

碳钢对核主泵用奥氏体不锈钢的污染研究

王永¹, 邓德伟^{1,*}, 刘丹², 孟艳玲², 杨小垒¹

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 沈阳鼓风机集团有限公司, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:奥氏体不锈钢在加工、运输和装配过程中如果与碳钢直接接触, 就会被碳钢污染, 而导致奥氏体不锈钢耐蚀性能的改变。众所周知, 核主泵用奥氏体不锈钢对耐蚀性有着非常严格的要求, 本文以 Z2CN18-10 核主泵用奥氏体不锈钢为例, 通过 FeCl_3 腐蚀试验和电化学方法测试了被碳钢污染后其耐腐蚀性能的变化。试验结果表明: 附着在不锈钢表面的碳钢对其长期总体腐蚀速率影响不大; 嵌入式的碳钢颗粒会显著降低奥氏体不锈钢的点蚀电位, 增大发生点蚀的倾向; 硝酸钝化可部分抵消被污染不锈钢点蚀电位的降低, 但该值仍远低于同样经过硝酸钝化, 而未被污染的不锈钢的点蚀电位。此外, 还针对碳钢污染对核电站辐射场的影响和对燃料包壳热传导效率的影响进行了讨论。

关键词:核主泵; 奥氏体不锈钢; 碳钢污染; 腐蚀; 辐射场; 热传导效率

中图分类号: TG506.71

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)10-1207-05

Contamination Study of Austenitic Stainless Steel for Nuclear Reactor Coolant Pump by Carbon Steel

WANG Yong¹, DENG De-wei^{1,*}, LIU Dan², MENG Yan-ling², YANG Xiao-lei¹

(1. Key Laboratory of Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Shenyang Blower Works Group Co., Ltd., Shenyang 110142, China)

Abstract: The austenitic stainless steel can be contaminated by carbon steel if they contact with each other directly during the process of machining, transportation or assembly. Thus, the property of corrosion resistance of austenitic stainless steel will be influenced. As well known, the property of corrosion resistance of austenitic stainless for nuclear reactor coolant pump is strictly important. Therefore, the work focused on the contamination of austenitic steel, Z2CN18-10, which was used for nuclear reactor coolant pump, by carbon steel. The corrosion test of FeCl_3 and anodic polarization curve test were performed in the work. The results present that the carbon steel attached to the surface of the stainless steel doesn't show obviously effect on the long-term general

收稿日期: 2009-09-17; 修回日期: 2009-12-28

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2009CB724305)

作者简介: 王永(1985—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 材料表面工程专业

* 通信作者: 邓德伟, 副教授, 博士, 从事材料显微结构、表面强化、核材料等研究, E-mail: Deng@dlut.edu.cn

corrosion rate. The carbon steel particles embedded into the austenitic steel significantly reduce its pitting corrosion potential and increase the tendency of pitting corrosion. HNO_3 passivation can partly counteract the decrease of pitting corrosion potential value of the contaminated austenitic stainless steel samples, but which is still much lower than that from the samples of uncontaminated and passivated in the same way. In addition, the effects of carbon steel contamination on nuclear radiation field and thermal conductivity of fuel cladding were discussed.

Key words: nuclear reactor coolant pump; austenitic stainless steel; carbon steel contamination; corrosion; radiation field; thermal conductivity efficiency

据统计,当前全世界正在运行的核电站有430多座,总装机容量超过3.5亿kW,另外还有大量的在建项目^[1]。我国作为电力需求大国,核能的发电量却仅占发电总量的不足2%,因此,国家制定了大力发展核电的战略部署。然而,要实现核电的规模化发展,首先要解决核电设备、尤其是关键设备依赖进口的难题,实现核电关键设备的国产化。沈阳鼓风机集团作为东北地区最大的通用装配机械基地,在国家发展和改革委员会的大力支持下承担了“AP1000第三代先进压水反应堆核主泵”的生产工作。核主泵在制造过程中因性能要求需使用大量的奥氏体不锈钢,但奥氏体不锈钢在生产、加工、运输和装配过程中如果无严格的表面防护措施,就会不可避免地与碳钢材料接触,从而对不锈钢材料造成污染,这种碳钢污染如任其发展可能对后期的核岛安全运行产生严重后果。

本工作采用 FeCl_3 腐蚀试验和电化学方法测定核主泵用奥氏体不锈钢 Z2CN18-10 在被碳钢污染和未污染情况下的腐蚀速率、自腐蚀电位和点蚀电位,研究污染对奥氏体不锈钢本身腐蚀性能的影响;另外还采用 20% 硝酸酸洗的办法进行去污染处理,对去污染效果进行比较和评价,探索奥氏体不锈钢的碳钢污染机理和去污染机理。

1 试验材料与试验方法

本试验所采用的材料为太原钢铁公司生产的 Z2CN18-10 奥氏体不锈钢,通过 XRF-1800 X 射线荧光光谱仪测得其化学成分列于表 1,所测结果满足成分要求。

采用 FeCl_3 腐蚀称重法^[2]对表面被污染、无污染及污染后再清除污染的试样进行了对比

表 1 Z2CN18-10 奥氏体不锈钢化学成分及其含量
Table 1 Chemical compositions and content of Z2CN18-10 austenitic stainless steels

元素	$w_{\text{要求}}/\%$	送检样品 $w_{\text{测定}}/\%$
C	≤ 0.030	0.025
Si	≤ 1.00	0.670 9
Mn	≤ 2.00	1.138 1
P(4)	≤ 0.030	0.022 4
S(4)	≤ 0.015	0.000 5
Cr	17.0~20.0	18.480 0
Ni	9.0~12.0	9.498 8
Cu	≤ 1.00	0.100 5

试验,其中, FeCl_3 腐蚀液的配制步骤和成分含量为:首先用优质盐酸和蒸馏水配制成 0.05 mol/L (稀释约 245 倍)的盐酸溶液 900 mL,然后将 100 g 的分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 900 mL 的盐酸溶液中,配成质量浓度约为 6% 的 FeCl_3 溶液。

4 块不锈钢试样(1#、2#、3#、4#)的形状为长方体,表面污染和去污染处理方法列于表 2。其中,对磨是采用自制的设备对相互接触的两个表面进行定时、定压力摩擦,设定压力为 200 N,摩擦时间为 10 min,以最大程度保证所有样品获得基本相同的表面状态,对磨用的碳钢为 45# 钢。硝酸钝化所用的硝酸浓度为 20%,钝化时间为 30 min。试样处理完成后,按 GB/T 17897—1999^[2]将试样分别放在不同容器的支架上,完全浸没在 FeCl_3 腐蚀液中 72 h,实验在室温条件下进行。腐蚀结束后将试样取出,按 GB/T 16545—1996^[3]要求在流水中用软毛刷进行轻微机械清洗,以清除腐蚀产物,烘干并凉置 1 d 后进行质量减轻测量,从而计算出不同表面处理试样的腐蚀速率。

表 2 奥氏体不锈钢试样的表面处理状态

Table 2 Surface treatment condition of austenitic stainless steel samples

试样编号	表面处理状态	试样编号	表面处理状态
1#	与奥氏体不锈钢对磨	5#	打磨至 1000# 砂纸+空气自钝化
2#	与奥氏体不锈钢对磨后硝酸钝化	6#	打磨至 1000# 砂纸+硝酸钝化
3#	与碳钢对磨	7#	打磨至 1000# 砂纸+碳钢污染
4#	与碳钢对磨后硝酸钝化	8#	打磨至 1000# 砂纸+碳钢污染+硝酸钝化

采用 M342 电化学测试系统对另外 4 个 Z2CN18-10 奥氏体不锈钢样品(编号为 5#、6#、7#、8#)进行阳极极化曲线和点蚀电位测试,其中测试用电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液^[4],参比电极为甘汞电极,辅助电极为铂电极,扫描速率为 24 mV/min,测试范围为 -0.5~1.0 V。试验用的 4 块不锈钢样品的表面处理方法列于表 2,其中的碳钢污染是指先用砂纸打磨碳钢(45# 钢),然后用同一张砂纸再打磨不锈钢。经蓝点实验检测^[5],被碳钢污染的试样表面的变蓝程度远超过未被污染的试样表面,说明不锈钢表面已被碳钢污染。酸洗钝化用的硝酸浓度为 20%,钝化时间为 30 min^[6]。

2 结果分析与讨论

2.1 FeCl₃ 腐蚀试验结果

表 3 列出 FeCl₃ 腐蚀试验结果。从表 3 可发现,1#、3# 和 4# 试样的平均腐蚀速率分别为 0.415 1、0.416 2 和 0.412 4 g·m⁻²·h⁻¹,其中,被碳钢污染的 3# 样品腐蚀速率稍大,与不锈钢对磨的 1# 样品腐蚀速率次之,被碳钢污染但经硝酸钝化的 4# 样品腐蚀速率最小,但总体看,三者相差并不大,只 2# 试样的腐蚀速率稍大,为 0.477 7 g·m⁻²·h⁻¹,但 2# 试样并未被碳钢污染,可能是过度酸洗造成的。因此,可初步判定碳钢污染有增大不锈钢点蚀敏感性趋势,但对其总体长期腐蚀速率影响

不大。

2.2 阳极极化曲线和点蚀电位测试结果

图 1 为试样的阳极极化和点蚀电位测量曲线。从图 1a 可看出,不同试样的自腐蚀电位相差很小,其最大自腐蚀电位(-158.3 mV)与最小自腐蚀电位(-176.1 mV)的差值也仅为十几 mV,结合 FeCl₃ 的腐蚀试验结果,可推断奥氏体不锈钢被污染与否对其长期平均腐蚀速率影响不大。

从图 1b 可看出,点蚀电位的测量结果显示经不同处理的样品点蚀电位存在较大差异。通过未被污染的 5# 试样和被碳钢污染的 7# 试样的比较可看出:碳钢污染降低了不锈钢的点蚀电位,增大了不锈钢发生点蚀的倾向;被碳钢污染的 7# 试样和被碳钢污染后经硝酸钝化的 8# 试样及未被碳钢污染但经硝酸钝化的 6# 试样的比较可发现:硝酸钝化可部分抵消被污染不锈钢点蚀电位的降低,但其仍远低于无污染而经相同硝酸钝化的不锈钢的点蚀电位。

2.3 结果分析与讨论

奥氏体不锈钢之所以具有优异的耐蚀性是因为不锈钢表面形成了 1 层致密的钝化膜,中国科学院沈阳金属研究所的 Gao Xin 等^[7]的研究表明,这层钝化膜的表层成分以 Cr₂O₃ 和 Fe₃O₄ 为主。Cr₂O₃ 和 Fe₃O₄ 的结构非常致密,可有效阻止氧和腐蚀介质与不锈钢基体接触,从而起到保护不锈钢基体的作用,降低不锈钢的腐蚀速率。当不锈钢表面在加工、制造、装配

表 3 FeCl₃ 腐蚀试验结果Table 3 Results of FeCl₃ corrosion test

试样编号	表面处理状态	10 ³ 腐蚀面积/m ²	减轻质量/g	平均腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
1#	样品与不锈钢对磨	5.35	0.159 9	0.415 1
2#	样品与不锈钢对磨后硝酸钝化	5.51	0.189 5	0.477 7
3#	样品与碳钢对磨	5.50	0.164 8	0.416 2
4#	样品与碳钢对磨后硝酸钝化	5.53	0.164 2	0.412 4

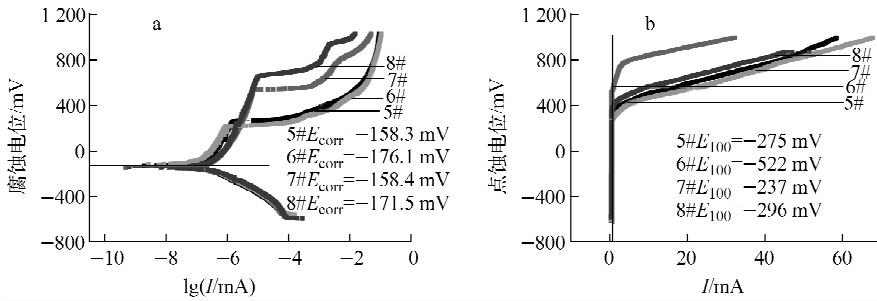


图1 4块试样的阳极极化(a)和点蚀电位(b)测量曲线

Fig. 1 Anodic polarization (a) and pitting corrosion potential (b) curves of four samples

和运输过程中与碳钢件接触致使表面的钝化膜遭到破坏后,将有微小的碳钢颗粒附着在不锈钢表面或嵌入到不锈钢表面。附着在不锈钢表面的碳钢颗粒在含有电解液(如水或其他液体)的条件下会与不锈钢基体材料形成原电池^[8],其中,碳钢颗粒因腐蚀电位低(试验测得碳钢的自腐蚀电位为 -483.6 mV,不锈钢的自腐蚀电位为 -157.2 mV)而作为阳极被腐蚀,不锈钢因腐蚀电位较高作为阴极而被保护。因二者的电位差很大,所以腐蚀速率很快,当这些碳钢的颗粒被完全腐蚀后,对于核泵而言,所产生的腐蚀产物将很快被其中高速流动的水冲走^[8],在此之后不锈钢被继续腐蚀的机理就与未被污染的腐蚀机理完全相同了,因此,对最终的腐蚀速率影响不大。但由于不锈钢与碳钢形成原电池的电位差很大,腐蚀电流很大,腐蚀速率加快,对不锈钢的初始腐蚀速率有较大影响,会在腐蚀初期就产生大量的腐蚀产物;嵌入式的碳钢颗粒同样会在含有电解液的条件下与不锈钢基体形成原电池,形成以后这些嵌入式的碳钢颗粒会首先被腐蚀,形成微小的点蚀坑,正是原电池的存在显著降低了不锈钢的点蚀电位,增大了不锈钢的点蚀倾向。而通过硝酸钝化处理,一方面硝酸与铁及其氧化物颗粒反应可去除这些可能形成原电池的污染物,另一方面酸洗可增强不锈钢表面钝化膜的形成能力,从而部分抵消被污染不锈钢点蚀电位的降低。

3 核主泵用奥氏体不锈钢被碳钢污染后对核电站安全运行的影响

3.1 对核电站辐射场的影响

核电站的安全运行与其辐射的控制密不可

分。核电站所带来的辐射主要来自于两个方面:1)核反应堆中核燃料的裂变所产生的热中子和各种射线,它们是核电站中最强的辐射源,但它们均被严格控制在反应堆内部,即使在极其恶劣的条件下也不会发生泄漏,且反应堆被封闭在压力容器内部,对日常反应堆外的检修也不会造成大的影响;2)一些具有放射性的元素所产生的感生放射性^[9],这些元素包括 ^{51}Cr 、 ^{59}Fe 、 ^{58}Co 和 ^{60}Co 等,其中以 ^{60}Co 的放射性最强,其半衰期也长达5.3 a。核电站一回路中的很多部件需具有优异的耐磨性和耐蚀性,而Co基合金(包括Stellite合金)刚好满足了这些性能要求,虽然Co基合金因辐射问题而被严格控制用量,但出于核环境下对材料性能的苛刻要求,目前还未能找到可完全取代Co基合金的材料,因此,核电一回路仍会使用部分Co基合金材料。正常情况下,这些Co基材料中的Co元素为 ^{59}Co 并不具有放射性,但当它被热中子辐照后便可产生放射性的同位素 ^{60}Co ,从而具有强烈的放射性^[10-11]。美国电力研究院^[9-10]的研究表明:铁和铁的氧化物对Co和Ni具有强烈的吸附作用,因此,当核泵用奥氏体不锈钢表面被碳钢污染后,在有水或其他电解液的环境中碳钢颗粒会与不锈钢颗粒形成原电池,其中碳钢颗粒作为阳极被腐蚀掉,从而产生大量铁的氧化物,这些铁的氧化物被流动的水冲走,当流经Co基材料时就会吸附Co元素,随后将这些Co元素带入反应堆,经中子辐照后,这些 ^{59}Co 便转变成具有放射性的 ^{60}Co ,再随水流出反应堆,沉积在主管路中各种部件表面,最终在整个管路系统形成较强的放射性,这些额外辐射强度的增加将有可能超过核电站设

计之初的辐射标准,并影响到日常检修人员的健康与安全。

3.2 对燃料包壳热传导效率的影响

核泵表面被碳钢污染后,在电化学腐蚀和化学腐蚀的作用下,产生的大量铁的氧化物腐蚀产物将会溶解到一回路水中,或以颗粒态悬浮在水中,这些铁的氧化物在流经反应堆燃料包壳表面时,一部分会沉积在包壳表面,由于这些沉积物具有较低的导热性,因而会降低燃料包壳的热传导效率^[12];不仅如此,因为铁的氧化物对Ni有很强的吸附作用,因此,这些首先沉积的铁的氧化物将会吸附流经反应堆的Ni沉积在燃料包壳表面并相互反应生成一种导热性很差的化合物^[11],这样就进一步降低了反应堆的热传导效率,增大了反应堆过热的可能性。

4 结论

1) 奥氏体不锈钢的碳钢污染对不锈钢基体本身的长期总体腐蚀速率影响不大,但理论认为会增加初期的腐蚀速率,使得一回路系统中在很短的时间内就产生较多的腐蚀产物。

2) 嵌入式碳钢颗粒会显著降低不锈钢的点蚀电位,增大不锈钢发生点蚀的倾向,硝酸钝化可部分抵消被污染不锈钢点蚀电位的降低,但其点蚀电位仍远小于未被污染而经硝酸钝化的不锈钢的点蚀电位。

3) 碳钢污染可能会使一回路水中铁的含量超过规定范围,在随水流动的过程中,吸附大量的⁵⁹Co,这些⁵⁹Co经中子辐照后变成具有放射性的⁶⁰Co,继而沉积在一回路管路和设备表面,增加辐射场的强度,从而影响到日常检修人员的健康与安全。

4) 被碳钢污染的不锈钢在服役过程中产生的铁的氧化物腐蚀产物首先会沉积在燃料包壳表面,此外还会吸附流经反应堆的Ni并与之反应生成一种导热性很低的化合物,从而降低反应堆的热传导效率,增大反应堆过热的可能性。

参考文献:

[1] 苏永杰,姜维国,邵海江,等.核能利用与环境保护[J].能源环境保护,2006,20(4):16-19.

SU Yongjie, JIANG Weiguo, SHAO Haijiang, et al. Nuclear energy utilization and environment protection[J]. Energy Environmental Protection, 2006, 20(4): 16-19(in Chinese).

- [2] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 17897—1999 不锈钢三氯化铁点腐蚀试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 16545—1996 金属和合金的腐蚀:腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [4] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 17899—1999 不锈钢点蚀电位测量方法[S]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [5] American Society for Testing Materials. ASTM_A380-99(2005) Standard practice for cleaning, descaling, and passivation of stainless steel parts, equipment, and systems [S]. Philadelphia, America: American Society for Testing Materials, 2005.
- [6] French Association for Design, Construction and In-Service Inspection Rules for Nuclear Island Components. RCC-M Design and construction rules for mechanical components of PWR nuclear island, section V, fabrication[S]. Paris, French: AFCEN, 2000.
- [7] GAO Xin, WU Xinqiang, ZHANG Zhaoen, et al. Characterization of oxide films grown on 316L stainless steel exposed to H₂O₂-containing supercritical water [J]. Supercritical Fluids, 2007 (42): 157-163.
- [8] 赵麦群,雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社,2002:99-104.
- [9] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007:207-214.
- [10] LIN C C. Foreign approaches to controlling radiation-field buildup in BWRs, EPRI NP-6942-D (1990) [R]. California, America: Electric Power Research Institute, 1990.
- [11] GIANNELLI J F. BWR iron control: Volume 1 deep beds, EPRI TR-10297-V1(1996) [R]. California, America: Electric Power Research Institute, 1996.
- [12] YEON J W, JUNG Y J, PYUN S. Deposition behavior of corrosion products on the zircaloy heat transfer surface[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006(354): 163-170.