

钎及钎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

2024年2月

铅及铅合金高低倍组织检验方法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》(工信厅科函〔2022〕158 号),西安汉唐分析检测有限公司负责起草《铅及铅合金高低倍组织检验方法》行业标准,归口单位为全国有色金属标准化技术委员会,计划编号为 2022-1025T-YS,项目周期为 24 个月,项目完成年限为 2024 年。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.2.1 主要参加单位情况

西安汉唐分析检测有限公司作为标准主起草单位,在工作前期,对铅及铅合金高低倍组织检验方法的检测需求和国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理,并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中,完成了试验样品的搜集和分发;完成了分析方法的研究工作;撰写了标准文件、研究报告和编制说明;广泛征求了国内同行实验室及相关企业的意见。

西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司为第一验证单位,在标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项参数进行了验证。同时,提供了试验样品的测试结果,对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。

国标(北京)检验认证有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、陕西亿创钛锆检测有限公司均为第二验证单位,在标准制定过程中对试验样品进行了测试,提供了测试结果,并对标准文件提出了修改建议。

1.2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本文件主要起草人及工作职责见表 1。

表 1 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
王松茂、权伟	负责组织协调标准工作、制定实验方案和编写标准文件
贾志强	负责开展标准现场试验验证和编写部分标准内容
刘淑凤、朱静、史小云、马文花、孙晓飞、张天广、杨艳	负责协调企业的现场调研,把关标准规范化,开展标准验证试验
马昱旻、邓巧娟	负责配合标准编写,开展标准验证试验

1.3 主要工作过程

1.3.1 预研阶段

2020 年 5 月,西安汉唐分析检测有限公司赴西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、西部超导材料科技股份有限公司等企业进行现场调研,参观企业现场工作情况,了解铅及铅合金的性质、生产工艺、年产量、交付要求、应用情况与检测需求,与企业技术人员讨论技术标准的具体

要求。根据此次调研情况，主编单位整理完成《铅及铅合金高低倍组织检验方法》行业标准项目建议书、标准草案及标准立项说明。

1.3.2 立项阶段

2020年11月，西安汉唐分析检测有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《铅及铅合金高低倍组织检验方法》行业标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员论证同意行业标准立项。由秘书处组织委员投票，投票通过后转报工业和信息化部，并挂网向社会公开征求意见。

2022年7月，工信部下达了制定《铅及铅合金高低倍组织检验方法》行业标准的任务，计划号为2022-1025T-YS，完成年限为2024年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.3.3 起草阶段

(1) 2022年7月，接到有色标委会标准制定任务通知（工信厅科函[2022]158号）。

(2) 2022年11月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委对西安汉唐分析检测有限公司负责的《铅及铅合金高低倍组织检验方法》行业标准制定项目进行了任务落实，确定了由西安诺博尔稀贵金属股份有限公司为第一验证单位，国标（北京）检验认证有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、国核铅铋理化检测有限公司、陕西亿创钛检测有限公司为第二验证单位。

(3) 2023年2月，组建《铅及铅合金高低倍组织检验方法》起草小组，落实主要起草人的任务，确定标准编审原则。

(4) 2023年4月，完成试验样品的收集和相关研究工作，形成标准讨论稿和研究报告，交西安诺博尔稀贵金属股份有限公司进行验证。根据一验的反馈意见和建议，优化试验方案，形成标准讨论稿1。

将标准讨论稿1、研究报告和试验样品一起分别寄往国标（北京）检验认证有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、国核铅铋理化检测有限公司、陕西亿创钛检测有限公司。

(5) 2023年5月，陆续收到各编制组单位的验证报告及反馈意见。根据各单位的反馈的意见和建议，对讨论稿1进行了修改，完善了研究报告，形成了标准讨论稿2及其编制说明。

(6) 2023年6月，在沈阳召开了《铅及铅合金高低倍组织检验方法》标准讨论会。会上来自宝鸡钛业股份有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛钎业股份公司、金堆城钼业股份有限公司、赣州有色冶金研究所有限公司和有色金属技术经济研究院有限公司的十余位专家代表提出了修改意见。根据会议内容，进行铅板验证试验，并对标准讨论稿2进行修改，形成标准征求意见稿及其编制说明。

1.3.4 征求意见阶段

编制组通过发函和在中国有色金属标准质量信息网上公示，对《铅及铅合金高低倍组织检验方法》征求意见稿征询意见。

2023年12月，在成都召开了《铅及铅合金高低倍组织检验方法》标准预审会。会上来自有色金属技术经济研究院有限公司、稀美资源（广东）有限公司和新疆湘润新材料科技有限公司的十余位专家代表提出了修改意见。

编制组通过会议或网络等形式，将征求意见稿及其编制说明发送给21个单位，其中用户6个，所占比例为29%；科研院所单位6个，所占比例为29%；其他单位9个，所占比例为42%。征求意见范围广泛且具代表性，回函的单位共21个，回函并有建议或意见的单位14个。详见《征求意见稿意见汇总处理表》，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，形成标准送审稿及其编制说明。

二、标准编制原则

2.1 规范性

本标准根据 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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写的。

2.2 先进性

标准采用金相显微镜对钎及钎合金材料高低倍组织进行分析及鉴别。本标准在国内外均为首次制定，具有前瞻性和引领性。

2.3 适用性

本标准以满足我国钎及钎合金实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足客户需求及钎及钎合金的相关产品标准要求，对生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

2.4 合规性

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况

3.1 低倍浸蚀剂和浸蚀方法的确定

未查阅到国内关于钎及钎合金的高低倍组织检验方法的资料。参考国外文献和 ASTM E340—2015《金属和合金宏观腐蚀的检测方法》，主编单位对钎及钎合金低倍组织检验的浸蚀剂进行试验研究。将国外文献和 ASTM E340—2015 中提到的三种浸蚀剂命名为浸蚀剂 a、浸蚀剂 b 和浸蚀剂 c，见表 2。三种浸蚀剂浸蚀样品后观察到的低倍组织见图 1~图 3。由图可知，浸蚀后的样品心部均产生了大量腐蚀坑，这可能是由于酸液浓度太高或腐蚀放热导致的。

表 2 文献中低倍浸蚀剂

名称	来源	浸蚀剂配比
浸蚀剂 a	国外文献	5 mL~10 mL 氢氟酸+ 45 mL 硝酸+ 45 mL 水
浸蚀剂 b	ASTM E340—2015	10 mL 氢氟酸+ 45 mL 硝酸+ 45 mL 水
浸蚀剂 c	ASTM E340—2015	10 mL 氢氟酸+ 45 mL 硝酸+ 45 mL 双氧水



图1 浸蚀剂 a 浸蚀后低倍组织 图2 浸蚀剂 b 浸蚀后低倍组织 图3 浸蚀剂 c 浸蚀后低倍组织

降低浸蚀剂中氢氟酸和硝酸的体积分数（5 mL 氢氟酸+ 35 mL 硝酸），浸蚀后的样品心部仍有大量腐蚀坑产生。浸蚀剂不变的情况下，浸蚀过程中进行降温处理（将盛放样品及酸液的器皿进行水浴冷却），发现浸蚀后样品未出现腐蚀坑。

在降温处理基础上，研究浸蚀剂中不同体积分数的氢氟酸和硝酸对样品浸蚀的影响。发现氢氟酸体积分数为 5%~15%时、硝酸体积分数为 35%~55%时，浸蚀后样品不会出现腐蚀坑，见图 4 和图 5。将其命名为浸蚀剂 d 和浸蚀剂 e，见表 3。采用浸蚀剂 d，浸蚀样品时间较长，腐蚀面平整，低倍组织显示清楚，满足使用要求。采用浸蚀剂 e，浸蚀时间较短，组织清晰，腐蚀面不太平整，但能满足使用要求。



图4 浸蚀剂 d 降温处理浸蚀低倍组织



图5 浸蚀剂 e 降温处理浸蚀低倍组织

表3 试验确定的低倍浸蚀剂

名称	浸蚀剂配比（体积分数）	浸蚀方法
浸蚀剂 d	（5%~15%）氢氟酸+（35%~55%）硝酸+水（余量）	浸蚀，降温
浸蚀剂 e	（5%~15%）氢氟酸+（35%~55%）硝酸+双氧水（余量）	浸蚀，降温

3.2 高倍样品研磨方法

按照 GB/T 13298—2015《金属显微组织检验方法》要求，将待检样品在不同型号金相水砂纸上由粗到

细依次打磨。在打磨过程中，后一道砂纸打磨需要将前一道砂纸在样品表面产生的磨痕消除，每次须用水洗净吹干后再进入下一道制样程序，避免前一道砂纸沙粒遗留到后一道砂纸上，打磨样品时需要加水避免样品过热。因为铅及铅合金相对较软，轻微的磕碰均会在磕碰位置留有大量的孪晶，因此制样时不能对样品进行加压处理且要注意保护好样品边缘。

3.3 高倍样品抛光方法

3.3.1 化学抛光

未查阅到关于铅及铅合金化学抛光方法的资料。因为铅铅性质相近，参考 ASTM E407—07 (2015) e1 《金属和合金显微腐蚀的检测方法》与文献记载的铅合金化学抛光液，对铅及铅合金化学抛光液开展研究。将美标与文献中提到的抛光液命名为抛光液 a 和抛光液 b，见表 4。

美标推荐的擦拭方式未进行降温处理，当抛光时间过长时，样品会出现腐蚀坑，如图 6 所示。采用抛光液 b 且未进行降温处理时，无论采用擦拭或浸蚀，样品均出现腐蚀坑，如图 7 所示。

表 4 文献中化学抛光液

名称	来源	化学抛光液配比
抛光液 a	ASTM E407-07 (2015) e1	10 mL 氢氟酸+45 mL 硝酸+ 45 mL 水
抛光液 b	文献记载	10 mL 氢氟酸+ 45 mL 硝酸+ 45 mL 双氧水

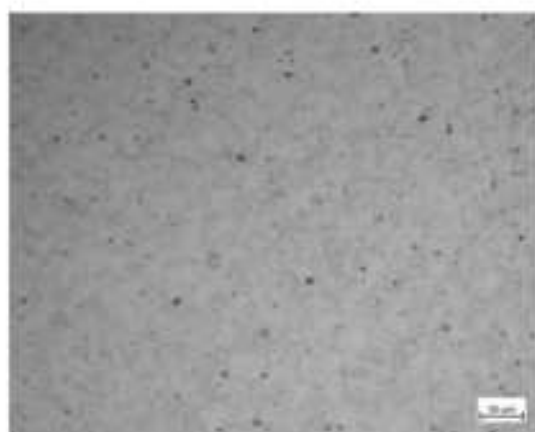


图 6 抛光液 a 化学抛光组织



图 7 抛光液 b 化学抛光组织

另外，美标与文献记载的化学抛光液配比相对固定。试验结果表明在降温处理条件下，不同的酸液体积分数（表 5 中的抛光液 c 和抛光液 d）都能够达到良好的抛光效果，抛光后样品腐蚀坑较少，如图 8 和图 9。在抛光过程中，擦拭和浸蚀均能达到相同的腐蚀效果。

表 5 试验确定的化学抛光液

名称	化学抛光液配比（体积分数）
抛光液 c	(5%~15%) 氢氟酸+ (35%~55%) 硝酸+水（余量）
抛光液 d	(5%~15%) 氢氟酸+ (35%~55%) 硝酸+双氧水（余量）

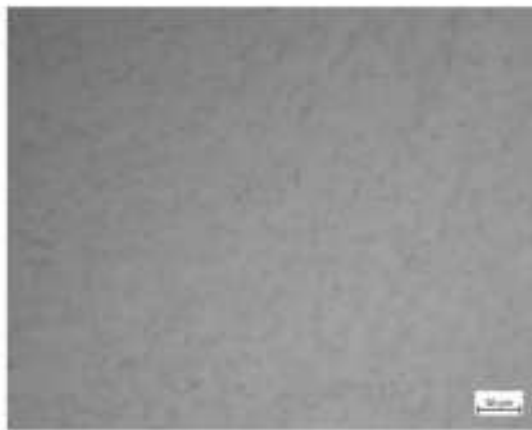


图 8 抛光液 c 化学抛光组织



图 9 抛光液 d 化学抛光组织

3.3.2 电解抛光

ASTME407—07 (2015) e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》没有包含铪及铪合金的电解抛光方法，本文件推荐的电解抛光方法（表 6）抛光效果好且用时较短，抛光面浮凸感较强，样品电解抛光后组织见图 10 和图 11。

表 6 试验确定的电解抛光液

名称	电解抛光液配比（体积分数）	参数
抛光液 e	10%高氯酸+90%冰乙酸	电压：12 V~18 V，不锈钢板作为阴极，电解时间 30 s~120 s。
抛光液 f	4%氢氟酸+9%硝酸+87%甘油	电压：9 V~12 V，不锈钢板作为阴极，电解时间 1 min~10 min。

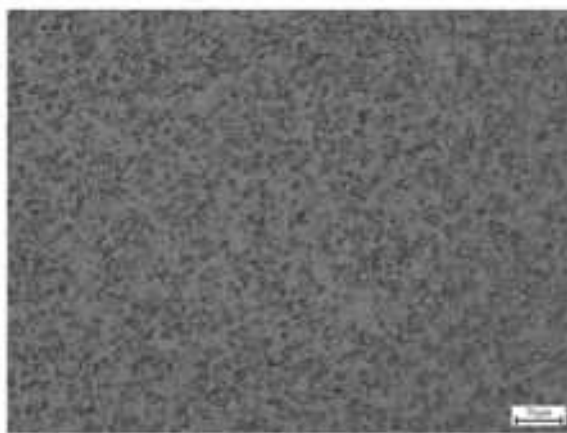


图 10 抛光液 e 电解抛光组织

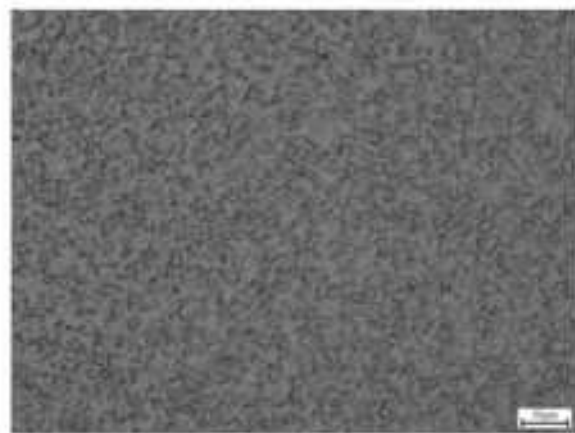


图 11 抛光液 f 电解抛光组织

3.3.3 机械抛光

机械抛光可以使用传统的手工抛光，有条件的单位也可采用自动抛光，抛光液为金刚石抛光液。由于铪及铪合金软而粘的性质，采用机械抛光的方法效率相对较低，需花费更多的时间和人力。

3.4 高倍浸蚀剂的确定

主编单位未查阅到关于铪及铪合金的高倍组织检验浸蚀剂的资料。因为铪铪性质相近，参考 ASTM E407—07 (2015) e1《金属和合金显微腐蚀的检测方法》、ASTM E340—2015《金属和合金宏观腐蚀的检测方

法》和文献资料中记载的铝合金高倍浸蚀方法，对铝及铝合金高倍浸蚀剂开展研究。将美标和文献资料中提到的五种浸蚀剂依次命名为浸蚀剂 f、浸蚀剂 g、浸蚀剂 h、浸蚀剂 i 和浸蚀剂 j，见表 7。在降温处理条件下，浸蚀后样品的高倍组织见图 12~图 16。由图可知，采用浸蚀剂 f、浸蚀剂 g 和浸蚀剂 j，腐蚀坑较多，浸蚀效果较差。浸蚀剂 i 的浸蚀效果较好，腐蚀坑较少；浸蚀剂 h 的浸蚀效果最佳，无腐蚀坑。

表 7 文献中高倍浸蚀剂

名称	来源	高倍浸蚀剂配比
浸蚀剂 f	ASTM E407—07 (2015) e1	30 mL 氢氟酸+ 15 mL 硝酸+ 30 mL 盐酸
浸蚀剂 g	ASTM E407—07 (2015) e1	80 mL 乙酸+5 mL 高氯酸 (电解腐蚀)
浸蚀剂 h	ASTM E340—2015	10 mL 氢氟酸+ 45 mL 硝酸+ 45 mL 水
浸蚀剂 i	文献记载	1 mL 氢氟酸+5mL 硝酸+10 mL 水
浸蚀剂 j	文献记载	2 mL 氢氟酸+1 mL 硝酸银水溶液 (5%) +97 mL 水

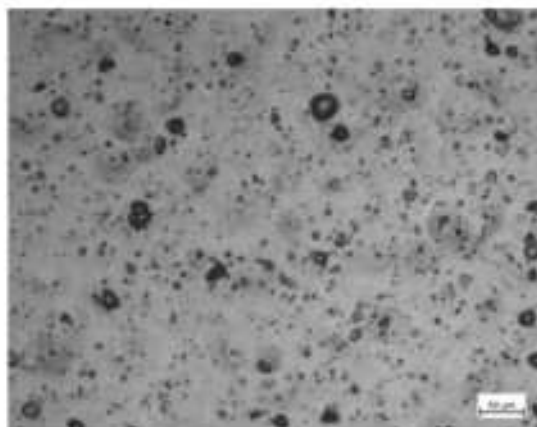


图 12 浸蚀剂 f 高倍组织

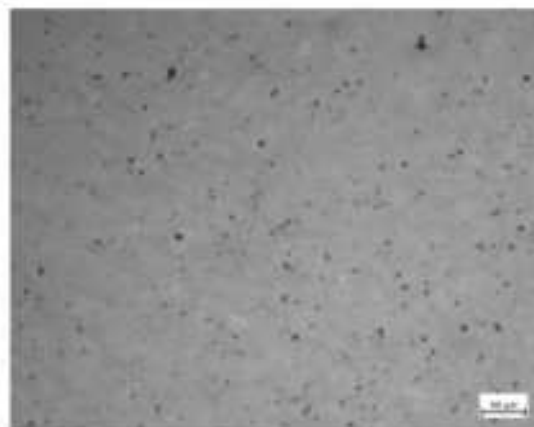


图 13 浸蚀剂 g 高倍组织



图 14 浸蚀剂 h 高倍组织



图 15 浸蚀剂 i 高倍组织

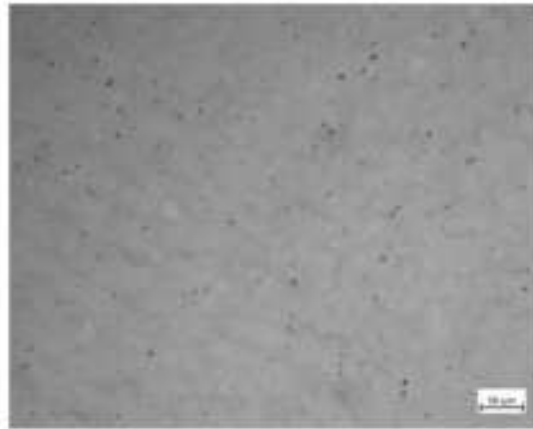


图 16 浸蚀剂 J 高倍组织

在降温处理的条件下，调整浸蚀剂酸液体积分数同样能够达到良好的腐蚀效果，最终确定了浸蚀剂 d，见表 8。浸蚀后样品的高倍组织见图 17，由图可见，高倍组织没有出现较为明显的腐蚀坑，满足试验需求。

表 8 试验确定的高倍浸蚀剂

名称	高倍浸蚀剂配比（体积分数）
浸蚀剂 d	（5%~15%）氢氟酸+（35%~55%）硝酸+水（余量）



图 17 浸蚀剂 d 高倍组织

3.5 组织显示方法的确定

总结上述试验发现，在明场下观察的钎及钎合金显微组织都不够清晰。这是因为钎及钎合金的 α 相为密排六方结构。密排六方结构在偏振光照射下，能产生干涉的偏振光，由于不同晶粒的位相不同，在偏振光照明下，反射光能互相干涉，显示出明暗的干涉衬度，从而显现晶粒，但这种干涉衬度相对较弱。

阳极氧化镀膜是在电解浸蚀下，金属离子和电解质中的非金属离子反应，生成不溶性化合物，在样品表面形成薄膜，薄膜厚度随着金属显微组织组成及取向而异。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，因为薄膜也具有干涉效应，就可以清晰显示晶粒。

基于上述原因，研究针对钎及钎合金开展了阳极氧化镀膜试验，并在偏振光下观察其显微组织。试验确定的钎及钎合金的阳极氧化方法如表 9 所示，阳极氧化后在偏光下的样品显微组织见图 18。由图可见，通过阳极氧化完美解决了显微组织显示不佳的问题。

表 9 试验确定的阳极氧化溶液

阳极氧化液配比（体积分数）	参数：
（1%~3%）硫酸+水（余量）	电压 30 V~50 V； 时间 3 s ~10 s； 温度 5℃~40℃

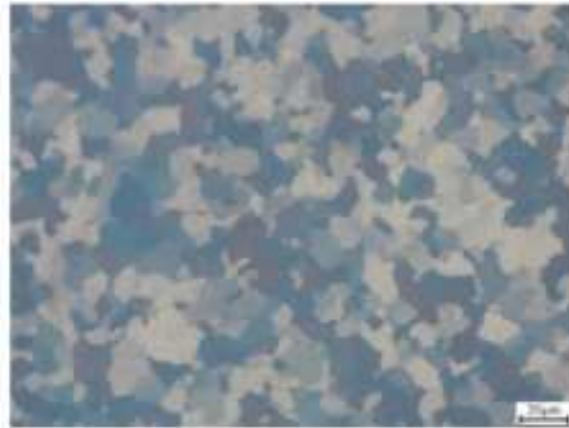


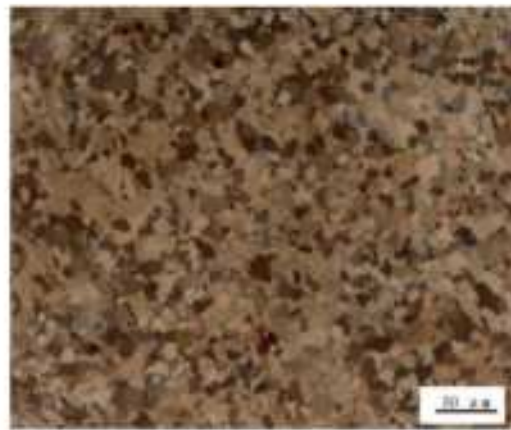
图 18 阳极氧化后在偏光下的高倍组织

3.6 主要实验（或验证）的分析、综述报告

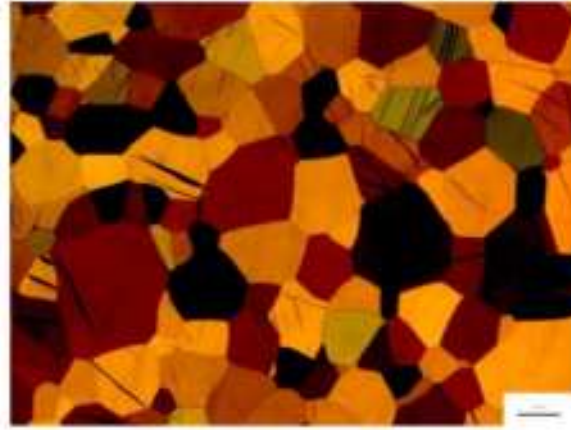
西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、陕西亿创钛锆检测有限公司对同一组铪样品进行了方法验证，典型高低倍组织见图 19~图 25。验证结果表明采用本文件可清晰观察铪及铪合金高低倍组织。



a) 低倍组织



b) 高倍组织

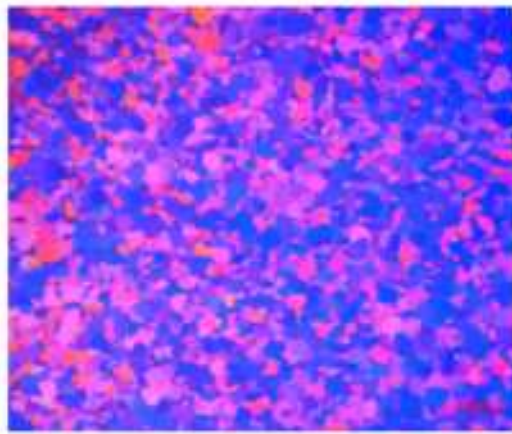


c) 铅板高倍组织

图 19 西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司高低倍组织

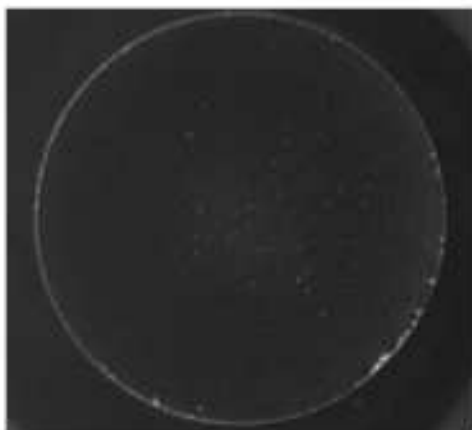


a) 低倍组织

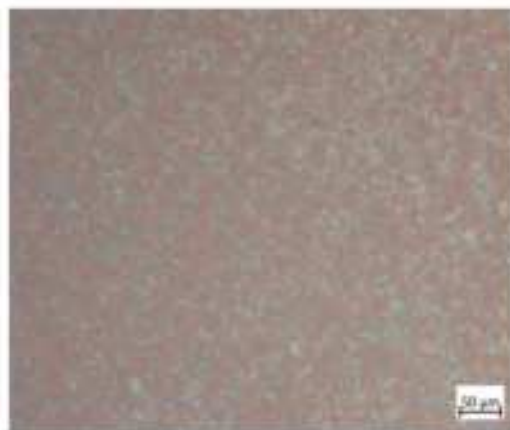


b) 高倍组织

图 20 国标(北京)检验认证有限公司高低倍组织



a) 低倍组织



b) 高倍组织

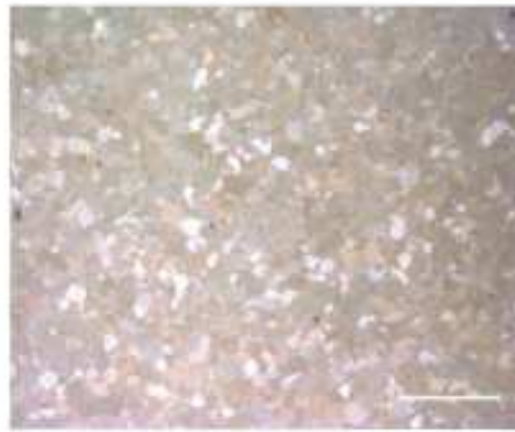


c) 铅板高倍组织

图 21 西部超导材料科技股份有限公司高低倍组织



a) 低倍组织



b) 高倍组织

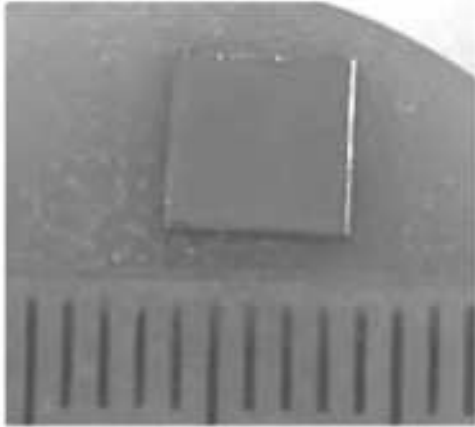
图 22 广东省科学院工业分析检测中心高低倍组织



a) 低倍组织



b) 高倍组织



c) 铅板低倍组织

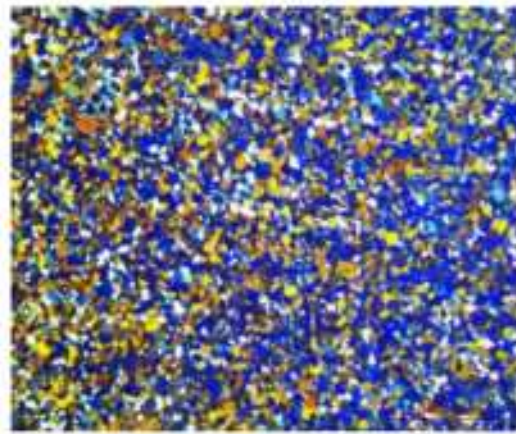


d) 铅板高倍组织

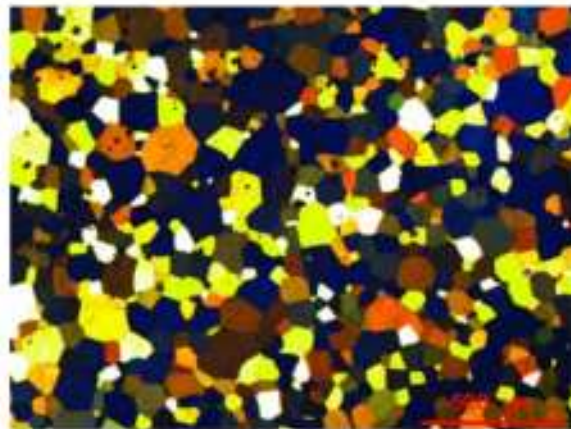
图 23 钢研纳克钢研纳克检测技术股份有限公司高低倍组织



a) 低倍组织



b) 高倍组织



c) 铅板高倍组织

图 24 国核锆铈理化检测有限公司高低倍组织

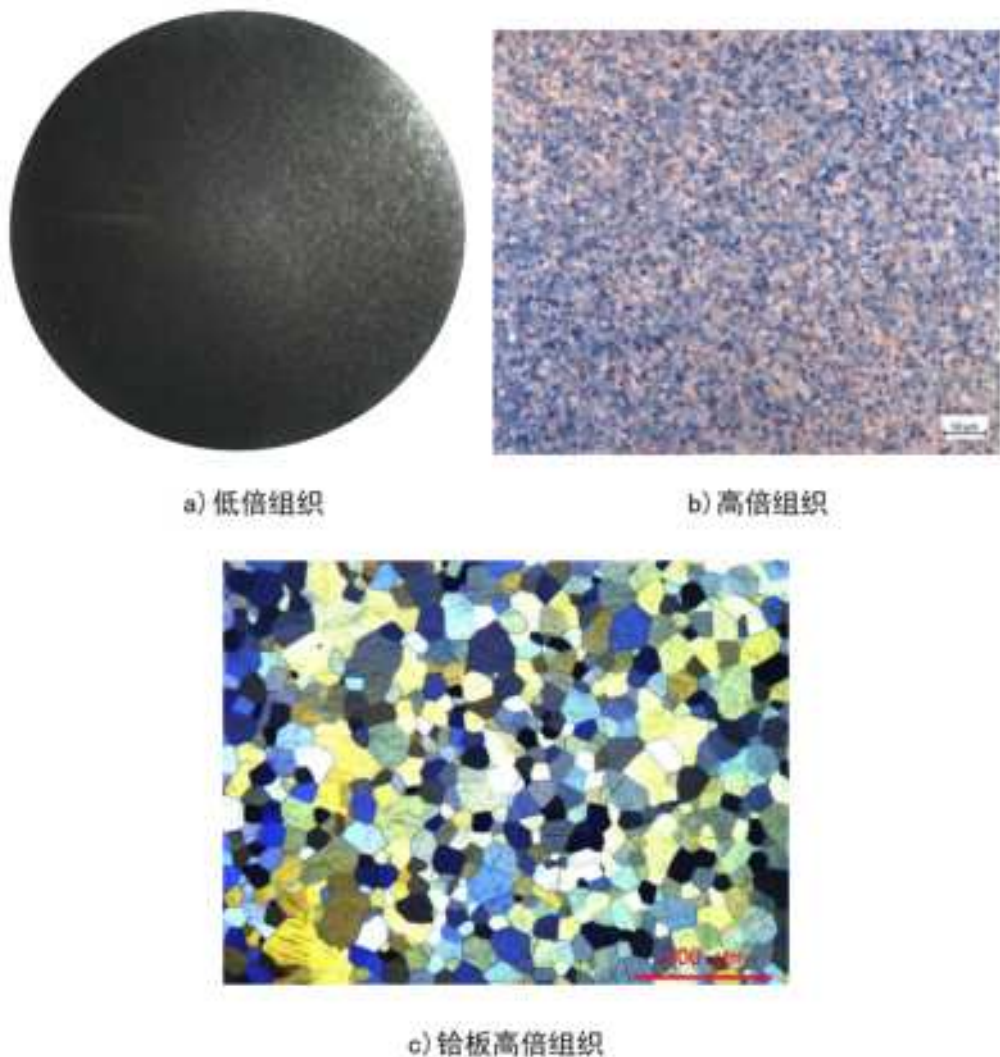


图 25 陕西亿创钛锆检测有限公司高低倍组织

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

5.1 文件的必要性

铅及铅合金属于国家统计局发布的《战略性新兴产业分类（2018）》3.2.5.4 中的“其他稀有金属材料制造”，属于国质检标联[2018]77 号文“构建新材料产业标准体系”中的“先进有色金属材料”。本标准项目是国家产业政策、规划等国家重点支持发展的标准项目。

5.2 项目可行性简述

我国目前铅及铅合金在核能产业领域主要用于核反应堆中，因此对铅及铅合金检验要求严格，其检验结果的准确性至关重要，要求其检验过程必须严格受控。目前，铅及铅合金高低倍检验主要是基于客户之间互相认可的协议文件及标准 GB/T 226《钢的低倍组织及缺陷酸蚀检验法》等标准。但是由于 GB/T 226 是关于钢的低倍组织检验方法，与铅材料完全不相关，且腐蚀剂也不相同，影响检测结果质量。因此，急需

建立和形成行业标准，规范铅及铅合金高低倍组织检验方法，保障检验结果的客观准确，促进核工业快速稳健的发展。另外由于我国缺乏铅及铅合金等堆内材料相应的高低倍检验方法标准，导致在该技术领域核材料性能评价上也缺乏仲裁机制，制约了我国核材料的推广与发展。因此，铅及铅合金高低倍组织检验方法的标准亟待制定。

5.3 文件的预期作用

本文件的完成将填补国内铅及铅合金高低倍组织检验方法的技术空白，对铅及铅合金材料的使用提供强有力的支持，具有较大的社会效益。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

与国外同材料同试验条件测试结果基本一致。

七、 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

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、 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，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 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。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了铅及铅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。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、 其他应予说明的事项

无。

《铅及铅合金高低倍组织检验方法》标准编制组
2024年2月