2015年3月 March 2015

文章编号:1004-0609(2015)-03-0675-07

Pd 添加对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中 耐腐蚀性能的影响



张金龙^{1,2},梁 楠^{1,2},赵寒沛^{1,2},荀少秋^{1,2},姚美意^{1,2},周邦新^{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:采用静态高压釜腐蚀实验研究添加微量 Pd 元素的 Zr-4 合金在(360 ,18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能,采用 TEM 和 SEM 研究合金和氧化膜的显微组织。结果表明:添加 0.05%~0.2% Pd(质量 分数)均可明显改善 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能,其中添加 0.1% Pd 时改善作用最显著,随着添加 Pd 含量的进一步增加,对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的改善作用减弱。在 Zr-4 合金中 Pd 元素以 Zr₂(Fe,Cr,Pd)、Zr₂(Pd,Fe) 形式的第二相析出,其中 Zr₂(Pd,Fe)第二相尺寸较大。固溶在 α -Zr 中的 Pd 和尺寸较小的 Zr₂(Fe,Cr,Pd)型第二相可 以提高 Zr-4 合金的耐腐蚀性能 析出尺寸较大的 Zr₂(Pd,Fe)第二相后会对 Zr-4 合金的耐腐蚀性能产生不利的影响。 关键词: 锆合金;Zr-4 合金;耐腐蚀性能;氧化膜 中图分类号:TG172.5 文献标志码:A

Effect of Pd addition on corrosion resistance of Zr-4 alloy in LiOH solution

ZHANG Jin-long^{1,2}, LIANG Nan^{1,2}, ZHAO Han-pei^{1,2}, GOU Shao-qiu^{1,2}, YAO Mei-yi^{1,2}, ZHOU Bang-xin^{1,2}

(1. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The corrosion resistance of Zr-4 alloy with Pd addition in 0.01 mol/L LiOH solution at 360 and 18.6 MPa was studied by autoclave test. The microstructures of the alloys and oxide layers were investigated by TEM and SEM. The results show that the corrosion resistance of Zr-4 alloy in LiOH solution is markedly improved with the addition of 0.05%–0.2% Pd. And the Zr-4 alloy with the addition of 0.1%Pd shows the best corrosion resistance. The role of improving the corrosion resistance of Zr-4 alloy weakens when the Pd content further increases. The alloying element of Pd is precipitated as the second phase particles (SPPs) of Zr₂(Fe,Cr,Pd) and Zr₂(Pd,Fe) in Zr-4 alloys. The SPPs of Zr₂(Pd,Fe) are comparably coarse. The solid solution of Pd in α -Zr matrix and the precipitates of fine SPPs of Zr₂(Pd,Fe) are beneficial to improve the corrosion resistance of Zr-4 alloy, while the coarse SPPs of Zr₂(Pd,Fe) are harmful to the corrosion resistance.

Key words: zirconium alloy; Zr-4 alloy; corrosion resistance; oxide film

Zr 具有优异的核性能,它的热中子吸收截面只有 0.18×10⁻²⁶ m²,与 UO₂的相容性好,经过合金化后, Zr 具有良好的力学性能和耐高温水腐蚀性能。因此, 在水冷核反应堆中锆合金被广泛用作燃料棒的包壳材 料和燃料组件中的结构材料^[1]。为了提高核电经济性, 需要进一步加深核燃料的燃耗,延长换料周期,因而, 对锆合金的耐水侧腐蚀性能提出了更高的要求^[2]。

由于 Zr-4 合金已不能满足高燃耗及长寿期堆芯的 要求,因此,许多国家在 Zr-Sn 系锆合金基础上,通 过降低 Sn 含量,并加入 Nb, Fe 和 Cr 等合金元素后, 开发了 ZIRLO, HANA-4, NDA 和 E635 等 Zr-Sn-Nb 系新型锆合金^[3-5]。合金化是有效地改善锆合金耐腐蚀

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51171102)

收稿日期:2014-05-30;修订日期:2014-10-28

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

性能的主要手段之一,在锆合金中 Fe、Cr 是重要的合 金化元素。有研究认为固溶在 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];也有研究认为 锆合金中 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^[8-10]。Fe、Cr 对锆合金耐腐蚀性能的影响比较复杂,与Fe 和 Cr 含 量、w(Fe)/w(Cr)以及水化学条件有关。HONG 等^[11] 研究了 Cu 对锆合金耐腐蚀性能影响,表明耐腐蚀性 能与添加的 Cu 含量有关,在 Zr-4 合金中添加 0.1%~0.2% Cu(质量分数)时,合金的耐腐蚀性能最好。

张金龙等^[12]研究了 V 对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的 影响,结果表明:在(360,18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀时,添加 0.05% V 时使 Zr-4 合金的耐腐蚀性能显著提高,但随着添加 V 含量的进 一步增加对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的改善作用逐渐减 弱;而在(400 ,10.3 MPa)条件下过热蒸汽中腐蚀时, 添加 V 会使 Zr-4 合金的耐腐蚀性能变差。姚美意等^[13] 研究了添加0.1%~0.5%Bi对Zr-4合金显微组织和耐腐 蚀性能的影响,结果表明:在(400,10.3 MPa)条件 下过热蒸汽中腐蚀时,随着 Bi 含量的增加,耐腐蚀性 能下降趋势更加显著。陈燕鹏等[14]研究了添加微量硫 LiOH 溶液中耐腐蚀性能的影 对 Zr-4 合金在 360 响,研究认为微量硫的添加可以有效地延缓氧化膜中 孔隙和裂纹的形成以及 ZrO₂ 晶粒由柱状晶向等轴晶 的演化,从而提高了合金的耐蚀性能。本文作者课题 组还研究了 Cu、Ge 等元素对锆合金在不同水化学条 件下耐腐蚀性能的影响^[15-16]。合金元素的热中子吸收 截面是评估添加元素的重要依据, 钯的热中子吸收截 面小,为 8.0×10^{-26} m²,且化学性质稳定。目前未见 有关于 Pd 对锆合金耐腐蚀性能影响的详细文献报道, 其腐蚀机理也不清楚。本文作者旨在研究添加 Pd 对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响,并初 步探讨影响其腐蚀行为的机理,为新型锆合金的研究 提供实验数据和参考。

1 实验

以 Zr-4 为母合金,分别添加 0.05%、0.1%、0.2% 的 Pd 制备成 Zr-4 + *x*Pd(Zr-4+0.05Pd、Zr-4+0.1Pd、 Zr-4+0.2Pd)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-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,熔炼前用高 纯 Ar 气洗炉并抽真空至 3 × 10⁻³ Pa,在 0.1 MPa 高纯 Ar 作为保护气体的条件下进行熔炼,熔化电流为 200A。为保证合金成分的均匀性,合金锭翻转熔炼 6 次。将合金锭在 700 预热后反复热压制成条块状坯 料,样品在真空热处理炉中 1030 保温 40 min 进行 β相区均匀化处理,在 700 多道次热轧至 1.4 mm, 然后在 1030 保温 40 min 后淬入水中,多道次冷轧 至 0.7 mm,最终采用 580 保温 50 h进行退火后空 冷。将上述样品用 45% H₂O + 45% HNO₃+10% HF(体 积分数)混合酸酸洗和去离子水清洗后,放入高压釜中 在(360 ,18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液 中腐蚀。用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 分析得到的合金成分如表 1 所列,分析结果显示样品 中的 Pd 元素因熔炼时的挥发有部分损耗,其他合金 元素含量与 Zr-4 母合金的成分相差不大。

采用 JEM-200CX 透射电镜观察腐蚀前合金的显 微组织;采用带有 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,通过选区电子衍射(SAD)确定第二相的晶体结构。

表1 实验用合金的化学成分

 Table 1
 Chemical compositions of experimental alloys

| Alloy | Mass fraction/% | | | | | | |
|---------------|-----------------|------|-------|-------|------|--|--|
| | Sn | Fe | Cr | Pd | Zr | | |
| Zr-4-remelted | 1.18 | 0.18 | 0.093 | - | Bal. | | |
| Zr-4+0.05Pd | 1.06 | 0.17 | 0.085 | 0.024 | Bal. | | |
| Zr-4+0.1Pd | 1.18 | 0.20 | 0.093 | 0.066 | Bal. | | |
| Zr-4+0.2Pd | 1.13 | 0.19 | 0.098 | 0.170 | Bal. | | |

样品制备过程如下:将片状样品化学酸洗和机械 磨抛减薄至约 0.08 mm 厚,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),电解抛光时电压 为 D. C. 45 V,温度约为-30 。采用 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。从腐蚀后的样品上切下一块,用混合酸溶去金 属基体,折断氧化膜,即为氧化膜断口形貌观察样品。 为了提高图像质量,在进行氧化膜断口形貌观察前, 在样品表面蒸镀了一层 Au 薄膜。

2 实验结果

2.1 腐蚀质量增加

图 1 所示为 Zr-4+xPd 合金样品在(360 , 18.6 MPa)条件下 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 时的质量增加已达到了 203 mg/dm²;添 加 0.1% Pd 的合金样品腐蚀 329 d 时的质量增加仅为 163 mg/dm²,是所有样品中最小的 添加 0.05%和 0.2% Pd 的合金样品腐蚀 329 d 时的质量增加分别为 166 和 190 mg/dm²。结果表明:添加 0.05%~0.2% Pd 均可明 显改善 Zr-4 合金在(360 , 18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能,其中添加 0.1% Pd 时对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的改善作用最显著。





2.2 合金的显微组织

图 2 和 3 所示为合金显微组织的 TEM 像及第二 相的 SAD 和 EDS 分析结果,表2 所列为合金中第二 相的种类和尺寸等信息。从图 2 和 3 及表 2 可以看出: Zr-4 重熔样品中晶粒内有数量较多且尺寸较小的第二 相,这些第二相尺寸在100 nm 以下,为密排六方结构 (HCP)的 Zr(Fe,Cr)2型第二相^[17];在 Zr-4+0.05Pd 合金 中存在数量较多的第二相,在晶粒内部的 Zr-Fe-Cr 和 Zr-Fe-Cr-Pd 第二相尺寸较小,在晶界处的 Zr-Fe-Cr-Pd 第二相尺寸稍大;在Zr-4+0.1Pd和Zr-4+0.2Pd合金中 除上述第二相外还存在 Zr-Pd-Fe 第二相, Zr-Pd-Fe 第 二相尺寸相对较大,约为 300 nm。SAD 分析表明 Zr-Fe-Cr-Pd 第二相为四方结构的 Zr₂(Fe,Cr,Pd), Zr-Pd-Fe 第二相为四方结构的 Zr₂Pd 型 Zr₂(Pd,Fe)。在 Zr-4+xPd 合金基体中均未检测到 Pd,结合第二相的分 析结果表明 Pd 在 Zr-4+xPd 合金 α-Zr 基体中的固溶含 量很小(小于 0.05%), Pd 主要进入到第二相中。另外, 合金中的第二相呈不同程度的条带状分布,这是 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。

2.3 氧化膜的断口形貌

图 4 所示为 Zr-4+xPd 样品在(360 , 18.6 MPa) 条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀后的氧化膜断 口形貌。Zr-4 重熔样品腐蚀 190 d 的氧化膜断口形貌 如图 4(a)所示,氧化膜厚度约为 20 µm,断口不平滑, 有明显的高低起伏,在氧化膜内部存在大量平行于氧 化膜/金属界面的裂纹(见图 4(b))。Zr-4+0.1%Pd 样品 腐蚀 250 d 的氧化膜断口形貌如图 4(c)所示,氧化膜 厚度约为 7.8 µm,与 Zr-4 重熔样品相比,含 Pd 样品 的氧化膜较薄,界面平整,起伏小(见图 4(d))。但当 Pd 含量继续增加至 0.2%时,氧化膜厚度有所增加, 并且在氧化膜内部观察到微裂纹,如图 4(e)和(f)所示。

3 分析与讨论

Zr 在高温高压水或者过热水蒸汽中发生腐蚀,是 由于 O²⁻或 OH-通过氧化膜中的阴离子空位或者晶界 扩散到金属/氧化膜界面处,与Zr反应生成ZrO2,同 时电子沿反方向扩散,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。周邦新等^[18]认为,由于 Zr 的 P.B.比(金属氧 化物与金属的体积比)为 1.56,因此 Zr 在发生氧化时 体积会发生膨胀,同时受到金属基体的约束,使得氧 化膜的内部产生压应力,从而使ZrO2晶体内产生许多 缺陷。这些缺陷在应力和温度的作用下,随着腐蚀的 进行发生扩散、湮没和凝聚,空位被晶界吸收后形成 纳米大小的孔隙簇, 孔隙簇进一步发展成微裂纹, 引 起腐蚀加速。氧化膜的显微组织在腐蚀过程中的演化 是不可避免的,对能够延缓氧化膜显微组织演化的因 素进行调控,就可以提高锆合金的耐腐蚀性能。腐蚀 质量增加曲线表明:在360 下 0.01 mol/L LiOH 水溶 液中腐蚀时,添加 Pd 的锆合金样品的腐蚀质量增加 均比 Zr-4 重熔样品的小,随着 Pd 含量增加,腐蚀质 量增加先减小后逐渐变大。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 合金中添加少量 Pd 时,添加 Pd 后由于固溶了少量的 Pd 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。由 Zr-4+xPd 合金显微组织的 TEM 像和第二相的能谱 (EDS)分析可知: Zr-4+xPd 合金中第二相成分主要为 Zr-Fe-Cr 和 Zr-Fe-Cr-Pd, Pd 元素在 α-Zr 基体中的固



图 3 不同 Pd 含量 Zr-4 合金第二相的 EDS 和 SAD 分析结果

Fig. 3 EDS (a) and SAD patterns (c) of tetragonal $Zr_2(Fe,Cr,Pd)$ particle shown by arrow 2 in Fig. 2(b), EDS (b) and SAD patterns(d) of tetragonal $Zr_2(Pd,Fe)$ particle shown by arrow 3 in Fig. 2(c)



图 4 不同合金在(360 , 18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀的氧化膜断口形貌 Fig. 4 Fracture surface morphologies of oxide films on different Zr-4 alloys corroded in 0.01 mol/L LiOH at 360 and 18.6 MPa: (a),(b) Zr-4-remelted alloy; (c),(d) Zr-4+0.1Pd alloy; (e),(f) Zr-4-0.2Pd alloy

表 2 Zr-4+xPd 第二相信息

| Table 2 | Details | of p | precipitates | in in | Zr-4+xPd |
|---------|---------|------|--------------|-------|----------|
|---------|---------|------|--------------|-------|----------|

| Precipitate | Proportion in alloy | | | | |
|----------------------------|---------------------|------------|------------|--|--|
| | Zr-4+0.05Pd | Zr-4+0.1Pd | Zr-4+0.2Pd | | |
| Zr(Fe,Cr) ₂ | Major | Part | Part | | |
| Zr ₂ (Fe,Cr,Pd) | Minor | Part | Part | | |
| Zr ₂ (Pd,Fe) | - | Minor | Part | | |

溶含量很小,当 Pd 超过固溶含量时,会形成 Zr₂(Fe,Cr,Pd)和 Zr₂(Pd,Fe)第二相。COX 等^[20]认为第二 相尺寸大于 100 nm 才会形成微裂纹,小于 100 nm 的 第二相形成微孔隙或者"疏松区"^[21],另外,PROFF 等 ^[22]认为第二相(*d* < 250 nm)前端小的微裂纹的产生可 以防止大的微裂纹的产生,从而改善氧化膜的力学稳 定性,同时提高合金的耐腐蚀性能。这表明细小均匀 分布的第二相可以延缓氧化膜中微裂纹的产生,从而 改善合金的耐腐蚀性能。这从氧化膜的断口形貌上可 以得到证实:在 Zr-4 样品中(见图 4(a)和(b))可以观察 到微孔隙和微裂纹;另外,还可以看到氧化膜断口并 不平整,凹凸起伏程度较大,这是氧化膜内部存在微 孔隙、微裂纹等缺陷在折断后表现出的结果;但在 Zr-4+xPd 样品氧化膜中微裂纹较少,并且氧化膜断口 平整,起伏小(见图 4(c)~(f))。

但随着添加的 Pd 含量增加时,一方面固溶在 α-Zr 基体中少量的 Pd 和形成的尺寸较小的 Zr₂(Fe,Cr,Pd) 第二相,提高了 Zr 合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性 中国有色金属学报

能。另一方面,当 Pd 添加量达到 0.2%时,形成较多 的 Zr₂(Pd,Fe)第二相,其尺寸在 300 nm 左右,而这些 第二相在氧化过程中容易在其周围产生微裂纹而降低 了合金的耐腐蚀性能,这与之前的研究结果^[15]一致。 这两方面的综合结果使 Zr-4+xPd 合金在 LiOH 水溶液 中的耐腐蚀性能先随着 Pd 含量的增加先提高后降低。

4 结论

1) 添加 0.05%~0.2%(质量分数)的 Pd 都能改善 Zr-4 合金在(360 ,18.6 MPa)条件下 0.01 mol/L LiOH 溶液中的耐腐蚀性能,其中添加 0.1% Pd 时改善作用 最为显著。

2) 本实验条件下制备的 Zr-4+xPd(x=0.05, 0.1, 0.2)合金中, Pd 在 α-Zr 基体的最大固溶含量小于 0.05%, Pd 主要以第二相的形式析出;随着 Pd 含量的 增加,依次出现 HCP 结构的 Zr(Fe,Cr)₂、四方结构的 Zr₂(Fe,Cr,Pd)和四方结构的 Zr₂(Pd,Fe)。

REFERENCES

[1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 19-22.

LIU Jian-zhang. Nuclear structure materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19–22.

- [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 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响[J].金 属学报,2011,47(2):163-168.
 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 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(2):163-168.
- [3] NIKULINA A V, MARKELOV V A, PEREGUD M M. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores[J]. American Society for Testing and Materials, 1996, 1295: 785–804.
- [4] SABOL G P, COMSTOCK R J, WEINER R A, LAROUERE E, STANUTZ R N. In-reactor corrosion performance of ZIRLO and Zircaloy-4[J]. American Society for Testing and Materials, 1994, 1245: 724–744.
- [5] JUNG Y I, LEE M H, KIM H G, PARK J Y, JEONG Y H. Behavior of a recrystallization in HANA-4 and HANA-6 zirconium-based alloys[J]. Journal of Alloy sand Compounds, 2009, 479(1/2): 423–426.
- [6] 周邦新,赵文金,苗 志,潘淑芳,李 聪,蒋有荣.改善锆
 -4 合金耐腐蚀性能的研究[J].核科学与工程,1995,15(3):
 242-249.

ZHOU Bang-xin, ZHAO Wen-jin, MIAO Zhi, PAN Shu-fang, LI Cong, JIANG You-rong. An investigation on improving corrosion behavior of zircaloy-4[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1995, 15(3): 242–249.

 [7] 沈月锋,姚美意,张 欣,李 强,周邦新,赵文金.β-相水淬
 对Zr-4 合金在LiOH水溶液中腐蚀性能的影响[J].金属学报, 2011,47(7):899-904.

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.

- [8] ANADA H, HERB B J, NOMOTO K, HAGI S, GRAHAM R A, KURODA T. Effect of annealing temperature on corrosion behavior and ZrO₂ microstructure of Zircaloy-4 cladding tube[J]. American Society for Testing and Materials, 1996, 1295: 74–93.
- [9] FOSTER J P, DOUGHERTY J, BURKE M G, BATES J F, WORCESTER S. Influence of final recrystallization heat treatment on Zircaloy-4 strip corrosion[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, 173(2): 164–178.
- [10] GARZAROLLI F, BROY Y, BUSCH R A. Comparison of the long-time corrosion behavior of certain Zr alloys in PWR, BWR, and laboratory[J]. American Society for Testing and Materials, 1996, 1295: 850–864.
- [11] HONG H S, MOON J S, KIM S J. Investigation on the oxidation characteristics of copper-added modified zircaloy-4 alloys in pressurized water at 360 [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 297(1): 113–119.
- [12] 张金龙,周邦新,姚美意,谢兴飞,彭剑超.添加 V 对 Zr-4 合
 金耐腐蚀性能的影响[R].中国核科学技术进展报告,2011,2:
 48-52.

ZHANG Jin-long , ZHOU Bang-xin, YAO Mei-yi, XIE Xing-fei, PENG Jian-chao. Effect of adding V on the corrosion performance of Zr-4 alloy[R]. Progress Report on China Nuclear Science &Technology, 2011, 2: 48–52.

- [13] 姚美意,邹玲红,谢兴飞,张金龙,彭剑超,周邦新.添加 Bi 对 Zr-4 合金在 400 / 10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影 响[J].金属学报, 2012, 48(9): 1097-1102.
 YAO Mei-yi, ZOU Ling-hong, XIE Xing-fei, ZHANG Jin-long, PENG Jian-chao, ZHOU Bang-xin. Effect of Bi addition on the corrosion resistance of Zr-4 in superheated steam at 400 /10.3 MPa[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(9): 1097-1102.
- [14] 陈燕鹏,姚美意,黄 娇,周邦新,张金龙,彭剑超. 微量 S 对 Zr-4 合金在 360 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(2): 107-111.
 CHEN Yan-peng, YAO Mei-yi, HUANG Jiao, ZHOU Bang-xin, ZHANG Jin-long, PENG Jian-chao. Effect of trace S addition on the corrosion resistance of Zr-4 in lithiated water at 360 [J]. Corrosion and Protect, 2014, 35(2): 107-111.
- [15] 张 欣,姚美意,李中奎,周 军,李 强,周邦新.Zr-0.80Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.10Cr-xCu 合金在 400 过热蒸气中

的耐腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1210-1214.

ZHANG Xin, YAO Mei-yi, LI Zhong-kui, ZHOU Jun, LI Qiang, ZHOU Bang-xin. Corrosion resistance of Zr-0.80Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.10Cr-*x*Cu alloys in super-heated steam at 400 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 1210–1214.

- [16] 谢兴飞,张金龙,朱 莉,姚美意,周邦新,彭剑超. Zr-0.7Sn-0.35Nb-0.3Fe-xGe合金在高温高压LiOH水溶液中耐腐蚀性能的研究[J].金属学报,2012,48(12):1487-1494.
 XIE Xing-fei, ZHANG Jin-long, ZHU Li, YAO Mei-Yi, ZHOU Bang-xin, PENG Jian-chao. Study on the corrosion resistance of Zr-0.7Sn-0.35Nb-0.3Fe-xGe alloy on lithitated water at high temperature under high pressure[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(12): 1487-1494.
- [17] BROY Y, GARZAROLLI F, SEIBOLD A, VAN-SWAM L E. Twelfth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry[J]. American Society for Testing and Materials, 2000, 1345: 609.
- [18] 周邦新,李 强,姚美意,刘文庆,褚于良. 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, CHU Yu-liang. Microstructure evolution of oxide films formed on zircaloy-4 during autoclave tests[J]. Nuclear Power Engineering, 2005, 26(4): 364–371.

- [19] ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, LIU Wen-qing, CHU Yu-liang. Effect of water chemistry and composition on microstructural evolution of oxide on Zr alloys[J]. American Society for Testing and Materials, 2008, 1505: 360–380.
- [20] COX B, YOMAGUCHI Y. The development of porosity in thick zirconia films[J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 210(3): 303–317.
- [21] 周邦新,李 强,刘文庆,姚美意,褚于良.水化学及合金成 分对锆合金腐蚀时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, CHU 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.
 [22] PROFF C, ABOLHASSANI S, LEMAIGNAN C. Oxidation
- [22] PROFF C, ABOLHASSANI S, LEMAIGNAN C. Oxidation behavior of zirconium alloys and their precipitates-A mechanistic study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432(1/3): 222–238.

(编辑 王 超)