

团 体 标 准

T/CNS 6—2018

核电厂金属材料高温高压水中 电化学试验方法

**Electrochemistry 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	2
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	4
附录 A（资料性附录） 高温高压水循环回路系统及高压釜结构	5
附录 B（资料性附录） 电化学工作站推荐参数	6

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和ASTM G3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、中国核动力研究设计院、上海交通大学、国家电投集团科学技术研究院。

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、姜峨、杜东海、白亚奎。

本标准于2018年首次发布。

核电厂金属材料高温高压水中 电化学试验方法

1 范围

本标准规定了核电厂用金属材料在高温高压水中电化学试验方法。
本标准适用于核电厂用金属材料在350℃以下水介质中电化学试验。

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 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

ASTM G3:2014 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

ASTM G5:2014 Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements

ASTM G31:1972 Standard Practice for Lab Immersion Corrosion Testing of Metals

ASTM G59:1997(2014) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements

ASTM G61:1986 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys

ASTM G102:1989(2015) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements

ASTM G106:1989(2015) Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements

ASTM G199:2009(2014) Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement

3 术语和定义

GB/T 10123—2001和GB/T 24196—2009界定的术语和定义适用于本文件。

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,在试验过程中不允许有泄漏现象。
- 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按照 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,如采用不锈钢、镍基合金等材料制成。试样固定在试样架上,应保证试样与试样架、试样与釜体、试样与试样之间均处于绝缘状态。
- 4.1.6 高压釜应配备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的试验部件。
- 4.1.7 推荐的高温高压水循环回路系统及高压釜结构参见附录 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率,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,以便实时监测试样试验温度。
- 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高温高压水中开路电位、动电位极化曲线、电化学阻抗谱等测试要求。
- 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°C 时该浓度的 Ag/AgCl 电极相对标准氢电极的电位为 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°C。试验前后检测并校正参比电极电位,必要时更换电解液,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。各个电极之间的距离应保持恒定。
- 4.4.5 当采用 0.1mol/L KCl 溶液作电解液的 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(°C);
- T_r ——25°C;
- E_{obs} ——实测工作电极相对于参比电极的电位,单位伏特(V);
- E_{SHE} ——相对于标准氢电极的电位,单位伏特(V)。

5 试样制备和要求

5.1 试样尺寸

5.1.1 推荐标准试样尺寸：10 mm×10 mm×1 mm。

5.1.2 如进行不同面积比的其他电化学试验，可根据试验要求改变试样尺寸。

5.2 试样加工

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，宜采用分析纯级试剂。

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，外加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℃/h~100℃/h。

6.2.4 溶液体积与试样表面积的比值宜大于 100 mL/cm²。

6.2.5 相同试验条件下平行试样不少于 3 个。

6.2.6 达到试验温度后保温时间不宜少于 48 h，亦可根据试验需要对试验保温时间进行调整。

6.2.7 高温高压水中电化学试验参数的选择，根据具体试验项目和试验要求，参照 GB/T 24196—2009、ASTM G3:2014、ASTM G5:2014、ASTM G31:1972、ASTM G61:1986、ASTM G59:1997(2014)、ASTM G199:2009(2014)、ASTM G102:1989(2015)和 ASTM G106:1989(2015)中的相关规定执行。

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要求，推荐使用游标卡尺测量，并计算其表面积。

6.3.2 安装试样，并保持测试面正对辅助电极，且每个试样与辅助电极的距离相同。拧紧固定螺栓，确保高压釜密闭，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。

6.3.3 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。

6.3.4 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 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。

7 试验结果观察及评定

利用相关软件处理电化学测试源文件，并根据试验要求绘制或拟合出试验条件下的开路电位、钝化电流密度、电化学交流阻抗谱等试验结果，具体数据处理和结果评定可参照GB/T 24196—2009、ASTM G3:2014、ASTM G5:2014、ASTM G31:1972、ASTM G61:1986、ASTM G59:1997(2014)、ASTM G199:2009(2014)、ASTM G102:1989(2015)和ASTM G106:1989(2015)中的相关规定执行。

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

如采用静态釜系统进行试验，须注明试验装置参数和条件。

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、压力及高压釜参数等；
- e) 试验结果，包括开路电位、极化曲线、钝化电流密度、电化学交流阻抗谱数据拟合结果等；
- f) 试验异常记录；
- g) 试验人员和日期。

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	± 22 V
恒电位扫描电压范围	± 11 V
电压最小分辨率	1 μ V
电流量程	600 fA~600 mA
电流最小分辨率	20 aA
输入阻抗	100 T Ω , 电容<0.2 pF
电化学交流阻抗频率范围	10 mHz~100 kHz
数据采集频率	0 Hz~1000 Hz