ICS 点击此处添加ICS号

点击此处添加中国标准文献分类号

|  |
| --- |
|  |

T/CNS

中国核学会团体标准

T/CNS XXXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  |

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

Corrosion of Metallic Materials in Nuclear Supercritical Carbon Dioxide Circulation Systems - Part 1: Test Method of Uniform Corrosion

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
|  |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

        发布

目  次

[前  言 II](#_Toc202216371)

[1 范围 1](#_Toc202216373)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc202216374)

[3 术语和定义 1](#_Toc202216375)

[4 试验仪器与设备 2](#_Toc202216376)

[5 试样 3](#_Toc202216377)

[6 试验过程 4](#_Toc202216378)

[7 腐蚀试样表征分析 5](#_Toc202216379)

[8 试验结果观察及评定 6](#_Toc202216380)

[9 质量保证 7](#_Toc202216381)

[10 试验报告 7](#_Toc202216382)

[附录A核用超临界二氧化碳循环系统金属材料均匀腐蚀试验设备示意图 8](#_Toc202216383)

[附录B试样支架及试样悬挂示意图 9](#_Toc202216384)

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：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、核工业标准化研究所。

本文件主要起草人：明洪亮、王俭秋、吴斌、韩恩厚、王家贞、孟凡江、钟巍华、李松钊、刘晓强、李南甫、张根、杨万欢、谭思敏、郑吉家。

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

1. 范围

本文件规定了核用超临界二氧化碳循环系统金属材料均匀腐蚀试验的试验仪器与设备、试样、试验过程、腐蚀试样分析表征、试验结果观察及评定、质量保证和试验报告等内容。

本标准适用于核用超临界二氧化碳循环系统金属材料（如铁素体/马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢和镍基合金等）在温度不大于750 ℃、压力不大于30 MPa超临界二氧化碳环境中的均匀腐蚀试验，包含两种试验方法：

1. 连续腐蚀试验：试验周期内不进行取样分析，仅在试验结束后进行试样分析表征；
2. 不连续腐蚀试验：试验周期内按照预先设定的但不一定是规律的几个时间点降温并分批次取样进行分析表征，其中质量变化分析试样每次均需重新放回高压釜继续进行试验。
3. 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 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. 术语和定义

GB/T 10123和GB/T 38430界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

剥离 **delamination**

试样表面氧化膜由于内应力或者黏附性下降等原因发生剥落的现象。



无定形碳层 **amorphous carbon layer**

试验过程中，氧化膜和基体界面处因发生反应，导致大量碳聚集，形成不具备晶体结构的无定形碳层。

渗碳 **carburization**

在扩散驱动力（化学势梯度）的作用下，氧化膜和基体界面处聚集的碳向基体内扩散的现象。

1. 试验仪器与设备
   1. 高压釜

高压釜应为能够模拟核用超临界二氧化碳布雷顿循环系统运行环境的耐高温高压反应釜。

高压釜釜体、釜盖及釜内构件的材料应与试验介质相容，宜采用镍基合金等耐蚀合金（如625合金等）制造。釜体一般为整体，特殊情况下也可施焊但必须进行探伤。

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，在试验过程中不应有泄漏现象。

高压釜应设有安全保护装置，并定期检查安全保护装置以保证其可靠性。

高压釜釜体、釜盖等高温承压构件应依据GB/T 150.4进行制造、无损检测和验收，非依据GB/T 150.4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。

本文件的附录A给出了推荐的核用超临界二氧化碳循环系统金属材料均匀腐蚀试验设备示意图。

* 1. 加热及控温装置

宜采用电加热方式。

加热及控温装置应满足试验要求的升、降温速率，在试验温度下能长期保温。

高压釜内均温区（试样放置区域）不同位置应设置多个热电偶，均温区温度偏差不宜高于3 ℃。

为尽量保持高压釜内温度的均匀性，推荐在高压釜体前（或上）、中、后（或下）段分别设置独立的加热及控温装置。

为提高加热效率和更加精确控制高压釜内温度的均匀性，宜在高压釜前设置预热器。

控温精度：± 2 ℃。

* 1. 压力控制

装置应包括可调控二氧化碳介质流量的超临界流体泵，用于对介质进行增压。

在高压釜出口端应设置带有电加热装置的背压阀，用于维持系统压力。

压力波动范围应不大于0.5 MPa。

* 1. 试样支架

支架宜选择不与试验介质发生反应的材料制备，也可选用镍基合金等具有与超临界二氧化碳较好相容性的材料加工。

应对挂样方式进行设计，并依据挂样方式进行支架的设计，原则是尽可能减少试样与夹具的接触面积。

试样表面应充分暴露于超临界二氧化碳流体中，避免被夹具等釜内结构或者试样遮挡，同时试样放置方向应保证其与介质充分接触。

多个试样之间宜采用氧化铝或氧化锆陶瓷隔片进行分隔，隔片厚度宜为1.0~2.0 mm，在保证充分隔离试样的前提下，隔片与试样的接触面积应尽量小，从而确保各试样之间无接触且介质流通顺畅。

本文件的附录B给出了推荐的试样支架及试样悬挂示意图。

* 1. 气体供应

试验设备可采用气瓶供气或其他方式供气。

气体可采用高纯二氧化碳，也可采用工业二氧化碳，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GB/T 6052和GB/T 23938的相关要求。

气体供应系统应能提供连续、稳定的二氧化碳。

如必要，应提供或测试气体中氧气、一氧化碳、水汽等的含量。

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。

1. 试样
   1. 试样分类

根据试验目的不同，试样分为两类：

1. 质量变化分析试样，用于定量分析材料在腐蚀环境中随时间的质量变化规律；
2. 微观表征试样，用于分析氧化膜形貌、物相结构及成分等。
   1. 尺寸要求

质量变化分析试样：试样形状宜为板状或者圆片，表面积应不小于300 mm²，厚度应不小于1.5 mm，推荐试样尺寸：27.5 mm×10 mm×1.5 mm；经双方协商，也可采用其他的试样形状和尺寸。

微观表征试样：试样形状及尺寸应满足扫描电子显微镜（SEM）、二次离子质谱（SIMS）等分析测试的需求，推荐尺寸为10 mm×10 mm×1.5 mm。

* 1. 试样数量

试验数量与试验设计尤其是取样方案息息相关。

对于连续腐蚀试验，质量变化分析试样不应少于3个；微观表征试样不宜少于3个，具体数量应依据试验后具体的分析需求（尤其是破坏性分析）而定。

对于不连续腐蚀试验，质量变化分析试样不应少于3个；微观表征试样数量取决于试验目的及需求，每个取样需求点取样数量同样不宜少于3个。

* 1. 试样制备

试样的加工应采用对材质影响小的机加工方法，避免由此可能引起的试样腐蚀性能变化。

在板材上取样时，应沿轧制方向切取且避开边缘部分。

为便于挂样，需设置挂样孔，可在试样边缘钻孔（直径Ф1.5~2.0 mm），打孔应在最终磨抛前进行，打孔后需去除毛刺并确保表面状态不受影响。

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。宜采用原始表面状态，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，宜用水砂纸将试样表面依次打磨到不低于1200#，且在同一张砂纸上应只打磨同一种材料的试样。

若试样表面需要抛光处理，宜按以下步骤执行：

1. 机械打磨：依次使用240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#水砂纸逐级打磨；
2. 机械抛光：依次使用粒径2.5 μm和1.5 μm金刚石抛光膏抛光至镜面。

试样应在酒精或丙酮中进行超声清洗，超声清洗时间不宜低于30 min，取出后空气中吹干后备用。若试样可能显著吸附水分或其他环境污染物，应在清洗后将其置于干燥器中进行干燥处理，并在干燥后进行称重及腐蚀试验。

* 1. 初始信息测量

尺寸测量：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。

质量测量：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。

* 1. 标记方法

任何物理损伤类的标记都有可能影响试验结果，宜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宜尽可能小。

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。

1. 试验过程

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，质量测量要求同5.5.2；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，质量测量要求同5.5.2，测量之后应重新放回高压釜，并按照6.1~6.6的规定重复后续试验步骤，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。

1. 腐蚀试样表征分析
   1. 质量变化分析

质量变化分析应按照GB/T38430 中第9章执行。

* 1. 氧化膜表面形貌及成分分析

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。所有观察结果均应标注放大倍数、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。

* 1. 氧化膜截面形貌及成分分析

氧化膜截面表征试样制备流程如下：

1. 为保护氧化膜结构完整性，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；
2. 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。

试样截面的形貌观察要求如下：

1. 试样截面金相分析可参照GB/T 41654执行。
2. 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。缺少引导语。

1. 采用聚焦离子束（FIB）技术制备TEM试样。根据7.2、7.3.2和7.3.3中氧化膜形貌特征及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。
2. 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。
   1. 渗碳层表征

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。

1. 试验结果观察及评定

氧化膜生长动力学参数

按照GB/T 38430中第9章的要求，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。

* 1. 氧化膜形貌及成分

可按以下步骤测量氧化膜厚度：

1. 均匀区域测量：在SEM下选取5个代表性视场，每个视场沿膜层垂直方向等间距测量3点（间距≥5μm），剔除异常值（±2σ准则）后取算术平均值，结果保留至0.1μm；
2. 不均匀区域分析：采用SEM获取氧化膜截面形貌，利用图像分析软件识别氧化膜边界，并沿垂直于氧化膜/基体界面的方向设置至少5条等距测量线，计算每两条测量线之间对应的氧化膜面积（S）与测量线宽度（L）的比值，获得局部厚度（δ=S/L），最终取所有测量点厚度的算术平均值作为氧化膜平均厚度，并计算标准偏差以评估厚度分布的均匀性。

氧化膜成分分析

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。

氧化膜物相分析

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。

* 1. 渗碳特征

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。

1. 质量保证
   1. 试验人员要求

本文件所规定的试验涉及高温高压特殊工况，试验人员应经过实验室培训，应具备关于高温高压超临界二氧化碳循环系统基本操作技能及高温腐蚀专业背景知识，以保证试验可靠性及结果可信度。

* 1. 试验系统校准要求

定期对超临界二氧化碳循环系统中的压力容器及温度、压力参数等测试用传感器或探头进行检测或计量标定，定期更换探头和其他耗材，保证相关试验参数和结果的可信度。

1. 试验报告

试验报告应包括但不限于以下内容：

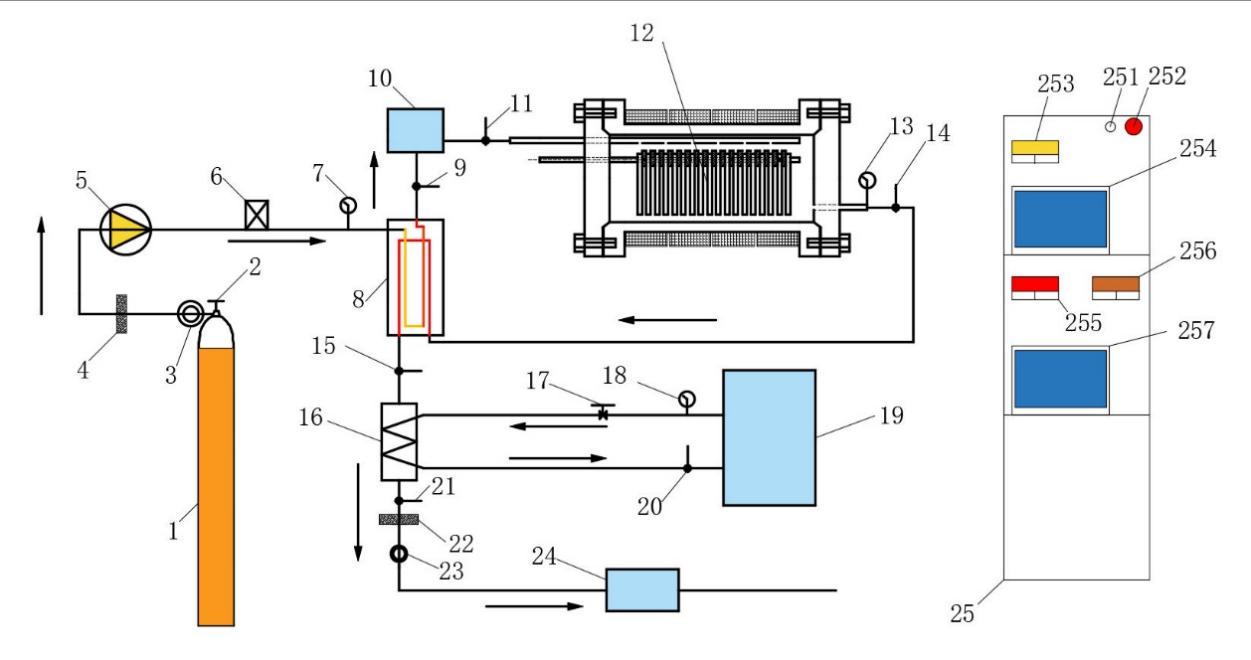
1. 本文件编号；
2. 材料牌号和标准号、炉批号、化学成分和热处理状态；
3. 取样位置、制备方法、试样数量、试样质量、试样形状及尺寸；
4. 试验参数，包括试验温度和压力、气源、总试验时间、取样时间和分析测试关键参数等；
5. 试验结果，包括质量变化、氧化膜生长动力学参数、氧化膜表面和截面形貌图、氧化膜结构和成分、渗碳层深度等；
6. 试验异常记录（如有）；
7. 试验人员和日期。

## 

## 附录A

（资料性）

核用超临界二氧化碳循环系统金属材料均匀腐蚀试验设备示意图



标引序号说明：

1 —超纯CO2气瓶；

2 —阀门；

3 —减压阀；

4 —过滤器1；

5 —超临界流体泵；

6 —质量流量计；

7 —压力表1；

8 —换热器；

9 —热电偶1；

10 —预热器；

11 —热电偶2；

12 —高压釜；

13 —压力表2；

14 —热电偶3；

15 —热电偶4

16 —冷却器；

17 —冷却水阀门

18 —冷却水压力表；

19 —循环水冷却机；

20 —冷却水热电偶；

21 —热电偶5；

22 —过滤器2；

23 —背压阀；

24 —气体处理系统；

25 —控制系统；

251 —控制柜开关；

252 —紧急开关；

253 —流量显示器；

254 —计算机1；

255 —温度显示器；

256 —压力显示器；

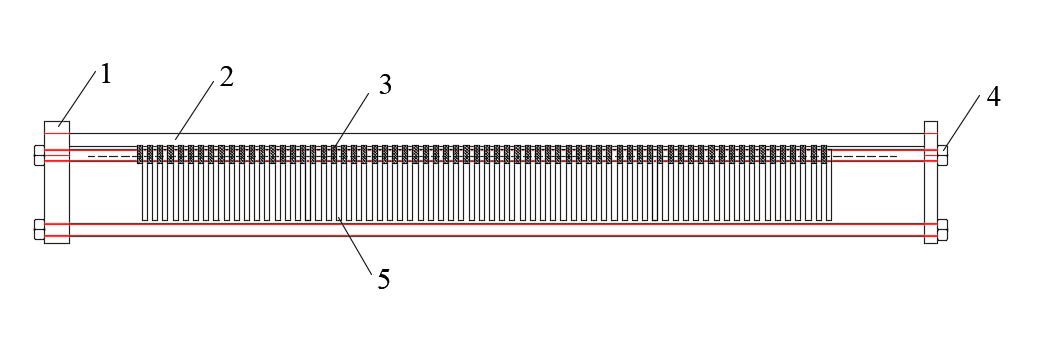
257 —计算机2。

图1 核用超临界二氧化碳循环系统金属材料均匀腐蚀试验设备示意图

## 附录B

（资料性附录）

试样支架及试样悬挂方式示意图



标引序号说明：

1 —支架板；

2 —试样支撑杆；

3 —隔片；

4 —螺母；

5 —试样。

图2 试样支架及试样悬挂方式示意图