锆及锆合金高低倍组织检验方法

编

制

说

明

（征求意见稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2019年10月

锆及锆合金高低倍组织检验方法

编制说明

一、 工作简况

1.1 项目背景

锆及锆合金分为核级和工业级。核级锆及锆合金具有优异的核性能，良好的抗高温和水蒸汽腐蚀性能，广泛应用于核燃料原件用格栅。工业级锆及锆合金在许多有机酸、无机酸、强碱和熔融盐中具有优异的耐蚀性和导热性，是优异的化工耐蚀结构材料，可用于化工产品生产过程对耐腐蚀性要求较高的设备及构件中，或作为压力容器、压力管件等特殊设备的原材料。

高低倍组织检验是锆产品质量判定的重要组成部分，标准GB/T 8769—2010、GB/T 26283—2010和GB/T 21183—2017中分别规定了低倍缺陷，晶粒度级别等，但并无相关组织检验方法。高低倍组织的准确判定对锆及锆合金的生产、研制和应用等有极其重要的作用。

本标准旨在确定一种准确可靠的检验方法以判定锆及锆合金的高低倍组织。本标准采用硝酸+氢氟酸+水的溶液进行高低倍浸蚀。还采用阳极氧化镀膜加偏光观察的方法进行高倍组织检查。方法确定过程中重点考察了浸蚀溶液中组成部分的配比、阳极氧化镀膜参数等因素。

本标准规定了锆及锆合金高低倍试样的制备，腐蚀要求以及结果的判定。本标准适用于锆及锆合金高低倍试样的检验。

1.2 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕73号）精神，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《锆及锆合金高低倍组织检验方法》行业标准，西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、国合通用测试评价认证股份公司参加起草。计划编号为2018-2038T-YS，项目完成年限为2020年。

1.3 标准项目编制组情况

1.3.1 标准项目编制组企业名单

本部分起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、国合通用测试评价认证股份公司。

本部分主要起草人：

1.3.2 西安汉唐分析检测有限公司

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。

公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会（CMA）、中国合格评定国家认可委员会（CNAS）和国防科技工业实验室认可委员会（DILAC）认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

1.3.3 西部新锆核材料科技有限公司

西部新锆核材料科技有限公司（以下简称西部新锆）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进步奖等国家级奖项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N36、N18、C7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。2018年11月我国首次实现自主品牌N36锆合金工业化规模生产，西部新锆公司顺利交付20个组件的N36锆合金管材，这些锆管将应用于我国首座“华龙一号”核电站，意味着我国开始向核大国迈向核强国。

1.3.4 国核宝钛锆业股份公司

1.3.5 广东省工业分析检测中心

广东省工业分析检测中心始建于1971 年，先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立二级事业法人单位。是我国从事矿产品、金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测和性能评价，欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测以及分析测试技术研究与技术咨询的专业机构。中心现有高、中、初级专业技术和管理人员100余人，其中教授有15人，高级工程师24人，硕博士20人，具有中级职称以上科技人员占80%。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利19件，其中授权发明专利8件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

1.3.6 宝钛集团有限公司

宝钛集团有限公司是我国“三五”期间为满足国防军工和尖端科技发展需要，以“902”为工程代号投资兴建的国家重点企业。现拥有“宝鸡钛业股份有限公司”、“南京钛业股份有限公司”和“上海远东公司”等10多个控股公司、5个全资子公司和宽厚板、复合板、装备设计制造等10多个二级单位。可生产钛、锆、铪、钨、钼、钽、铌、镍等有色金属及其合金达110多个牌号，产品类型包括：板、管、棒、丝、箔、铸件、锻件及复合材料共6000多种产品。经过四十多年的发展，目前已成为国内最大的以钛为主导产品的稀有金属材料专业化生产和科研基地，被誉为“中国钛城”。1999年，被国家科技部和中国科学院认定为“高新技术企业”。2001年首批获得国防科工委颁发的军工生产科研资格许可证。现隶属于陕西有色金属控股集团有限责任公司。

宝鸡钛业股份有限公司位于陕西省宝鸡市钛城路1号，成立于1999年7月21日。是由宝钛集团有限公司作为主发起人和控股股东设立的股份有限公司。是中国钛及钛合金生产和科研基地，是目前世界第四大钛加工企业和中国钛工业的龙头企业。公司拥有先进、完善的钛材生产体系和一批高素质专家队伍，从德、日、美、奥等国家引进的先进的主体装备，完善的产品质量保证体系，完备的生产体系、国际领先的工艺技术、稳定的产品质量、高效的管理以及超前的营销理念。公司的主导产品类型有钛及钛合金铸锭、铸件、管材、棒材、饼环材、锻件、板材、带材、箔材和丝材等。公司自成立以来一致注重产品的技术研发，承担了国内大部分钛加工材的科研和生产任务，引领着中国钛工业的发展和进步。

1.3.7 国标（北京）检验认证有限公司

国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

1.4 主要工作过程

1. 西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 起草阶段

（1）2018年11月，接到有色标委会标准制定任务通知—《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕73号）。

（2）2019年3月28日～29日，在株洲有色金属标准工作会议上，形成《锆及锆合金高低倍组织检验方法》标准任务落实会会议纪要，确定了由西部新锆核材料科技有限公司为第一验证单位，国核宝钛锆业股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、国标（北京）检验认证有限公司为第二验证单位。

（3）2019年4月，组建《锆及锆合金高低倍组织检验方法》起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

（4）2019年6月，完成相应检验方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、国标（北京）检验认证有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2019年7日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在大理召开的标准讨论会；会上宝钛集团有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、广东省工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司、西部金属材料股份有限公司等单位的二十余位专家代表对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（6）大理会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《锆及锆合金高低倍组织检验方法》（征求意见稿）。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、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》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本标准涉及的内容，技术水平不低于当前国内水平。

三、 标准主要内容的确定依据

本标准是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 低倍腐蚀溶液的确定

由于是首次制定，国内标准中没有可以参考的溶液。根据文献资料记载，并且根据ASTM E340-2015《金属和合金宏观腐蚀的检测方法》，对低倍腐蚀溶液进行了确定。

ASTM E340-2015《金属和合金宏观腐蚀的检测方法》与文献记载的低倍腐蚀溶液见表1。

表1 标准与文献记载的低倍腐蚀溶液

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 低倍腐蚀溶液 | 侵蚀效果 |
| 1 | ASTM E340-2015 | 10 mL HF+ 45 mL HNO3+ 45 mL H2O | 低倍腐蚀速度过快  不容易控制  易造成腐蚀坑 |
| 2 | ASTM E340-2015 | 10 mL HF+ 45 mL HNO3+ 45 mL H2O2 |
| 3. | 文献记载 | 5～10 mL HF+ 45 mL HNO3+ 45 mL H2O2 |

从表1和实际操作可以得出这样一个结论：氢氟酸+硝酸+水或者氢氟酸+硝酸+双氧水做为腐蚀剂是可行的，但腐蚀液的配比不合理，导致样品被过腐蚀，甚至起到了抛光的效果。由于腐蚀效果不好，低倍检查的准确性就会下降。

因此，本标准改变溶液配比，将氢氟酸和硝酸的比例下调。最终找到了合理的低倍腐蚀溶液配比，低倍腐蚀效果理想。低倍腐蚀液配比见表2。

表2 试验确定的低倍腐蚀溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 低倍腐蚀溶液（体积比） | 侵蚀效果 |
| 1 | （3 %～5 %）氢氟酸+（21 %～30 %）硝酸+水 （余量） | 低倍腐蚀效果好 |
| 2 | （3 %～5 %）氢氟酸+（21 %～30 %）硝酸+双氧水（余量） |

3.2 试样抛光方法的确定

GB/T 13298—2015《金属显微组织检验方法》推荐了三种样品抛光方法：机械抛光法、化学抛光法与电解抛光法。由于锆及锆合金软而粘的性质，机械抛光需要花费大量的时间和人力，效率较低，在实际生产中不能满足检测的需求，故而本标准研究了更为快捷高效的化学抛光与电解抛光的方法。

3.2.1 化学抛光

关于锆及锆合金的化学抛光方法，文献与ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》中都有记录，如表3所示。

美标推荐的化学抛光溶液与文献记载的化学抛光溶液都是合理的配比，但美标推荐的擦拭方式和擦拭时间不合理，造成抛光效果不佳。文献记载的化学抛光溶液采用浸泡的方式，效果明显好于美标，但仍不够理想。

因此，采用此化学抛光溶液，并将溶液配比拓宽，同时采用竹夹夹持试样，将检测面浸入化学抛光溶液中进行抛光的方式效果良好。最终，确定的化学抛光方法见表4。

表3 标准与文献记载的化学抛光溶液

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 化学抛光溶液 | 抛光效果 |
| 1 | ASTM E407-07（2015）e1 | 10 mL HF+ 45 mL HNO3+ 45 mL H2O | 由于推荐擦拭的方法，造成化学抛光不均匀，局部化抛过量，造成云图状不均匀抛光面。 |
| 2 | 文献记载 | 10 mL HF+ 45 mL HNO3+ 45 mL H2O2 | 未推荐擦拭或浸泡，采用浸泡，  效果好于美标 |

表4 试验确定的化学抛光溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 化学抛光溶液（体积比） | 方式 |
| 1 | （10 %～15 %）氢氟酸+（45 %～50 %）硝酸+水（余量） | 采用竹夹夹持试样，将检测面浸入化学抛光溶液中进行抛光，直到检测面光亮无磨痕。 |

3.2.2 电解抛光

关于锆及锆合金的电解抛光方法，ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》中有包含，如表5所示。

美标推荐的电解抛光溶液抛光速度缓慢，抛光去除磨痕效果一般。本标准推荐的电解抛光方法是在长期生产实践中总结出来的，抛光效果好而且用时短，效率高。确定的电解抛光方法见表6。

表5 标准记载的电解抛光溶液

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 电解抛光溶液 | 抛光效果 |
| 1 | ASTM E407-07（2015）e1 | 5 mL HF+10 mL HNO3+ 100 mL 甘油 | 电解抛光速度缓慢，  效果一般。 |

表6 试验确定的电解抛光溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 电解抛光溶液（体积比） | 参数 |
| 1 | （65 %～70 %）甲醇+（20 %～25 %）乙二醇丁醚+（5 %～15 %）高氯酸 | 电压60 V、时间1 min。 |

3.3 试样高倍腐蚀方法的确定

由于是首次制定，国内标准中没有可以参考的腐蚀液。根据文献资料记载，并且根据ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》，对高腐蚀溶液进行了确定。

ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》与文献记载的高倍腐蚀溶液见表7。

表7 标准与文献记载的高倍腐蚀溶液

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 低倍腐蚀溶液 | 侵蚀效果 |
| 1 | ASTM E407-07（2015）e1 | 30 mL HF+ 15 mL HNO3+ 30 mL HCl | 显微组织在明场下隐隐约约，不清楚 |
| 2 | ASTM E407-07（2015）e1 | 70 mL 甲醇+10 mL 乙二醇丁醚+10 mL 高氯酸+10 mL 水 （电解腐蚀） | 显微组织在明场下效果一般 |
| 3 | ASTM E407-07（2015）e1 | 60 mL 甲醇+35 mL 乙二醇丁醚+3 mL 高氯酸  （电解腐蚀） | 起到抛光效果，组织显示不佳 |
| 4 | ASTM E407-07（2015）e1 | 80 mL 乙酸+5 mL 高氯酸（电解腐蚀） | 组织显示不佳 |
| 5 | ASTM E407-07（2015）e1 | 70 mL 甲醇+10 mL 甘油+10 mL 高氯酸+10 mL 水  （电解腐蚀） | 显微组织在明场下效果一般 |
| 6 | ASTM E407-07（2015）e1 | 5 mL HF+2 mL AgNO3（5%）+100 mL 水 | 组织显示不佳 |
| 7 | 文献记载 | 王水:HF=2:1 | 起到抛光效果，组织显示不佳 |
| 8 | 文献记载 | HF:HNO3:H2O=1:5:10 | 显微组织在明场下效果一般 |

关于锆及锆合金的腐蚀溶液很多，也有化学腐蚀与电解腐蚀等不同方法，但经过试验和长期的生产实践，化学腐蚀快捷高效，稳定性高，电解腐蚀很难掌握，效果一般。因此，本标准推荐化学腐蚀方法，化学腐蚀剂如下表8所示。氢氟酸+硝酸+水这个组合不可或缺。

表8 试验确定的高倍腐蚀溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 高倍腐蚀溶液（体积比） | 侵蚀效果 |
| 1 | （10%～12%）氢氟酸+（43%～45%）硝酸+水 （余量） | 高倍腐蚀效果良好 |
| 2 | （3%～5%）氢氟酸+（13%～15%）硝酸+（23%～25%）硫酸+（1%～2%）双氧水+水 （余量） | 高倍腐蚀效果良好 |

3.4 组织显示方法的确定

实际检测中，除了少数情况下（在明场下，用显微镜就能很观察到清晰组织），大部分情况下，明场观察时看到的组织都不清晰，效果一般，为了更好的显示组织，开发了新的方法。

阳极氧化镀膜是在电解浸蚀下，金属的离子和电解质中的非金属离子反应，生成不溶性化合物，在试样表面形成不同厚度的沉积层，薄膜的厚度随着金属显微组织的组成及取向而异。

纯锆与锆合金的α相都是密排六方结构，密排六方结构在偏振光的照射下，能产生干涉的偏振光，由于不同晶粒的位相的不同，在偏光照明下，反射光能互相干涉，显示出明暗的干涉衬度，显现晶粒。但这种干涉衬度很弱。如果结合阳极氧化镀膜技术，使不同位相的晶粒上沉积不同厚度的薄膜，薄膜也具有干涉效应，就可以清晰显示晶粒。

据此，开发出了锆及锆合金的阳极氧化方法，解决了显微组织显示不佳的问题。阳极氧化方法如表9所示。

表9 试验确定的阳极氧化溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 阳极氧化溶液 | 参数 |
| 1 | （1 %～3 %）硫酸+水（余量）（体积比） | 电压 30 V～50 V  时间 3 s～10 s  温度 15 ℃～35 ℃ |
| 2 | （25 mL～30 mL）乳酸+（3 g～5 g）柠檬酸+100 mL H2O |

四、 标准水平分析

4.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

本标准在制定过程中，参考了ASTM E3、ASTM E340与ASTM E407等作为样品制备与产品质量控制的通用要求，满足现阶段锆及锆合金高低倍检验需求。

4.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

ASTM E340与ASTM E407中提到了锆及锆合金的低倍与高倍腐蚀溶液，但并无专门针对锆及锆合金的高低倍组织检验方法，本标准的阳极氧化镀膜方法为独创，效果良好，ASTM E407中并无此类方法。综合来说，本标准处于先进水平。

4.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

五、 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

本标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

六、 标准中的专利及涉及知识产权

本标准起草过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

七、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本标准起草过程中未发生重大的分歧意见。

八、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

九、 贯彻标准的要求和措施建议

本标准规范了锆及锆合金高低倍组织的检验方法，有利用整个行业分析水平的提升。本标准发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十、 废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，无废止其它标准的建议。

十一、 标准实施的预期作用

本标准充分考虑了我国锆及锆合金生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本标准颁布执行后，有利于生产采用统一的检验方法开展产品质量检验工作，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，可以积极向生产厂家及国内外用户推荐采用本标准。

十二、 其他应予说明的事项

起草单位变更说明：西安汉唐分析检测有限公司是由西北有色金属研究院和西部金属材料股份有限公司两家企业的分析检测部门联合成立，成立日期为2018年8月20日。我公司成立后，原有两家单位不保留检测业务和人员设备。本标准的制定人员均已划拨到西安汉唐分析检测有限公司。为更好的完成标准起草工作，便于标准的后续推广以及其他使用单位咨询标准相关内容，特将本标准制订工作单位由西部金属材料股份有限公司更改为西安汉唐分析检测有限公司。

《锆及锆合金高低倍组织检验方法》编写组

2019年10月