注锌对燃料包壳表面污垢沉积及硼析出的 影响研究

廖家鹏 毛玉龙 阮天鸣 胡友森 金德升 厉井钢 陈忠村 (中广核研究院有限公司 深圳 518000)

摘要 反应堆一回路腐蚀产物在燃料包壳表面过冷泡核沸腾的作用下沉积于包壳表面,形成燃料污垢。一回 路注锌被认为是抑制燃料包壳表面污垢沉积的重要途径之一。本文通过开展国产锆合金燃料包壳在不同锌浓 度下的污垢沉积试验,研究在模拟核电站高温高压水环境中注锌对污垢沉积行为的影响,得到污垢沉积的锌浓 度敏感性结果。冷却剂中的锌浓度越高,燃料包壳表面的烟囱状结构越不明显,污垢表面越平整,污垢沉积厚 度越小,污垢内部镍铁比降低,硼析出量越少。当锌浓度增加至100 µg·L⁻¹,污垢内部有少量含锌物相析出。结 果表明:当锌浓度在0~100 µg·L⁻¹范围内时,一回路注锌能够显著抑制燃料包壳表面的污垢沉积。 关键词 压水堆,燃料包壳,污垢沉积,硼析出,注锌 中图分类号 TL341

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030603

Effect of zinc injection on crud deposition and boron precipitation on fuel cladding surface

LIAO Jiapeng MAO Yulong RUAN Tianming HU Yousen JIN Desheng LI Jinggang CHEN Zhongcun

(China Nuclear Power Technology Research Institute Co, Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract [Background] Under the condition of sub-cooled nucleate boiling (SNB), corrosion products in primary coolant of nuclear reactor will deposit on the outer surface of fuel cladding, which is commonly called fuel crud. Previous literature shown, zinc injection in primary coolant is an important method to inhibit the fuel crud deposition on the fuel cladding surface. **[Purpose]** This study aims to investigate the influence of zinc concentration on the behavior of fuel crud deposition, and eventually provide guidance for zinc injection in primary coolant of nuclear power plant. **[Methods]** The fuel crud deposition tests of domestic zirconium alloy fuel cladding in different zinc concentrations were carried out by using a self-made fuel crud deposition device. Tubular crud deposition test specimen with built-in heating unit was designed and prepared for simulation study. After the tests, stereo microscope (SM) and scanning electron microscope (SEM) were employed to observe the macro and micro morphology of fuel crud whilst the composition of of fuel crud was observed and analyzed by the energy dispersive spectroscopy (EDS) with SEM, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the contents of Zn and B elements in the crud phase and inside the crud. **[Results]** Observation results show that the chimney-like crud formed on the fuel

通信作者: 毛玉龙, E-mail: maoyulong@cgnpc.com.cn; 厉井钢, E-mail: lijinggang@cgnpc.com.cn

中国博士后科学基金面上项目(No.2021M703023)、国家自然科学基金面上项目(No.52171085)资助

第一作者:廖家鹏,男,1990年出生,2018年于中国科学技术大学获博士学位,研究领域为反应堆水化学

收稿日期: 2022-10-20, 修回日期: 2022-12-06

Supported by China Postdoctoral Science Foundation (No.2021M703023), National Natural Science Foundation of China (No.52171085)

First author: LIAO Jiapeng, male, born in 1990, graduated from University of Science and Technology of China with a doctoral degree in 2018, focusing on reactor water chemistry

Corresponding author: MAO Yulong, E-mail: maoyulong@cgnpc.com.cn; LI Jinggang, E-mail: lijinggang@cgnpc.com.cn Received date: 2022-10-20, revised date: 2022-12-06

cladding surface becomes less obvious with increasing the zinc concentration in the coolant and the crud surface becomes flatter. Simutabeously, the crud thickness, the ratio of Ni/Fe and the boron precipitation mass within the crud are decreasing with increase of the zinc concentration. When the zinc concentration increases to $100 \ \mu g \cdot L^{-1}$, new Zn-containing phases precipitate within the crud. **[Conclusions]** Within the zinc concentration of $0\sim100 \ \mu g \cdot L^{-1}$, zinc injection in primary coolant of reactor can significantly inhibit the crud deposition on the fuel cladding surface. **Key words** Pressurized water reactor, Zirconium alloy cladding, Crud deposition, Boron precipitation, Zinc injection

压水堆(Pressurized Water Reactor, PWR)核电 站燃料包壳表面污垢是一回路腐蚀产物在燃料包壳 表面沉积所形成。燃料包壳表面的污垢呈烟囱-多 孔状,在包壳表面过冷泡核沸腾(Sub-cooled Nucleate Boiling, SNB)条件的促进下,含硼(B)物相 将在污垢内部富集,因B是中子吸收剂,当污垢内部 的含B物相富集到一定程度将引起轴向功率偏移 (Crud Induced Power Shift, CIPS, 也称 Axial Offset Anomaly, AOA)^[1-3]。污垢内部水化学状态的改变, 以及污垢对包壳/冷却剂界面传热的阻碍,又将加剧 包壳材料的局部腐蚀(Crud Induced Localized Corrosion,CILC)^[4-5]。此外,包壳表面的沉积物经长 时间辐照后可能被活化,部分活化产物通过溶解、剥 落等方式进入冷却剂,将增大一回路源项^[6]。因此, 抑制燃料包壳表面的污垢沉积,可有效降低CIPS、 CILC风险以及一回路源项水平。

一回路注锌(Zn)被认为是抑制燃料包壳表面 污垢沉积的一个重要途径^[7-11]。一方面,注Zn增加 了一次侧结构材料表面钝化膜的稳定性和保护性, 减少了堆内污垢来源^[7-9];另一方面,Zn比Ni、Fe、Co</sub>等金属元素具有更高的择位能,一回路中的Zn随冷 却剂进入污垢内部将与污垢内的金属元素发生置换 或络合生成新的物相^[10-12],使得污垢的形貌和成分 发生改变,影响燃料污垢的沉积行为。目前,全球超 过90座PWR核电站采用一回路注Zn来优化核电站 水化学(主要在美国),但受限于注Zn基础数据的匮 乏和注Zn对污垢沉积影响机制的认识不足,国内仅 有两座基于西屋公司技术的AP1000开展了注 Zn^[13]。

为了揭示注 Zn 对燃料包壳污垢沉积的影响机 制,本文基于自主开发的污垢沉积试验装置,开展了 国产锆合金燃料包壳在不同锌浓度下的污垢沉积试 验,通过分析试样表面污垢的形貌和成分等,理清了 一回路注 Zn 对污垢沉积行为的影响规律。研究成 果对深入理解一回路注 Zn 环境下的 CIPS、CILC 和 一回路源项问题,优化核电站冷却剂运行参数,提升 核电站运行的安全性与经济性有重大意义。

1 试验方法

燃料包壳污垢沉积试验的关键在于模拟堆芯燃料组件表面的 SNB 现象。本文的研究对象为国产 锆合金燃料包壳管材料,设计并制备成含内置加热 单元的管状污垢沉积试样,实现对燃料组件表面 SNB 现象的模拟。污垢沉积试样的长度为 15 cm, 试样内外表面保持燃料包壳管的原始状态,试样两 端剪切面采用水性砂纸打磨至2000#。为了使试样 内表面与冷却剂隔绝,同时减少密封材料对冷却剂 环境的影响,试样伸入高压釜内的一端采用钛合金 进行焊接密封,另一端置于高压釜外部作为内置加 热单元的放置入口。准备好的试样依次经丙酮、酒 精清洗后烘干备用。图1为污垢沉积试验装置的示 意图^[14]。

对PWR核电站燃料包壳污垢沉积行为的模拟, 冷却剂水化学条件的设置非常关键。运行经验表 明,燃料包壳表面污垢的主要成分为Ni、NiO、 NiFe₂O₄^[4-5,13]。为了营造含Ni、Fe的一回路腐蚀产 物,Ni、Fe元素分别以硝酸镍和硝酸铁的形式加入 试验冷却剂中。表1为污垢沉积试验参数。通过调 整内置加热棒的加热功率控制包壳内表面温度,通 过控制硼酸、氢氧化锂的浓度调节循环水pH_{320℃}。 pH_{320℃}为7.2时,硼酸浓度为1036 mg·L⁻¹,氢氧化锂 浓度为2 mg·L⁻¹。循环水中的锌浓度通过加入醋酸 锌进行调整,试验共开展三组不同锌浓度下的污垢 沉积试验。

	表1	污垢沉积试验参数	
Table 1	Cru	d deposition test paran	neter

参数Parameters	值 Value			
冷却剂温度Coolant temperature / ℃	320			
试样内表面温度	380			
Inner surface temperature of specimen / °C				
压力 Pressure / MPa	12			
$pH_{_{320^\circ\mathrm{C}}}$	7.2			
高氢容存量Dissolved hydrogen / µg·L ⁻¹	40			
Ni含量Ni concentration / mg·L ⁻¹	20			
Fe 含量Fe concentration / mg·L ⁻¹	20			
Zn含量Zn concentration / $\mu g \cdot L^{-1}$	0.10.100			





当循环水温度达到设定温度并稳定后,启动燃料包壳内置的加热棒开始污垢沉积试验,试验总时长为15d。试验结束后,分别采用Leica S6D型体视显微镜、FEI XL30型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)观察试样表面污垢的宏观与微观形貌,采用SEM 搭配的能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy,EDS)分析污垢的主要元素组成,采用ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy,XPS)分析污垢物相和污垢内部Zn元素和B元素的含量。

2 试验结果及分析

2.1 污垢形貌

按照表1所示的试验参数开展燃料包壳污垢沉积试验,图2为在三组不同锌浓度条件下,污垢沉积试验后试样表面的宏观形貌。在三组锌浓度条件下,燃料包壳表面基本实现燃料污垢的全覆盖。冷却剂中的锌浓度越高,试样表面越平整,且试样表面颜色逐渐加深。当锌浓度为100 μg·L⁻¹时,试样表面的燃料污垢呈红褐色。





图3为在三组不同锌浓度条件下,污垢沉积试验后试样表面的微观形貌。在试样表面 SNB条件的作用下,包壳表面密集分布着大量烟囱状结构,烟囱周围是疏松多孔的污垢基体。试验过程中,因冷却剂过冷,包壳表面过热产生的蒸汽气泡主要经由烟囱结构排出。研究表明^[3,5],在 SNB作用下,冷却剂在燃料包壳表面被蒸干,冷却剂中的腐蚀产物析出并于燃料包壳表面沉积。因此,燃料污垢的烟囱状结构优先于周围污垢基体形成,导致烟囱结构往外凸出。由图3可知,在不同锌浓度条件下,燃料污垢的形貌也不同。锌浓度越大,试样表面的烟囱状结构越不明显,即烟囱往外凸出越少,污垢表面越平整。微观形貌(图3)与宏观形貌(图2)所体现的污垢状态一致。结果表明:冷却剂注 Zn可能会改变燃

料污垢的沉积形貌。

由图2和图3可知,在不同锌浓度下,燃料污垢的表面形貌不同。图4为在三组不同锌浓度条件下,污垢沉积试验后试样截面的微观形貌。为了防止试样制备过程中的污垢脱落和表面损伤,对试样外表面进行了镀镍保护。在沿试样周向均布的4个位置对污垢沉积厚度进行统计,并取平均值。结果表明:在不同锌浓度条件下,燃料污垢的沉积厚度不同。在不注Zn条件下,试样表面污垢的平均厚度约32 μm,局部污垢厚度超过50 μm(图4(a));在10 μg·L⁻¹锌浓度条件下,试样表面污垢的平均厚度约25 μm,局部污垢厚度约50 μm(图4(b));在100 μg·L⁻¹锌浓度条件下,试样表面污垢的平均厚度约21 μm。结果表明:在相同SNB条件下,冷却剂注



图3 污垢沉积试验后试样表面微观形貌 (a) 不注 Zn,(b) 10 µg·L⁻¹ Zn,(c) 100 µg·L⁻¹ Zn **Fig.3** Micro morphology of specimen surface after crud deposition test (a) Zn-free, (b) 10 µg·L⁻¹ Zn, (c) 100 µg·L⁻¹ Zn

Zn能显著降低燃料污垢的沉积,且锌浓度越高,污 垢沉积的总量越少,污垢的平均厚度越小。相比于 10 μ g·L⁻¹ 锌浓度条件, 当锌浓度增加至 100 μ g·L⁻¹ 时, 污垢平均厚度减小幅度不显著。





污垢沉积试验后,燃料包壳表面的污垢呈疏松 多孔状,污垢表面分布着大量烟囱状结构,燃料污垢 的形貌特征与PWR核电站实测结果和实验室研究 结果相似^[1,4,15]。污垢形貌分析结果表明,采用自制 污垢沉积试验装置开展国产锆合金燃料包壳污垢沉 积试验能够实现对核电站燃料包壳表面污垢沉积状 态的模拟。对比不注Zn和注Zn冷却剂环境中的污 垢沉积结果,注Zn后燃料包壳表面污垢更加平整, 污垢沉积总量下降,污垢沉积厚度减小。但当锌浓 度从10 μg·L⁻¹大幅增加至100 μg·L⁻¹时,污垢沉积的 平均厚度降幅不显著。

2.2 污垢成分

采用SEM对不同锌浓度下得到的燃料包壳表 面污垢进行成分分析,结果见表2。燃料污垢的主 要组成元素为O、Ni、Fe,判断为Ni、Fe的氧化产物。 在三组试验条件下,污垢内部都没有检测到锆合金 包壳管的主要组成元素Zr,说明燃料包壳表面被沉 积的燃料污垢充分覆盖。对比三组不同注 Zn 条件 的污垢沉积试验,Zn的注入使Ni/Fe比减小,且锌浓 度越大,Ni/Fe比越小。结果表明:冷却剂中Zn的加 入导致燃料污垢中Ni的占比下降,Fe的占比上升。 分析结果与国内外研究结果一致,Zn比Ni、Fe具有 更高的择位能,三种元素同时存在时将发生Zn对 Ni、Fe 元素的置换,尤其对污垢内的 Ni 元素^[9,16-18], 且锌浓度越大,置换效果越显著。采用 XPS 对不同 锌浓度下得到的燃料包壳表面污垢进行 Zn 元素检 测,在不注Zn和10 µg·L⁻¹锌浓度条件下,污垢内部 未检测到Zn元素,Zn与Ni、Fe元素的置换量较少。

在100 μg·L⁻¹锌浓度下检测到2.2 at.%的Zn,表明当 冷却剂中的锌浓度达到一定量后可能析出含Zn 物相。

表2	不同锌浓度条件下污垢内部主要元素的含量(at.%)
Table	2 The main elements of fuel curd under different
	Zn concentrations (at.%)

元素Element	Zn-free	$10 \ \mu g \cdot L^{-1} \ Zn$	$100 \ \mu g {\cdot} L^{\scriptscriptstyle -1} \ Zn$
0	48.2	56.3	60.9
Ni	16.0	8.1	3.5
Fe	29.9	30.3	30.9
Zn	_	_	2.2
В	5.9	5.3	2.4
Ni/Fe	0.5	0.3	0.1

采用 XPS 对不同锌浓度下得到的燃料包壳表 面污垢进行 B 元素检测,结果见表2。在三组不同锌 浓度条件下,污垢内部均检测到 B 元素,表明污垢内 部存在 B 的析出物相。随着冷却剂中锌浓度的增 加,污垢内部 B 含量减少。结合图4展示的污垢平 均厚度结果,污垢平均厚度与B含量相对应,污垢平 均厚度越小,污垢内部 B 的含量越少。研究表 明^[1,5],燃料污垢内部 B 物相的含量也与污垢中 Ni 元 素的占比存在正相关性,Ni 元素占比越大,B 的含量 越多,污垢沉积的元素对应特征在表2 中得以体现。

采用 XPS 分别对 Ni、Fe、Zn 和 B 在主要污垢物 相中的价态和污垢物相进行表征。图 5 为污垢沉积 试验后试样表面污垢的 XPS 光谱分析结果。在不 注 Zn 和注 Zn 条件下,污垢内部 Ni 主要以+2 价形式 存在,Fe 主要以+3 价形式存在,Zn 主要以+2 价形式 存在。结合光谱分峰结果,污垢内部含铁物相可能 为NiFe₂O₄和Fe₂O₃,含镍物相可能为NiO和NiFe₂O₄, 含Zn物相可能为ZnO和ZnFe₂O₄。NiFe₂O₄中的 Ni/Fe原子比为0.5,结合表2数据,冷却剂中锌浓度 增加,污垢内部Ni元素占比下降,即NiO或NiFe₂O₄ 在污垢中的含量下降,Fe₂O₃、ZnO或ZnFe₂O₄在污垢中的含量升高。图5所示为污垢内部B析出物相的 XPS光谱,结合前期研究成果^[19],此处的含B物相为 LiBO₂。



图5 污垢沉积试验后试样表面污垢的 XPS 光谱分析 (a~c) 不注 Zn,(d~f) 10 µg·L⁻¹ Zn,(g~j) 100 µg·L⁻¹ Zn Fig.5 XPS spectra analysis of crud formed on specimen surface after crud deposition test in (a~c) Zn-free, (d~f) 10 µg·L⁻¹ Zn, (g~j) 100 µg·L⁻¹ Zn

综上所述,本文研究了三组不同锌浓度条件下 燃料包壳表面的污垢沉积行为,详细阐述了不同锌 浓度条件下燃料包壳污垢的形貌特征和物相组成, 得到了冷却剂注Zn对燃料包壳污垢沉积行为的影 响规律。

3 结语

本文开展了国产锆合金燃料包壳在三组不同锌 浓度条件下的污垢沉积试验,通过对试验后试样表 面污垢形貌和成分进行分析,研究了在模拟核电站 高温高压水环境中注Zn对污垢沉积行为的影响,得 到了污垢沉积的锌浓度敏感性研究结果,主要结论 如下:

1)一回路锌浓度越高,燃料包壳表面的污垢沉 积越轻微。随着锌浓度的增加,燃料包壳表面的烟 囱状结构越不明显、污垢表面越平整、污垢厚度减 小。当锌浓度从0μg·L⁻¹增加至100μg·L⁻¹时,污垢 的平均厚度从32μm降低至21μm。

2)在不注Zn条件下,污垢的主要成分为NiO、 NiFe₂O₄和Fe₂O₃;在注Zn条件下,污垢内部可能生成 ZnO和ZnFe₂O₄等含锌物相。锌浓度增加,污垢内部 Ni元素占比下降,即NiO或NiFe₂O₄在污垢中的含量 下降,Fe₂O₃、ZnO或ZnFe₂O₄在污垢中的含量升高。

3)污垢内部B主要以LiBO₂的形态析出。冷却 剂中锌浓度越高,B析出量越小。污垢内部B的含 量与污垢中Ni的占比呈正相关性,Ni占比越小,B 的含量越少。

4)当锌浓度在 0~100 μg·L⁻¹范围内时,一回路注 锌能够显著抑制燃料包壳表面的污垢沉积。针对核 电机组的实际状态,在开展一回路注 Zn 工作时,需 要综合考虑注 Zn 的首要目的、注 Zn 浓度、注 Zn 时 机等关键要素。

作者贡献声明 廖家鹏:实验开展及数据分析,论文 整体设计,起草文章;毛玉龙:污垢沉积试验设计;阮 天鸣:污垢形貌表征;胡友森:污垢成分表征;金德 升:数据处理及分析;厉井钢:对文章作批评性审阅; 陈忠村:数据分析及讨论。

参考文献

- Armstrong B, Bosma J, Cheng B, *et al.* PWR axial offset anomaly (AOA) guidelines[R]. EPRI Report 110070, Palo Alto, CA, 1999.
- 2 Daniel M W, Richard B, Ryuji U. Impact of PWR primary water dissolved hydrogen concentration on fuel crud and boron accumulation[C]. NPC 2016, Brighton, UK, 2016.
- 3 Seo S, Park B, Kim S J, et al. BOTANI: high-fidelity multiphysics model for boron chemistry in CRUD deposits[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2021, 53(5): 1676 - 1685. DOI: 10.1016/j.net.2020.11.008.
- Deshon J, Hussey D, Kendrick B, *et al.* Pressurized water reactor fuel crud and corrosion modeling[J]. JOM, 2011, 63(8): 64. DOI: 10.1007/s11837-011-0141-z.
- 5 Henshaw J, McGurk J C, Sims H E, *et al.* A model of chemistry and thermal hydraulics in PWR fuel crud deposits[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 353(1 2): 1 11. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.01.028.
- 6 Tigeras A, Stellwag B, Engler N, et al. Understanding the

zinc behaviour in PWR primary coolant: a comparison between French and German experience[J]. VGB Power Technology, 2008, **12**: 61–69.

- 7 Reid R, Little M J. PWR primary system chemistry control during hot functional testing[C]. NPC 2014, Sapporo, 2014.
- 8 Huang J B, Liu X H, Han E H, et al. Influence of Zn on oxide films on Alloy 690 in borated and lithiated high temperature water[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3254 - 3261. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.06.001.
- 9 Choi J S, Park S C, Park K R, et al. Effect of zinc injection on the corrosion products in nuclear fuel assembly[J]. Natural Science, 2013, 5(2): 173 - 181. DOI: 10.4236/ns.2013.52027.
- 10 Kim K S, Baek S H, Shim H S, *et al.* Effect of zinc addition on fuel crud deposition in simulated PWR primary coolant conditions[J]. Annals of Nuclear Energy, 2020, 146: 107643. DOI: 10.1016/j.anucene.2020.107643.
- Hur D H, Kim K S, Shim H S, et al. Behavior of zinc incorporation into fuel deposits in borated and lithiated water with dissolved zinc[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(19): 4317. DOI: 10.3390/ ma13194317.
- 12 Kima K S, Shima H S, Baeka S H. Characterization of fuel crud deposited in simulated PWR primary coolant with different zinc addition[C]//Transactions of the Korean Nuclear Society Autµmn Meeting. Korea, 2019.
- 13 海正银, 辛长胜, 王辉. 压水堆核电站加锌水化学技术的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(7): 539 543.
 HAI Zhengyin, XIN Changsheng, WANG Hui. Research development of zinc water chemistry in PWRs[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(7): 539 543.
- 14 廖家鹏,毛玉龙,金德升,等.锆合金包壳在模拟一回路 冷却剂中的表面污垢沉积行为研究[J].中国腐蚀与防护 学报,2023,43(1):197-201.

LIAO Jiapeng, MAO Yulong, JIN Desheng, *et al.* Laboratory simulation of crud deposition on Zr-alloy fuel cladding in simulated pressurized water reactor primary coolant[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2023, **43**(1): 197 – 201.

15 Zhou D W, Jones B G. Boron concentration model and effects of boron holdup on axial offset anomaly (AOA) in PWRs[C]//Proceedings of 10th International Conference on Nuclear Engineering. April 14-18, 2002, Arlington, Virginia, USA. 2009: 829 - 834. DOI: 10.1115/ICONE10-22636.

- 16 Beverskog B. The role of zinc in LWRs[C]//International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. San francisco, 2004.
- 17 Byers W A, Deshon J. Structure and chemistry of PWR crud[C]//Nuclear Plant Chemistry Conference. San Francisco, USA, 2006.
- 18 Liao J P, Hu Y S, Li J G, *et al.* Corrosion release behavior of alloy 690 and its application in high-temperature water

with Zn injection[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2022, **54**(3): 984 – 990. DOI: 10.1016/j.net. 2021.09.009.

19 Xue C C, Mao Y L, Zhang Z Y, et al. Crud deposition behavior on zirconium alloy fuel cladding in hightemperature pressurized water environments[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 568(153899): 1 - 12.