

Zr-Sn 合金管材腐蚀白斑形成机理分析

丁郁航, 李宇力, 高 权, 孙涛涛, 周 宣, 张 伟

(西安西部新锆科技股份有限公司, 陕西 西安 710299)

摘 要: 核用 Zr-Sn 合金管材在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀试验中, 出现异常白色斑状腐蚀产物, 样品的腐蚀增重曲线发生转折。对白斑区域和正常区域氧化膜的形貌、化学元素以及基体中第二相进行表征, 分析腐蚀白斑的形成机理。研究发现, 白斑区域氧化膜厚度明显大于正常区域, 且白斑区域氧化膜结构较为疏松, 存在大量的裂纹。白斑区域氧化膜内存在 F 元素残留, 该元素与氧化膜中的 Zr 离子反应生成白色氟化锆 (ZrF₄), 该腐蚀产物在氧化膜表面裂纹处聚集, 形成可见白斑, 导致样品腐蚀增重曲线出现明显拐点。Zr-Sn 合金管材表面出现 F 元素的原因是酸洗后清洗不彻底, 导致氢氟酸中的氟离子残留在管材表面。

关键词: Zr-Sn 合金; 酸洗; 腐蚀试验; 白斑

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)04-038-05

Analysis of Formation Mechanism of White Corrosion Spots on Zr-Sn Alloy Tube

Ding Yuhang, Li Yuli, Gao Quan, Sun Taotao, Zhou Xuan, Zhang Wei

(Xi'an Western Energy Material Technology Co., Ltd., Xi'an 710299, China)

Abstract: The nuclear-grade Zr-Sn alloy tube developed abnormal white patchy corrosion products during the 400 °C/10.3 MPa superheated steam corrosion test, resulting in a deviation in the mass gain curve. The morphologies and chemical elements of the oxide film, along with the second phase in the substrate, were characterized to analyze the formation mechanism of the corrosion white spots. The study shows that the oxide film in the white spot area is significantly thicker than in the normal regions, with a more porous structure and abundant cracks. Residual F element is detected within the oxide film in the white spot area, where it reacted with zirconium ions to form white zirconium fluoride (ZrF₄). These corrosion products accumulate at the cracks on the oxide film surface, forming visible white spots, and resulting in a pronounced inflection point in the sample's mass gain curve. The reason for the appearance of F element on the surface of Zr-Sn alloy tube is incomplete cleaning after pickling, which results in the fluoride ions in hydrofluoric acid remaining on the surface of the tube.

Keywords: Zr-Sn alloy; pickling; corrosion testing; white spot

锆合金是一种重要的结构材料, 通常被用作水冷核反应堆中燃料元件的包壳^[1-3]。锆合金在高温高压水或过热蒸汽环境中工作时, 与水发生反应, 在工件表面会形成氧化膜^[4]。氧化膜的异常生长或破损将在一定程度上影响锆合金包壳材料的耐腐蚀性能, 导致锆合金包壳发生破碎, 严重影响核反应堆的安全性。在开展核用 Zr-Sn 合金国产化材料长周期腐蚀试验时, 腐蚀样品表面出现白色斑状腐蚀产物, 随着腐蚀试验

的进一步开展, 白色斑状腐蚀产物面积增加, 腐蚀增重出现拐点, 形成腐蚀转折且转折后腐蚀加速。

造成锆合金腐蚀转折的因素较多, 如基体组织异常造成氧化膜局部破损、氧化膜内缺陷等^[5-6]。岳惠芳等人^[7]研究了 Fe、Cr、Si 元素含量对 Zr-Sn 合金耐腐蚀性能的影响, 发现当 Fe+Cr 含量为 0.28% 及 0.32% (质量分数, 下同) 时, 在高压水蒸气中腐蚀 126 d 的样品表面出现了明显的白色腐蚀斑, 当 Fe+Cr 含量提高到 0.37% 后, 样品表面形成了黑色、光亮的致密氧化膜。目前, 白色腐蚀斑的形成机理尚不明确。为此, 本研究利用金相显微镜对腐蚀样品白斑区域及正

收稿日期: 2025-05-07

通信作者: 李宇力 (1987—), 男, 高级工程师。

常区域基体组织进行分析, 利用扫描电子显微镜以及 X 射线光电子能谱仪对白斑区域及正常区域氧化膜进行分析, 探究白色斑状腐蚀产物的形成原因, 以期为 Zr-Sn 合金包壳材料的制造及试验方法的改进提供依据。

1 实验

实验材料为 $\phi 10 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 的 Zr-Sn 合金管材, 其主要化学成分范围如表 1 所示。从 Zr-Sn 合金管材上切割 4 支长度为 30 mm 的平行样品, 编号为 T01~T04。样品用 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 混合酸液 (体积比

为 10 : 45 : 45) 酸洗 10~15 s, 随后用流动的自来水冲洗 30 s。在静态高压釜内开展 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀试验, 当进行至第 126 d 时, T02 和 T04 样品表面出现不均匀的白色斑状腐蚀产物, 腐蚀增重出现突变。图 1 为 Zr-Sn 合金管材 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀试验结果。

表 1 Zr-Sn 合金管材主要化学成分范围 (w/%)

Table 1 Primary chemical element range of Zr-Sn alloy tube				
Zr	Sn	C	Si	Fe+Cr
Bal.	1.2-1.65	<0.027	<0.12	0.28-0.37

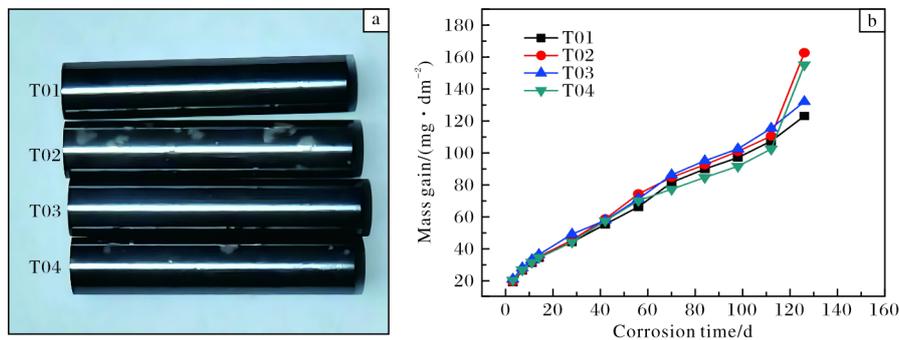


图 1 Zr-Sn 合金管材过热蒸汽腐蚀试验结果

Fig.1 Corrosion test results of Zr-Sn alloy tube in superheated steam: (a) photos of specimens; (b) corrosion mass gain curves

用 400#~2000# 砂纸逐级对 T02、T04 腐蚀样品 (以下简称腐蚀样品) 的横截面进行磨抛。磨抛后样品分为两组, 一组用 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀剂 (体积比为 5 : 30 : 15 : 50) 刻蚀 5~10 s, 采用 OLYMPUS GX71 金相显微镜进行显微组织观察。另一组用 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀剂 (体积比为 10 : 45 : 45) 刻蚀 10~15 s, 采用 JSM-7500F 场发射扫描电镜 (HR-SEM) 观察腐蚀样品白斑区域与正常区域氧化膜表面及断口形貌以及基体中第二相形貌, 并选取适当倍率的照片进行第二相尺寸及分布统计; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析腐蚀样品氧化膜白斑区域与正常区域的成分, 获得化学元素的全谱图和精细谱图, 并利用

Avatange 软件进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 基体金相组织分析

图 2 为腐蚀样品氧化膜的金相照片。从图 2 可知, 腐蚀样品氧化膜正常区域与白斑区域基体组织均为完全再结晶, 且晶粒细小。经评级, 正常区域与白斑区域基体的晶粒度均为 12.5 级, 无明显差异, 说明基体组织不是形成腐蚀白斑的原因。

2.2 第二相分析

对 Zr-Sn 合金进行热加工, 可使固溶在基体中的 Fe、Cr 等合金元素以细小弥散分布的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 第二

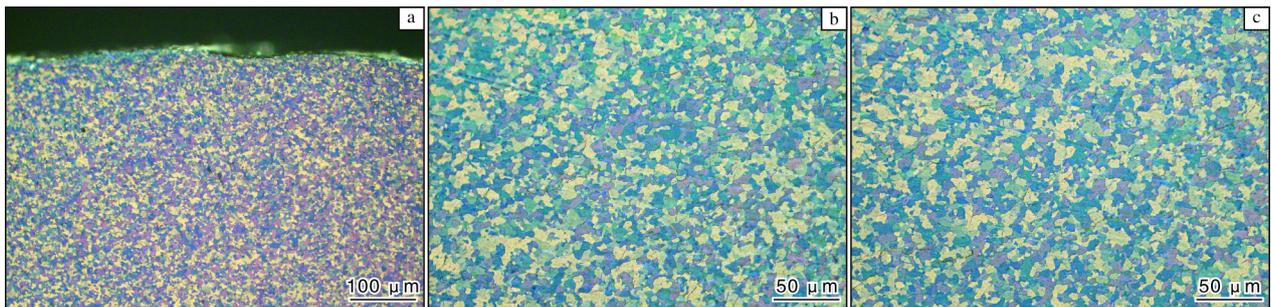


图 2 腐蚀样品基体的金相照片

Fig.2 Metallographic photographs of substrate in corroded specimen: (a) overall view; (b) white spot region; (c) normal region

相粒子析出, 从而获得更好的耐腐蚀性能。Pêcheur 等人^[8-9]研究表明, Zr-Sn 合金在 400 °C/10.3 MPa 蒸汽中腐蚀存在第二相尺寸效应, 即 $Zr(Fe,Cr)_2$ 粒子尺寸小于 350 nm 时, Zr-Sn 合金具有较好的耐腐蚀性能。为此, 采用 HR-SEM 观察白斑区域与正常区域基体的第二相分布情况, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 白斑区域与正常区域基体处的第二相分布均较为均匀。经统计, 白斑区域的第二相粒子平均直径约为 112 nm, 正常区域的第二相粒子平均直径约为 133 nm。可以看出, 白斑区域第二相粒子的平均直径与正常区域差异较小, 因此腐蚀白斑的产生与第二相关系不大。

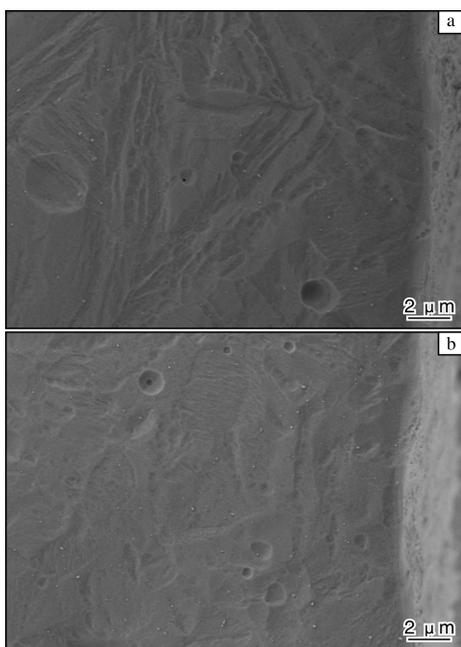


图 3 腐蚀样品基体中的第二相形貌

Fig.3 Morphologies of the second phase in the substrate of corroded specimen: (a) white spot region; (b) normal region

2.3 氧化膜组织分析

腐蚀样品经混合酸液刻蚀后, 基体材料被选择性腐蚀, 暴露出氧化膜。为清晰观察氧化膜形貌, 采取康普顿背散射 (CBS) 成像技术观测白斑区域及正常区域氧化膜断面形貌, 结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出, 白斑区域的氧化膜呈中间厚两边薄的特征, 如“凸透镜”般生长在基体表面, 而正常区域的氧化膜均匀附着在基体表面。从图 4b、4d 可知, 白斑区域氧化膜结构较为疏松, 存在大量的裂纹; 正常区域氧化膜结构较为致密, 裂纹数量较少, 部分区域可以观察到致密的柱状组织。白斑区域氧化膜中心位置厚度约为 26 μm, 正常区域氧化膜厚度约为 5 μm。白斑区域氧化膜的厚度超过正常区域的 5 倍, 使得附着在基体上的氧化膜质量大幅增加, 造成了腐蚀增重的突变。

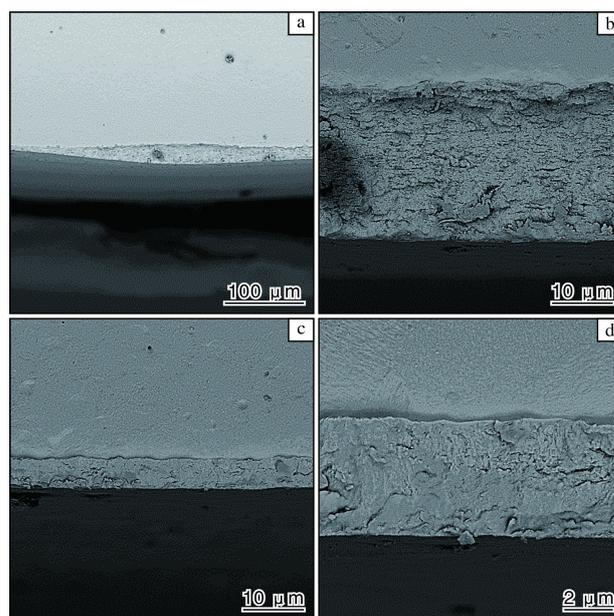


图 4 腐蚀样品氧化膜断面形貌

Fig.4 Fracture morphologies of oxide film on corroded specimen: (a, b) white spot region; (c, d) normal region

采用二次电子 (ETD) 成像技术观察腐蚀样品白斑区域及正常区域氧化膜的表面形貌, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 白斑区域氧化膜表面存在大量的孔隙和裂纹, 结合图 4b 中白斑区域疏松的氧化膜形貌可知, Zr-Sn 合金管材样品在 400 °C/10.3 MPa 水蒸气中受到腐蚀时, 氧化膜在 O/M (膜/金属) 界面不断生长, 其内部在压应力的作用下产生由空位形成的不

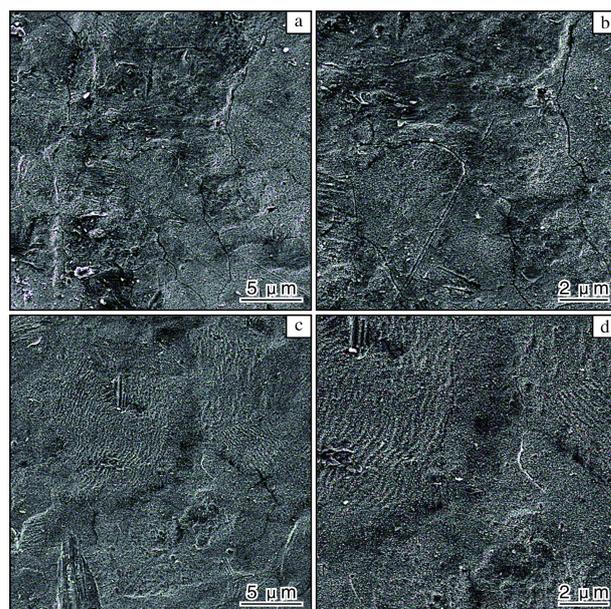


图 5 腐蚀样品氧化膜表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of oxide film on corroded specimen: (a, b) white spot region; (c, d) normal region

同形式的缺陷,随着腐蚀时间的不断增加,一方面这些缺陷被晶界吸收形成孔洞簇,扩展为裂纹^[4];另一方面合金元素被氧化形成的化合物以杂质形式夹杂在空位或孔隙中,破坏了氧化膜的稳态结构,使其在生长过程中呈现层峦状断裂特征,并延伸至氧化膜表面,加速了腐蚀产物在孔隙和裂纹等区域的生长,形成厚且疏松的氧化膜,最终导致腐蚀过程出现转折,氧化膜变厚。

2.4 氧化膜化学元素分析

为了探究氧化膜中化学元素对白斑的影响,分别对白斑区域和正常区域的氧化膜进行 XPS 分析,通过结合能为 284.8 eV 的 C-C 峰进行荷电校准,校准后的氧化膜在未刻蚀时各元素的全谱图如图 6 所示。通过对白斑区域和正常区域 XPS 全谱进行标定,发现二者在未进行蚀刻时表面主要存在 Zr、O、C 的特征峰,同时也存在 Fe、Cr、Sn、Si 等元素的特征峰。此外,还出现了杂质元素 F 的特征峰。

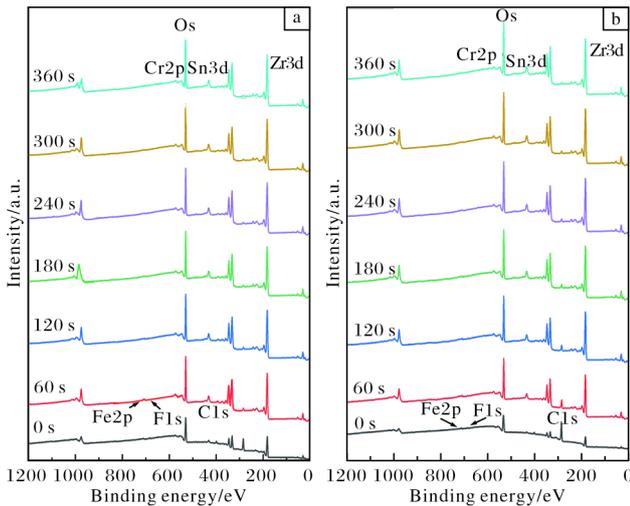


图 6 腐蚀样品氧化膜的 XPS 全谱图

Fig.6 XPS spectrums of oxide film on corroded specimen: (a) white spot region; (b) normal region

F、Zr 元素的精细谱图分别如图 7、图 8 所示。通过对 F、Zr 元素的精细谱图分析可知,白斑区域和正常区域 F 元素的结合能分别为 684.25 eV 和 683.65 eV,与标准图谱上 ZrF₄ 化合物的结合能 (685.10 eV) 最为接近;白斑区域初始刻蚀时 F 元素峰值明显高于正常区域。随着刻蚀时间的增加,白斑区域 Zr 元素峰向左移动,正常区域 Zr 元素结合能较为稳定,说明白斑区域氧化膜中 ZrO₂ 及 ZrO 不断与杂质氟离子发生反应,形成 ZrF₄ 存在于氧化膜中,部分 Zr²⁺ 转变为 Zr⁴⁺。

分析认为,Zr-Sn 合金管材在酸洗等外表面处理工序或腐蚀样品在试验前酸洗处理后,未将管材或样

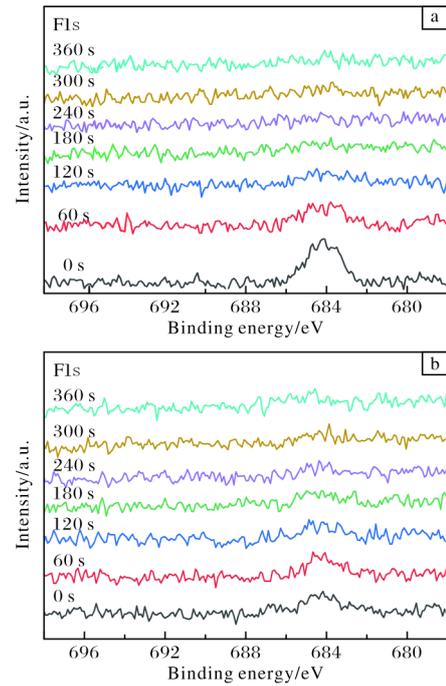


图 7 腐蚀样品氧化膜中 F 元素 XPS 精细谱图

Fig.7 Fine spectrums of F element in oxide film on corroded specimen: (a) white spot region; (b) normal region

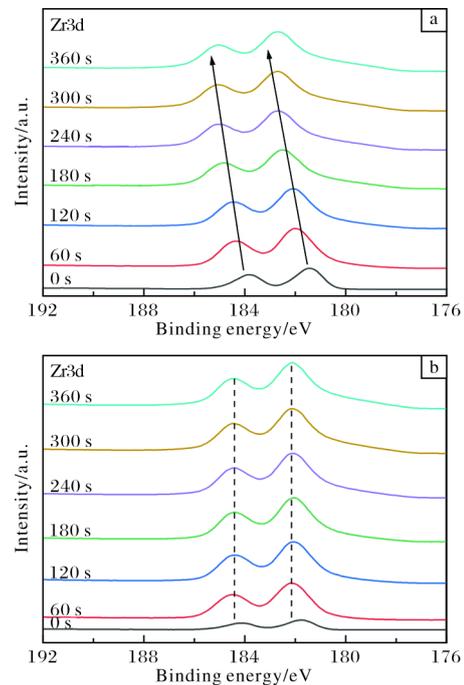


图 8 腐蚀样品氧化膜中 Zr 元素 XPS 精细谱图

Fig.8 Fine spectrums of Zr element in oxide film on corroded specimen: (a) white spot region; (b) normal region

品表面的酸液清洗干净,导致氢氟酸中的氟离子残留在管材表面。随着样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀,阳极发生 $Zr - 2e^- \rightarrow Zr^{2+}$,与阴极反应生成的氧

离子生成 ZrO/ZrO_2 附着于 O/M 界面, 形成致密的氧化膜, 样品表面残留的氟离子在氧化膜的晶界中游离; 随着腐蚀时间的增加, 氧化膜不断生长引起膜内的压应力增加, 产生的空位被晶界吸收, 逐渐演变成孔隙和裂纹; 氟离子通过裂纹在氧化膜内扩散, 并与锆离子形成白色氟化锆 (ZrF_4), Zr^{2+} 转变为 Zr^{4+} , 增加了电化学电位差, 进一步加速了氧化膜中合金元素的氧化反应^[10]; ZrF_4 不断在氧化膜表面裂纹处聚集, 形成白色疏松的腐蚀产物, 导致样品表面呈现白斑形貌, 腐蚀增重曲线发生转折。

基于以上分析, 在对 Zr-Sn 合金管材进行腐蚀试验前, 应严格控制样品酸洗后的处理工序, 控制样品

从酸液到清洗液的转移时间, 增加样品漂洗工序并延长清洗时间, 以减少管材表面的氟离子残留。为验证这一结果, 在原取样管材上截取 4 支 $\phi 10\text{ mm}\times 0.6\text{ mm}$ 平行样品, 编号为 R01~R04。样品经酸洗后, 控制样品从酸液到去离子水的转移时间在 5 s 以内, 同时去离子水中漂洗 30 s, 再经流动的自来水冲洗 30 s, 减少酸液在样品表面的残留。在静态高压釜内开展 $400\text{ }^\circ\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽腐蚀试验, 经过 300 d 腐蚀试验后, 样品表面呈黑色的氧化膜, 未产生白色腐蚀产物, 腐蚀增重曲线未发生转折, 如图 9 所示。通过优化酸洗后处理工序, 减少了管材表面的氟离子残留, 避免了腐蚀白斑的形成。

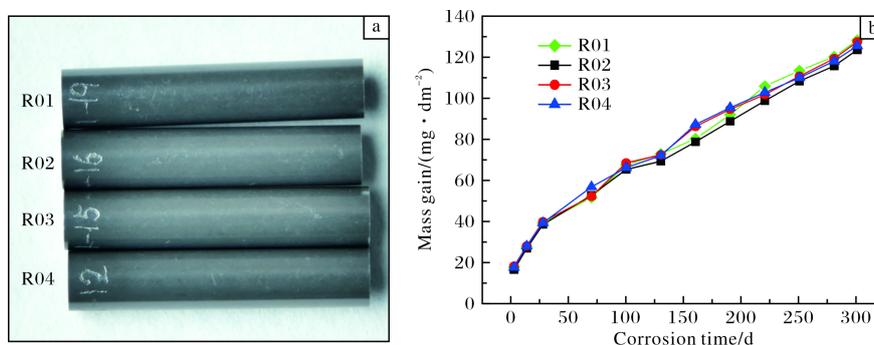


图9 酸洗工艺改进后 Zr-Sn 合金管材过热蒸汽腐蚀试验结果

Fig.9 Corrosion test results of Zr-Sn alloy tube in superheated steam after optimized pickling process: (a) photo of specimens; (b) corrosion mass gain curves

3 结 论

(1) Zr-Sn 合金管材腐蚀样品表面的白色斑状物质为 ZrF_4 , 是管材在酸洗等表面处理工序或腐蚀样品在试验前酸洗处理后, 样品表面残留的氟离子与氧化膜中的锆离子反应, 附着于氧化膜表面而形成的。

(2) 在进行 Zr-Sn 合金管材腐蚀试验前, 应严格控制样品酸洗后的处理工序, 控制样品从酸液到清洗液的转移时间, 增加样品漂洗工序并延长清洗时间, 减少管材表面的氟离子残留, 可有效避免腐蚀白斑的形成。

参考文献 References

- [1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 5-17.
- [2] 潘英, 高原, 王伟, 等. 润滑效果对热挤压核级 Zr-4 合金显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(10): 3495-3506.
- [3] 张海芹, 王旭峰, 刘海明, 等. 基于 DOE 的锆合金包壳管冷轧质量分析及改善[J]. 钛工业进展, 2023, 40(2): 35-39.
- [4] 周邦新, 李强, 姚美意, 等. 锆-4 合金在高压釜中腐蚀时氧化膜显微组织的演化[J]. 核动力工程, 2005, 26(4): 364-371.
- [5] 廖京京, 邱绍宇, 张君松, 等. 锆合金氧化膜中的横纵向开裂及腐蚀转折机理研究[J]. 核动力工程, 2020, 41(S1): 164-168.
- [6] 周邦新, 李强, 姚美意, 等. Zr-4 合金氧化膜的显微组织研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 589-594+610.
- [7] 岳慧芳, 庞华, 高博, 等. Fe+Cr 及 Si 含量对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 核动力工程, 2024, 45(3): 146-153.
- [8] Pêcheur D, Lefebvre F, Motta A T, et al. Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer[J]. Journal of Nuclear Materials, 1992, 189(3): 318-332.
- [9] 王德鹏, 李毅丰, 梁雪, 等. 压水堆燃料包壳锆合金中第二相的腐蚀行为研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(2): 753-762.
- [10] 徐诗彤, 姚美意, 白勇, 等. Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 不同氧含量过热蒸汽中的腐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(5): 1746-1758.