

## 压水堆蒸汽发生器的腐蚀与防护

周寿康

(核工业部武汉一〇五所)

七十年代以来,压水堆蒸汽发生器(SG)的破裂事故屡见不鲜。由于经常发生事故,规定了管束的定期检查。为减少非计划停堆次数,还规定了缺陷管的堵管标准。

SG的破裂事故,由于必须停堆修理,经济损失是巨大的。以1000兆瓦电功率核电站为例,事故停堆一天的费用高达50万美元;更换一台100万千瓦(电)级核电站SG的费用和停堆期电费损失达1—3亿美元。

SG破裂是核电站停堆事故的主要原因。而目前的工业水平尚不能保证在装置设计寿命期内,控制破裂达到不需更换SG的程度。因此,世界各国对SG破裂原因、特征及其防护措施的试验研究工作都十分重视。在美国,正在实施一项包括由政府、卖主和公用事业单位组成,并与法、日、意、西德、瑞典、加拿大建立联系的“压水堆SG所有者集团”计划,专门从事SG的研究发展工作。

本文在综述世界各国压水堆SG破裂调查分析基础上,对SG的常见腐蚀破裂形式和提高其可靠性的防护措施作了讨论。

### 一、压水堆SG破裂调查分析综述<sup>[1-2]</sup>

1. 近年来,SG管束的破裂率虽有减少趋势,但受其影响的核电站数有增无减。
2. 破裂的管数及受其影响的反应堆数随着有效满功率天的增加而增大,说明一些常见的腐蚀机制(像应力腐蚀—SCC)与时间有关。
3. SG的破裂主要发生在管板区(包括管板缝隙区、管板上方的泥渣区),U管束弯头和管束支撑板区。表明破裂与上述区域的结构特征和热工—水力特性有关。
4. 各种类型的腐蚀(包括SCC、磷酸盐耗蚀、凹痕腐蚀、点蚀等)是破裂的主导原因(图1)。
5. 奥氏体不锈钢是早期广泛应用的管材,以后逐渐被因科镍-600替代;固溶态的因科镍-600曾是常用的标准管材,近年来被因科洛依-800和热处理的因科镍-600替代;因科镍-690合金公认是一种很有希望的管材(特别适用于海滨电站)。
6. 二回路水化学与SG破裂有较大关系。目前,磷酸盐处理逐年减少,全挥发处理(AVT)应用最普遍,其次是AVT+CD(凝水净化),少数几个堆应用硼酸处理。
7. 二回路系统设计和材料选择,特别是冷凝器的可靠性,与SG破裂有直接关系。除冷凝器管子管板连接采用密封焊和双管板结构外,对海水冷却的装置,钛管正在替代传统的铜合金管;对稍盐水冷却的装置改用钛或高钼的奥氏体不锈钢(例AL6X);淡水冷却的装置改用不锈钢管。
8. 为减少停堆次数,应建立管束的役前、役中和役后检查制度;发展测定泥渣高度和管子缺陷的自动多频涡流检查技术;用高压去离子水冲洗泥渣和研究化学清除泥渣的方法。

9. SG 破裂不仅与 SG 和二回路系统设计、材料选择、二回路水化学有关，而且还与制造工艺、操作水平、维护保养技术等因素有关。它涉及到多学科间的错综复杂的交混作用。因而，解决 SG 破裂问题的基本思路应是综合考虑。其基本顺序应首先是设计、制造；第二是材料；最后是水处理方式和水质化学控制标准。

## 二、压水堆 SG 常见的腐蚀破裂形式

SCC、磷酸盐耗蚀、凹痕腐蚀和点蚀是压水堆 SG 管束迄今所遇到的常见腐蚀破裂形式。但是，随着 SG 设计、选材、二回路水化学等条件的改变，各种破裂机制历年各自所占的比重有较大变化（图 1）。

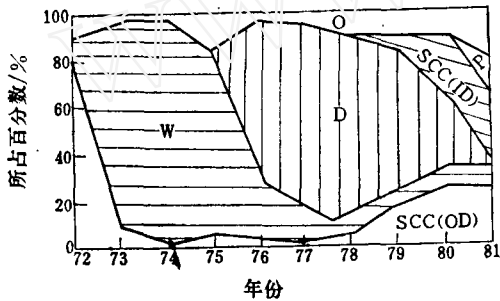


图 1 历年的 SG 的破裂机制

W——磷酸盐耗蚀；      SCC(1D)——一回路侧 SCC；  
D——凹痕腐蚀；      SCC(0D)——二回路侧 SCC；  
P——点蚀；              O——其它。

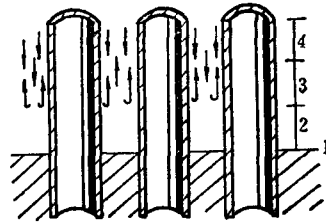


图 2 管板上方的泥渣区

1——管板上表面； 3——交替干湿区；  
2——汽垫区； 4——湿区。

### 1. SCC

作为压水堆 SG 管材的奥氏体钢可能出现的 SCC 的主要形式列于表 1。氯化物 SCC 和苛性 SCC 曾是早期奥氏体不锈钢管 SG 中经常遇到的问题。因科镍-600 管 SG 的破裂主要是由于冷凝器泄漏、磷酸盐处理不当致使碱溶液浓缩而造成的苛性 SCC 和高温水中的 SCC。因科洛依-800 管 SG 至今还没有发生 SCC 的实例。

表 1 不同管材可能出现的 SCC 形式

管 材	含 Cl <sup>-</sup> 、O <sub>2</sub> 的高温水	含 OH <sup>-</sup> 、O <sub>2</sub> (或不含 O <sub>2</sub> ) 的高温水	高温高压高纯水
奥氏体不锈钢	氯化物 SCC	苛性 SCC	—
因科镍-600	晶间 SCC	苛性 SCC	晶间 SCC
因科洛依-800	晶间 SCC	苛性 SCC	—

近年来，随着 SCC 和腐蚀疲劳 (CF) 的研究领域的扩大，发现在 SCC 和 CF 间，可能存在界限不很分明的中间状态。SCC 和 CF 可能出现互相重叠的情况下，如何准确地判定破裂性质以及这两种机制各自起多少作用？尚需进一步地研究。

### 2. 磷酸盐耗蚀<sup>[3-4]</sup>

磷酸盐耗蚀是继苛性 SCC 之后出现的问题。破裂主要发生在应用磷酸盐处理的 SG 和

随后转换到全挥发处理的 SG 上。破裂部位在管板上方的泥渣区和管束弯头的防振架区以及管板缝隙区。在管板上方的泥渣区, 当多孔性的泥渣沉积达到某个临界高度时, 出现如图 2 所示的三个区, 中间的交替干湿区恰好是磷酸盐耗蚀最严重处。这是由于随着交替干湿, 磷酸盐在管表面上反复析出与溶解而被浓缩, 奥氏体合金的表面钝化膜(氧化镍)由于与浓缩的磷酸盐反复接触而破裂, 管材成份中的镍与磷酸盐反应生成金属磷酸盐, 管壁就很快“消耗”变薄。

进一步研究发现, 磷酸盐耗蚀程度与 SG 中磷酸盐浓度、滞流区的热工-水力特性有关。特别是当  $\text{Na}/\text{PO}_4 < 2$ 、温度  $> 273^\circ\text{C}$  时, 从被浓缩了的磷酸盐溶液里分离出的不可溶的第二相恰好是高镍合金强烈的腐蚀液。因此, 预防磷酸盐耗蚀的措施主要是从水处理入手, 例如由通常的配比磷酸盐处理改为全挥发处理、低磷酸盐处理或高 AVT。其次是设法清除管板上方的泥渣。

### 3. 凹痕腐蚀<sup>[4-5]</sup>

凹痕腐蚀是管子与支撑板(或管子与管板)间的环形缝隙内, 由碳钢的支撑板(或管板)的快速腐蚀所引起的一种现象的专用术语。腐蚀的发生主要是由于上述缝隙内腐蚀产物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的积累。这种腐蚀产物比较大, 当充满缝隙并继续腐蚀时, 会挤压管子和支撑板, 形成很大压应力。使管子沿环向压扁, 管子直径减小; 支撑板孔、流水孔和非开孔带的矩形流道变形; 严重的使支撑板孔桥破裂、套筒变形; 另外, 由于对管子内侧产生很高的机械应力, 加速了像因科镍-600 管在一回路侧的晶间 SCC。

凹痕腐蚀最初仅出现在长期应用磷酸盐处理, 随后又转换到全挥发处理的装置上。似乎凹痕腐蚀与应用磷酸盐处理有关, 但是后来发现仅使用全挥发处理的装置同样出现了凹痕腐蚀, 表明磷酸盐处理未必是产生凹痕腐蚀的必要条件。另外, 采用不锈钢支撑板材的 SG, 以及采用蛋篮型支撑板几何结构的 SG 也无凹痕腐蚀, 提供了材料和支撑板几何结构在防止凹痕腐蚀中的重要性的直接证据:

研究认为, 在缝隙里出现酸性氯化物( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ )环境是造成凹痕腐蚀的主要原因。对腐蚀产物分析表明, 在那里  $\text{Cl}^-$  发生了高度浓缩。其次, 缝隙中的高温,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  和铜离子, 低 pH 等促进了碳钢的快速腐蚀。

为探讨防止凹痕腐蚀措施, 需分析产生的条件。假定管子腐蚀很轻微, 而由碳钢支撑板腐蚀产生的腐蚀产物体积约为所消耗金属体积的两倍。则对于板厚为  $h$ 、管子直径为  $d$  的完全受压束支撑板, 发生凹痕腐蚀的条件为:

$$\pi \cdot d \cdot h \cdot x < \int_0^T \frac{\partial u}{\partial t} dt + \int_0^T \frac{\partial w}{\partial t} dt$$

式中  $x$  是环形缝隙宽度;  $\frac{\partial u}{\partial t}$  是碳钢体积腐蚀率;  $\frac{\partial w}{\partial t}$  是从 SG 水中进入缝隙的腐蚀产物的有效沉积率(一般说, 来自 SG 水的腐蚀产物的沉积与溶解是同时发生的, 当溶解率大于其沉积率时,  $\frac{\partial w}{\partial t}$  为负),  $T$  是累积时间。上述凹痕腐蚀条件一旦达到, 则

$$\text{缝隙增长率} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial t}$$

由此可见, 预防或减轻凹痕腐蚀可通过降低材料的腐蚀率和降低来自 SG 水的腐蚀产物的

沉积率,并提高其溶解率来实现。即当缝隙增长率=0时, $\partial u/\partial t = -\partial w/\partial t$ ——克服凹痕腐蚀的条件。

#### 4. 点 蚀<sup>[6]</sup>

孤立、较浅的点蚀常是局部腐蚀的先导,这在大量的 SG 管的失效分析中得到证实。1981年,点蚀成为重要的破裂原因,印第安角-3,磨石-2等几个堆因此而受到影响。1982年,KWU的因科洛依-800管 SG 也出现了点蚀,其中一根管因点蚀导致 0.5—1.0 l/h 的微漏。点蚀一般分布在缝隙区和管子自由表面上,发生点蚀的原因还不太清楚,但 SG 水中 O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, 汽垫, 汽流冲刷, 泥渣沉积, 冷凝器泄漏, 从给水系统中进入的铜和铜的氧化物、硫化物, 为防止凹痕腐蚀而进行的硼酸处理等都是造成不同管材点蚀的可能原因。作为抑制点蚀的措施, 除选材和钝化处理外, 可采用与预防 SCC 相同的方法。

### 三、提高 SG 可靠性的防护措施<sup>[2,7,8]</sup>

#### 1. 对在役 SG 的防护措施

- (1) 预防从冷凝器泄入冷却水 包括改进检漏技术和修理技术; 进行冷凝器管涡流检查; 改用耐蚀的冷凝器管或进行冷凝器的整体更换。
- (2) 减少空气(氧)的泄入 包括改进检漏和修理技术。
- (3) 从二回路系统中去除铜合金 以提高系统 pH, 使系统腐蚀减缓, 进而 SG 腐蚀产物减少。
- (4) 用联氨处理水冲洗 SG 以去除起动前、停用后, 严重冷凝器泄漏后的可溶性杂质。
- (5) 清除管板上方泥渣 机械或化学法。
- (6) 添加硼酸或氢氧化钙 以中和 SG 中引起凹痕腐蚀的酸度。
- (7) 用化学方法清洗 SG 以保持缝隙清洁和降低腐蚀电位。
- (8) 严格水化学控制
- (9) SG 管束的定期在役检查
- (10) 降低运行温度
- (11) 更换 SG

#### 2. 提高 SG 可靠性的长远的防护措施

(1) SG 的设计、制造 SG 的一些设计、制造细则对 SG 腐蚀破裂有重大影响。

① 温度: 一回路进口温度愈高, 热负荷就愈大, 二回路水进入管板上表面后, 达到饱和温度的范围就愈大, 热侧破裂的可能就愈大; 二回路温度的提高会加速磷酸盐耗蚀。

② 流体流动: SG 中流体流动特性(即水力特性)与腐蚀有关。为此, a. 要注意给水与再循环水的汇合位置。b. 减少管板上方的泥渣沉积, 改善该区域的流体流动特性, 包括保证管束进口处流速 > 0.381 米/秒; 合理分配冷热侧给水流量; 设置流量分配挡板和阻挡块; 把排污管吸入口安置在易于沉积泥渣的区域。c. 保证一定的循环倍率。

③ 管子与管板连接：管子的残余应力和冷作程度对 SCC 影响较大。除了在工艺上确保消除管子管板间的缝隙外，还要注意选用合适的胀焊工艺，保证胀焊质量，特别是确保胀与未胀的过渡区不超出管板平面和不出现管口焊缝的熔透现象。

④ 管束支撑：包括采用耐蚀的支撑板材；管束支撑结构有较大的柔性，采用流通截面较大的管束支撑结构；根据 U 形弯头区的流动特征和防振架附近及其缝隙中容易产生汽水混合物的停滞和蒸干等特点，进行 U 形弯头区的合理设计。

⑤ 管材：SG 管材选择中，最基本依据是耐蚀性。对海滨电站可优先选用热处理状态的因科镍-600 或因科镍-690 合金；对淡水、稍盐水冷却的电站可选用因科洛依-800 合金。对造成表面压应力的喷丸工艺，要特别注意最佳应力范围、复盖率和表面缺陷影响的研究。作为管材本身，还应具备最低的制造残余应力和高的内外表面质量。

⑥ 管束装配：包括避免强迫装配；注意支撑板的端面毛刺，避免穿管时拉伤管子；避免管板等碳钢件的锈蚀等。

### (2) 二回路系统设计 应考虑如下几个问题。

① 提高冷凝器可靠性：以 500 兆瓦电功率冷凝器为例，约有 482.1 千米长的管子和约 50000 个管子管板接头，泄漏很难避免，对于 <0.5 公升/小时的泄漏检测和定位相当费时，尤其低负荷下泄漏处被腐蚀产物堵塞的可能甚大，可靠的冷凝器，SG 中的  $\text{Cl}^-$  只是百分之几 ppm，而可靠性差的冷凝器，SG 中的  $\text{Cl}^-$  高达 100 ppm。为确保冷凝器可靠性，需改进冷凝器设计、材料、泄漏检查和修理技术。

② 可靠的补水装置。

③ 净化装置不应成为污染的来源。

④ 系统设计和运行方式要考虑到防止空气（氧）的进入。

⑤ 整个二回路系统中，不允许采用铜合金。

⑥ 减少进入 SG 的腐蚀产物：包括装设旁路管路，保证停运后、起动前冲洗蒸汽-水系统；在给水箱前后的主给水管路上装设机械过滤器；在来自高压透平的冷凝水管路上安装电磁过滤器。

### (3) 改进水化学控制 应考虑如下几个问题。

① 选用与 SG 管材相容性较好的水处理方式。尽可能采用全挥发处理，条件不允许时可采用低磷酸盐处理，均要特别注意  $\text{O}_2$  的控制和 SG 排污水  $\text{Cl}^-$  的监测；对是否使用凝水净化装置要慎重。

② 要根据 SG 中最大的杂质浓缩程度来决定正常运行和冷凝器泄漏时的不同排污量。

③ 在规定初始水化学条件之后，要建立二回路水化学控制计划；对二回路水化学参数要按规定的极限条件进行运行控制和监督。规定的极限条件中要包括一回路向二回路的泄漏率极限、SG 管束监督和堵管标准的要求等。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tatone, O. S. et al., *Nucl. Eng. Int.*, September, pp. 29—33(1983).
- [ 2 ] Cheng, C. Y. et al., NUREG-0886, 1982.
- [ 3 ] Garnsey, R. et al., *Nucl. Energy*, 18(2), pp. 117—132(1979).
- [ 4 ] Layman, W. H. et al., *Combustion*, 51(3), September, pp. 14—20(1979).
- [ 5 ] Malinowski, D. D., *Nucl. Technol.* 37, Feb., pp. 103—110(1978).
- [ 6 ] 周寿康, 蒸汽发生器, 北京, 原子能出版社, 1982年, 第283页。
- [ 7 ] Schucktan, G., *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, 9, pp. 457—465. 467—470(1981)
- [ 8 ] Wilson, R. M. et al., *Nucl. Eng. Int.*, October, pp. 28—35(1985).

(编辑部收到日期: 1986年5月31日)

## CORROSION AND PROTECTION OF PWR STEAM GENERATORS

ZHOU SHOUKANG

(Wuhan 105 Institute, the Ministry of Nuclear Industry)

### ABSTRACT

PWR steam generators have experienced a variety of corrosion problems including stress corrosion cracking, phosphate wastage, denting and pitting. This paper presents an overview of operating experience in PWR steam generators with particular emphasis on various types of corrosion cracking and short-and long-term corrective actions being pursued by industry to resolve those problems.