蚀不受上述指标限制。该浸泡去污试验中,马氏体不锈钢腐蚀速率最大,均匀腐蚀量为 $72 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$,满足指标要求。

2.2 去污水对表面形貌的影响

由图4可以看出,经浸泡试验后,5种试验材料的基体均未受到明显破坏,无点蚀及晶间腐蚀等现象。综上,该去污工艺对反应堆一回路结构材料的腐蚀速率较低,其均匀腐蚀结果都在可接受范围内,试验材料与去污水具有较好的相容性。

2.3 电化学性能

由图5和表2可以看出:5种试验材料在第一步和第三步草酸柠檬酸盐溶液中的自腐蚀电位在 $-0.30 \sim -0.20 \text{ V}$,自腐蚀电流密度在 $1.81 \times 10^{-5} \sim 2.01 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$;马氏体不锈钢的自腐蚀电位低于奥氏体不锈钢和镍基合金的,而自腐蚀电流密度大于奥氏体不锈钢和镍基合金的;5种试验材料在第二步碱性高锰酸钾溶液中的自腐蚀电位均在 0.3 V 左右,说明其在该去污水中的耐腐蚀性能更好。上述结果与材料相容性试验结果一致。

2.4 06Cr18Ni11Ti不锈钢预制氧化膜形貌

由图6可知,经 $1\,000 \text{ h}$ 预制氧化膜后,06Cr18Ni11Ti奥氏体不锈钢表面生成一层暗灰色腐蚀产物。由图7可以看出,该产物层主要由尺寸不一的颗粒物组成,颗粒最大直径约为 $2 \mu\text{m}$,且氧化膜较为完整,无明显的裂纹或空洞,其主要组成元素为铁、铬、镍和氧。

由图8可以看出,在 $80 \sim 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行浸泡试验

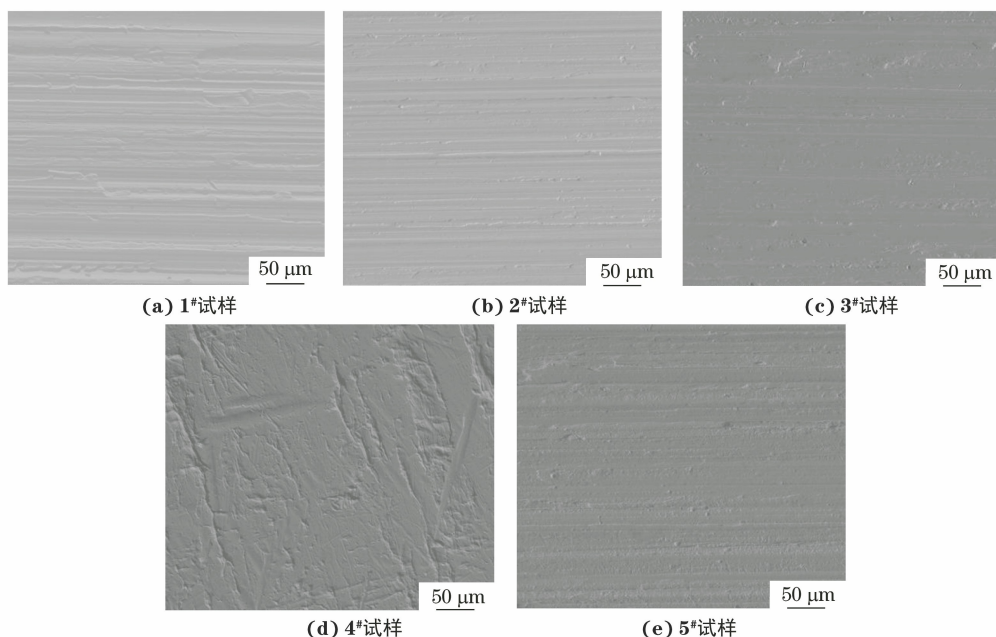


图4 5种试验材料在三步浸泡试验后的表面SEM形貌

Fig.4 Surface SEM morphology of five test materials after three-step immersion test: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4 and (e) sample 5

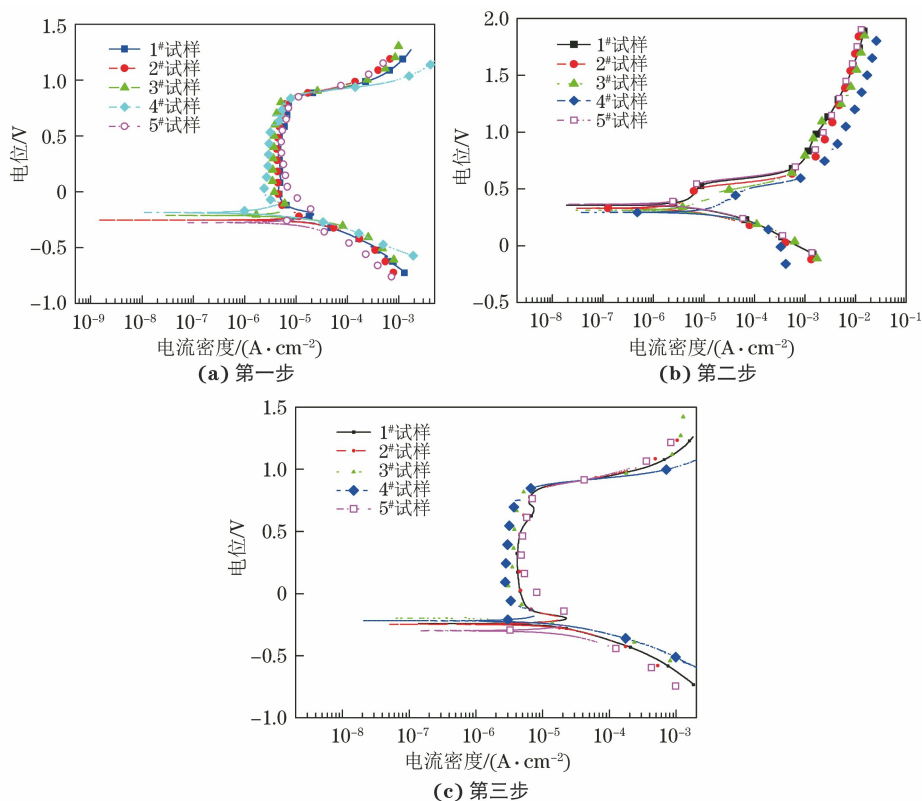


图5 5种试验材料在三步浸泡去污水中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of five test materials in three-step immersion decontamination solutions: (a) the first step; (b) the second step and (c) the third step

后,06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢表面均沿加工方向出现凹凸不平痕迹,氧化物颗粒全部消失,表明上述

三步化学去污工艺对该奥氏体不锈钢表面氧化膜具有较好的去除效果。

表 2 5 种试验材料在三步浸泡去污水中的极化曲线拟合结果

Table 2 Polarization curve fitting results of five test materials in three-step immersion decontamination solutions			
去污水	试样编号	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)
第一步草酸柠檬酸盐溶液	1 [#]	-0.25	7.76×10^{-5}
	2 [#]	-0.25	1.05×10^{-4}
	3 [#]	-0.21	4.19×10^{-5}
	4 [#]	-0.21	2.02×10^{-5}
	5 [#]	-0.28	2.01×10^{-4}
第二步碱性高锰酸钾溶液	1 [#]	0.36	3.57×10^{-5}
	2 [#]	0.32	1.99×10^{-5}
	3 [#]	0.32	2.17×10^{-5}
	4 [#]	0.28	1.13×10^{-4}
	5 [#]	0.34	4.21×10^{-5}
第三步草酸柠檬酸盐溶液	1 [#]	-0.25	1.13×10^{-4}
	2 [#]	-0.26	7.82×10^{-5}
	3 [#]	-0.20	3.02×10^{-5}
	4 [#]	-0.22	1.81×10^{-5}
	5 [#]	-0.31	1.63×10^{-4}

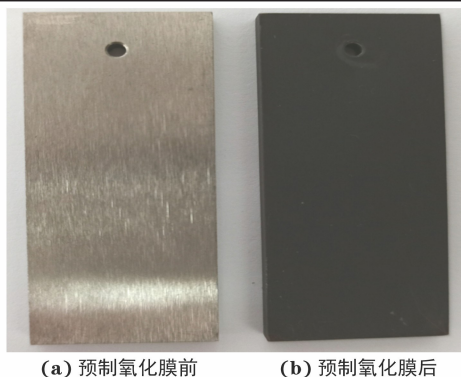


图 6 06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢预制氧化膜前后的宏观形貌
Fig. 6 Macromorphology of 06Cr18Ni11Ti austenitic stainless steel before (a) and after (b) oxide film prefabrication

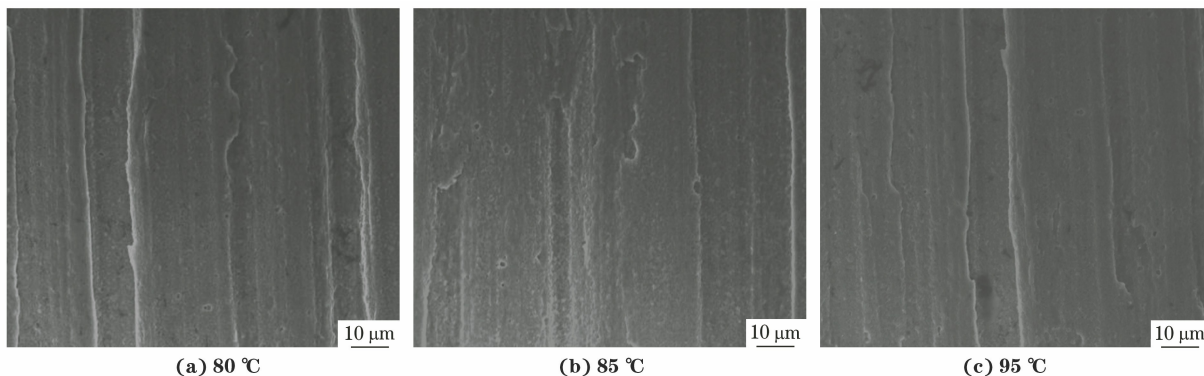


图 8 预制氧化膜后 06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢在不同温度浸泡试验后的表面 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphology of 06Cr18Ni11Ti stainless steel with prefabricated oxide film after immersion test at different temperatures

(2) 06Cr18Ni11Ti 奥氏体不锈钢的预制氧化膜由颗粒状氧化物组成,在 80~95 °C 下进行浸泡试

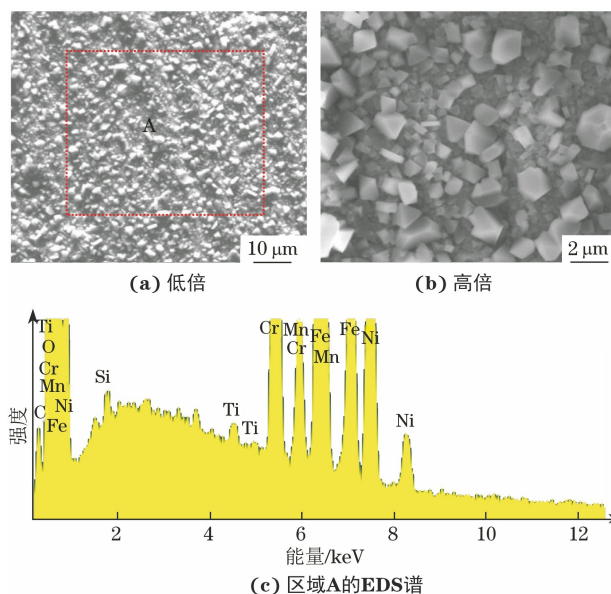


图 7 06Cr18Ni11Ti 不锈钢预制氧化膜后的表面 SEM 形貌及 EDS 谱
Fig. 7 SEM morphology (a-b) and EDS spectrum (c) of 06Cr18Ni11Ti stainless steel after oxide film prefabrication: (a) at low magnification and (b) at high magnification

3 结 论

(1) 在浸泡试验过程中,0Cr17Ni4Cu4Nb 马氏体不锈钢的腐蚀质量损失与腐蚀速率明显高于 06Cr18Ni11Ti、06Cr19Ni10N 奥氏体不锈钢和 00Cr30Ni59Fe10、00Cr25Ni35AlTi 镍基合金的;试样的腐蚀主要由草酸柠檬酸盐溶液引起,试样在其中的自腐蚀电位在 $-0.30 \sim -0.20$ V,自腐蚀电流密度在 $1.81 \times 10^{-5} \sim 2.01 \times 10^{-4}$ A·cm⁻²;碱性高锰酸钾溶液的腐蚀能力较弱,试样在其中的自腐蚀电位约为 0.3 V;浸泡试验后,5 种试验材料的基体均未受到破坏,无点蚀及晶间腐蚀等现象。

验后,氧化膜完全消失,试验用三步化学去污工艺对该不锈钢表面氧化物具有较好的去除效果。

参考文献:

- [1] 李江波,李鸿展,谢凌,等.核设施化学去污技术的研究现状[J].铀矿冶,2010,29(1):41-44.
- [2] 刘进军,苏雪峰.几种去污工艺对压水堆一回路模拟氧化物的溶解及腐蚀研究[J].核化学与放射化学,2014,36(2):115-123.
- [3] 李烨,谭昭怡,孙宇,等.反应堆一回路系统循环去污配方实验研究[J].原子能科学技术,2010,44(增刊1):114-118.
- [4] 王兆华,娄三钢,张鹏,等.反应堆一回路系统化学清洗发展现状[J].中国化工贸易,2014(17):258-259.
- [5] 刘文仓,谢建勋,宋娟,等.压水堆一回路模拟腐蚀氧化物的溶解去污试验[J].辐射防护,2003,23(1):42-48.
- [6] SHAW R A. Getting at the source: Reducing radiation fields [J]. Nuclear Technology, 1979, 44(1): 97-103.
- [7] MURRAY A P, ECKHARDT D A, WEISBERG S L. Dilute chemical decontamination process for pressurized and boiling water reactor applications [J]. Nuclear Technology, 1985, 71(2): 482-496.
- [8] SEGAL M G, WILLIAMS W J. Kinetics of metal oxide dissolution. Oxidative dissolution of chromium(III) oxide by potassium permanganate[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1986, 82(10): 3245-3254.
- [9] 石博显吉.核设施去污技术[M].左民,李学群,马吉增,译.北京:原子能出版社,1997.
- [10] 国际原子能机构.技术报告丛书第386号非反应堆核设施的退役[R].北京:核科学技术研究所,2001.
- [11] 欧洲原子能共同体.核设施退役手册(1995)[M].吴春喜,陈永峰,蒋云清,等译.北京:中国核科技信息与经济研究院,1998.
- [12] 赵世信.压力水去污技术及其在核设施退役工程中的应用[J].化学清洗,1999(1):15-18.
- [13] 黄富端,余德贵,吕敬琚,等.低氧化态金属离子(LOMI)去污技术研究[J].核动力工程,1992,13(5):70-75.
- [15] UMEZAKI S, MURATA Y, NOMURA K, et al. Quantitative analysis of dislocation density in an austenitic steel after plastic deformation [J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2014, 78(6): 218-224.
- [16] WRIGHT S I, NOWELL M M, FIELD D P. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction [J]. Microscopy and Microanalysis, 2011, 17(3): 316-329.
- [17] KAMAYA M. Assessment of local deformation using EBSD: Quantification of local damage at grain boundaries [J]. Materials Characterization, 2012, 66: 56-67.
- [18] ENGLER O, RANDLE A V. Introduction to texture analysis[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [19] KOUL A K, AU P, BELLINGER N, et al. Development of a damage tolerant microstructure for inconel 718 turbine disk material[C]//Superalloys 1988, 1988: 3-12.
- [20] DU J H, LÜ X, DENG Q. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of GH4169 superalloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1830-1834.
- [21] FORSYTH P J E. Slip-band damage and extrusion [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1957, 242(1229): 198-202.
- [22] SURESH S. Fatigue of materials[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [23] FOURNIER B, SAUZAY M, CAËS C, et al. Creep-fatigue-oxidation interactions in a 9Cr-1Mo martensitic steel. Part III: Lifetime prediction[J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30(10/11): 1797-1812.
- [24] CHAUSSUMIER M, SHAHZAD M, MABRU C, et al. A fatigue multi-site cracks model using coalescence, short and long crack growth laws, for anodized aluminum alloys[J]. Procedia Engineering, 2010, 2(1): 995-1004.

(上接第14页)

参考文献著录格式变更声明

根据第九届编辑委员会成立大会的会议精神,本刊将按照EI数据库收录要求逐步进行形式和内容上的修改。首先,自2021年第1期开始,论文的参考文献均需要使用罗马字符(含英文)进行编写:

英文参考文献无需变动;中文参考文献保留,在其下方补充对应的英文格式。特此声明,望各位作者理解与支持。

《机械工程材料》编辑部