ICS 77.060 H 25



# 核电厂金属材料高温高压水中缝隙腐蚀 试验方法

Test method of crevice corrosion in high temperature pressurized water for metallic materials used in nuclear power plants

2019-05-27 发布

2019-09-01 实施

## 中国核学会 发布

目 次

前言		
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	试验结果评定	4
8	质量保证	4
9	试验报告	4
附表	RA(资料性附录) 高温高压水缝隙腐蚀浸泡试验典型试验组件及结果	5
附表	录B(资料性附录) 高温高压水缝隙腐蚀电极分离试验典型试验组件及结果	9

# 前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。 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。 本标准负责起草单位:中国科学院金属研究所。 本标准主要起草人:韩恩厚、陈东旭、吴欣强、王翔。 本标准于2019年首次发布。

## 核电厂金属材料高温高压水中缝隙腐蚀试验方法

#### 1 范围

本标准规定了核电厂金属材料在高温高压水中浸泡及电化学试验的缝隙腐蚀试验方法。

本标准适用于核电厂金属材料在360℃与20 MPa及以下水介质中缝隙腐蚀浸泡试验或250℃以下水介质中缝隙腐蚀电化学实验。

#### 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/T 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

#### 3 术语和定义

GB/T 10123—2001界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3. 1

#### 电极分离 electrode separation

人为的将阳极和阴极分离并监测阳极与阴极间电流密度的原位缝隙腐蚀测量技术。

#### 4 试验仪器和设备

#### 4.1 高温高压水循环设备

**4.1.1** 高压釜釜体、釜盖应采用奥氏体不锈钢或镍基合金等耐蚀合金制造。釜体一般为整体,特殊情况下也允许施焊,但必须对施焊部位进行无损检测。

**4.1.2** 釜体与釜盖之间及釜上引出的各测试孔均应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 可以模拟典型轻水堆核电站服役循环水环境,可在 360℃、20 MPa 以下环境中长期稳定运行。

**4.1.4** 高压釜必须设有安全保护装置,并定期检查安全保护装置的可靠性。包括减压阀是否能正常工作、过滤器是否畅通以及保护罩是否安全等。

**4.1.5** 参照标准 GB/T 150.4—2011,对釜体、釜盖等高温承压构件进行无损检测,非依据 GB/T 150.4—2011 制造的高压釜及釜盖,应按此标准要求进行评估,经验收合格后方可使用。

4.1.6 试样架推荐采用氧化铝及氧化锆等耐高温耐腐蚀绝缘材料制造。如采用奥氏体不锈钢、镍基合金等耐蚀合金制成,应注意与样品绝缘。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。

4.1.7 推荐高压釜应配备有相应的外部冷却水循环系统,以保护密封圈及其它不耐高温试验部件。

#### 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必须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。保持高压釜内试样区温度均匀,并确保高压釜内热电偶位于试样附近,以便实时监测试样试验温度。

4.2.3 控温精度:试验温度±1℃。

#### 4.3 电化学仪器

4.3.1 电化学仪器应满足高温高压水环境中开路电位和动电位极化曲线等电化学参数测试要求。

4.3.2 电化学仪器推荐参数见表 1。

参数	范 围	
输出槽压	$\pm 22$ V	
恒电位扫描电压范围	±11 V	
电压最小分辨率	1 μV	
电流量程	600 fA~600 mA	
电流最小分辨率	20 aA	

#### 表1 电化学仪器推荐参数

#### 4.4 电极系统

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

4.4.2 高温高压水中电化学测试推荐采用外置式压力平衡银/氯化银参比电极,也可采用 Cu/Cu<sub>2</sub>0 或 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等耐高温固体参比电极。对于外置式压力平衡银/氯化银参比电极,氯化钾电解液推荐浓度 0.1 mol/L (25℃时该浓度的银/氯化银电极系统相对标准氢电极的电位为 0.2900 V)。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℃。推荐参 比电极电解液更换周期为 2 周,并在更换电解液时校准电极电位。

4.4.3 辅助电极推荐选用金属铂片,推荐尺寸20mm(长)×20mm(宽)×0.5mm(厚),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。辅助电极与工作电极之间的距离应保持恒定, 推荐间距10mm~20mm。

4.4.4 由于试验环境为高温高压水,难于对工作电极进行封装,因此采用裸金属工作电极,采用引线 点焊后(引线应选用工作电极同种材料),用聚四氟乙烯热缩管包覆后引出高压釜。

4.4.5 推荐按照公式(1)将测得的电极电位转换为标准氢电极电位(SHE):

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

式中:

*T*——试验温度; *T*<sub>r</sub>——室温(25℃); *E*<sub>obs</sub>——实测电极电位;

ESHE——标准氢电极电位。

#### 4.5 人工缝隙浸泡试验组件

- 4.5.1 浸泡试验组件应保证缝隙尺寸精确、宜可调,组件组成可参见附录 A。
- 4.5.2 推荐浸泡试验组件材料及要求见附录 A。
- 4.5.3 该组件适用于高温高压水环境中缝隙腐蚀浸泡试验。高温试验温度范围为80℃~360℃。

#### 4.6 人工缝隙电化学试验组件

- 4.6.1 电化学试验组件应固定缝隙开口尺寸 D,垫片厚度 T 宜可调,具体组成可参见附录 B。
- 4.6.2 推荐电化学试验组件材料及要求见附录 B。
- 4.6.3 该组件适用于高温高压水环境下缝隙腐蚀电化学试验。高温试验温度范围为80℃~250℃。

#### 5 试样制备和要求

#### 5.1 试样加工

5.1.1 试样的加工推荐采用机加工方法。

5.1.2 推荐试样尺寸见附录 A 或附录 B。

5.1.3 推荐用的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),然后用丙酮或 酒精中超声清洗 5 min。

5.1.4 电化学试样引线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,试样引线点焊在试样侧面,焊点长度不长于3mm。点焊后,应注意消除样品表面由焊接引起的其它损伤部位,该部位表面粗糙度要求与样品最终粗糙度要求相同。

5.1.5 电化学试样不进行试样封装,因此需严格控制样品尺寸及表面状态,并确保焊点附近导线裸露面积尽量小。

#### 5.2 试样保存

缝隙腐蚀试样需妥善保存,尤其是易氧化的低合金钢、碳钢等材料,需在干燥皿中密封保存,防止 试样氧化、受杂质污染。

#### 6 试验条件和步骤

#### 6.1 溶液配制

6.1.1 采用电导率小于1µS/cm 的去离子水或蒸馏水配制试验溶液。

6.1.2 建议采用分析纯级试剂配制试验溶液。

#### 6.2 试验条件

6.2.1 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。

6.2.2 调节高压泵选择合适的溶液流量,确保高压釜内溶液在1h内至少更换1次。

6.2.3 推荐升温速率不高于 100℃/h。

#### 6.3 试验步骤

6.3.1 试验前确认测温、测压及安全保护装置均处于正常状态。

6.3.2 将组装完成的人工缝隙组件固定于试样架上。

6.3.3 高压釜密封后,将试验溶液注入高压釜中,按试验要求调节压力、流量、溶解氧和溶解氢等。6.3.4 开始加压并达到压力设定值,确认无泄漏后开始加热升温,进行缝隙腐蚀试验。

6.3.5 通过降温程序使高压釜温度缓慢下降,降温速率不宜超过 30℃/h,以避免在降温过程中发生泄漏,待温度降至室温后,再进行卸压,防止循环回路中的溶液因压力降低发生汽化。

6.3.6 打开高压釜取出组件,从组件中取出试样并妥善保存。

#### 7 试验结果评定

7.1 对浸泡后腐蚀产物的表面形貌以及截面腐蚀深度进行观测;对浸泡后腐蚀产物的成分及结构进行 检测。

7.2 电化学试验需绘出电流-时间等测试曲线。

7.3 相同试验条件下,平行试样不小于3个。高温高压水缝隙腐蚀浸泡试验典型结果参见附录A;高温高压水缝隙腐蚀电化学试验典型结果参见附录B。

#### 8 质量保证

#### 8.1 试验人员要求

高温高压水缝隙腐蚀试验人员应经过培训且满足以下要求:

- a) 能熟练安装、卸装、调节缝隙腐蚀试样;
- b) 能熟练操作高压釜的升降,高压釜硬密封拧紧程序;
- c) 能熟练操作高温高压循环水系统,如溶解氧、电导率等水化学参数设置、高压釜内压力调节、 高压釜内温度调节等的控制。

#### 8.2 试验系统校准要求

按照相关规定定期对人工缝隙装置、高压釜热电偶、预热器热电偶、溶解氧探头、压力传感器、pH 探头等进行计量标定,并在有效期内使用。

#### 9 试验报告

本试验报告应包括但不限于以下内容:

- a) 本标准号;
- b) 材料名称或种类;
- c) 试样形式及尺寸(包含缝隙宽度及缝隙深度);
- d) 试样数量;
- e) 试验温度及保温时间;
- f) 溶液名称及主要离子浓度;
- g) 溶解氧/溶解氢浓度、pH值、电导率;
- h) 腐蚀产物形貌、成分、结构及电化学等结果;
- i) 试验结论;
- j) 试验异常记录;
- k) 试验人员和日期。

## 附 录 A (资料性附录) 高温高压水缝隙腐蚀浸泡试验典型试验组件及结果

#### A.1 人工缝隙浸泡试验组件

高温高压水环境缝隙腐蚀浸泡试验用人工缝隙组件如图A.1所示。该组件主要由陶瓷螺栓、螺母、 上部试样、下部试样及角度圆盘5部分组成。



图A.1 高温高压水环境下缝隙腐蚀浸泡实验组件示意图

该人工缝隙组件中,陶瓷螺栓应选用高温高压水及酸碱等条件下耐腐蚀能力强,在常温及高温下电 绝缘性能好,并且在高温下机械强度损失小的材料,推荐使用氧化锆或氧化铝。为防止上部试样晃动使 缝隙宽度发生变化,应在上部试样背面加一螺母(或弹簧)进行固定。螺母(或弹簧)应选用与被测样 品相同材料,防止发生电偶腐蚀。

#### A.2 人工缝隙浸泡试验试样推荐尺寸

标准试样推荐尺寸见图A.2。 上部试样: Φ14 mm×5 mm(高)×M6(内螺纹)。 下部试样: Φ22 mm×15 mm(高)×M6(内螺纹)×5 mm(深)。



#### 图A.2 人工缝隙浸泡试验标准试样尺寸

如进行不同缝隙深度或不同阴阳极面积比的其他浸泡试验,可根据试验要求改变试样尺寸,并在试验报告中注明。

#### A.3 人工缝隙浸泡试验组件组装步骤

组装人工缝隙组件时,可按以下步骤进行

- a) 将陶瓷螺栓清洗烘干,将螺母(或弹簧)旋至陶瓷螺栓上半部分,将上部试样旋至陶瓷螺栓中 间部分,将下部试样旋至螺栓底部直至固定,使上部试样与下部试样通过陶瓷螺栓同轴相连接, 将角度圆盘由下至上套入下部试样。
- b) 将上部试样下旋至与下部试样完全紧贴,此时缝隙宽度为0。在上部试样上进行标记,标记点 与角度圆盘的0刻度线对齐。
- c) 固定陶瓷螺栓及下部试样,旋转上部试样至一定角度,旋转角度通过下部试样外侧的角度圆盘 控制,旋进距离根据陶瓷螺栓螺距进行计算。缝隙宽度 d (mm) 与旋转角度θ(°) 及螺距 M (mm) 之间满足下式:

 $d = \theta / 360 \times M$  (A. 1)

- d) 待上述步骤完成后,将螺母(或弹簧)下旋紧压上部试样,此过程中应将上部试样固定,防止 螺母(或弹簧)向下旋转过程中带动其旋转而影响缝隙宽度数值。
- e) 将组装好的人工缝隙组件固定在试样架上,将试样架放入高压釜内,进行高温高压水缝隙腐蚀 浸泡试验。

#### A.4 人工缝隙浸泡试验典型结果

根据上述标准对304不锈钢进行了高温水缝隙腐蚀浸泡试验。调整缝隙宽度为125 μm在290℃、DO 为3 ppm的高温高压水中浸泡150h后缝隙内外氧化膜的SEM形貌如图A.3所示。



图A.3 304 不锈钢缝隙腐蚀试样在 290℃、D0 为 3 ppm 的高温高压水中浸泡 150 h 后的 SEM 形貌(缝隙外、缝隙口、缝隙内、缝隙深处)

根据缝隙内外氧化膜形貌SEM、氧化膜成分XRD(图A.4)、Raman(图A.5)结果,结合缝隙腐蚀E-pH 图(图A.6)热力学分析认为:缝隙腐蚀过程中,缝隙内外不同位置氧化膜的差异主要是由于缝隙内DO 浓度的下降导致缝隙内电位的下降,使缝隙外到缝隙内出现电位梯度,影响缝隙内不同位置氧化膜的生 长及演变过程。缝隙深处形成的规则的尖晶石状氧化物主要为Fe304,缝隙口附近形成的片状氧化物主 要为FeCr204。缝隙腐蚀孕育阶段,Ni和Fe首先从基体上溶解出来并且赤铁矿结构氧化物形核。缝隙内 电位降导致赤铁矿氧化物的溶解,多余的Fe<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>会向缝隙口处聚集并通过沉积方式生成大尺寸颗粒氧 化物。大尺寸氧化物加剧了缝隙的"闭塞效应",最终缝隙内更剧烈的电位降导致Fe304尖晶石氧化物在 缝隙深处形成。



图A. 4 304 不锈钢在 290°C、DO为 3 ppm 的高温高压水中浸泡 150 h 后缝隙内外氧化膜 XRD 结果



图A.5 304 不锈钢在 290°C、DO为 3 ppm 的高温高压水中浸泡 150 h 后缝隙内外氧化膜 Raman 结果



图A.6 290℃条件下 Fe-Cr-Ni-H₂0 多元体系的 *E*-pH 图

## 附 录 B (资料性附录) 高温高压水缝隙腐蚀电极分离试验典型试验组件及结果

#### B.1 人工缝隙电化学试验组件

高温高压水环境缝隙腐蚀电化学试验用人工缝隙组件如图B.1所示。依据缝隙腐蚀的相关机理,缝隙腐蚀发生时,缝隙内小面积尺寸的金属作为阳极而失去电子。因为金属本身是导体,所以失去的电子通过金属自身而流向作为阴极的缝隙外大面积尺寸金属。如此形成小阳极-大阴极而导致缝隙腐蚀发生。根据上述机理可以人为的将阳极和阴极分离开来对缝隙腐蚀进行研究。



#### 图 B.1 高温高压水环境下缝隙腐蚀电化学实验组件尺寸及示意图

人工缝隙组件宜选用聚四氟乙烯材料(PTFE,熔点327℃),依照尺寸加工出放置阳极的小容器。 其中小容器分为上下两部分,下部分容器开一个深度为5mm的方形凹槽,并在两侧开孔便于导线的引出。 下部容器四角分别加工M3的标准内螺纹,上部顶盖对应位置加工通孔。通过在顶盖与下部容器间加入开 口宽度为D厚度为T且与容器形状一致的"凹"字形聚四氟片,来控制缝隙宽度。

#### B.2 人工缝隙电化学试验试样推荐尺寸

小阳极: 10 mm(长)×10 mm(宽)×1 mm(厚)。

大阴极: 30 mm(长)×30 mm(宽)×1 mm(厚)。 如进行不同阴阳极面积比的其他电化学试验,可根据试验要求改变试样尺寸,并在试验报告中注明。

#### B.3 人工缝隙电化学试验组件组装步骤

人工缝隙电化学试验组件组装步骤如下:

- a) 首先将阳极小样品与热缩管密封的金属导线焊接到一起,将小样品置入下部容器凹槽内并将导 线从圆孔中引出。
- b) 将导线另一端与阴极大样品焊接到一起,将聚四氟垫片及顶盖盖好后用螺栓将整个装置拧紧。
- c) 将引出导线一侧的圆孔用硅胶密封,待硅胶固化后,从对侧圆孔注入试验溶液,直至充满整个 容器,最后将该侧圆孔用聚四氟螺栓密封。
- d) 将组装好的人工缝隙组件固定在试样架上,将试样架放入高压釜内,将组件用导线与零电阻电流计(ZRA)或带有 ZRA 功能的电化学工作站相连,进行高温高压水缝隙腐蚀电化学试验。

#### B.4 人工缝隙电化学试验典型结果

将组装好的人工缝隙组件置入200℃、3 ppm溶解氧的高温高压水中。试样选用304不锈钢,构造的 缝隙宽度为100 µm。如图B.2所示,其中W1为小尺寸阳极试样装入缝隙容器内;W2为大尺寸阴极试样置 入高压釜中;W1、W2均选用304不锈钢并作为工作电极。通过ZRA模块监测W1与W2间的电流密度随时间的 变化。另外为了对比,在相同环境及测试条件下也监测了无缝隙时W1与W2间电流密度随时间的变化,具 体试验结果如图B.3所示。



图 B.2 高温高压水缝隙腐蚀电化学试验示意图



#### 图 B.3 缝隙腐蚀过程中阳极与阴极间电流密度随时间的变化曲线

从图B.3的实验结果可以看出,当没有缝隙存在时,工作电极W1与W2之间电流密度很小,并且随浸泡时间的延长整体趋势没有发生改变;当有缝隙存在时,工作电极W1与W2之间电流密度最初较小,此时认为并没有发生明显的缝隙腐蚀。而随着浸泡时间的延长,电流密度开始出现明显的升高,此时缝隙腐蚀开始发生。两工作电极间电流密度随浸泡时间的延长整体呈上升趋势,说明整个过程发生了明显的缝隙腐蚀。