《锆及锆合金表面除鳞和清洗方法》

编制说明（送审稿）

一、工作简况

1任务来源及计划要求

根据国标委发【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《锆及锆合金表面除鳞和清洗方法》国家标准，项目计划编号为20173513-T-610，计划完成年限2019年。

2项目所涉及的方法简况

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加工工序。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。由于目前行业内各生产单位对锆及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。通过科学的规范锆及锆合金材表面清洁方法，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，进而提升职业健康及周边环境。

3起草单位情况

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，归口国家电力投资集团公司。

国核锆业是集研发与生产为一体的核级锆材专业公司，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。

国核锆业核级锆材生产线自2009年8月开始陆续开工建设，2012年生产线全面正式投产。目前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。

4 主要工作过程

1. 2017.12月根据任务落实会议精神，在接到标准制定任务后，成立《锆及锆合金表面除鳞和清洗方法》国家标准编制组，制定了工作计划和进度安排。
2. 2018.1-2018.4经过收集资料，结合生产实际情况，形成了《锆及锆合金表面除鳞和清洗方法》征求意见稿，并向西部新锆核材料科技有限公司等相关单位征求意见，形成本标准最终征求意见稿。
3. 2018.5月经全国有色金属标志化技术委员会支持，在四川成都召开标准讨论会，来自有色金属技术经济研究院、上海康鹏科技有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、西部金属材料股份有限公司、广东省工业分析检测中心、遵义钛业股份有限公司、有研工程技术研究院有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、云南冶金新立钛业股份公司、宝钛集团有限公司、湖南湘投金天钛金属股份有限公司、新疆湘晟新材料科技有限公司、西北有色金属研究院、九江有色金属冶炼股份有限公司等27家单位共51名专家代表参加会议，对本标准的征求意见稿进行了讨论。根据意见对征求意见稿进行修改，形成本标准的预审稿。
4. 2018.12月经全国有色金属标志化技术委员会支持，在福建福州召开标准讨论会，来自有研科技集团有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、徐州浩通新材料科技股份有限公司；西北有色金属研究院、广东省工业分析检测中心、西部超导材料科技股份有限公司、西安思维金属材料有限公司、宝钛集团有限公司等14家单位40余名专家代表参加会议，对本标准的预审稿进行了讨论，根据意见对预审稿进行修改，形成本标准的送审稿。

二、标准编制原则

1. 科学性原则：在对国内、外锆及锆合金和钛及钛合金表面除鳞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；
2. 适用性原则：本标准在行业调研的基础上，根据国内技术能力水平和实际生产中的情况编制本标准，对锆及锆合金材料加工企业的产品表面清洁具有适用性和指导意义。
3. 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。

三、确定标准主要内容的依据

为使本标准具有相对普遍的指导意义，标准编制组在标准的适用性、科学性及合理性方面做了大量的工作，同时结合国内锆材实际生产情况，编制本标准。

本标准按照国标GB/T 1.1-2009的要求编写。

本标准主要内容编制依据说明：

3.1由于锆及锆合金在生产、检测和使用中在产品表面会产生氧化物、鳞皮及以表面污染形式存在的外来物，这种情况会影响产品的后续加工和使用效果，在实际生产中通常使用除油、酸洗、除磷的方法清洁产品表面，对于产品的使用，通常会进行除油和酸洗以满足相应的表面清洁要求。根据实际情况，这几种方法可单独使用，也可以组合使用以达到产品表面清洁的要求。因此在标准第2章总则做出相应的规定。

3.2除油清洁

在实际工业化生产、使用中，产品因冷加工和传送过程中，表面经常会粘附上油脂、油和润滑剂和类似油脂的沾污。因此除油是一种重要的锆及锆合金产品表面清洁油脂类沾污的方式。除油清洁通常采用4种方式：(1）碱或乳剂浸泡型清洗剂清洗；(2）超声波清洗；(3）丙酮、柑橘基类清洗剂清洗或是安全型溶剂浸润清洗或是蒸汽脱脂清洗；(4）碱性电解清洗系统清洗。在锆及锆合金冷加工后，为去除表面的润滑剂，通常会选择（1)+（2)或（1）+（4）,试样清洁通常会采用(3）。

3.3 酸洗清洁

（1）酸洗方式有其使用的局限性，当产品热加工超过540℃这一温度，氧化产物较多，单纯使用酸洗不能够完全清除氧化。此时采用冲击清洁或除鳞清洁的方法去除效果更好，因此建议在热加工（＜540℃）中产生的氧化物或氧化色用酸洗的方法清洁。因为大多是热处理过程中造成的表面氧化，氧化深度较浅，可以用酸洗的方法去除。

（2）锆材酸洗通常使用硝酸和氢氟酸。因为氢氟酸与锆及锆合金会发生强烈的化学反应，为了控制反应速度以便达到产品酸洗的目的和要求，需在氢氟酸中加入硝酸以控制反应速度。在现场生产中多用浓度为68%的硝酸和50%的氢氟酸。

（3）为控制酸洗反应速度以保证达到产品酸洗去除量要求，进而保证产品表面质量，应规定锆及锆合金酸洗的相应配比要求。根据现场生产酸洗的经验，推荐酸液配比（体积）为10%～45% 硝酸 + 1%～5% 氢氟酸 + 水（余量）。因在本标准中按照生产现场中使用最多的酸浓度给出相应的配比比例。如有此标准使用者在对锆及锆合金表面进行酸洗时使用的不是此规格的酸，可进行相应的转换计算。

（4）酸洗温度过高会造成化学反应速度过快，易造成安全事故，因此在标准中给出2个温度值：酸洗极限温度和建议酸洗温度。无论酸洗去除量有多少，酸洗槽容量有多大，其酸洗极限温度都不应超过50℃。在考虑酸洗条件（如酸洗温度、环境因素、酸洗产品数量、酸洗设备容量等）下，正常生产或产品/试样处理时推荐最佳酸洗温度为30℃，可以保证酸洗效率和酸洗效果。

3.2.4除鳞

针对3种产品表面情况做出相应的除磷清洁的规定：

1. 锆材表面为疏松鳞皮时可使用冲击除磷方式；

冲击除磷根据介质分为喷砂和喷丸。介质多用氧化铝、碳化硅、硅砂、钢砂、钢丸等。喷砂多用于小去除量，喷丸多用大去除量。由于冲击清洁易在薄板/带材产品表面上产生残余应力造成产品局部变形，根据生产经验，不建议对厚度＜2.0mm的薄板/带材使用冲击除磷的方法以避免产品变形。

1. 锆材表面为致密鳞皮使用机械加工或磨削的方式；
2. 锆板热轧形成的氧化鳞皮可先采用轧制破碎氧化鳞皮，用冲击清理后进行酸洗清洁。

3.2.3 操作注意事项

1. 锆材酸洗后，会在产品表面不可避免的残留氟化物，形成氟氧化锆（ZrOF2），如果不能有效的去除，则会加速锆产品的氧化。而残留氟化物的含量与酸洗后的漂洗有直接关系，因此要求锆材在酸洗后应立即冲洗并在冷水中浸泡，尽量减少产品表面氟残留所造成的不良影响。
2. 去除锆材表面的富氧层多采用酸洗方式，但由于表面不干净会造成不均匀腐蚀影响产品后续生产和使用，因此操作时应保证产品表面的残余氧化物和鳞皮清除干净。

3.2.4 因锆对氢是活性的，会发生吸氢作用。如超过氢在锆中的固溶度，会沉淀出氢化锆相，易产生氢脆，对锆材使用造成潜在危害。因此建议定期监控清洁后试样氢含量的变化，因吸氢主要发生在酸洗过程，锆在酸洗溶液中的电化学腐蚀中阴极可能会产生氢离子，此氢离子很容易进入锆中，生成ZrH2，形成氢脆。因此在标准中对氢含量的增加做了规定，因不同规格锆材吸氢量活性不同，不同牌号的锆合金对相应的氢化物指标要求不一样，在实际生产过程中，对Zr-0、Zr-2、Zr-3、Zr-4、Zr-5、Zirlo、E110、M5等牌号锆合金因表面清洁后的氢含量与产品设计要求值及氢化物取向技术指标的要求，建议按照技术指标中氢含量的70%以下控制，以保证产品使用安全，因此即建议确定氢含量增加量0.0002%-0.0005%（2ppm-5ppm）作为监控指标，若酸洗后氢含量超出要求后，需采用相应措施即换酸或修正酸液配比如注入新HF酸，以提高反应速度。

3.2.5安全注意事项

因本标准中涉及危险化学品，因此就安全注意事项单起第8章节进行明确，包括危险化学品的安全使用和锆粉尘应及时清理的要求。

4 标准水平分析

与ASTM B614标准水平相当，其中酸液配比的规定更为合理。

5 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套的情况

符合我国目前法律、法规的规定。目前国内尚无相应国际标准及相关标准协调配套情况。

6 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。

7 分歧意见的处理经过和依据

无

8 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

9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及使用，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。

10 废止现行有关标准的建议

无

11 其它应予以说明的事项

无

12 预期效果

本标准颁布执行后，在满足锆及锆合金生产的需求和确保产品质量的前提下，有效的减少稀有金属资源浪费。通过规范锆及锆合金表面污染物的处理方法，有利于生产过程中安全防范，提升职业健康和环境保护。

《锆及锆合金表面除鳞和清洗方法》

国家标准编制小组

二〇一八年四月