

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 621.039.53

ЧАСТИЦЫ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ Zr–Sn–Nb–Fe. ОБЗОР

© 2023 г. А. В. Алдин^{a, b}, Чж. В. Чэнь^{a, *}, И. А. Дишер^c, М. Самиуддин^{a, d}, К. Янь^a

^aВедущая государственная лаборатория по обработке затвердеванием,
Северо-западный политехнический университет, Сиань, провинция Шэньси, 710072 Китай

^bФакультет материаловедения, Инженерный колледж, Университет Куфы, Наджаф, Ирак

^cФакультет керамики и строительных материалов, Материаловедческий колледж,
Вавилонский университет, Вавилон, Ирак

^dМеталлургический факультет, Инженерно-технологический университет NED, Карачи, 75850 Пакистан

*e-mail: chzw@nwpu.edu.cn

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 29.01.2023 г.

В четверных сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe природа и эволюция частиц вторичных фаз (SPPs) имеет решающее значение при использовании сплава в агрессивной среде. Целью данного обзора является обобщение важнейших результатов по идентификации и определению характеристик SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe. Особое внимание уделяется составу, кристаллографической структуре, механизму образования, а также термодинамическому состоянию и стабильности отдельных SPPs в этих сплавах. Интерметаллические тройные фазы в сплаве Zr–Nb–Fe были идентифицированы как структуры C14 ГПУ $Zr(Nb, Fe)_2$ или C15 ГЦК $(Zr, Nb)_2Fe$. Наиболее изученной является фаза $Zr(Nb, Fe)_2$, при этом легко распознается кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$. Обсуждается обоснованность использования параметра R^* , физически соответствующего отношению Nb/Fe, при определении типов SPPs в различном диапазоне составов сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe. Также выяснено влияние O и Cг на образование и стабильность тройных интерметаллических фаз Zr–Nb–Fe. И, наконец, обсуждается термодинамическая стабильность SPPs.

Ключевые слова: сплавы Zr–Sn–Nb–Fe, частицы вторичной фазы, $(Zr, Nb)_2Fe$, β -Nb, $Zr(Nb, Fe)_2$

DOI: 10.31857/S0015323023600223, **EDN:** VIVGEW

ВВЕДЕНИЕ

Технология ядерных реакторов развивается в направлении повышения экономии топлива, снижения стоимости топливного цикла и повышения безопасности и надежности реактора. Это устанавливает более высокие эксплуатационные требования к циркониевым сплавам, которые служат материалом для оболочки тепловыделяющих элементов в активной зоне. Традиционные сплавы, Zircalloys, Zr–2 и Zr–4, больше не способны удовлетворять этим требованиям из-за высокого потребления топлива в активной зоне при длительной эксплуатации реактора. Основной проблемой является то, что эти сплавы имеют очень низкую стойкость к коррозии в воде. Поэтому во многих странах, начиная с 1970-х годов, были разработаны новые циркониевые сплавы системы Zr–Sn–Nb–Fe. К ним относятся сплав Zirlo компании Westinghouse в США, сплав M5 во Франции, сплавы E110 и E635 в России. Проведенные исследования показали, что эти новые сплавы могут удовлетворять требованиям к расходу топлива и значительно увеличить топливный

цикл [1–4]. В последние годы Китай также разработал два новых сплава, относящихся к системе Zr–Sn–Nb–Fe, с высокими эксплуатационными характеристиками, N18 и N36. В настоящее время проводятся всесторонние исследования их вне-реакторных и внутриреакторных характеристик [5, 6]. Номинальный состав этих сплавов приведен в табл. 1.

По сравнению с традиционными сплавами Zircalloys, новые циркониевые сплавы N18–E635–N36 и т.д. имеют большое число частиц вторичных фаз (second phase particles, далее SPPs), образовавшихся из-за ограниченной растворимости некоторых основных легирующих элементов в фазе α -Zr. Поэтому изучение SPPs в циркониевых сплавах привлекло внимание исследователей во всем мире. Многочисленные исследования подтвердили влияние этих выделений на коррозионную стойкость, рост зерен и механические свойства циркониевых сплавов [7–11]. При этом химический состав, фазовый состав, форма и поведение частиц вторичной фазы тесно связаны с коррозионной стойкостью и механическими

Таблица 1. Химический состав различных сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe (вес. %)

Тип сплава	Sn	Nb	Fe	Cr	O	Zr	Страна
ZIRLO	1.0	1.0	0.1	—	—	Остальное	США [21]
OPTIMIZE ZIRLO	0.7	1.0	0.1	—	—	Остальное	США [4]
N18	1.0	0.3	0.35	0.1	0.12	Остальное	Китай [5]
N36	1.0	1.0	0.3	—	0.12	Остальное	Китай [6, 22]
E635	1.2	1.0	0.4	—	0.05–0.12	Остальное	Россия [2]
E110	—	1	0.1	—	0.1	Остальное	Россия [1]
M5	—	1	—	—	0.12	Остальное	Франция [3]
Q12	0.5	1.0	0.1	—	—	Остальное	Франция [23]
HANA-4	0.4	1.5	0.2	0.1	—	Остальное	Южная Корея [24]
MDA	0.8	0.5	0.2	0.1	—	Остальное	Япония [25]

характеристиками четверных циркониевых сплавов [12–20]. Для адекватного анализа эволюции вторичных фаз в процессе эксплуатации компонент ядерного реактора необходимо четко и последовательно охарактеризовать эти фазы. Присутствие нескольких фаз в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe зависит от их химического состава и реакции на термомеханические процессы до и во время использования. Первичными фазами в этих сплавах являются α -Zr и β -Zr, тогда как β -Nb и тройная фаза Zr–Nb–Fe, часто обозначаемая как $Zr(Nb,Fe)_2$ или $(Zr,Nb)_2Fe$, представляют собой вторичные фазы [26]. Основная причина образования вторичных фаз связана с низкой растворимостью Nb и Fe в α -фазе.

Настоящий обзор посвящен исследованию растворимости основных легирующих элементов, Nb–Sn–Fe, в матрице α -фазы и анализу эволюции SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe. Он призван стать хорошим руководством для исследователей, интересующихся SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe.

РАСТВОРИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ (Nb–Sn–Fe)

Выявление ограничений на растворимость легирующих элементов является основой для понимания процесса формирования SPPs. В данном разделе дается обзор пределов растворимости основных легирующих элементов, Nb, Sn и Fe, на основе данных предыдущих исследований.

Растворимость Nb в α -Zr

Добавление Nb является основной причиной высокой коррозионной стойкости сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe по сравнению с традиционными сплавами Zircalloys [27, 28]. Некоторые исследования [7, 11, 12, 15, 21, 29–34] показали, что низкая предельная растворимость Nb приводит к

образованию β -Nb и тройной фазы Zr–Nb–Fe в объемной фазе α -Zr. Однако существуют некоторые разногласия относительно предельной растворимости Nb. В различных странах были разработаны циркониевые сплавы определенных марок, сильно отличающиеся по составу. Поэтому в данном обзоре важно рассмотреть исследования SPPs, содержащих Nb.

Согласно предыдущему исследованию бинарного сплава Zr–Nb [35], Nb имеет максимальную растворимость 0.6 вес. % в α -Zr при эвтектидной температуре, как видно из рис. 1. Если температура термообработки ниже эвтектидной температуры и матрица содержит избыточный Nb, выделяется объемно-центрированная кубическая (ОЦК) вторичная фаза β -Nb. Однако при наличии микроэлементов, таких как Fe и O, максимальная растворимость Nb в α -Zr снижается до менее чем 0.3% [12, 33, 36, 37]. Кроме того, Kim с сотр. [35] указывают, что при содержании Fe 0.07–0.14 вес. % максимальная растворимость Nb в α -Zr составляет только примерно 0.2 вес. %. Таким образом представляется, что O и Fe играют решающую роль в уменьшении растворимости Nb в α -Zr, где небольшое количество Fe, как микроэлемент, стремится соединиться с Nb для образования SPPs, даже при содержании Nb в небольшом количестве, менее 0.3 вес. %. Woo и M. Griffiths [38] установили, что когда содержание Nb в сплаве составляет примерно 0.29 вес. %, частицы β -Nb в α -Zr не появляются, но при 0.49 вес. % Nb и температуре менее 600°C наблюдаются частицы β -Nb. Можно сделать вывод, что предельная растворимость Nb в α -Zr составляет от 0.29 до 0.49 вес. %.

Что касается четверных сплавов, содержащих Sn, в исследовании сплава Excel, имеющего состав Zr–3.5Sn–0.8Nb–0.8Mo, все в вес. %, делается спорный вывод, что матрица α -фазы не содержит ниобия при использовании большого количества олова [39]. В то же время в другом исследовании сообщается о присутствии в сплаве

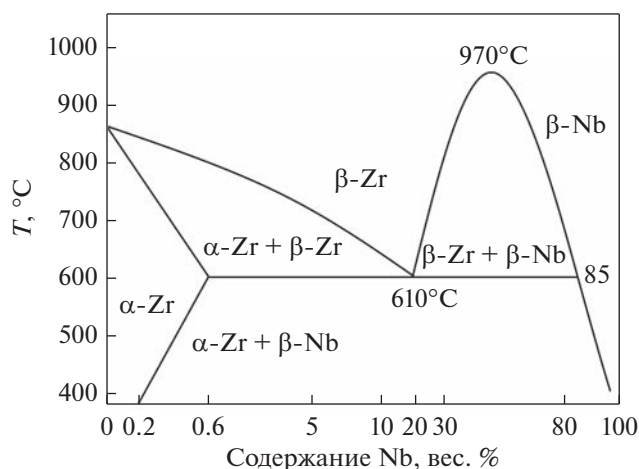


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы Zr–Nb [41].

Excel α -фазы, содержащей примерно 0.23 вес. % Nb [40]. Количество Nb в α -фазе в сплавах ZIRLO™ и E635, содержащих 1 вес. % Sn, значительно больше, чем в сплаве Excel, содержащем 3.5 вес. % Sn. Поэтому растворимость Nb в α -фазе, по-видимому, уменьшается с увеличением содержания Sn, являющимся элементом, стабилизирующим α -фазу. Аналогичным образом в промышленном сплаве Zr–Nb–Sn–Fe с 1 вес. % Sn, Sn и Nb совместно существуют в твердом растворе [38]. Таким образом, Sn играет важную роль в ограничении растворимости Nb в α -Zr фазе в четверных сплавах, в то время как в бинарных сплавах Zr–Nb содержание Nb в α -фазе может достигать 0.49 вес. %.

Исходя из вышесказанного следует, что содержание Nb в основных современных сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe превышает его максимальную растворимость в фазе α -Zr. Таким образом Nb играет решающую роль в образовании SPPs.

Растворимость Sn в α -Zr

Добавление Sn в традиционные или вновь разработанные циркониевые сплавы в основном направлено на противодействие негативному влиянию примеси N на их коррозионную стойкость и механические свойства [42]. Предыдущие исследования [43] показали, что уменьшение процентного содержания Sn может повысить коррозионную стойкость сплава Zircaloy. Согласно работам [44–46], элемент Sn не влияет на формирование вторичной фазы, но в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe размер вторичной фазы уменьшается при снижении содержания Sn с 1 до 0.8 вес. %. Хотя ранее считалось, что SPPs содержат в своем составе некоторое количество Sn, многие эксперименты позже подтвердили, что отображение элемента Sn при анализе энергетического спектра вторичной фа-

зы вызвано в основном ошибками, связанными с человеческим фактором [42]. Добавление элемента Sn может значительно повысить прочность циркониевого сплава [47], сопротивление ползучести [48] и уменьшить дефекты упаковки в матрице циркония. Toffolon-Masclat с сотр. [49] определили, что при 400°C растворимость Sn в α -фазе составляет около 5.1%. Sn играет разную роль в сплавах системы Zr–Sn–Nb в зависимости от содержания Nb [50–52]. В качестве подтверждения: Sn не участвует в образовании SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe [49, 53].

Растворимость Fe в α -Zr

Несмотря на то, что состав циркониевых сплавов, используемых в качестве материалов для оболочки ТВЭЛ, со временем значительно изменился, Fe всегда был основным легирующим элементом при разработке циркониевых сплавов. Кроме того, Fe является основным микроэлементом в чистом цирконии промышленного назначения, влияющим на растворимость и выделение других легирующих элементов [42]. Stupel с сотр. [54] в начале 1980-х годов определили с использованием мессбауэровской спектроскопии, что растворимость Fe в α -Zr составляет 0.03 вес. %. Впоследствии в исследовании Charquet с сотр. [55] было отмечено, что растворимость Fe в α -фазе чистого циркония составляет примерно 1.20×10^{-4} (массовые доли), и в твердом растворе, содержащем 1.4% Sn и 0.1% O, растворимость почти не меняется. Практически одновременно Borrelly с сотр. [56] по измерениям термоэдс определили, что максимальная растворимость Fe в α -Zr составляет менее 1×10^{-4} . Недавно Barberis с сотр. [20] при исследовании микроструктуры системы Zr–Sn–Nb–Fe обнаружили, что растворимость Fe в α -Zr при 580°C составляет менее 1×10^{-4} . Кроме того, исследование Woo и Griffiths [38], показало, что когда содержание Fe меньше 2.4×10^{-5} , Fe образует фазу вместе с Nb, поэтому растворимость Fe может быть ниже. Филиппов с сотр. [57] с помощью мессбауэровской спектроскопии обнаружили небольшое количество Fe, около 0.02 вес. %, в фазе α -Zr бинарного циркониевого сплава. При наличии легирующих элементов Nb и Fe это значение будет уменьшаться. Из-за ничтожно малой растворимости Fe в α -Zr, происходит сегрегация с образованием SPPs. Добавление Fe повышает прочность и сопротивление ползучести циркониевых сплавов, а также влияет на их коррозионную стойкость и температуру фазового перехода ($\alpha \rightarrow (\alpha + \beta) \rightarrow \beta$). Даже если были использованы небольшие количества Nb и Fe, Fe имеет тенденцию к сегрегации с Nb и образованию различных типов SPPs, поскольку оба элемента являются β -стабилизаторами [38]. Различные исследования и аналитические методики постоянно под-

тверждают, что Fe играет существенную роль в создании новых вторичных фаз в циркониевых сплавах, влияя на их характеристики.

ЭВОЛЮЦИЯ ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Zr–Sn–Nb–Fe

В этом разделе рассматривается эволюция наиболее важных типов выделяющихся частиц в сплаве системы Zr–Sn–Nb–Fe, их кристаллическая структура, идентификация тройных фаз и влияние некоторых микроэлементов на образование трехкомпонентных частиц.

Типы выделений

За последние тридцать лет были проведены широкие исследования по определению характеристик сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe. Химический и фазовый состав этих сплавов исследовался с применением различных аналитических методов, включая мессбауэровскую, рентгеновскую дифракционную и волнодисперсионную спектроскопию [26]. Для получения значимых и надежных результатов метод исследования должен быть достоверным и точным. Несмотря на отсутствие информации о химическом составе в большинстве предыдущих исследований, из них следует, что объемная доля $Zr(Nb,Fe)_2$ относительно объемной доли $(Zr,Nb)_2Fe$ зависит от состава сплава [58]. Было указано на важность длительного времени отжига для достижения равновесного фазового состава, особенно когда отжиг выполняется при низких температурах [20, 53]. Например при 400°C требуется время отжига до 20000 ч, если в состав входят медленно диффундирующие легирующие элементы, такие как Nb [59, 60]. Из-за того, что особое внимание уделяется контролю размера зерна и снятию напряжения, длительная термическая обработка в промышленных сплавах используется редко. В результате в них следует ожидать получения неравновесных составов. И конечно, это может привести к неправильному пониманию, когда речь идет о стехиометрической идентификации.

Woo и Carpenter [61] были первыми авторами, сообщившими в 1990-х годах о выделении $Zr(Nb,Fe)_2$ в циркониевом сплаве, содержащем Nb. Сплав имел состав 37.5Zr–37.5Nb–25Fe (ат. %), гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки $a = 0.54$ нм, $c = 0.88$ нм и $c/a = 1.63$. В другой статье просто указывается, что $Zr(Nb,Fe)_2$ является основной выделяющейся фазой в сплаве E635, однако о характеристиках фаз и наличии каких-либо незначительных фракций других вторичных фаз не говорится [62]. Sabol и Comstock с сотр. [4, 21, 63, 64] при исследовании сплава Zirlo обнаружили, что основными SPPs являются частицы β -Nb и Zr–Nb–Fe с гексагональ-

ной плотноупакованной структурой. Предыдущие исследования Никулиной с сотр. [2, 65] и Шишова с сотр. [66] показали, что в холоднокатаном и отожженном сплаве E635 имеется три типа частиц Zr–Nb–Fe, а именно $Zr(Nb,Fe)_2$ с гексагональной плотноупакованной структурой, $(Zr,Nb)_2Fe$ с объемноцентрированной тетрагональной структурой и $(Zr,Nb)_3Fe$ с ортогональной структурой. Однако в последние годы исследователи исправили ситуацию и указали, что частицы вторичной фазы сплава E635 в основном представлены $Zr(Nb,Fe)_2$ с ГПУ структурой и $(Zr,Nb)_2Fe$ с ГЦК структурой при отсутствии частиц β -Nb [39, 67, 68]. Некоторые более поздние исследования [66, 68] с использованием различных модельных циркониевых сплавов [20, 53, 69, 70] указывают на появление гексагональной фазы в сплавах с различным содержанием железа. Грановский с сотр. [70, 71] для сплавов Zr–Nb–Fe различного состава идентифицировали два типа частиц Zr–Nb–Fe: кубическую (C15) типа Ti_2Ni и гексагональную типа $MgZn_2$ (C14) фазу Лавеса. Соответственно, Barberis и Toffolon-Masclet [20, 71–73] используя различные методы для идентификации SPPs, такие как экстракционные угольные реплики и анодное растворение матрицы, обнаружили, что частицы имеют как ГЦК, так и ГПУ-структуру.

Что касается китайского сплава N36, исследователи также приложили немало усилий для идентификации выделяемых частиц. Согласно Li Zhongkui с сотр. [74] и Liu Wenqing с сотр. [75], сплав N36 содержит только гексагональную фазу $Zr(Nb,Fe)_2$. Согласно Zhao Wenjin с сотр. [76], вторичные фазы холоднокатаного и отожженного сплава N36 – это $Zr(Fe,Nb)_2$, фаза Лавеса с гексагональной структурой, фаза β -Nb с кубической структурой и незначительное количество $(Zr,Nb)_2Fe$ типа C15. Liang Jianlie с сотр. [77] сообщают, что гексагональная фаза $Zr(Nb,Fe)_2$ является основной вторичной фазой в сплаве N36 при комнатной температуре, фаза β -Nb отсутствует, но после высокотемпературной обработки появляются частицы кубической фазы $(Zr,Nb)_2Fe$ типа Ti_2Ni .

В последние годы Qingsong Fan с сотр. [78] исследовали влияние процесса горячей прокатки при 620–700°C на пластины сплава Zr–0.41Sn–0.99Nb–0.3Fe (вес. %) без старения, а также влияние горячей прокатки при 700°C после предварительного старения в течение 10 и 50 ч при 480°C. Они сообщают, что большинство SPPs являются частицами C14 $Zr(Nb,Fe)_2$ и часть частиц представляют собой частицы C15 $(Zr,Nb)_2Fe$. Помимо частиц $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$, наблюдаются выделения β -Nb при выполнении горячей прокатки в интервале 650–700°C. Liang-Yu Chen с сотр. [50] исследовали влияние закалки на β -фазу с последующей холодной прокаткой и отжигом при 580 и

Таблица 2. Тройная система Zr–Sn–Nb, тип, кристаллическая структура, средний состав и фазы

Образец	Кристаллическая структура				Средний состав (мас. %)			Фаза	Ссылка
	Система	Тип	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	Zr	Nb	Fe		
1	Гексагональная	MgZn ₂	0.54	0.88	37.5	37.5	25	Zr(Nb,Fe) ₂	[61]
2	Гексагональная	MgZn ₂	0.533	0.863	35–37	12–31	32–53	Zr(Nb,Fe) ₂	[69]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21–1.22	–	–	2.4–13	31–33	(Zr,Nb) ₂ Fe	
3	Гексагональная	MgZn ₂	0.53–0.55	0.85–0.87	34–35	35–40	26–30	Zr(Nb,Fe) ₂	[39, 52, 66, 68]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21	–	60	10–11	29–30	(Zr,Nb) ₂ Fe	
4	Гексагональная	MgZn ₂	0.51–0.55	0.83–0.88	35	35	30	Zr(Nb,Fe) ₂	[71, 72]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21–1.23	–	60	10	30	(Zr,Nb) ₂ Fe	
5	Гексагональная	MgZn ₂	0.54	0.87	50	30	20	Zr(Nb,Fe) ₂	[80]
6	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.215	–	58	11	31	(Zr,Nb) ₂ Fe	[20]
7	Гексагональная	MgZn ₂	0.5109	0.8332	44	13	43	Zr(Nb,Fe) ₂	[79]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.2151	–	66.7	9.7	23.6	(Zr,Nb) ₂ Fe	

680°C на эволюцию микроструктуры сплава Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–Si–O. SPPs как в холоднокатаных, так и в отожженных образцах являлись частицами (Zr,Nb)₂Fe C15 (ГЦК), наблюдаемыми на границах рек. Jianlie Liang с сотр. [79] изучали соотношение равновесия фаз системы Zr–Nb–Fe при 700°C, две тройные интерметаллические фазы были идентифицированы как (Zr,Nb)₂Fe и Zr(Nb,Fe)₂. A. W. Aldeen с сотр. [59] исследовали кинетику активационного роста SPPs в циркониевом сплаве N36 при различных температурах старения. Большинство SPPs были идентифицированы как ГПУ Zr(Nb,Fe)₂, а при высокой температуре некоторые частицы как ГЦК (Zr,Nb)₂Fe. В табл. 2 приведены типы фаз тройной системы Zr–Nb–Fe, параметры решетки и химический состав, согласно имеющимся литературным данным.

Идентификация тройных фаз в зависимости от состава

Из-за значительных различий в химическом составе разработанных циркониевых сплавов типы выделений также весьма различны. Однако сходство фазового состава может легко привести к неточностям при стехиометрической идентификации. Впервые интерметаллические выделения Zr–Nb–Fe были обнаружены в Советском Союзе, где исследователи обнаружили фазу с составом примерно 52Zr–10Nb–38Fe (ат. %) [81, 82]. При этом кристаллическая структура не была определена. Впоследствии тройной интерметаллид Zr–Nb–Fe был обнаружен в более широком диапазоне составов.

Возможно, что фазовая диаграмма Zr–Nb–Fe содержит сравнимый диапазон фаз, с дополни-

тельным усложнением из-за низкой скорости диффузии Nb, приводящей к метастабильным состояниям. Еще одно усложнение добавляется к конечной структуре, когда данный сплав подвергается многократной термической обработке. [59, 60]. Предполагается, что Nb замещает Sn в трехкомпонентных частицах из-за схождения атомной массы и атомного радиуса. Удивительно, но большинство исследований тройных фаз Zr–Nb–Fe утверждают, что Nb замещает часть Fe для образования частиц Zr(Nb,Fe)₂, которые также известны как фаза Лавеса [26]. Такое замещение Fe на Nb, вместо Zr на Nb, привело к противоречивым выводам при идентификации фаз для аналогичного фазового состава. ГПУ Zr(Nb,Fe)₂ и ГЦК-(Zr,Nb)₂Fe являются наиболее часто обнаруживаемыми тройными фазами Zr–Nb–Fe. На рис. 2а и 2б приведена частота (обнаружения) элементов этих двух фаз в зависимости от химического состава. Гексагональная и кубическая фазы легко различаются на этом графике; составы гексагональных фаз на рис. 2а перекрываются, тогда как составы кубических фаз на рис. 2б четко определяются и разграничиваются.

ВЛИЯНИЕ O И Cr НА ОБРАЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ SPPs

Как правило, SPPs тройных интерметаллических соединений Zr–Nb–Fe образуются из бинарных фаз соединений Zr–Fe, Zr–Nb и Nb–Fe в качестве матрицы, в которых третий элемент замещает один из элементов бинарной фазы для получения самой низкоэнергетической и стабильной структуры. Согласно работам [91–96], возможные интерметаллические соединения Zr–

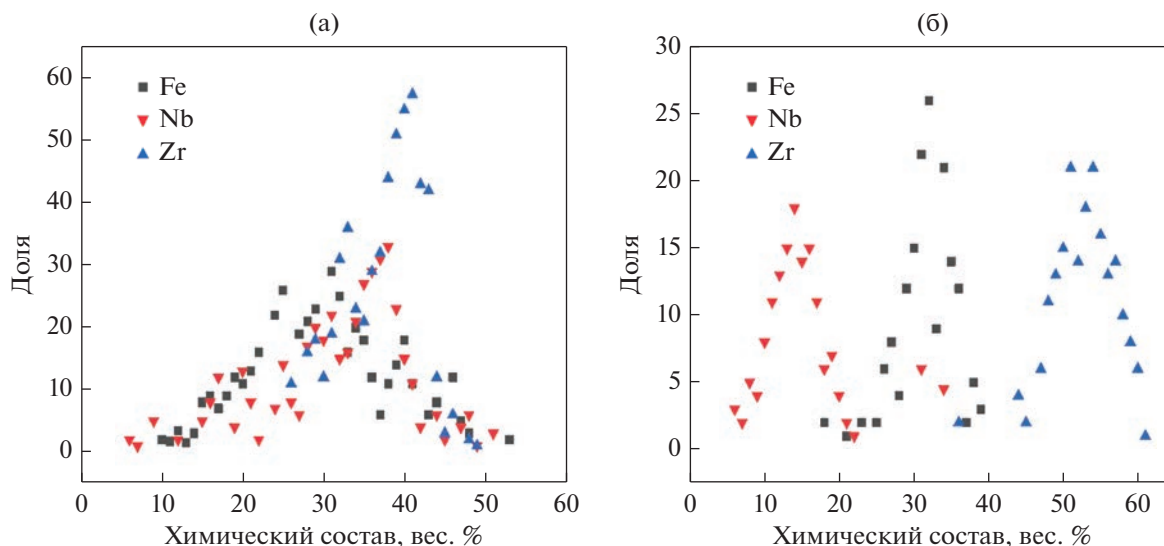


Рис. 2. Химический состав обнаруженных тройных фаз Zr–Nb–Fe, (а) гексагональная фаза, (б) кубическая фаза [20, 47, 58–60, 65, 66, 68, 70, 77, 80, 83–90].

Nb, Zr–Fe, Fe–Nb включают Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$, Zr_6Fe_{23} , Fe_2Nb и Fe_7Nb_6 . Кристаллографическая информация о некоторых стабильных интерметаллических структурах приведена в табл. 3. В некоторых предыдущих исследованиях, указывается на то, что O и Cr существенно влияют на структуру и стабильность трехкомпонентных SPPs, что будет обсуждаться в следующих двух параграфах.

Вклад O в образование кубической фазы $(Zr, Nb)_2Fe$

Havinga с сотр. [98] и Vincze с сотр. [99] утверждают, что под влиянием кислорода Zr_2Fe с объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) структурой, возможно, превращается в кубическую фазу типа Fe_3W_3C . Элемент O может также стабилизировать Zr_2Fe с ОЦТ-структурой в фазе Zr_2FeO_x типа Ti_2Ni [100–102], при этом параметры решетки Zr_6Fe_3O , Zr_4Fe_2O и $Zr_4Fe_2O_{0.6}$ равны 1.214, 1.218 и 1.214 нм соответственно. По данным ряда исследований, они очень похожи на параметры решетки выделений $(Zr, Nb)_2Fe$ с кубической структурой (см. Таблицу 2), тогда как O обычно обнаруживается в промышленных циркониевых сплавах. Таким образом, кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$ будет образовываться после того, как фаза Zr_2Fe с ОЦТ-структурой стабилизируется O.

Вклад Cr в образование гексагональной фазы $Zr(Nb, Fe)_2$

Для бинарных систем Zr–Nb и Zr–Fe, подобных Zr–Nb–Fe с кубической структурой, отсут-

ствуют соединения, кристаллическая структура и характеристики решетки которых соответствовали бы гексагональной фазе $Zr(Nb, Fe)_2$, как видно из табл. 2 и 3. В предыдущих исследованиях сплавов Zircalloys отмечалось, что основной выделяющейся фазой в сплаве Zr–4 является $Zr(Fe, Cr)_2$, имеющая две структуры C14 (ГПУ, $MgZn_2$) и C15 (ГЦК, $MgCu_2$). Формирование начинается с образования фазы $ZrCr_2$ типа C14 в качестве исходной и замещения Cr на Nb и Fe. Для сравнения, кристаллическая структура и параметры решетки фазы Лавеса $ZrCr_2$ типа C14 сходны с фазой Лавеса $Zr(Nb, Fe)_2$, у которой параметр решетки несколько больше, а элемент Cr часто используется в качестве примесного атома в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe в реальном производстве и исследованиях.

При этом, согласно литературным данным [55], растворимость Cr в α -Zr составляет менее 5×10^{-5} . Это позволяет предположить, что в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe ничтожное количество элемента Cr может участвовать в образовании частиц вторичной фазы. Northwood с сотр. [103] исследовали вторичную фазу сплава Zr–2.5Nb, содержащего $3 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4}$ и $5 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5}$ (массовые доли) Cr, и обнаружили, что гексагональные фазы Zr–Nb–Fe имеют параметры решетки $a = 0.54$ нм и $c = 0.88$ нм и содержат небольшое количество Cr. Поэтому четверной сплав Zr–Nb–Fe–Cr правильнее обозначать как Zr–Nb–Fe. Во многих исследованиях Cr был также обнаружен в $Zr(Nb, Fe)_2$ [20, 72, 104]. Возможно, что гексагональная фаза $Zr(Nb, Fe)_2$ образуется путем замещения атомов Cr в гексагональной фазе $ZrCr_2$ на атомы Fe и Nb, или что ничтожное количество Cr

Таблица 3. Кристаллографические данные тройных интерметаллических структур в равновесном термодинамическом состоянии

Выявленная фаза	Химический состав, ат. %	Пространственная группа	Прототип	Обозначение структуры	Параметр решетки
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₆₀ Fe ₂₀ Nb ₁₀	$Fm\bar{3}m$ или $F\bar{4}3m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2309 нм [72]
Zr(NbFe) ₂	Zr ₃₅ Fe ₃₀ Nb ₃₅	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.5401$ нм, $c = 0.8665$ нм [72]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₇₀ Fe ₂₆ Nb ₄	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2171 нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₇ Fe ₃₈ Nb ₅	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2155 нм [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	– [79]
ZrFe ₂		$Fd\bar{3}m$			0.710 нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₉ Fe _{33.5} Nb ₇	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	$a = 1.2158$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₀ Fe ₃₅ Nb ₁₅	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2135 нм [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.5228$ нм $c = 0.5228$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr _{33.5} Fe _{56.5} Nb ₁₀	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2147 [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.507$ нм, $c = 0.825$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₉ Fe ₃₁ Nb ₁₀	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2158 нм [79]
FeZr ₂	Zr _{66.7–67.2} Fe	$I4/mcm$	Al ₂ Cu	C16	– [97]
FeZr ₃	Zr _{74.8–75.4} Fe	$Cmcm$	BRe ₃	$E1a$	$a = 0.33$ нм, $b = 1.10$ нм, $c = 0.88$ нм [42, 97]
Fe ₂₃ Zr ₆	Zr _{20.6–21.6} Fe	$Fm\bar{3}m$	Mn ₂₃ Th ₆	$D8_2$	$a = 1.172$ [42, 97]
Fe ₂ Nb	–	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.48$ нм, $c = 0.79$ нм [42]
Fe ₇ Nb ₆	–	$R\bar{3}m$	Fe ₇ W ₆	$D8_5$	$a = 0.49$ нм, $c = 2.68$ нм [42]
Zr ₂ FeOx	–	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	$E9_3$	$a = 1.22$ нм [42]
ZrCr ₂	–	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.51$ нм, $c = 0.83$ нм [42]

во вторичной фазе стабилизирует гексагональную структуру Zr(Nb,Fe)₂.

Что касается Zr(Nb,Fe)₂, имеющего больший параметр решетки, чем ZrCr₂ (типа C14), Ramos с сотр. [70, 88] дают следующее объяснение. Атомные радиусы Zr, Nb, Fe и Cr составляют 0.216, 0.208, 0.172 и 0.185 нм, соответственно, поэтому параметр решетки фазы Zr(Nb, Fe)₂ типа C14 несколько больше, чем фазы ZrCr₂ типа C14, так как элемент Nb с большим атомным радиусом замещается на атомы Fe и Cr. Дальнейшее добавление элемента Nb в Zr(Nb,Fe)₂ также приводит к непрерывному повышению его параметра решетки. Ramos с сотр. обнаружили, что параметры решетки a и c фазы Zr(Nb,Fe)₂ увеличиваются при увеличении содержания Nb в выделяющейся фазе, как показано на рис. 3а и 3б. Это объясняет роль Nb с большим атомным радиусом, который, замещая атомы Fe и Cr, приводит к тому, что параметры решетки фазы Zr(Nb,Fe)₂ становятся несколько больше, чем параметры решетки фазы ZrCr₂. Соответственно, дальнейшее увеличение

содержания элемента Nb в Zr(Nb,Fe)₂ неизбежно приводит к постоянному возрастанию параметра решетки.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА СПЛАВА НА ТИПЫ SPPs

Как указывалось выше, во многих странах началась разработка сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe, в которых частицы Zr–Nb–Fe являются частицами выделяющейся фазы. Типы выделяющихся частиц в различных сплавах, описанные исследователями из разных стран, не одинаковы из-за изменений в составе этих сплавов (особенно Nb и Fe, двух основных элементов, образующих вторичную фазу).

В результате многие исследователи пытались получить циркониевые сплавы с различным химическим составом, особенно в отношении Fe и Nb, чтобы понять механизм образования вторичной фазы и сделать четкий вывод о том, какие частицы вторичной фазы будут образовываться при дан-

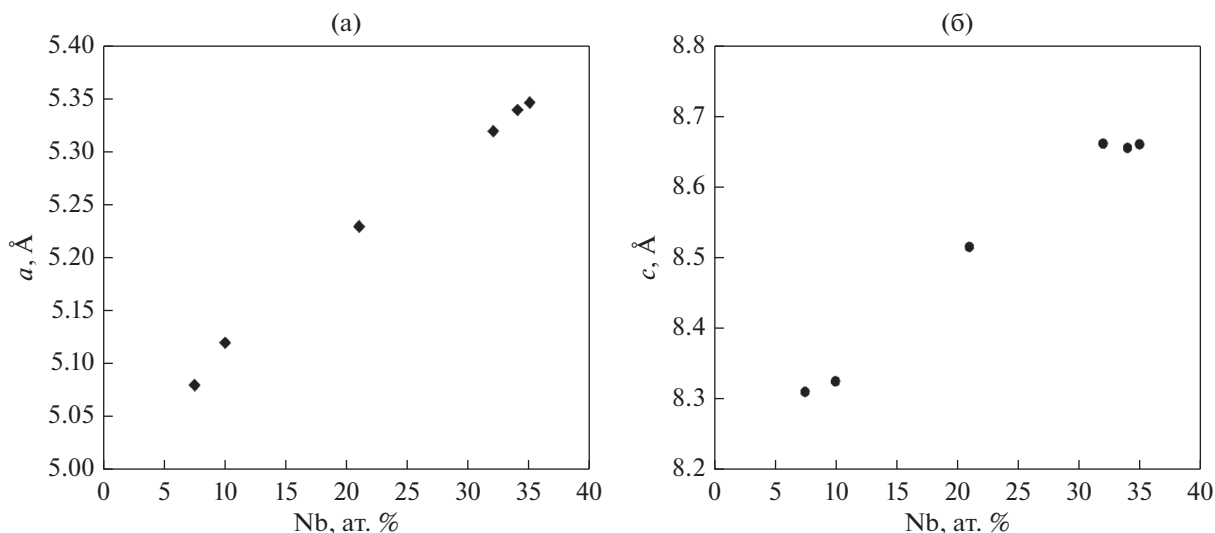


Рис. 3. Увеличение параметра решетки при увеличении содержания Nb в частицах $Zr(Nb, Fe)_2$ (а) параметр решетки a , (б) параметр решетки c [70, 88].

ном химическом составе. Шишов с сотр. [66–68] оценивали частицы при различном химическом составе сплава Zr–Sn–Nb–Fe отожженного при 580°C и рекомендовали использовать параметр R для анализа типа выделений в сплаве. Шишовым был предложен системный параметр $R = [w(Fe)/(w(Fe) + w(Nb) - 0.3\%)]$, где (0.3%) растворимость Nb (массовая доля) в α -Zr. Предложенный параметр R имеет физический смысл, так как он содержит массу Nb и Fe, которые могут участвовать в образовании выделений в сплаве.

Что касается растворимости Nb в α -Zr, Toffolon с сотр. [71] обнаружили, что растворимость Nb в матрице Zr составляет 0.2% при 580°C, и предложили скорректировать параметр R , заменив его на $R^* = [w(Fe)/(w(Fe) + w(Nb) - 0.2\%)]$, исходя из результатов исследования серии циркониевых сплавов с составом в интервале 0.5–2.5 вес. % Nb, 0.03–0.75 вес. % Fe и 0–2 вес. % Sn. Поскольку отношение Nb к Fe в сплавах изменяется от высокого к низкому, образование фаз в сплаве изменяется, как показано на рис. 4. В табл. 4 представлены типы выделений в зависимости от предложенный системных параметров R и R^* .

Barberis с сотр. [20] исследовали при 580°C серию сплавов Zr–Sn–Nb–Fe с составом в интервале Nb менее 0.8 вес. %, Sn менее 1 вес. % и Fe менее 0.5 вес. %. Из результатов следует, что значения R^* для отдельной выделившейся фазы составляют 0.3 и 0.55 соответственно для $Zr(Nb, Fe)_2$ и $(Zr, Nb)_2Fe$. На рис. 5 приведена квазиравновесная фазовая диаграмма, предложенная Барбери.

В тройных сплавах Zr–Nb–Fe, отожженных при 570°C, влияние отношения Nb/Fe на фазовый состав исследовался Ким с сотр. [15]. В табл. 5 приведены значения для Nb, Fe, отноше-

ния Nb/Fe и параметра R^* . Микроструктурный анализ показал, что при значении Nb/Fe = 1 ($R^* = 0.67$) все частицы в сплаве Zr–Nb–Fe являются частицами $(Zr, Nb)_2Fe$ со структурой ГЦК; и когда Nb/Fe = 1.7 ($R^* = 0.5$), имеются как частицы $(Zr, Nb)_2Fe$ со структурой ГЦК, так и частицы $Zr(Nb, Fe)_2$ со структурой ГПУ.

Таким образом тип SPPs в любом сплаве системы Zr–Sn–Nb–Fe с конкретным составом может быть определен просто путем расчета параметра R^* в квазиравновесном состоянии, как видно из табл. 4.

Параметр R^* почти идентичен параметру R , предложенному Шишовым, за исключением того, что используется более высокое значение для растворимости Nb в матрице α -фазы (0.3 вес. %).

Когда параметр R^* используется для проверки экспериментальных результатов Шишова (см. табл. 4), становится ясно, что они в большей степени соответствуют прогнозированию при ис-

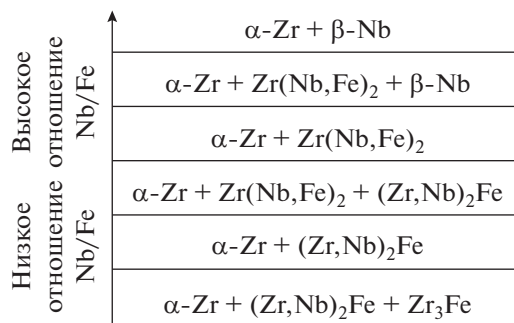


Рис. 4. Образование фаз в зависимости от отношения Nb/Fe [71, 72].

Таблица 4. Типы выделений в зависимости от значений R и R^* для различных сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe

Значение R	Значение R^*	Тип выделений	Структура	Марка сплава
$R = 0$	$R^* = 0$	β -Nb	ОЦК	M5, E110 [3, 104]
$0 < R \leq 0.29$	$0 < R^* \leq 0.28$	β -Nb + Zr(Nb,Fe) ₂	ОЦК + ГПУ	Zirlo [4, 21, 63, 64]
$0.29 \leq R < 0.35$	$0.28 \leq R^* < 0.3$	Zr(Nb, Fe) ₂	ГПУ	N36 [75]
$0.35 < R < 0.59$	$0.3 < R^* < 0.55$	Фактически Zr(Nb,Fe) ₂ + + немного (Zr,Nb) ₂ Fe	ГПУ + ГЦК	E635 [39, 66–68]
$R > 0.59$	$R^* > 0.55$	(Zr,Nb) ₂ Fe	ГЦК	N18 [105]

Таблица 5. Значения R^* в зависимости от отношения Nb/Fe в составе фаз, исследованных Kim с сотр. [15]

Nb (вес. %)	Fe (вес. %)	Nb + Fe (вес. %)	Отношение Nb/Fe	R^*	Тип SPPs
0.3	0.5	0.8	0.6	0.83	(Zr,Nb) ₂ Fe
0.4	0.4	0.8	1.0	0.67	(Zr,Nb) ₂ Fe
0.5	0.3	0.8	1.7	0.5	Zr(Nb,Fe) ₂ + (Zr,Nb) ₂ Fe
0.6	0.2	0.8	3.0	0.34	Zr(Nb,Fe) ₂
0.7	0.1	0.8	7.0	0.17	Zr(Nb,Fe) ₂

пользовании R^* . Следовательно, параметр R^* может быть использован для исследования эволюции частиц вторичной фазы при изменении составов сплавов.

Необходимо отметить, что когда R^* приближается к значению, соответствующему пересечению двух зон, количество новых выделений крайне мало. Например, значение R^* для сплава N36 близко к 0.28–0.32. Хотя в большинстве исследований предполагалось, что при наступлении со-

стояния, близкого к равновесному, подавляющее большинство выделений составляют гексагональные фазы Zr(Nb,Fe)₂, а новая выделяющаяся фаза отсутствует [74, 75, 77], некоторые исследователи утверждали, что существует незначительное количество частиц β -Nb [76].

Напротив, в серии различных сплавов системы Zr–Nb–Sn–Fe, изученных разными исследователями [59, 66, 69, 77, 78, 84, 86], типы выделений отклонялись от предсказанных исходя из значения R^* . Этому есть много причин. Как уже упоминалось (в разделе “Растворимость основных легирующих элементов”), Sn играет большую роль в образовании твердого раствора Nb в матрице α -Zr, где растворимость Nb увеличивается с уменьшением доли Sn. Таким образом, изменение доли Sn изменяет предел растворимости Nb, что неизбежно приводит к отклонению R^* . Кроме того, параметр R^* был предложен для очень узкого температурного интервала 570–580°C, поэтому необходимы дополнительные исследования относительно влияния температуры отжига на значения R^* . При этом термическая обработка играет большую роль в эволюции микроструктуры, поскольку она влияет на кинетический процесс. Также утверждается, что температура плавления и атомная самодиффузия металлов связаны друг с другом [106, 107]. Кроме того, деформация вызывает высокую плотность дислокаций, что, в свою очередь, влияет на процесс рекристаллизации и образование SPPs.

Таким образом, процесс образования SPPs оказывается более сложным, чем ожидалось. Соответственно, параметр R^* требует более система-

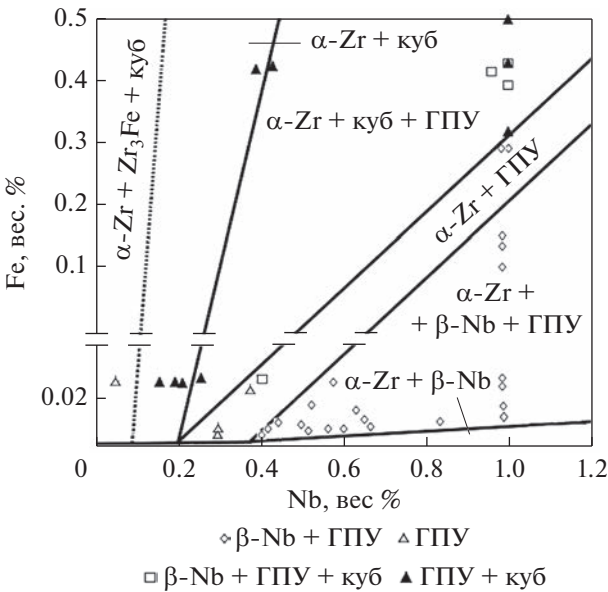


Рис. 5. Изотермический срез при 853 К обогащенного Zr участка фазовой диаграммы Zr–Nb–Fe [20].

тического исследования. Несмотря на все это, исходя из параметра R^* удастся определить, по крайней мере, основные выделения в сплаве.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫДЕЛИВШИХСЯ ФАЗ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr–Sn–Nb–Fe

Характеристики циркониевых сплавов зависят от типа, формы и структуры SPPs. Например, Kim с сотр. [15] указывают, что после окисления ГЦК-фаза $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ имеет нанокристаллическую структуру, что может стабилизировать столбчатый $t\text{-ZrO}_2$ и увеличить расстояние диффузии O^{2-} и тем самым увеличить стойкость к коррозии. Кроме того, после окисления и ГПУ-фаза $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ трансформируется в аморфную структуру, способствуя трансформации столбчатого $t\text{-ZrO}_2$ и уменьшению стойкости к коррозии. При высокой доле частиц $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ в сплавах систем Zr–Nb–Fe изменения типа и размера выделившихся частиц минимальны, и стойкость к коррозии возрастает. Liangu Chen с сотр. [108] обнаружили, что скорость коррозии изменяется при изменении SPPs; скорость коррозии становится меньше в области, содержащей большее число определенных SPPs по сравнению с матрицей. Выделение $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ C15 имеет более медленную скорость коррозии, чем матрица. Liangu Chen с сотр. [109] утверждает, что мелкие и тонкие частицы второй фазы более полезны для стабилизации оксидного слоя путем приложения равномерного напряжения и замедления перехода от тетрагонального к моноклинному диоксиду Zr в циркониевом сплаве N36 во время испытаний в перегретом паре при температуре 500°C и давлении 10.3 МПа. Возможно, что когда частицы той же вторичной фазы подвергаются воздействию радиации, они могут эволюционировать таким же образом. Следовательно, изучение влияния облучения на SPPs может помочь устранить неопределенность при идентификации фаз. Однако такое изучение затруднено из-за необходимости учета множества параметров, таких как изменение фазового состава, доза и температура при облучении [110].

Было замечено, что под действием облучения проявляется три различных режима поведения тройной ГПУ-фазы $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$. Первый режим проявляется при облучении холодными нейтронами и известен как однородная аморфизация [66]. Второй режим – это частичная аморфизация по периметру частицы, описанная в работе [111]. Третий и последний режим не является аморфизацией, а представляет собой, скорее всего, растворение Fe и переход от структуры ГПУ к структуре ОЦК [66, 68, 91]. Протонное облучение мощ-

ностью дозы 2–7 смещений на атом (сна) при температуре 350°C приводит к растворению Fe в гексагональной вторичной фазе без аморфизации или трансформации [112]. Что касается кубической фазы $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$, частицы сохраняют кристаллическое ядро под воздействием нейтронного облучения с возникновением поликристаллов по периметру частицы, представляющих собой пластинки, обогащенные Nb [39, 86]. Энергодисперсионная спектроскопия показывает, что обеднение по Fe происходит только по периметру частиц в сочетании с образованием пластинок Nb [39], и эти закономерности могут быть отнесены к краевым эффектам. Кобылянский с сотр. обнаружили, что среднее содержание Fe в кубической фазе снижается с 29 до 23.5 (ат. %) в сплаве NSF и до 25.2 (ат. %) в сплаве E635, тогда как содержание Zr и Nb увеличивается [86]. Напротив, Wenzhu Shen с сотр. [113] наблюдали, что частицы $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ аморфизуются при облучении, основные причины этого связаны с процессом изготовления и параметрами облучения. 3.2 и 3.5 сна являлись теми значениями, которые приводят к изменению состояния с кристаллического на аморфное при различных условиях для сплава N36 при 320°C . Влияние облучения ионами Kr^{2+} было объяснено Penghui Lei с сотр. [114], оно приводит к росту частиц $\beta\text{-Nb}$, этот рост вызван растворением, сегрегацией и миграцией атомов ниобия из металлической матрицы $\alpha\text{-Zr}$ с образованием выделений. Увеличение дозы ионов Kr^{2+} увеличивает размер частиц $\beta\text{-Nb}$.

С другой стороны, понимание стабильности частиц вторичных фаз во время обработки при различных температурах имеет решающее значение для разработки циркониевых сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками. Toffolon-Masclet с сотр. [71, 72] исследовали растворение частиц Zr–Nb–Fe гексагональной и кубической фазы при нагреве с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией в выбранной области, дифракции нейтронов и других методов. Они определили, что температура растворения $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ составляет $700\text{--}775^\circ\text{C}$, тогда как температура растворения $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ находится в интервале $650\text{--}700^\circ\text{C}$. Недавно Шишов [67] исследовал объемные сплавы системы Zr–Sn–Nb–Fe и обнаружил, что при температуре $640\text{--}660^\circ\text{C}$ частицы ГПУ $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ и ОЦК $\beta\text{-Nb}$ начинают растворяться и полностью растворяются при температуре $\leq 750^\circ\text{C}$. Частицы ГЦК $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ полностью растворяются при температуре $\geq 800^\circ\text{C}$. Кроме того после растворения частицы $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ могут трансформироваться в частицы $\beta\text{-Zr}$ и $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$. Liang Jianlie с сотр. [77] использовали дифференциальный термический анализ и рентгенодифракцион-

ный анализ для исследования термической стабильности вторичных фаз в сплаве N36. При исследовании обнаружено, что температура начала превращения $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$ составляет 633°C, которая является также температурой, при которой гексагональная фаза $Zr(Nb, Fe)_2$ начинает растворяться в β -Zr, достигая полного растворения при 750°C. При этом кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$ начинает растворяться при 785°C, и полностью растворяется в β -Zr при достижении температуры 850°C.

Что касается процесса роста, B.F. Luan с сотр. [60] и A. W. Aldeen с сотр. [59] исследовали кинетику роста частиц сплава $Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu$ и сплава N36 при старении в широком диапазоне температур и в течение различного времени. Экспериментально определенная энергия активации составила 194 и 206 кДж/моль, соответственно. Повышенная энергия активации по сравнению со значением 155 кДж/моль для сплава Zr-4, определенным J.P. Gros [115], объясняется присутствием атомов Nb, радиусы которых влияют на стабильность SPPs.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ SPPs

Для прогнозирования какой тип интерметаллической фазы выделится в равновесных условиях, необходимо хорошо понимать термодинамику сплавов системы $Zr-Sn-Nb-Fe$ [116]. Действительно, получение чистых сплавов является сложной задачей из-за того, что переходные металлы имеют чрезвычайно низкую растворимость в матрице циркония и сильно захватывают при плавке кислород и водород. Поэтому желательно заранее определить возможные фазы и их стабильность, используя базу самосогласованных термодинамических данных, которые помогут лучше определить фазы, образующиеся в ходе термомеханической обработки при производстве новых сплавов [117]. База термодинамических данных с указанием возможных температур фазовых переходов для сплава с заданным химическим составом, и используемого в определенных отраслях промышленности, имеет важное технологическое значение, поскольку эти фазовые переходы могут происходить в процессе изготовления, сварки или в результате непреднамеренных тепловых переходных процессов, например, случайной утечки охлаждающей жидкости. Расчет равновесия фаз требует знания свободной энергии Гиббса, при которой образуются все фазы системы [116].

В работе Naik и Agarwala [118] имеются предварительные данные по коэффициенту самодиффузии в α -Zr, и хотя данные диффузии в этом исследовании соответствуют линейному графику Аррениу-

са, сообщается о снижении значений энергии активации и фактора частоты, которые были количественно объяснены на основе дислокаций. Впоследствии Horvath с сотр. [119] было обнаружено заметное искривление графика Аррениуса при выполнении экспериментов по ионно-лучевому распылению с введением радиоизотопного индикатора ^{95}Zr в α -Zr. Вблизи фазового перехода происходит процесс смягчения фононов и фазовый переход от более открытой (ОЦК) структуры к более закрытой (ГПУ) структуре, что приводит к увеличению самодиффузии Zr примерно на пять порядков, это было также заметно при температуре перехода [120].

Fe демонстрирует очень быструю диффузию в матрице α -Zr. Было обнаружено, что коэффициенты диффузии растворенных компонент при высоких температурах примерно на семь–восемь порядков больше тех, которые соответствуют самодиффузии в α -Zr [121]. График Аррениуса для элемента Fe представляет собой нисходящую кривую, напоминающую зависимость при самодиффузии [122]. Теория фазовых переходов была использована Zhu с сотр. [123, 124], которые определили, что энергия активации на границе раздела фаз для Zr и бинарного сплава $Zr-Fe$ составляет 45.1 и 82.3 кДж/моль, соответственно.

Согласно некоторым сообщениям [125, 126], диффузия Sn в бинарных сплавах $Zr-Sn$ уменьшается при повышении температуры примерно до 973 К. Выше этой температуры коэффициент диффузии Sn начинает снова расти по мере увеличения содержания Sn, вплоть до концентрации 1.97 ат. %, а энергия активации Sn увеличивается с 91.5 до 170.6 кДж/моль. Добавление Sn к Zr увеличивает жесткость матрицы, что объясняет рост энергии активации.

Одним из важнейших сплавов для ядерных технологий являются бинарные сплавы системы $Zr-Nb$. По этой причине самодиффузия Zr в бинарных сплавах системы $Zr-Nb$ была исследована Ряковой и Грузиным [126] и Ляшенко с сотр. [127], которые обнаружили, что присутствие Nb снижает коэффициент самодиффузии Zr. С другой стороны, было выявлено, что присутствие Nb приводит к увеличению фактора частоты. Также рядом авторов исследовалась диффузия Zr и Nb через межфазные границы в сплаве $Zr-2.5\% Nb$, в частности через межфазную границу α/β . В сплавах Nb наблюдаются кратчайшие миграционные пути для самодиффузии как Nb [128], так и Zr [129].

Коэффициенты объемной диффузии в фазе β -Zr (D_β), которые сами по себе на два порядка больше, чем коэффициенты диффузии в α -фазе (D_α), оказываются на 3–4 порядка меньше, чем коэффициенты межфазной диффузии (D_i) [130]. Самодиффузия и гетеродиффузия бинарных сплавов $Zr-xNb$ ($x = 1-3\%$) изучалась Tiwari с

соотр. [131], и согласно их исследованию, значения Q и D_0 для диффузии Zr в β -фазе составляют 109.9 кДж/моль и 3.83×10^{-9} м²/с, соответственно. При этом для диффузии Nb эти значения составляют 127.2 кДж/моль и 5.07×10^{-9} м²/с. Поэтому в β -фазе Nb имеет более высокую энергию активации, чем Zr. Кроме того, было продемонстрировано, что добавление Nb улучшает процесс диффузии в Zr. Интервал 105–230 кДж/моль, указанный в качестве энергии активации при низкой и высокой температуре, был использован Piotrkowski [128] при изучении энергии активации границы раздела фаз в системе Zr–Nb с использованием модели Фишера для зернограничной диффузии, которая была адаптирована для межфазных границ.

Исходя из вышесказанного следует, что наибольшее влияние на процесс диффузии оказывает элемент Nb. Необходимы дополнительные знания об этой сложной системе, поскольку на последующем этапе может образоваться множество интерметаллических соединений. Так, для понимания возникновения стабильных фаз необходимо достичь равновесного состояния. Чтобы получить хорошее представление о системе Zr–Sn–Nb–Fe, необходимо получить достоверные результаты с помощью термодинамических расчетов и соответствующих экспериментов.

Используя состав Fe от 0.03–0.75 вес. %, Sn 0–2 вес. % и Nb от 0,5–2 вес. %, Caroline Toffolon с соотр. [132, 133] дали четкое представление о несоответствии между квазиравновесным состоянием “в промышленных условиях” и полностью равновесным термодинамическим состоянием. Для системы Zr–Sn–Nb–Fe–(O) были определены температура выделения/растворения SPPs, кристаллическая структура и стехиометрия.

Можно построить псевдоравновесную фазовую диаграмму “в промышленных условиях” при 580°C и времени выдержки от 10 до 20 ч (см. рис. 6). Так, можно сделать предположение о существовании квазиравновесия. Для выяснения кристаллографической природы и состава SPPs были проведены систематические эксперименты с использованием просвечивающей электронной

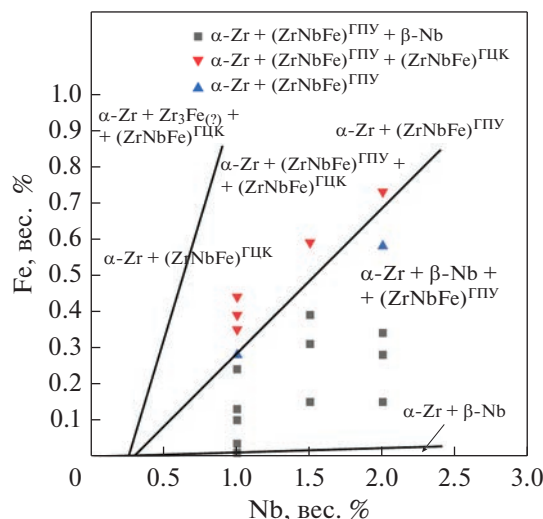


Рис. 6. Псевдо-равновесная фазовая диаграмма “в промышленных условиях” при 580°C и времени выдержки от 10 до 20 часов [133].

микроскопии. Основные выводы могут быть сделаны при исследовании соединений β -Nb и $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$ или $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$ и $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК}$ в зависимости от концентрации Fe и Nb. Каждый вид SPP имеет различный химический состав, который не зависит от номинального состава сплава. Пределы фазовой диаграммы тройной системы и состав SPP не зависят от содержания Sn (в исследованном интервале).

ПЭМ-микрофотографии структуры, полученной после закалки из области “ $\alpha + \beta$ ”, а также результаты, полученные при нейтронографии, использовались для сравнения интерметаллических фаз в расширенном температурном диапазоне (полностью равновесное состояние). Между этими методами исследования существует значительное согласие. Термическая обработка этих сплавов дала возможность изучить влияние длительности выдержки на микроструктуру в области $\alpha + \beta$. В табл. 6 представлены результаты, свидетельствующие о необходимости длительного отжига (1000–2000 ч) даже в области (α) и ($\alpha + \beta$) для достижения полного равновесия.

Таблица 6. Фазовый состав сплава Zr–0.5Sn–1.1Nb–0.4Fe при различных режимах отжига [133]

Состав сплава (вес. %)	Температура	Время выдержки	Фазовый состав	Термодинамическое состояние
Zr–0.5Sn–1.1 Nb–0.4Fe	570°C	10–20 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$	Квазиравновесное
	570°C	2000 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$	Полностью равновесное
	650°C	100 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi} + \beta\text{-Zr}$	Квазиравновесное
	700°C	100 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + \beta\text{-Zr}$	Квазиравновесное
	680°C	1000 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + \beta\text{-Zr}$	Полностью равновесное

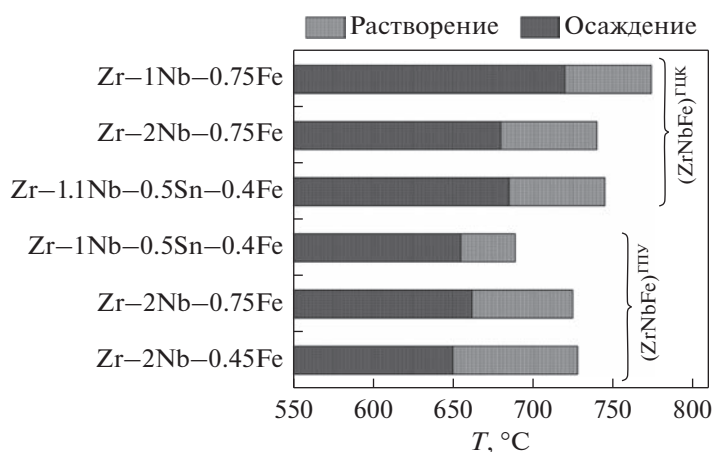


Рис. 7. Температурный диапазон существования тройных выделений в различных сплавах, определенный калориметрическим методом [133].

Для определения температурного диапазона тройных интерметаллических фаз в интервале между 570 и 750°C в квазиравновесном и полностью равновесном термодинамическом состоянии использовались три различных метода. Различные низколегированные сплавы исследовались с использованием ПЭМ и нейтронографии, результаты показали, что температурный диапазон для $(\text{ZrNbFe})^{\text{ГЦК}}$ составляет от 700 до 750°C и для $(\text{ZrNbFe})^{\text{ГПУ}}$ составляет от 650 до 700°C. Температурные диапазоны существования интерметаллических фаз, определенные калориметрическим методом, показаны на рис. 7.

Toffolon с сотр. и Liang с сотр. [79] совместно пришли к выводу при изучении фазового равновесия при изменении состава в системе Zr–Nb–Fe при 700°C в течение 6 мес., что β -Nb является метастабильной фазой и начинает исчезать при температуре выше 590°C. $(\text{ZrNbFe})^{\text{ГПУ}}$ является стабильной при 680°C и начинает исчезать при увеличении температуры. При этом $(\text{ZrNbFe})^{\text{ГЦК}}$ является основной фазой в исследуемом температурном интервале.

ВЫВОДЫ

В данной статье проведено обширное систематическое изучение частиц вторичных фаз (SPPs) в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe на основе литературных данных об исследованиях, проведенных в различных странах. Механизм образования частиц в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe объяснен и уточнен на основе состава, кристаллографической структуры, термодинамического состояния и стабильности. Можно сделать, следующие основные выводы:

1. Основными типами SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe являются: $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ (ГПУ) MgZn_2 , $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ (ГЦК) Ti_2Ni и β -Nb (ОЦК).

2. В тройных сплавах наиболее изученной в предыдущих исследованиях является фаза $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$, тогда как фаза $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ легко распознается по химическому составу.

3. Исходя из параметра R^* , удастся достаточно точно определить тип основных выделений в некоторых сплавах в зависимости от их химического состава.

4. Кислород вносит вклад в образование фазы $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$, тогда как Cr вносит вклад в образование фазы $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$.

5. $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ является более стабильной фазой, чем $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ под действием облучения и окисления, кроме того, температура растворения частиц $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ с кубической структурой несколько больше, чем частиц $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ с гексагональной структурой.

6. Фаза $(\text{ZrNbFe})^{\text{ГЦК}}$ является наиболее стабильной фазой по сравнению с другими выделяющимися фазами при повышении температуры в полностью равновесном состоянии.

Результаты исследований частиц вторичных фаз в этих сплавах и сделанные выводы носят, в определенной степени, консультативно-рекомендательный характер, механизм образования и эволюция вторичных фаз во внутриреакторных рабочих условиях требуют дальнейшего изучения. Поэтому очень важно продолжать исследования выделяющихся фаз в циркониевых сплавах.

ВКЛАД АВТОРОВ

А.В. Алдин: Методология, валидация, формальный анализ, визуализация, первоначальный письменный

вариант, просмотр и редактирование **Чж.В. Чен**: Просмотр, изменение формата, построение структуры статьи **И.А. Дишер**: Просмотр и редактирование **М. Сами-уддин**: Просмотр и редактирование **К. Янь**: Привлекаемые ресурсы.

Авторы выражают искреннюю благодарность Китайской национальной программе важнейших исследований и разработок (NO.2018YFB1900100) за финансовую поддержку. Выражаем благодарность Дине Юсиф за оформление и верстку рукописи.

Авторы заявляют, что у них нет конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shebaldov P.V., Peregud M.M., Nikulina A.V., Bibilashvili Y.K., Lositski A.F., Kuz'menko N.V., Belov V.I., Novoselov A.E. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
2. Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Bibilashvili Y.K., Kotrekho V.A., Lositskiy A.F., Kuzmenko N.V., Shevni Y.P., Shamardin V.K., Kobilyansky G.P. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores / in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
3. Mardon J.-P., Charquet D., Senevat J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
4. Sabol G.P. ZIRLO™ – an alloy development success // J. ASTM. 2005. V. 2. P. JAI12942.
5. Li Z., Liu J., Zhu M., Song Q. The effects of alloying elements on the properties of the new zirconium alloys // Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng // Rare Met. Mater. Eng. 1996. V. 25. P. 43–48.
6. Mei-sheng Z.H.U., Jian-zhang L.I.U., Zhong-kui L.I., Qi-zhong S. Study on structure and corrosion resistance of 8# new zirconium alloy // Rare Met. Mater. Eng. 1996. V. 25. P. 36–40.
7. Garzarolli F., Ruhmann H., Van Swam L. Alternative Zr alloys with irradiation resistant precipitates for high burnup BWR application // ASTM Spec. Tech. Publ. 2002. V. 1423. P. 119–131.
8. Goll W., Ray I. The Behavior of Intermetallic Precipitates in Highly Irradiated BWR LTP-cladding // ASTM Spec. Tech. Publ. 2002. V. 1423. P. 80–95.
9. Rudling P., Wikmark G., Lehtinen B., Pettersson H. Impact of second phase particles on BWR Zr-2 corrosion and hydriding performance / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
10. Kruger R.M., Adamson R.B., Brenner S.S. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of Zircaloy-2 // J. Nucl. Mater. 1992. V. 189. P. 193–200.
11. Zhou B. The problems of nodular corrosion in zircaloy // Chinese J. Nucl. Sci. Eng. 1993. V. 13. P. 51–58.
12. Kim H.G., Park S.Y., Lee M.H., Jeong Y.H., Kim S.D. Corrosion and microstructural characteristics of Zr–Nb alloys with different Nb contents // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 429–432.
13. Kulkarni R.V., Krishna K.V.M., Neogy S., Srivastava D., Ramadasan E., Shrivastaw R.S., Rath B.N., Saibaba N., Jha S.K., Dey G.K. Mechanical properties of Zr–2.5% Nb pressure tube material subjected to heat treatments in $\alpha + \beta$ phase field // J. Nucl. Mater. 2014. V. 451. P. 300–312.
14. Valizadeh S., Ledergerber G., Abolhassani S., Jädernäs D., Dahlbäck M., Mader E.V., Zhou G., Wright J., Hallstadius L. Effects of secondary phase particle dissolution on the in-reactor performance of BWR cladding / in: Zircon. Nucl. Ind. 16th Int. Symp., ASTM International, 2012.
15. Kim H.-G., Park J.-Y., Jeong Y.-H. Ex-reactor corrosion and oxide characteristics of Zr–Nb–Fe alloys with the Nb/Fe ratio // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 1–10.
16. Garzarolli F., Schumann R., Steinberg E. Corrosion optimized Zircaloy for boiling water reactor (BWR) fuel elements / in: Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp., ASTM International, 1994.
17. Hu J., Setiadinata B., Aarholt T., Garner A., Vilalta-Clemente A., Partezana J., Frankel P., Bagot P.A.J., Lozano-Perez S., Wilkinson A.J. Understanding corrosion and hydrogen pickup of Zr nuclear fuel cladding alloys-the role of oxide microstructure, porosity, suboxide and SPPs / in: 18th Int. Symp. Zircon. Nucl. Ind., ASTM International, 2016.
18. Chen L., Zeng Q., Li J., Lu J., Zhang Y., Zhang L.-C., Qin X., Lu W., Zhang L., Wang L. Effect of microstructure on corrosion behavior of a Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–O alloy // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 888–896.
19. Hu J., Setiadinata B., Aarholt T., Bagot P.A.J., Moody M.P., Lozano-Perez S., Grovenor C., Garner A., Harte A., Moore K. High resolution characterisation of corrosion and hydrogen pickup of Zr cladding alloys / in: Proc. TopFuel Conf. 2015.
20. Barberis P., Charquet D., Rebeyrolle V. Ternary Zr–Nb–Fe(O) system: Phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb < 0.8% // J. Nucl. Mater. 2004. V. 326. P. 163–174.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.01.007>
21. Comstock R.J., Schoenberger G., Sabol G.P. Influence of processing variables and alloy chemistry on the corrosion behavior of ZIRLO nuclear fuel cladding / in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
22. Aldeen A.W., Chen Z., Disher I.A., Yan K., Zhu Y. Study of Initial β -Zr Formation in β -Quenched N36 Zirconium Alloy Using Dynamic and Metallographic Methods // Crystals. 2022. V. 12. P. 1535.
<https://doi.org/10.3390/cryst12111535>
23. Doriot S., Verhaeghe B., Soniak-Defresne A., Bossis P., Gilbon D., Chabretou V., Mardon J.-P., Ton-That M., Ambard A. Microstructural evolution of Q12TM alloy irradiated in PWRs and comparison with other Zr base alloys / in: Zircon. Nucl. Ind. 18th Int. Symp., ASTM International, 2018.

24. Kim H.-G., Kim I.-H., Choi B.-K., Park J.-Y., Jeong Y.-H., Kim K.-T. Study of the corrosion and microstructure with annealing conditions of a β -quenched HANA-4 alloy // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 3162–3167.
25. Okada Y., Watanabe S., Teshima H., Kido T., Kameda Y. Development of M-MDA as reliable cladding and structural materials. / *Proceedings of 2017 international congress on advances in nuclear power plants*. Japan, 2017. 49033625.
26. Harte A., Griffiths M., Preuss M. The characterisation of second phases in the Zr–Nb and Zr–Nb–Sn–Fe alloys: A critical review // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 505. P. 227–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.030>
27. Sun C., Yang Z., Wu Z. Study on Corrosion Resistance of N36 Zirconium Alloy in LiOH Aqueous Solution // *World J. Nucl. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 30–37.
28. Liao J.-J., Yang Z.-B., Qiu S.-Y., Peng Q., Li Z.-C., Zhou M.-S., Liu H. Corrosion of new zirconium cladings in 500°C/10.3 MPa steam: effects of alloying and metallography // *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 2019. V. 32. P. 981–994.
29. Liu W., Liu Q. Microstructure and corrosion resistance of Zr–Sn–Nb–Fe alloy // *Energy Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 630.
30. Baek J.H., Jeong Y.H., Kim I.S. Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of a Zr–0.5Nb–1.0Sn–0.5Fe–0.25Cr alloy // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 280. P. 235–245.
31. Park J.-Y., Jeong Y.-H., Jung Y.-H. Effects of precipitation characteristics on the out-of-pile corrosion behavior of niobium-containing zirconium alloys // *Met. Mater. Inter.* 2001. V. 7. P. 447–455.
32. Jeong Y.H., Lee K.O., Kim H.G. Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr–Nb binary alloy // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 302. P. 9–19.
33. 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–xNb binary alloys // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 323. P. 72–80.
34. Liu W., Li Q., Zhou B., Yan Q., Yao M. Effect of heat treatment on the corrosion resistance of new zirconium-based alloy // *Nucl. Power Eng.* 2005. V. 26. P. 249–253.
35. Kim H.-G., Park J.-Y., Jeong Y.-H. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr–Nb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 347. P. 140–150.
36. Jeong Y.H., Kim H.G., Kim T.H. Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr–xNb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 317. P. 1–12.
37. Kim H.G., Jeong Y.H., Kim T.H. Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr–xNb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 326. P. 125–131.
38. Woo O.T., Griffiths M. The role of Fe on the solubility of Nb in α -Zr // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 384. P. 77–80.
39. Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Kon'kov V.F., Novikov V.V., Markelov V.A., Khokhunova T.N., Kobylansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E. Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr–Nb–Fe–Sn system alloys // *J. ASTM.* 2008. V. 5. P. JAI101127.
40. Yu H., Zhang K., Yao Z., Kirk M.A., Long F., Daymond M.R. Metastable phases in Zr–Excel alloy and their stability under heavy ion (Kr^{2+}) irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 469. P. 9–19.
41. Lundin C.E. The determination of the equilibrium phase diagram, zirconium–niobium. Denver. Univ. Denver Research Inst., 1959.
42. Qiu R., Luan B., Chai L., Zhou Y., Chen J. Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr–Sn–Nb–Fe alloys // *Chinese J. Nonferrous Met.* 2012. V. 22(6). P. 1605–1615.
43. Eucken C.M., Finden P.T., Trapp-Pritsching S., Weidinger H.G. Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests. ASTM International, 1989.
44. Chemelle P., Knorr D.B., Van Der Sande J.B., Pelloux R.M. Morphology and composition of second phase particles in Zircaloy-2 // *J. Nucl. Mater.* 1983. V. 113. P. 58–64.
45. Tao B., Qiu R., Zhao Y., Liu Y., Tan X., Luan B., Liu Q. Effects of alloying elements (Sn, Cr and Cu) on second phase particles in Zr–Sn–Nb–Fe–(Cr,Cu) alloys // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 748. P. 745–757.
46. Ka-Yu H., Chuen-Hong T. The effect of heat treatment on the microstructure and the corrosion resistance of Zircaloy-4 in 450°C steam // *J. Nucl. Mater.* 1985. V. 136. P. 16–29.
47. Hong H.-S., Kim S.-J., Lee K.-S. Effects of alloying elements on the tensile properties and oxidation behavior of modified Zircaloy-4 in 360°C water // *J. Nucl. Mater.* 1996. V. 238. P. 211–217.
48. Sastry D.H., Luton M.J., Jonas J.J. Stacking fault energy and its influence on high-temperature plastic flow in Zr–Sn alloys // *Philos. Mag.* 1974. V. 30. P. 115–127.
49. Toffolon-Masclet C., Brachet J.C., Servant C., Joubert J.M., Barberis P., Dupin N., Zeller P. Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys. ASTM International, 2008.
50. Chen L.-Y., Sang P., Zhang L., Song D., Chu Y.-Q., Chai L., Zhang L.-C. Homogenization and Growth Behavior of Second-Phase Particles in a Deformed Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–Si–O Alloy // *Metals (Basel)*. 2018. V. 8. P. 759.
51. Zhao W., Liu Y., Jiang H., Peng Q. Effect of heat treatment and Nb and H contents on the phase transformation of N18 and N36 zirconium alloys // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 462. P. 103–108.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.047>
52. Canay M., Danon C.A., Arias D. Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr–Nb–Sn–Fe alloys // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 280. P. 365–371.
53. Toffolon-Masclet C., Barberis P., Brachet J.-C., Mardon J.-P., Legras L. Study of Nb and Fe precipitation in α -phase temperature range (400 to 550°C) in Zr–Nb–(Fe–Sn) alloys // *J. ASTM.* 2005. V. 2. P. JAI12321.
54. Stupel M.M., Bamberger M., Weiss B.Z. Determination of Fe solubility in α Zr by Mossbauer spectroscopy // *Scr. Met.* 1985. V. 19. P. 739–740.
55. Charquet D., Hahn R., Ortlieb E., Gros J.-P., Wadiner J.-F. Solubility limits and formation of intermetallic

- precipitates in ZrSnFeCr alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Eighth Int. Symp.*, ASTM International, 1989.
56. *Borrelly R., Merle P., Adami L.* Study of the solubility of iron in zirconium by thermoelectric power measurements // *J. Nucl. Mater.* 1990. V. 170. P. 147–156.
 57. *Filippov V.P., Bateev A.B., Lauer Y.A., Kargin N.I.* Mössbauer spectroscopy of zirconium alloys // *Hyperfine Interact.* 2013. V. 217. P. 45–55.
 58. *Ramos C., Saragovi C., Granovsky M., Arias D.* Effects of Nb content on the Zr₂Fe intermetallic stability // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 312. P. 266–269.
 59. *Aldeen A.W., Chen Z.W., Disher I.A., Zhu Y., Yan K.* Growth Kinetics of Second Phase Particles in N36 Zirconium Alloy: Zr–Sn–Nb–Fe // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 17. P. 2038–2046
 60. *Luan B.F., Chai L.J., Chen J.W., Zhang M., Liu Q.* Growth behavior study of second phase particles in a Zr–Sn–Nb–Fe–Cr–Cu alloy // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 423. P. 127–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.01.011>
 61. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* Microanalytical identification of a new Zr–Nb–Fe phase/ in: *Proc. 12th Int. Congr. Electron Microsc.* 1990. P. 132–143.
 62. *Kobylyansky G.P., Novosyolov A.E., Ostrovsky Z.E., Shamardin V.K., Obukhov A.V., Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V.* Peculiarities of Structural and Behavioral Changes of Some Zirconium Alloys at Damage Doses of Up to 50 dpa / in: *Eff. Radiat. Mater.* 21st Int. Symp., ASTM International, 2004.
 63. *Sabol G.P., Kilp G.R., Balfour M.G., Roberts E.* Development of a cladding alloy for high burnup // *ASTM STP.* 1989. V. 1023. P. 227–244.
 64. *Yilmazbayhan A., Breval E., Motta A.T., Comstock R.J.* Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 349. P. 265–281.
 65. *Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Voevodin V.N., Panchenko V.L., Kobylyansky G.P.* Irradiation-induced microstructural changes in Zr–1% Sn–1% Nb–0.4% Fe // *J. Nucl. Mater.* 1996. V. 238. P. 205–210.
 66. *Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Shebalov P.V., Tselischev A.V., Novoselov A.E., Kobylyansky G.P., Ostrovsky Z.E., Shamardin V.K.* Influence of zirconium alloy chemical composition on microstructure formation and irradiation induced growth/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp.*, ASTM International, 2002.
 67. *Shishov V.N.* Phase transformation in Zr–Nb–Fe–Sn system alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Sixth. Symp.*, 2010.
 68. *Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Pimenov Y.V., Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E., Obukhov A.V.* Influence of structure – Phase state of Nb containing Zr alloys on irradiation-induced growth/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Fourteenth Int. Symp.*, ASTM International, 2005.
 69. *Granovsky M.S., Canay M., Lena E., Arias D.* Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr–Nb–Fe phase diagram // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 302. P. 1–8.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00718-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00718-3)
 70. *Ramos C., Saragovi C., Granovsky M.S.* Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 366. P. 198–205.
 71. *Toffolon-Masclat C., Brachet J.-C., Jago G.* Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 305. P. 224–231.
 72. *Legras L., Charquet D., Barberis P., Mardon J.-P.* Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr–Nb–Fe–(O,Sn) system / in: *Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp.*, ASTM International, 2002. P. 361.
 73. *Barberis P., Ahlberg E., Simic N., Charquet D., Lemaignan C., Wikmark G., Dahlback M., Limback M., Tagtstrom P., Lehtinen B.* Role of the second-phase particles in zirconium binary alloys // *ASTM Spec. Tech. Publ.* 2002. V. 1423. P. 33–55.
 74. *Li Z.K., Zhou L.A., Zhang H.J., Wang W.S., Jin Z.H.* The existing form of Nb in Zr–Sn–Nb–Fe alloys and its dependence on intermediate annealing // *Rare Met. Mater. Eng.* 2004. V. 33. P. 1362–1364.
 75. *Liu W.-Q., Lei M., Geng X., Li Q., Zhou B.-X.* Effect of microstructure on the corrosion resistance of Zr–Sn–Nb–Fe zirconium alloy // *Trans. Mater. Heat Treat.* 2006. V. 27. P. 47–51.
 76. *Zhao W., Miao Z., Jiang H.* Corrosion behavior of Zr–Sn–Nb alloy // *J. Chinese Soc. Corros. Prot.* 2009. V. 22. P. 124–128.
 77. *Liang J.L., Tang Y.Y., Yan J.L.* Investigation of intermediate phases and phase transition temperature of α/β in the Zr–Sn–Nb–Fe alloy // *Trans. Mater. Heat Treat.* 2009. V. 30. P. 32–35.
 78. *Fan Q., Yuan B., Xie M., Shi M., Zhou J., Yang Z., Zhao W.* Effects of hot rolling temperature and aging on the second phase particles of Zr–Sn–Nb–Fe zirconium alloy // *Nucl. Mater. Energy.* 2019. V. 20. P. 100700.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100700>
 79. *Liang J., Zhang M., Ouyang Y., Yuan G., Zhu J., Shen J., Daymond M.R.* Contribution on the phase equilibria in Zr–Nb–Fe system // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 466. P. 627–633.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.005>
 80. *Sabol G.P., Comstock R.J., Weiner R.A., Larouere P., Stanutz R.N.* In-reactor corrosion performance of ZIRLO™ and zircaloy-4 / in: *Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp.*, ASTM International, 1994.
 81. *Korotkova N.V., Alekseeva Z.M.* Topology of Zr–Nb–Fe phase diagram within the temperature range of 500 to 800°C // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1989. № 3. P. 207–214.
 82. *Alekseeva Z.M., Korotkova N.V.* Isothermal sections of Zr–Nb–Fe phase diagram within temperature range of 1600 to 850°C // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1989. № 1. P. 199–205.
 83. *Tian H., Wang X., Gong W., Zhou J., Zhang H.* Recrystallization behavior of cold-rolled Zr–1Nb alloy // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 456. P. 321–328.
 84. *Kruger R.M., Adamson R.B.* Precipitate behavior in zirconium-based alloys in BWRs // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 205. P. 242–250.

85. Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Obukhov A.V., Ostrovsky Z.E., Shishov V.N., Peregud M.M., Markelov V.A. Radiation damage of E635 alloy under high dose irradiation in the VVER-1000 and BOR-60 reactors // J. ASTM. 2011. V. 8. P. JAI102941.
86. Kobylyansky G., Novoselov A., Ostrovsky Z., Obukhov A., Shishin V., Shishov V., Nikulina A., Peregud M., Mahmood S., White D. Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched zircaloy-2, NSF, and E635 alloys/ in: Zircon. Nucl. Ind. 15th Int. Symp., ASTM International, 2009.
87. Ng-Yelim J., Woo O.T., Carpenter G.J.C. A replica technique for extracting precipitates from zirconium alloys for transmission electron microscopy analysis // J. Electron Microsc. Tech. 1990. V. 15. P. 400–405.
88. Ramos C., Saragovi C., Granovsky M., Arias D. Mössbauer spectroscopy of the Zr-rich region in Zr–Nb–Fe alloys with low Nb content // Hyperfine Interact. 1999. V. 122. P. 201–207.
89. Motta A.T., Faldowski J.A., Howe L.M., Okamoto P.R. In situ studies of phase transformations in zirconium alloys and compounds under irradiation // ASTM Spec. Tech. Publ. 1996. V. 1295. P. 557–579.
90. Averin S.A., Panchenko V.L., Kozlov A.V., Sinelnikov L.P., Shishov V.N., Nikulina A.V. Evolution of dislocation and precipitate structure in Zr alloys under long-term irradiation // ASTM Spec. Tech. Publ. 2000. V. 1354. P. 105–121.
91. Okamoto H. Fe–Zr (iron-zirconium) // J. Phase Equilibria Diffus. 2006. V. 27. P. 543.
92. Stein F., Sauthoff G., Palm M. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe–Zr system // J. Phase Equilibria. 2002. V. 23. P. 480–494.
93. Jiang M., Oikawa K., Ikeshoji T., Wulff L., Ishida K. Thermodynamic calculations of Fe–Zr and Fe–Zr–C systems // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 406–417.
94. Toffolon C., Servant C. Thermodynamic assessment of the Fe–Nb system // Calphad. 2000. V. 24. P. 97–112.
95. Abriata J.P., Bolcich J.C. The Nb–Zr (niobium–zirconium) system // J. Phase Equilibria. 1982. V. 3. P. 34–44.
96. Arias D., Abriata J.P. The Fe–Zr (Iron–Zirconium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. P. 597–604.
97. Lu H.J., Zou N., Zhao X.S., Shen J.Y., Lu X.G., He Y.L. Thermodynamic investigation of the Zr–Fe–Nb system and its applications // Intermetallics. 2017. V. 88. P. 91–100.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.008>
98. Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl₂ (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results // J. Less Common Met. 1972. V. 27. P. 169–186.
99. Vincze I., Van der Woude F., Scott M.G. Local structure of amorphous Zr₃Fe // Solid State Commun. 1981. V. 37. P. 567–570.
100. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J., Wagner H.-G. An appraisal of the phases of the zirconium-iron system // Int. J. Mater. Res. 1985. V. 76. P. 237–244.
101. Nevitt M.V., Downey J.W., Morris R.A., A further study of Ti₂Ni-type phases containing titanium, zirconium or hafnium // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 1019.
102. Kuz'ma Y.B., Markiv V.Y., Voroshilov Y.V., Skolozdra R.V. X-ray structural analysis of some Zr–Fe and Zr–Co alloys // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. English Transl. See Inorg. Mater. 1966. № 2.
103. Northwood D.O., Meng-Burany X., Warr B.D. Microstructure of Zr–2.5Nb alloy pressure tubing / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp. ASTM STP, 1991. P. 156–176.
104. Zhao W. Summary on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy // Nucl. Power Eng. 2001. V. 22. P. 60–64.
105. Liang J., Yiyuan T., Liangqin N., Jialin Y.A.N., Zhuang Y. Intermetallics and phase transformations of the Zr–1.0Sn–0.3Nb–0.3Fe–0.1Cr alloy // Rare Met. 2008. V. 27. P. 468–472.
106. Yang Z., Bai W., Gao N., Liu L., Zhang L. Diffusion study in BCC Zr–Nb–Ti ternary alloys // Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2020. V. 70. P. 101805.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101805>
107. Prokoshkin D.A., Vasil'eva E.V., Bergasova L.L. Diffusion of niobium with some high-melting metals. Inst. of Metallurgy, Moscow, 1967.
108. Chen L., Zhang L., Chai L., Yang W., Wang L. Microstructure and corrosion behavior of a Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–O alloy fabricated by $\alpha + \beta$ quenching processing/ in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, 2017. P. 12019.
109. Chen L., Song X., Pang H., Liu L. Progress in Nuclear Energy Influence of second phase particles on corrosion resistance of N36 alloy in superheated steam // Prog. Nucl. Energy. 2016. V. 93. P. 84–88.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.08.002>
110. Griffiths M. A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation // J. Nucl. Mater. 1988. V. 159. P. 190–218.
111. Shishov Vn., Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Kozlov A.V., Averin S.A., Kolbenkov S.A., Novoselov A.E. Influence of neutron irradiation on dislocation structure and phase composition of Zr-base alloys/ in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
112. Francis E.M., Harte A., Frankel P., Haigh S.J., Jädnäs D., Romero J., Hallstadius L., Preuss M. Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. P. 387–397.
113. Shen W., Liu C., Lei P., Ran G. Investigation of Particles and Gas Bubbles in Zr–0.8Sn–1Nb–0.3Fe Zr Alloys Irradiated by Krypton Ions // Materials (Basel). 2018. V. 11. P. 2056.
114. Lei P., Ran G., Liu C., Ye C., Lv D., Lin J., Wu Y., Xu J. In situ TEM study of microstructure evolution of Zr–Nb–Fe alloy irradiated by 800 keV Kr²⁺ ions // Materials (Basel). 2017. V. 10. P. 437.
115. Gros J.P., Wadier J.F. Precipitate growth kinetics in Zircaloy-4 // J. Nucl. Mater. 1990. V. 172. P. 85–96.

116. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J.C. A thermodynamic database for zirconium alloys // J. Nucl. Mater. 1999. V. 275. P. 287–295.
117. Krishnan R., Asundi M.K. Zirconium alloys in nuclear technology // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. C Eng. Sci. 1981. V. 4. P. 41–56.
118. Naik M.C., Agarwala R.P. Self and impurity diffusion in alpha-zirconium // Acta Metall. 1967. V. 15. P. 1521–1525.
119. Horvath J., Dymont F., Mehrer H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium // J. Nucl. Mater. 1984. V. 126. P. 206–214.
120. Perez R.A., Nakajima H., Dymont F. Diffusion in α -Ti and Zr // Mater. Trans. 2003. V. 44. P. 2–13.
121. Agarwala R.P. Diffusion and Defect Studies in Zirconium and some of its Alloys. Trans Tech Publ, 2004.
122. Nakajima H., Hood G.M., Schultz R.J. Diffusion of ^{59}Fe in single-crystal α -Zr // Philos. Mag. B. 1988. V. 58. P. 319–337.
123. Zhu Y.T., Devletian J.H. Precise determination of isomorphous and eutectoid transformation temperatures in binary and ternary Zr alloys // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 6218–6222.
124. Zhu Y.T., Lowe T.C. Application of, and precautions for the use of, the rule of additivity in phase transformation // Metall. Mater. Trans. B. 2000. V. 31. P. 675–682.
125. Gruzin P.L., Emelyanov V.S., Ryabova G.G., Federov G.B. in: Proc. Second Conf. Peac. Uses At. Energy, Geneva, 1958.
126. Laik A., Dey G.K. Diffusion in Nuclear Materials/ in: Handb. Solid State Diffus. V. 2. Elsevier, 2017. P. 339–377.
127. Lyashenko V.S., Bykov V.N., Pavlenov L.V. Self-diffusion of zirconium and zirconium alloys with tin // Fiz. Met. i Met. 1959. №. 8. P. 362–369.
128. Piotrkowski R., Dymont F. Nb95 and Ni63 diffusion along the α/β interphase boundaries of A Zr–2.5 wt % Nb alloy // J. Nucl. Mater. 1986. V. 137. P. 94–99.
129. Iribarren M.J., Dymont F. 95Zr Diffusion along the α/β interphase boundaries of a Zr–2.5Nb alloy // J. Nucl. Mater. 1989. V. 161. P. 148–152.
130. Piotrkowski R. Comments on α - β phase boundary self-diffusion in Zr–2.5% Nb alloys // J. Nucl. Mater. 1991. V. 183. P. 221–225.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90492-P](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90492-P)
131. Tiwari G.P., Sharma B.D., Raghunathan V.S., Patil R.V. Self- and solute-diffusion in dilute zirconium-niobium alloys in β -phase // J. Nucl. Mater. 1973. V. 46. P. 35–40.
132. Toffolon-Masclet C., Brachet J.C., Servant C., Joubert J.M., Barberis P., Dupin N., Zeller P. Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys // J. ASTM. 2008. V. 5. JAI101122.
133. Toffolon C., Brachet J.C., Servant C., Legras L., Charquet D., Barberis P., Mardon J.P. Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr–Nb–Fe–(O,Sn) system // ASTM Spec. Tech. Publ. 2002. P. 361–382.
<https://doi.org/10.1520/stp11397s>