《锆及锆合金表面除磷和清洗方法》

编制说明（征求意见稿）

1.工作简况

1.1项目来源

根据国标委综合【2017】128号《国家标准委关于下达2017年第四批标准制修订计划的通知》要求，由国核宝钛锆业股份公司起草《锆及锆合金表面除磷和清洗方法》国家标准，项目计划编号为20173513-T-610，计划完成年限2019年。

1.2本标准所涉及的产品简况

锆及锆合金以其优异的核性能、耐腐蚀性和良好的热传导性，主要用于化工设备、换热设备和核反应堆中的燃料组件。我国锆及锆合金的生产起步于20世纪60年代，1968年实现了锆及锆合金材的工业化生产。近几十年来，锆及锆合金产品生产规模有了近百倍的增长，尤其是高附加值的核工业用锆及锆合金管、棒、板、带材国产化进程发展迅速。

在锆及锆合金管、棒、板、带材产品的生产过程中，要求铸锭/坯料经过锻造、淬火、挤压/热轧、退火等热加工和热处理工序进行加工。在高温下，锆及锆合金产品表面会被空气中的氧、氮、氢等污染，热加工/热处理时也会被加工过程中的润滑剂、防氧化涂层等污染；冷加工时，工件表面也会被油脂、冷却剂、润滑剂等污染。这些污染物需要通过打磨、机加/刨铣、破鳞、脱脂、酸洗处理等手段进行清理，这些处理手段会产生较大的颗粒、粉尘及含酸、碱及含油废水等环境污染。由于目前行业内各生产单位对锆合金表面污染物的处理方法也不尽相同，需要建立一套科学的表面处理方法，推荐在行业内实施。通过科学的规范表面清洁方法，既能确保产品的质量、又能有效的减少稀有金属资源浪费、减少颗粒、粉尘、酸、碱污染物排放，提升职业健康及周边环境。

1.3承担单位情况及主要工作过程

1.3.1 承担单位情况

国核宝钛锆业股份公司（简称“国核锆业”）由国家核电技术公司和宝钛集团有限公司于2007年11月共同出资组建，归口国家核电技术公司管理。

国核锆业是集研发与生产为一体的核级锆材专业化公司，被确定为引进美国西屋公司AP1000全套锆及锆合金生产技术的唯一指定用户。

国核锆业产业体系涵盖核级海绵锆制备、锆及锆合金铸锭熔炼、管板棒坯料制备及返回料加工，以及管、棒、板、带材成品制造等完整的锆及锆合金产业链。根据中国核电行业发展对锆材产品的需求，国核锆业锆及锆合金生产线一期工程设计产能为：核级海绵锆2000吨/年，锆及锆合金锭2000吨/年，板带材80吨/年，管棒材1000吨/年。公司的发展目标是：成为代表国家行业能力、具有世界先进水平的国家锆及锆合金研发、生产、营销和服务中心。

国核锆业核级锆材生产线自2009年8月8日开始陆续开工建设，2012年国核锆业核级锆材生产线全面正式投产。已形成了一整套完整、科学、对接世界一流标准的核级锆材生产技术体系与质量保证体系，已完全具备了核用及非核用锆材的批量生产能力，目前承担多项核电科研项目用锆合金生产的任务和国、内外核电站燃料组件用锆合金产品的生产。

1.3.2 主要工作过程

根据任务落实会议精神，国核锆业组建了《锆及锆合金表面除磷和清洗方法》国家标准编写组，主要由国核锆业技术人员组成。经过收集资料、实际生产和多次内部讨论，形成了《锆及锆合金表面除磷和清洗方法》意见征求稿及讨论稿。

2. 标准编制原则和确认标准主要内容的论据

2.1标准编制原则

a）科学性原则：在对国内、外锆及锆合金及相似的钛及钛合金表面除磷和清洗进行调研的基础上，结合实际生产情况，制定本标准条款、技术参数等；

b）适用性原则：本标准是在对ASTM B614-16研究基础和行业调研的基础上，根据国内技术能力水平和实际生产中的情况，对锆及锆合金材料加工企业有较强的指导意义和适用性。

c）规范性原则：本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则进行编写。

2.2确定标准主要内容的论据

为使本标准具有相对普遍的指导意义，我们在标准的适用性、科学性及合理性方面做了大量的工作，起草小组人员研究了ASTM B614-16《锆及锆合金表面除磷和清洗规范》后，修改采用了该标准，为便于使用，结合国内锆材实际生产情况，本标准对ASTM B614-16作了下列变动：

1. “本规范”改为“本标准”；
2. 删除了范围中的部分内容；
3. 原标准中的注1改为附录A；
4. 原标准中的注2～注5改为“第5章 操作注意事项”。

本标准按照国标GB/T 1.1-2009的要求编写本标准，希望本标准能满足国内生产企业和使用单位的需求。

2.2.1 标准的适用范围

本标准规定了锆及锆合金产品表面的除磷和清洁方法，明确了本标准适用于去除锆及锆合金在生产、使用和热处理过程中产生的一般污染、氧化物、污垢及以表面污染形式存在的外来物。

2.2.2本标准明确在机械加工、压力加工过程中，清除沾附在锆及锆合金产品表面上的油脂、油和润滑油的4种方法：

1. 碱或乳剂浸泡型清洗剂；
2. 超声波清洗；
3. 丙酮、柑橘基类清洗剂或是安全型溶剂浸润清洗或是蒸汽脱脂；
4. 碱性电解清洗系统。

## 2.2.3 冲击清洁

## 2.2.3.1明确冲击清洁的种类有喷砂、喷丸、蒸汽喷淋等方法，使用到的介质可以是氧化铝、碳化硅、硅砂、锆砂、钢砂,并要求应定期更换使用过的介质，以避免工件表面被过度清理。2.2.3.2如果产品整个表面采用喷砂方法来清理，暴露的表面会因粗砂或丸砂而变粗糙。为保证表面精度，应首选局部清洁并配合适当的酸洗进行清洁。

## 2.2.3.3研磨或喷丸清理都有可能引起锆材表面产生残余压应力，并引起局部变形，应采用化学铣削或轮廓机加工进行处理。一般情况下，喷砂并不能完成代替酸洗。磨削不能除去由间隙元素（如碳、氧和氮）造成的污染层。当这些元素过量存在时，可按相应的规定进行酸洗以便彻底清除。

2.2.4 酸洗和除磷

## 2.2.4.1对于锆材在轧制、铸造、锻造或装配中所形成的鳞皮或残余润滑剂，在规定的酸洗之前，可采用下述方法之一进行处理，以完全去除表面污染。

## 2.2.4.2所有的腐蚀基溶液按制造商推荐的要求用自来水混合。

## 2.2.4.3 熔融的碱基盐浴按规定的程序在650℃～700℃进行。

2.2.4.4在低于540℃加热时产生的氧化物和氧化色可采用硝酸-氢氟酸溶液清除。酸液配比（重量）为：70%的硝酸和48%的氢氟酸。一直使用的氢氟酸的浓度是60%。对这种较高浓度的酸在运输上有额外限制。

2.2.4.5 规定酸洗的溶液配比浓度和酸洗温度。酸液浓度（体积比）为：25%～50%（350g/L～750g/L）硝酸（70%）+3.8%～8.8%（36g/L～84g/L）氢氟酸（60%）+水，酸洗应在低于50℃完成，最佳酸洗温度应接近30℃。

2.2.4.6对锆材表面易去除的鳞皮，建议采用如磨轮式或磨带，片状轮磨或喷丸等磨削方式。

## 2.2.4.7经机械磨削或化学处理后的锆材要求按照一定的酸洗方法进行进一步处理，以获得完全清洁的表面。指定的酸洗方法明确了酸液配比和酸洗温度要求为：25%～50%（体积）（350g/L～750g/L）硝酸（70%）+3.8%～8.8%（体积）（36g/L～84g/L）氢氟酸（60%），温度为50℃，硝酸与氢氟酸的比例为10:1。如使用浓度为48%的氢氟酸替代浓度为60%的氢氟酸，则硝酸与氢氟酸的比例为8:1。

2.2.5表面清理的操作注意事项

## 将ASTM B617-16中的注2～注5作为产品表面清洁处理的操作注意事项。

## 2.2.5.1大多数经熔盐处理后的酸洗是在硫酸、硝酸和氢氟酸溶液中进行的。材料可循环通过熔盐、水漂洗、硫酸洗，直到所有的鳞皮完全去除。最后可通过在硝酸和氢氟酸溶液中短时循环浸泡来进行光亮处理。

## 2.2.5.2在硝酸和氢氟酸的混合溶液中，硝酸和氢氟酸的比例保持在10:1时，酸洗过程中吸收的氢是最少的。

## 2.2.5.3工件在酸洗后应立即冲洗并在冷水中浸泡以避免在表面残留影响最终产品使用的氟化物或氯化物。

## 2.2.5.4锆产品轧制时，暴露在高温或氧化气氛下的表面出现富氧层是不可避免的。可采用强硝酸和氢氟酸溶液酸洗去除富氧层，为防止成品出现优先腐蚀，应完全去除所有的残余氧化物和鳞皮。

* + 1. 经过表面清洁处理的产品检验要求

## 2.2.6.1按本标准清洁的材料在目视检验时，应无明显的涂料、油、油脂、玻璃、石墨、润滑剂、污垢、研磨剂、铁或其他污染。

## 2.2.6.2按所述程序操作时，在清洁过程中吸入的氢应控制在最小程度，并不超过允许范围。可通过化学分析整个清洗过程中试样的氢含量变化来定期监控清洗系统。若氢含量超出清洗前产品分析结果的0.002%-0.005%时，应更换酸液或调整酸成分，以减少产品吸氢程度。

## 2.2.6.3产品清洁度也可通过化学铣削试样片的方法来评定。试片每个表面应去除的厚度大约为0.025mm～0.05mm，经化学铣削后，试样表面应均匀圆滑并光亮，无残留鳞皮引起的凸起和污染。

2.2.7表面清洁时应注意的安全事项

## 2.2.7.1本标准中所涉及多种危险化学品：丙酮、硝酸、氢氟酸、熔融盐和碱性清洁剂。在使用这些危险品前，应明确其使用方法或知悉该产品制造厂商提供的产品安全手册。

## 2.2.7.2磨削和喷砂会产生细小的锆金属粉尘。锆金属粉尘极易燃烧，具有危险性，在操作时避免累积锆金属粉尘，应及时清理。

2.2.8 资料性附录

## 将ASTM B614-16中的注1（酸洗速率）作为资料性附录在标准中体现。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硝酸（体积%） | 氢氟酸（体积%） | 温度 （℃） | 重量损失（mg/dm2/min） |
| 80 | 1.0 | 38 | 1.00 |
| 80 | 2.0 | 38 | 2.00 |
| 80 | 3.0 | 38 | 3.00 |
| 80 | 4.0 | 38 | 4.00 |
| 80 | 5.0 | 38 | 5.00 |
| 30 | 1.0 | 38 | 1.75 |
| 30 | 2.0 | 38 | 2.75 |
| 30 | 3.0 | 38 | 3.75 |
| 30 | 4.0 | 38 | 4.75 |
| 30 | 5.0 | 38 | 6.40 |
| 39 | 3.5 | 43 | 5.00 |
| 39 | 3.5 | 60 | 8.00 |
| 39 | 3.5 | 71 | 11.00 |

3 标准水平分析

经查，技术内容具有国内先进水平。

4 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准目前尚无相应的国际标准。符合我国目前法律、法规的规定。

5 专利及涉及知识产权

本标准无专利及知识产权方面的问题。

6 分歧意见的处理经过和依据

无

7 标准用为强制性或推荐性国家标准的建议

建议为推荐性国家标准

8 贯彻标准的要求和措施建议

本标准主要针对锆及锆合金产品生产过程和成品表面处理，涉及带有危险性的化学品的使用，应注意操作过程中的安全。

9 废止现行有关标准的建议

本标准为首次编制。

10 其它应予以说明的事项

无

11 预期效果

本标准充分考虑了我国锆及锆合金生产企业的生产工艺水平。本标准颁布执行后，可以规范锆及锆合金在加工过程中的表面清理工作，满足锆及锆合金生产市场的需求，有利于生产过程控制。

《锆及锆合金表面除磷和清洗方法》

国家标准编制小组

二〇一八年五月四日