非能动安全壳用无机锌涂层的特性研究

樊焕然, 范普成, 赵维, 赵瑞昌

(国家核电技术有限公司北京研发中心, 北京 102209)

摘　要: 目的　研究钢制安全壳内外壁面无机富锌涂层在极限设计基准事故工况下的特性,为设计验证和非能动安全壳冷却系统热工水力试验边界条件的确定提供数据支持。**方法**　参照大破口失水事故工况下可能形成的物理环境设计试验:试件置于恒温炉加热至160 ℃,待整体温度均匀后,迅速浸入20 ℃冷水中冷却,待冷却至常温后,再浸入100 ℃沸水中加热60 min。测试涂层经过事故工况前后的导热性、干膜厚度、表面形貌和附着力,分析事故工况对这些性能的影响。**结果**　模拟事故工况前后,涂层的干膜厚度在70~130 μm范围,附着力在8.5~13.5 MPa范围,热导率升高了6.8%,表面形貌无明显变化。**结论**　模拟事故工况前后,涂层的干膜厚度、表面形貌和附着力无明显变化,涂层热导率有微升趋势。

关键词: 非能动安全壳; 无机锌涂层; 设计基准事故

中图分类号: TG174.443　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1001-3660(2015)06-0007-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.002

Study on the Characteristic of Inorganic Zinc Coating for Passive Containment

FAN Huan-ran, FAN Pu-cheng, ZHAO Wei, ZHAO Rui-chang

(State Nuclear Power Technology R&D Centre, Beijing 102209, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the characteristics of IOZ coating for passive containment after design basis accident, so as to provide data support to the design of passive containment. **Methods** The physical environment of test was designed refer to the working condition of the DBA: specimen in the thermostatic oven heated to 160 ℃ until temperature uniformity, then immersed in 20 ℃ water. After cooling to room temperature, the samples were immersed in 100 ℃ water for 60 minutes. The impact of DBA for coating was studied, and the main characteristics of the IOZ coating were thermal conductivity, dry film thickness, surface morphology, adhesion, etc. **Results** After the test, the DFT of the coating was 70~130 microns, the adhesion was 8.5~13.5 MPa, and thermal conductivity increases by 6.8%, but the surface morphology was unchanged. **Conclusion** After DBA, the DFT, surface morphology and adhesion was unchanged, but the thermal conductivity was edge up.

KEY WORDS: passive containment; inorganic zinc coating; accident conditions

---

收稿日期: 2015-01-04; **修订日期:** 2015-02-26

Received: 2015-01-04; **Revised:** 2015-02-26

基金项目: 国家科技重大专项(2010ZX06002-005);国家核电技术公司员工自主创新项目(SNP-KJ-CX-2013-9)

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project of China (2010ZX06002-005), the Staff Independent Innovation Fund of SNPTC (State Nuclear Power Technology Company, China) (SNP-KJ-CX-2013-9)

作者简介: 樊焕然(1983—),男,河北人,硕士,工程师,主要研究方向为大型先进压水堆非能动安全壳冷却系统试验验证及热工水力分析。

Biography: FAN Huan-ran(1983—), Male, from Hebei, Master, Engineer, Research focus: security verification and thermal-hydraulic research of advanced PWR PCS.

在 AP/CAP 系列非能动压水堆中,钢制安全壳(Containment Vessel,CV)是阻止放射性物质向环境释放的屏障,同时也是最终热阱的非能动安全级换热界面。作为面向最终热阱的换热界面,钢制安全壳是非能动安全壳冷却系统(Passive Containment Cooling System,PCS)组成中的一个完整结构[1—2]。

非能动安全壳冷却系统综合性能试验(Containment Safety Verification via Integral Test,CERT)是研究原型 PCS 在事故工况下动态响应和热工水力现象的缩比例试验平台。设计基准事故(Design Basis Accident,DBA)条件下(文中以大破口失水事故(LOCA)为例),随着大量的质能释放,壳内环境迅速恶化,温度和压力急剧上升,大量蒸汽会在安全壳内壁面发生冷凝。在接到某一高压信号后,壳外冷却水会及时投运,在安全壳外壁面形成稳定水膜,进而建立“内壁冷凝—壳体导热—壳外蒸发”的传热过程。在该过程中,壳体内外壁涂层的传热性和润湿性显得尤为重要。

为准确模拟原型安全壳的换热特性,CERT 台架试验壳内外壁面涂覆与原型同型号的无机锌涂层[3]。根据文献[4]和[5]分级要求,安全壳壳体内表面使用的涂层为 CSL Ⅰ级,外表面使用的涂层为 CSL Ⅲ级,均为安全相关涂层[6—7]。其中,AP1000 钢制安全壳内表面 EI. 102′以上区域涂装无机富锌涂层,等级为 CSL Ⅰ;内表面 EI. 107′-2″到 EI. 142′-3″之间区域涂装高固体组分环氧面漆,等级为 CSL Ⅰ;外表面 EI. 99′以上区域涂装无机富锌涂层,等级为 CSL Ⅲ[8—10]。

事故过程中,因壳壁和涂层温度的升高,无机富锌涂层中锌离子的电位可能会发生突变(升高)[11],甚至比安全壳碳钢母材还要正。此时,无机富锌涂层已然丧失阳极保护的作用,且有可能加速安全壳碳钢母材的腐蚀。根据 Wgothic 程序计算结果,LOCA 事故工况后,随着 PCS 的投运,安全壳平均壁温会在 5.6 h后降至约 80 ℃。72 h 后引入人为干预,能动设备会持续为安全壳顶部水箱补水,保证一定流量的壳外冷却水,故壳壁温会继续下降并逐渐达到常温。根据上述程序计算结果,LOCA 事故工况后,壳壁温升高,持续时间较短,因锌离子电位升高而加速腐蚀的现象不会构成安全壳失效的主要诱因。如前所述,事故工况后较短的时间周期内,安全壳最主要的作用是包容放射性物质,防止其向环境释放,而实现该功能的途径则是最大限度地降温降压,确保安全壳的结构完整性。此时,安全壳内外壁涂层的作用已经由正常运行时的防腐转变为事故工况下的传热,其结构完整性(无大面积脱落)、热导率、干膜厚度对于壳体传热非常关键,因此,开展事故工况下涂层该方面的性能研究十分重要。

文中通过建立模拟事故工况下的物理环境,从热导率、干膜厚度(DFT)、表面微观形貌、附着力等角度分析用于安全壳内外壁面的无机富锌涂层(IOZ)的特性,为 CERT 台架的设计施工、传热计算和失真评价提供数据支持。对于原型堆安全壳涂层 DBA 下的特性研究,该研究结果具有一定的借鉴意义。

1 试验

1.1 试验设计

LOCA 是典型的压水堆设计基准事故。它是假想的最严重反应堆事故,也是极限设计基准事故[1,12]。为充分验证事故工况下安全壳的涂层特性,选取 LOCA 作为本试验的模拟事故工况。如前所述,LOCA 事故发生后,钢制安全壳的温度会迅速上升(经试验验证,壳壁均温约升至 140 ~ 160 ℃),而后随着 PCS 的投运,钢壳壁温有所下降(经试验验证,壳壁均温约降至 60 ~ 90 ℃)。

参照 LOCA 事故工况下可能形成的物理环境,设计试验如下:试件置于恒温炉加热至 160 ℃,待整体温度均匀后,迅速浸入 20 ℃冷水中冷却,待冷却至常温后,再浸入 100 ℃沸水中加热 60 min。该过程模拟了 LOCA 事故工况下“蒸汽喷放阶段壳壁升温—PCS 投运后局部快速降温—形成稳定传热过程”的物理过程。模拟事故工况前后,分别测量无机锌涂层的热导率、干膜厚度和附着力,观察无机锌涂层表面微观形貌,并进行对比分析。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备与处理

在喷涂无机锌涂层前,试件基底按照 SSPC-SP10 标准进行处理,其粗糙度和清洁度[13]均符合标准要求。无机锌涂层单次喷涂的湿膜厚度符合产品指导书的要求。为确保试件的喷涂质量,选取了样本点对涂层湿膜厚度进行测量。

在涂层加厚试件的制作过程中,上一层涂层干燥后需进行厚度测量、打磨,再喷涂下一层涂层。涂层单次喷涂的干燥时间符合产品指导书要求。

1.2.2　样品测试与表征

1）采用激光闪射法测定涂层的热导率,测试仪器为耐驰 457 型激光法导热分析仪。

2）涂层干膜厚度采用 Qnix 4500 型漆膜厚度检测仪测定,该检测仪在 50~1000 μm 下的测量精度≤±1.5%。

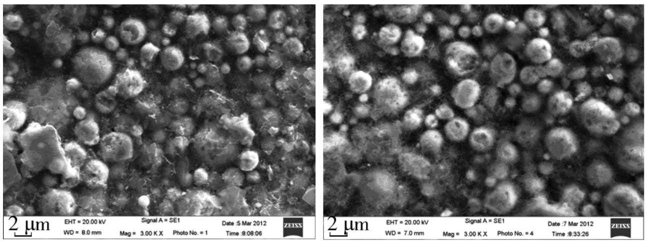
3）采用 BRUKER 某型扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面的微观结构进行分析。

4）依据产品技术规格书和相关的行业标准,采用拉拔法[14]对涂层进行附着力测试。测试仪器为 Elcometer 108 型附着力测试仪,精度为±1%。

2　结果及分析

2.1　表面微观形貌

如图 1 所示,试验前后表面微观形貌无明显变化,未出现可见的裂纹与孔洞,表面锌粒直径保持在 1~5 μm 且分布较均匀。由此可知,模拟事故工况条件未对无机锌涂层的锌粒造成机械损伤,其微观组织和无机胶合剂也无明显机械变化。



a　事故工况前　　b　事故工况后

图 1　涂层的表面微观形貌(3000×)

Fig. 1 Microgram magnified 3000 times: a) before accident conditions; b) after accident conditions

2.2　热导率

由表 1 可知,模拟事故工况后,涂层热扩散系数有一定程度的增加。根据热导率的计算公式[15]:

$$\lambda=\alpha\rho c$$

其中:λ 为热导率;α 为热扩散系数;ρ 为物质密度;c 为物质比热容。

根据表面形貌测试结果,涂层在试验前后的表面形貌一致,因此可以认为涂层的密度未发生变化,且比热容保持恒定。由热导率计算公式可以算得,涂层热导率在试验后增大了 6.8%。从计算结果可知,热导率的变化方向偏保守,说明事故工况以后,钢制安全壳的总体热阻有变小的趋势,有利于热量的导出。

表 1　热扩散系数测量结果

Tab. 1 Thermal Diffusivity Measurements

序号	事故工况前		事故工况后	
	测量温度/℃	热扩散系数/($m^2\cdot S^{-1}$)	测量温度/℃	热扩散系数/($m^2\cdot S^{-1}$)
1	101.1	1.020	101.4	1.093
2	100.9	1.026	100.3	1.093
3	100.8	1.022	100.4	1.089
平均值	100.9	1.022	100.7	1.092
标准差	0.2	0.003	0.6	0.003
相对误差/%	0.20	0.29	0.60	0.27

2.3　干膜厚度

事故工况前后,对涂层随机抽取了 20 个样本点进行厚度测量,测量结果如图 2 所示。由图 2 可知,因选取样本点的区域不同,涂层 DFT 实测值均有一定的波动,但其波动范围在产品技术规格书的允许范围内[16]。事故工况前,DFT 最大值为 123 μm,最小值为 80 μm,经拟合,其平均值为 103.1 μm。事故工况后,上述三个值分别为 121,85,101.4 μm。可见事故工况前后,涂层并无明显变厚或变薄的迹象,测量平均值的偏差在 3% 以内。由此可知,模拟事故工况条件不会对涂层厚度带来明显影响。

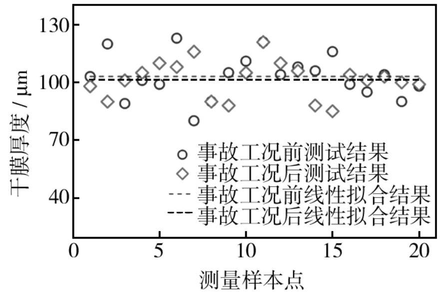


图 2　干膜厚度测量结果

Fig. 2 DFT Measurements

2.4　附着力

为验证事故工况对涂层附着力的影响,选取多个样本点进行附着力试验。样本点分 A,B,C 三个区域选取(试件为矩形,A 和 B 区位于试件同侧,左右对称;C 区位于另一侧,在试件中心区域),每个区域选取 3 个样本点,测量结果见表 2。

将表 2 中的测量结果与 IOZ 产品指导书要求进行对比可知,涂层 DFT 符合指导书要求,并且事故工况前后,试件的附着力测量值均远大于产品指导书要

表 2 附着力测试结果

Tab. 2 Adhesion Measurements

样本点位置	事故工况前		事故工况后	
	DFT/μm	附着力/MPa	DFT/μm	附着力/MPa
A 区	95	12.01	101	10.21
	85	13.24	93	11.20
	90	11.13	88	13.13
B 区	96	12.35	93	11.34
	90	10.09	90	12.78
	100	11.65	98	10.11
C 区	90	10.61	87	10.88
	100	9.21	100	8.79
	96	9.67	94	10.02

求值。此外,事故工况的物理环境未对涂层附着力产生明显影响。

3 结论

1）单次模拟 LOCA 事故工况的物理环境不会对无机富锌涂层的表面微观形貌、干膜厚度、附着力带来明显影响和恶化。

2）单次模拟 LOCA 事故工况后,无机富锌涂层的热导率有增大的趋势,利于热量导出。

3）该研究为 AP/CAP 系列大型非能动压水堆 PCS 系统的设计及缩比例试验台架的比例分析提供了支持,并为正在开展的 CERT 提供了可信的输入和计算条件。

参考文献

[1] 林诚格,郁祖盛. 非能动安全先进压水堆核电技术[M]. 北京:原子能出版社,2010.
LIN Cheng-ge, YU Zu-sheng. The Passive and Security Advanced Pressurized Water Reactor Nuclear Power Technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press,2010.

[2] 叶成,郑明光. AP1000 核电站非能动安全系统的比较优势[J]. 原子能科学技术,2012,46(10):1221—1225.
YE Cheng, ZHENG Ming-guang. Comparative Advantages of AP1000 Passive Safety System[J]. Atomic Energy Science and Technology,2012,46(10):1221—1225.

[3] 赵瑞昌,范普成,段岩峰,等. 非能动安全壳冷却系统综合性能试验方案[R]. 北京:国家核电技术研发中心,2012.
ZHAO Rui-chang, FAN Pu-cheng, DUAN Yan-feng. The Project Design of Containment Safety Verification via Integral Test[R]. Beijing: State Nuclear Power Technology R&D Centre,2012.

[4] 10CFR Appendix B to part 50, Quality Assurance Criteria for Nuclear Power Plant and Fuel Reprocessing Plants[S].

[5] Regulatory Guide 1.54, Service Level Ⅰ, Ⅱ and Ⅲ Protective Coatings Applied to Nuclear Power Plants[S].

[6] 张耀. 核电专用涂层应用分析[J]. 电镀与涂饰,2008(7):57—60.
ZHANG Yao. Application Analysis on Special Coatings Applied to Nuclear Power Plant[J]. Electroplating & Finishing,2008(7):57—60.

[7] 张耀,张忠伟,黄祖兵. 核电站适用涂层特点分析[J]. 上海涂料,2007,45(4):41—43.
ZHANG Yao, ZHANG Zhong-wei, HUANG Zu-bing. The Analysis of the Characteristics of Nuclear Power Coatings[J]. Shanghai Coatings,2007,45(4):41—43.

[8] 熊壮. AP1000 核电站钢制安全壳保护性涂层探讨[J]. 中国涂料,2012,27(5):58—62.
XIONG Zhuang, Protective Coatings for AP1000 Steel Safety Shell of Nuclear Power Station[J]. China Coatings,2012,27(5):58—62.

[9] 刘新,曹伟,孙玉凤,等. 核电站防护涂层的应用[J]. 现代涂料与涂装,2009,12(11):10—13.
LIU Xin, CAO Wei, SUN Yu-feng. Applications of Protective Coating in Nuclear Power Station[J]. Modern Paint & Finishing,2009,12(11):10—13.

[10] 谭功理,王晰. AP1000 核电站钢制安全壳防护涂层的设计[J]. 电镀与涂饰,2012(9):66—70.
TAN Gong-li, WANG Xi. Design of Protective AP1000 Nuclear Power Plant[J]. Electroplating & Finishing, 2012(9):66—70.

[11] 华建社,韩巍,刘长瑞. 环境温度对 Zn 合金牺牲阳极性能的影响[J]. 材料热处理技术,2011(7):32—37.
HUA Jian-she, HAN Wei, LIU Chang-rui. Influence of Environmental Temperature on Electrochemical Properties of Zn Alloy Sacrificial Anode[J]. Material & Heat Treatment,2011(7):32—37.

[12] 阎昌琪,曹欣荣. 核反应堆工程[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2014.
YAN Chang-qi, CAO Xin-rong. Nuclear Reactor Engineering[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press,2014.

[13] SSPC-SP 10/NACE No. 2, Near-white Blast Cleaning[S].

[14] ASTM D4541, Standard Test Method for Pull-off Strength of Coatings Using Portable[S].

[15] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 第 3 版. 北京:高等教育出版社,2002.
YANG Shi-ming, TAO Wen-quan. Heat Transfer[M]. The 3rd Edition. Beijing: Higher Education Press,2002.

[16] CAP-GX-VX-601, AP1000 内陆核电厂标准设计 安全壳容器内表面防护涂层技术条件[S].