

团 体 标 准

T/CNS 3—2018

核电厂金属材料高温高压水中 划伤再钝化试验方法

**Scratching-repassivation test method in high temperature high pressure water
for metallic materials used in nuclear power plants**

2018 – 03 – 15 发布

2018 – 05 – 30 实施

中国核学会 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 试验仪器和设备.....	1
5 试样制备和要求.....	3
6 试验条件和步骤.....	3
7 试验结果观察及评定.....	4
8 质量保证.....	4
9 试验报告.....	5
附录 A（资料性附录） 划伤再钝化高温高压水循环回路系统与高压釜及划伤单元结构.....	6
附录 B（资料性附录） 电化学工作站推荐参数.....	8

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准以相关的金属及合金电化学测试国家标准为基础,并根据核电厂用金属材料在高温高压水中电化学测试的特殊要求而补充提出了相应要求。本标准参考GB/T 24196中有关电化学测试相关标准的要求,并结合核电厂用金属材料高温高压水中电化学试验经验进行制订。

本标准由中国核学会提出。

本标准由核工业标准化研究所归口。

本标准起草单位:中国科学院金属研究所、核工业标准化研究所、上海核工程研究设计院有限公司、中国核动力研究设计院。

本标准主要起草人:韩恩厚、王俭秋、郦晓慧、王家贞、李毅丰、张志明、张宏伟、孟凡江、姜峨。

本标准于2018年首次发布。

核电厂金属材料高温高压水中 划伤再钝化试验方法

1 范围

本标准规定了以快速划伤试验评价核电厂用金属材料在高温高压水中再钝化特性的方法和相应的技术要求。

本标准适用于核电厂用金属材料在350℃以下水介质中进行的划伤再钝化测试。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 150.4—2011 压力容器 第4部分：制造、检验和验收

GB/T 10123—2001 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义

GB/T 15970.1—1995 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第1部分：试验方法总则

GB/T 24196—2009 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则

YB/T 5344—2006 铁-铬-镍合金在高温高压水中应力腐蚀试验方法

3 术语和定义

GB/T 10123—2001、GB/T 15970.1—1995、GB/T 24196—2009及YB/T 5344—2006界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

划伤 scratching

金属表面氧化膜被划破而裸露新鲜基体的现象。

3.2

再钝化 repassivation

金属表面氧化膜划伤后，裸露新鲜基体在环境中发生氧化膜再生的现象。

4 试验仪器和设备

4.1 高压釜

4.1.1 高压釜釜体、釜盖应采用不锈钢或镍基合金等耐蚀合金制造。釜体一般为整体结构，特殊情况下也可焊接结构，但应进行无损检测。

4.1.2 釜体与釜盖之间及釜上引出的各测试孔均需具有良好的密封性能，在试验过程中不准许有泄漏现象。

4.1.3 高压釜应设有安全保护装置，并定期检查安全保护装置的可靠性。

4.1.4 釜体、釜盖等高温承压构件应参照 GB 150.4—2011 进行无损检测，经检测合格后方可使用。

4.1.5 釜内导管及试样支架推荐采用耐高温耐腐蚀材料加工制作，如采用不锈钢、镍基合金等合金制成。试样固定在试样架上，应保证试样与试样架、试样与釜体之间均处于绝缘状态。

4.1.6 高压釜应配备有相应的冷却水循环系统，以保护外部参比电极及其它不耐高温试验部件。

4.1.7 推荐的高温高压水循环系统、高压釜及划伤单元结构参见附录 A。

4.2 加热及控温装置

4.2.1 推荐采用电加热方式。

4.2.2 加热装置及控温仪器应具有满足试验要求的升温速度，在试验温度下能长期保温，并且稳定、可靠、操作方便。尽量保持高压釜内温度均匀，并确保高压釜内热电偶在试样附近，以便实时检测试样试验温度。

4.2.3 控温精度： $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

4.3 电化学工作站

4.3.1 电化学工作站应满足动电位极化和恒电位极化等电化学测试要求。

4.3.2 电化学工作站的推荐参数参见附录 B。

4.4 电极系统

4.4.1 电化学试验一般采用三电极体系，包括工作电极、辅助电极和参比电极。

4.4.2 高温高压水中电化学试验所用参比电极推荐采用外置式压力平衡 Ag/AgCl 电极，也可采用 Cu/Cu₂O/陶瓷或 Fe/Fe₃O₄/陶瓷等耐高温固体参比电极。对于外置式压力平衡 Ag/AgCl 参比电极，电解质 KCl 溶液推荐浓度 0.1mol/L（25℃时该浓度的 Ag/AgCl 电极相对标准氢电极的电位=0.2866 V）。

4.4.3 为了保证参比电极电位稳定，应配备电极冷却循环水系统，确保参比电极芯部温度相对恒定，且不超过 50℃。试验前后检测并校正参比电极电位，及时更换电解液，保证试验期间电极电位稳定。

4.4.4 辅助电极推荐选用金属铂片，推荐尺寸 20 mm×20 mm，辅助电极采用铂丝点焊，并用聚四氟乙烯热缩管包覆后引出高压釜。各电极之间的距离应保持恒定。

当采用 0.1 mol/L KCl 作电解液的 Ag/AgCl 参比电极时，推荐按照下述公式将测得的电极电位转换为标准氢电极电位：

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + 0.2866 - 0.001 \times (T - T_r) + 1.745 \times 10^{-7} \times (T - T_r)^2 - 3.03 \times 10^{-9} \times (T - T_r)^3 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

T ——试验温度，单位摄氏度（℃）；

T_r ——25℃；

E_{obs} ——实测工作电极相对于参比电极电位，单位伏特（V）；

E_{SHE} ——相对于标准氢电极的电位，单位伏特（V）。

4.5 陶瓷锥形头

4.5.1 陶瓷锥形头推荐形状及尺寸参见附录 A。

4.5.2 陶瓷锥形头为一次性使用耗材，需保证在划伤过程中与样品绝缘。推荐选用纯度超过 99.9% 的稳定氧化铝材料，并确保其在高温高压水中的稳定性。

4.5.3 陶瓷锥形头与划伤样品表面的距离由压缩弹簧和紧固螺栓旋进量确定，保证每次试验划伤深度尽可能一致。

4.6 快速划伤系统

4.6.1 快速划伤系统推荐结构参见附录 A。

4.6.2 划伤系统推荐由高压气体配合气缸和阀门驱动，通过调节气动装置进口处气压改变划伤速度。

4.6.3 快速划伤系统中与高温高压水接触的构件应由耐蚀合金制成，推荐选用不锈钢或镍基合金。

4.6.4 该系统中涉及滑动密封部位，应对此部位外置循环水冷却以保证密封效果。

4.6.5 划伤速度应尽量大，确保划伤过程用时尽量短，推荐划伤速度不小于 4m/s。

4.6.6 划伤时间应精确测量，推荐采用霍尔传感器和精密计时器进行测量。

4.6.7 划伤再钝化试样与夹具之间应放置绝缘垫片，保证划伤过程中试样与夹具绝缘且不发生相对滑动。

5 试样制备和要求

5.1 试样数量及尺寸

5.1.1 每次试验需要 2 个相同的标准试样，其中一个试样用作电化学测量试样，用以确定再钝化电位，另一个试样为划伤试样。

5.1.2 推荐标准试样尺寸：10 mm×10 mm×1 mm。

5.2 试样制备

试样的加工应采用对材质影响小的方法。推荐用水砂纸将试样表面依次磨到 2000 号，或根据试验要求处理样品表面，确保最终去除样品表面加工影响层，然后用分析纯级丙酮或酒精洗净。

5.3 试样连接

5.3.1 高温电化学试样一般不进行试样封装，因此需严格控制样品尺寸及表面状态。

5.3.2 试样引线推荐采用与试样化学成分相同或近似的金属丝，引线表面包覆聚四氟乙烯热缩管，聚四氟乙烯管热缩后与导线之间不应存在缝隙，试样引线点焊在试样侧面，并确保焊点附近导线裸露面积尽量小，焊点长度不宜超过 3 mm。

5.3.3 点焊后，应注意打磨样品表面由焊接引起的其它损伤部位，该部位表面粗糙度与样品最终粗糙度要求相同。当试验温度超过 300℃ 时，推荐在导线聚四氟乙烯热缩管外面包套氧化锆陶瓷管，以提高导线绝缘特性。

6 试验条件和步骤

6.1 溶液配制

6.1.1 采用电导率小于 1 μS/cm 的去离子水或蒸馏水配制试验溶液。

6.1.2 根据试验要求配制试验溶液，宜采用分析纯试剂。

6.2 试验条件

6.2.1 按照试验要求确定试验温度。

6.2.2 对于动态循环高压釜，溶液应充满高压釜腔，压力高于该溶液饱和蒸气压，调节高压泵选择合适的溶液流量，确保高压釜内溶液在 1 h 内至少彻底更换 1 次。

6.2.3 推荐升温速率为 $70^{\circ}\text{C}/\text{h}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。

6.2.4 推荐溶液体积与试样表面积的比值宜大于 $100\text{mL}/\text{cm}^2$ 。

6.2.5 达到试验温度后，推荐保温时间不少于 48 h，可根据试验需要对试验保温时间进行调整。

6.2.6 相同条件下，平行试验不少于 3 次。

6.2.7 推荐开路电位测量时间不小于 600 s，动电位极化曲线扫描速率为 $0.5\text{mV}/\text{s}$ ，其它电化学测量参数参照 GB/T 24196—2009 标准执行。

6.3 试验步骤

6.3.1 试验前精确测量每个试样的尺寸，测量精度取决于试验目的，推荐使用游标卡尺测量，并计算其表面积。

6.3.2 试验前应调节试验溶液水化学参数，根据试验条件调节溶解氧、溶解氢含量，并在试验报告中注明。

6.3.3 首先安装好试样，包括一个电化学极化曲线测量试样和一个同种材料的划伤再钝化试样，并保持极化曲线测量试样测试面正对辅助电极。调整好锥形头与划伤样品距离和锥形头高度，引出导线，拧紧固定螺栓，确保高压釜密闭，再向高压釜内充入高纯氮气，排出釜腔内的空气，然后注入试验溶液排出高纯氮气。

6.3.4 确保测温、测压及安全保护装置均处于正常状态后，开始加压并确保压力达到设定值，确认无泄漏后开始加热升温。

6.3.5 系统稳定后根据试验要求规定的时间进行电化学测试。

6.3.6 首先对极化曲线试样进行阳极动电位极化曲线测试，确定划伤再钝化样品的极化电位和极化时间。

6.3.7 在选定极化电位条件下使待划伤电极钝化，直至钝化电流稳定后开始进行测试。

6.3.8 在极化电位条件下进行划伤再钝化测试，调节驱动气缸压力，保证样品划伤时间小于 0.01s ，并在划伤过程中通过电化学工作站对暂态电流进行实时监测，推荐数据采集频率不小于 500Hz 。

6.3.9 试验完成后，首先对高压釜停止加热，等降温至室温时，方可降压打开高压釜，防止循环回路中的溶液因压力降低发生汽化。

6.3.10 取出划伤试样，测量划痕面积以便换算再钝化电流密度，推荐利用激光共聚焦显微镜或具有相似效果的方法进行测量。

6.3.11 为保证试验结果可靠性，推荐对相同条件下的试验至少重复 3 次。

7 试验结果观察及评定

根据动电位极化及划伤再钝化测试源文件进行数据处理并绘制动电位极化、划伤再钝化暂态电流等测试曲线。

8 质量保证

8.1 试验人员要求

本标准所规定的试验涉及高温高压特殊工况，试验人员应具备相关高温高压水循环水系统基本操作技能及电化学专业背景知识，以提高试验可操作性及结果可信度。

8.2 试验系统校准要求

定期对高温高压水循环系统中的压力容器及温度、压力、水化学参数等测试用传感器或探头进行检测或计量标定,定期更换探头电解液等耗材,保证相关试验参数和结果的可信度。

8.3 其它要求

当采用静态釜进行试验时,需注明装置参数及条件。

9 试验报告

试验报告应包括但不限于以下内容:

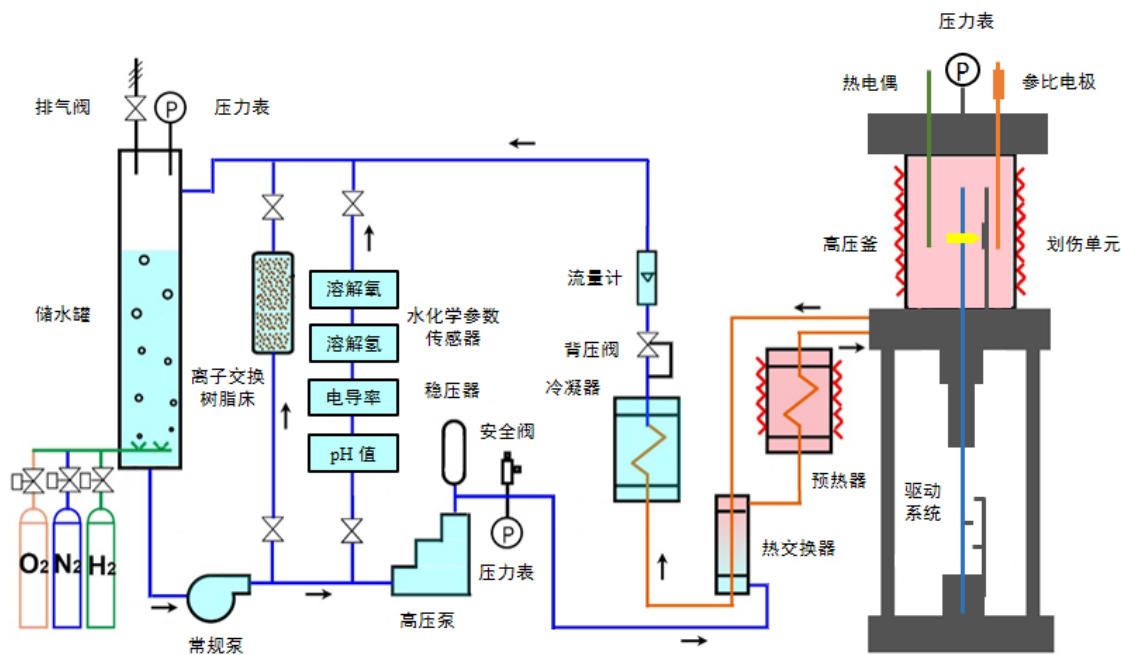
- a) 本标准编号;
- b) 材料名称、热处理状态;
- c) 试样形状尺寸、表面状态、取样位置、取样方向;
- d) 试验参数,如:溶液成分、溶解氧/溶解氢浓度、pH 值、电导率、试验温度及保温时间及压力等;
- e) 试验结果,包括划伤时间、划痕面积和再钝化曲线等;
- f) 试验异常记录;
- g) 试验人员和日期。

附录 A
(资料性附录)

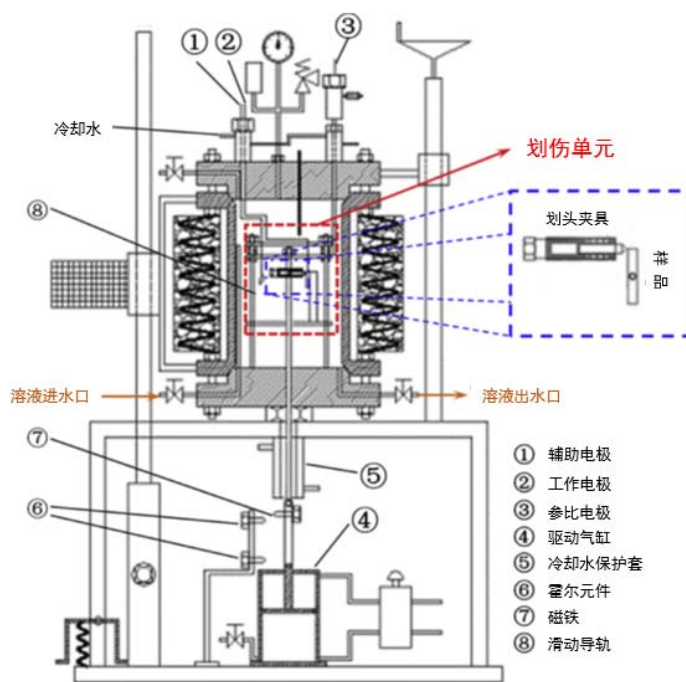
划伤再钝化高温高压水循环回路系统与高压釜及划伤单元结构

A.1 高温高压水循环系统、高压釜及划伤单元结构

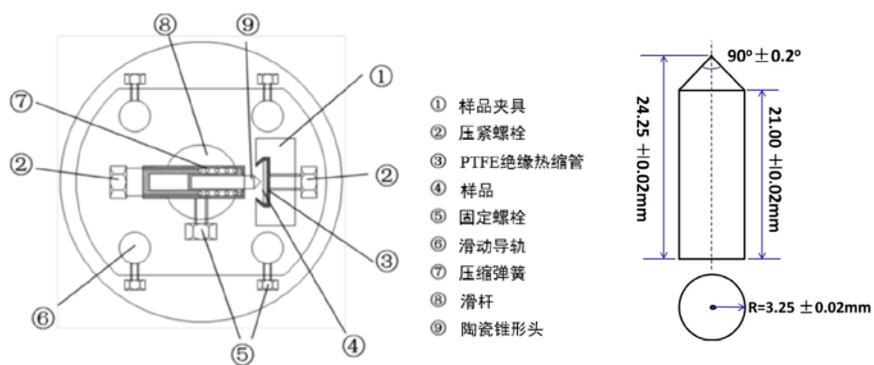
推荐的高温高压水循环系统、高压釜及划伤单元结构分别如图A.1、A.2和A.3所示。



图A.1 高温高压水循环回路系统



图A.2 划伤及再钝化试验动态循环水高压釜结构示意图



图A.3 划伤单元结构示意图及陶瓷锥形头尺寸

附 录 B
(资料性附录)
电化学工作站推荐参数

B.1 电化学工作站推荐参数

推荐的电化学工作站参数见表B.1。

表B.1 电化学工作站推荐参数

参 数	范 围
输出槽压	$\pm 22\text{ V}$
恒电位扫描电压范围	$\pm 11\text{ V}$
电压最小分辨率	$1\text{ }\mu\text{V}$
电流量程	$600\text{ fA}\sim 600\text{ mA}$
电流最小分辨率	20 aA
输入阻抗	$100\text{ T}\Omega$, 电容小于 0.2 pF
数据采集频率	$0\text{ Hz}\sim 1000\text{ Hz}$