锆及锆合金高低倍组织检验方法

编

制

说

明

（送审稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2020年7月

锆及锆合金高低倍组织检验方法

编制说明

（送审稿）

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浸蚀性能，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浸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及锆合金产品质量判定重要的组成部分，GB/T 8769—2010、GB/T 26283—2010和GB/T 21183—2017中分别规定了低倍缺陷，晶粒度级别等要求，但并无相关组织检验方法。本标准旨在确定一种准确可靠的检验方法判定锆及锆合金的高低倍组织。方法确定过程中重点考察了浸蚀剂组成配比、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、浸蚀以及组织检验方法。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、国合通用测试评价认证股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司参加起草。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

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。

本标准起草单位：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、国合通用测试评价认证股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司。

本部分主要起草人：何伟、王松茂、杜小平、惠泊宁、张天广、武晶晶、刘淑风、伍超群、史文、

梁伟。

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，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、国合通用测试评价认证股份公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团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7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、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、国核宝钛锆业股份公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2019年7月陆续收到各编制组单位的验证报告及反馈意见。在对各参与起草单位验证意见和建议进行汇总处理的基础上，对讨论稿进行了修改，完善了实验报告，并撰写了编制说明。

（6）2019年7月，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；会上西部超导材料科技股份有限公司、金堆城钼业股份有限公司、宝钛集团有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、广州有色金属研究院、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。

（7）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）。

1.4.2 征求意见阶段

（1）编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《锆及锆合金高低倍组织检验方法》征求意见稿征询意见。

（2）2019年10月，参加全国稀有金属标准化技术委员会在山东泰安召开的标准预审会。会上安泰天龙钨钼科技有限公司、宝钢特钢有限公司、宝鸡拓普达钛业有限公司、大连博融新材料有限公司、赣州有色冶金研究所、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、湖南金天钛业科技有限公司、江西东鹏新材料有限责任公司、昆明冶金研究院有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、西安赛特思迈钛业有限公司、新疆有色金属研究所等单位的三十余位专家代表，对本标准征求意见稿、编制说明、试验报告进行了细致的讨论。

（3）征求意见阶段，共向17家单位发送了《锆及锆合金高低倍组织检验方法》（征求意见稿），收到回函的单位数为17个，回函并有建议或意见的单位数为5个，详见征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于2020年7月形成了《锆及锆合金高低倍组织检验方法》（送审稿）。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：该标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》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

3.1 低倍浸蚀剂的确定

由于本标准是首次制定，国内标准中没有可以参考的浸蚀剂。依据ASTM E340—2015《金属和合金宏观浸蚀的检测方法》和文献资料，对低倍浸蚀剂进行了确定。

ASTM E340—2015《金属和合金宏观浸蚀的检测方法》与文献资料中的低倍浸蚀剂见表1。

表1 ASTM标准与文献记载的低倍浸蚀剂

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 低倍浸蚀剂 | 浸蚀效果 |
| 1 | ASTM E340—2015 | 10 mL氢氟酸 + 45 mL硝酸 + 45 mL水 | 浸蚀速度过快，不易控制，  易造成浸蚀坑 |
| 2 | 10 mL氢氟酸 + 45 mL 硝酸 + 45 mL双氧水 |
| 3. | 文献记载 | 5 mL～10 mL氢氟酸 + 45 mL硝酸 + 45 mL水 |

ASTM标准和文献资料选择氢氟酸+硝酸+水或氢氟酸+硝酸+双氧水的浸蚀剂是可行的，但溶液的配比不合理，试样被过浸蚀，甚至起到了抛光效果，导致浸蚀效果不好，低倍检查的准确性下降。

本标准将氢氟酸和硝酸的比例下调，试验确定的低倍浸蚀剂配比见表2。采用序号1所示的低倍浸蚀剂，浸蚀时间较长，但浸蚀面平整，低倍组织显示清晰，满足使用要求。采用序号2所示的低倍浸蚀剂，浸蚀时间较短，浸蚀速度较快，组织清晰，同样满足使用要求，但浸蚀面没有序号1浸蚀面平整。

表2 试验确定的低倍浸蚀剂

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 低倍浸蚀剂（体积比） | 浸蚀效果 |
| 1 | （1%～3%）氢氟酸 + （21%～25%）硝酸 + 水（余量） | 低倍组织显示清晰 |
| 2 | （3%～5%）氢氟酸 + （21%～30%）硝酸 + 双氧水（余量） |

3.2 试样研磨

将待检试样在150#、320#、600#、800#、1000#不同型号的金相砂纸上由粗到细依次进行打磨。在打磨过程中，后一道砂纸打磨需要消除前一道砂纸在试样表面产生的磨痕，同时应注意试样在后一道砂纸打磨前需要进行清理，避免前一道砂纸的沙粒遗留到后一道砂纸上。打磨时需要加水避免试样过热。

对于形状不规则或尺寸偏小的检验产品，制样时一方面为了保护试样边缘，再者由于不能对试样进行加热加压处理，因此推荐采用镶样的方法制备试样。

3.3 抛光方法的确定

GB/T 13298-2015《金属显微组织检验方法》推荐了三种试样抛光方法：机械抛光法、化学抛光法与电解抛光法。

3.3.1 机械抛光

由于锆及锆合金软而粘的性质，如采用机械抛光的方法，研磨试样必须打磨到2000#砂纸。但机械抛光需要花费大量的时间和人力，效率较低，检验周期较长，故而研究更为快捷高效的化学抛光与电解抛光方法。

3.3.2 化学抛光

关于锆及锆合金的化学抛光方法，文献资料与ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微浸蚀的检测方法》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相同。其中，美标推荐的化学抛光方式为擦拭，这种方式非常容易造成化学抛光不均匀，表现为局部化抛过度，形成云图状抛光面，影响后续的显微组织观察与评定。文献中则未提及化学抛光方式。此抛光溶液配比适用于锆及锆锡合金，但对于锆锡铌合金来说，该化学抛光溶液较弱，不能将检测面抛光至光亮无磨痕的程度，达不到使用要求。

因此，本标准将此化学抛光溶液的配比拓宽，并采用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的方法，试验效果良好。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 氢氟酸 + 45 mL 硝酸 + 45 mL 水 | 局部化抛过度，造成云图状不均匀抛光面（擦拭方式）  检测面无法抛光至光亮无磨痕 （浸入方式，锆锡铌合金） |
| 2 | 文献记载 | 10 mL 氢氟酸 + 45 mL 硝酸 + 45 mL 水 |

表4 试验确定的化学抛光溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 化学抛光溶液（体积比） | 抛光效果 |
| 1 | （10%～15%）氢氟酸 + （45%～50%）硝酸 + 水（余量） | 检测面光亮无磨痕 |

3.3.3 电解抛光

ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微浸蚀的检测方法》中关于锆及锆合金电解抛光的方法见表5所示。美标推荐的电解抛光溶液抛光时间为1-10分钟，抛光时间非常缓慢，而且溶液配置好后就开始分解，短时间内就失效，所抛光样品可能是光亮但不平整，可能是不光亮且有磨痕，总之会对后续的显微组织观察有影响，且效率偏低。本标准推荐的电解抛光溶液见表6所示，电解抛光参数为：电压50 V～60 V 时间60 s～90 s，阴极为不锈钢，抛光效果好且用时短，效率高。

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 氢氟酸+10 mL 硝酸+ 100 mL 甘油 | 检测面光亮不平整或  检测面不光亮且有磨痕 |

表6 试验确定的电解抛光溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 电解抛光溶液（体积比） | 抛光效果 |
| 1 | （65%～70%）甲醇+（20%～25%）乙二醇丁醚+（5%～15%）高氯酸 | 光亮无磨痕 |

3.4 试样高倍浸蚀方法的确定

由于是首次制定，国内标准中没有可以参考的浸蚀剂。ASTM E407-07（2015）e1《金属和合金显微浸蚀的检测方法》与文献记载的高倍浸蚀剂见表7。

表7 ASTM标准与文献记载的高倍浸蚀剂

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 类别 | 高倍浸蚀剂 | 浸蚀效果 |
| 1 | ASTM E407-07  （2015）e1 | 30 mL氢氟酸+ 15 mL硝酸+ 30 mL盐酸 | 明场下能够观察到个别晶粒或轮廓，存在过腐蚀的情况，高倍组织整体显示不清晰。 |
| 2 | 70 mL甲醇+10 mL乙二醇丁醚+10 mL高氯酸+  10 mL水（电解浸蚀） | 检测面更加光亮，起到抛光的效果，未能有效高倍组织 |
| 3 | 60 mL甲醇 + 35 mL乙二醇丁醚 + 3mL高氯酸  （电解浸蚀） | 检测面更加光亮，起到抛光的效果，未能有效高倍组织 |
| 4 | 80 mL乙酸+5 mL高氯酸（电解浸蚀） | 检测面更加光亮，起到抛光的效果，未能有效高倍组织 |
| 5 | 70 mL甲醇 + 10 mL甘油 + 10 mL高氯酸+  10 mL水（电解浸蚀） | 检测面更加光亮，起到抛光的效果，未能有效高倍组织 |
| 6 | 5 mL氢氟酸 + 2 mLAgNO3（5%） + 100 mL水 | 在明场下能够观察到个别晶粒或轮廓，显微组织整体高倍不清晰。 |
| 7 | 文献记载 | 王水:氢氟酸=2:1 | 检测面更加光亮，起到抛光的效果，未能有效高倍组织 |
| 8 | 氢氟酸:硝酸:水=1:5:10 | 在明场下能够观察到个别晶粒或轮廓，高倍组织整体显示不清晰。 |

关于锆及锆合金的高倍浸蚀剂很多，也有化学浸蚀与电解浸蚀等不同方法，但经过试验和长期的生产实践，化学浸蚀相对快捷高效，稳定性高，电解浸蚀很难掌握，效果一般。因此，本标准推荐化学浸蚀方法，化学浸蚀剂如下表8所示。氢氟酸+硝酸+水这个组合仍不可或缺。这个组合对纯锆和锆锡合金的浸蚀效果好，但不能有效显示锆锡铌合金与锆铌合金的高倍组织。通过试验发现，如果添加一定量的双氧水，锆锡铌合金与锆铌合金的高倍组织显示的较好。

表8 试验确定的高倍浸蚀剂

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 高倍浸蚀剂（体积比） | 浸蚀效果 |
| 1 | （7%～12%）氢氟酸 + （41%～48%）硝酸 + 水 （余量） | 对纯锆和锆锡合金高倍浸蚀效果良好，表现为在明场下能够观察到几乎所有晶粒或轮廓，可以整体显示出高倍组织。 |
| 2 | （8%～15%）氢氟酸 + （60%～70%）硝酸 + （8%～15%）双氧水  + 水 （余量） |
| 3 | （3%～10%） 氢氟酸 + （25%～32%） 硝酸 + （0%～10%）双氧水 + 水 （余量） | 对锆锡铌合金和锆铌合金高倍浸蚀效果良好，表现为在明场下能够观察到几乎所有晶粒或轮廓，可以整体显示出高倍组织。 |
| 4 | （3%～7%）氢氟酸 + （45%～50%）硝酸 + （0%～10%）双氧水  + 水（余量） |

3.5 组织显示方法的确定

除了部分合金牌号在一定的热处理和加工状态下，用显微镜在明场方式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，即使能看到几乎所有的晶粒或轮廓，但这对后续的显微组织检验或者晶粒度测定可能会产生影响。为了更好的显示组织，准确判定组织及晶粒度测定，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。阳极氧化镀膜条件：电压 30 V～50 V时间 3 s～10 s。

表9 试验确定的阳极氧化溶液

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 阳极氧化溶液 | 阳极氧化效果 |
| 1 | （1%～3%）硫酸 + 水（余量）（体积比） | 清晰且完整的显示出高倍组织及其晶粒。 |
| 2 | （25 mL～30 mL）乳酸 + （3 g～5 g）柠檬酸 + 100 mL 水 |

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浸蚀剂，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，技术水平领先。

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，有利于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。

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

2020年7月