DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2026.6152

Zr–Sn 合金在硝酸环境中电化学腐蚀行为研究

程绍杨[1,2],魏统宇[1],严宝辉[1]

(1. 西安西部新锆科技股份有限公司,陕西 西安 710016;2. 中核(天津)机械有限公司,天津 300399)

摘　要:针对核乏燃料后处理高温浓硝酸极端腐蚀环境对结构材料的严苛需求,本文以 Zr-*x*Sn(*x*=0%、0.5%、1.0%,质量分数)合金为研究对象,系统研究 Sn 含量对合金微观组织及在硝酸介质中电化学腐蚀行为的影响规律。采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)表征微观组织,利用动电位极化、电化学阻抗谱测试电化学腐蚀性能,并观察腐蚀后表面形貌。结果表明,Sn 元素可显著细化合金晶粒,优化第二相尺寸与分布,提升组织均匀性;随 Sn 含量增加,合金自腐蚀电位正移、钝化区间拓宽,腐蚀电流密度降低、膜层电阻增大,耐蚀性能明显改善。当 Sn 含量为 0.5%时,合金综合耐蚀性能最优,自腐蚀电流密度低至 2.586 6×10^{-6} A/cm^2,膜层电阻达 12 749 Ω/cm^2,钝化膜完整致密、无点蚀与裂纹。可以认为 Sn 元素添加通过细化组织、稳定钝化膜、提高电荷转移阻力等方式,可显著抑制硝酸对锆基体的腐蚀。

关键词:Zr-Sn 合金;电化学腐蚀;微观组织;钝化膜;核乏燃料后处理

中图分类号:TG172.8　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2026)10-1203-08

Electrochemical Corrosion Behavior of Zr–Sn Alloy in a Nitric Acid Environment

CHENG Shaoyang[1,2], WEI Tongyu[1], YAN Baohui[1]

(1. Xi'an West New Zirconium Technology Co., Ltd., Xi'an 710016, China; 2. Zhonghe (Tianjin) Machinery Co., Ltd., Tianjin 300399, China)

Abstract: In view of the stringent requirements for structural materials in extremely corrosive environments with high-temperature concentrated nitric acid in the reprocessing of spent nuclear fuel, Zr-*x*Sn alloys (*x*=0, 0.5, and 1.0, wt.%) were selected as the research material in this work. The effects of the Sn content on the microstructure and electrochemical corrosion performance of the alloys in a nitric acid solution were systematically investigated. Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the microstructural features of the samples. Electrochemical measurements, including potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were carried out to evaluate the corrosion resistance, and the surface morphologies of the corroded samples were further observed. The experimental results reveal that the addition of tin effectively refines the alloy grains, modulates the size and distribution of secondary phase particles, and homogenizes the overall microstructure. With increasing Sn content, the self-corrosion potential of the alloy shifts positively, the passivation interval increases, the corrosion current density decreases, the film resistance increases, and the corrosion resistance clearly improves. When the Sn content is 0.5 wt.%, the comprehensive corrosion resistance of the alloy is the best. The self-corrosion current density is as low as 2.586 6×10^{-6} A/cm^2, and the film resistance reaches 12 749 Ω/cm^2. The passive film is complete and compact, without pitting or cracks. The addition of Sn can significantly inhibit the corrosion of the zirconium matrix by nitric acid by refining the structure, stabilizing the passive film and improving the charge transfer resistance.

Key words: Zr-Sn alloy; electrochemical corrosion; microstructure; passivation film; nuclear spent fuel reprocessing

核能是清洁、高效、低碳的基荷能源,是我国实现“双碳”目标与能源结构转型的重要支撑。核燃料闭式循环涵盖暂存冷却、剪切、溶解、分离纯化、回收再制造与最终处置等环节,回收有价组分制成燃料元件返回堆芯复用,显著提升铀资源利用率与核能经济性[1-2]。其中溶解与分离工段设备长期服役于沸腾浓硝酸、含 Cr^{6+} 强氧化性介质与强辐射场共存的极端环境,均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀及应力腐蚀

收稿日期:2026-08-16

作者简介:程绍杨,1979 年生,硕士,高级工程师.主要从事核燃料循环与材料研究.Email:18622741788@163.com

引用格式:程绍杨,魏统宇,严宝辉.Zr-Sn 合金在硝酸环境中电化学腐蚀行为研究[J].铸造技术,2026,47(10):1203-1210.

CHENG S Y, WEI T Y, YAN B H. Electrochemical corrosion behavior of Zr-Sn alloy in a nitric acid environment[J]. Foundry Technology, 2026, 47(10): 1203-1210.

中国知网　https://www.cnki.net

开裂(stress corrosion cracking, SCC)等失效形式直接威胁装置服役安全。目前后处理设备常用不锈钢、钛合金与工业锆合金，锆合金因中子吸收截面小、耐蚀性优良、力学性能匹配度高而成为优选材料[3-4]，但传统工业锆合金在高温浓硝酸强氧化环境下，仍存在钝化膜易破损、应力腐蚀敏感性高、长期稳定性不足等短板，难以满足新一代大型后处理厂严苛工况[5-7]。因此，开发耐硝酸腐蚀性能更优、稳定性更高的新型锆基合金已成为核燃料循环领域的关键课题。

锡是锆合金中最经典、应用最广泛的合金元素之一，可通过固溶强化、晶粒细化、调控第二相尺寸与分布等多种方式，显著改善锆合金的微观组织与综合服役性能，基于该优势开发的 Zr-Sn 系合金(如 Zircaloy-2、Zircaloy-4、Zirlo 合金等)已在水冷堆工况中实现长期工程应用。李强等[8]指出，Sn 元素完全固溶于锆基体，不会形成含锡第二相，但在 Zr-Sn-Fe 三元合金中，Sn 能够提高 Fe 在 α-Zr 中的固溶度，同时 Sn 可抑制 β 相快冷时板条晶长大及 Fe 元素迁移，使 Zr_3Fe 第二相得到细化、分布更加均匀。Huang 等[9]借助原子探针断层扫描技术，在优化后的 ZIRLO 合金中观测到合金元素在第二相粒子中的原子级分布特征，直接证实了 Sn 在第二相中的富集行为及其对相结构稳定性的提升作用，而这种原子尺度的元素偏聚与第二相析出行为，也是合金实现晶界钉扎、优化微观组织的重要前提。Lin 等[10]进一步研究发现，蠕变作用会诱导合金元素发生重分布，Sn 等溶质原子在晶界处的偏聚可产生显著的溶质拖曳效应，与第二相粒子的物理钉扎作用形成协同效果，有效延缓再结晶晶粒的长大，进一步稳定合金组织。与此同时，Sn 的析出与分布行为与锆合金高温氧化性能密切相关，直接影响氧化膜的成型质量与防护效果。Liu 等[11]在 1 200 ℃蒸汽氧化 Zirlo 合金的研究中发现，Sn 相关第二相粒子在氧化前的均匀分布可发挥“自增韧”作用，有效缓解氧化膜内部的应力集中，促进致密氧化层的形成。Jiang 等[12]通过 1 050 ℃等温蒸汽氧化实验证实，Zr-Sn-Nb 合金的氧化动力学行为与微观组织演变高度耦合，Sn 优化形成的均匀基体组织，可助力合金生成连续性、保护性更强的氧化膜。Hu 等[13]对 CZ1 锆合金氧化膜形成机制的研究也进一步佐证，合金元素的均匀分布是构筑高质量钝化膜的核心关键，而 Sn 可通过促进第二相均匀形核，优化氧化膜形核基底，间接提升钝化膜整体质量。现有研究已明确 Sn 在常规水环境、高温蒸汽工况下对锆合金组织调控与性能提升的积极作用，但针对高温浓硝酸这一兼具强酸性、强氧化性的特殊极端体系，Zr-Sn 合金的腐蚀行为规律、微观组织演变特征、钝化膜形成与失效机制，以及 Sn 最优含量配比等关键科学问题仍缺乏系统性研究。

基于上述背景，本文以核乏燃料后处理真实服役环境为目标工况，研究不同 Sn 含量的 Zr-xSn 合金在硝酸环境中的腐蚀行为规律，阐明耐蚀机理，为新型核级耐硝酸腐蚀锆合金的开发与工程应用提供实验依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料制备

采用工业级海绵锆为基体材料，锡箔为合金添加原料，设计 3 组 Zr-xSn 合金：1# (Zr-0%Sn，质量分数，下同)、2# (Zr-0.5%Sn)、3# (Zr-1.0%Sn)，实测成分与名义设计值接近，其中实测成分见表 1。

表 1 实验合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of the experimental alloy (mass fraction/%)

Alloy number	Sn	Hf	Ti	O	Zr
1#	0	2.21	0.11	0.08	Bal.
2#	0.56	2.25	0.11	0.08	Bal.
3#	1.02	2.20	0.10	0.08	Bal.

实验合金经过真空自耗电弧熔炼为铸锭，依次进行锻造(950 ℃)、热轧(600 ℃)、冷轧、真空退火(550 ℃+保温 120 min)等工序，最终制备成厚度 1.4 mm 的试验板材，且所有合金保持相同的加工工艺。

1.2 微观组织表征

试样加工后尺寸为 10 mm×10 mm×1.4 mm，经 400#~2000# SiC 水砂纸逐级打磨、金刚石抛光后，将试样浸入质量比为 $HF:HNO_3:H_2SO_4:H_2O=5:35:30:30$ 的试剂中腐蚀 20 s，用于显微组织表征；通过 OLYMPUS 光学显微镜(OM)与 TESCAN-Clara 型扫描电子显微镜(SEM)观察晶粒形态、晶界特征及第二相分布，分析 Sn 含量对微观组织的调控规律。

1.3 电化学腐蚀测试

采用科斯特 CS310M 电化学工作站开展测试，实验选用传统三电极体系：工作电极为 Zr-Sn 合金试样，参比电极为饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)，辅助电极为碳棒，电化学腐蚀装置示意图如图 1 所示。腐蚀环境选择不含辐照裂变物质，但接近后处理腐蚀工况的 6 mol/L 亚沸腾态(95 ℃)硝酸溶液。测试流程为：①先开路电位(open circuit potential, OCP)测试，稳定时间≥30 min，电位波动≤

中国知网 https://www.cnki.net



图 1　电化学腐蚀装置示意图

Fig.1　Schematic diagram of the electrochemical corrosion device

5 mV/10 min；② 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试，测试频率为 10^{-1}~10^{5} Hz，交流幅值为 10 mV；③ 动电位极化曲线测试，相对于参比电极扫描电压从 -0.5~3.0 V 变化，扫描速率 0.2 mV/s。测试结束后，采用塔菲尔外推法及 Zview 软件对数据进行等效电路拟合，获取自腐蚀电流密度、容抗弧半径及膜层电阻等参数。

1.4　腐蚀形貌观察

电化学测试完成后，将试样用去离子水冲洗、无水乙醇脱水干燥，使用捷克 TESCAN-Clara 型电子扫描显微镜(SEM)观察合金表面腐蚀形貌，分析点蚀、裂纹、膜层破损等局部腐蚀特征，评价不同成分合金的耐局部腐蚀能力。

2　实验结果与分析

2.1　Sn 含量对微观组织的影响

图 2 为不同 Sn 含量 Zr-Sn 合金的 OM 金相图和 SEM 像。如图 2a 和 a_1 所示，未添加 Sn 元素的 1# 合金，基体晶粒粗大，晶界清晰平直，第二相粒子数量少、尺寸偏大，组织均匀性较差，局部存在明显偏析。图 2b、b_1 和 c、c_1 所示，添加 Sn 元素后，合金晶粒发生显著细化，晶界数量大幅增加，晶粒度级别明显提升，晶粒分布更均匀，组织偏析得到有效抑制。其中 2# 合金的晶粒尺寸更小，第二相尺寸更加均匀。这是由于 Sn 原子在 Zr 基体中以固溶和析出两种形式存在，可在凝固与热加工过程中阻碍晶界迁移，并且 Sn 可以促进 Zr 基体金属间化合物均匀形核，而细小弥散的第二相粒子分布于晶界处，可以钉扎晶界，实现晶粒细化[14-15]。均匀细小的第二相粒子不仅有利于提高组织热稳定性，还为后续基体表面钝化膜的均匀形核和稳定生长提供了良好的组织基础。

2.2　极化曲线结果分析

图 3 为不同 Sn 含量试验合金在亚沸腾态(95 ℃) 6 mol/L 硝酸环境中的动电位极化曲线。可以看出，不同 Sn 含量的试验合金在阴极极化区无明显区别，在阳极极化区均呈现明显的“活化–钝化”特性；低电流密度区间，合金处于活化溶解状态。当电流密度升高至 10^{-4} A/cm^2 附近，曲线出现明显的钝化转变，合金表面生成一层保护性的钝化膜，腐蚀电流增长得到明显抑制。在阳极极化区，随着 Sn 元素的引入，合金自腐蚀电位正向偏移，钝化区间拓宽，说明 Sn 元素可以促进合金表面生成稳定的钝化膜，阻碍腐蚀介质向基体内部渗透，提高合金材料的耐硝酸腐蚀性能。进一步观察不同 Sn 含量合金的钝化区间发现，1# 和 3# 合金电流密度缓慢增大，始终处于阳极活化区，并没有出现明显的点蚀电位，说明其耐腐蚀性相对较差。相反 2# 合金自腐蚀电位正移且最高，同时出现了明显的钝化区间，再钝化能力增强，耐腐蚀性优异。进一步表明，适量的 Sn 添加可以降低电流密度，改善合金材料的耐硝酸腐蚀；而过量 Sn 添加，则使合金钝化行为发生改变，过钝化击穿电位有所提升，由此可知 Sn 含量对合金电化学腐蚀行为有显著的调控作用。

自腐蚀电位及自腐蚀电流密度是评价材料耐腐蚀性能的核心电化学参数。自腐蚀电位 E_{corr} 反映材料发生腐蚀的热力学倾向，电位越正，材料越耐腐蚀；自腐蚀电流密度 i_{corr} 表征材料腐蚀的动力学速率，其值越小，腐蚀速率越低，材料越耐腐蚀[16-17]。利用塔菲尔外推法对动电位极化曲线拟合，获取不同Sn 含量试验合金在亚沸腾 6 mol/L 硝酸介质中的电化学参数(表 2)。由表 2 可知，3 组合金的自腐蚀电位差异较小，其中 2# 合金的 E_{corr} 达到 0.781 58 V，高于 1# 和 3# 试验合金，说明该成分合金在硝酸介质中具备更优的热力学稳定性；在动力学速率方面，2# 合金的 i_{corr} 值最小，为 2.586 6×10^{-6} A/cm^2，约为未添加 Sn 的 1# 合金(6.292 2×10^{-6} A/cm^2)的 40%；3# 合金自腐蚀电流密度为 3.751 4×10^{-6} A/cm^2，同样低于 1# 合金。上述结果

中国知网　https://www.cnki.net

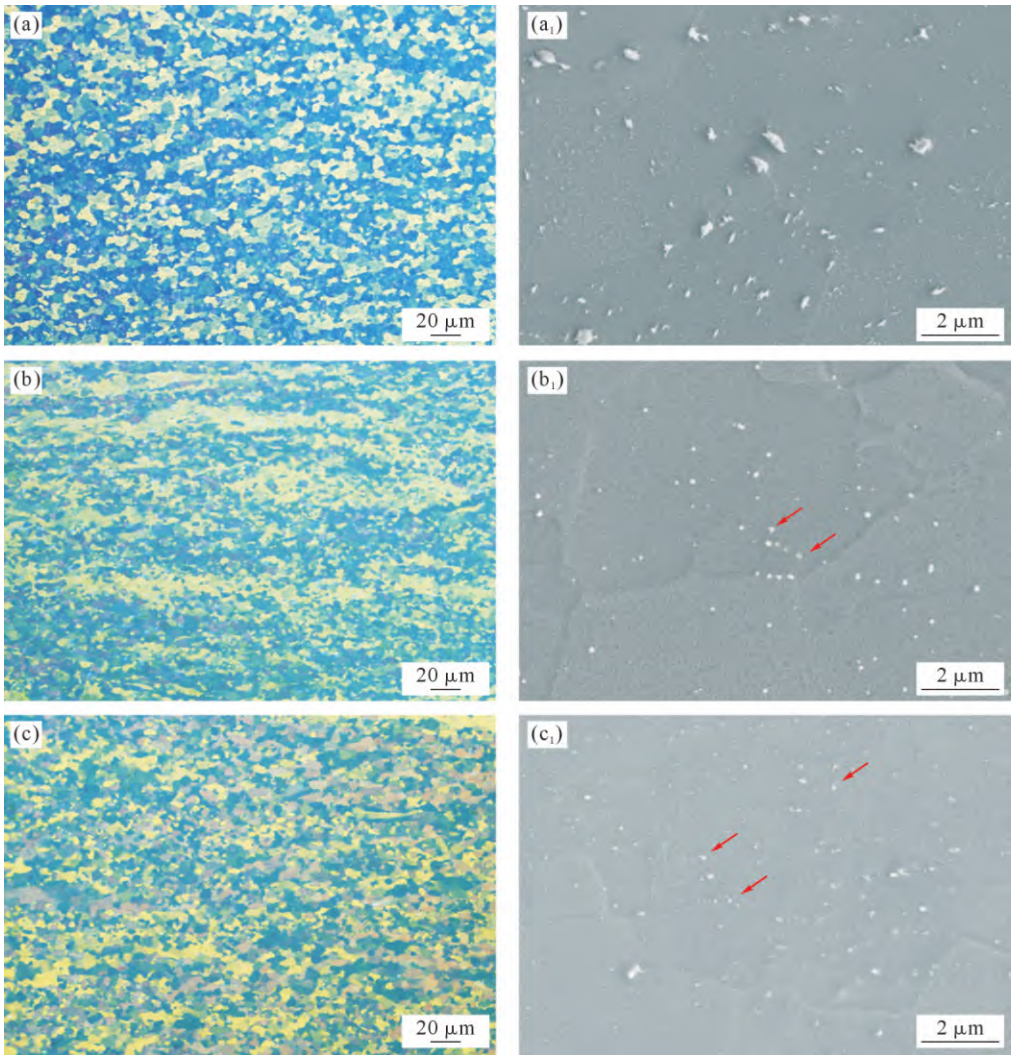


图 2 不同 Sn 含量合金板材的微观组织：(a, a$_1$) 1#; (b, b$_1$) 2#; (c, c$_1$) 3#

Fig.2 Microstructure of the alloy plates with different Sn contents: (a, a$_1$) 1#; (b, b$_1$) 2#; (c, c$_1$) 3#

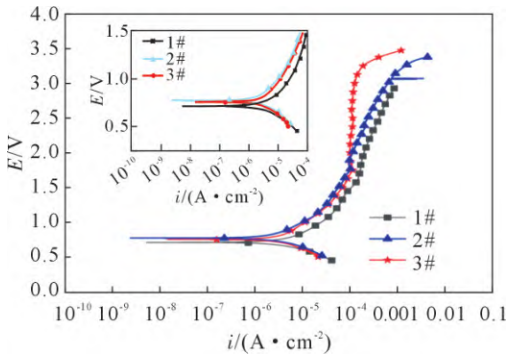


图 3 不同 Sn 含量试样合金的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of sample alloys with different Sn contents

表2 不同Sn含量试样合金的极化曲线数据

Tab.2 Polarization curve data of sample alloys with different Sn contents

Alloy number	1#	2#	3#
E_{corr}/V	0.708 83	0.781 58	0.762 23
i_{corr}/(A·cm^{-2})	6.292 2×10^{-6}	2.586 6×10^{-6}	3.751 4×10^{-6}

表明，适量 Sn 元素添加能够有效减降低合金的腐蚀速率，改善合金在硝酸介质中的耐腐蚀性能，而过量的 Sn 添加，对合金耐蚀性能的提升效果有所减弱。

2.3 电化学阻抗谱分析

采用电化学交流阻抗谱对不同 Sn 含量合金在硝酸腐蚀介质中的电化学行为进行表征，Nyquist、Bode-Z 及 Bode- 相位角测试结果如图 4 所示。图 4a 为试验合金的 Nyquist 容抗弧半径图，所有试验合金的 Nyquist 图谱均呈现单一容抗弧特征，容抗弧的半径大小与合金表面电荷转移电阻直接关联，容抗弧半径越大，电荷转移阻力越高，腐蚀反应动力学过程被抑制越显著，对应合金表面钝化膜结构更加致密稳定，耐蚀性能更优[16-17]。由图 4a 的 Nyquist 图可见，3 组试验合金的容抗弧半径存在明显差异，整体遵循 $R_{2\#}>R_{3\#}>R_{1\#}$ 的变化规律。未添加 Sn 的 1# 合金容抗弧半径最小；添加 Sn 元素后，2# 和 3# 合金容抗弧半径显著增大，其中 2# 合金容抗弧半径最大，说明 Sn 元素的添加能够改善锆合金钝化膜状态，提升基体耐硝酸腐蚀能力。

图 4b 为试验合金模值与频率的 Bode-Z 图，其

中国知网 https://www.cnki.net

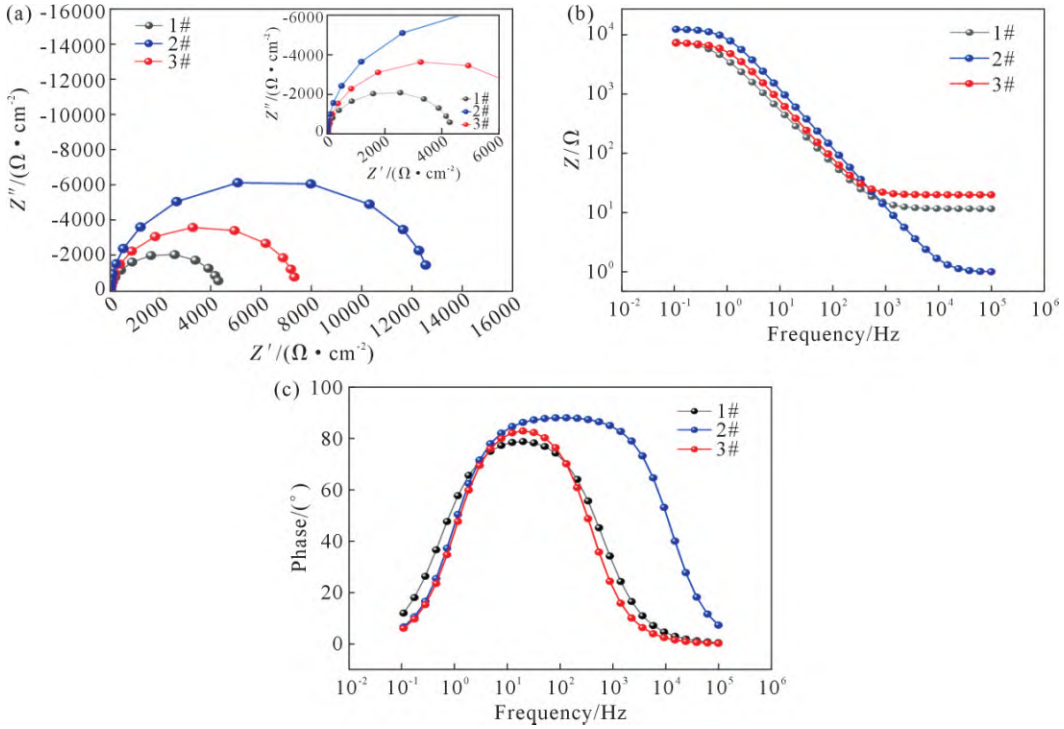


图 4　不同 Sn 含量试样合金的阻抗拟合图谱：(a) Nyquist 图；(b) Bode Z 图；(c) Bode 图

Fig.4　Nyquist diagrams of sample alloys with different Sn contents: (a) Nyquist diagram; (b) Bode Z diagram; (c) Bode diagram

低频区间(10^{-1}~10^{0} Hz)阻抗模值 Z 可作为评价钝化膜防护能力的关键指标，低频模值越高，钝化膜对腐蚀介质的阻隔效果越好[18]。在低频区域，2# 合金的阻抗模值显著高于其余两组试样，1# 与 3# 合金低频模值水平相近且低于 2# 合金，证明添加 0.5% Sn 的 2# 合金钝化膜防护性能最优。图 4c 为试验合金相位角与频率的 Bode 图，其中材料最大相位角越接近 90°、相位角峰宽越大，钝化膜的电容特性越理想，膜层均匀性与完整性越好[18]。所有合金相位角均表现为先升高后降低的变化趋势，最大相位角呈现出 $Phase_{2\#}$>$Phase_{3\#}$>$Phase_{1\#}$ 的规律；同时 2# 合金相位角峰宽最大，3# 合金次之，无 Sn 的 1# 合金相位角峰宽最窄，表明 Sn 的添加有利于合金表面形成更加完整均匀的钝化膜。

综合 Nyquist 容抗弧半径、Bode 图低频阻抗模值及相位角特征可知，Sn 元素的添加能有效提升锆合金在硝酸介质下的耐蚀性能，2# 合金表现出最优的耐蚀能力，该分析结果与 Nyquist 图谱所得结论相互印证。

为进一步定量解析合金表面钝化膜的电化学特征，采用图 5 所示的等效模拟电路图对阻抗谱试验数据进行拟合，获取合金的电化学参数如表 3 所示。等效电路模拟图中 R_s 代表溶液欧姆电阻；常相位元件(constant phase element, CPE)用于表征电极–溶液界面的非理想电容行为；R_p 代表钝化膜电阻，其数值直接反映合金表面氧化膜的致密程度与完整

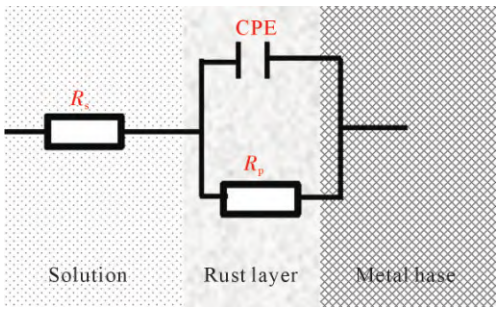


图 5　等效电路模拟图

Fig.5　Equivalent analog circuit diagram

表3 不同Sn含量合金的阻抗图谱等效电路拟合数据

Tab.3 Equivalent circuit fitting data of the impedance spectra of alloys with different Sn contents

Alloy number	1#	2#	3#
R_s/(Ω·cm^{-2})	1.119	0.9855	1.194
R_p/(Ω·cm^{-2})	4 391	12 749	7 403
CPE/(F·cm^{-2})	3.045 0×10^{-5}	1.363 6×10^{-5}	2.164 2×10^{-5}

度；R_p 越大，电荷转移阻力越高，腐蚀反应越难进行，材料耐蚀性能越优异[19]；R_s 数值差异较小，说明试验过程中电解体系的溶液环境基本一致。2# 合金的钝化膜电阻 R_p 达到 12 749 Ω/cm^2，约为未添加 Sn 的1# 合金(4 391 Ω/cm^2)的 3 倍，3# 合金 R_p 为7 403 Ω/cm^2，明显高于 1# 合金。同时常相位元件参数 CPE，随 Sn 元素添加整体呈下降趋势，说明钝化膜层电容降低，膜层阻隔腐蚀介质渗透能力增强。等效电路拟合的定量结果与上述电化学交流阻抗图谱分析及动电位极化测试结论吻合，证明了添加 Sn 元素可有效提

中国知网　https://www.cnki.net

升锆合金钝化膜的致密性与完整性，进而改善合金在硝酸介质中的耐蚀性能，其中 2# 合金(0.5%Sn)耐蚀性能最优。

2.4 腐蚀形貌分析

图 6 为电化学测试后不同 Sn 含量合金的表面腐蚀 SEM 像。不同 Sn 含量合金均未出现钝化膜大面积剥落破坏现象，但表面腐蚀损伤程度存在明显差异。图 6a 未添加 Sn 元素的 1# 合金表面粗糙，钝化膜整体较厚，且钝化膜局部发生严重破损；由局部高倍形貌(图 6a_1)可以观察到钝化膜表面分布大量菜花状腐蚀凸起与微裂纹，研究[20]表明这是表面局部不均匀腐蚀的结果，基体局部位置优先腐蚀，腐蚀产物不断堆积形成凸起结构，表明该试样耐腐蚀性能较差。添加 Sn 含量后，合金腐蚀形貌如图 6b 和 c 所示，试样表面仍可观察到原始打磨痕迹，氧化膜薄且连续，整体腐蚀损伤程度显著降低。其中 2# 合金表面最为平整光滑，未见点蚀坑、微裂纹及膜层剥落等腐蚀缺陷，腐蚀程度最轻。当 Sn 添加量提升至 1.0%(3# 合金)时，试样表面出现少量微小腐蚀孔洞与局部腐蚀凸起，发生一定程度的局部腐蚀，腐蚀损伤程度比 2# 合金有所加重。SEM 形貌观测结果与上述电化学测试分析结果一致，进一步证明 2# 合金表面钝化膜具备更高的完整性，耐硝酸腐蚀性能最优。分析认为适量 Sn 可细化晶粒、调控第二相并改善钝化膜结构，抑制腐蚀介质渗透与裂纹扩展；但过量 Sn 会引发第二相偏聚，产生微电偶腐蚀，使耐蚀性能下降。

2.5 腐蚀机理

图 7 为不同 Sn 含量 Zr-Sn 合金在 95 ℃、6mol/L HNO_3 介质中的钝化与腐蚀失效机理，对于未添加 Sn 的 Zr-0Sn 合金，基体晶粒粗大，第二相粒子尺寸大且分布不均。粗大第二相与 Zr 基体之间存在明显的点位差，诱发强烈的微电偶腐蚀效应[21]。钝化膜结构疏松，内部存在微裂纹与孔洞缺陷，腐蚀介质中的 NO_3^-、H^+ 能够快速穿透钝化膜直达基体界面，锆基体持续发生阳极溶解反应 $Zr-4e^-\rightarrow Zr^{4+}$，钝化膜保护屏障被不断破坏，合金表现出较高的腐蚀电流密度与较差的耐蚀性能。

当 Sn 添加量为 0.5%时，Sn 的晶界钉扎效应显著细化基体晶粒，晶界密度大幅提升，晶界作为优先形核位点，促进连续均匀钝化膜快速生成[22]；同时 Sn 诱导大量纳米尺度第二相粒子在基体内部弥散析出，细小弥散的第二相可以有效阻隔腐蚀离子向基体内部渗透，弱化局部微电偶腐蚀风险；另外部分 Sn 原子固溶进入钝化膜氧化晶格，对钝化膜进行化学改性，提升钝化膜稳定性。上述关于 Sn 固溶改性钝化膜的分析是基于微观组织、电化学测试与腐蚀形貌观测结果推导得到的定性机理假设，后续将结合 XPS 深度剖析、FIB-TEM 截面表征，解析钝化膜物相结构、Sn 元素价态及其在膜层中的赋存状态，进一步对该机制开展实验验证。在三者共同作用下，合金形成低缺陷、高阻抗的完整钝化膜，有效抑制锆基体的阳极溶解过程，因此 Zr-0.5Sn 合金具备最低的自腐蚀电流密度与最大的钝化膜阻抗，耐硝酸腐

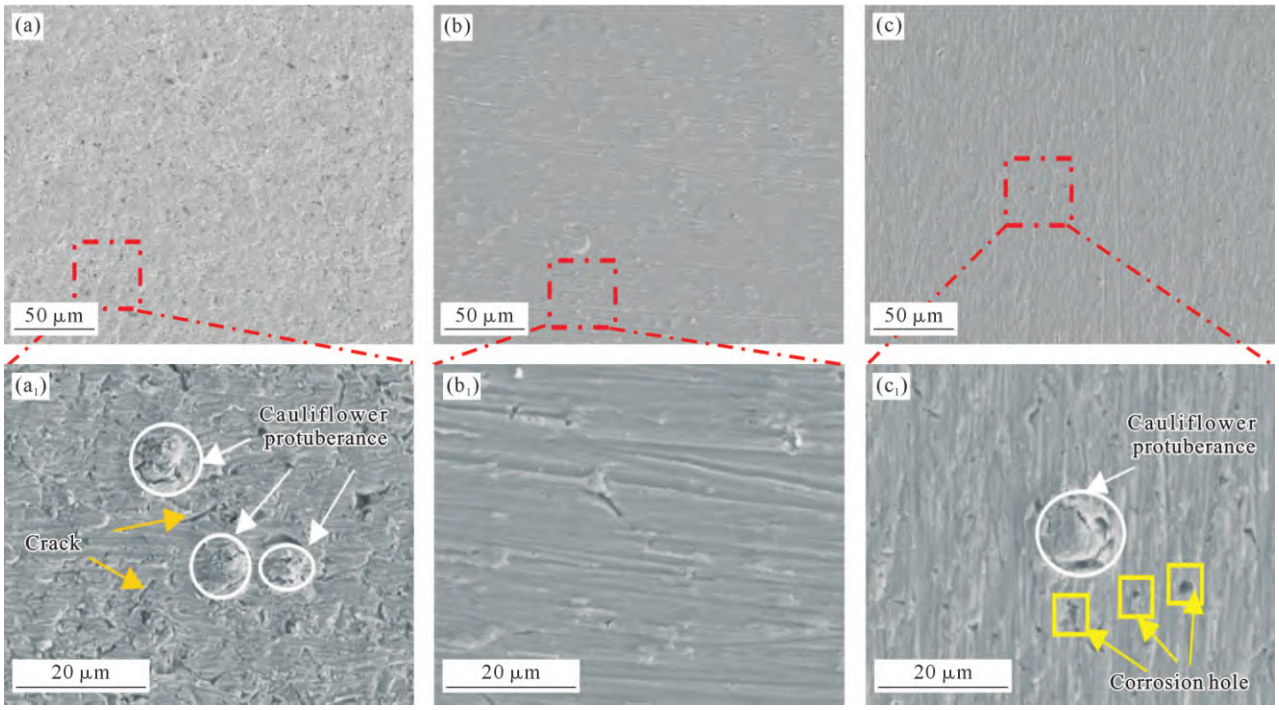


图 6 不同 Sn 含量合金电化学腐蚀后形貌：(a, a_1) 1#; (b, b_1) 2#; (c, c_1) 3#

Fig.6 Morphology of sample alloys with different Sn contents after electrochemical corrosion: (a, a_1) 1#; (b, b_1) 2#; (c, c_1) 3#

中国知网 https://www.cnki.net

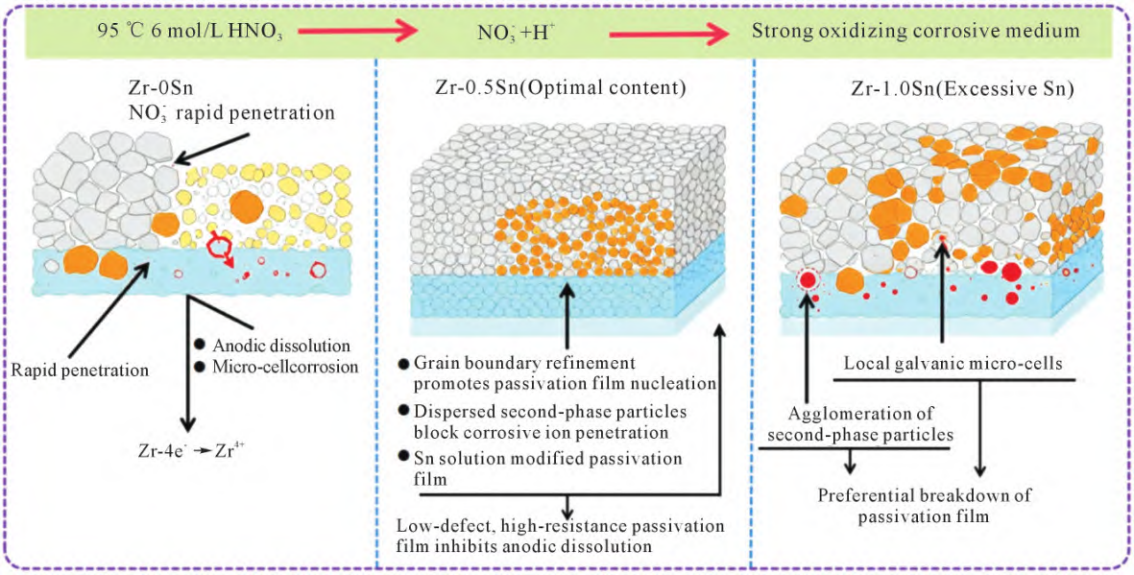


图 7　不同 Sn 含量 Zr-Sn 合金在硝酸(95 ℃、6 mol/L)介质中的钝化与腐蚀失效机理示意图

Fig.7　Passivation and corrosion failure mechanism of Zr-Sn alloys with different Sn contents in nitric acid (95 ℃, 6 mol/L)

蚀性能最优。

当 Sn 添加过量达到 1.0%，晶粒细化效果降低，过量 Sn 促使第二相粒子发生局部团聚。团聚的大尺寸第二相与周围锆基体形成局部微电偶对，团聚位置的钝化膜成为薄弱点位，优先发生钝化膜击穿，诱发局部点蚀缺陷[12]。即使基体仍具备一定钝化能力，但局部点蚀缺陷的产生，导致合金整体耐蚀性能相较于 Zr-0.5Sn 合金发生减弱。

综上，基于组织–电化学–形貌结果的定性机制分析，表明不同添加量的 Sn 对锆合金耐蚀性能的影响存在差异。适量 Sn 通过晶粒细化、弥散第二相阻隔、钝化膜固溶改性 3 个方面提高合金的耐硝酸腐蚀性能；当 Sn 添加量超过最优值时，第二相团聚诱发局部微电偶腐蚀，带来钝化膜局部失效，降低合金的耐硝酸腐蚀性能。

3　结论

(1)在 Zr-Sn 锆合金体系中，随着 Sn 含量提升，合金晶粒细化，第二相尺寸减小、弥散均匀分布，组织偏析有效抑制，均匀化的微观组织为钝化膜稳定生长提供良好基础。

(2)在硝酸介质中，添加 Sn 元素能够改善合金电化学钝化行为，使自腐蚀电位正移、钝化区间拓宽、腐蚀电流密度降低、钝化膜电阻显著增大；结合腐蚀后 SEM 形貌可见，0.5%Sn 合金钝化膜完整致密，无裂纹、点蚀等局部腐蚀缺陷，耐硝酸腐蚀性能最优。

(3)适量 Sn 通过晶界钉扎细化晶粒、弥散第二相弱化微电偶效应、固溶改性钝化膜三方面作用提升合金耐腐蚀性能；过量 Sn 添加后，第二相发生团聚，局部微电偶腐蚀加剧，钝化膜易出现局部击穿，合金耐蚀性能下降。

参考文献：

[1] 王猛，王彦，杨洁，陈海龙. 关于我国核燃料闭合循环战略的讨论简[J]. 科技资讯，2017, 15(15): 238-240.
WANG M, WANG Y, YANG J, CHEN H L. Brief discussion on China's nuclear fuel closed cycle strategy[J]. Science and Technology Information, 2017, 15(15): 238-240.

[2] 刘存兄，何辉，叶国安，刘栋锟，张秋月，李丽. 核燃料循环“一次通过”情景分析研究[J]. 中国核电，2020, 13(1): 91-97.
LIU C X, HE H, YE G A, LIU Y K, ZHANG Q Y, LI L. Scenario analysis of “one-pass” nuclear fuel cycle[J]. China Nuclear Power, 2020, 13(1): 91-97.

[3] 杨忠波，赵文金. 锆合金耐腐蚀性能及氧化特性概述[J]. 材料导报，2010, 24(17): 120-125.
YANG Z B, ZHAO W J. Overview of corrosion resistance and oxidation characteristics of zirconium alloys[J]. Materials Guide, 2010, 24(17): 120-125.

[4] 夏超群，宋来昂，李强. 新型高强韧锆合金的开发及耐腐蚀性能研究[A]. 2020 第七届海洋材料与腐蚀防护大会暨 2020 第一届钢筋混凝土耐久性与设施服役安全大会[C]. 无锡：中国腐蚀与防护学会，2020: 70-71.
XIA C Q, SONG L A, LI Q. Development and corrosion resistance of new zirconium alloys with high strength and toughness [A]. 2020 The 7th Conference on Marine Materials and Corrosion Protection and the 1st Conference on Durability of Reinforced Concrete and Safety of Facilities in Service in 2020[C]. Wuxi: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020: 70-71.

[5] 薛河，崔英浩，李岗博，王帅. 核电结构材料应力腐蚀开裂初始阶段裂尖驱动力的研究(英文)[J]. 稀有金属材料与工程，2018, 47(8): 2365-2370.
XUE H, CUI Y H, LI G B, WANG S. Study on the driving force of

中国知网　https://www.cnki.net

crack tip in the initial stage of stress corrosion cracking of nuclear power structural materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(8): 2365-2370.

[6] 谢宇飞,王彦斐,宋贵康,余启凡,卢小鹏,李金山,王显忠. 晶粒细化对 Zr 合金在氟化硝酸中腐蚀行为的影响(英文)[J].中南大学学报(英文版),2025(5): 1614-1629.
XIE Y F, WANG Y F, SONG G K, YU Q F, LU X P, LI J S, WANG X Z. Effect of grain refinement on corrosion behavior of Zr alloy in nitric fluoride[J]. Journal of Central South University (English Version), 2025(5): 1614-1629.

[7] 户子帅,陈树军,李博毅,李满坤,李建辉,刘丹. 锆合金腐蚀与防护研究进展[J]. 河北科技大学学报,2024, 45(1): 1-14.
HU Z S, CHEN S J, LI B Y, LI M K, LI J H, LIU D. Research progress on corrosion and protection of zirconium alloys[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2024, 45(1): 1-14.

[8] 李强,汪明敏,徐龙,梁雪,彭剑超,姚美意,周邦新. 含 Fe 或 Sn 的锆合金显微组织研究[J]. 稀有金属材料与工程,2017, 46(9): 2528-2530.
LI Q, WANG M M, XU L, LIANG X, PENG J C, YAO M Y, ZHOU B X. Study on microstructure of zirconium alloy containing Fe or Sn[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2528-2530.

[9] HUANG S Y, TEGG L, AMINORROAYA Y S, CHEN L, BURR P, QU J T, YANG L M, MCARROLL I, CAIRNEY J M. Atomic distribution of alloying elements and second phase particles (SPPs) identification in Optimised ZIRLO[J]. Acta Materialia, 2025, 297: 121365.

[10] LIN W T, LV Q Y, JIAO D, ZHANG L B, TAN J, SHA G, HU J. Creep-induced redistribution of alloying elements in CZ1 zirconium alloys[J]. Journal of Materials Science &Technology, 2024, 173, 31-44.

[11] LIU J K, XIE Y Q, HAO Z, CUI Z X, MENG R, ZHAO F, YANG J, LIU W, XIE S, HU P, BAI G, YUN D. Self-toughening mechanism of the ZrO_2 scale and the precipitation of Sn during the steam oxidation of ZIRLOTM at 1 200 ℃[J]. Acta Materialia, 2023, 256: 119114.

[12] JIANG R, TANG D W, YANG C, WANG Y L, ZHANG L, LEI M. Isothermal experiments on steam oxidation of Zr-Sn-Nb alloy at 1 050 ℃: Kinetics and process[J]. Materials, 2023, 16(10): 3823.

[13] HU J, LIN W T, LV Q Y, GAO C Y, TAN J. Oxide formation mechanism of a corrosion-resistant CZ1 zirconium alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 147, 6-15.

[14] 程尊鹏,炊鹏飞,李春梅,王晶,郭婉莹,景然,李江华. 锡含量对富 Zr 型 Ti-Zr-Nb 合金显微组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报,2024, 45(3): 130-139.
CHENG Z P, CHUI P F, LI C M, WANG J, GUO W Y, JING R, LI J H. Effect of tin content on the microstructure and properties of Zr-enriched Ti-Zr-Nb alloys[J]. Journal of Materials Heat Treatment, 2024, 45(3): 130-139.

[15] CUI Z X, LIU J K, LIU G D, TANG G G, LIU X C, MENG R Z, LOZANO-PEREZ S, YUN D, DENG H Q. Understanding the oxidation resistance of zirconium alloy at 1 000 ℃ based on the formation of a Zr-Sn intermetallic phase and co-precipitation of Sn and Nb[J]. Acta Materialia, 2024, 265: 119622.

[16] 詹宇鹏,孔令真,路伟,吕海武,徐光远,王奎升. 浓硫酸中 304 不锈钢焊接接头腐蚀行为的电化学研究[J]. 材料保护,2017, 50(12): 15-18.
ZHAN Y P, KONG L Z, LU W, LV H W, XU G Y, WANG K S. Electrochemical study on corrosion behaviour of 304 stainless steel welded joints in concentrated sulphuric acid[J]. Material Protection, 2017, 50(12): 15-18.

[17] 汪家梅,陆辉,段振刚,张乐福,孟凡江,徐雪莲. 模拟压水堆二回路水环境中温度对 690 合金电化学腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2016, 36(2): 113-120.
WANG J M, LU H, DUAN Z G, ZHANG L F, MENG F J, XU X L. Influence of temperature on electrochemical corrosion behavior of 690 alloy in simulated secondary water environment of PWR [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(2): 113-120.

[18] 王彦亮,陈旭,王际东,宋博,范东升,何川. 316L 不锈钢在不同 pH 值硼酸溶液中的电化学行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2017, 37(2): 162-167.
WANG Y L, CHEN X, WANG J D, SONG B, FAN D S, HE C. Study on the electrochemical behaviour of 316L stainless steel in boric acid solutions of different pH values[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(2): 162-167.

[19] 吴添贤,刘玲,曹瑀成,王思远,陈鼎. 轧制方向对 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺,2023, 12(16): 149-154.
WU T X, LIU L, CAO Y C, WANG S Y, CHEN D. Effect of rolling direction on corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloy[J]. Hot Working Technology, 2023, 12(16): 149-154.

[20] ZHAO F, LING Y H, HU Y H, WANG W P, BAI Y K, YANG Z B, ZHANG Z J. The role of secondary phase precipitates in zircaloy corrosion: From point defects to local percolation[J]. Corrosion Science, 2024, 229: 111856.

[21] 严宝辉,崔春娟,肖颖. 退火温度对锆合金耐腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金,2024, 52(6): 69-74.
YAN B H, CUI C J, XIAO Y. Effect of annealing temperature on the corrosion resistance of zirconium alloys[J]. Rare Metals and Hard Alloys, 2024, 52(6): 69-74.

[22] ALDEEN A W, CHEN Z W, DISHER I A, SAMIUDDIN M, YAN K. Second phase particles in Zr-Sn-Nb-Fe alloys: A review[J]. Physics of Metals and Metallography, 2023, 124(4): 362-379.

(责任编辑:李亚敏)

中国知网 https://www.cnki.net