

团 体 标 准

T/CNS 77—2022

金属材料液态铅铋控氧环境中 腐蚀浸泡试验方法

Test method for immersion corrosion in liquid lead-bismuth environment with
controlled oxygen concentration for metallic materials

2022 - 12 - 16 发布

2023 - 04 - 01 实施

中国核学会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 总体要求	1
5 试验仪器和设备	1
6 试样制备和要求	2
7 试验条件和步骤	2
8 试验结果表征及数据处理	3
9 试验报告	3
附录 A（资料性） 高温液态铅铋反应釜示意图	4
附录 B（资料性） 电极电位、温度与溶解氧浓度的关系	5
参考文献	6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国核学会提出。

本文件由核工业标准化研究所归口。

本文件起草单位：广东腐蚀科学与技术创新研究院、中国科学院金属研究所、中广核研究院有限公司、中国核动力研究设计院、生态环境部核与辐射安全中心、核工业标准化研究所。

本文件主要起草人：谭季波、吴欣强、张强、韩恩厚、邓平、高军、孙海涛、郭彦辉。

金属材料液态铅铋控氧环境中 腐蚀浸泡试验方法

1 范围

本文件规定了金属材料在液态铅铋控氧环境中腐蚀浸泡试验的总体要求、试验仪器和设备、试样制备和要求、试验条件和步骤、试验结果表征及数据处理、试验报告等内容。

本文件适用于金属材料在液态铅铋环境中的腐蚀速率的评价。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义
- GB/T 19291 金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则
- GB/T 38804 金属材料高温蒸汽氧化试验方法
- JB/T 6074 腐蚀试样的制备、清洗、评定
- JB/T 7901 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法

3 术语和定义

GB/T 10123、GB/T 19291、GB/T 38804、JB/T 6074和JB/T 7901界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

液态金属腐蚀 liquid metal corrosion

材料在液态金属环境中发生氧化或溶解的现象。

4 总体要求

- 4.1 本文件所规定的试验涉及高温液态铅铋特殊工况，试验人员应具备相关高温液态铅铋反应釜的基本操作技能及高温氧化的专业背景知识。
- 4.2 应定期对反应釜上的热电偶和溶解氧电极进行检测或计量标定，保证相关试验参数和结果的可信度。
- 4.3 铅铋蒸汽对人体有害，需保证试验环境通风，试验人员应佩戴防毒面具进行试验操作。

5 试验仪器和设备

5.1 反应釜

- 5.1.1 反应釜釜体、釜盖应采用不锈钢或耐蚀合金制造，设计温度一般不低于 600℃，压力为常压。釜体一般为整体锻造成型，特殊情况下也可焊接结构，但应进行无损检测。
- 5.1.2 如需要，亦可将耐蚀坩埚（ Al_2O_3 或 SiO_2 ）作为内置容器，放入反应釜中。
- 5.1.3 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。
- 5.1.4 反应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。
- 5.1.5 釜内试样支架可采用耐高温耐腐蚀材料加工制作，如采用奥氏体不锈钢、铁铬铝合金等材料制成。

5.1.6 本文件的附录 A 给出了推荐的反应釜结构示意图。

5.2 加热及控温装置

5.2.1 宜采用电加热方式。

5.2.2 加热装置及控温仪器应满足试验要求的升、降温速率，并保持反应釜内温度均匀，温度偏差不大于 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.3 控温精度： $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 溶解氧浓度监测与控制系统

5.3.1 溶解氧电极可采用 Pt/空气、Bi/Bi₂O₃ 和 Cu/CuO 等固体电极，电极测量值与理论值之间的差值应优于 $\pm 5\text{ mV}$ 。

5.3.2 溶解氧电极应密封性良好，密封安装在釜盖上。

5.3.3 应采用高内阻（大于等于 $1\text{ G}\Omega$ ）电压表测量并采集溶解氧电极信号。

5.3.4 基于测量的电极电位值，计算获得对应的溶解氧浓度值，计算方法见附录 B。

5.3.5 可采用气相控氧方法，当溶解氧浓度高于目标值时，通高纯氢气或氩气：氢气为 9:1 的混合气体进行除氧，气体纯度 $\geq 99.99\%$ ；当溶解氧浓度低于目标值时，通氩气与水蒸汽或空气补充氧

6 试样制备和要求

6.1 试样形状和尺寸要求

试样形状和尺寸可以多种多样，包括圆形薄片、矩形薄片、圆棒和管等，表面积不宜小于 1 cm^2 。试样表面打孔，圆孔直径可为 1 mm 。

6.2 试样加工

6.2.1 根据材料的形状和尺寸以及试验的目的，从特定的位置按照一定的方向切取试样。在进行机加工时，应减少试样过热及产生塑性变形。宜采用对材质影响小的线切割加工等方法。

6.2.2 用水砂纸对试样表面依次打磨至 2000 #，去除试样表面的机械加工影响层。然后用分析纯级丙酮或无水乙醇在超声清洗机内洗净。

7 试验条件和步骤

7.1 试验介质

试验介质采用铅铋共晶（铅含量44.53 wt. %，铋含量55.47 wt. %），杂质总含量不高于0.1 wt. %，亦可根据试验需求选择纯铅。

7.2 试验条件

7.2.1 按照试验要求确定试验温度和溶解氧浓度。

7.2.2 反应釜中加入适量的铅铋共晶，熔化后，试样应完全浸没于液态铅铋中。

7.2.3 试样与试样架应固定，防止试验过程中试样漂浮于液态铅铋表面。

7.2.4 升温速率宜控制在 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}\sim 120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，亦可采用每升温 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之后保温 30 min 左右再继续升温。

7.2.5 相同试验条件下平行试样不少于 3 个。

7.3 试验步骤

具体如下：

- 将适量铅铋共晶加入反应釜中，亦可将铅铋共晶加入坩埚中后一起放入反应釜中；
- 将试样与试样架安装在釜盖上，试样应处于反应釜上部，密封反应釜；
- 将反应釜内温度升高至略高于铅铋共晶熔点，约 180°C ；
- 将溶解氧电极在约 180°C 空气中预热 30 min 之后，安装在反应釜上，并密封；

- e) 升温至目标温度值后，调节溶解氧浓度至目标值；
- f) 试验温度和溶解氧浓度达到目标值后，稳定 1 h，将试样插入铅铋液面以下；
- g) 记录温度、溶解氧浓度和试验时间等参数；
- h) 开始降温，降温速度应控制在 60℃/h~120℃/h；
- i) 当铅铋温度下降至约 180℃时，取出溶解氧电极和试样，冷却至室温后，放入盒中保存；
- j) 继续降温至室温，试验结束。

8 试验结果表征及数据处理

- 8.1 对浸泡后的样品截面腐蚀形貌、氧化膜厚度或溶解深度进行表征与分析。
- 8.2 分析氧化膜厚度或溶解深度与浸泡时间的关系，获得腐蚀动力学曲线。
- 8.3 对浸泡后样品表面腐蚀产物成分和结构进行分析。
- 8.4 用于观察和分析表面腐蚀产物形貌的样品，可采用冰乙酸、无水乙醇和双氧水体积比为 1:1:1 的常温溶液浸泡以去除影响观察的残留铅铋。

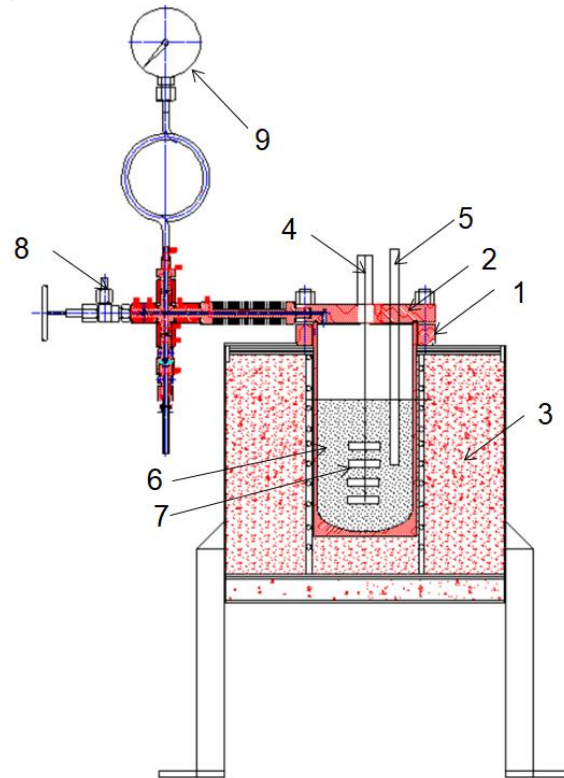
9 试验报告

试验报告应包括但不限于以下内容：

- a) 试验名称及本文件编号；
- b) 材料牌号；
- c) 试样形状尺寸、表面状态和试样数量等；
- d) 试验参数，如铅铋成分、温度、溶解氧浓度、浸泡时间等；
- e) 试验结果，包括试样截面腐蚀产物形貌、厚度、成分和结构等；
- f) 试验异常记录（如有）；
- g) 试验单位、试验人员和日期。

附录 A
(资料性)
高温液态铅铋反应釜示意图

高温液态铅铋反应釜见图A.1。



- 标引序号说明：
1——反应釜体；
2——反应釜盖；
3——加热炉；
4——试样架；
5——溶解氧电极；
6——液态铅铋；
7——试验样品；
8——进、出气口；
9——压力表。

图 A.1 高温液态铅铋反应釜示意图

附录 B

(资料性)

电极电位、温度与溶解氧浓度的关系

B.1 铂/空气电极

铂/空气电极在液态铅铋环境中，溶解氧浓度与测量电位之间的关系如公式B.1所示：

$$\lg(C_o) = -3.2837 + \frac{6949.8}{T} - 10080 \frac{E}{T} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

C_o ——溶解氧浓度，单位为质量分数 (wt.%) ；

E ——测量电位值，单位为伏特 (V) ；

T ——温度，单位为开尔文 (K) ；

通过测量电位 E ，可计算获得溶解氧浓度值。

氧化铅活度与电位、温度之间的关系如公式B.2所示：

$$\lg(a_{PbO}) = -5.9037 + \frac{11366}{T} - 10080 \frac{E}{T} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

a_{PbO} ——氧化铅的活度；

E ——测量电位值，单位为伏特 (V) ；

T ——温度，单位为开尔文 (K) ；

当 $a_{PbO}=1$ 时为饱和溶解氧浓度，可以获得不同温度条件下的电位理论值，对比测量值与理论值，校准铂/空气电极的精度。

B.2 Bi/Bi₂O₃ 电极

Bi/Bi₂O₃电极在液态铅铋环境中，溶解氧浓度与电位之间的关系如公式B.3所示：

$$\lg(C_o) = 2.1715 + \frac{3207.5}{T} - 10080 \frac{E}{T} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

C_o ——溶解氧浓度，单位为质量分数 (wt.%) ；

E ——测量电位值，单位为伏特 (V) ；

T ——温度，单位为开尔文 (K) ；

通过测量电位 E ，可计算获得溶解氧浓度值。

氧化铅活度与电位、温度之间的关系如公式B.4所示：

$$\lg(a_{PbO}) = -0.44851 + \frac{1208.4}{T} - 10080 \frac{E}{T} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中：

a_{PbO} ——氧化铅的活度；

E ——测量电位值，单位为伏特 (V) ；

T ——温度，单位为开尔文 (K) ；

当 $a_{PbO}=1$ 时为饱和溶解氧浓度，可以获得不同温度条件下的电位理论值，对比测量值与理论值，校准Bi/Bi₂O₃电极的精度。

参 考 文 献

- [1] GB 150.4 压力容器 第4部分 制造、检验和验收标准
 - [2] GB/T 19746 金属和合金的腐蚀盐溶液周浸试验
-