

# 核电锆管的表面改性技术

黄小波, 宋俊凯, 高玉魁

(同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092)

**摘 要:** 锆合金已被广泛用于核反应堆的堆芯结构材料,但其耐腐蚀性能和耐磨性能制约着使用寿命,采用合适的表面处理技术可以改善其表面完整性。通过对近几年核用锆合金表面处理的研究进行归纳总结,简单介绍了锆合金的研发进展,并着重对能提高锆合金耐腐蚀性能和耐磨性能的表面处理技术进行了综述,如喷丸处理、超声冲击强化、冷轧、渗氮和渗铝等。总结了各种表面处理技术对锆合金的微观结构和性能的影响,并介绍了结构和性能之间的联系。最后对锆合金表面处理技术进行了讨论和展望。

**关键词:** 锆合金; 喷丸; 轧制; 离子注入; 超声冲击强化; 表层改性技术

**中图分类号:** TG174.44; TG668 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0057-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.010

## Surface Modification Technique of Nuclear Power Zirconium Tube

HUANG Xiao-bo, SONG Jun-kai, GAO Yu-kui

(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**ABSTRACT:** Zirconium alloy has been widely used in nuclear reactor core structure materials, but the service life is restricted by its corrosion resistance and wear resistance. The surface integrity can be improved by adopting appropriate surface modification technique. In this paper, the literatures on the surface treatment of nuclear zirconium alloys in recent years were summarized. The development progress of zirconium alloys was briefly introduced and the surface treatment techniques that can improve the corrosion resistance and wear resistance of zirconium alloys were reviewed, such as shot peening, ultrasonic impact peening, cold rolling, nitrogen implantation and aluminum implantation. The effects of various surface treatment techniques on the microstructure and properties of zirconium alloys were summarized and the relationship between the structure and properties was introduced. Ultimately the surface modification techniques of zirconium alloy were discussed and prospected.

**KEY WORDS:** zirconium alloy; shot peening; rolling; ion implantation; ultrasonic impact peening; surface modification technique

收稿日期: 2016-03-01; 修订日期: 2016-04-01

Received: 2016-03-01; Revised: 2016-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(11372226); 航空科学基金项目(2014ZE38008); 中央高校基本科研业务费专项资金资助

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11372226), Aeronautical Science Foundation of China (2014ZE38008) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 黄小波(1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究锆合金的表层改性。

Biography: HUANG Xiao-bo (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: surface layer modification of zirconium alloy.

通讯作者: 高玉魁(1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究表层改性与疲劳断裂等。

Corresponding author: GAO Yu-kui (1973—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: surface layer modification, fracture and fatigue.

锆合金具有良好的力学性能和优异的核性能,具有耐高温、高热导率、耐腐蚀、低的热中子吸收截面( $1.8 \times 10^{-29} \text{ m}^2$ )等优点,被广泛应用于核电站和军工业。核电锆管主要用作核燃料包壳管和压力管,其性能会直接影响核电站和军用设备的安全性和可靠性。目前中国已经成为全球在建核电站规模最大的国家,但核电锆管几乎全部依赖进口,尽管国家加大了对核电锆管的投入,但是国内对锆及锆合金的研究较少,在生产过程中缺乏实验数据。

国外对核电锆管的研究相对较成熟,在第一代 Zr-2 合金研究的基础之上,西方国家率先对 Zr-4 合金进行了研究和改善,同时开发新型锆合金。目前研制成功的新型合金有美国产的 Zirlo 合金<sup>[1-2]</sup>、法国产的 M5 合金<sup>[3-5]</sup>和俄罗斯产的 E635 合金<sup>[6-8]</sup>。国际上新型锆合金大都是 Zr-Sn-Nb 系合金,铌元素的加入不仅可以提高锆合金在反应堆内的抗辐照性能,还能提高锆合金的耐腐蚀性能。新型锆合金大都采用低温加工工艺,这有利于提高新型锆合金的性能<sup>[9]</sup>。本文对国内外在核电包壳管表面处理的研究<sup>[10]</sup>进行简要的综述,介绍锆合金的研究成果和待解决的问题,对国内核电级锆管的研究和生产起一定的辅助作用。

## 1 喷丸处理对抗腐蚀性能的影响

喷丸、喷砂和激光冲击等表面处理技术都会使锆合金表面的晶粒更加细化<sup>[11-15]</sup>。石明华等人<sup>[16]</sup>对 Zr-4 合金板的其中一面进行高速喷丸处理,并且将合金板切成 10 mm 宽的长条,在 400 °C 过热水蒸气的高压釜中进行为期 14、42、70、100、130 和 160 天的腐蚀,高压容器压力为 10.3 MPa,腐蚀增重曲线如图 1

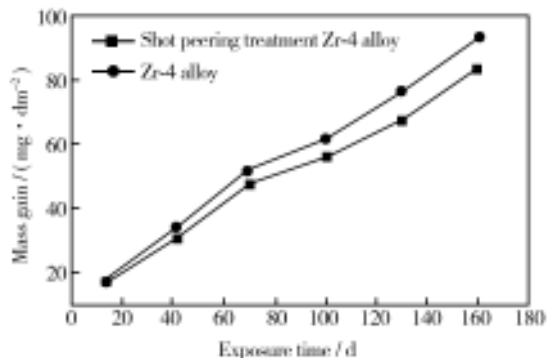


图1 喷丸处理 Zr-4 合金与普通 Zr-4 合金腐蚀增重曲线  
Fig. 1 Oxide thickness vs. exposure time for as-received zircaloy-4 and shot peening treated zircaloy-4

所示。利用 X 射线衍射仪分析腐蚀后样品的物相组成及氧化物的微观结构。

由图 1 可以得到:在试样腐蚀初期,普通面的氧化膜厚度和喷丸处理面的氧化膜厚度相比差别不大;在腐蚀时间达到 14 天以后,普通面氧化膜的厚度比喷丸处理面的厚度要大,而且随着腐蚀时间的增加,两者的厚度差越大;在 100 天左右,经过喷丸处理的 Zr-4 合金出现了腐蚀转折,并且在 70 至 130 天之间出现了一个氧化膜厚度缓慢渐变过程<sup>[17]</sup>。

图 2 和图 3 分别为不同腐蚀时间普通 Zr-4 合金面和喷丸处理 Zr-4 合金面的 XRD 图谱,其中 m 表示单斜相  $\text{ZrO}_2$ , t 表示四方结构  $\text{ZrO}_2$ 。在锆合金的腐蚀研究中,发现四方相氧化锆向单斜相氧化锆转变是影响锆合金抗腐蚀性能的一个重要因素。在腐蚀转折前,金属与氧化膜的交界处含有大量的四方结构的氧

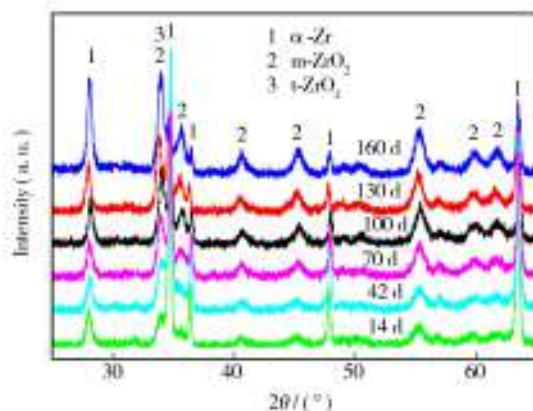


图2 普通 Zr-4 合金腐蚀的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-received zircaloy-4 after exposure for different time

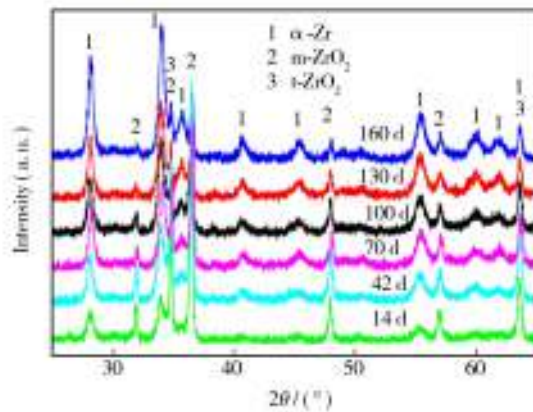


图3 喷丸处理后 Zr-4 合金腐蚀的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of shot peening treated zircaloy-4 after exposure for different time

化锆,具有一定的抗腐蚀性能。而在腐蚀转折之后,金属与氧化膜的交界处几乎没有四方结构的氧化锆,以单斜结构的氧化锆为主,其抗腐蚀性很差。相较于未经处理的锆合金,喷丸处理的锆合金表层会引入一定的残余压应力<sup>[18]</sup>,因此金属基体中的拉应力不仅要平衡氧化物所引起的压应力,而且还要平衡喷丸处理给金属表层引入的残余压应力,因此相较普通 Zr-4 合金而言,经喷丸处理过的锆合金的表层氧化物中应力值较小,减缓了氧化锆由四方相转变为单斜相,从而增强其抗腐蚀性。

张强等人的研究也发现了经喷丸处理晶粒细化后,氧化膜主要结构为  $t\text{-ZrO}_2$ ,其保护性较好。生长的氧化膜致密且均匀,氧化膜和金属的分界面十分平整,和原始组织相比,细晶组织的氧化膜晶粒尺寸较大,所以其晶界面积较小,减少了氧化反应时  $\text{O}^{2-}$  的短路扩散通道,因而细晶粒组织的抗腐蚀性能优于原始组织。

## 2 超声冲击强化

B. N. Mordyuk 等人研究了超声冲击强化对 Zr-2.5% (质量分数) Nb 合金微观结构组成、显微硬度和抗腐蚀性能的影响,并且建立了表层的微观结构与有效应变、显微硬度和抗腐蚀性能之间的联系<sup>[19-21]</sup>。图4中曲线1表示显微硬度随冲击时间和有效应变的变化,在超声冲击初期,显微硬度随时间急剧增长,直到有效应变  $\bar{\varepsilon}$  达到 0.22;当有效应变超过 0.43 之

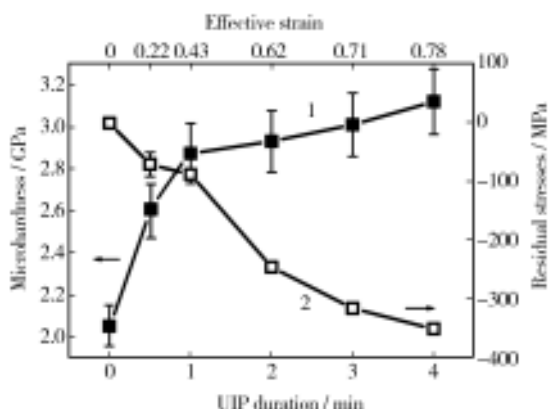


图4 超声冲击强化后的显微硬度和残余应力随冲击时间和有效应变变化曲线

Fig. 4 Microhardness and residual stresses in the UIP-treated specimens of Zr-2.5% Nb alloy against the UIP processing time and the effective strain

后,显微硬度的增长明显减慢。超声冲击强化后试样的表层产生了明显的应变硬化,而且在冲击后期,硬化速率有所上升。图4中曲线2表示残余应力随冲击时间和有效应变的变化,超声冲击强化过程会在试样表层产生残余压应力,残余压应力会导致材料的硬化,增强材料表面的完整性,对材料表面裂纹的萌生和扩展都有抑制作用。

## 3 低温轧制

Chao Yuan 等人研究了经循环冷轧后纳米锆的微观组织演变和显微硬度的变化<sup>[22-24]</sup>。如图5所示,结果表明冷轧后总的变形层深度超过 600  $\mu\text{m}$ ,晶粒的平均尺寸从 8 nm (上层) 到微米级不等,随着深度的增加,晶粒的尺寸逐渐变大,在冷轧表层,晶粒尺寸从纳米级逐渐过渡到亚显微级和微米级。

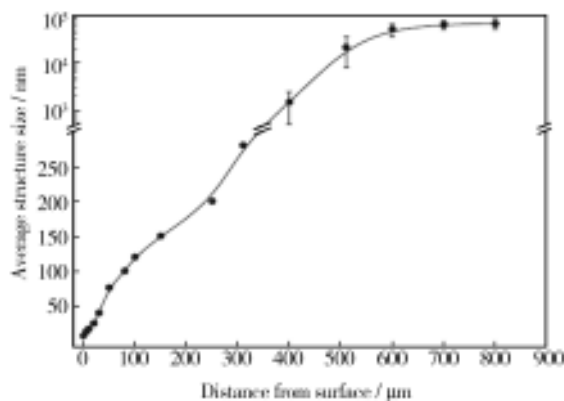


图5 晶粒尺寸随深度变化曲线

Fig 5 Variations of the average structure size with distance from treated surface

经冷轧处理后,锆的硬度和弹性模量的分布如图6所示,较粗糙的晶粒硬度为 2.86 GPa,而最外层的硬度大约为 6.0 GPa,大约是粗糙晶粒的两倍,但是硬度的变化趋势比之前的研究<sup>[25-26]</sup>慢。然而随着变形层深度的变化,材料的弹性模量始终为 53.63 GPa,这表明材料的弹性模量与晶粒尺寸几乎没有关系,这与之前的研究<sup>[25,27]</sup>相吻合。

如图7所示,硬度和  $d^{-1/2}$  ( $d$  为晶粒尺寸) 不成线性关系,这是由于随着晶粒尺寸变小,变形机制从位错变成了晶粒之间的滑移。当  $d > 25$  nm 时,硬度由位错决定;当  $d < 17$  nm 时,硬度由晶粒之间的滑移决定;当  $17 \text{ nm} < d < 25$  nm 时,硬度由这两者共同决定,这也是变形机制发生转变的阶段<sup>[28-31]</sup>。

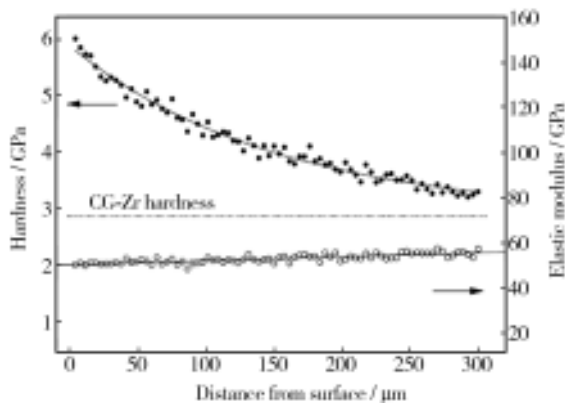


图6 硬度和弹性模量随距冷轧表面距离变化曲线

Fig.6 Variations of hardness and elastic modulus with distance from treated surface

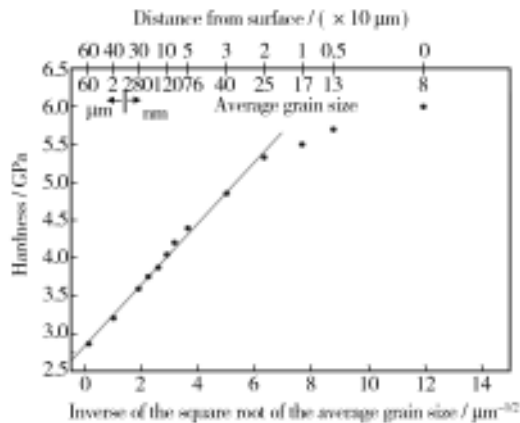
图7 硬度随  $d^{-1/2}$  变化曲线

Fig.7 Hardness as a function of the inverse of the square root of the average grain size,  $d^{-1/2}$

#### 4 渗氮对锆合金性能的影响

Jeon G. Han 等人研究了渗氮对 Zr-4 合金耐磨性能的影响<sup>[32-34]</sup>。如图 8 所示,研究发现在 500 ℃ 之前随着渗氮温度的增加硬度增加较缓慢,在超过 500 ℃ 之后硬度迅速增加,并在 620 ℃ 时硬度达到最大值 1500HK。另外 Jeon G. Han 等人还研究了在 660 ℃ 时硬度随离子浓度的变化。研究发现在渗氮过程中所形成的氧化层和氮化锆都对 Zr-4 合金的耐磨性能有所提高,相较辐照硬化和位错钉扎,氮化锆的形成对渗氮后 Zr-4 合金硬化的影响更显著,而氧化层的形成也会使硬度增加到 1300HK。Zr-4 合金微动磨损实验破坏深度随离子浓度变化的曲线如图 9 所示,在离子浓度达到  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 之前,磨损深度保持在 23

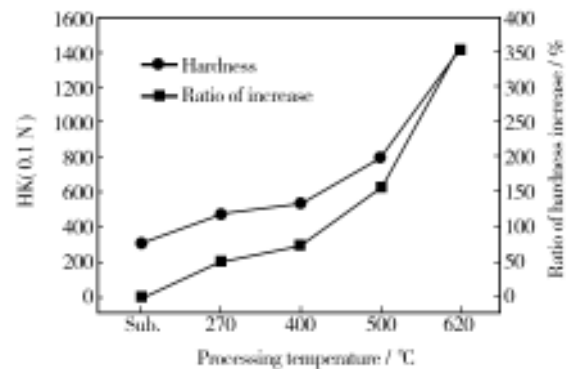


图8 显微硬度和渗氮与未渗氮的硬度增长比随温度变化曲线

Fig.8 Knoop microhardness (0.1 N) and ratio of hardness increase for unimplanted and N<sup>+</sup>-implanted Zircaloy-4 at various processing temperatures (120 keV;  $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>)

μm 不变;当离子浓度超过  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 之后,磨损深度急剧下降。另外 Jeon G. Han 等人通过实验还发现在温度为 550 ℃、离子浓度为  $8 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,耐磨损性能增加的效果最显著。

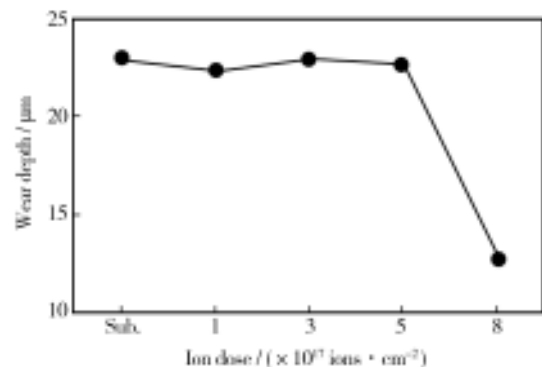


图9 Zr-4 合金微动磨损实验破坏深度随离子浓度变化曲线

Fig.9 Variation of crater depth for unimplanted and N<sup>+</sup>-implanted Zircaloy-4 for various ion doses after fretting wear tests (fretting wear test conditions: 20 ℃; 1 N; 9000 cycles; in water bath; vertical, 10 Hz,  $\pm 15$  μm; horizontal, 10 Hz, 1 mm)

W. Kim 等人研究了渗氮温度和离子浓度对 Zr-4 合金抗腐蚀性能的影响<sup>[35-36]</sup>。实验数据显示,随着离子浓度的增加,点蚀电位增加,钝化电流密度减小,从而得出经渗氮处理后 Zr-4 合金的抗腐蚀性能增加。同时运用 XRD 测量渗氮前后的物相组成,对比发现渗氮后 Zr-4 合金抗腐蚀性能增加的原因是渗氮过程中生成了 ZrN 和 ZrO<sub>2</sub>。研究发现在 Zr-4 合金的抗腐蚀性能对渗氮温度极为敏感,当保持离子浓度一定,渗氮温度等于 293 ℃ 时,抗腐蚀性能达到最大值。



S. J. Lee 等人研究了经渗氮处理后 Zr-4 合金成分和结构的变化对其腐蚀行为的影响<sup>[37]</sup>。在阳极极化试验后,未经渗氮处理和渗氮处理 Zr-4 合金的表面显微照片如图 10a 和 b 所示,对于未经渗氮处理的试样,点蚀以半球形的方式发生在非晶体处,反映出相对较高的耐点蚀性能。对于渗氮试样,点蚀坑出现在被破坏的渗氮层下方。经过分析发现该覆盖层由在渗氮过程中生成的 ZrN 和 ZrO<sub>2</sub> 组成,它在 NaCl 溶液中形成的钝化膜表现出优越的耐腐蚀性能。不同温度渗氮处理后的 Zr-4 合金经阳极极化实验后点蚀坑的显微照片如图 11 所示,在离子浓度为  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>、温度为 100 °C 时,Zr-4 合金表面在阳极极化试验后形成了大量的点蚀坑。在相同离子浓度条件下,当温度为 200 °C 时,Zr-4 合金表面在阳极极化试验后形成了少量的点蚀坑。这说明较低的渗氮温度会导致 Zr-4 合金表面有大量的晶体缺陷产生,渗氮层很容易被破坏,所以很容易被 Cl<sup>-</sup> 腐蚀。随着渗氮温度的升高,渗氮层的结构缺陷越少,局部的抗腐蚀性越高。

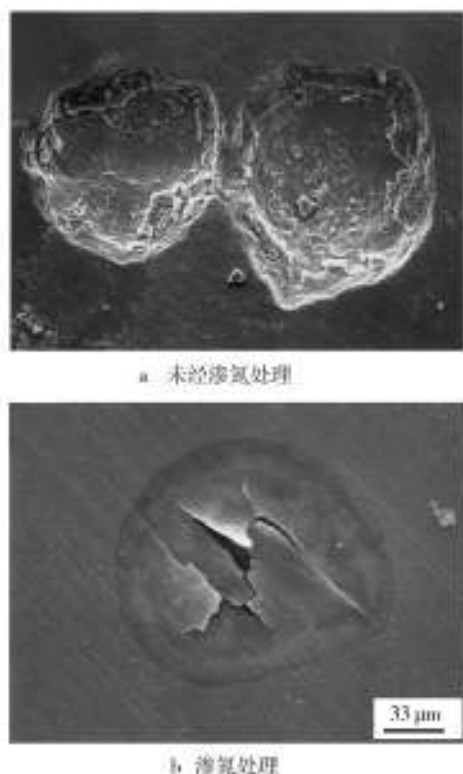


图 10 阳极极化试验(4 mol/L NaCl,实验温度 80 °C)后 Zr-4 合金显微照片

Fig. 10 SEM micrographs showing the pits formed on Zircaloy-4 after anodic polarization test in deaerated 4 mol/L NaCl at 80 °C: a) unimplanted; b) nitrogen implanted Zircaloy-4

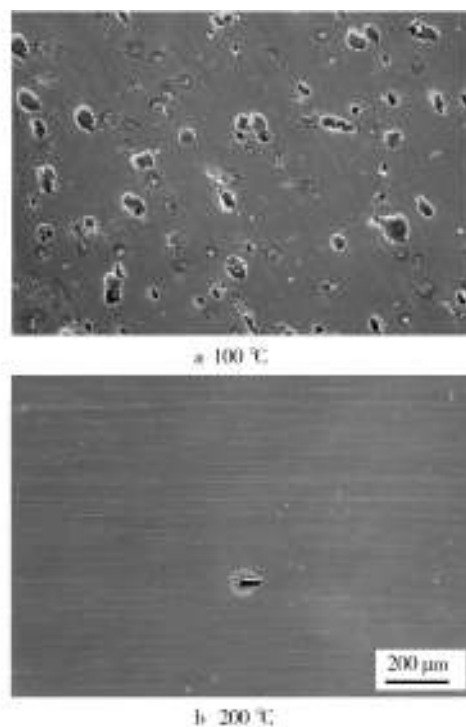


图 11 阳极极化试验(4 mol/L NaCl,实验温度 80 °C)后不同渗氮温度下 Zr-4 合金点蚀显微镜照片

Fig. 11 SEM micrographs showing occurrences of pitting corrosion of Zircaloy-4 after anodic polarization test in deaerated 4 mol/L NaCl at 80 °C. Ion implantation was done with the dose of  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> at the substrate temperature of (a) 100 °C, and (b) 200 °C

## 5 渗铝对锆合金腐蚀行为的影响

D. Q. Peng 等人对渗铝对金属锆在 1 mol/L 硫酸溶液中的腐蚀行为进行了研究<sup>[38]</sup>,发现渗铝处理能提高锆在液体中的抗腐蚀性能,并讨论了其腐蚀机制。实验过程中采用 XPS 和 AES 技术将铝植入到锆表层,发现铝元素的渗入提高了锆表面氧化层的性能,渗铝量越大,锆的氧化层越厚。实验对象为 1 mm 厚的金属锆试样,利用 TEM 研究渗铝试样的微观结构,如图 12 所示,试样的渗铝深度可以达到 50 nm。图 12a 表示未渗铝处理的非结晶结构图像,b1、c1、d1 表示渗铝试样的明视场图像,b2、c2、d2 表示局部衍射图像。当离子浓度为  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,晶粒的形状为球形,直径为 17 nm,此时的渗入温度较低,为 100 °C,因此只形成了少量的多晶晶粒;当离子浓度为  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,渗铝试样表层转变成多晶结构,其中大部分晶粒为球形或方形,直径为 20 ~ 35 nm,此时的渗入温度为 220 °C;当离子浓度为  $1 \times 10^{17}$

ions/cm<sup>2</sup> 时,渗铝试样表层晶粒平均直径为 30 nm,此时的渗入温度为 250 ℃。由此可见渗铝处理后金属锆由非晶体材料转变成多晶材料,并且高的渗入温度有利于渗铝试样表层多晶的形成。1 mol/L 硫酸中金属锆的动电位极化曲线如图 13 所示,渗铝过后试样

的抗腐蚀性能有所提高,这是由于在渗铝过程中试样表层会形成致密的氧化层。离子浓度为  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 的试样的抗腐蚀性能优于离子浓度为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的试样,这可能是辐射损伤引起的。

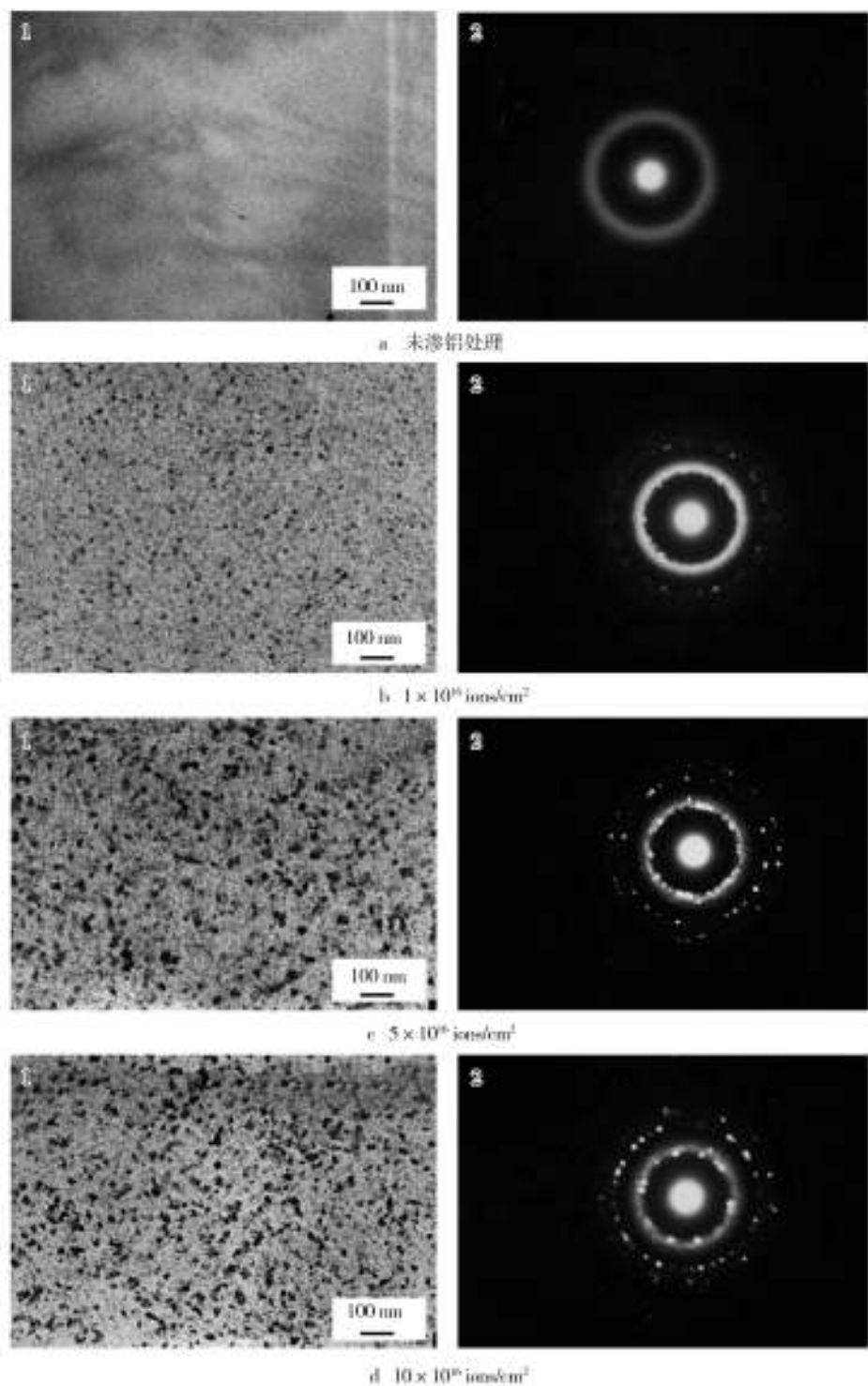


图 12 渗铝后 Zr-4 合金明视场图像和局部 TEM 衍射图像

Fig. 12 TEM of aluminum implanted zirconium at fluence range from 0 to  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>: (1) bright field image, (2) TEM selected area electron diffraction patterns (SAED); (a) as-received zirconium, (b)  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c)  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, (d)  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

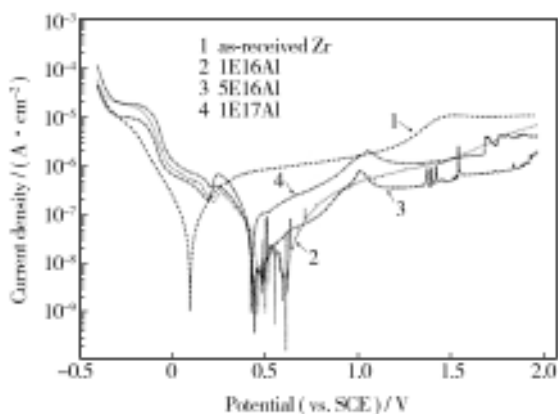


图13 1 mol/L 硫酸中金属锆的动电位极化曲线

Fig. 13 The potentiodynamic polarization curves in 1 mol/L  $H_2SO_4$  solution of the as-received zirconium and zirconium implanted with aluminum ions at a fluence of: 1) as-received zirconium, 2)  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, 3)  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, 4)  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

## 6 结语

锆合金已被广泛运用于核反应堆的堆芯结构材料(压力管和包壳管),其性能直接影响核电站的安全性和经济性。对锆合金的表面进行喷丸、超声冲击、轧制、渗氮和渗铝等处理,会提高锆合金的抗腐蚀性能和抗磨损性能等,从而提高锆管在核电站中的使用寿命,但是锆合金的腐蚀机理,尤其是非均匀(疖状)腐蚀机理还没有统一的认识,而表面改性技术和吸氢、辐照和某些化学元素腐蚀还有待进一步的研究。为了满足更高的燃耗需求,提高抗疖状腐蚀、吸氢、蠕变、辐照增长及抗SCC等性能。国内外研究出了新型Zr-Sn-Nb系合金,Nb元素的加入不仅有利于提高合金的耐蚀性能,还可提高其在核反应堆内的抗辐照性能。

## 参考文献

- [1] BENOIT de G, ARTHUR T M, WANG K. Transmission Electron Microscopy Characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO™ Oxide Layers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 456: 272—280.
- [2] STEINBRÜCK M, BÖTTCHER M. Air Oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ Cladding Alloys at High Temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 414 (2): 276—285.
- [3] HENGSTLER-EGGER R M, BALDO P, BECK L, et al. Heavy

Ion Irradiation Induced Dislocation Loops in AREVA's M5® Alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 423 (1—3): 170—182.

- [4] RAUTENBERG M, POQUILLON D, PILVIN P, et al. Thermal Iso-creep Curves Obtained During Multi-axial Creep Tests on Recrystallized Zircaloy-4 and M5™ Alloy[J]. Nuclear Engineering and Design, 2014, 269: 33—37.
- [5] TANG Rui, YANG Xiao-xue. Dissolution and Precipitation Behaviors of Hydrides in N18, Zry-4 and M5 Alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (17): 7269—7274.
- [6] BLOKHIN D A, CHERNOV V M, BLOKHIN A I, et al. Nuclear Physical Properties of Zirconium Alloys E110 and E635 under Long-term Neutron Irradiation in VVER-1000 Reactor[J]. Materials of Power Engineering and Radiation-Resistant Materials, 2012, 3 (2): 124—128.
- [7] MARKELOV V A. On Correlation of Composition, Structural-phase State, and Properties of E635 Zirconium Alloy[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2010, 1 (3): 245—253.
- [8] PETROVA I I, SAMSONOV B N, PELETSKII V E. The Experimental Determination of the Melting Heat for E635 Zirconium Alloy[J]. High Temperature, 2003, 41 (6): 751—754.
- [9] 李中奎, 刘建章, 薛祥义. 与我国核电发展相关的堆芯关键材料——锆合金国产化问题[J]. 稀有金属快报, 2007 (1): 6—9.  
LI Zhong-kui, LIU Jian-zhang, XUE Xiang-yi. The Scenario Objectives of Domestic Manufacture for Zirconium Alloys as Structural Materials in the Core of Nuclear Reactor in China [J]. Rare Metals Letters, 2007 (1): 6—9.
- [10] 高玉魁. 表面完整性理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.  
GAO Yu-kui. Surface Integrity Theory and Its Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [11] XU Jian, BAI Xin-de, HE Fei, et al. The Influence of Yttrium Ion Implantation on the Oxidation Behavior of Zircaloy-4 at 600 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 18 (9): 715—717.
- [12] KIM H G, PARK J Y, JEONG Y H. Phase Boundary of the Zr-rich Region in Commercial Grade Zr-Nb Alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 347 (1/2): 140—150.
- [13] FUJIMOTO S, HAYASHIDA H, SHIBATA T. Extremely High Corrosion Resistance of Thin Film Stainless Steels Deposited by Ion Beam Sputtering[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 267 (2): 314—318.
- [14] 张强, 张喜燕, 李聪, 等. Zr-4 合金的表面晶粒细化研究[J]. 核动力工程, 2009, 30 (1): 64—67.

- ZHANG Qiang, ZHANG Xi-yan, LI Cong, et al. Study on Surface Grain Refinement of Zircaloy-4[J]. Nuclear Power Engineering, 2009, 30(1): 64—67.
- [15] RAGHAVAN R, AYER R, JIN H W, et al. Effect of Shot Peening on the Fatigue Life of a Zr-based Bulk Metallic Glass[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(2): 167—170.
- [16] 石明华, 张喜燕, 李中奎, 等. 喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜组织和氧化动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1288—1291.
- SHI Ming-hua, ZHANG Xi-yan, LI Zhong-kui, et al. Study on Organization and Oxidation Kinetics of Zr-4 Alloy Oxide Film Treated by Shot Peening[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(7): 1288—1291.
- [17] GEBERT A, CONCUSTELL A, GREER A L, et al. Effect of Shot-peening on the Corrosion Resistance of a Zr-based Bulk Metallic Glass[J]. Scripta Materialia, 2010, 62(9): 635—638.
- [18] ZHAO Chun-mei, GAO Yu-kui, GUO Jing, et al. Investigation on Residual Stress Induced by Shot Peening[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(3): 1340—1346.
- [19] MORDYUK B N, KARASEVSKAYA O P, PROKOPENKO G I. Structurally Induced Enhancement in Corrosion Resistance of Zr - 2.5%Nb Alloy in Saline Solution by Applying Ultrasonic Impact Peening[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 559(1): 453—461.
- [20] TEWARI R, SRIVASTAVA D, DEYA G K, et al. Microstructural Evolution in Zirconium Based Alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 383(1/2): 153—171.
- [21] SAHOO S K, HIWARKAR V D, JAIN L, et al. Deformed Microstructures of Two-phase Zr-2.5Nb Alloy; Effects of the Second Phase Hardness[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 404(3): 222—230.
- [22] YUAN Chao, FU Rui-dong, ZHANG Fu-cheng, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Nanocrystalline Zirconium Processed by Surface Circulation Rolling Treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 565(10): 27—32.
- [23] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(4): 427—556.
- [24] DAO M, LU L, ASARO R J, et al. Toward a Quantitative Understanding of Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals[J]. Acta Materialia, 2007, 55(12): 4041—4065.
- [25] LI W L, TAO N R, LU K. Fabrication of a Gradient Nanomicro-structured Surface Layer on Bulk Copper by Means of a Surface Mechanical Grinding Treatment[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(5): 546—549.
- [26] JIANG P, WEI Q, HONG Y S, et al. In Situ Synthesis of Nanocrystalline Intermetallic Layer During Surface Plastic Deformation of Zirconium[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(3): 583—589.
- [27] SHEN T D, KOCH C C, TSUI T Y, et al. On the Elastic-Moduli of Nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni Alloys Prepared by Mechanical Milling/alloying[J]. Journal of Materials Research, 1995, 10(11): 2892—2896.
- [28] SHAW L L, ORTIZ A L, VILLEGAS J C. Hall-Petch Relationship in a Nanotwinned Nickel Alloy[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(11): 951—954.
- [29] KUMAR K S, SWYGENHOVEN H V, SURESH S. Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals and Alloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51(19): 5743—5774.
- [30] PADMANABHAN K A, DINDA G P, HAHN H, et al. Inverse Hall-Petch Effect and Grain Boundary Sliding Controlled Flow in Nanocrystalline Materials[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 452—453: 462—468.
- [31] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(6): 689—706.
- [32] HUANG Lu, ZHU Chao, MUNTELE C I, et al. Surface Engineering of a Zr-based Bulk Metallic Glass with Low Energy Ar-or Ca-ion Implantation[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 47: 248—255.
- [33] PURUSHOTHAM K P, WARD L P, BRACK N, et al. The Effect of MEVVA Ion Implantation of Zr on the Corrosion Behaviour of PVD TiN Coatings[J]. Corrosion Science, 2008, 50(1): 8—14.
- [34] HAN J G, LEE J S, CHOI B H, et al. Wear and Fretting Wear Behaviour of Ion-implanted Zircaloy-4[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 83(1—3): 307—312.
- [35] KIM W, JUNG K S, CHOI B H, et al. Corrosion Behavior of Nitrogen-implanted Zircaloy[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77(2): 595—599.
- [36] LIU Y Z, ZU X T, QIU S Y, et al. Surface Characterization and Corrosion Resistance of Ti-Al-Zr Alloy by Niobium Ion Implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 244(2): 397—402.
- [37] LEE S J, KWONA H S, KIM W, et al. Effects of Compositional and Structural Change on the Corrosion Behaviour of Nitrogen Implanted Zircaloy-4[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(1): 23—31.
- [38] PENG D Q, BAI X D, PAN F, et al. Influence of Aluminum Ions Implanted on Corrosion Behavior of Zirconium in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Materials Letters, 2005, 59(19/20): 2496—2503.