**《锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法》**

**标准（送审稿）编制说明**

1. 工作简况
   1. 任务来源及计划要求

根据工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2017年第一批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2017]40号）的文件精神，由西部新锆核材料科技有限公司负责起草《锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法》有色行业标准。计划编号：2017-0162T-YS，项目完成年限为2019年。

* 1. 项目所涉及的方法简况

锆、铪及其合金的腐蚀试验方法多年来一直使用ASTM G 2/G 2M-2006<Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F[360℃] or in Steam at 750°F[400℃]>，为了适应当前核行业国产化自主知识产权的锆合金腐蚀性能检测需要，需及时建立标准，以体现我国锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法的实际水平。

本标准是采用高压釜的高温、高压水或水蒸气环境，将锆、铪及其合金样品至于该环境中进行规定时间内的腐蚀，通过腐蚀前后质量增加量检测其耐腐蚀性能。本标准适用范围为锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验。标准中包含方法原理、所用试剂、仪器设备、试验步骤、数据处理等。

* 1. 起草单位情况

西部新锆核材料科技有限公司成立于2013年4月，是以发改委、工信部、财政部三部委批准的“自主化先进压水堆燃料组件用锆合金结构材料产业化”项目为推动成立的独立法人公司。公司的首要目标是建设核用锆、铪材自主化科研生产基地，搭建世界一流的国家级核用特种金属材料研发、评价、性能分析、检测、中试和工业化生产为一体的创新平台，整合核用材料优势资源，推进重大科技成果的产业化和产业聚集发展。具有雄厚的锆及锆合金研发实力，曾获得过国家科学技术奖特等奖等国家级奖项3项，省部级奖项9项，主持或参与制、修订国家标准、行业标准十余项，现行2007版GB/T 21183标准的主要制定人目前均在本公司任职，公司在国内、国际锆、铪等稀有难熔金属及其合金的研发方面拥有较高的知名度。目前拥有各项发明专利16项，拥有自主知识产权的合金牌号如C7、N18、N36等，并掌握其全部金属压力加工技术，所研制、生产的合金性能优异，达到了国外M5、Zirlo锆合金水平，产品广泛应用于国防、核工业和民用领域。

本项目承担单位还包括西北有色金属研究院、中国核动力设计研究院、中核建中核燃料元件有限公司，各单位均是锆及锆合金检测领域的资深企业，一直从事和承担本单位或外单位的锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验工作，在编制工作中能配合主要编制单位对相关数据、行业发展概况、技术参数进行收集、分析和改进，并作为验证单位承担本标准的验证工作，对编制工作以及编制水平的提高起到了积极的推动作用。

* 1. 主要工作过程

2017年5月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排，填写了“推荐性行业标准项目任务书”。

2017年7月在天津召开的有色金属标准工作会议（工作会第一次会议）对本标准任务落实，确定西北有色金属研究院为第一验证单位，中国核动力研究设计院、中核建中核燃料元件有限公司为第二验证单位。

2017年11月编制工作组完成相应方法的调研，收集、整理相关文献资料，形成了试验方法的整体思路并开始方法试验等工作。

2017年12月编制工作组完成相应方法的研究，形成了行业标准《锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法》征求意见稿第一稿，以及编制说明与试验验证报告的征求意见稿第一稿，交上海大学、中核北方核燃料元件有限公司、中国原子能工业有限公司、国核宝钛锆业股份公司等进行意见征集，并将连同验证样品一并寄往各验证单位。

2018年4月编制工作组陆续收到各单位的反馈意见与验证报告，对反馈的意见进行汇总处理，对征求意见稿第一稿进行修改，完善实验报告与编制说明，形成征求意见稿第二稿。

2018年4月16日至17日在汉中召开的有色金属标准工作会议（工作会第二次会议）对本标准征求意见稿第二稿进行了讨论，会上西北有色金属研究院、中国核动力研究设计院、中核建中核燃料元件有限公司等单位的专家代表，对本标准、编制说明、试验验证报告的征求意见稿第二稿进行了认真、细致的讨论，形成会议纪要如下：

1. 补充铪及其合金335℃均匀水腐蚀试验以及试验验证结果；
2. 针对样品烘干后的冷却时间进一步补充试验并得出最适时间；
3. 针对样品酸洗去除量进一步细化试验并得出酸洗时间与酸洗去除量的关系。

2018年5月至8月编制工作组根据在汉中召开的工作会第二次会议的会议精神，进一步研究了样品烘干后的冷却时间与样品酸洗去除量的试验并对本标准、编制说明、试验验证报告进行了修改、补充和完善，形成了征求意见稿第三稿。

2018年8月21日至23日在银川召开的有色金属标准工作会议（工作会第三次会议）对本标准征求意见稿第三稿进行了讨论，会上西北有色金属研究院、中核建中核燃料元件有限公司、西部超导材料科技股份有限公司等单位的专家代表，对本标准、编制说明、试验验证报告的征求意见稿第三稿进行了认真、细致的讨论，形成会议纪要如下：

1. 标准2章节术语应为黑体，英文描述应为小写，等其他格式问题统一修改；
2. 标准7.4.1、8.1章节的公式（1）、公式（2）等描述错误，参考正确书写要求修改，因式2为式1的常用简化式，且式1运算过于复杂，建议删除式1；
3. 编制说明中“标准主要内容的确定依据”部分内容细化，将试验验证报告中酸洗去除量、称重后的冷却时间、装水量与排气量等部分所得出的关键内容补充至编制说明中；
4. 编制说明中标准水平分析应加标准技术内容对比表。

2018年8月至9月编制工作组根据在银川召开的工作会第三次会议的会议精神，对本标准、编制说明、试验验证报告进行了修改、补充和完善，形成了送审稿。

1. 标准编制原则
   1. 标准制定的原则

锆、铪及其合金是关键的核反应堆用材料，其腐蚀性能是评价材料性能的重要合格指标及新型材料的重要判定指标之一，因而使其检验标准化具有重要的意义。

充分考虑目前企业实际需要。

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

* 1. 遵守标准

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009 标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写

GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准

GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度

1. 标准主要内容的确定依据
   1. 概况

本标准参照了ASTM G2/G 2M-2006 <Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F[360℃] or in Steam at 750°F[400℃]>，经过调研在生产的实际水平上进行制定确定的。

本标准的试验及验证报告见附件《锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法》试验验证报告。

* 1. 方法原理

将锆、铪及其合金样品经打磨、清洗、烘干并冷却、测量尺寸与称重后，置于高温、高压的水或水蒸气环境下进行规定时间的腐蚀试验，试验完毕后通过计算样品的腐蚀增重及其观察样品表面氧化膜形貌评价其耐腐蚀性能。

* 1. 酸洗去除量

本标准通过对酸洗去除量进行试验，得出通过控制酸洗时间可有效控制酸洗去除量，试验结果见表1。通过超声波清洗的酸洗方法可有效去除酸洗过程中样品表面附着的难以去除的酸洗残留物。

表1 不同酸洗时间后样品的单面去除量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 酸洗控制方式 | 酸洗时间（s） | 样品表面去除量（mm） | | |
| 锆锡合金 | 锆锡铌合金 | 铪金属 |
| 1 | 超声波酸洗 | 20 | 0.034 | 0.018 | 0.010 |
| 2 | 40 | 0.068 | 0.042 | 0.030 |
| 3 | 60 | 0.087 | 0.072 | 0.064 |
| 4 | 80 | 0.105 | 0.089 | 0.079 |
| 5 | 100 | / | 0.105 | 0.097 |
| 6 | 震动酸洗 | 30 | 0.028 | 0.017 | 0.009 |
| 7 | 60 | 0.063 | 0.038 | 0.031 |
| 8 | 100 | 0.079 | 0.076 | 0.069 |
| 9 | 140 | 0.095 | 0.089 | 0.093 |
| 10 | 180 | 0.111 | 0.109 | 0.107 |

* 1. 称重前的冷却时间

本标准通过对样品烘干后的冷却时间进行试验，得出通过控制冷却时间为20min可有效确保样品烘干后冷却至室温，试验结果见表2。

表2 不同冷却时间的称重结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 烘干后冷却时间  （min） | 样品质量（g） | | | | |
| 短管1 | 短管2 | 棒 | 长管1 | 长管2 |
| 10 | 1.8149 | 1.8037 | 3.10144 | 8.0497 | 8.1717 |
| 15 | 1.8152 | 1.8040 | 3.10148 | 8.0499 | 8.1720 |
| 20 | 1.8155 | 1.8042 | 3.10152 | 8.0505 | 8.1723 |
| 40 | 1.8155 | 1.8042 | 3.10151 | 8.0505 | 8.1723 |
| 60 | 1.8156 | 1.8042 | 3.10152 | 8.0505 | 8.1722 |

* 1. 装水量与排气量

本标准通过对装水量与排气量进行试验，并结合《物理化学》中真实气体状态方程，得出目标试验条件与装水量及排气量的计算关系，试验结果见表3与表4。

表3 360℃均匀水腐蚀装水量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加水量（mL） | 放气温度（℃） | 排气量（mL） | 放气时间（min） | 实际需水量（mL） | 保温时压力（MPa） |
| 1900 | 149 | 700 | ≥30 | 1200 | 20.52 |
| 1880 | 149 | 700 | ≥30 | 1180 | 19.81 |
| 1850 | 149 | 700 | ≥30 | 1150 | 19.60 |
| 1830 | 149 | 700 | ≥30 | 1130 | 19.30 |
| 1800 | 149 | 700 | ≥30 | 1100 | 18.43 |

表4 400℃均匀蒸气腐蚀装水量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加水量（mL） | 放气温度（℃） | 排气量（mL） | 放气时间（min） | 实际需水量（mL） | 保温时压力（MPa） |
| 1010 | 149 | 700 | ≥30 | 310 | 10.92 |
| 1000 | 149 | 700 | ≥30 | 300 | 10.81 |
| 990 | 149 | 700 | ≥30 | 290 | 10.60 |
| 985 | 149 | 700 | ≥30 | 285 | 10.30 |
| 980 | 149 | 700 | ≥30 | 280 | 9.90 |

* 1. 排气温度

本标准通过对排气温度进行试验，并结合《阀门手册》中常见填充物的工作温度，证明在149℃开始放气，放气过程中温度在（110~200）℃范围内对腐蚀增重无不良影响且确保阀门安全可靠，试验结果见表5。

表5 不同排气温度的400℃均匀蒸汽腐蚀试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 排气温度（110~149）℃ | | 排气温度（149~200）℃ | | 排气温度（110~200）℃ | |
| 样品编号 | 腐蚀增重  （） | 样品编号 | 腐蚀增重  （） | 样品编号 | 腐蚀增重  （） |
| P1 | 16.70 | P4 | 16.62 | P7 | 16.69 |
| P2 | 16.62 | P5 | 16.76 | P8 | 16.63 |
| P3 | 16.71 | P6 | 16.64 | P9 | 16.75 |
|  | 16.68 |  | 16.67 |  | 16.69 |
| 备注：腐蚀前样品表面白光亮，腐蚀后内外表面为黑色、致密、光泽均匀的氧化膜。 | | | | | |

* 1. 精密度

1. 锆及其合金腐蚀试验精密度

起草单位与验证单位的锆锡铌锆合金400℃均匀蒸气腐蚀试验结果统计对比见表6。

表6 锆锡铌合金400℃均匀蒸气腐蚀试验结果对比

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | 西部新锆核材料  科技有限公司 | 西北有色金属  研究院 | 中国核动力研究  设计院 | 中核建中核燃料  元件有限公司 |
| 起草 | 一验 | 二验 | 二验 |
| 试验条件 | 400℃均匀蒸气腐蚀试验（n=36） | | | |
| （） | 15.88 | 15.75 | 15.27 | 15.33 |
| σ（） | 0.3033 | 0.2566 | 0.6879 | 0.2137 |
| RSD（%） | 1.74% | 1.63% | 4.51% | 1.39% |
| 备注 | 表示平均值，σ表示标准偏差。 | | | |

由结果可知，使用本标准的试验方法，验证单位试验结果与起草单位结果无显著性差异，锆及其合金腐蚀后增重结果稳定，精密度良好。

1. 铪及其合金腐蚀试验精密度

起草单位与验证单位的铪金属335℃与360℃均匀水腐蚀试验结果统计对比见表7。

表7 铪金属均匀水腐蚀试验结果对比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | 西部新锆核材料科技有限公司 | 西北有色金属研究院 | 中国核动力研究设计院 |
| 起草 | 一验 | 二验 |
| 试验条件 | 335℃均匀水腐蚀试验（n=18） | | |
| （） | 3.59 | 3.60 | 3.60 |
| σ（） | 0.1277 | 0.1272 | 0.1200 |
| RSD（%） | 3.56% | 3.53% | 3.33% |
| 试验条件 | 360℃均匀水腐蚀试验（n=7） | | |
| （） | 4.58 | 4.58 | 4.61 |
| σ（） | 0.1859 | 0.2723 | 0.1705 |
| RSD（%） | 4.06% | 5.95% | 3.70% |
| 备注 | 表示平均值，σ表示标准偏差。 | | |

由结果可知，使用本标准的试验方法，验证单位试验结果与起草单位结果无显著性差异，铪及其合金腐蚀后增重结果稳定，精密度良好。

1. 重复性

在重复性条件下获得的独立试验结果的测定值，在表8给出的平均值范围内，试验结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）采用线性内插法求得。

表8 重复性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 金属 | 腐蚀增重/ mg/dm2 | 重复性限/ mg/dm2 |
| 铪及其合金 | 3.60 | 0.39 |
| 4.76 | 0.52 |
| 5.92 | 0.64 |
| 锆及其合金 | 11.96 | 1.30 |
| 15.56 | 1.69 |
| 19.16 | 2.08 |

1. 允许差

实验室之间试验结果的绝对差值不超过表9所列允许差。

表9 允许差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 金属 | 腐蚀增重/ mg/dm2 | 允许差/ mg/dm2 |
| 铪及其合金 | 3.00~4.20 | 0.45 |
| ＞4.20~5.35 | 0.60 |
| ＞5.35~6.50 | 0.74 |
| 锆及其合金 | 10.16~13.76 | 1.37 |
| ＞13.76~17.36 | 1.78 |
| ＞17.36~20.96 | 2.19 |

1. 标准水平分析

经查询，本标准的技术内容与ASTM G 2/G 2M-2006(2011)e1 <Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F[360℃] or in Steam at 750°F[400℃]>标准的技术内容对比结果见表10，由对比表可知其技术内容具有国际先进水平。

表10 标准技术内容对比结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 本标准 | ASTM G 2/G 2M-2006(2011)e1 | 对比结果 |
| 适用于纯锆、锆锡合金、锆铌合金、锆锡铌合金、铪及其合金。 | 适用于纯锆、锆锡合金、锆铌合金、铪及其合金。 | 本标准适用范围更广泛。 |
| 三种腐蚀条件：400℃与10.3MPa蒸汽腐蚀，360℃与18.6MPa水腐蚀，335℃与13.7MPa水腐蚀。 | 二种腐蚀条件：400℃与10.3MPa蒸汽腐蚀，360℃与18.6MPa水腐蚀。 | 本标准腐蚀条件更丰富。 |
| 规定了样品长度与形状。 | 未规定样品长度与形状。 | 本标准样品更规范。 |
| 对于关键设备检定周期作出规定。 | 未规定关键设备的检定周期。 | 本标准对设备要求更规范。 |
| 二种酸洗控制方法：超声波清洗与振动清洗。并提供明确的酸洗液配制。 | 未详述酸洗控制方法，仅提供酸洗液配比。 | 本标准样品制备更规范，样品制备过程可控性更强，并可有效去除酸洗残留物。 |
| 规定了样品烘干温度上限，冷却时间20min。 | 未规定样品烘干温度上限，冷却时间60min。 | 增加了样品烘干温度上限，确保样品烘干时不被氧化。降低了冷却时间，效率更高。 |
| 规定了合理的试验前放气温度及放气温度上下限。 | 采用多种方法进行试验前放气，放气温度多种，并未规定温度上下限。 | 本标准放气温度范围更严格，操作过程安全性更高。 |
| 详述腐蚀试验装水量计算方法并列举装水量计算公式。 | 未详述腐蚀试验装水量计算方法。 | 本标准试验方法更简便，更规范。 |
| 腐蚀增重单位为mg/dm2。 | 腐蚀增重单位为g/m2。 | 本标准腐蚀增重结果计算精度更高。 |
| 规定了放气温度上下限。 | 未规定放气温度上下限。 | 本标准放气更安全更规范。 |
| 提供了重复性限与允许差。 | 未提供重复性限与允许差。 | 本标准适用性更强。 |

1. 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准的制定与现行标准没有冲突，且符合我国目前法律、法规的规定。

1. 标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准无涉及专利情况。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

1. 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性行业标准。

1. 贯彻标准的要求和措施建议，包括：

无。

1. 废止现行有关标准的建议

无。

1. 其他应予说明的事项

无。

1. 预期效果

本标准充分考虑了我国锆、铪及其合金科研院所、生产与加工企业、使用企业的工艺技术水平。本标准颁布执行后，有利于采用统一的方法开展锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验工作，有利于进一步加强核反应堆用材料的核安全评价手段，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。因此在本标准实施后，可积极向科研院所，生产、加工和使用的企业以及国内外用户推荐采用本标准。

锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法编制工作组

2018年9月