

Ge含量对Zr-4合金在LiOH水溶液中耐腐蚀性能的影响

张金龙^{1,2}, 谢兴飞^{1,2}, 姚美意^{1,2}, 周邦新^{1,2}, 彭剑超^{1,2}, 李强^{1,2}

(1. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444;
2. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘要:采用堆外高压釜腐蚀试验研究添加0.1% Ge和0.5% Ge(质量分数)对Zr-4合金在360 °C、0.01 mol/L LiOH水溶液中耐腐蚀性能的影响,用TEM和EDS研究合金的显微组织和第二相成分。结果表明:与Zr-4合金相比,添加Ge后合金的耐腐蚀性能显著提高,但随着Ge添加量的增加,对耐腐蚀性能的提高作用减弱。当Ge含量为0.1%时,析出密排六方结构的Zr(Fe,Cr)₂和Zr(Fe,Cr,Ge)₂型第二相;当Ge含量达到0.5%时,还会析出Zr-Sn-Fe-Cr-Ge和尺寸较大的四方结构Zr₃Ge型第二相,添加Ge会使 α -Zr基体中固溶的Sn含量降低。固溶在 α -Zr中的Ge和尺寸较小的Zr(Fe,Cr)₂、Zr(Fe,Cr,Ge)₂型第二相可以提高Zr-4+xGe合金的耐腐蚀性能;析出Zr-Sn-Fe-Cr-Ge和尺寸较大的Zr₃Ge第二相后会对耐腐蚀性能产生不利的影响。

关键词:Zr-4合金; Ge; 耐腐蚀性能; 显微组织

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Effect of Ge addition on corrosion performance of Zr-4 alloy in lithiated solution

ZHANG Jin-long^{1,2}, XIE Xing-fei^{1,2}, YAO Mei-yi^{1,2}, ZHOU Bang-xin^{1,2}, PENG Jian-chao^{1,2}, LI Qiang^{1,2}

(1. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to investigate the effect of Ge addition on the corrosion resistance of zircaloy-4 (Zr-4) alloy, the corrosion performance of Zr-4+xGe ($x=0.1\%, 0.5\%$, mass fraction) was studied in lithiated solution with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C by out reactor autoclave testing. The microstructures of the alloys and the compositions of the second phase particles (SPPs) were investigated by TEM and EDS. The results show that compared with Zr-4 alloy, the corrosion resistances of Zr-4+xGe alloys containing 0.1% and 0.5% Ge are markedly improved, while the corrosion resistances decrease slightly with the increase of Ge addition. The addition of Ge decreases the solid solution content of Sn in the α -Zr matrix. When the Ge content is 0.1%, the second phase particles precipitate as Zr(Fe,Cr)₂ and Zr(Fe,Cr,Ge)₂ in Zr-4+xGe alloy. When the Ge content reaches 0.5%, a part of Ge precipitates as Zr-Sn-Fe-Cr-Ge or Zr₃Ge SPPs. The solid solution of Ge in the α -Zr matrix and small SPPs of Zr(Fe,Cr)₂ and Zr(Fe,Cr,Ge)₂ are beneficial to the corrosion resistance of Zr-4+xGe alloy, while the corrosion resistance decreases due to the precipitation of Zr-Sn-Fe-Cr-Ge and SPPs of Zr₃Ge with large size.

Key words: Zr-4 alloy; Ge; corrosion performance; microstructure

锆合金因其热中子吸收截面小,并且在高温高压水中具有良好的耐腐蚀性能和较高的强度,已被用作

核电站水冷动力堆核燃料元件的包壳材料和堆芯的其他结构材料。随着人们希望进一步提高核电的经济

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50971084, 51171102); 大型先进压水堆核电站重大专项资助项目(2011ZX06004-023)

收稿日期: 2012-09-13; 修订日期: 2012-11-18

通信作者: 张金龙,副研究员; 电话: 021-56331537; E-mail: jlzhang@shu.edu.cn

性, 需要提高核燃料的燃耗, 对燃料元件包壳用锆合金提出了更高要求^[1-2]。在现有锆合金基础上调整合金元素的不同配比或添加其他种类合金元素, 通过适当的热处理工艺可以获得耐腐蚀性能更加优良的锆合金, 同时也可提高合金的强度。

由于 Zr-4 合金已不能满足高燃耗的要求, 许多国家都进行了改善 Zr-4 合金耐腐蚀性能的研究^[3]。锆合金中添加的合金元素主要有 Sn、Nb、Fe 和 Cr 等。Sn 在锆合金中能起到固溶强化的作用, 同时能有效降低锆合金中 N 对合金耐腐蚀性能的有害影响。TAKEDA 等^[4]研究表明: Zr-xSn-0.19Fe-0.1Cr 合金的耐腐蚀性能随 Sn 含量的降低而提高, 将 Sn 含量降到 0.65% 后可进一步改善合金的耐腐蚀性能。Nb 的热中子吸收截面小, 可消除 C、Al 和 Ti 等杂质对锆合金耐腐蚀性能的危害。研究发现^[5], 锆合金的耐腐蚀性能与 Nb 在 α -Zr 中的固溶量有关。在锆合金中 Fe 和 Cr 也是重要的合金元素。有学者认为固溶在 α -Zr 基体中的 Fe 和 Cr 含量是影响耐腐蚀性能的主要因素^[6-7]; 也有学者认为合金中 $Zr(Fe,Cr)_2$ 等第二相粒子的尺寸、分布和体积分数才是影响耐腐蚀性能的主要因素^[8-9]。Fe 和 Cr 对锆合金耐腐蚀性能的影响与 Fe+Cr 含量和 Fe 与 Cr 的摩尔比以及水化学条件有关。GARZAROLLI 等^[10]发现在 Fe 和 Cr 含量适度的情况下, 提高 Fe 与 Cr 的比值, Zr-4 合金在 350 °C、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能提高。很多学者还研究了 Cu、Ni、V、Bi、Mo、Ta 和 S 等合金元素对锆合金耐腐蚀性能的影响^[11-13]。

刘建章^[14]认为, Ge 的原子半径与锆的原子半径相差悬殊, 不适合作为锆合金的添加元素, 近十多年来未见有添加 Ge 元素对锆合金耐腐蚀性能影响的文献报道。根据 Wagner 氧化膜生长理论和 Hauffe 原子价规律^[14-15]可知, 位于元素周期表第 IV A 族的 Ge 元素可以增加锆合金氧化膜中的电子浓度, 减少阴离子空位, 从而抑制氧离子扩散, 降低锆合金的腐蚀速率。但目前未见有关 Ge 对锆合金耐腐蚀性能影响的详细研究报告, 其机理也不清楚。为此, 本文作者旨在研究 Ge 对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响, 并初步探讨影响腐蚀行为的机理, 为研究新型锆合金提供理论依据。

1 实验

以 Zr-4 为母合金, 分别添加 0.1% 和 0.5%(质量分数, 下同)的 Ge 制备成 Zr-4+xGe 锆合金样品, 并以

Zr-4 重熔试样作为对照。具体制备工艺如下: 用 SW-II 型非自耗真空电弧炉将配好成分的原料熔炼成约 65 g 的合金锭, 熔炼在高纯 Ar 作为保护气体的条件下进行, 为保证合金成分的均匀性, 合金锭翻转熔炼共 6 次。将合金锭在 700 °C 预热后反复热压制成条块状坯料, 样品放入石英管真空热处理炉中在 β 相区均匀化处理(1 030 °C 保温 40 min), 700 °C 热轧至 1.4 mm, β 相水淬(在管式电炉中将封装在真空石英管中的样品加热到 1 030 °C 保温 40 min, 然后淬入水中并快速敲碎石英管), 再多道次冷轧至 0.7 mm, 最终退火处理采用 580 °C 保温 50 h 后空冷。将上述样品用 45%H₂O₂+45%HNO₃+10%HF(体积分数)混合酸洗和去离子水清洗后, 放入静态高压釜中进行 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀。

用 JEM-200CX 透射电镜观察腐蚀前合金的显微组织; 用带有 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2010F 场发射透射电镜观察分析合金中第二相的形貌和成分, 所有 EDS 分析采用无标样法; 通过选区电子衍射(SAD)确认第二相的晶体结构。TEM 样品制备过程如下: 将片状样品机械磨抛或化学酸洗减薄至约厚度 0.07 mm, 用专用模具冲出 d 3 mm 圆片, 去除毛边后用双喷电解抛光的方法制备 TEM 样品, 电解双喷仪为国产 MTP-1A, 所用电解液为 10%HClO₄+90%C₂H₅OH(体积分数), 电解抛光时的直流电压为 45 V, 温度低于 -30 °C, 用液氮直接注入电解液中降温。用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀后样品的氧化膜断口形貌。断口形貌观察用样品用混合酸溶去腐蚀样品的金属基体, 然后将氧化膜折断的方法制备^[16]。为了提高图像质量, 在进行氧化膜断口形貌观察前, 样品表面蒸镀了一层金属 Ir。

2 结果与分析

2.1 腐蚀质量增加

图 1 所示为 Zr-4+xGe 合金在 360 °C、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀质量增加随时间的变化曲线。从图 1 可以看出: Zr-4 重熔样品腐蚀 130 d 时的质量增加达到了 204 mg/dm², 而添加 0.1% Ge 和 0.5% Ge 的合金样品腐蚀 310 d 时的质量增加分别仅为 113 mg/dm² 和 125 mg/dm²。说明在 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中添加 Ge 的锆合金样品的腐蚀速率均比 Zr-4 重熔样品的明显变慢, 但添加 0.5%Ge 的样品比添加 0.1%Ge 的样品腐蚀速率略有增加。

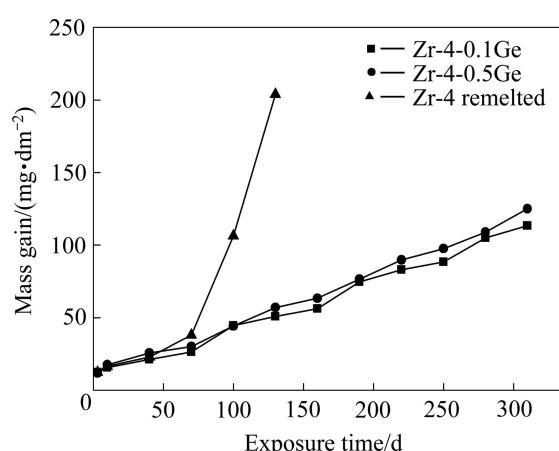
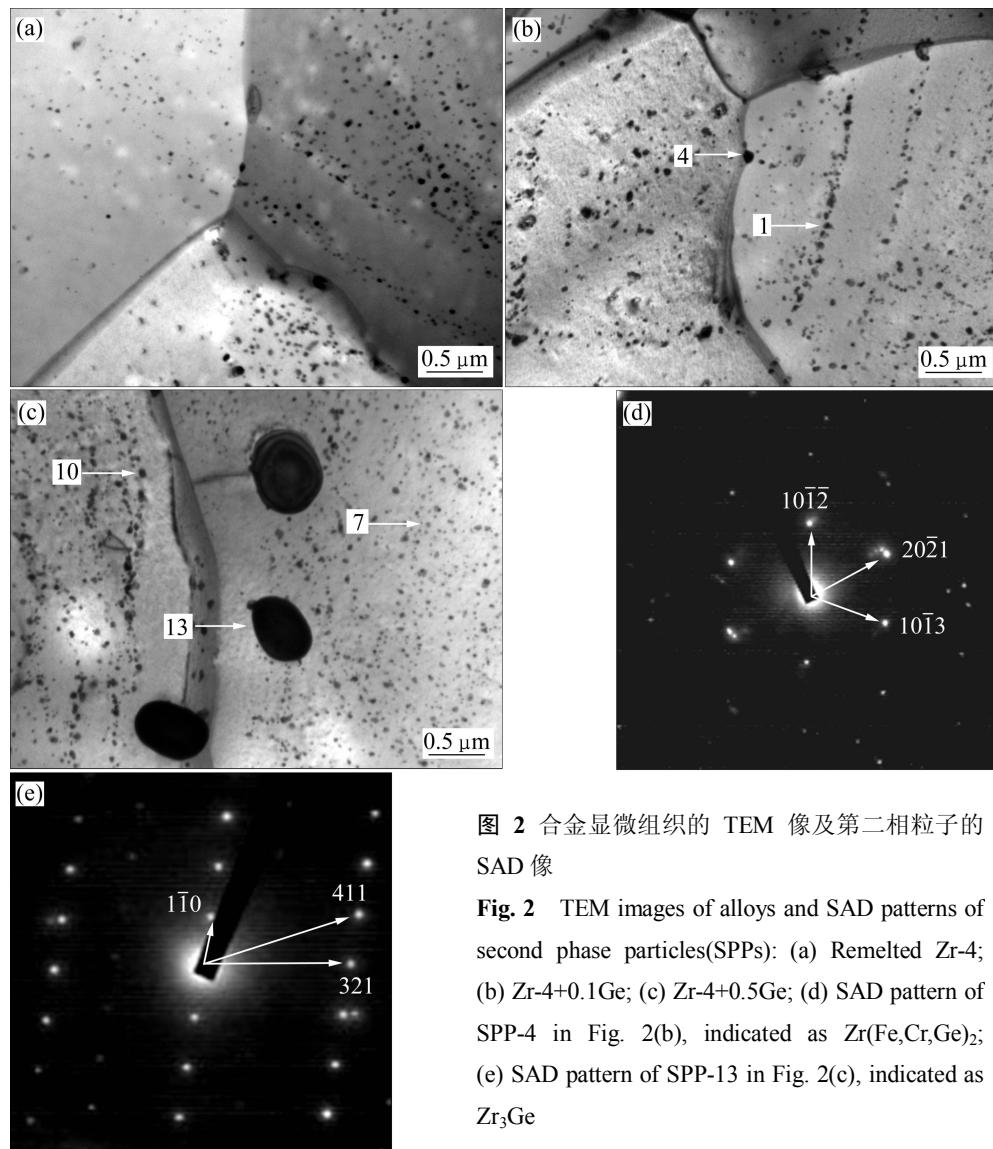


图 1 Zr-4+xGe 合金在 360 °C、0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀质量增加随时间的变化曲线

Fig. 1 Changing curves of corrosion mass gain of Zr-4+xGe alloys with exposure time in lithiated solution with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C



2.2 合金的显微组织

图 2 所示为腐蚀前 Zr-4+xGe 合金显微组织的 TEM 像。从图 2 可以看出：Zr-4 重熔样品中晶粒内有尺寸较小且数量较多的第二相(见图 2(a)), 为密排六方结构的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 型第二相^[17]; Zr-4+xGe 合金中均有不同程度的呈条带状分布的第二相, 这应该是 β 相水淬时残留的 β -Zr 在随后的冷轧和退火过程中发生分解的结果。Zr-4+xGe 合金中晶内和晶界均有较多的第二相; 结合第二相的 EDS 分析(见表 1)和 SAD 花样标定(见图 2(d))表明: Zr-4+xGe 合金中尺寸较小的第二相(粒径 50~100 nm)为密排六方结构的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$; 尺寸稍大些的第二相(100~200 nm)为密排六方结构的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ge})_2$ 。Zr-4+xGe 合金基体中均未检测到 Ge, 说明 Ge 在 α -Zr 基体中的固溶含量很小, 主要进入第二相中。Ge 元素进入 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 中形成 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ge})_2$ 第二相。Zr-4+0.5Ge 合金中的第二相除了 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$

图 2 合金显微组织的 TEM 像及第二相粒子的 SAD 像

Fig. 2 TEM images of alloys and SAD patterns of second phase particles(SPPs): (a) Remelted Zr-4; (b) Zr-4+0.1Ge; (c) Zr-4+0.5Ge; (d) SAD pattern of SPP-4 in Fig. 2(b), indicated as $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ge})_2$; (e) SAD pattern of SPP-13 in Fig. 2(c), indicated as Zr_3Ge

表 1 第二相的 EDS 能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results for SPPs

Alloy	SPPs No.	Mass fraction/%					Type of SPPs
		Zr	Fe	Cr	Sn	Ge	
Zr-4+0.1Ge	1	79.92	11.77	6.93	1.37	—	$\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ HCP
	2	66.87	21.24	11.90	—	—	
	3	60.21	25.16	14.63	—	—	$\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ge})_2$ HCP
	4	93.74	0.30	0.26	1.28	4.41	
	5	86.32	7.10	4.07	2.14	0.36	
	6	86.62	6.81	3.12	0.91	2.54	
Zr-4+0.5Ge	7	76.08	14.38	8.32	1.22	—	$\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ HCP
	8	61.55	26.42	12.03	—	—	
	9	80.15	13.23	6.62	—	—	
	10	82.60	3.99	0.32	11.94	1.16	Zr-Sn-Fe-Cr-Ge
	11	81.72	5.33	0.79	11.37	0.78	
	12	80.37	5.39	0.89	12.12	1.22	
	13	80.69	0.39	0.47	0.41	18.03	Zr_3Ge TET
	14	82.83	0.34	0.38	0.78	15.67	
	15	80.97	0.49	0.39	0.68	17.48	

外, 还有尺寸稍大的第二相(100~200 nm)Zr-Sn-Fe-Cr-Ge 和 Ge 含量较高且尺寸较大(400~600 nm)的 Zr-Ge 化合物相(见图 2(c))。这种 Zr-Ge 化合物中 Zr 与 Ge 的摩尔比略大于 3, 通过 SAD 花样标定并结合 Zr-Ge 二元相图确定这种化合物为四方结构的 Zr_3Ge 相(见图 2(e))。对 Zr-4+xGe 合金的能谱分析还表明(见表 1): Zr-4+xGe 合金的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 第二相和 Zr-4+0.1Ge 合金的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ge})_2$ 第二相中均不含 Sn(少量 Sn 是由于电子束斑大而包含了合金基体中的 Sn); 而 Zr-4+0.5Ge 合金的 Zr-Sn-Fe-Cr-Ge 第二相中的 Sn 含量高达 11.37%~12.12%, 说明 Ge 含量高时, Ge 会促使原来固溶在 α -Zr 基体中的 Sn 析出, 并进入 Zr-Sn-Fe-Cr-Ge 第二相中。

2.3 氧化膜的外表面形貌

图 3 所示为 Zr-4+0.1Ge 和 Zr-4+0.5Ge 合金腐蚀 250 d 的氧化膜外表面 SEM 像。由图 3 可见, Zr-4+0.1Ge 合金腐蚀 250 d 的氧化膜外表面晶粒间无明显微裂纹, 合金具有良好的耐腐蚀性能(见图 3(a))。Zr-4+0.5Ge 合金表面的局部区域虽然出现较小的微空隙(见图 3(b)), 但是整个氧化膜的外表面晶粒间无明显微裂纹, 合金仍然具有良好的耐腐蚀性能。

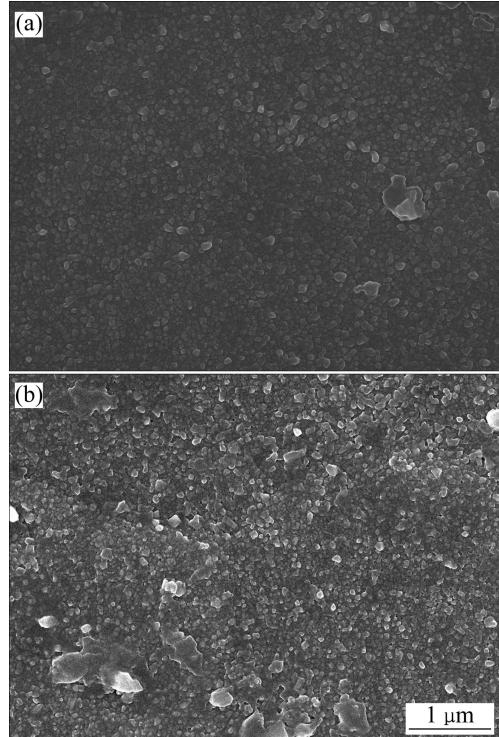


图 3 Zr-4+xGe 合金在 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 250 d 后氧化膜外表面的形貌

Fig. 3 Surface morphologies of oxide films on Zr-4+0.1Ge (a) and Zr-4+0.5Ge (b) alloys corroded in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C and 18.6 MPa for 250 d

2.4 氧化膜的断口形貌

图4所示为Zr-4+ x Ge合金在360 °C、18.6 MPa、0.01 mol LiOH水溶液中腐蚀后的氧化膜断口形貌。图4(a)所示为Zr-4样品腐蚀190 d的氧化膜断口形貌，氧化膜厚度为20 μm，氧化膜内部存在较多的平行于氧化膜/金属界面的裂纹，而且部分裂纹较宽。在靠近氧化膜内表面处几乎全为ZrO₂等轴晶，很难发现柱状晶，断口高低起伏明显，存在许多较大的微裂纹(见图4(a₁))。图4(b)所示为Zr-4+0.5Ge样品腐蚀250 d的氧化膜断口形貌，可以看到，氧化膜厚度为6.2 μm，与Zr-4样品比较(见图4(a)、4(a₁))，含Ge样品的氧化膜较薄，界面平整，在靠近氧化膜内表面处发现较多ZrO₂柱状晶(见图4(b₁))。因此，随着Ge添加Zr-4+ x Ge氧化膜厚度变薄、氧化膜中柱状晶向等轴晶演化延后。

3 讨论

锆合金在高温高压水或过热蒸汽中腐蚀是O²⁻或OH⁻通过氧化膜扩散到金属/氧化膜界面处与Zr反应形成ZrO₂膜或阴离子空位沿反方向扩散而得以不断进行的，所以氧化膜的性质和氧化膜的显微组织在腐

蚀过程中的演化与锆合金的腐蚀行为密切相关。Zr氧化成ZrO₂时P.B.比为1.56，体积发生膨胀，同时又受到金属基体的约束，因此氧化膜内部会形成很大的压应力，在这种条件下生成的ZrO₂中会形成空位和间隙原子等各种缺陷；在温度和压力作用下，这些缺陷发生扩散、湮没和凝聚，空位被晶界吸收后形成孔隙簇，孔隙簇进一步发展成为微裂纹，降低了氧化膜的保护作用^[18-20]。

均匀弥散分布的第二相氧化后与ZrO₂基体之间形成的界面可以作为空位的尾闾，延缓空位通过扩散在氧化锆晶界上凝聚形成孔隙的过程^[21]，因而纳米大小分布均匀的Zr(Fe,Cr)₂第二相可以延缓氧化膜显微组织的演化，有利于改善合金的耐腐蚀性能。虽然Zr-4和Zr-4+ x Ge合金中的第二相都呈现均匀弥散分布，但是，在LiOH水溶液中Zr-4+ x Ge合金的耐腐蚀性能比Zr-4合金的好得多。其原因可能如下：一方面，在LiOH水溶液中腐蚀时，由于Li⁺进入氧化膜中被吸附在孔隙壁上会降低ZrO₂的表面自由能。当Zr-4+ x Ge合金中Ge含量较低时，由于固溶在ZrO₂中少量的Ge可能会减小ZrO₂表面自由能降低的程度，从而提高合金的耐腐蚀性能。另一方面，当添加的Ge含量较低时，合金中的第二相为尺寸较小且较均匀分布的Zr(Fe,Cr)₂

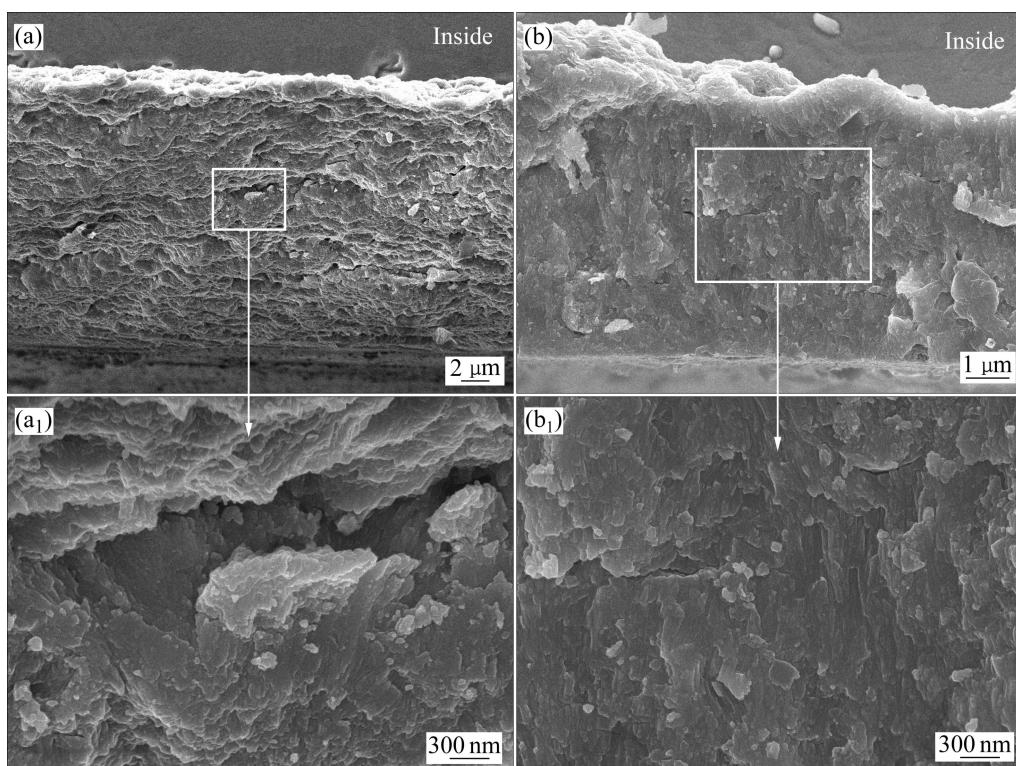


图4 Zr-4+ x Ge合金在360 °C、0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀后的氧化膜断口形貌

Fig. 4 Fracture surface morphologies of oxide films on remelted Zr-4 alloy (a, a₁) corroded for 190 d and Zr-4-0.5Ge alloy (b, b₁) corroded for 250 d in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C

和 $Zr(Fe,Cr,Ge)_2$ 型第二相, 根据公式^[22]:

$$P.B. = (Md_o)/(nd_{ox}A) \quad (1)$$

式中: M 为氧化物的相对分子质量; d_o 为金属密度; n 为氧化物分子中金属原子数目; d_{ox} 为氧化物密度; A 为金属的相对原子质量, 计算得到Ge的P.B.比为1.23。P.B.比是Pilling-Bedworth ratio, 即金属氧化物体积与金属体积之比。而Zr、Fe和Cr的P.B.比分别为1.56, 1.77和2.02^[22]。在尺寸较小的 $Zr(Fe,Cr,Ge)_2$ 型第二相中, Ge取代了Fe或Cr的点阵位置, 从而降低了 $Zr(Fe,Cr,Ge)_2$ 型第二相在氧化过程中体积膨胀的程度, 减小了局部附加应力。因此, 添加少量的Ge可提高Zr-4+ x Ge合金在LiOH水溶液中耐腐蚀性能。

当Ge含量增加到0.5%时, 合金中还会析出尺寸较大(400~600 nm)的四方结构 Zr_3Ge 型第二相, 当这种第二相进入氧化膜中发生氧化时, 在其周围易产生局部附加应力, 引起应力集中, 容易产生微裂纹等缺陷, 促进氧化膜显微组织结构的演化, 降低合金的耐腐蚀性能。另外, Ge的添加促进了原本固溶在 α -Zr基体中的一部分Sn以第二相析出, 由于第二相分布的局部性, 因此与固溶在 α -Zr基体中的Sn影响相比, 第二相中的Sn氧化后对腐蚀形成的氧化膜影响也具有局部性。Sn的P.B.比为1.32, 大于1^[22], 这也必然会在局部区域产生附加应力, 促进氧化膜中孔隙和微裂纹的形成, 从而加速腐蚀。因此, 在LiOH水溶液中, Zr-4+ x Ge合金耐腐蚀性能随Ge含量进一步增加而略微降低。

4 结论

1) 在Zr-4+ x Ge合金中, 当Ge含量为0.1%时, 会析出密排六方结构的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 和 $Zr(Fe,Cr,Ge)_2$ 型第二相; 当Ge含量达到0.5%时, 还会析出尺寸稍大的Zr-Sn-Fe-Cr-Ge和尺寸较大的四方结构 Zr_3Ge 型第二相。添加0.5%Ge会促使合金中原来固溶在 α -Zr中的Sn析出, 并进入Zr-Sn-Fe-Cr-Ge第二相中。

2) 与Zr-4合金相比, 添加0.1%~0.5%Ge能改善Zr-4+ x Ge合金在360 °C、0.01 mol/L LiOH水溶液中的耐腐蚀性能, 但Ge含量较高时, 因析出Zr-Sn-Fe-Cr-Ge和尺寸较大的 Zr_3Ge 型第二相, 又会对耐腐蚀性能产生不利的影响。

REFERENCES

[1] 周邦新, 李强, 姚美意, 夏爽, 刘文庆, 褚于良. 热处理

影响Zr-4合金耐疲劳腐蚀性能的机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1129~1134.

ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, XIA Shuang, LIU Wen-qing, ZHU Yu-liang. Effect mechanism of heat treatments on nodular corrosion resistance of Zircaloy-4[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1129~1134.

- [2] 李士炉, 姚美意, 张欣, 耿建桥, 彭剑超, 周邦新. 添加Cu对M5合金在500 °C过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(2): 163~168.
- [3] LI Shi-lu, YAO Mei-yi, ZHANG Xin, GENG Jian-qiao, PENG Jian-chao, ZHOU Bang-xin. Effect of adding Cu on the corrosion resistance of M5 alloy in superheated steam at 500 °C[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(2): 163~168.
- [4] SABOL G P, COMSTOCK R J, WEINER R A, LAROUERE E, STANUTZ R N. In-reactor corrosion performance of ZIRLO and Zircaloy-4[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 10th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1245, 1994: 724~744.
- [5] TAKEDA K, ANADA H. Mechanism of corrosion rate degradation due to tin[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 12th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1354, 2000: 592~608.
- [6] JEONG Y H, KIM H G, KIM D J, CHOI B K, KIM J H. Influence of Nb concentration in the α -matrix on the corrosion behavior of Zr- x Nb binary alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 323: 72~80.
- [7] 姚美意, 周邦新, 李强, 刘文庆, 虞伟均, 褚于良. 热处理对Zr-4合金在360 °C LiOH水溶液中腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(11): 1920~1923.
- [8] YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, LI Qiang, LIU Wen-qing, YU Wei-jun, ZHU Yu-liang. Effect of heat treatments on the corrosion resistance of Zircaloy-4 in LiOH aqueous solution at 360 °C[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(11): 1920~1923.
- [9] 沈月锋, 姚美意, 张欣, 李强, 周邦新, 赵文金. β -相淬火对Zr-4合金在LiOH水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 899~904.
- [10] SHEN Yue-feng, YAO Mei-yi, ZHANG Xin, LI Qiang, ZHOU Bang-in, ZHAO Wen-jin. Effect of β -quenching on the corrosion resistance of Zr-4 alloy in LiOH aqueous solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7): 899~904.
- [11] ANADA H, HERB B J, NOMOTO K, HAGI S, GRAHAM R A, KURODA T. Effect of annealing temperature on corrosion behavior and ZrO_2 microstructure of Zircaloy-4 cladding tube[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 11th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 74~93.
- [12] GARZAROLLI F, STEINBERG E, WEIDINGER H G. Microstructure and corrosion studies for optimized PWR and BWR Zircaloy cladding[C]// Zirconium in the Nuclear Industry:

- The 8th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1023, 1989: 202–212.
- [10] GARZAROLLI F, BROY Y, BUSCH R A. Comparison of the long-time corrosion behavior of certain Zr alloys in PWR, BWR, and laboratory[C]// Zirconium in the nuclear industry: The 11th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 850–864.
- [11] HONG H S, MOON J S, KIM S J, LEE K S. Investigation on the oxidation characteristics of copper-added modified Zircaloy-4 alloys in pressurized water at 360 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 297: 113–119.
- [12] ISOBE T, MATSUO Y. Development of highly corrosion resistant zirconium-based alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 9th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1132, 1991: 346–367.
- [13] 李佩志, 李中奎, 薛祥义, 刘建章. 合金元素对 Zr-Nb 合金耐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(6): 356–359.
LI Pei-zhi, LI Zhong-kui, XUE Xiang-yi, LIU Jian-zhang. Influence of alloying elements on the corrosion resistance of Zr-Nb alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(6): 356–359.
- [14] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 19–22.
LIU Jian-zhang. Structure nuclear materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19–22.
- [15] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 2 版. 北京: 原子能出版社, 2006: 260–264.
YANG Wen-dou. Reactor materials science[M]. 2nd ed. Beijing: Atomic Energy Press, 2006: 260–264.
- [16] YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, LI Qiang, LIU Wen-qing, GENG Xun, LU Yan-ping. A superior corrosion behavior of Zircaloy-4 in lithiated water at 360 °C/18.6 MPa by β -quenching[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 374: 197–203.
- [17] BROY Y, GARZAROLLI F, SEIBOLD A, VAN-SWAM L E. Influence of transition elements Fe, Cr and V on long-time corrosion in PWRs[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 12th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1354, 2000: 609–622.
- [18] ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, LIU Wen-qing, ZHU Yu-liang. Effect of water chemistry and composition on microstructural evolution of oxide on Zr alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: The 15th International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1505, 2008: 360–380.
- [19] 周邦新, 李 强, 姚美意, 刘文庆, 褚玉良. 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.
ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, LIU Wen-qing, ZHU Yu-liang. Microstructure evolution of oxide films formed on Zircaloy-4 during autoclave tests[J]. Nuclear Power Engineering, 2005, 26(4): 364–371.
- [20] 周邦新, 李 强, 刘文庆, 姚美意, 褚于良. 水化学及合金成分对锆合金氧化膜显微组织演化的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(7): 1009–1016.
ZHOU Bang-xin, LI Qiang, LIU Wen-qing, YAO Mei-yi, ZHU Yu-liang. The effects of water chemistry and composition on the microstructure evolution of oxide films on zirconium alloys during autoclave tests[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7): 1009–1016.
- [21] 周邦新, 李 强, 姚美意, 刘文庆, 褚于良. 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.
ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, LIU Wen-qing, ZHU Yu-liang. Microstructure of oxide films formed on Zircaloy-4[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(9): 589–594.
- [22] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 51–56.
LI Tie-fan. Metal high temperature oxidation and thermal corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51–56.

(编辑 龙怀中)