

锆合金第二相研究述评(I): Zircalloys 合金

柴林江, 栾佰峰, 周 宇, 邱日盛, 陈建伟

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 回顾了国内外近几十年来关于 Zircalloys 合金中第二相粒子本征特征(晶体结构、成分、形状、亚结构等)的相关研究工作。Zircalloys 合金中的 Zr-Fe-Ni 粒子只有一种,即 C16(BCT, Al_2Cu)型 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ Zintl 相。而 Zr-Fe-Cr 粒子主要有两种:一种是 C14(HCP, MgZn_2)型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ Laves 相,另一种是 C15(FCC, MgCu_2)型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ Laves 相,这些 Laves 相内部均可见层错结构。归纳总结出形成温度决定论、 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 决定论、价电子/原子比决定论 3 种理论,用于解释 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子形成稳定结构的原因。常规加工工艺下,在 Zircalloys 合金成分范围内,Sn 完全固溶于 α -Zr 基体,不会参与形成析出相,Fe、Cr、Ni 一般也不会单独与 Zr 形成 Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-Ni 粒子。

关键词: Zircalloys 合金; Laves 相; Zr-Fe-Ni 粒子; Zr-Fe-Cr 粒子

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Review of second phase particles on zirconium alloys (I): Zircalloys

CHAI Lin-jiang, LUAN Bai-feng, ZHOU Yu, QIU Ri-sheng, CHEN Jian-wei

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the recent decades the investigations about intrinsic characteristics (crystallographic structure, microchemistries, shape, substructure, etc.) of the second phase particles (SPPs) that might present in Zircalloys were thoroughly reviewed. Some research experiences and approaches which would be of great help to the SPPs investigations for new-developed high-performance zirconium alloys are obtained. It can be summarized that in Zircalloys there is only one kind of Zr-Fe-Ni SPPs, i.e. C16 (BCT, Al_2Cu) $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ Zintl phase. While for the Zr-Fe-Cr Laves SPPs in zircalloys, there are two variants. One is C14 (HCP, MgZn_2) $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ and the other is Laves phase with C15 (FCC, MgCu_2) structure. Stacking faults were frequently observed by researchers in those $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ SPPs. Based on a large amount of studies, it is summarized that the formation temperature, $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ ratios or valence electron/atom ratios of SPPs are determinant factors in respect to the stable structures of $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$. In addition, the possibility of presence of Sn-bearing particles was discussed as well as Zr-Fe, Zr-Cr and Zr-Ni particles in Zircalloys under conventionally processing conditions.

Key words: Zircalloys; Laves intermetallics; Zr-Fe-Ni particles; Zr-Fe-Cr particles

自 20 世纪 50 年代以来, Zr-2 和 Zr-4 分别被成功开发并用作核反应堆燃料包壳材料, Zr-2 用于沸水堆, Zr-4 用于压水堆。目前, 两种合金都已具有长期的运行经验, 被认为是最成熟的锆合金^[1]。堆内运行经验

和堆外的模拟研究均证实, Zircalloys 和其他相关锆合金的耐腐蚀性能、晶粒长大行为、力学性能等均依赖于其中的第二相粒子^[2-6]。锆合金中的第二相粒子也因而一直以来吸引着各国研究者的注意力, 各项研究所

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CDJZR10130008, CDJXS10132201); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0606)

收稿日期: 2011-05-25; 修订日期: 2011-12-26

通信作者: 栾佰峰, 研究员, 博士; 电话: 023-65106067; E-mail: bfluan@cqu.edu.cn

获得的数据反过来也为改进 Zircalloys 合金的服役性能提供了重要的基础和支撑。

近年来,核反应堆正向着提高燃料燃耗方向发展,高性能新锆合金成为当前堆芯结构材料研究领域的热点。各国的研究表明, Zr-Sn-Nb 系合金具有比传统 Zircalloys 合金更优异的耐水侧腐蚀性能、抗辐照性能、抗蠕变及疲劳性能等^[7-13]。与 Zircalloys 类似,上述新锆合金中也存在大量的析出相粒子,但由于与 Zircalloys 合金成分差异较大,目前,对新锆合金中析出相粒子的研究还远不如对 Zircalloys 研究得透彻。

因此,本文作者较全面地回顾了近几十年来 Zircalloys 中的第二相粒子本征特征(晶体结构、成分、形状、亚结构等)的研究历程,以期为国产新锆合金中第二相粒子的研究提供指导。

1 Zircalloys 中主要的析出相

20 世纪 60 年代和 70 年代, OSTBERG^[14]和 VANDER SANDE 等^[15]分别最先开始研究 Zr-2 和 Zr-4 中的第二相。迄今为止,较为一致的结论是 Zr-2 中主要有 Zr-Fe-Cr Laves 相和 Zr-Fe-Ni Zintl 相两类析出相,而 Zr-4 中仅有一类析出相,即 Zr-Fe-Cr Laves 相^[5-6]。

1.1 Zr-Fe-Ni Zintl 相

Zircalloys 合金的成分如表 1 所列, Zr-Fe-Ni 粒子只存在于 Zr-2 中。20 世纪 60 年代初, OSTBERG^[14]利用电子探针分析了 Zr-2 中尺寸大于 1 μm 的粒子,发现该粒子除了含有 Zr 元素外,还含有 5%~9%Fe、0~2%Cr、4%~9%Ni 和 1.5%Sn(质量分数),这是文献中可以找到的最早的关于 Zircalloys 中的第二相粒子的报道。

表 1 Zircalloys 合金成分范围

Alloy	Mass fraction/%			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Zr-2	1.20~1.70	0.07~0.20	0.05~0.15	0.03~0.08
Zr-4	1.20~1.70	0.18~0.24	0.07~0.13	—

随后 VITIKAINEN 等^[16]研究了 Zr-2 中的析出相粒子。研究发现,尺寸较大的粒子(0.5~0.6 μm)为体心四方(BCT)结构的 Zr-Fe-Ni 粒子($a=0.65\text{ nm}$, $c=0.55\text{ nm}$),见图 1,这种粒子在制样的过程中容易腐蚀脱落。他们还使用 SEM-EDS 分析了粒子的化学成分,除了 Zr 元素外,还检测到 Fe 和 Ni(质量分数低于 10%)。很明显,由于基体的贡献或第二相粒子太小,EDS 并不十分准确。

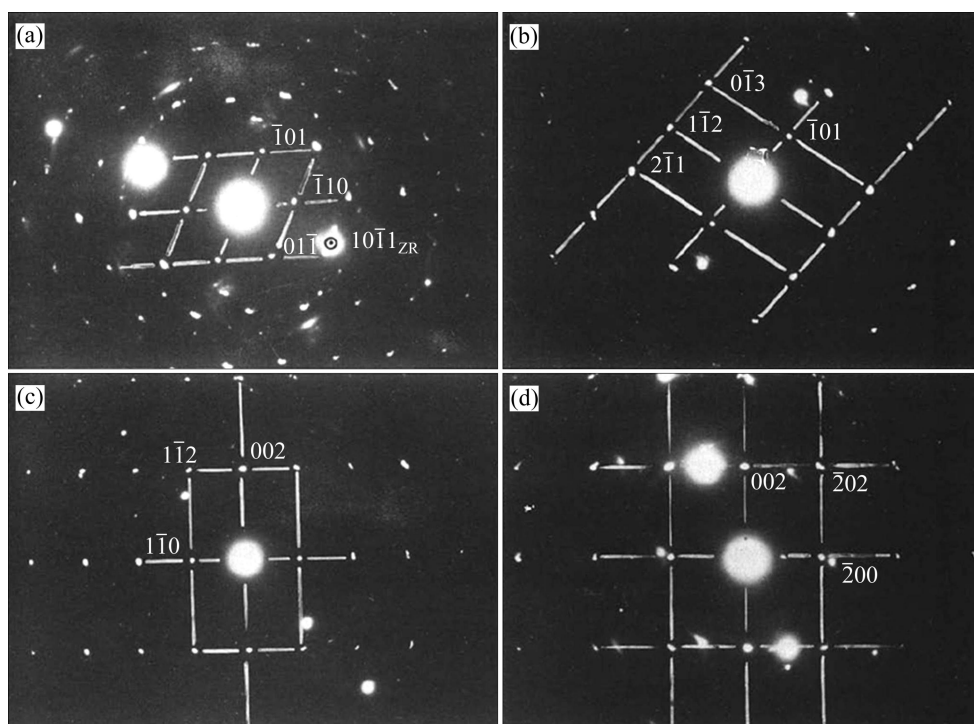


图 1 [111]、[131]、[110]和[010]晶带轴对应的 Zr-2 中典型析出相的衍射斑^[16]

Fig. 1 [111](a), [131](b), [110](c) and [010](d) zone axis SAD patterns of precipitate in Zr-2^[16]

CHEMELLE 等^[17]使用 TEM 分析了冷轧退火态 (705 °C、2 h) Zr-2 中第二相粒子的形貌(形状、尺寸、分布等)和晶体结构特征,认为所有的粒子按成分可分为两种:含 Ni 粒子和含 Cr 粒子。按粒子的形状、尺寸、亚结构等的不同,含 Ni 粒子和 Cr 粒子分别又可分为 3 种。此外, CHEMELLE 等^[17]还观察到一种包含几种粒子的团簇,图 2 所示为这些粒子的示意图。他们用 STEM-EDS 进行半定量分析,发现 Zr-Fe-Ni 粒子中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Ni})$ 约为 60/40。

图 3 所示为 CHEMELLE 等^[17]的实验中一个典型 Zr-Fe-Ni 粒子的 TEM 明场像和选区衍射斑,计算得到其晶面间距为 $a=0.651 \text{ nm}$, $c=0.53 \text{ nm}$,判定该粒子为 BCT 结构 Zr_2Ni 型 Zintl 相,其中 Ni 被 Fe 部分置换,近似成分为 $\text{Zr}_2(\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})$ 。RAO 等^[18]观察到同样的 BCT 结构,其标定的衍射数据为 $a=0.649 \text{ nm}$, $c=0.527 \text{ nm}$ 。

ARIAS 等^[19]使用 SEM-EDS 和电子探针进一步研究了 770~830 °C 长时间退火(23~180 d)的 Zr-2 中析出相的成分。对多个 Zr-Fe-Ni 粒子的成分分析测得 Ni 与 Fe 摩尔比的平均值为 40/60,与 CHEMELLE 等^[17]的结论一致。可见,长时间退火对 $\text{Zr}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$ 的成分影响不大。

MENG 等^[20]关于 Zr-2 合金中的含 Ni 粒子结构和成分的研究结论与前人所得结论基本一致,但进一步分析了析出相粒子的空间群,发现 $\text{Zr}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$ 粒子的空间群为 $I4/mmm$ 而不是 Zr_2Ni 的 $I4/mcm$ 。不过该观点并未引起其他学者的注意,之后也未见 MENG 有关这方面的后续报道。

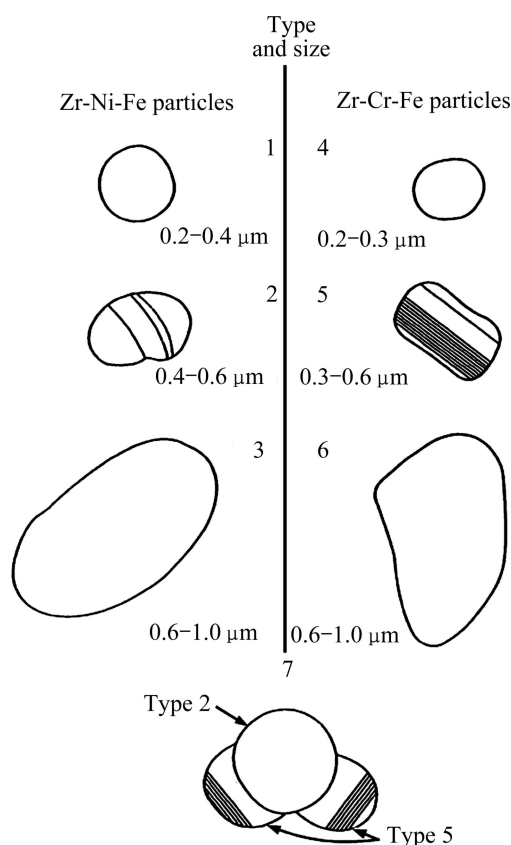


图 2 Zr-Fe-Ni 和 Zr-Fe-Cr 粒子的形状、尺寸和亚结构示意图^[17]

Fig. 2 Schematic diagrams of shape, size and some substructure characteristics of Zr-Fe-Ni and Zr-Fe-Cr intermetallic particles^[17]: Types 1–3 particles contain Zr, Ni and Fe; Types 4–6 are composed of Zr, Cr, and Fe; Type 7 is a cluster consisting of a central Type 2 particle flanked by Type 5 particles

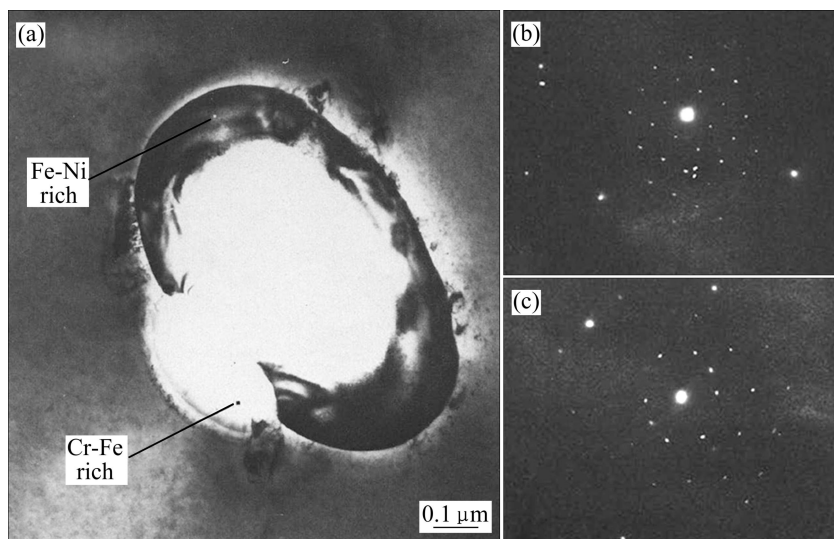


图 3 一个典型 Zr-Fe-Ni 粒子的 TEM 明场像及 [001] 和 [102] 晶带轴对应的衍射斑^[17]

Fig. 3 Bright field TEM image of typical Zr-Fe-Ni particle(a), SAD patterns of Zr_2Ni type particles with [001](b) and [102](c) zone axes^[17]

可见, 对于 Zircalloys 中 Zr-Fe-Ni 粒子的研究已较透彻, 它只有 BCT 型 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ 一种结构, 晶格参数 $a=0.65 \text{ nm}$, $c=0.53\sim 0.55 \text{ nm}$ 。根据 ASTM 卡片可知, Zr_2Fe 和 Zr_2Ni 均为 Al_2Cu 型 BCT 结构(C16), 所以无论是富 Fe 还是富 Ni, $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ 都是 BCT 结构。另外, Zr-Fe-Ni 粒子一般比 Zr-2 中另一种粒子(Zr-Fe-Cr Laves 相)的尺寸略大。

1.2 Zr-Fe-Cr Laves 相

相较于 Zr-Fe-Ni 粒子, Zircalloys 合金中关于 Zr-Fe-Cr 粒子的研究更多、更细致。这不仅是因为 Zr-2 和 Zr-4 中都含有这种粒子, 而且因为它具有不止一种结构, 且成分的变化范围也较大。

VANDER SANDE 等^[15]对 Zr-4 合金中析出相的研究是 Zr-Fe-Cr 粒子奠基性的工作。他们最先使用离子束减薄的方法成功制备了可以用于 TEM 分析的薄片样品。图 4 所示为他们得到的一个典型 Zr-Fe-Cr 粒子的 TEM 像及对应的衍射花样。使用 $\alpha\text{-Zr}$ 的晶格参数确定相机常数, 标定该粒子为 HCP-ZrCr₂ 结构相 ($a=0.5079 \text{ nm}$ 和 $c=0.8279 \text{ nm}$)。根据 EDS 分析结果, 样品中 Zr-Fe-Cr 粒子的成分为 $\text{Zr}_x\text{Fe}_5\text{Cr}_2$ (受基体的影响, x 值不能确定), 说明 Fe 置换 Cr (以摩尔比 2.5:1)

并不改变 ZrCr_2 的晶体结构。

如前所述, Zr-Fe-Cr 粒子存在于 Zr-4 中。VITIKAINEN 等^[16]对 600°C 保温 4 h 的 Zr-2 合金中的析出相的分析发现, 合金中除了存在 BCT 结构的 Zr-Fe-Ni 粒子外, 另一种尺寸较小的粒子中 (尺寸为 $0.1\sim 0.3 \mu\text{m}$) 含有 Zr、Fe 和 Cr 元素, 但其结构未被鉴定出来。根据 SAD 结果, 他们认为可以排除 BCC、FCC、BCT 和 FCT (体心四方), 可能是正交或 HCP (密排六方) 结构。

20 世纪 70 年代末和 80 年代初, VERSACI 等^[21-22]对 Zircalloys 中的 Zr-Fe-Cr 析出相进行了一系列的研究工作, 获得了较有价值的实验结果。对淬火后分别退火的 Zr-2 (750°C 、7 h) 和 Zr-4 (700°C 、6 h) 合金进行观察, 得到 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 型粒子均为 HCP 结构。VERSACI 等使用薄膜分析技术, 对碳复型后提取出的粒子进行成分分析, 得到了粒子中 Zr、Cr 和 Fe 的摩尔比, 见表 2。在 Zr-4 合金中, $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子的 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})\approx 2$, 与 VANDER SANDE 等^[15]得到的 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})\approx 2.5$ 和 MENONI 等^[23]得到的 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})\approx 2$ 较为一致。而同为 HCP 结构, Zr-2 合金中 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 的 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})\approx 0.5$, 这主要是 Fe 同时参与形成两种第二相 (另一种为 BCT 型 Zr-Fe-Ni 粒子) 造成的。

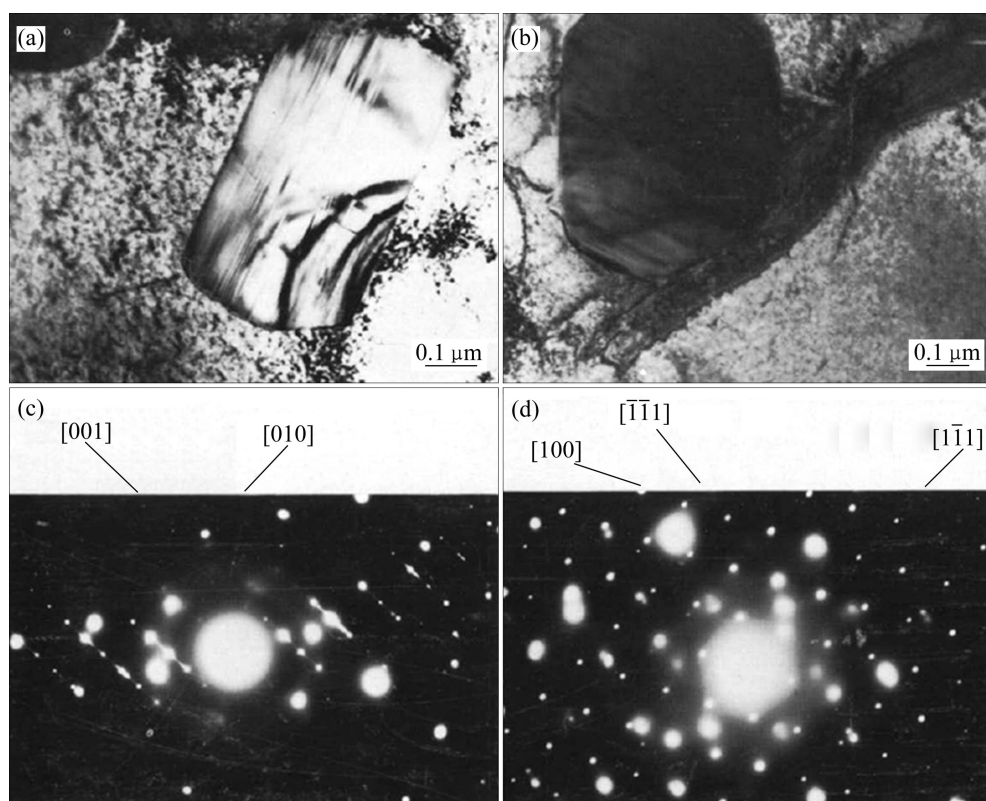


图 4 Zr-4 中第二相粒子的 TEM 像及 [100] 和 [011] 晶带轴对应的衍射斑^[15]

Fig. 4 TEM images ((a), (b)) of second phase particles in Zr-4 and SAD patterns of [100] (c) and [011] (d) zone axes^[15]

表 2 Zr(Fe, Cr)₂ 粒子的化学成分^[22]Table 2 Chemical compositions of Zr(Fe, Cr)₂-type precipitates^[22]

Alloy	Zr		Cr		Fe		Electron/ atom
	x/%	e/%	x/%	e/%	x/%	e/%	
Zr-2	36	±3	43	±3	21	±2	2.10
Zr-4	32	±2	24	±2	44	±1	1.85

e is standard deviation.

此外, VERSACI 等在分析 Zr-4 合金时, 采用具有立体感的过焦和欠焦图像分析技术(该技术可以区别出复杂结构中的共存相, 尤其是当其衍射斑点很接近或部分重合时), 发现了一种具有明暗相间条带多晶型结构的第二相粒子, 并从 SAD 分析结果中得到了证实。该粒子的主斑点被标定为 HCP-ZrCr₂ 结构, 而一些较弱的斑点则可标定为 FCC 结构($a=0.72$ nm), 两者间的取向关系为 $[110]_{\text{FCC}} // [\bar{1}210]_{\text{HCP}}$ 。VERSACI 认为这种粒子刚开始时形成 HCP 结构的核心, 随后的长大维持这种主要结构, 成分起伏导致它在局部长成 FCC 结构。

KRASEVEC^[24]研究了 Zr-2 合金中的 Zr-Fe-Cr 粒子, 发现在 800 °C、2 h 退火的样品中, 同时存在两种结构的 Zr-Fe-Cr 粒子。其中一种粒子为圆形, 位于 α

基体晶界处, 粒子内部有滑移线(可能为层错), SAD 分析显示其为 HCP-ZrCr₂ 型粒子。另一种粒子存在于 α 晶粒内, 形状很不规则, 内部和其周围的基体上分布着位错, 衍射花样显示其为 FCC-ZrCr₂ 结构。KRASEVEC 认为这两种结构明显不同而成分相似的粒子可能形成于不同的热处理阶段。FCC 结构的粒子为高温稳定相, 可能形成于加工的早期, 而 HCP 则为这种粒子的低温存在形式, 晶界扩散导致其主要存在于 α 晶界。

CHEMELLE 等^[17]在分析 Zr-2 中第二相粒子时, 除了研究 Zr-Fe-Ni 粒子外, 还细致地研究了 Zr-Fe-Cr 粒子, 见图 2 中的 Type 4~6 粒子。典型 Zr-Fe-Cr 粒子的形貌见图 5, 可以观察到层错结构。SAD 分析确认 Type 4~6 具有相同的 HCP-ZrCr₂ 型结构, 其晶面间距为 $a=0.51$ nm 和 $c=0.83$ nm。CHEMELLE 对复型后 Zr-Fe-Cr 粒子的成分进行分析, 得到 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 的平均值为 45/55, 从而得知近似成分为 ZrCr_{1.1}Fe_{0.9}。

除分析 Zr-Fe-Ni 和 Zr-Fe-Cr 两种粒子外, CHEMELLE 还首次报道了含有 2~5 个粒子的团簇结构。它们均含有一个位于中心的 Type 2 粒子, 周围存在一个或多个 Type 5 粒子, 示意图见图 2, 实例如图 6 所示。SAD 分析显示, 含 Cr 粒子与含 Ni 粒子具有简单的取向关系, 即: $(1\bar{1}0)_{\text{Zr-Fe-Ni}} // (10\bar{1}1)_{\text{Zr-Fe-Cr}}$; $(002)_{\text{Zr-Fe-Ni}} // (\bar{2}110)_{\text{Zr-Fe-Cr}}$ 。惯习现象会使含 Cr 粒子

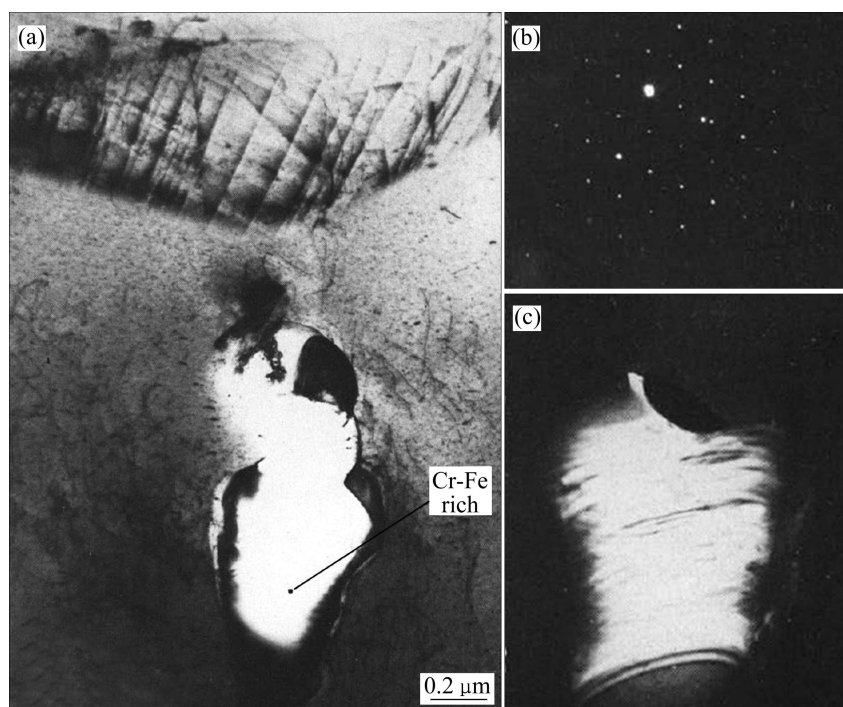


图 5 典型 Zr-Fe-Cr 粒子的 TEM 明场像、 $[\bar{1}213]$ 晶带轴对应的衍射斑和 Zr-Fe-Cr 粒子的暗场像^[17]

Fig. 5 Bright field TEM image(a) of typical Zr-Fe-Cr particle, SAD pattern of $[\bar{1}213]$ zone axis(b) and dark field image of particle revealing stacking faults(c)^[17]

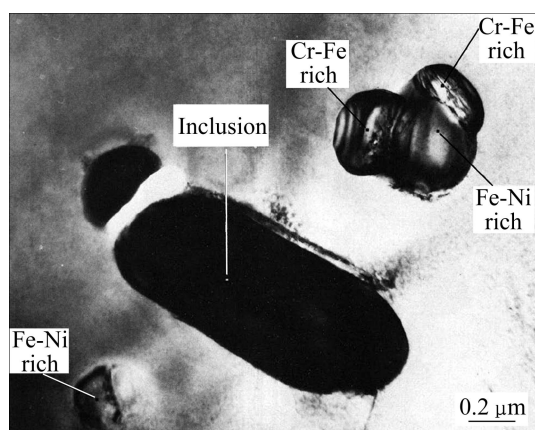


图 6 一个 Type 7 团簇的 TEM 明场像^[17]

Fig. 6 Bright field TEM image of a Type 7 cluster^[17]

在含 Ni 粒子上形核的界面能降低,因而可以推测团簇的形成原因为 Zr-Fe-Cr 粒子在先形成的 Zr-Fe-Ni 粒子上形核,且 $Zr_2(Ni, Fe)$ 先析出。

至 20 世纪 80 年代中期, Zircalloys 中关于第二相粒子随热处理制度的不同而引起成分、结构变化的相关研究还很少,较早的一些研究主要集中在特定热处理参数下第二相粒子的鉴定。因而, KUWAE 等^[25]讨论了 α 退火和 β 空冷的 Zr-2 合金以及 α 退火和 $\alpha+\beta$ 退火的 Zr-4 合金中的析出相。结果发现在这两种合金中, α 退火时 Zr-Fe-Cr 粒子均为 HCP-ZrCr₂ 型结构; β 空冷或 $\alpha+\beta$ 退火时的 Zr-Fe-Cr 粒子均为 FCC-ZrCr₂ 结构。这说明热处理制度对 Zr-Fe-Cr 的晶体结构影响很大。几乎同时, BANGARU^[26]对 3 种热处理状态 Zr-4 合金的析出相进行了研究,发现不同热处理条件下,析出相的成分和结构差异均较大。他认为随热处理制度的变化 $Zr_x(Fe, Cr)_y$ 粒子可能存在 $Zr_3(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr(Fe, Cr)_3$ 、 $Zr_2(Fe, Cr)$ 等几种形式。不过,由于 BANGARU 并没有给出所研究粒子的选区衍射花样和能谱分析的具体数据,其结果的可靠性值得怀疑。

MENG 等^[27-28]在 20 世纪 80 年代中后期集中开展了一系列关于 Zircalloys 合金析出相结构以及析出相与基体取向关系的研究工作。他们在 1 100 °C 空冷至室温后的 Zr-4 样品中观察到的 $Zr(Fe, Cr)_2$ 有两种结构。一种是 $MgCu_2$ 型 FCC 结构, $a=0.701\ 5\sim0.720\ 7\text{ nm}$, 与基体的取向关系为 $(1\bar{1}0)_{\text{Laves}} // (0001)_{\alpha}$, $[114]_{\text{Laves}} // [\bar{2}110]_{\alpha}$ 。另一种为 $MgZn_2$ 型 HCP 结构, $a=0.503\ 4\sim0.507\ 5\text{ nm}$, $c=0.820\ 9\sim0.827\ 5\text{ nm}$, 与基体的取向关系为 $(11\bar{2}5)_{\text{Laves}} // (10\bar{1}0)_{\alpha}$, $[1\bar{1}00]_{\text{Laves}} // [0001]_{\alpha}$ 。MENG 等还指出,这些 Laves 相粒子的单个衍射斑可能同时被标定为六方或立方结构,但通过高阶劳埃

斑可以进行区分。与许多研究者^[17, 24]的发现类似, MENG 等在 HCP-Zr(Fe, Cr)₂ 中也发现了一些长周期层错结构。

对于 Zircalloys 中第二相鉴定的复杂性, YANG 等^[29]指出主要难度在于 TEM 样品的制备和样品抛光后表面迅速形成的稳定氧化物和氢化物影响了成分的确,因而其研究偏重于确定析出相成分及 Fe 与 Cr 摩尔比。为了避免成分分析时基体的影响, YANG 等选用箔片边缘的颗粒、部分穿孔的氧化物膜上的颗粒、复型后的颗粒等来进行分析。

与前人的结论一致, YANG 等^[29]在 α 再结晶的 Zr-2 和 Zr-4 样品中发现的 $Zr(Fe, Cr)_2$ 均具有 $MgZn_2$ 结构(C14), 尺寸为 $0.3\sim0.8\ \mu\text{m}$, 见图 7。但这些粒子在 Zr-2 和 Zr-4 中的成分不同: 在 Zr-2 中粒子成分为 $Zr(Fe_{0.4}Cr_{0.6})_2$; 在 Zr-4 中粒子成分则为 $Zr(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2$, 晶格参数为 $a=0.504\text{ nm}$, $c=0.816\text{ nm}$ 。而对于 β 空冷的 Zr-4 样品,得到了板条状组织,板条界的位错网络上点缀着 $0.03\sim0.05\ \mu\text{m}$ 的 $Zr_4(Fe, Cr)$ 粒子,具有 FCC 结构, $a=0.707\text{ nm}$, 取向关系为 $(001)_{\text{particles}} // (0001)_{\text{matrix}}$ 和 $[11\bar{1}]_{\text{particles}} // [11\bar{2}0]_{\text{matrix}}$ 。EDS 分析得到这些粒子的平均成分为 $Zr_4(Fe_{0.7}Cr_{0.3})$, YANG 等认为由于所选的是延伸到箔片边缘无基体影响的粒子,所得结果并没有受到基体的影响。

国内的学者从 20 世纪 90 年代开始对 Zircalloys 合金(主要是 Zr-4)中的第二相进行研究,得到了一些很有价值的结果。赵文金^[30]分析了 Zr-4 样品在 1 050 °C 固溶处理 15 min, 氩气冷却至室温以及随后在 600、700、750、800、830 和 850 °C 分别退火 1 h 后的析出相,以研究热处理方式对析出相结构和成分的影响。他认为 β 相加热并快冷得到马氏体组织,在板条晶界上有不连续分布的小棒状第二相粒子析出,它们与 α -Zr 基体保持一定的位向关系。对这种粒子进行 SAD 分析,确定其为 C15 结构的 $Zr(Fe, Cr)_2$ Laves 相, $a=0.71\sim0.72\text{ nm}$ 。赵文金^[30]认为 YANG 等^[29, 31]在同样热处理条件下得到的 FCC-Zr₄(Fe, Cr)相主要是靠不太准确的成分分析推断而来,因而结论不太可靠。除了这种小棒状的第二相外,偶尔在晶界附近会发现一种较圆的第二相,分析发现为 C14 型 $Zr(Fe, Cr)_2$ Laves 相, $a=0.51\text{ nm}$, $c=0.83\text{ nm}$ 。赵文金等研究发现,经 800 °C 退火后,在晶内和晶界处观察到的一种层状结构第二相,其标定结果显示为 C14 型 $Zr(Fe, Cr)_2$ Laves 相,这可能是 MENG 等^[27]发现的具有 3R+9R 长周期层错结构的第二相。

为了更准确地分析析出相粒子,杨晓林等^[32]发展了电化学分离第二相的方法。随后,周邦新等^[33]使用

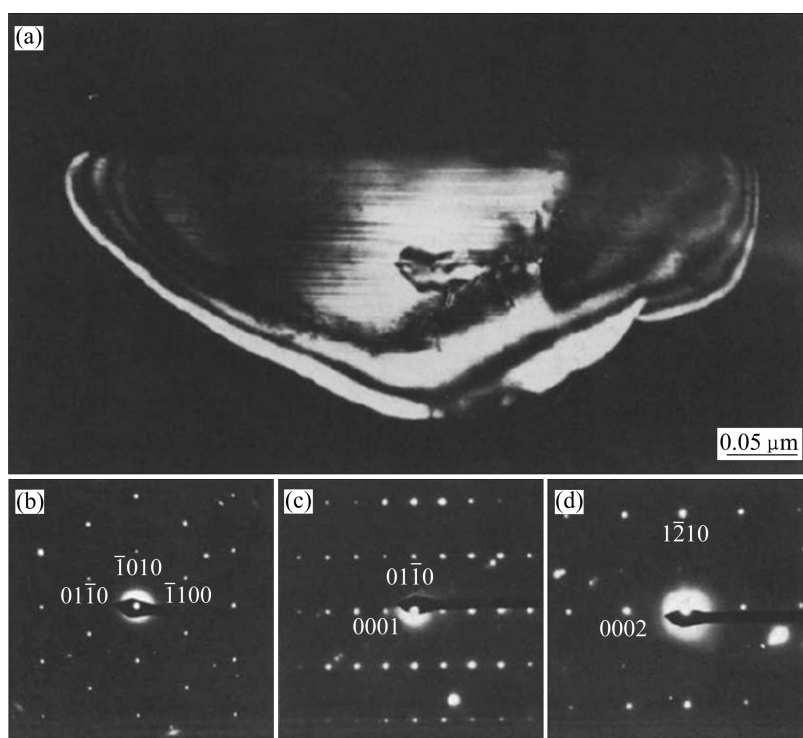


图 7 HCP 型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 析出相的形貌和衍射斑^[29]

Fig. 7 Morphology(a) and diffraction patterns(b), (c), (d)) of HCP $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ precipitate^[29]

这种方法分析了 Zr-4 中第二相粒子的成分和结构随热处理制度的变化。研究发现, β 空冷的 Zr-4 合金析出 FCC- $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 在 2.1~2.5 之间, 重新在 600~700 °C 加热 3 h, 晶体结构不发生改变, 但 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 逐渐降至 1.9, 在 700~800 °C 加热后, 析出少量的 HCP- $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相。收货态 Zr-4 板中第二相是 HCP- $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, 重新在 700~800 °C 加热 3 h, 晶体结构不发生变化, $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 由 1.9 降至 1.5 左右, 结果如图 8 所示。

周邦新等^[34]认为, 析出相中 Fe 与 Cr 的摩尔比随热处理变化的原因如下: 试样从 β 相冷却析出第二相时, Fe 原子的扩散比 Cr 原子的快, 而 Cr 原子在 HCP- $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 中的固溶度比在立方结构 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 中的大, 重新加热时, 基体中的 Cr 扩散到第二相中的量增多, 以 Cr 代替 Fe, 使 C15 结构 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 转变为 C14 结构 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 。周邦新等^[34]还用真空电弧冶炼方法配制了 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 金属间化合物, 发现当 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 在 1.75~4.50 之间变化时, 它们都是 HCP 结构, 并未得到 FCC 结构, 但点阵常数 a 和 c 随 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 增加而减小, 这说明 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 在相当宽的范围内变化时, $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 的稳定相都是 HCP 结构而不是 FCC 结构。至于 Zr-4 合金经 β 相加热冷却后析出的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 是 FCC 结构而不是 HCP 结构, 他们

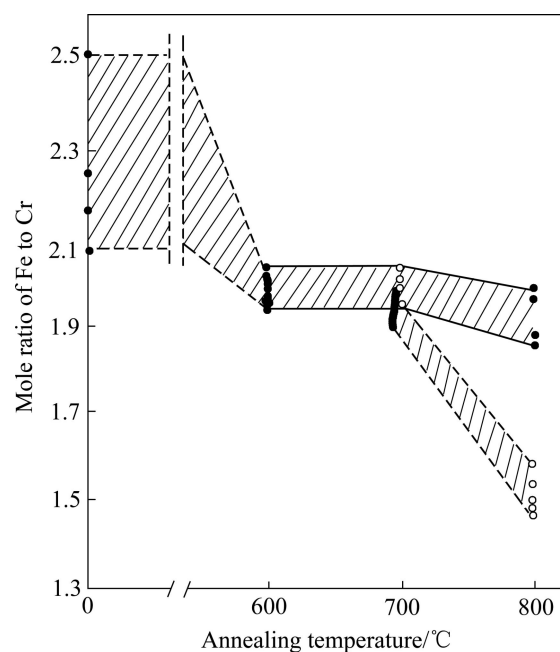


图 8 热处理对第二相中 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 的影响^[33]

Fig. 8 Effect of heat treatment regimes on $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ of $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ particles (solid and hollow circles indicating specimens with and without β cooling, respectively)^[33]

认为可能与第二相析出时的应变能有关。

可以看出, 对 Zr-Fe-Cr 粒子的研究也已经较为深入, 大多数研究认为该粒子有 C14(HCP, MgZn_2)和

C15(FCC, MgCu_2)两种 Laves 相, 且在這些粒子中常可观察到层错结构。根据 ASTM 的晶体结构数据, ZrFe_2 只有 C15 一种结构, 而 ZrCr_2 有 C14 和 C15 两种结构。从而可知, C14 型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子为 Fe 置换 C14 型 ZrCr_2 中的 Cr 得到, 而 C15 型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子由 Fe 置换 C15 型 ZrCr_2 中的 Cr 或 Cr 置换 C15 型 ZrFe_2 中的 Fe 得到。不过研究者对于 C14 和 C15 型 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子的稳定存在条件仍有一定争议, 按解释视角的不同, 可大致划分为以下 3 类。

1) 形成温度决定论。众多研究^[15, 17, 19, 22, 25, 30, 33]发现 β 或 $\alpha+\beta$ 高温区快冷的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子具有 C15 结构, 而 α 相区长时间退火后, $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子基本为 C14 结构, 这都可视为此种观点的证据。需要指出的是, 文献[35]中的 Zr-Cr 平衡相图指出 C15 结构是 ZrCr_2 的低温变体, 而 C14 是其高温变体, 与上述结果恰恰相反。不过, SHEN 等^[36]的研究认为 C14 型 ZrCr_2 不是低温的稳定结构, 被保留至室温只是因为向 C15 的转变非常缓慢。

2) Fe/Cr 决定论。根据 SHALTIEL^[37]的结论, 对于 $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}; 0 < x < 1$) Laves 相, 当 $x < 0.8$ 时, 为 HCP 结构; 而 $x > 0.9$ 时, 为 FCC 结构。YANG 等^[29]在研究 Zr-1.2Cr-0.1Fe 合金时发现了立方结构的 ZrCr_2 型析出相, 成分为 $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9})_2$, 这使得 $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2$ 具有立方结构的条件扩大为 $x < 0.1$ 或 $x > 0.9$ 。周邦新等^[33]也部分支持该论点, 认为 Cr 是稳定 HCP 结构的元素, HCP 结构 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 比 FCC 结构 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 中的低。MALAKHOVA^[38]对 800 °C 时 Zr-Fe-Cr 三元相图的研究发现, 当 $n(\text{Cr})/n(\text{Fe})$ 在 0.1~0.24 之间(对应 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 为 4.2~10)时, 该相图存在 C14+C15 两个相区, 而当 $n(\text{Cr})/n(\text{Fe})$ 在 0.24~2.1 之间(对应 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 为 0.5~4.2)时, 只有 C14 单相。

3) 价电子/原子比决定论。这种观点由 ELLIOTT 和 ROSTOKER^[39]提出, VERSACI^[22]将其应用到 Zircalloys 合金中。ELLIOTT 和 ROSTOKER 指出, 当 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相的电子/原子比在 1.80~2.23 时, HCP 为稳定结构。他们给出 Fe 的电子/原子比为 0.92, Cr 的电子/原子比为 1.69, 因而 Cr 是稳定六方结构的元素。根据其所给数值计算, 当 $n(\text{Fe})/n(\text{Cr})$ 为 0.5~2.5 时^[15, 22-23]均为 HCP 结构。

2 Zircalloys 中其他可能的析出相

在 Zircalloys 中, 除了以上提到的 Zr-Fe-Ni Zintl

相和 Zr-Fe-Cr Laves 相外, 关于元素 Sn 是否参与形成第二相, 以及 Fe、Cr、Ni 是否会单独与 Zr 形成 Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-Ni 粒子的研究常见报道。由于合金中杂质元素的含量和种类在不同研究者使用的材料中差异较大, 在此, 暂不考虑讨论杂质元素参与形成的析出相。

2.1 含 Sn 的析出相

从 Zircalloys 合金析出相研究的开始, Sn 是否会参与形成第二相的争论便从未停止。早在 20 世纪 60 年代, OSTBERG^[14]用电子探针分析 Zr-2 合金第二相粒子的成分时, 检测到含有 Fe、Cr、Ni 和 Sn 元素, 从而认为 Sn 会参与形成析出相。后来, CHEMELLE 等^[17]细致地分析了 Zr-2 合金中的析出相粒子, 发现只有 Zr-Fe-Ni 和 Zr-Fe-Cr 两种粒子, Sn 元素均固溶于基体中, 不存在于任何第二相粒子中。他还专门指出 Ostberg 成分分析的准确性受限于其空间分辨率, 粒子中较高的 Sn、Zr 含量说明基体对 X-ray 信号的影响很大。

KUWAE 等^[25]研究了 Zircalloys 合金中 Sn 的存在状态。在 Zr-2 中, 发现 α 退火样品中含有 Sn-Ni 粒子, 而 β 淬火样品中则发现了 Zr-Sn 粒子和单质 Sn 的存在。SAD 分析发现 Zr-Sn 粒子有两种, 正交结构 ZrSn 粒子($a=0.743 \text{ nm}$, $b=0.582 \text{ nm}$, $c=0.516 \text{ nm}$)和 HCP 型 Zr_5Sn_3 粒子($a=0.846 \text{ nm}$, $c=0.578 \text{ nm}$), 但没有给出 Sn-Ni 粒子和单质 Sn 的结构。他们在对 Zr-4 合金的分析中还首次发现了 α 退火和 $\alpha+\beta$ 淬火的样品均有 BCT 结构单质 Sn($a=0.583 \text{ nm}$, $c=0.318 \text{ nm}$)。BANGARU^[26]也在研究 Zr-4 合金的析出相时发现了富集在晶界处的 Sn 元素, 但未发现其以金属单质形式存在。

随后, YANG 等^[29]和 HUANG 等^[40]分别指出, 无论是用于 TEM 还是 SEM 观察的样品, 制备时都必须格外小心, 因为固溶在基体中的 Sn 元素在腐蚀时很容易溶解而沉积在第二相粒子上或晶界上, 导致成分分析的不准确或误分析。因而, YANG 等^[29]认为 KUWAE 等^[25]和 BANGARU^[26]报道的含 Sn 粒子是人为因素造成的。

之后, Zircalloys 中仍有关于含 Sn 析出相的报道, 如 KAI 等^[41]在冷轧退火的 Zr-4 中发现了少量的四方 Zr_4Sn 相, 但多数研究者还是认为 Zircalloys 合金中 Sn 含量较低, 可完全固溶于 α -Zr 基体。

2.2 Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-Ni 粒子

关于 Zircalloys 合金成分范围内 Fe、Cr、Ni 是否会单独与 Zr 形成 Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-Ni 粒子的研究, 结论已经较为明确, 即常规热处理制度下这些相都不

会存在。在 Zr-2 和 Zr-4 中, Ni、Cr 的含量一般都在 1.0%(质量分数)以内, 它们与 Zr 单独形成的 Zr_2Ni 和 $ZrCr_2$ 的稳定性都低于有 Fe 参与的 $Zr_2(Fe, Ni)$ 和 $Zr(Fe, Cr)_2$ 的稳定性, 而两种合金中 Fe 的含量相对较高, 容易参与到上述两种粒子中去, 使得 Zr_2Ni 和 $ZrCr_2$ 粒子很难稳定存在。

CHARQUET 等^[42]对合金成分在 ASTM 标准之外的改进 Zr-4 合金进行了系列研究, 发现当合金的 $w(Fe)/w(Cr) < 4$ 时, 只有 $Zr(Fe, Cr)_2$ 粒子存在, 而当 $w(Fe)/w(Cr) > 4$ 时会形成 Zr_3Fe 或 Zr_2Fe , GARZAROLLI 等^[43]也有同样的发现。EUCKEN^[44]也得出相似结论, 但认为 Zr-Fe 粒子出现的 $w(Fe)/w(Cr)$ 临界值为 2, 而不是 4。RUHMANN^[45]认为当 Zr-4 合金中的 $w(Fe)/w(Cr) > 5$ 时, Zr_3Fe 成为主要的析出相, 但认为并没有一个确定的临界值, $w(Fe)/w(Cr) < 5$ 时 Zr-Fe 粒子也会存在, 但数量很少。参考上述观点, 可以认为, 在常规 Zircaloy 合金成分范围内, 几乎不会出现 Zr-Fe 粒子。

3 结论

1) 随着核反应堆朝着提高燃料燃耗方向发展, 对高性能新锆合金的研究将是今后一段时期内堆芯结构材料研究领域的热点。由于第二相粒子对锆合金多方面性能的显著影响, 成为新锆合金研究中的关键问题。

2) 通过回顾 Zircaloy 中析出相的研究历程, 明确了 Zircaloy 合金中的 Zr-Fe-Ni 粒子只有一种, 即 BCT 型 $Zr_2(Fe, Ni)$ Zintl 相, 晶格参数为 $a=0.65$ nm, $c=0.53\sim0.55$ nm。而 Zr-Fe-Cr Laves 相有两种: 一种是 C14 型 $Zr(Fe, Cr)_2$, 晶格参数为 $a=0.50\sim0.51$ nm, $c=0.81\sim0.83$ nm; 另一种是 C15 型 $Zr(Fe, Cr)_2$, 晶格参数为 $a=0.70\sim0.72$ nm, 这些 Laves 相粒子中常见层错结构。关于 $Zr(Fe, Cr)_2$ 在特定条件下的稳定结构, 总结提出形成温度决定论、 $n(Fe)/n(Cr)$ 比决定论、价电子/原子比决定论 3 种理论。这些理论可以用于指导相关新锆合金析出相的研究。

REFERENCES

- [1] 刘建章. 国内核动力堆用锆合金的研究动向[J]. 稀有金属材料与工程, 1990, 19(6): 32-35.
LIU Jian-zhang. Development direction of zirconium alloy in domestic nuclear industry[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1990, 19(6): 32-35.
- [2] KRUGER R M, ADAMSON R B, BRENNER S S. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of zircaloy-2[J]. J Nucl Mater, 1992, 189: 193-200.
- [3] 周邦新. 锆合金中的疝状腐蚀问题[J]. 核科学与工程, 1993, 13(1): 51-58.
ZHOU Bang-xin. The problems of nodular corrosion in zircaloy[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1993, 13(1): 51-58.
- [4] RUDLING P, WIKMARK G, LEHTINEN B, PETTERSSON H. Impact of second phase particles on BWR Zr-2 corrosion and hydriding Performance[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth Symposium, ASTM STP 1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 678-706.
- [5] GARZAROLLI F, RUHMANN H, van SWAM L. Alternative Zr alloys with irradiation resistant precipitates for high burnup BWR application[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 119-132.
- [6] GOLL W, RAY I. The behavior of intermetallic precipitates in highly irradiated BWR LTP cladding[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 80-95.
- [7] SABOL G. ZIRLO — An alloy development success[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fourteenth Symposium, ASTM STP 1467. West Conshohocken: ASTM International, 2005: 3-24.
- [8] SABOL G, KILP G, BALFOUR M, ROBERTS E. Development of a cladding alloy for high burnup[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 227-244.
- [9] MARDON J, CHARQUET D, SENEVAT J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth Symposium, ASTM STP 1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 505-524.
- [10] NIKULINA A, MARKELOV V, PEREGUD M, BIBILASHVILI Y K, KOTREKHOV V A, LOSITSKY A F, KUZMENKO N V, SHEVNIN Y P, SHAMARDIN V K, KOBLYANSKY G P, NOVOSELOV A E. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh Symposium, ASTM STP 1295. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 785-804.
- [11] 李中奎, 刘建章, 朱梅生, 宋启忠. 合金元素对 Zr-Sn-Fe-Cr-Nb 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(5): 43-48.
LI Zhong-kui, LIU Jian-zhang, ZHU Mei-sheng, SONG Qi-zhong. The effects of alloying elements on the properties of the new zirconium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(5): 43-48.
- [12] 朱梅生, 刘建章, 李中奎, 宋启忠. 8#新锆合金的组织与耐蚀

- 性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(4): 36-40.
- ZHU Mei-sheng, LIU Jian-zhang, LI Zhong-kui, SONG Qi-zhong. Study on structure and corrosion resistance of 8[#] new zirconium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(4): 36-40.
- [13] 李中奎, 刘建章, 李佩志, 周 廉. 新锆合金在两种不同介质中的耐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(2): 38-41.
- LI Zhong-kui, LIU Jian-zhang, LI Pei-zhi, ZHOU Lian. Corrosion resistance of new zirconium alloys in different media[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(2): 38-41.
- [14] OSTBERG G. Determination of the composition of the second phase in zircaloy[J]. J Nucl Mater, 1962, 7: 103-106.
- [15] VANDER SANDE J, BEMENT A. An Investigation of second phase particles in zircaloy-4 alloys[J]. J Nucl Mater, 1974, 52: 115-118.
- [16] VITIKAINEN E, NENONEN P. Transmission electron microscopy studies on intermetallics in some zirconium alloys[J]. J Nucl Mater, 1978, 78: 362-373.
- [17] CHEMELLE P, KNORR D, VANDER SANDE J, PELLOUX R. Morphology and composition of second phase particles in zircaloy-2[J]. J Nucl Mater, 1983, 113: 58-64.
- [18] RAO P, WALKER J, KOCH E. Intermetallic particles in zircaloy-2 and zircaloy-4[C]//General Electric Company Central Research and Development Report, No.76CRD183. San Jose: Calif, 1977: 183-193.
- [19] ARIAS D, PALACIOS T, RURREILLO C. Composition of precipitates present in zircaloy-2 and -4[J]. J Nucl Mater, 1987, 148: 227-229.
- [20] MENG X Y, NORTHWOOD D O. Second phase particles in zircaloy-2[J]. J Nucl Mater, 1989, 168: 125-136.
- [21] VERSACI R. Polytype Structure of intermetallic precipitates in zircaloy-4 alloys[J]. J Nucl Mater, 1979, 80: 180-183.
- [22] VERSACI R, IPOHORSKI M. Composition of Zr(Cr, Fe)₂-type precipitates in zircaloy-2 and zircaloy-4[J]. J Nucl Mater, 1983, 116: 321-323.
- [23] MENONI C, PALACIOS T, ARIAS D. Intermetallic precipitates in zircaloy-4 alloys[J]. Solid to Solid Phase Transformations, 1981, 763-767.
- [24] KRASEVEC V. Transmission electron microscopy study of second-phase particles in zircaloy-2[J]. J Nucl Mater, 1981, 98: 235-237.
- [25] KUWAE R, SATO K, HIGASHINAKAGAWA E, KAWASHIMA J, NAKAMURA S I. Mechanism of zircaloy nodular corrosion[J]. J Nucl Mater, 1983, 119: 229-239.
- [26] BANGARU N V. An investigation of the microstructures of heat-treated zircaloy-4[J]. J Nucl Mater, 1985, 131: 280-290.
- [27] MENG X Y, NORTHWOOD D O. Intermetallic precipitates in zircaloy-4[J]. J Nucl Mater, 1985, 132: 80-87.
- [28] MENG X Y, NORTHWOOD D O. A TEM study of the C15 type Zr(Cr, Fe)₂ Laves phase in zircaloy-4[J]. J Nucl Mater, 1985, 136: 83-90.
- [29] YANG W J S, TUCKER R P, CHENG B, ADAMSON R B. Precipitates in zircaloy: Identification and the effects of irradiation and thermal treatment[J]. J Nucl Mater, 1986, 138: 185-195.
- [30] 赵文金. Zr-4 合金中第二相的研究[J]. 核动力工程, 1991, 12(5): 66-72.
- ZHAO Wen-jin. Investigation of the intermetallic precipitates in Zr-4[J]. Nuclear Power Engineering, 1991, 12(5): 66-72.
- [31] YANG W J S, ADAMSON R. Beta-quenched zircaloy-4: Effects of thermal aging and neutron irradiation[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 451-477.
- [32] 杨晓林, 周邦新, 蒋有荣, 李 聪. Zr-4 合金中第二相 Zr(Fe, Cr)₂ 的电化学分离[J]. 核动力工程, 1994, 15(1): 79-83.
- YANG Xiao-lin, ZHOU Bang-xin, JIANG You-rong, LI Cong. Electrochemic extracting of the second phase Zr(Fe, Cr)₂ from Zr-4 alloy[J]. Nuclear Power Engineering, 1994, 15(1): 79-83.
- [33] 周邦新, 杨晓林. 热处理对 Zr-4 合金中第二相结构和成份的影响[J]. 核动力工程, 1997, 18(6): 511-516.
- ZHOU Bang-xin, YANG Xiao-lin. Effect of heat treatments on the structure and composition of second phase particles in zircaloy-4[J]. Nuclear Power Engineering, 1997, 18(6): 511-516.
- [34] 周邦新, 李 聪, 黄德诚. Zr(Fe, Cr)₂ 金属间化合物的氧化[J]. 核动力工程, 1993, 14(2): 149-153.
- ZHOU Bang-xin, LI Cong, HUANG De-cheng. The oxidation of Zr(Fe, Cr)₂ metallic compound[J]. Nuclear Power Engineering, 1993, 14(2): 149-153.
- [35] WILLEY L A, MARGOLIN H. Metals handbook (Vol. 8): Metallography, structure and phase diagrams[M]. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973: 293-295.
- [36] SHEN Y S, PAASCHE O G. On the transformation of ZrCr₂[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968, 242: 2241-2242.
- [37] SHALTIEL D, JACOB I, DAVIDOV D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-phase pseudobinary compounds[J]. J Less-Common Met, 1977, 53: 117-131.
- [38] MALAKHOVA T O, GUSEVA L N. Zirconium corner of the Zr-Cu-Cr-Fe phase-diagram[J]. Russian Metallurgy, 1980, 5: 221-224.
- [39] ELLIOTT R P, ROSTOKER W. The occurrence of Laves-type phases among transition elements[J]. Transactions of the American Society for Metals, 1958, 50: 617-633.
- [40] HUANG K, TSAI C. The effect of heat treatment on the microstructure and the corrosion resistance of zircaloy-4 in 450 °C steam[J]. J Nucl Mater, 1985, 136: 16-29.

- [41] KAI J J, HUANG W I, CHOU H Y. The microstructural evolution of zircaloy-4 subjected to proton irradiation[J]. *J Nucl Mater*, 1990, 170: 193–209.
- [42] CHARQUET D, HAHN R, ORTLIEB E, GROS J P, WADIER J E. Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZrSnFeCr alloys[C]//*Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium*, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 405–422.
- [43] GARZAROLLI F, STEHLE H, STEINBERG E. Behavior and properties of Zircalloys in power reactors: A short review of pertinent aspects in LWR fuel[C]//*Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh Symposium*, ASTM STP 1295. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 12–32.
- [44] EUCKEN C, FINDEN E T, TRAPP-PRITSCHING S, WEIDINGER H G. Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests[C]//*Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium*, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 113–127.
- [45] RUHMANN H, MANZEL R, SELL H, CHARQUET D. In-BWR and out-of-pile nodular corrosion behavior of Zry-2/4 type melts with varying Fe, Cr, and Ni content and varying process history[C]//*Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh Symposium*, ASTM STP 1295. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 865–88.

(编辑 龙怀中)