YS

××××-××-××实施

××××-××-××发布

锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法

Test method for corrosion testing of zirconium, Hafnium and their alloys in steam or in water

（征求意见稿第三稿）

 YS/T XXX－XXXX

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 77.060

H 25

 DAITI

中华人民共和国工业和信息化部 发布

**前 言**

本标准是按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草的。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准负责起草单位：

本标准主要起草人：

锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法

1. 范围

本标准规定了锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验方法。

本标准适用于锆、铪及其合金蒸气（水）腐蚀试验。

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

腐蚀标准控制样品 Control specimen

用于判定腐蚀试验有效性的已知腐蚀增重与允许差的锆、铪及其合金样品。

酸洗 Etching

通过酸腐蚀的作用去除样品表面的过程。

400℃均匀蒸气腐蚀 400℃ Corrosion testing in steam

温度为400℃，压力为10.3MPa，腐蚀介质为水蒸气的腐蚀试验。

360℃均匀水腐蚀 360℃ Corrosion testing in water

温度为360℃，压力为18.6MPa，腐蚀介质为水的腐蚀试验。

335℃均匀水腐蚀 335℃ Corrosion testing of hafnium and their alloys in water

温度为335℃，压力为13.7MPa，腐蚀介质为水的腐蚀试验。

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. 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

* 1. 氢氟酸：ρ1.15g/mL。
	2. 硝酸：ρ1.42g/mL。
	3. 硫酸：ρ1.84g/mL。
	4. 丙酮。
	5. 乙醇。
	6. 纯锆与锆锡合金酸洗液：量取580mL水至于1000mL塑料广口瓶中，用塑料量筒缓依次慢加入30mL氢氟酸（4.1）、390mL硝酸（4.2），使用塑料搅拌棒混匀。体积比为HF:$HNO\_{3}$:$H\_{2}O$=$3\_{-0.5}^{+0.5}$%:$39\_{-5}^{+5}$%:58%（余量），可依据气候温度在酸洗液浓度上下限范围内调整酸比例。
	7. 锆铌与锆锡铌合金酸洗液：量取310mL水至于1000mL塑料广口瓶中，用塑料量筒缓依次慢加入90mL氢氟酸（4.1）、300mL硝酸（4.2）、300mL硫酸（4.3），使用塑料搅拌棒混匀。体积比为HF:$HNO\_{3}$:$H\_{2}SO\_{4}$:$H\_{2}O$=$9\_{-1}^{+1}$%:$30\_{-5}^{+5}$%:$30\_{-5}^{+5}$:31%（余量），可依据气候温度在酸洗液浓度上下限范围内调整酸比例。
	8. 铪及其合金酸洗液：量取570mL水至于1000mL塑料广口瓶中，用塑料量筒缓依次慢加入40mL氢氟酸（4.1）、390mL硝酸（4.2），使用塑料搅拌棒混匀。体积比为HF:$HNO\_{3}$:$H\_{2}O$=$4\_{-0.5}^{+0.5}$%:$39\_{-5}^{+5}$%:57%（余量），可依据气候温度在酸洗液浓度上下限范围内调整酸比例。
1. 仪器设备
	1. 高压釜：工作温度室温~500℃，工作压力常压~25MPa，无搅拌静态。釜体材质为1Cr18Ni9Ti或与之相当的不锈钢，或镍基合金。配套压力表、排气阀、安全阀、热电偶、温度控制装置、加热炉。炉温均匀性检定周期1年。
	2. 热电偶：精度0.5级，检定周期1年。
	3. 压力表：精度0.5级，检定周期1年。
	4. 电导率仪：精度1μS/cm。
	5. 电子分析天平：锆及其合金称量精度0.0001g，铪及其合金称量精度0.00001g。
	6. 千分尺：精度0.01mm。
	7. 游标卡尺：精度0.02mm。
	8. 样品挂具：镍基合金及相应材料制成的挂具。
	9. 酸洗槽：材质为聚乙烯或聚丙烯等耐酸聚合物。
2. 样品
	1. 取样
		1. 锆及其合金管状样品：建议截取长度为30mm~80mm的管状样品。
		2. 锆及其合金板材样品：建议截取厚度×20mm×30mm的板状样品。
		3. 锆、铪及其合金棒状样品：建议截取长度为10mm~30mm的棒状样品。
	2. 样品处理
		1. 样品打磨

将样品（6.1）表面打磨平整，禁止倒角等破坏样品几何形状的处理方式。

* + 1. 样品标记

在样品（6.2.1）表面使用电刻笔等进行标记，尽可能减轻对样品表面的损坏并确保标记清晰可见。

* + 1. 样品清洗
			1. 有机试剂清洗

当委托方技术要求不酸洗时进行。将样品（6.2.2）使用丙酮（4.4）或乙醇（4.5）浸泡清洗干净，清洗后自来水冲洗5min以上。

* + - 1. 酸洗

当委托方技术要求酸洗时进行。将样品（6.2.2）放置在样品架上，移入酸洗槽中浸没酸洗，通过控制酸洗时间确保样品表面去除量为（0.01~0.1）mm。

纯锆与锆锡合金、铪及其合金酸洗温度（10~49）℃，锆铌与锆锡铌合金酸洗温度（49~60）℃。使用超声波清洗或持续震动方式控制酸洗，持续震动方式的频率≥2Hz。

酸洗液累计酸洗表面积上限为44000mm2/L，锆铌或锆锡铌合金单次酸洗表面积上限3000mm2/L。酸洗后的样品表面应光亮、均匀。

酸洗后将样品立即转移至水中超声波清洗（1~2）min，再转移至自来水中冲洗，水流速≥2L/min，至少换水3次，冲洗时间≥5min。

当样品表面酸洗不均匀时，应报废或重新打磨样品表面后再次酸洗。

* + 1. 样品漂洗

将样品（6.2.3）浸没于水中，加热至沸腾，漂洗时间≥5min，漂洗后烘干，烘干温度≤90℃，冷却时间≥20min。样品不使用时贮存于干燥皿中。

* 1. 样品测量尺寸与称重
		1. 检查样品（6.2.4）表面形貌有无折叠、裂纹、鼓泡、异物、酸斑等缺陷，淘汰有上述缺陷的样品。
		2. 测量样品（6.3.1）的尺寸并计算表面积，表面积修约至1×10-4dm2。
		3. 干燥冷却后的样品（6.3.2）进行称重，锆及其合金称重精确至0.0001g，铪及其合金称重精确至0.00001g。
1. 试验步骤
	1. 仪器准备
		1. 试验前用水清洗高压釜内壁，确保没有油污，如润滑剂、残留物、尘埃或污垢、不稳定氧化物或锈蚀以及润滑脂膜等污染物残余。
		2. 全新的或返修过的高压釜内壁、挂具等在试验前、需用丙酮（4.4）或乙醇（4.5）擦拭釜内油污，并用水漂洗两次。然后按照400℃的蒸气或360℃水腐蚀条件预试验1~2次，测量残留水的电导率。当电导率＜0.1MΩ•cm，应重新清洗和预试验，以保证腐蚀试验结果的可靠性。
		3. 新的高压釜在正式使用前，使用至少三个腐蚀标准控制样品（7.2），分别置于高压釜均温区的上部、中部、下部，进行验证试验。
	2. 腐蚀标准控制样品
		1. 在获取腐蚀标准控制样品的腐蚀增重与允许差时，应独立进行腐蚀试验，不允许与其他样品等同釜试验。
		2. 选用各项性能合格且均匀稳定的锆、铪及其合金，从同一批次产品中选取样品，按照本标准第6节内容经酸洗制备样品。
		3. 至少选取36个样品（6.3.3），装入3个不同的高压釜，每釜至少12个样品（6.3.3）。样品（6.3.3）应放置在高压釜均温区的上、中、下部位，按照本标准的腐蚀方法进行试验并计算腐蚀增重。
		4. 计算腐蚀结果的平均值、标准偏差（SD或σ）、相对标准偏差（RSD）。当RSD≤10%认定统计数据有效，以三倍的标准偏差（3σ）规定腐蚀标准控制样品腐蚀增重的允许差。
	3. 腐蚀试验条件
		1. 400℃均匀蒸气腐蚀试验条件

温度：400℃，均温区温度允许偏差≤±3℃。

压力：10.3MPa，釜内压力允许偏差≤±0.7MPa。

时间：锆腐蚀时间为72h，或其他协商时间，时间允许偏差≤+8h，规定条件下的时间可不连续。

* + 1. 360℃均匀水腐蚀试验条件

温度：360℃，均温区温度允许偏差≤±6℃。

压力：18.6MPa，釜内压力允许偏差≤±1.4MPa。

时间：锆腐蚀时间为72h，铪腐蚀时间为672h，或其他协商时间，时间允许偏差≤+8h，规定条件下的时间可不连续。

* + 1. 335℃均匀水腐蚀试验条件

温度：335℃，均温区温度允许偏差≤±5℃。

压力：13.7MPa，釜内压力允许偏差≤±1.4MPa。

时间：铪腐蚀时间为504h，或其他协商时间，时间允许偏差≤+8h，规定条件下的时间可不连续。

* 1. 试验过程
		1. 装水

在干净的、完全漂洗过的高压釜内装入适量水。使用高压釜容积与其均温区容积相差≤10%的高压釜时，不同腐蚀条件实际需水量（$L\_{0}$）可参考公式1或公式2计算。考虑排气除氧的需要，应额外装入不少于釜容积10%的排气用水（$L\_{1}$），总装水量L=$L\_{0}$+$L\_{1}$。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | $$P\left(V\_{0}-V\_{1}\right)=KTL\_{0}+bPL\_{0}-\frac{aL\_{0}}{\left(V\_{0}-V\_{1}\right)}+\frac{aL\_{0}^{2}}{\left(V\_{0}-V\_{1}\right)^{2}}$$ | 公式（1） |

公式（1）为真实气体状态方程，该方程可简化为公式（2）：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | $$L\_{0}=\frac{P\left(V\_{0}-V\_{1}\right)^{2}}{\left(TK+bP\right)\left(V\_{0}-V\_{1}\right)-a}$$ | 公式（2） |

公式中：

$L\_{0}$为实际需水量，单位L；数据修约至10mL。

P为目标压力，单位MPa；数据修约至0.01MPa。

$V\_{0}$为釜容积，单位L；数据修约至10mL。

$V\_{1}$为样品总体积，单位L；数据修约至1mm3。

K为常数：当目标温度360℃时，K=0.1584；当目标温度400℃时，K=0.3433。

T为目标温度，单位K；数据修约至1K。

b为常数，0.43250。

a为常数，0.40885。

* + 1. 样品入釜试验

将称重后的样品（6.3.3）放置于洁净的挂具上，放入高压釜的均温区内，样品应避免互相接触。在高压釜均温区上、中、下三个温区放置腐蚀标准控制样品。置于高压釜内的样品总面积与高压釜体积的比值≤0.1m2/L。

设置升温曲线，确保釜内最低温度达到149℃时，控制釜内最高温度≤200℃。当釜内下温区达到149℃时开始放气，放气过程中釜内温度应在（110~200）℃之间，放气可分多次进行，冷凝收集排放的水蒸气至收集量等于额外装入的排气用水（$L\_{1}$）。关闭阀门继续升温，控制升温速度直至设定温度后，保温计时。

升温与腐蚀试验的全过程，温度与压力均不允许超过腐蚀试验条件的上限，当温度或压力低于腐蚀试验条件的下限时应自动暂停计时，计时结束后自动断电降温。

* + 1. 样品出釜称重

高压釜内温度降至50℃以下打开釜盖。使用清洁的镊子取出样品（7.4.2），在水中漂洗3次，不超过90℃烘干，冷却20min后称重，称重要求与入釜前称重要求相同，操作时避免样品（7.4.2）磕碰或划伤。出釜后测量残留水电导率，并进行记录，若残余水电导率＜0.1MΩ•cm时，应检查样品（7.4.2）表面是否存在剥落现象。

1. 试验数据处理
	1. 样品观察

观察样品（7.4.3）表面氧化膜形貌，如颜色、光泽、均匀性等，比对腐蚀标准控制样品腐蚀后的表面氧化膜形貌，并记录。

* 1. 腐蚀增重的计算

由公式（4）计算样品（7.4.3）腐蚀增重结果：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | $$ΔW=\frac{\left(W\_{2}-W\_{1}\right)}{A}$$ | 公式（4） |

公式中：

ΔW=腐蚀增重，mg/dm2；

W2=腐蚀后样品重量，mg；

W1=腐蚀前样品重量，mg；

A=样品总表面积，dm2。

腐蚀增重结果修约至小数点后2位。

* 1. 腐蚀有效性判定

每釜试验中获得的腐蚀标准控制样品的增重值，应在预先确定的腐蚀标准控制样品平均增重值的3倍标准偏差范围之内（7.2），即证明本次试验有效。

1. 精密度
	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1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1 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2所列允许差，允许差采用线性内插法求得。

表2 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. 试验报告

试验报告应包含下列内容：

——样品的基本信息（包括样品编号，材料名称等）；

——使用的标准（包括发布或出版年号）；

——腐蚀试验条件；

——腐蚀增重与腐蚀前后样品表面形貌描述；

——与基本分析步骤的差异；

——试验中观察到的异常现象；

——试验日期。