|  |
| --- |
| **附件5：**  核学会团体标准 |
| 核用超临界二氧化碳循环系统金属材料的腐蚀  第1部分：均匀腐蚀试验方法 |
| 编制说明 |
| （征求意见稿） |
| 标准编制组  2025年8月 |

1. 任务来源及计划要求

本部分制订任务由中国核学会（中核学发 [2025] 232号）《关于下达2025年度第二批中国核学会团体标准立项计划的通知》下达，项目编号为：HTB2025090，由核工业标准化所归口。计划于2026年08月完成本项目。

本项目由中国科学院金属研究所牵头主编，广东腐蚀科学与技术创新研究院、中国核动力研究设计院、上海核工程研究设计院股份有限公司、中国原子能科学研究院、核工业标准化研究所为参编单位。

1. 标准编制组组成

本标准编制组成员情况详见表1。

表1：标准编制组成员名单

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 姓名 | 单位 | 职务/职称 | 负责编写内容 |
| 1 | 明洪亮 | 中国科学院金属研究所 | 研究员 | 审定全文 |
| 2 | 王俭秋 | 中国科学院金属研究所 | 研究员 | 审核全文 |
| 3 | 吴斌 | 中国科学院金属研究所 | 助理研究员 | 编制全文 |
| 4 | 韩恩厚 | 中国科学院金属研究所/广东腐蚀科学与技术创新研究院 | 院士/教授 | 审核全文 |
| 5 | 王家贞 | 中国核动力研究设计院 | 研究员 | 审核全文 |
| 6 | 孟凡江 | 上海核工程研究设计院有限公司 | 研究员级高级工程师 | 审核全文 |
| 7 | 钟巍华 | 中国原子能科学研究院 | 研究员 | 审核全文 |
| 8 | 李松钊 | 中国科学院金属研究所 | 博士生 | 编制全文 |
| 9 | 刘晓强 | 上海核工程研究设计院股份有限公司 | 高级工程师 | 审核全文 |
| 10 | 李南甫 | 中国科学院金属研究所 | 硕士生 | 编制全文 |
| 11 | 张根 | 中国科学院金属研究所 | 研究员 | 审核全文 |
| 12 | 杨万欢 | 中国原子能科学研究院 | 副研究员 | 审核全文 |
| 13 | 谭思敏 | 广东腐蚀科学与技术创新研究院 | 高级工程师 | 审核全文 |
| 14 | 郑吉家 | 核工业标准化研究所 |  | 审核全文 |

1. 编制过程

**3.1 总体过程**

本标准的制定过程主要分为前期准备、初稿编写阶段、征求意见稿编写阶段。

**3.2 前期准备（2024年10月-2024年12月）**

主要任务是成立标准编制小组，分解工作任务、文件收集和调研分析、明确标准编制的进度控制。

在前期准备阶段成立标准编制小组和明确工作任务后，首先消化吸收中国科学院金属研究所编制的相关技术条件；收集了国标（GB）等和本标准相关的有关检测、检验标准，并对上述所有标准进行了研究和分析，确立编制标准的构架以及技术内容

根据前期工作经验，确定了本标准编制的进度安排。

**3.3 初稿编写（2025年1月-2025年3月）**

在上述调研分析的基础上同时结合国内实际情况，起草了本标准的初稿（草稿）。

**3.4 征求意见稿编写（2025年4月-2025年8月）**

初稿（草稿）完成后，在具体章节编写过程中，对于标准内容的定位和合理安排问题主编单位向各参编单位征求了相关意见，并对反馈意见主编单位内部进行多次反复讨论和修改，最终形成本标准征求意见稿。标准征求意见稿编制期间主要工作如下：

2025年4月11日，主编单位中国科学院金属研究所针对编制初稿向标准编制组成员单位征求内部意见；2025年5月20日收到编制组成员单位反馈的对标准的编制意见。

2025年6月20日，中国科学院金属研究所、广东腐蚀科学与技术创新研究院、中国核动力研究设计院、上海核工程研究设计院股份有限公司、中国原子能科学研究院等编制组成员在沈阳对标准初稿进行讨论并重点对所征求的内部意见逐条进行了讨论，对标准进行完善。

2025年7月31日，核工业标准化研究所以线上会议的形式组织召开了团体标准《核用超临界二氧化碳循环系统金属材料的腐蚀 第1部分：均匀腐蚀试验方法》标准立项评审会。

2025年8月19日，在充分吸收立项评审会专家意见的基础上，编制组完成了征求意见稿。

1. 相关标准现状分析

针对核用超临界二氧化碳循环系统服役环境下金属材料的均匀腐蚀试验及腐蚀试样分析和评价方法，国家标准《GB/T 150.4 压力容器 第4部分：制造、检验和验收》规定了钢制压力容器的制造、检验和验收要求。国家标准《GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 术语》界定了现代科学和技术领域中广泛使用的与腐蚀相关的术语。此外，针对某些定义也给出了简洁的注释。国家标准《GB/T 18907 微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析方法》规定了用透射电子显微镜(TEM)对薄晶体试样的微米和亚微米尺寸区域进行选区电子衍射分析的方法。国家标准《GB T 25189-2010 微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法》规定了扫描电镜-能谱仪化学成分定量分析相关参数的测定方法。国家标准《GB/T 38430 金属和合金的腐蚀 金属材料在高温腐蚀条件下的等温暴露氧化试验方法》规定了金属材料在高温腐蚀条件下的等温暴露氧化试验的设备、气体供应、试样、试验过程、质量变化的计算、质量变化的分析、试验后试样的评价和试验报告等内容。国家标准《GB/T 41654 金属和合金的腐蚀 在高温腐蚀环境下暴露后试样的金相检验方法》规定了在高温腐蚀环境下暴露后试样形成的腐蚀层的分类、识别和厚度测量方法。国家标准《GB/T 43663 表面化学分析 二次离子质谱 静态二次离子质谱相对强度标的重复性和一致性》描述了常规分析中确认静态二次离子质谱正离子相对强度标的重复性和一致性的方法。教育行业标准《JY/T 0584 扫描电子显微镜分析方法通则》规定了扫描电子显微镜的分析方法原理、环境条件指标、仪器、样品、分析测试、结果报告、仪器维护和安全注意事项。国际标准《ISO 21363:2020 纳米技术—透射电子显微镜法测量颗粒尺寸及形状分布》规定了如何获取、测量和分析透射电子显微镜图像，以获得纳米尺度下的颗粒尺寸和形状分布。

目前，国内外已有部分关于金属材料高温腐蚀的通用试验方法标准，例如GB/T 38430《金属和合金的腐蚀 金属材料在高温腐蚀条件下的等温暴露氧化试验方法》等。这些标准对常规高温气体（如空气、水蒸气和惰性气体）环境下的氧化试验做出了规范，为高温腐蚀研究提供了一般性指导。然而，核用超临界二氧化碳环境的腐蚀机理更为复杂，不仅涉及氧化，还常常伴随着显著的渗碳现象，这种氧化-渗碳耦合作用是影响材料长期性能的关键因素。现有的常规高温氧化标准未能完全覆盖超临界CO2（sCO₂）环境下特有的测试设备需求和腐蚀行为。例如，未对sCO₂测试的设备及气体介质等提出针对性要求；其次未充分规范经高温高压sCO2环境腐蚀产物形貌、成分分析；更重要的是，未涉及sCO2环境渗碳行为评价；以及未对在上述过程中多尺度微观分析技术（如SEM、TEM、SIMS等）的综合应用提出明确的、标准化的操作指南。

因此，现有标准体系在核用sCO₂这一特殊且前沿的应用领域存在空白。制定一部专门针对该环境的金属材料均匀腐蚀试验方法标准，将复杂的试验过程和分析方法进行系统化、规范化，填补在该领域的标准空白，对于统一评价方法、确保数据可靠性、推动我国第四代核电技术候选材料筛选和研发具有重要的现实意义和紧迫性。

1. 标准制订背景

目前，以sCO₂布雷顿循环为核心的先进核能系统，是第四代核反应堆技术的重要发展方向之一，因其热效率高、系统紧凑、安全性好等显著优势，符合我国能源战略需求。然而，在此类反应堆高温、高压的极端服役环境下，其核心回路部件的结构材料面临着严峻的高温高压sCO₂腐蚀问题，具体表现为材料的高温氧化和渗碳，这将直接影响关键部件的完整性和长期服役寿命，对安全运行构成重大挑战。

为了评估和筛选出适用于核用sCO₂环境的候选材料，必须建立一套科学、可靠、可重复的均匀腐蚀性能试验与评价方法。当前，国内外虽然针对该领域的材料腐蚀评价开展了大量研究工作，但尚未形成统一、规范的试验方法标准。各研究机构采用的试验设备、工艺参数、样品制备及分析表征方法存在差异，潜在导致试验结果缺乏可比性，难以有效指导材料的工程应用和安全评定。特别是对于sCO₂环境下特有的氧化与渗碳耦合作用机理的表征，以及氧化膜的精细分析，现有常规高温腐蚀测试标准未能提供针对性的指导。

因此，迫切需要制定标准，来规范金属材料在核用sCO₂环境下的均匀腐蚀试验流程。该标准的制定将为我国先进核能系统的材料研发、选型、工程设计及安全评定提供关键的技术支撑和数据依据。起草单位长期从事核用材料腐蚀与防护研究，具备完善的试验平台和丰富的研究经验，将联合行业内优势单位共同完成此项标准的制定工作。

主要技术内容说明

在本标准编写过程中，充分参考了国内外相关标准规范中关于金属和合金的腐蚀试验的评价方法、微观标准和高温腐蚀测试方法及最新科研成果。主要参考了国家标准《GB/T 150.4 压力容器 第4部分：制造、检验和验收》、《GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 术语》、《GB/T 18907 微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析方法》、《GB T 25189-2010 微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法》、《GB/T 38430 金属和合金的腐蚀 金属材料在高温腐蚀条件下的等温暴露氧化试验方法》、《GB/T 41654 金属和合金的腐蚀 在高温腐蚀环境下暴露后试样的金相检验方法》、《GB/T 43663 表面化学分析 二次离子质谱 静态二次离子质谱相对强度标的重复性和一致性》，教育行业标准《JY/T 0584 扫描电子显微镜分析方法通则》，以及国际标准《ISO 21363:2020 纳米技术—透射电子显微镜法测量颗粒尺寸及形状分布》。同时，结合了中国科学院金属研究所、广东腐蚀科学与技术创新研究院、中国核动力研究设计院、中国原子能科学研究院、等科研机构在核用超临界二氧化碳循环系统服役环境下金属材料腐蚀行为研究的最新成果，特别是关于均匀腐蚀试验的实践经验。具体技术内容说明如下。

1. 为了保证高压釜能够安全、稳定地模拟核用超临界CO₂布雷顿循环系统的运行环境，其设计需满足耐高温高压、材料相容性及密封性要求。釜体、釜盖及内部构件应选用镍基合金等耐蚀材料，确保与试验介质相容。釜体通常为整体结构，特殊情况下允许焊接，但需进行无损探伤检测以确保结构完整性。所有连接部位（如釜体-釜盖连接处）必须严格密封，试验过程中不得出现泄漏。高压釜需配备可靠的安全保护装置，并定期校验其有效性。承压部件的制造、检测及验收应符合要求，非标设备需经评估合格后方可使用。
2. 加热系统推荐采用电加热方式，需满足试验所需的升降温速率及长期保温要求。高压釜均温区（试样放置区）应布置多个热电偶，温度偏差控制在±3℃以内。为提高温度均匀性，建议在釜体前、中、后段设置独立加热及控温装置，并在前端加装预热器，控温精度为±2℃。为了精确调节二氧化碳流量以维持试验压力，压力控制系统需配备超临界流体泵。高压釜出口端应安装电加热背压阀，防止介质冷凝，确保系统压力稳定，控压精度为±0.5 MPa。
3. 为了保证试样在超临界CO₂环境中的均匀暴露并避免干扰因素，支架应优先选用与超临界CO₂相容的材料（如镍基合金等），避免与介质发生反应。挂样方式应优化设计，尽量减少试样与夹具的接触面积，确保试样表面充分暴露于介质中，避免遮挡并保持合理的放置方向。多个试样之间建议采用氧化铝或氧化锆陶瓷隔片（厚度1.0~2.0 mm）进行分隔，隔片与试样接触面积应最小化，以保证介质流通顺畅且试样无接触。
4. 为了保证CO₂气体供应的连续性和纯度要求，试验设备可采用气瓶或其他供气方式，气体可以是高纯二氧化碳(纯度高于99.99%)，也可以是工业二氧化碳（纯度高于99%），应根据试验目的或双方约定选择合适的气源，气源质量应满足相应的标准要求。气体供应系统需确保CO₂的连续性和稳定性。必要时，应监测气体中的O₂、CO、H₂O等杂质含量。如必要，气源系统可采用两组及以上气瓶并联供气的方式，并具备自动切换功能。当工作气瓶压力或重量降至设定阈值时，应自动实现气瓶切换，且切换过程中系统的压力波动应控制在允许范围内。系统设计应确保备用气瓶组始终处于待命状态，并配置压力实时监测装置、快速响应阀门及缓冲稳压设施，以满足连续稳定供气的技术要求。
5. 试样需按试验目的分类制备，并满足尺寸、数量及表面处理要求。试样分为质量变化分析试样（推荐尺寸27.5 mm×10 mm×1.5 mm）和微观表征试样（推荐尺寸10 mm×10 mm×1.5 mm），数量均不少于3个。由于表面状态对金属材料在核用超临界二氧化碳系统中的腐蚀行为具有显著的影响，应根据试验要求处理样品表面。推荐采用原始表面状态，加工过程中应防止原材料原始表面的破坏（擦伤、烧伤等）。若对表面状态无特殊要求，推荐用水砂纸将试样表面依次打磨到不低于1200#，且在同一张砂纸上只能打磨同一种材料的试样。
6. 在均匀腐蚀试验前，应使用测量精度不低于±0.01mm的游标卡尺测量质量变化分析试样表面积，每个尺寸测量3次取平均值。计算试样表面积时应考虑方便挂样的孔洞。微观表征试样无需测量。在均匀腐蚀试验前，应使用精度为不低于0.01 mg的分析天平对质量变化分析试样称重，每个试样称量3次，3次测量结果之间的最大差值应不大于0.05 mg。微观表征试样无需测量。宜采用镊子夹持试样，不应用手直接触碰试样以避免污染。当使用手套时应避免手套上分离物对质量测试的影响。任何物理损伤类的标记都有可能影响试验结果，推荐采用高压釜内挂样位置空间的差异来区分质量变化分析试样。如必须设置物理标记，推荐使用对基体损伤小的方式对质量变化分析试样进行编号标记，标记尺寸及深度在方便试验过程中准确区分的前提下越小越好。对于微观表征试样，可在非分析区域采用激光打标或者钢印打标的方式进行标记。
7. 腐蚀试验过程如下。试验前，应检查并确认供气系统（各阀门状态正常、气瓶内气体充足等）、冷水机等可正常运行；检查高压釜密封圈及密封面表面完整、无伤痕，并使用无水乙醇擦拭清洁。按照预先设计好的挂样方案，依次安装试样及其隔片于试样支架上。将挂好试样的试样支架放入高压釜的均温区域内，关闭釜盖，以十字交叉法拧紧高压釜的紧固螺栓，完成高压釜密封。实验前应采用试验用二氧化碳气体对均匀腐蚀试验设备的气路和高压釜进行吹扫或气体置换，以彻底排出空气。吹扫时，吹扫压力和时间分别不应低于 2 MPa和2 min（以2L容积的高压釜为例）。吹扫完成后，关闭进气阀门，继续排气，待釜内压力降至 1 MPa 左右时，关闭排气阀门，重新打开进气阀门，继续充装试验气体。也可采用其他气体置换方式，但应确保置换结束时的尾气检测结果达到与所用气源相同的质量标准。待高压釜内压力接近气源压力时，启动超临界流体泵，调节背压阀至试验压力，通过控制系统实时监测流量及压力参数，确保试验条件稳定。依次开启预热器和加热及控温装置，使高压釜升温至设定温度并保持稳定。当温度达到设定值时，将时间记录为试验开始时间。当达到预设的试验时间时，关闭气源、预热器、高压釜加热装置及超临界流体泵等。待高压釜冷却至室温后，通过排气阀门缓慢泄压后开釜取样。严禁带压开釜取样。对于连续腐蚀试验，取样后应及时对质量变化分析试样进行称重；在真空干燥箱中妥善保存微观表征试样备用，按需开展后续表征分析。对于不连续腐蚀试验，应按照事先设定的取样时间取样，取样后应及时对质量变化分析试样进行称重，质量测量之后应重新放回高压釜，并重复试验步骤，直至获得全部取样点的质量变化数据；微观表征分析试样可按需求进行特定试验阶段的取样与表征分析。
8. 腐蚀试样的表征分析时，质量变化分析参照GB/T38430 中第9章执行。
9. 氧化膜表面形貌及成分分析步骤如下。采用SEM对试样表面氧化膜形貌进行观察，应符合JY/T 0584的相关规定。首先在低倍率下进行观察，记录氧化膜宏观形貌特征；切换至高倍率进行精细观察，重点关注氧化膜形貌、微裂纹（如有）、孔隙分布（如有）等微观结构特征。所有观察结果均需标注放大倍数、标尺及测试条件等关键参数信息。采用配备能谱仪（EDS）的SEM对氧化膜进行化学成分分析，应符合GB/T 25189的规定。
10. 氧化膜截面形貌及成分分析步骤如下。制备用于氧化膜截面表征的试样, 推荐采用电镀或化学镀方法在试样表面进行镀镍，镀层应与氧化膜结合良好，无明显孔隙；试样采用环氧树脂镶嵌后，使用砂纸逐级打磨至3000#，并依次采用粒径2.5 μm和1.5 μm金刚石抛光膏进行机械抛光，最后用无水乙醇清洗，烘干备用。对氧化膜截面进行形貌及成分分析，试样截面金相分析可参照GB/T 41654执行。当采用SEM对试样截面进行分析时，推荐采用背散射电子（BSE）模式进行观察。重点观察氧化膜/基体界面位置，并记录是否发生择优氧化；如有必要，应对择优氧化区进行精细分析。测试过程中应记录加速电压、工作距离及探测器参数等关键参数信息，确保测试结果的可重复性和准确性。试样截面的成分分析采用EDS进行测试，可参照GB T 25189和JY/T 0584的规定执行。如必要，需对氧化膜截面形貌、结构和成分进行透射电子显微镜（TEM）分析。采用聚焦离子束（FIB）技术制备TEM试样。根据氧化膜形貌特征及EDS成分分析结果，选取具有代表性的区域进行TEM制样，制样时可参照JY/T 0583的相关技术要求执行。采用TEM对试样进行包括但不限于如下表征：获取氧化膜的形貌像，包含明场像（BFTEM）和暗场像（DFTEM）；采用选区电子衍射（SAED）分析氧化膜各区域的衍射花样以确定物相；通过高分辨透射电子显微像（HRTEM）观察氧化膜的精细结构特征；利用EDS获得氧化膜的成分特征。测试过程中应记录加速电压、束流强度等关键参数，并确保标尺标注规范，测试过程可参照GB/T 18907的相关规定执行。
11. 渗碳层表征的步骤如下。可选用合适的测碳方法对渗碳层进行表征，推荐采用SIMS分析，因其对碳元素和氧元素均具有高检测灵敏度，可用于获取氧化膜至基体方向的碳、氧元素强度随溅射时间的变化曲线TEM-EDS对碳元素的检出误差较大，而对氧元素的检出误差较小，可用于测定氧化膜厚度及其氧成分随深度的分布规律。通过综合SIMS的氧元素分布-溅射时间关系与TEM-EDS的氧元素分布-深度关系，可建立溅射时间与深度的对应关系，获得碳元素分布-深度关系，从而获得渗碳区影响范围。SIMS测试时建议采用10 mm×10 mm×1.5 mm规格试样，当溅射区域选定为150 μm×150 μm时，溅射参数宜采用2 keV加速电压和90 nA束流。应记录包含仪器参数、测试条件和标尺信息等关键参数信息。
12. 试验结果观察及评定的步骤如下。测定氧化膜生长动力学参数，参照GB/T38430 中第9章获得单位面积质量总变化和时间的关系图，分析氧化膜生长动力学，获得关键参数。氧化膜形貌及成分评定，测定氧化膜厚度；采用EDS进行半定量点分析、线扫描及面扫描，可参照GB/T 25189-2010执行。重点关注Fe、Cr、Ni、O等元素的分布特征，为物相分析提供参考；采用TEM对氧化膜的微观结构和物相组成进行表征，重点考察氧化膜的结构、氧化膜/基体界面特征及缺陷分布情况。渗碳特征评定，通过TEM观察和SIMS测试获取试样渗碳区分布特征，重点关注渗碳区的范围和在基体中是否新形成了碳化物；如在基体中新形成了碳化物，可观察渗碳区碳化物的形貌、尺寸及分布特征，必要时采用透射电子显微镜分析碳化物的物相组成。
13. 重大问题的处理经过和依据

无

1. 参考资料清单

GB/T 150.4 压力容器 第4部分：制造、检验和验收

GB/T 6052 工业用液体二氧化碳

GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 术语

GB/T 18907 微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析方法

GB/T 23938 高纯二氧化碳

GB T 25189 微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法

GB/T 38430 金属和合金的腐蚀 金属材料在高温腐蚀条件下的等温暴露氧化试验方法

GB/T 41654 金属和合金的腐蚀 在高温腐蚀环境下暴露后试样的金相检验方法

GB/T 43663 表面化学分析 二次离子质谱 静态二次离子质谱相对强度标的重复性和一致性

JY/T 0583 聚焦离子束系统分析方法通则

JY/T 0584 扫描电子显微镜分析方法通则

1. 其他需要说明事项

无