|  |  |
| --- | --- |
|  | **GRLM** |
| **国家太阳能光热产业技术创新战略联盟标准** |
| **T/GRLM** xx-xxxx |

太阳能热发电熔盐腐蚀性测试与评估方法

**Molten salt Corrosion Testing and Assessment Methods for Solar Thermal Power Generation**

|  |  |
| --- | --- |
| ×××× - ×× - ××发布  | ×××× - ×× - ××实施 |
| 国家太阳能光热产业技术创新战略联盟 发布 |

目 次

目 次 II

前 言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

3.1 腐蚀 2

3.2 腐蚀深度 2

3.3 腐蚀速率 2

3.4 腐蚀裕量 2

4 熔盐腐蚀测试方法 3

4.1 实验预处理 3

4.2 腐蚀实验 4

4.3 测试表征 5

5 熔盐腐蚀评价方法 6

5.1 腐蚀形态 6

5.2 单位面积失重 6

5.3 腐蚀减薄量 6

5.4 损伤层深度 6

5.5 劣化层深度 7

5.6 最大腐蚀深度 7

6 实验报告 7

6.1 试样基本信息 7

6.2 熔盐基本信息 7

6.3 实验条件信息 7

6.4 实验数据 7

附　录　A （规范性附录） 测试报告 8

附　录　B （资料性附录） B.1劣化层深度测量 9

前 言

本标准按照《国家太阳能光热产业技术创新战略联盟标准管理办法（修订稿）》的要求，依据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家太阳能光热产业技术创新战略联盟提出。

本标准由国家太阳能光热产业技术创新战略联盟归口并解释。

本标准参加起草单位：中国科学院上海应用物理研究所、中山大学、北京工业大学、中国科学院电工研究所、浙江大学、中国特种设备检测研究院、华北电力大学、中国科学院青海盐湖研究所、交城县并盛化工有限公司。

本标准主要起草人：唐忠锋、王建强、钱渊、杨新梅、丁静、鹿院卫、王志峰、肖刚、赵博、徐超、吴玉庭、魏明、王敏、刘伟华、张灿灿、凌长见、汪洋、李娜、梁永祥、武建生。

本标准为首次发布。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至国家太阳能光热产业技术创新战略联盟秘书处（地址：北京市海淀区中关村北二条6号，100190，网址：http://www.cnste.org，邮箱：cnste@vip.126.com）。

太阳能热发电熔盐腐蚀性测试与评估方法

1. 范围

本标准规定了太阳能热发电熔盐腐蚀测试及评估方法。

本标准适用于太阳能热发电熔盐腐蚀测试和腐蚀评价。

1. 规范性引用文件

下列文件对本标准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。

ASTM G1-03 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens.

ASTM G15-06 Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing.

ASTM G31-72(reapproved 2004) Standard practice for laboratory immersion corrosion testing for metals.

ASTM G46-94(Reapproved 2005) Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion.

ASTM G111-97(Reapproved 2013) Standard guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment, or both.

 JIS Z2293-2004, Methods for high-temperature corrosion test of metallic materials by dipping and embedding in molten salts.

JIS Z2292-2004, Method for high-temperature corrosion test of metallic materials by salt coating.

ISO/FDIS 17245:2014(E) Corrosion of metals and alloys—Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by immersion in molten salt or other liquids under static conditions.

ISO 17245-2015 Corrosion of metals and alloys. Test method for high temperature c.

GB/T 10123-2001金属和合金的腐蚀 基本术语和定义.

GB/T 18590-2001金属和合金的腐蚀 点蚀评定方法.

GB 10124-1988 金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验方法.

GB/T 14165-2008 金属和合金大气腐蚀实验现场实验的一般要求.

GB/T 15970-1998 金属和合金的腐蚀应力腐蚀实验.

GB/T 17897-1999不锈钢三氯化铁点腐蚀实验方法.

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

* 1. 腐蚀 corrosion

材料在周围介质作用下由于化学变化、电化学变化或物理溶解而产生的破坏或变质。从腐蚀形态上，材料的腐蚀分为：均匀腐蚀、局部性腐蚀。均匀腐蚀是指腐蚀均匀地发生在整个材料表面。局部性腐蚀是指腐蚀主要集中在材料表面一定的区域，例如点蚀、斑状腐蚀、晶间（界）腐蚀、应力腐蚀等。从腐蚀机理上，材料腐蚀分为：物理溶解腐蚀、化学腐蚀、电化学腐蚀。物理溶解腐蚀是指材料中不同组成或相在不同介质或同一介质或不同温度区间有不同的溶解度造成的腐蚀或溶解。化学腐蚀是指材料与介质直接进行的化学反应而引起的腐蚀。电化学腐蚀是指材料与周围介质发生电化学反应而产生的腐蚀。

通常需要对腐蚀形态、微观结构、腐蚀规律、耐蚀性能等进行定性或定量评定。

* 1. 腐蚀深度 corrosion depth

 受腐蚀的材料表面与其原始表面间的垂直距离，单位为μm。腐蚀深度的表述方式：失重减薄厚度（Dweight）、腐蚀损伤层深度（Ddamage）、劣化层深度（Ddegraded）、最大腐蚀深度（Dmax）。

 Dweight是通过腐蚀失重换算而得到的腐蚀深度，是假设材料表层完全溶解，根据失重量和金属材料的密度计算得到的腐蚀深度。

 Ddamage的获得是利用SEM对腐蚀后试样的横截面进行观察，测量腐蚀损伤层（可观测到空洞和裂纹）的深度。

 Ddegraded的获得是通过对腐蚀后试样的横截面进行成分深度分析，是元素成分发生变化的深度。

 Dmax是腐蚀后试样局部性腐蚀区域的最大深度。

* 1. 腐蚀速率 corrosion rate

腐蚀速率：单位时间内，单位面积上金属材料损失的重量，或单位时间内，金属材料损失的平均损失的浓度厚度，其单位为g/m2∙h。

腐蚀速率 (g/m2∙h)=(1.00×104×D×W)/(A×T×D)

年腐蚀速率：(μm/y)=(8.76×107×W)/(A×T×D)

W为腐蚀前后试样的重量损失，单位为g

A为表面积，单位为cm2

T为腐蚀时间，单位为h

D为试样密度，单位为g/cm3

* 1. 腐蚀裕量annual corrosion rate

腐蚀裕量是指设备（容器、管道、法兰、阀门及泵等）正常寿命期，因环境介质的腐蚀作用而导致设备失效时的最大允许腐蚀深度。腐蚀裕量是考虑材料在使用期内受到接触介质（包括大气）腐蚀而预先增加知壁厚裕量，又称“腐蚀裕度”。其取值大小由介质对材料的腐蚀速率与零部件的设计寿命所决定。对于钢制压力容器，有关规范规定：碳素锏和低合金钢的腐蚀裕量取值不小于1.0 mm；用不锈钢材料且介质的腐蚀性极微时腐蚀裕量取值可为零。

1. 熔盐腐蚀测试方法
	1. 实验预处理
		1. 试样准备

1）试样数量：每组实验测试样品的平行试样不少于三块，且标记每一块试样。

2）试样尺寸：熔盐腐蚀试样采用板状样品，推荐尺寸为10.0 mm×10.0 mm×2.0 mm。在试样打一个直径2.0 mm孔（如图4.1所示），便于采用同质金属丝固定试样。



图4.1 试样打孔示意图

3）试样表面处理：试样制备根据GB/T 14165和ASTM G31-72（2004）给出的一般要求来制备，推荐采用SiC水磨砂纸由200#、400#、800#逐级打磨至1500#，确保样品表面光滑平整。

4）试样清洗：分别用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗，冷风吹干后存放于干燥箱内。

5）尺寸测量：采用测量精度为0.02 mm的游标卡尺测量试样尺寸。每个方向至少测量3点，并取其平均值，计算试样的总表面积：

 A=2(a×b+a×c+b×c)+πdc-πd2

其中，a、b、c、d分别为试样长度、宽度、厚度和孔直径

6）试样质量：采用测量精度≤0.1mg的精密分析天平称量试样，每个试样称量三次以上，并取其平均值作为重量记录。推荐使用测量感量为0.01mg的精密天平称重。

7）试样在坩埚内摆放要求：在一个坩埚容器内，应放同种材质材料，且材料间不相互接触。如果要验证不同材料的相互作用可同时放入指定的不同材料。

8）试样固定方式：推荐采用同质材料坩埚，试样需要通过同质金属丝悬挂，避免测试试样与坩埚底部接触。选择与被测试材料同质的金属丝固定试样，确保试样与熔盐充分接触且试样彼此间不相互接触。

* + 1. 熔盐

1）固态盐：提供盐中的主要成分、杂质含量、编号标识。

2）固态盐转运：将固态盐保存在两层以上密封袋中运输或存放在干燥皿中运输，保证转运过程中固态盐不发生变化。

3）固态盐储存：将固态盐转运到手套箱中，惰性气氛下将固态盐块机械破碎成便于取放的小颗粒，保存待测试。

* + 1. 坩埚

1）坩埚材质要求：坩埚材质建议采取与试样材质相同的结构材料。

2）坩埚尺寸：考虑到实际测试方便，推荐坩埚内径为Φ67.0 mm×100.0 mm，壁厚：2.0 mm，坩埚盖尺寸Φ71.0 mm×2.0 mm。

3）坩埚清洗与储存：采用去污粉和丙酮清除表面油污，再分别用去离子水和分析纯级无水乙醇超声清洗。冷风吹干之后，放置在加热干燥箱中进行烘烤（温度：120℃，时间：8 h），将烘烤后坩埚存放于手套箱中备用。

* + 1. 手套箱

 腐蚀实验准备在惰性气氛保护的手套箱中进行，避免外界环境中的水、氧杂质对熔盐的污染。参考气体中微量水分的测定（GB/T5832）和微量氧的检测（GB/T5831-86，GB/T6285-86，GB/T14852-93）来检测惰性气体和手套箱气氛中痕量水氧。

 保护气氛：≥99.99%纯度的Ar或氮气。

 手套箱内的压强要求：微正压，比大气压大2-5mbar。

 泄漏要求：泄漏率＜0.001vol.%/h。

 水氧含量范围为：含水量〈10ppm，含氧量〈10ppm。

* + 1. 腐蚀实验用高温炉

运行温度：最高加热温度≥1000℃

温度控制精度：±1℃

恒温区尺寸：≥Ф200×200 mm

在设定温度下连续工作时间：≥2000h

加热炉的炉膛应在可变气氛条件下工作，满足测试要求。

* 1. 腐蚀实验
		1. 腐蚀温度

腐蚀温度与材料在特定环境中的服役温度有关，现有太阳能热发电用太阳盐（NaNO3-KNO3）腐蚀实验的推荐温度为570±5℃。

* + 1. 腐蚀时间

材料在特定环境中的腐蚀实验是为了评估其使用寿命，因此需要开展不同时间的腐蚀实验，并给出腐蚀随时间的规律。推荐腐蚀时间选择5个范围点，分别为100h,200h, 400h, 600h,1000h。建议筛选材料的腐蚀时间需要≥1000h。

* + 1. 腐蚀环境条件

腐蚀环境条件选择与特定环境条件相关，建议与特定环境条件相同（如是否有保护气氛，环境条件中的水氧含量等等）。

* + 1. 坩埚密封

采用与被测材料同质的金属丝固定试样并放入与测试材质相同的坩埚中，为保证熔盐浸没试样，尽量将坩埚放置在下部。根据选用坩埚尺寸计算选择定量固态盐装入坩埚内，并盖上坩埚盖密封坩埚。建议在坩埚顶盖外部焊接Φ15 mm左右提拉圆环，便于向高温炉中取放坩埚。

* + 1. 恒温实验

将密封后坩埚放入高温炉中在给定温度和给定时间下进行静态腐蚀实验，保温时间≥200h。实验结束后，将坩埚从炉膛中取出、倒置，自然冷却至室温。将冷却后的坩埚打开，取出样品杆，拆下试样。在去离子水中超声清洗去除试样表面粘附的熔盐，冷风吹干后进行耐蚀性分析。同时取出坩埚内固态盐用于成分分析。如果采用与测试试样相同材质的坩埚，建议在手套箱中将坩埚中熔盐加热熔化后取出部分进行成分分析。

* + 1. 测试步骤

腐蚀实验的测试步骤如图4.2所示，具体如下。



图4.2 腐蚀实验步骤示意图

* + 1. 实验安全

向高温炉中放置和取出实验坩埚是由人工完成，因此实验人员需要佩戴热防护装置避免烫伤。熔盐腐蚀实验的时间较长，在长时间的实验过程可能出现火灾，因此在整个实验过程中需要人工或电子监控高温设备的运行状态。

* 1. 测试表征
		1. 试样称量

采用测量精度≤0.1mg的精密分析天平称量清洗干燥后试样，每个试样称量三次以上，并取其平均值作为质量记录。推荐使用测量感量为0.01mg的精密天平称重。

**单位面积失重**=(m0-m1)/A，其中m0为腐蚀前试样质量，m1为腐蚀后试样质量，A为试样表面积。

**腐蚀速率**：如果材料发生了均匀腐蚀，采用失重计算出腐蚀速率，计算公式详见3.3，单位为g/m2∙h或μm/y。建议多个时间点和长周期的腐蚀评估，得出腐蚀速率随时间的演变规律，最终通过腐蚀速率的时间曲线推导出年腐蚀速率（μm/y）。如果材料发生了非均匀腐蚀，就采用最大腐蚀深度计算腐蚀速率。

* + 1. 试样显微分析

采用光学显微镜或扫描电子显微镜（SEM）对试样的表面和截面进行显微结构分析，同时采用X射线能谱仪（EDS）进行成分分布分析。

**腐蚀形态：**通过材料表面和截面的显微结构分析总结得出材料的腐蚀是均匀腐蚀还是局部性腐蚀。如果试样腐蚀是局部性腐蚀需确定腐蚀类型，例如点蚀、晶间腐蚀……。

**腐蚀深度：**如果材料的腐蚀是均匀腐蚀需通过微观结构分析和元素的深度分布分析给出腐蚀损伤层深度（Ddamage）和劣化层深度Ddegrade。如果材料的腐蚀是局部性腐蚀，需给出最大腐蚀深度（Dmax）。劣化层深度和最大腐蚀深度的检测请参照附录A.1和A.2。

1. 熔盐腐蚀评价方法

腐蚀失重、腐蚀深度、腐蚀速率和腐蚀形态是腐蚀评价的主要指标，结合熔盐腐蚀的特点，分别对每种评价指标做如下说明。

* 1. 腐蚀形态

 材料腐蚀通常是从表面开始逐渐向内部发展，使材料的外形或内部结构遭到破坏。采用扫描电子显微镜可以观测腐蚀后材料表面和内部的结构。从腐蚀形态上材料的腐蚀分为均匀腐蚀、局部性腐蚀等。对于材料腐蚀测试评价，首先应观测材料的腐蚀形态。

* 1. 单位面积失重

单位面积失重（mg/cm2）=(m0-m1)/A

*m*0、*m*1分别为实验前后试样的重量，单位为mg；*A*为试样的总表面积，单位为cm2。熔盐中的金属离子杂质通过置换反应沉积在材料表面使溶解失重与沉积增重共存，单位面积失重不能客观地反映材料的腐蚀程度。以单位面积失重作为腐蚀评价指标会存在较大误差。

* 1. 腐蚀减薄量

腐蚀减薄量（μm）=10×(m0-m1)/(D×A)，*m*0、*m*1分别为实验前后试样的重量，单位为mg；D为试样的密度，单位为g/cm3；A为试样的总表面积，单位为cm2；腐蚀减薄量的单位为μm。假设材料表层完全溶解，根据腐蚀失重、材料密度和试样表面积计算得到的腐蚀减薄量。腐蚀失重的误差会增加腐蚀减薄量计算的误差。

* 1. 损伤层深度

熔盐腐蚀使材料表面形成含有孔洞或微裂纹的损伤层。通过观测材料横截面的微观形貌来测量损伤层的深度能更加客观地反映材料的腐蚀程度。

* 1. 劣化层深度

活性元素的扩散溶解除了在材料表层形成损伤层外还存在材料成分改变但尚未形成孔洞或裂纹的区域。材料成分的变化会导致性能的劣化，因此材料表面元素组分发生变化的区域被称为劣化层。理论分析和实验验证均表明，同一个腐蚀试样的劣化层深度大于损伤层深度。采用X射线能谱仪（EDS）对腐蚀后试样的横截面进行元素的线扫描分析来测量劣化层深度。劣化层深度能更加准确地反映材料的腐蚀深度。

* 1. 最大腐蚀深度

 对于局部性腐蚀来说腐蚀主要集中在材料表面一定的区域。局部性腐蚀比全面腐蚀更加危险。因此如果材料腐蚀过程中出现局部性腐蚀，需采用扫描电子显微镜/X射线能谱仪研究其腐蚀特征和最大腐蚀深度。

推荐采用Ddegraded作为腐蚀评价指标，结合腐蚀失重进行综合评价。如果存在局域腐蚀，推荐采用最大局部腐蚀深度作为评价指标，结合腐蚀失重进行综合评价。

1. 实验报告

实验报告中应包含以下内容：

* 1. 试样基本信息

试样的基本信息应包含批号，表面处理方式，清洗方式，成分，尺寸（表面积），质量（m0）。

* 1. 熔盐基本信息

熔盐的批号，物理化学参数，杂质含量。

* 1. 实验条件信息

实验前试样和坩埚的处理方式和保存方式，实验后试样的处理方式和保存方式。实验参数如腐蚀温度、腐蚀时间和腐蚀条件等。

* 1. 实验数据

腐蚀实验后试样：质量（m1），单位面积失重（mg/cm2），每块试样的腐蚀速率，平均腐蚀速率。

腐蚀形态：通过腐蚀前后材料表面的微观结构得出腐蚀是均匀腐蚀还是局部性腐蚀。如果是局部性腐蚀，需给出局部性腐蚀的特征。

腐蚀深度：通过微观结构和元素的深度分布给出腐蚀损伤层深度（Ddamage）和劣化层深度（Ddegraded）。如果存在局部性腐蚀，需给出最大腐蚀深度（Dmax）。

1. （规范性附录）
测试报告
	1. 熔盐腐蚀实验测试评估报告

|  |
| --- |
| **试样信息** |
| 名称 |  | 批号及来源 |  |
| 加工方式 |  | 表面处理方式 |  |
| 清洗方式 |  |
| 成分 |  |
| 尺寸（表面积） | 1.长×宽×厚（表面积）2.长×宽×厚（表面积）3.长×宽×厚（表面积） | 重量 | 1.2.3. |
| **熔盐信息** |
| 名称 |  | 批号 |  |
| 物化参数 |  |
| **坩埚信息** |
| 坩埚材质  |  | 试样固定方式 |  |
| 坩埚处理 |  |
| **实验参数** |
| 熔盐用量 |  | 实验温度 |  |
| 实验时间 |  | 实验压力 |  |
| **实验后表征** |
| 试样清洗方式 |  |
| 重量 | 1.2.3. | 单位面积失重mg/cm2 | 1.2.3. |
| 微观表征方式 | □表面SEM □截面SEM □表面EDS □截面EDS □GI-XRD |
| **实验后结果** |
| 腐蚀特征 | □均匀腐蚀 □局部性腐蚀（局部性腐蚀特征： ） |
| 平均腐蚀速率 |  g/m2∙h μm/y | 平均单位面积失重mg/cm2 |  |
| 腐蚀损伤层深度 |  | 最大腐蚀深度 |  |
| 腐蚀劣化层深度 |  |  |  |

1. （资料性附录）
B.1劣化层深度测量

**B.1.1测量点的确定**

将实验后的试样从宽度方向的中部切割开，利用金相试样制备的方法制备截面试样，采用X射线能谱仪对截面的元素进行面扫描分析。至少选取5个平均腐蚀的区域，进行元素分布的线扫描分析。

**B.1.2测量基准面的确定**

腐蚀前的试样必须使用SiC水磨砂纸由200#、400#、800#逐级打磨至1500#，确保试样表面光滑平整。腐蚀后以试样表面为测量基准面。如果腐蚀后金属表面存在某种元素的富集层，应分别对试样截面的Ni、Fe、Cr、Mo等元素进行面扫描分析。通过对比几种元素的面分布图确定金属原始表面的位置。

**B.1.3测量方法**

推荐采用扫描电子显微镜/ X射线能谱仪（SEM/EDS）分析截面的形貌及元素的深度分布。

附录B.2局部腐蚀深度测量

**B.2.1测量点的确定**

将实验后的试样从宽度方向的中部切割开，利用金相试样制备的方法制备截面试样，观测截面的形貌。至少选取5个局部腐蚀最严重的区域，测量局部腐蚀的深度。如果局部腐蚀最严重区域少于5个，测量每个局部腐蚀的深度。以每个局部腐蚀最深处为测量点。

**B.2.2测量基准面的确定**

详见B.1.2。

**B.2.3测量方法**

采用扫描电子显微镜（SEM）观测试样截面的局部腐蚀区域，测量局部腐蚀的深度。

**B.2.4局部腐蚀深度指标**

B.2.4.1 平均局部腐蚀深度：试样截面上所有测量点深度的平均值。

B.2.4.2 最大局部腐蚀深度：试样截面上所有测量点深度的最大值。