

退火温度对铅棒织构及耐腐蚀性能的影响

蔡文博¹, 武宇^{1,2}, 姚修楠¹, 赵鸿磊^{1,2}, 陈昊¹, 张凯悦¹, 朱波³

(1. 西安诺博尔稀贵金属股份有限公司, 陕西 西安 710065)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用 X 射线衍射 (XRD) 研究了不同退火温度下铅棒宏观织构的演变, 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱分析 (EDS)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 研究了铅棒在 360 °C, 18.6 MPa 进行 28 d 水腐蚀后腐蚀产物的形貌、成分, 并对腐蚀产物价态及迁移进行了表征。结果表明: 热轧态的铅棒在 RD-TD 投影面出现了 4 种织构, 表现为轴向复合织构。基面 {0002} 织构在各个阶段表现出很强的遗传性, 其余织构均发生了不同变化。铅棒的腐蚀层由 10~100 nm 铅的氧化物颗粒堆积形成, 柱面 {10 $\bar{1}$ 0} 退火织构比基面 {0002} 织构腐蚀速度快。腐蚀层优先形成 Hf^{(4-x)+} 中间态氧化物, 在生长过程中 Hf^{(4-x)+} 失去电子变成 Hf⁴⁺, 与氧结合形成 HfO₂。

关键词: 铅棒; 织构; 耐腐蚀性能; XPS

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1455-07

铅具有优异的耐高温高压水腐蚀性能, 经辐照后产生的子代均为具有较强中子吸收能力的铅同位素^[1], 并且铅的力学性能、机械加工性能优越, 是一种理想的反应堆控制材料, 唯一缺点是价格昂贵, 因此铅更多地用于动力堆型^[2]。据相关报道^[3-5], 美国海军、俄罗斯反应堆、德国的 FRM II 反应堆都采用金属铅作为反应堆中子吸收体。

常规反应堆的控制棒除调节功率和停堆外, 使用频率很低。而动力堆型使用的铅棒需要频繁抽插来调节功率, 因此铅良好的耐腐蚀、耐辐照能力可以保证其不发生严重腐蚀失效及肿胀变形无法落棒的情况。然而, 金属材料在加工成形过程中必然会形成织构并引起材料辐照伸长的各向异性, 最终导致其尺寸的变化^[6], 影响到精度。铅被加工成为特定尺寸, 采取的加工工艺不同, 其形成的形变织构、再结晶织构和耐腐蚀性能也会不同。铅、铋 2 种同族金属皆为 hcp 结构, 且铅、铋在核反应堆内服役条件相似。目前, 国内对铋合金织构与耐腐蚀性能研究较多, 主要集中在两方面, 一是从微观角度表征不同取向的晶粒腐蚀性能的差异, 如 Kim^[7]利用纯铋单晶研究了 {0001}、{10 $\bar{1}$ 2} 在 360 °C, 18.6 MPa 纯水中腐蚀行为, 结果表明 {0001} 晶面的耐腐蚀性能比 {10 $\bar{1}$ 2} 的好; 杜晨曦^[8]等人研究表明 Zr-4 合金在 360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L LiOH 水溶液中基面 {0002} 及柱面

{10 $\bar{1}$ 0} 附近晶面上生长的氧化膜最厚; 二是从宏观角度研究了织构对耐腐蚀性能的影响, 如 Choi 等^[9]研究了有不同织构的铅管在添加 500 mg/L FeCl₃ 的 40% HCl 溶液中的电化学性能, 结果表明 {10 $\bar{1}$ 0} 由轴向织构变为 {10 $\bar{1}$ 0} 径向织构后, 腐蚀速率变大。目前, 关于铅的织构和耐腐蚀性能研究鲜见报道, 为此, 本实验着重研究铅棒在加工过程中织构的演化过程以及不同状态下铅棒耐腐蚀性能的差异。

1 实验

实验原料为多次电子束熔炼得到的高纯铅锭 (质量分数大于 99.95%), 将铅锭在 1200 °C 保温 1.5 h 后锻造至 $\Phi 60$ mm, 随后将 $\Phi 60$ mm 铅棒坯在 800 °C 保温 1.5 h, 采用横列式热轧机经过 8 道次直接热轧至 $\Phi 18$ mm (取 6 mm 长热轧态的样品作为初始状态进行织构演化对比), 然后采用旋锻机多道次冷旋得到 $\Phi 13.3$ mm 的铅棒, 将冷旋后的试样分别在 440、740、1040 °C 下保温 1 h 进行真空退火处理, 最终得到初始热轧态、冷加工态、440 °C 退火态、740 °C 退火态和 1040 °C 退火态 5 种不同状态的样品。

织构测试采用帕纳科 Xpert Pro MRD 型高分辨衍射仪 (XRD) 进行, 辐射源 Co K α , 测定铅棒 {0002}、{10 $\bar{1}$ 0}、{10 $\bar{1}$ 2}、{11 $\bar{2}$ 2} 4 个晶面系的不完整极图, 测

收稿日期: 2020-06-16

基金项目: 国防基础科研计划 (XNJK19-07)

作者简介: 蔡文博, 男, 1989 年生, 硕士生, 西安诺博尔稀贵金属股份有限公司, 陕西 西安 710065, E-mail: xinkai_wy@163.com

量范围为倾角 $\alpha=0^\circ\sim70^\circ$ ，极角 $\beta=0^\circ\sim360^\circ$ ，通过计算法获得完整极图。棒材的轴向与测试法向平行，如图 1 所示，即棒材的横截面 RD-TD 为测试面（RD 为径向，对应极图为 X 轴；TD 为切向，对应为 Y 轴）。

将 $\Phi 13.3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的棒样使用 500#、1000#、2000# 砂纸逐步磨光，随后将棒样放入 5%HF+37%HNO₃+58%H₂O（混合酸）进行酸洗去除表面杂质，酸洗后的样品经过丙酮、乙醇、纯水在超声波中逐个清洗 5 min 后烘干，采用感量为 0.01 mg 的半微量天平，将每个试样称重 3 次取平均值。采用静态高压釜进行钆棒腐蚀试验，腐蚀介质为 2.3 MΩ、pH=7.9 的纯水，腐蚀时间为 28 d，采用 JSM-7610FPlus 热场发射扫描电子显微镜（SEM）对腐蚀产物进行形貌观察，采用 EDS 对腐蚀产物进行成分标定，腐蚀增重取 3 个试样质量的平均值。

采用 Thermo escalab 250XI 型 X 射线光电子能谱（XPS）对腐蚀后表面进行分析，采用 Ar⁺离子溅射进行剥层，试验中采用 Al Kα 为激发源，阳极工作电压为 14.8 kV，得到的元素结合能以 C 1s 等于 284.8 eV 为基准进行校正。测定 Ar⁺离子不同溅射时间样品表面元素的结合能，得到沿深度方向元素的价态分布。

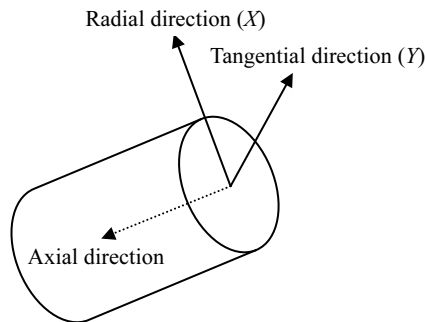


图 1 棒材样品的方向示意图

Fig.1 Schematic of bar planes and directions

2 结果与讨论

2.1 宏观组织

图 2 为初始热轧态钆棒在 RD-TD 投影面上 {0002}、{10 $\bar{1}$ 0}、{10 $\bar{1}$ 2}、{11 $\bar{2}$ 2} 4 个晶面系的完整极图，可以看到热轧态的钆棒 4 个晶面在 RD-TD 投影面出现了基面 {0002}、柱面 {10 $\bar{1}$ 0}、锥面 {10 $\bar{1}$ 2} 及 {11 $\bar{2}$ 2} 4 种结构，其中基面 {0002} 最大极密度为 2.8，综合表现为复合结构，4 种结构取向皆为各自晶面的法向与棒材轴向平行。在金属变形过程中，各种晶体结构的对应滑移系并非同时开动，而是外加应力在某一滑移面上的分切应力达到一定的临界值后，该滑移系才会被激活，此分切应力称为启动该滑移的临界分切应力 (critical resolved shear stress, CRSS)^[10]。一般情况下 hcp 结构的金属在室温下很难开启锥面滑移，而根据相关研究表明，随着温度的升高，开启锥面滑移的 CRSS 会降低^[11]，因此，推测在高温状态进行热轧时，变形过程在可以开启锥面滑移无需大量孪生进行辅助变形的情况下，是由 2 种锥面 $\langle a \rangle$ 滑移 ({10 $\bar{1}$ 1} \langle 11 $\bar{2}$ 0 \rangle 、{11 $\bar{2}$ 2} \langle 11 $\bar{2}$ 0 \rangle) 产生的结构。而经过冷加工后，由图 3 可以看到，基面 {0002} 极密度增加，而柱面 {10 $\bar{1}$ 0} 由轴向结构转变为径向结构，锥面 {10 $\bar{1}$ 2} 发生偏转、{11 $\bar{2}$ 2} 变化不大，这恰与钆的 c/a 小于理想轴比 1.633，室温下最容易开启的滑移系并非基面 $\langle a \rangle$ 滑移 ({0002} \langle 11 $\bar{2}$ 0 \rangle)，而是柱面 $\langle a \rangle$ 滑移 ({10 $\bar{1}$ 0} \langle 11 $\bar{2}$ 0 \rangle) 相对应，对于 hcp 结构来讲，基面与柱面是对应关系，若两者在极图表现为图 3 此种情况，说明大部分晶粒基面 {0002} 的法向平行于棒材的轴向，形成了强基面 {0002} 结构。{10 $\bar{1}$ 2} 面按正常情况下在室温进行加工很难发生滑移，而发生了偏转的原因可能是由于 {10 $\bar{1}$ 2} 拉伸孪晶所引起的，因为冷旋加工棒材沿轴向伸长，内部晶粒受拉应力影响，在无法开启锥面 $\langle c+a \rangle$ 滑移来进行 c 轴的变化，只能依靠孪生的方式来协调变

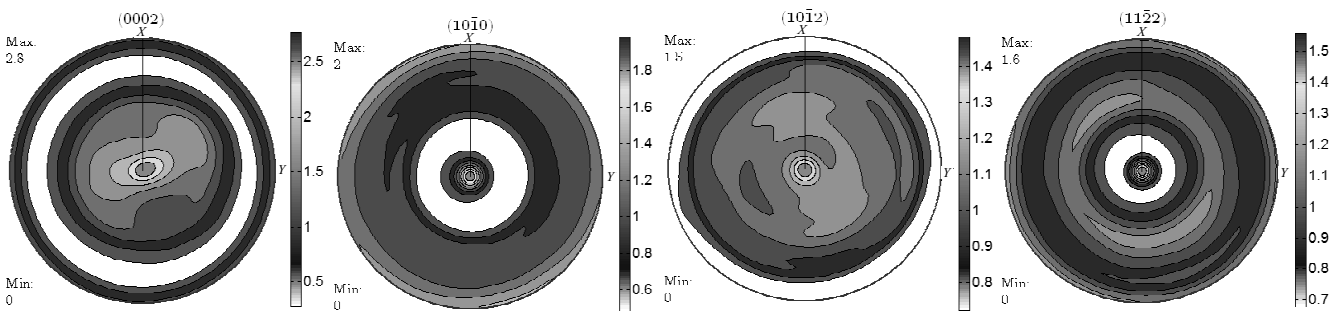


图 2 热轧态钆棒不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图

Fig.2 Complete pole figures of different crystal faces on RD-TD plane of hot-rolled hafnium bars

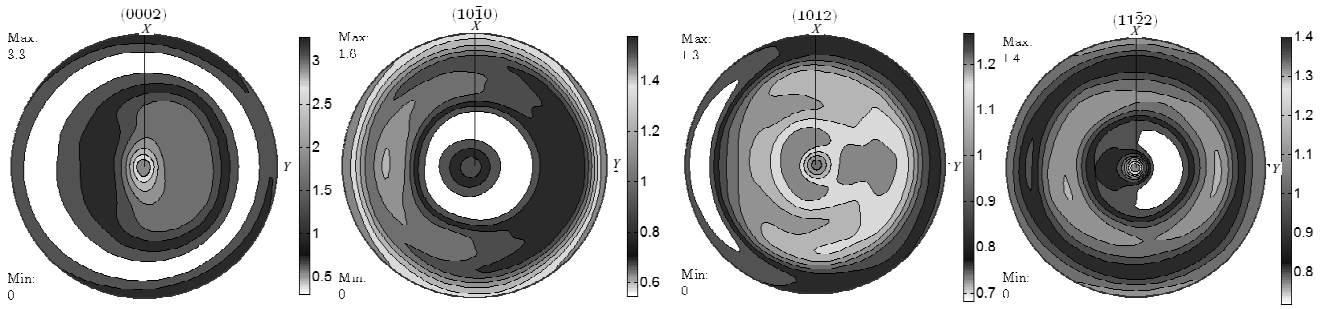


图 3 冷加工态钆棒不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图

Fig.3 Complete pole figure of different crystal faces on RD-TD plane of cold-worked hafnium bars

形。而{11-22}晶面更多是以压缩孪晶的方式出现，未发生偏转也与理论预测一致。根据冯·米塞斯或泰勒准则 (Von Mises or Taylor criterion)，多晶材料发生范性塑性变形至少需要 5 个独立的滑移系统^[12]。而金属钆其对称性不及 fcc 结构和 bcc 结构高，因此在室温变形过程中能够开启的独立滑移个数不足 5 个，而冷加工的测试结果也显示出只有基面<a>滑移({0002}<11-20>)、柱面<a>滑移({10-10}<11-20>)容易开动，而锥面滑移，相对困难。

440, 740, 1040 °C 退火态不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图如图 4~6。由图 4 可以看到，当钆棒进行 440 °C 去应力退火后，热轧态经冷加工后发生偏转的锥面{10-12}织构逐渐恢复成原先的取向，而随着退火温度升高至 740 °C，锥面{10-12}、{11-22}织构开始均匀离散化，说明锥面织构逐渐消失，趋于各向同性。虽然此温度下晶粒已经完全再结晶，但基面{0002}及柱面{10-10}织构表现出一定的遗传性。而当温度升至 1040 °C，

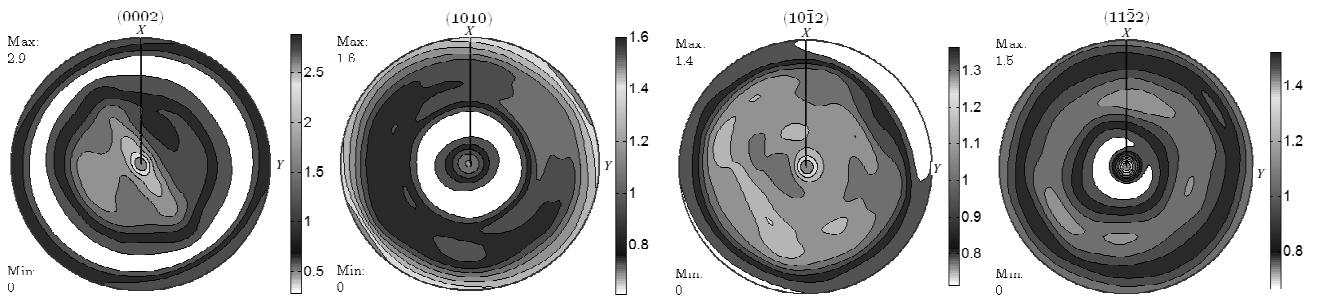


图 4 440 °C 退火态不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图

Fig.4 Complete pole figures of different crystal faces on RD-TD plane of 440 °C annealed hafnium bars

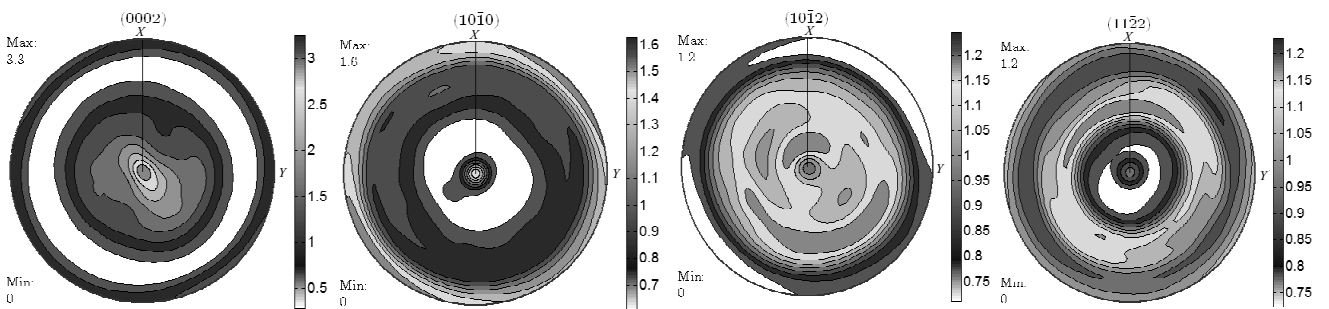


图 5 740 °C 退火态不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图

Fig.5 Complete pole figures of different crystal faces on RD-TD plane of 740 °C annealed hafnium bars

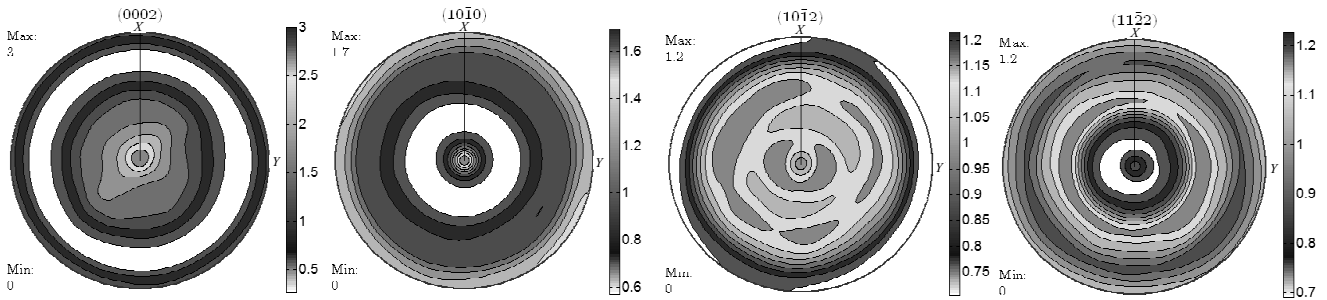


图 6 1040 °C 退火态不同晶面在 RD-TD 投影面上的完整极图

Fig.6 Complete pole figures of different crystal faces on RD-TD plane of 1040 °C annealed hafnium bars

如图 6 锥面 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}2\}$ 已经呈现出了明显的各向同性，而 $\{10\bar{1}0\}$ 织构又重新出现。

根据各个加工阶段的特点，将织构分为形变织构、再结晶织构，热轧态包含有形变织构和再结晶织构，冷加工态和 440 °C 去应力为形变织构，740 和 1040 °C 为再结晶织构，对比 5 种状态下锥面 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}2\}$ 极图发现，这 2 种锥面织构只有在热轧过程中形成，随后的冷加工及去应力退火对其影响不大，随着温度的升高 2 种织构逐渐消失，锥面织构的形成需要高温和大变形量共同作用，而基面和柱面织构的形成无须此条件，在各个加工阶段皆有不同的变化。

2.2 耐腐蚀性能

5 种试样在 360 °C，18.6 MPa 纯水进行 28 d 腐蚀后，试样表面腐蚀均匀，无类似 Zr-4 合金产生的疖状腐蚀^[13]，统一呈干涉色，5 种腐蚀增重如表 1 所示。相较于冷加工态，440 °C 去应力退火后组织未发生变化，所以将冷加工态试样与 440 °C 去应力退火后的耐腐蚀性能进行横向对比，如图 3、图 4 可见，由于织构类型及极密度接近，但腐蚀增重降低，分析认为是冷加工态试样内应力大，相应材料表面自由能大、原子活跃，易于参与化学反应，导致腐蚀增重快。热轧态和 740 °C 退火态组织接近^[14]，但钆棒在热轧过程中变形量大，尽管轧制过程始终处于再结晶温度之上但持续时间短，内部晶粒虽然开始再结晶但未完全形成无畸变的等轴晶，晶体内部缺陷较多，晶界处的能量高，理论上腐蚀增重应比 740 °C 退火态高。但实际结果两者腐蚀增重基本一致，对比 2 种状态的织构可以发现，740 °C 时只有单一的基面 $\{0002\}$ 织构，而热轧态有 4 种织构，见图 2，且 2 种状态基面 $\{0002\}$ 织构的极密度接近，因此，柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 、锥面 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}2\}$ 组成的复合织构腐蚀增速比基面 $\{0002\}$ 慢。同样，如图 5、图 6 将 740 °C 与 1040 °C 织构进行横向对比，两者织构类型都为再结晶织构，若不考虑织构影响，1040 °C 晶粒粗大且内应力消除更加彻

表 1 不同状态钆棒腐蚀增重

Table 1 Mass gain of hafnium bars in different states (mg/dm²)

| State | Hot-rolled | Cold-worked | 440 °C | 740 °C | 1040 °C |
|-----------|------------|-------------|--------|--------|---------|
| Mass gain | 3.85 | 4.52 | 4.30 | 3.87 | 4.01 |

底，然而 1040 °C 腐蚀增重明显加快，而在此状态下存在基面 $\{0002\}$ 与柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 2 种织构，且基面织构极密度小于 740 °C 的情况下，可以判断柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 织构腐蚀增速要快于基面 $\{0002\}$ 织构。

对比 5 种腐蚀产物的 SEM 照片 (如图 7) 可以看到无论是哪种状态，腐蚀产物主要由黑色斑点、白色条带以及基体 3 种形貌构成，通过 EDS 分析 (如图 8)，黑色斑点主要由 Hf、O、C 3 种元素构成，白色条带及基体都为 Hf、O 2 种元素构成，而将白色条带放大 10000 倍如图 7d，可以看到所谓白色条带并非实际产物，而是氧化层之间的裂缝，由于开裂后氧化层表面高低不平导致衬度变化，所以在低倍下像白色条带状物质。而根据图 7e，对黑色斑点放大 20000 倍，可以看到黑色的斑点并不是沿氧化层生长成的腐蚀产物，而是一些污染物粘附在氧化层表面，背散射的结果也显示出黑色物质并非一种与基体相结合的物质。因此，可以推断出腐蚀产物是 Hf 与纯水中游离态的 O 形成的某种钆的氧化物，而少部分含 C 的黑色斑点经 EDS 分析含有 Hf，并不是产生了 C 和 Hf 的化合物，而是电子束击穿污染物打到了基体上，因此显现出 Hf 的存在。根据不同状态腐蚀层开裂的规律发现，未开裂区域和其所属状态晶粒大小基本一致，因此，判断开裂是沿着晶界处断开。分析原因，一是由于棒材晶粒的取向各不相同，因此氧化膜沿晶面生长的速率略有不同；二是由于氧化膜在生长过程中发生体积膨胀进而产生压应力使氧化膜产生了许多缺陷；空位、间隙原子等缺陷在温度、应力和时间的作用下，发生了扩散、湮没和凝聚，空位被能量较高的晶界吸收后形成纳米孔隙簇，从而进一步发展成裂纹^[15]；将基体

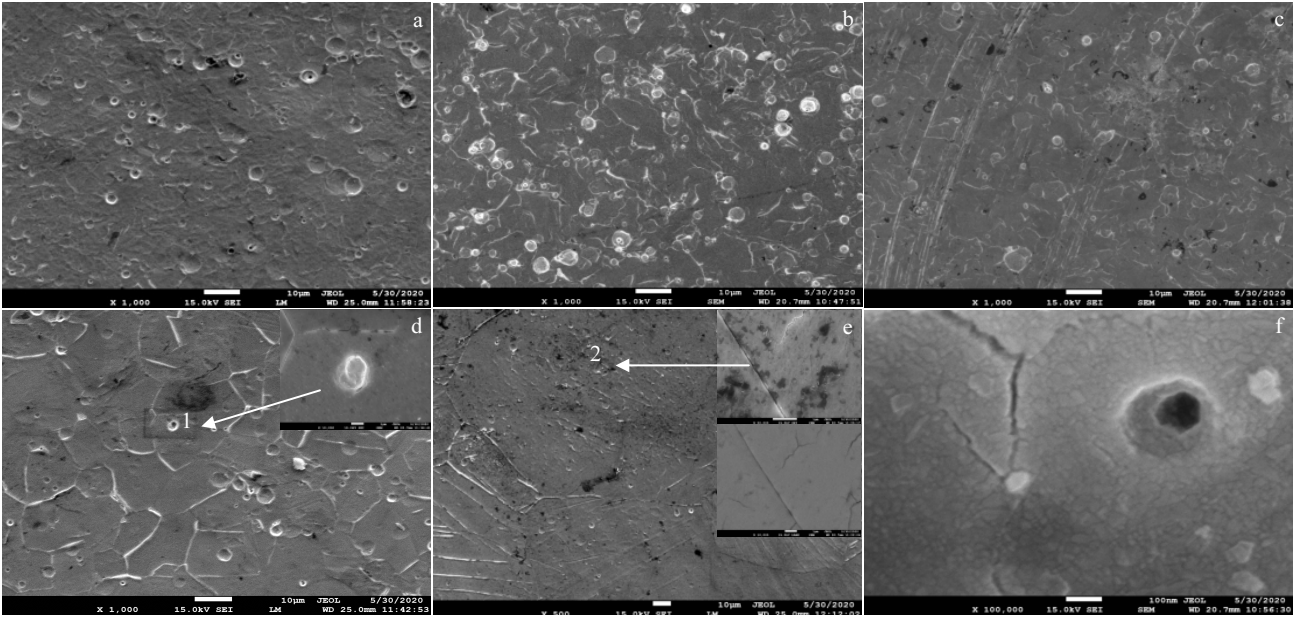


图 7 不同状态下腐蚀产物的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of corrosion products of hafnium bars in different states: (a) hot-rolled, (b) cold-worked, (c) 440 °C annealed, (d) 740 °C annealed, (e) 1040 °C annealed, and (f) matrix

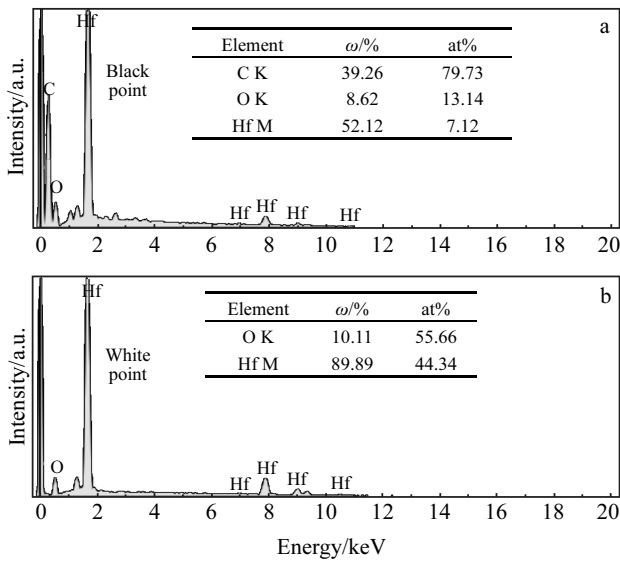


图 8 图 7 中标示黑色和白色点 EDS 结果

Fig.8 EDS results of black (a) and white (b) points marked in Fig.7

放大 10 万倍如图 7f 可以看到，腐蚀产物是由无数个 10~100 nm 的小颗粒组成，结构致密，即便是鼓包和裂缝也是由小颗粒填满，这也是钆耐腐蚀性能好的一个佐证。

2.3 腐蚀层 XPS 分析

为了进一步表征腐蚀层沿深度方向的结构差别，选取了 740 °C 样品，进行 Ar⁺离子溅射刻蚀，分别对表面进行了 20、40、60 nm 的刻蚀。经 XPS 对腐蚀层表面全谱分析可知（图 9），最强峰为 O 1s、Hf 4f，这与 EDS 分析结果一致。分峰原则参考文献[16-19]中报道，Hf 的化学价主要为 Hf^m（金属钆即 0 价）对应结合能等于 14.31 eV，Hf⁴⁺（HfO₂）对应结合能为 17.3 和 19.0 eV，而其它价态被命名为低价氧化态(suboxide)包含(+1、+2、+3 价)，分峰拟合后得到图 10、图 11。从图 10 可以看到刻蚀前 O

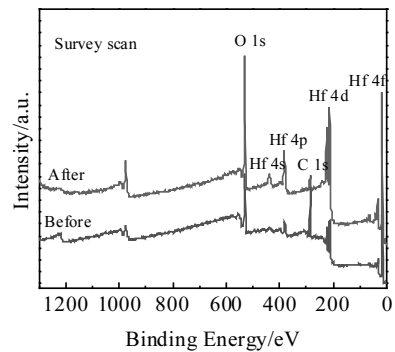


图 9 腐蚀层刻蚀前后的 XPS 全谱图

Fig.9 XPS survey spectra of corroded layer before and after etching

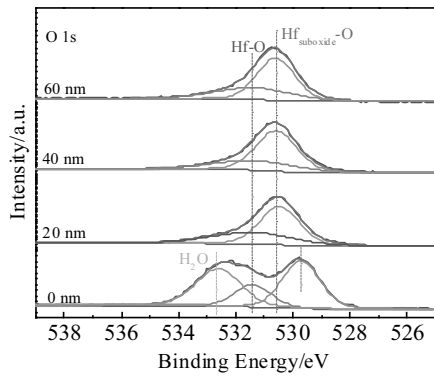


图 10 Ar⁺刻蚀不同深度腐蚀层 O 1s 的 XPS 谱

Fig.10 O 1s XPS spectra of corroded layer of the different depth with Ar⁺ etching

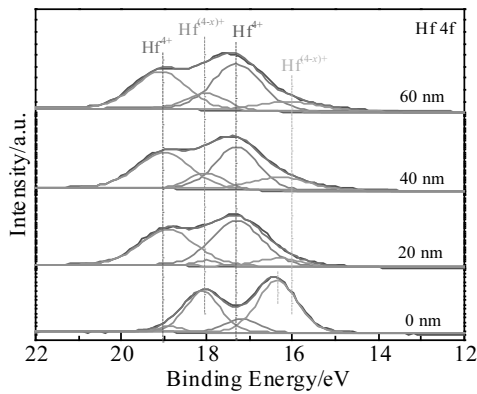


图 11 Ar⁺刻蚀不同深度腐蚀层 Hf 4f 的 XPS 谱

Fig.11 Hf 4f XPS spectra of corroded layer of the different depth with Ar⁺ etching

有明显的 2 个峰，而刻蚀后未出现双峰，进行分峰拟合后发现有 H-O 键，分析是表面与空气接触造成的污染。

从图 11 可以明显看出，腐蚀层最表面的 Hf 大多以低价氧化态 (Hf^{(4-x)+}) 存在为主，而经刻蚀后不同深度，主要存在形式为 Hf⁴⁺。通常来讲，元素失去电子，结合能偏向高场，而得到电子，则结合能向低场偏移，因此在刻蚀后 Hf^{(4-x)+} 的结合能由 16.31 eV 偏向 16.35 eV。由于氧化膜的生长是一个连续的过程^[20]，分析认为腐蚀层生长优先产生 Hf 的低价氧化物，在持续腐蚀的过程中 Hf^{(4-x)+} 不断失去电子变成 Hf⁴⁺，而水中的氧得到电子与 Hf⁴⁺ 结合最终形成 HfO₂。

3 结 论

1) 热轧态的钎棒在 RD-TD 投影面出现了 4 种织构，表现为轴向复合织构。基面 {0002} 织构在各个阶段表现

出很强的遗传性，其余织构均发生了不同变化。

2) 高温退火形成的柱面 {10 $\bar{1}$ 0} 织构腐蚀速度要快于基面 {0002} 织构。钎棒的腐蚀层由 10~100 nm 的钎氧化物颗粒堆积形成。热轧态及 740 °C 退火态的试样腐蚀性能相对较好。

3) 腐蚀层优先形成 Hf^{(4-x)+} 低价态氧化物，在生长过程中 Hf^{(4-x)+} 不断失去电子变成 Hf⁴⁺，而水中的氧得到电子与 Hf⁴⁺ 结合最终形成 HfO₂。

参考文献 References

[1] Ni Dongyang(倪东洋), Liu Kun(刘 琨). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2020(1): 194

[2] Wen Yajie(温亚捷). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019

[3] Keller H W, Shallenberger J M, Hollein D A *et al.* *Nuclear Technology*[J], 1982, 59(3): 476

[4] Chisela F, Gawlik D. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*[J], 1987, 116(1): 87

[5] Karamian S A, Carroll J J, Adam J *et al.* *High Energy Density Physics*[J], 2006, 2(1-2): 48

[6] Wang Weiguo(王卫国), Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 1994, 15(2): 158

[7] Kim H G, Kim T S. *Journal of Nuclear Materials Barnett*[J], 2002, 306(1): 44

[8] Du Chenxi(杜晨曦), Peng Jianchao(彭剑超). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 887

[9] Choi Y, Shin E J. *Physica B*[J], 2006, 385-386: 529

[10] Hutchinson W B, Barnett M R. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(7): 737

[11] Schmid E, Boas W. *Plasticity of Crystals*[M]. London: Chapman and Hall, 1968

[12] Sun Qi(孙 奇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017

[13] Chen Chuanming(陈传明), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3213

[14] Cai Wenbo(蔡文博), Yao Xiunan(姚修楠). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(3): 29

[15] Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1920

[16] Rou J T, Zdeněk S. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 10: 1039

[17] Wang Yalei, Xiong Xiang. *Corrosion Science*[J], 2013, 66: 177

[18] Tan Ruiqin, Yasushi Azuma. *Surface And Interface Analysis*[J],

- 2006, 38: 784
- [19] Morant C, Galan L, Sanz J M. *Surface And Interface Analysis*[J], 1990,16: 304
- [20] Wang Zhen(王 桢), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1602

Effects of Annealing Temperature on Textures and Corrosion Resistance of Hafnium Bars

Cai Wenbo¹, Wu Yu^{1,2}, Yao Xiunan¹, Zhao Honglei^{1,2}, Chen Hao¹, Zhang Kaiyue¹, Zhu Bo³

(1. Xi'an Nobel Rare Metal Materials Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an Hantang Analysis and Testing Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

Abstract: The evolution of macro-texture of hafnium bars at different annealing temperatures was investigated by X-ray diffraction (XRD). The morphology and composition of corrosion products of hafnium bars at 360 °C/18.6 MPa for 28 d water was investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy spectrum analysis (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the valence state and migration of corrosion products was characterized. The results shows that four types of textures appear on the RD-TD plane of the hot-rolled hafnium bars, appearing as axial complex textures. The texture of the basal { 0002 } shows a strong heredity in each stage, and the rest of the textures has changed differently. The corroded layer of the hafnium bars is formed by stacking oxide particles from 10 to 100 nanometers, and the corrosion rate of prismatic {10 $\bar{1}$ 0} annealed texture is faster than that of basal {0002} annealed texture. The corroded layer preferentially forms Hf^{(4-x)+} oxide, and then Hf^{(4-x)+} loses electrons and becomes Hf⁴⁺, forming HfO₂ with oxygen during the growth.

Key words: hafnium bars; textures; corrosion resistance; XPS

Corresponding author: Wu Yu, Senior Engineering, Xi'an Nobel Rare Metal Materials Co., Ltd, Xi'an 710065, P. R. China, E-mail: xinkai_wy@163.com