

特约专栏

电化学噪声技术检测核电环境 材料的腐蚀损伤

宋诗哲¹, 王吉会¹, 李健¹, 赵万祥², 高志明¹

(1. 天津大学, 天津 300072)

(2 苏州热工研究院, 江苏 苏州 215004)

摘要: 探讨和解决了电化学噪声技术在核电环境材料腐蚀损伤检测应用的关键问题, 建立了基于零阻电流(ZRA)检测的SCC电化学噪声测试体系。采用小面积的Pt或表面热喷涂陶瓷涂层的工作电极材料作为对电极, 研制适用于核电现场检测的多种电化学传感器。运用Compact RIO模块化仪器和设计制作的基于ZRA电路的电化学噪声测试模块, 实现电位-电流噪声的同步测量和采集。成功研制出便携式核电材料损伤检测系统。应用研制的测试系统和电化学传感器研究了高温高压和动态水环境304不锈钢的电化学噪声谱特征。并初步实现了在役核电站辅助车间不锈钢管道表面直接腐蚀检测和钢厂动力锅炉连续排污管的现场腐蚀检测, 取得了比较满意的结果。

关键词: 电化学噪声; 腐蚀检测; 核电环境; 虚拟仪器

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)05-0021-06

Application of Electrochemical Noise Technique in Corrosion Detecting and Monitoring of Materials Used in Nuclear Power

SONG Shizhe¹, WANG Jihui¹, LI Jian¹, ZHAO Wanxiang², GAO Zhiming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

Abstract: Key problems of electrochemical noise techniques used in corrosion detecting and monitoring of nuclear power materials were discussed and resolved, and then the electrochemical noise test system was established based on zero resistance ammeter (ZRA) mode. Several electrochemical sensors for nuclear power field detecting were developed by using Pt of small area or working electrode with thermal spraying ceramic coating as counter electrode. Combined with Compact RIO modular instrument, the designed electrochemical noise test block could measure and acquire the current and potential noise simultaneously. Meanwhile, the portable corrosion monitoring system for nuclear power station was developed successfully. By applying this corrosion monitoring system, the electrochemical noise spectrum of 304 stainless steels in static and fluid water under high temperature and high pressure was obtained and investigated, and the direct measurement of stainless steel pipe in auxiliary workshop of nuclear power station and field monitoring of continuous pollution discharge pipe in power boiler of steel factory were fulfilled preliminarily. The results show that the electrochemical noise techniques could be effectively used in field corrosion detecting and monitoring of nuclear power materials.

Key words: electrochemical noise; corrosion monitoring; environment in nuclear power; virtual instrument

1 前言

由于材料在核电环境中腐蚀的电化学本质, 电化学技术是表征核电材料腐蚀损伤的有效手段^[1-2]。电化学噪声(EN)是一种原位无损无干扰的检测方法, 它能够在线检测材料的均匀腐蚀和局部腐蚀, 并且可以实现材料腐蚀类型和腐蚀强度的远距离监测。随着科学技

术, 特别是电子技术和现代数学方法(如: 小波理论)的快速发展, 原位无损地检测材料腐蚀过程的电化学噪声技术近年来得到了发展^[3]。

采用电化学噪声技术早期、无损在线检测轻水堆中材料的各种损伤已是国际最新研究进展和发展趋势。Quirk^[4]、Kain^[5]、Hickling^[6]、Macak^[7-8]等分别采用电化学噪声技术成功地在实验室或模拟装置中检测了600合金、304不锈钢和08CH18N10T奥氏体不锈钢在高温高压水中的腐蚀和应力腐蚀破裂过程, 且通过噪声电阻、谱噪声电阻等时域和频域参数表征了材料的腐蚀行为与介质化学成分、实验时间的变化规律, 进而利用

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 科技部973计划项目(2006CB605004)

通信作者: 宋诗哲, 女, 1940年生, 教授, 博士生导师

EPN 和 ECN 噪声谱中的暂态变化特征监测了裂纹的萌生和扩展过程。赵茹等^[9-10]检测了 304 不锈钢管焊缝区在沸腾的 50% NaOH 溶液中腐蚀过程的电位噪声谱及 304SS 预制裂纹试样在慢拉伸过程中的电化学噪声特征等。Arganis - Juarez 等^[11]利用高温高压纯水模拟沸水堆环境、长期检测了不锈钢在其中的电化学噪声变化特征。实验表明,长时间的电化学噪声测试是监测不锈钢应力腐蚀破裂的有效方法,为核电材料的在线检测提供了实验依据。但是迄今尚未有电化学噪声技术用于核电现场监测的报道。本文探讨和研究电化学噪声技术在核电环境材料腐蚀损伤检测应用的关键问题,尝试实现核电环境现场腐蚀检测。

2 电化学噪声测试系统建立

EN 测试选用 ZRA (Zero Resistance Ammeter) 模式。ZRA 模式对腐蚀体系无外加电流或电位的扰动,可以同时记录电流和电位噪声,得到的腐蚀相关信息比较丰富。ZRA 模式下 EN 测试装置一般由两个同材质工作电极及一个参比电极构成。我们依据电偶腐蚀原理,提出了满足 ZRA 检测且偶合电位 $E_g \approx E_{cor}$ 的对电极选用原则,解决了对电极与工作电极的面积比问题,构建了异种材料 ZRA 模式电化学测试系统,为现场检测传感器研制奠定基础^[12]。采用小面积的 Pt 或表面热喷涂陶瓷涂层的工作电极材料作为对电极,与相应的参比电极制成适合不同现场测试的电化学噪声测试传感器,实现金属管道(内或外表面)或构筑物直接作为工作电极的现场腐蚀监测^[13]。图 1 和图 2 分别为用于管道表面检测和高温电化学检测的传感器。



图 1 管道表面检测的电化学传感器

Fig. 1 Electrochemical sensor for detection of pipeline surface

研制了基于 Compact RIO 的便携式电化学噪声检测系统^[14]。cRIO 模块化仪器是美国 NI 公司出品的高性能实时采集和控制仪器。它具有小巧、坚固、适应恶劣环境和工作稳定等优点,同时还具备强大的网络功能。可以通过 U 盘或 FTP 的方式下载数据,能对数据进行实时处理和存储。应用 Labview8.6 编辑程序并下载到



图 2 高温电化学检测传感器

Fig. 2 Electrochemical detection sensor used in HTHP water

cRIO 中,利用虚拟仪器技术构建电化学腐蚀检测系统的操作界面,简单直观而且易于修改。电化学噪声信号采集、处理及存储模块的组成包括 cRIO-9012 RT 控制器(简称控制器)、cRIO-9101 四口底座插槽和 cRIO-9205 数模转换模块。cRIO-9205 是 32 通道 16 位模拟输入模块,在选用 ± 1 V 量程时,其电压转换精度约为 $32.8 \mu\text{V}$,配合研制的 ZRA 测试模块,电流检测精度为 0.328 nA ,可测到极化阻力 $R_n = 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, (相当钢铁的腐蚀速率为 $0.01 \mu\text{m/a}$)。图 3 为便携式核电材料电化学噪声检测系统及控制界面,箭头所指为研制的 ZRA 测试模块。编制了基于 LabView 平台的电化学噪声测试与数据解析软件^[15]。电化学噪声数据解析程序可以对电位和电流噪声信号进行直流分量剔除、统计分析、计算 PSD 以及离散小波分解等处理;长期监测的数据可通过“监测噪声读取显示”软件观察;批处理软件对定时记录的多组 EN 数据进行计算:去除直流分量后的电位和电流噪声信号,分别求取电位噪声标准偏差 SE 与电流噪声标准偏差 SI,并计算噪声电阻 R_n 。

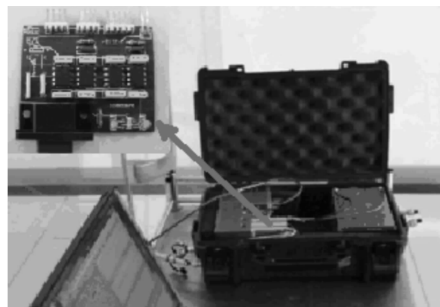


图 3 便携式核电材料损伤检测系统

Fig. 3 Portable nuclear material damage detection system

3 高温高压水中 304NG 电化学噪声检测

检测设备为美国 Cortest 公司的高压釜测试系统,图 4 示出了电化学噪声检测传感器和工作电极在高压釜上的安装位置。工作电极为超低碳控氮不锈钢 304NG,有效测试面积为 6.79 cm^2 。测试介质为去离子水,分别进行了 6 组温度压力 (A) $105 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.6 MPa ; (B) $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 MPa ; (C) $190 \text{ }^\circ\text{C}$, 9 MPa ; (D) $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 10.5 MPa ;

Ⓔ 250 ℃, 16 MPa; Ⓕ 293 ℃, 19 MPa) 的电化学噪声检测。

高温高压水环境中采集的 304NG 原始电位、电流信号随时间的变化曲线表明, 不同温度压力下, 电位、电流曲线变化趋势平缓。由Ⓔ(图 5)和Ⓕ(图 6)两组温度和压力下剔除直流分量后得到的电位和电流噪声时域谱明显看出, 温度压力增加时, 电位噪声基本无变化, 幅值在 3 mV 以内, 而电流噪声随温度压力增加而明显增大。噪声电阻随测试温度的变化关系(图 7)表明, 随温度升高, 噪声电阻下降^[13]。

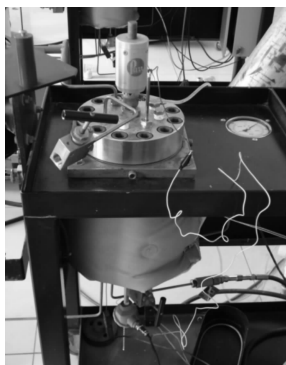


图 4 检测传感器和在高温高压釜的安装位置

Fig. 4 EN monitoring sensor and connection with HTHP autoclave

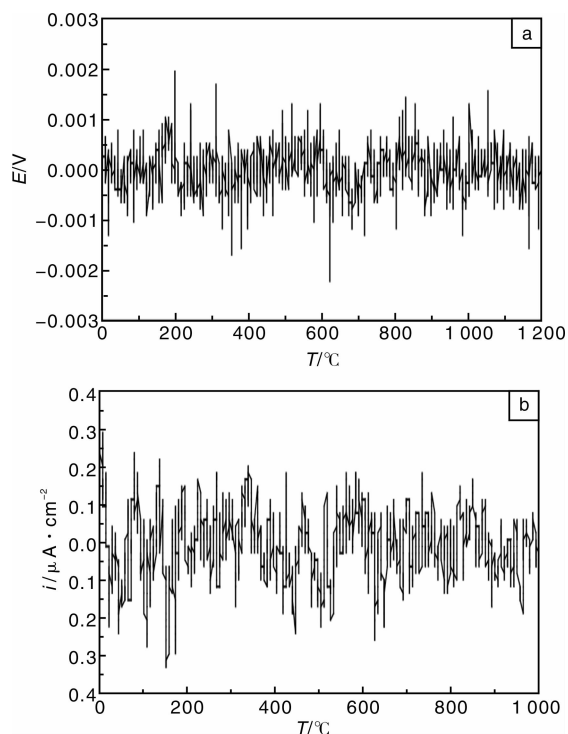


图 5 250 ℃, 16 MPa 下剔除直流分量后的电位 (a) 和电流 (b) 噪声时域谱

Fig. 5 Potential (a) and current (b) noise spectra under 250 ℃, 16 MPa after DC trend removal

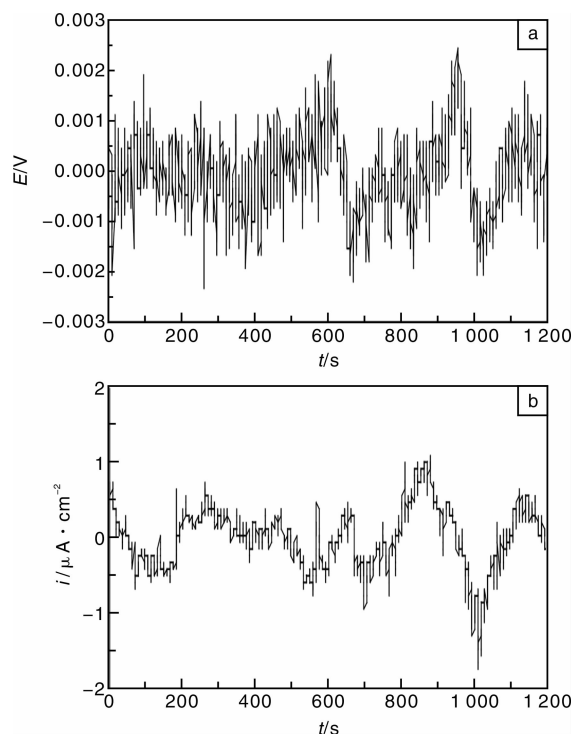


图 6 293 ℃, 19 MPa 剔除直流分量后的电位 (a) 和电流 (b) 噪声时域谱

Fig. 6 Potential (a) and current (b) noise spectra under 293 ℃, 19 MPa after DC trend removal

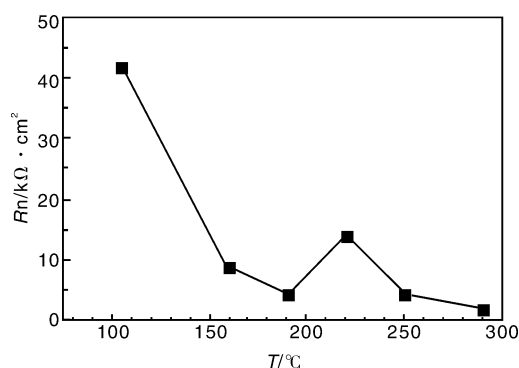


图 7 噪声电阻随测试温度的变化关系

Fig. 7 The variation of Rn with temperature

利用天津钢管公司的美国 Cortest 高压釜测试系统, 通过调节水介质转速获得不同流速的动态系统。由超低碳氮不锈钢 304NG 试样组成参比电极、工作电极及对电极相同的测试体系。工作环境为通 N₂ 加压至 6 MPa, 去离子水介质加热至温度 160 ℃, 在 0~3 m/s 流速范围内进行电化学噪声测试^[16]。不同流速下噪声电阻的变化曲线(图 8)显示了电位与电流随时间变化平稳, 流速对其影响较小, 表明电化学噪声可在高温高压动态水环境中使用。由剔除直流分量后的电位与电流噪声谱可见, 流速增加时噪声振幅有所降低, 周期有所减

慢,这是由于流速增加使物质传递速率加快,腐蚀倾向性增加所致,但不同流速下噪声电阻 R_n 的变化趋势不

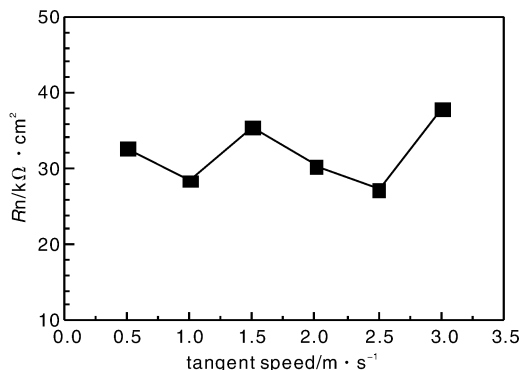


图8 不同流速下 R_n 的变化

Fig. 8 R_n in different velocity of flow

大,其数值均在同一数量级内。表明在 $0 \sim 3 \text{ m/s}$ 的流速范围内,腐蚀速率变化不大,无明显腐蚀发生。

4 不锈钢管道表面腐蚀检测

与苏州热工研究院合作,应用便携式核电材料损伤检测系统和研制的管道表面电化学噪声测试传感器(图1)对××核电站K厂房不锈钢管道进行了初步检测试验。图9是3个不同测试位置采集的数据剔除直流分量后的电位和电流噪声时域谱。由图特别是电流噪声时域谱可见,3#位置的电流噪声幅值明显高于1#位置和2#位置,可以定性说明3#位置不锈钢管道表面的腐蚀强于其他两个位置。噪声时域谱形状也表明3#位置有局部腐蚀倾向。测试结果和初步分析与现场不锈钢管道表面状态是一致的,3#位置管道有明显锈蚀迹象。

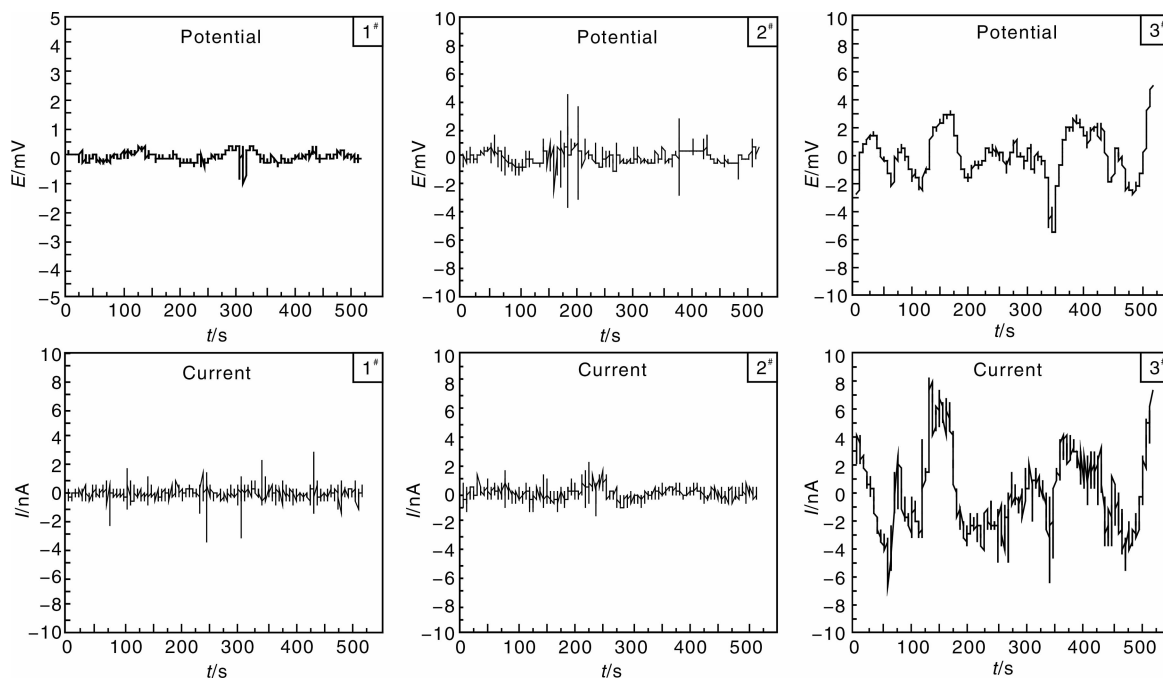


图9 3个不同测试位置的电位和电流噪声时域谱

Fig. 9 EN in different testing area after DC trend removal

5 动力锅炉连排管现场电化学噪声检测

在××钢铁公司第二炼铁厂的动力区(发电、鼓风机)二号锅炉(75 t/h水)的连续排污管(1.5"20#钢)进行了高温高压水蒸汽中碳钢管道的现场电化学噪声检测。电化学噪声检测传感器(图2)的参比电极为自制Sb电极,对电极由表面热喷涂 $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 的碳钢焊丝制成。法兰固定螺栓上引出导线,使管道内表面直接构成工作电极。

测试过程中压力由管道阀门控制,压力逐渐由常压

升到2.4 MPa,每次测试都在压力稳定后进行。分别进行了7组温度压力(①常压、常温,②0.1 MPa、23℃,③0.5 MPa、153℃,④0.7 MPa、168℃,⑤1 MPa、181℃,⑥1.8 MPa、204℃和⑦2.4 MPa、219℃)的电化学噪声测试。图10和图11分别是由噪声谱数据计算得到的噪声电阻随管道压力和温度的变化关系。随温度或压力升高,噪声电阻均下降。图12为碳钢管道在不同工作状态下的谱噪声电阻 R_{sn} ,从图中可以看出,谱噪声电阻 R_{sn} 是频率的函数,即随着频率的变化而变化。零谱噪声电阻 R_{sn}^0 值与噪声电阻 R_n 值相当。

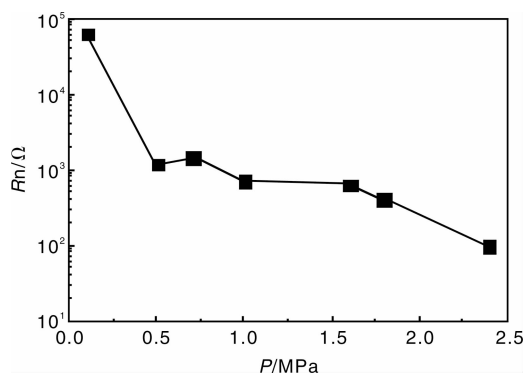


图 10 噪声电阻 R_n 随管道蒸汽压力的变化
Fig. 10 The variation of R_n with pressure of pipe-line

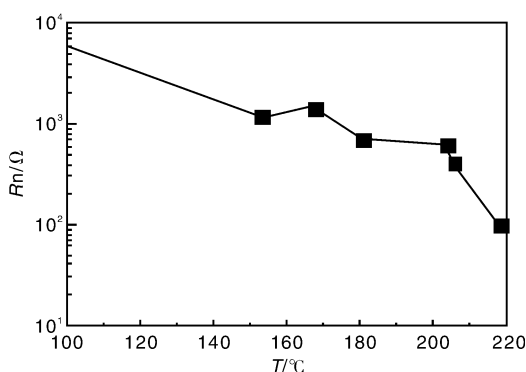


图 11 噪声电阻 R_n 随管道温度的变化
Fig. 11 The variation of R_n with temperature of pipe-line

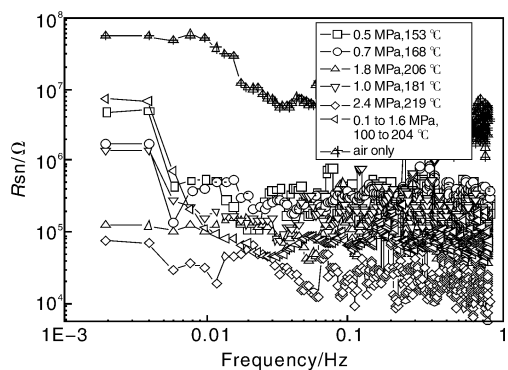


图 12 不同温度压力条件下碳钢管道的谱噪声电阻 R_{sn}
Fig. 12 R_{sn} of carbon steel pipe-line under different testing condition

6 结论

(1) 选用对腐蚀体系无外加电流和电位扰动的 ZRA 电化学噪声模块，研制成功便携式核电材料损伤在线检测系统。并运用所研制的传感器，对某在役核电厂辅助车间水环境 304 不锈钢管道表面和某钢厂动力锅炉连接排污管进行检测，对其电化学噪声谱进行分析的结果，与现场管道表面锈蚀状况相一致。

(2) 为我国电化学噪声技术检测核电环境材料的腐蚀损伤进行了先期探讨并奠定基础。

参考文献 References

- [1] de Wit J H W. New Knowledge on Localized Corrosion Obtained from Local Measuring Techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2001 (46): 3 641 - 3 650.
- [2] Serguei Lvov. Advanced Techniques for High Temperature Electrochemical and Corrosion Studies[C]. *Corrosion/2004*, Houston: NACE International Press, 2004; 04 497.
- [3] Aballe A, Bethencourt M, Botana FJ, et al. Use of Wavelets to Study Electrochemical Noise Transients[J]. *Electrochimica Acta*, 2001(46): 2 353 ~ 2 361.
- [4] Quirk G P, Eden D A, Jacko R J. Secondary Side SCC of Alloy 600 in Occluded TSP Crevices Development of an Electrochemical Noise Probe for Plant Installation [C]. *Corrosion/2001*, Houston: NACE International Press, 2001; 123.
- [5] Kain V, Watanabe Y, Kobayashi M, Electrochemical Noise during Exposure of Alloy 600 to Borated and Lithiated High Temperature Water[C]. *Corrosion/2001*, Houston: NACE International Press, 2001; 01 118.
- [6] Hicking J, Taylor D F, Andresen P L. Use of Electrochemical Noise to Detect Stress Corrosion Crack Initiation in Simulated BWR Environment[J]. *Materials and Corrosion*, 1998 (49): 651 - 658.
- [7] Kucera P, macak J, Sajdl P, et al. Evaluation of 08CH18N10T Stainless Steel Corrosion in Subcritical Water by Electrochemical Noise Analysis[J]. *Materials and Corrosion*, 2008 (59): 719 - 726.
- [8] Macak J, Sajdl P, Kucera P, et al. In Situ Electrochemical Impedance and Noise Measurements of Corroding Stainless Steel in High Temperature Water[J]. *Electrochimica Acta*, 2006 (51): 3 566 - 3 577.
- [9] Zhao Ru(赵茹), Den Weifeng(邓伟峰), Song Shizhe(宋诗哲), 304 不锈钢管焊缝区碱性腐蚀的电化学噪声检测[J]. *J of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, 2008, 59 (5): 1 216 - 1 222.
- [10] Zhao R, Zhang Z, Shi J B, et al. Characterization of Stress Corrosion Crack Growth of 304 Stainless Steel by Electrochemical Noise and Scanning Kelvin probe[J]. *J Cent South Univ Technol*, 2010 (17): 13? 18.
- [11] Arganis-Juarez C R, Malo J M, Uruchurtu J. Electrochemical Noise Measurements of Stainless Steel in High Temperature Waters [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007(237): 2 283 - 2 291.
- [12] Xiong Qi (熊奇). *Electrodes System for Electrochemical Noise Measurement of Metal Corrosion and Its Ppplication(金属腐蚀电化学噪声检测电极系统及其应用)* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

- [13] Shi Jianguo (石江波). *On-line Corrosion Monitoring of Key Materials Used in PWRs Nuclear Power Plants*(压水堆核电站关键材料的在线腐蚀监测) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [14] Min Jie (闵杰). *Research on Key Technologies of Field Corrosion Electrochemical Test and Monitor System* (腐蚀电化学现场监测检测系统关键技术研究) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [15] Han Lei (韩磊). *Virtual Instrumentation Technology in Electrochemical Corrosion Measurement* (腐蚀电化学检测中的虚拟仪器技术) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [16] Zhao Ru (赵茹). *Research on Electrochemical Detection for Stress Corrosion Cracking of Nuclear Plant Stainless Steel*(核电用不锈钢应力腐蚀电化学检测研究) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

中科院兰州化物所：类金刚石薄膜的润滑研究取得新进展

中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室空间润滑材料研究组在类金刚石(DLC)薄膜材料润滑应用方面取得了系列进展。

研究发现，DLC薄膜材料具有优异的减摩和抗磨性能，但传统摩擦副用润滑剂并不适合DLC摩擦副，或者说，传统润滑油并不能显示DLC类摩擦副的优越性。课题组合成了含硼添加剂和含硼稀土类添加剂，对比研究发现，新型环保型含硼和硼稀土类添加剂在DLC摩擦副条件下，显示了比传统润滑油添加剂更优越的摩擦学性能。研究人员同时推断出DLC类薄膜材料的抗磨和减摩机理。

该结果对类金刚石材料在汽车发动机、轴承和易损摩擦副的应用提供了技术保障。

部分研究成果发表在近期的Tribol Lett (2011, 41, 247-256和2011, 41, 425-434)期刊上。上述研究得到了中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金项目的支持。

(来源：中国化工信息网)

石墨烯纳米带制备研究获新进展

石墨烯(Graphene)自2004年发现以来，成为凝聚态物理与材料科学等领域的一个研究热点。石墨烯的超高室温载流子迁移率与可剪裁加工的特性，使其成为未来纳米电子学器件的重要候选材料。石墨烯本身是零带隙材料，如果直接用其构筑场效应晶体管(FET)器件，门控效果极其有限，难以实现开关特性。目前的一种解决方案是，把石墨烯裁剪成在横向方向为有限尺寸的石墨烯纳米带结构，电子在横向上受限，纳米带则成为典型的准一维系统，石墨烯的能隙被打开。因此，如何高效、可控地制备石墨烯纳米带(宽度到10 nm左右或以下)是当前该领域的一个充满挑战的重要研究课题。

中科院物理所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)表面室SF1组几年来在石墨烯的制备及其能带调控方面开展研究，在过去工作的基础上，最近该组王文龙副研究员、北京大学王恩哥院士和博士生刘磊等与物理所微加工实验室顾长志研究员合作，在石墨烯纳米带的可控制备研究方面取得了重要进展。他们基于二维胶体晶体刻蚀技术，发展出一种简单、高效、可控制备超细石墨烯纳米带的新方法。二维胶体晶体刻蚀又称纳米球刻蚀(NSL)，是利用自组装胶体微球作为图形掩膜的一种并行(parallel)刻蚀加工技术，具有操作简便、高产出、成本低廉等显著优点，为未来大批量制备石墨烯纳米带提供了一条有效途径。在NSL法刻蚀裁剪石墨烯的过程中，研究人员巧妙利用了胶体微球空隙中氧等离子体束流的局域各向异性分布，通过细致研究刻蚀工艺与参数，制得了高各向异性的准一维超细纳米带结构。该方法除了能够制备大面积互连的石墨烯纳米带有序阵列之外，还可以通过控制胶体微球的受限自组装，在基片特定位置上制备出不同几何构型的石墨烯纳米带互连结构，展现出了丰富的可调性与良好的可控性。另外，基于NSL刻蚀法的简便与易操作性，他们还将之直接运用到预先制作好的石墨烯FET器件上，通过逐步刻蚀来实现对石墨烯电学性质的“器件原位”(on-chip)动态调控，展示了该方法在石墨烯电子器件研究中的潜在应用价值。相关工作论文发表在近期的《先进材料》(Adv. Mater. 23, 1246 (2011))上。

该工作得到了国家自然科学基金委、科技部与中科院的支持。

(来源：中国科学院物理研究所)