

锆合金第二相研究述评(II): Zr-Sn-Nb-Fe 系合金

邱日盛, 栾佰峰, 柴林江, 周 宇, 陈建伟

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 对国内外关于 Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金中第二相粒子的研究情况进行评述, 并重点探讨不同种类 Zr-Nb-Fe 析出相的成分、晶体结构及其形成机制和条件。合金中的 Zr-Nb-Fe 析出相有两种: 一种为六方结构的 $MgZn_2$ 型 $Zr(Nb, Fe)_2$ Laves 相, 其形成与合金中作为杂质存在的 Cr 元素有关; 另一种为立方结构的 Ti_2Ni 型 $(Zr, Nb)_2Fe$ 相, 与合金中普遍含有的 O 元素有关。对大量不同成分的 Zr-Sn-Nb-Fe 系合金的检测证实, 可以用一个由合金中 Nb 和 Fe 含量确定的 R^* 参数来分析其成分变化时合金中可能出现的析出相类型。

关键词: Zr-Sn-Nb-Fe 新锆合金; 第二相; $Zr(Nb, Fe)_2$; $(Zr, Nb)_2Fe$

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr-Sn-Nb-Fe alloys

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

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

Abstract: The investigations of the second phase particles (SPPs) in Zr-Sn-Nb-Fe new zirconium alloys at home and abroad were reviewed, paying close attention to the composition, crystallographic structure and formation mechanism and condition of various Zr-Nb-Fe SPPs. There are two types of Zr-Nb-Fe SPPs: one is C14 (HCP, $MgZn_2$) $Zr(Nb, Fe)_2$ whose formation relates to the impurity element of Cr, and the other is C15 (FCC, Ti_2Ni) $(Zr, Nb)_2Fe$ particle for which oxygen plays a very important role. The examination to large mounts of Zr-Sn-Nb-Fe alloys with various compositions testifies that a parameter, R^* , which is determined by Nb and Fe contents, can be successfully used to deduce which types of SPPs will mainly present when changing alloy compositions.

Key words: Zr-Sn-Nb-Fe alloys; second phase particles; $Zr(Nb, Fe)_2$; $(Zr, Nb)_2Fe$

核动力反应堆技术朝着提高燃料燃耗和降低燃料循环成本、提高反应堆热效率、提高安全可靠性的方向发展, 对关键核心部件燃料元件包壳材料用锆合金的性能提出了更高的要求。传统的 Zircalloys 合金 (Zr-2 和 Zr-4) 已不能满足高燃耗及长寿命堆芯的要求, 其中合金的耐水侧腐蚀性能是问题的焦点。

为此, 20 世纪 70 年代以来, 各国纷纷研制了新型锆合金材料, 例如, 美国西屋公司开发的 Zirlo 合金, 法国的 M5 合金, 俄罗斯的 E110 及 E635 合金等。前

期的研究显示, 这些新合金能满足 50 GW-d/t 甚至更高的燃耗要求, 并且可以大幅延长换料周期^[1-4]。近年来, 我国也开发出了 Zr-Sn-Nb-Fe 系的两种新型高性能锆合金 (N18 和 N36), 目前, 正在进行全面的堆外和堆内应用性能研究^[5-6]。上述这些合金都属于 Zr(-Sn)-Nb-Fe 系新锆合金, 其名义成分见表 1。

由于 α -Zr 对各种主要合金元素的固溶度十分有限, 与 Zircalloys 合金类似, 服役状态时新锆合金中也存在大量析出相粒子。大量的研究已经证实, 锆合金

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

收稿日期: 2011-05-25; 修订日期: 2011-12-26

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

的耐腐蚀性能、晶粒长大行为、力学性能等均强烈地受到第二相粒子的影响^[7-11]。锆合金中第二相粒子的研究也因而一直以来吸引着各国研究者的注意。

在本综述的第一部分(Part I), 已对近几十年来 Zircalloys 中的第二相粒子的本征特征(晶体结构、成分、形状、亚结构等)的研究情况进行了较全面的介绍。但由于成分差异较大(尤其是 Nb 元素的添加), Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金中第二相粒子的种类和特点与 Zircalloys 合金有较大不同。在此, 本文作者对近些年 Zr-Sn-Nb-Fe 系合金中第二相粒子的研究情况进行介绍和评述, 以期对国产新锆合金中第二相粒子的研究提供指导。对于正处于研究阶段的 N18 及 HANA-4 合金, 由于含有的合金元素种类较多(还含有 Cr 元素), 第二相粒子较为复杂, 有待进一步的研究报道, 在此, 暂不讨论。

表 1 典型 Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金的名义成分

Table 1 Chemical compositions of typical Zr-Sn-Nb-Fe alloys

Alloy	w/%				
	Sn	Nb	Fe	Cr	O
Zirlo	1.0	1.0	0.1	-	0.14
M5	-	1.0	-	-	0.12
E110	-	1.0	0.1	-	0.10
E635	1.2	1.0	0.4	-	-
N36	1.0	1.0	0.3	-	0.12
HANA-4	0.4	1.5	0.2	0.1	-
N18	1.0	0.3	0.35	0.1	0.12

1 主要合金元素的固溶度

1.1 Sn 元素

在传统的 Zircalloys 和新锆合金中, Sn 元素的添加主要是为了抵消杂质 N 对耐腐蚀性能有害作用并提高锆合金的力学性能。之前的研究已经证明^[12], 在改善加工工艺和控制 N 含量的情况下, 适当降低 Sn 含量可进一步提高 Zircalloys 合金的耐腐蚀性能。因而, 目前主流新锆合金中的 Sn 含量较 Zircalloys 合金中的均有所降低。尽管在锆合金析出相研究的早期, 有研究者认为第二相粒子的成分中含有 Sn 元素, 但是后来众多的实验证实, 第二相能谱分析时显示的 Sn 元素主要是人为因素造成的。在 Zircalloys 及 Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金成分范围内(见表 1), Sn 并不参与形成第二相粒子, 这方面的研究参见本综述的第一部分及文献^[13-14]。

1.2 Nb 元素

Nb 元素的添加, 是 Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金的耐腐蚀性能大大优于 Zircalloys 合金的关键因素。大量的研究表明^[15-25], 当基体中固溶适量的 Nb 元素同时析出细小弥散分布的含 Nb 第二相时, 锆合金的耐腐蚀性能最优。由于 Nb 元素参与形成的第二相粒子尺寸细小(<100 nm)、结构复杂, 研究起来较为困难。与此同时, 不同国家的研究者往往关注于该国特定牌号的新锆合金, 因而所选材料的成分不同, 横向对比性较差。这使得含 Nb 第二相粒子的研究迄今尚无定论, 而这也正是本综述讨论的重点之一。

较早的研究者对 Zr-Nb 二元合金的研究发现^[26], 在共析温度时, Nb 在 α -Zr 中的最大固溶度为 0.6% (除特别说明外, 涉及的元素含量均为质量分数), 见图 1。在共析温度以下热处理时, 当基体中含有过饱和的 Nb 时会析出 BCC 结构的第二相 β -Nb。

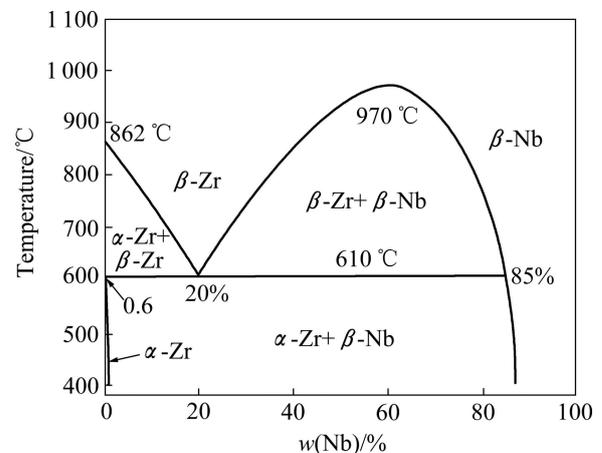


图 1 Zr-Nb 二元合金相图^[26]

Fig. 1 Phase diagram of Zr-Nb binary alloy system^[26]

值得注意的是, 近年来, JEONG 等^[19-22]在研究含有一定量 O 和 Fe 杂质的 Zr-xNb 合金时发现, 当 $Nb \leq 0.3\%$ 时, 在 570 °C 保温足够长时间后基体中仍会出现一些 Zr-Nb-Fe 析出相, 从而推断 O、Fe 等杂质的存在可能使 Nb 的固溶度小于 0.3%。KIM 等^[27]随后的研究指出, 对于含有 1.400×10^{-3} O 和 7×10^{-4} Fe 的商用海绵锆, Nb 在 α -Zr 中的最大固溶量仅为约 0.2%, 共析温度为 585 °C。WOO 和 GRIFFITHS^[28]研究了 Fe 对 Nb 在 α -Zr 中固溶度的影响, 发现即使 Nb 含量低于 0.3%, Nb 也会与微量的 Fe 共同析出, 并推断真实二元 Zr-Nb 合金中 Nb 的固溶度介于 0.29%~0.49% 之间。BARBERIS 等^[29]则尝试绘制了 580 °C 时 Zr-Nb-Fe 的三元相图, 认为 Nb 在 α 纯锆中的最大固溶度为 $(0.37 \pm 0.05)\%$, 远远低于之前认为的 0.6%。近年来,

国内学者在对含 Nb 量为 0.3% 的 N18 锆合金的微观组织进行分析时,也在其第二相中确定地检测到 Nb 元素的存在^[24,30-33]。

这些研究充分说明,现行主流 Zr-Sn-Nb-Fe 系合金中 Nb 含量均大于其在 α -Zr 基体中的最大固溶度。因而,可以确定 Nb 是一种重要的参与第二相形成的元素。

1.3 Fe 元素

在锆合金包壳材料的发展历程中,尽管合金成分进行了较大的调整,Fe 却始终作为一种重要的合金元素伴随着锆合金的发展。此外,Fe 也是商业级纯锆中的一种主要杂质,会对其他合金元素的固溶和析出产生重要的影响。

20 世纪 80 年代,STUPEL 等^[32]采用穆斯堡尔谱确定了 Fe 在 α -Zr 中的固溶度为 0.03%(摩尔分数)。随后,CHARQUET 等^[33]的研究指出,Fe 在 α 纯锆中的固溶度约为 1.20×10^{-4} ,而在含 1.4% Sn 和 0.1% O 的锆合金中固溶度也几乎没有变化。几乎同时,BORRELLY 等^[34]采用测量热电能(TEP)的方法确定 Fe 在 α -Zr 中的最大固溶度小于 1×10^{-4} 。近年,BARBERIS 等^[29]关于 Zr-Sn-Nb-Fe 合金微观组织的研究指出,580 °C 时 Fe 在 α -Zr 中的固溶量小于 1×10^{-4} 。WOO 和 GRIFFTHS^[28]则进一步发现,当 Fe 含量低于 2.4×10^{-5} 时,即会与 Nb 共同形成析出相,所以 Fe 的固溶度可能更低。

不同学者、不同分析手段的研究均一再证实,与其在 Zircalloys 中的作用相似,Fe 元素将继续在新锆合金第二相形成时扮演重要的角色,从而对合金的性能产生影响。

2 Zr-Sn-Nb-Fe 系合金中第二相的种类及其特征

2.1 第二相的成分和结构

20 世纪 90 年代前后,WOO 和 CARPENTER^[35]对含 Nb 锆合金的研究中最早报道了 $Zr(Nb, Fe)_2$ 析出相。它具有密排六方结构($a=0.54$ nm, $c=0.88$ nm, $c/a=1.63$),成分为 37.5%Zr-37.5%Nb-25%Fe。同期,ALEKSEEVA 和 KOROTKOVA^[36-37]共同绘制了 Zr-Nb-Fe 三元相图在几个不同温度的截面图,同时发现了一种被他们称为“T”的三元相。该相的大致成分为 Zr-(8%~10%)Nb-(36%~38%)Fe,但其晶体结构尚未被鉴定。随后,为得到这些 Zr-Nb-Fe 粒子的精确成分和结构,众多研究者进行了大量的研究。

SABOL 和 COMSTOCK 等^[15,38]对 Zirlo 合金的研究发现,其中的第二相粒子主要为 β -Nb 和具有 HCP 结构的 Zr-Nb-Fe 粒子^[1,15,38-39]。而 NIKULIANA 等^[3,40]和 SHISHOV 等^[41]较早的研究认为,在经过充分冷轧和 α 退火的 E635 合金中有 3 种 Zr-Nb-Fe 粒子: HCP 结构 $Zr(Nb, Fe)_2$ 、体心四方(BCT)结构 $(Zr, Nb)_2Fe$ 和正交结构 $(Zr, Nb)_3Fe$ 。但近年他们更正指出^[41-44],E635 合金中的第二相颗粒主要是 HCP 结构 $Zr(Nb, Fe)_2$ 和 FCC 结构 $(Zr, Nb)_2Fe$,没有 β -Nb。

近年来,RAMOS 和 GRANOVSKY 等^[45-47]、BARBERIS 等^[29,48]和 TOFFOLON-MASCLET 等^[49-50]分别独立熔炼了多种成分的 Zr(-Sn)-Nb-Fe 合金,并都对其中的析出相粒子进行了研究。GRANOVSKY 等^[45-46]认为 Zr-Nb-Fe 粒子主要有两种:一种为立方 Ti_2Ni 型;另一种为六方 $MgZn_2$ 型(C14) Laves 相。而 BARBERIS 和 TOFFOLON-MASCLET 等也认为 Zr-Nb-Fe 粒子分为 FCC 和 HCP 两种,前者的空间群为 $Fd\bar{3}m$,而后者具有 $P6_3/mmc$ 空间群。

国内的研究者对于 N36 合金中析出相粒子的鉴定也进行了较多的工作,但仍存在一定的争议。赵文金等^[51]认为充分冷轧退火的 N36 中,第二相主要为六方结构(C14 型)的 $Zr(Fe, Nb)_2$ Laves 相和立方结构的 β -Nb,同时也存在少量 C15 型 $Zr(Fe, Nb)_2$ 立方结构的第二相,而这种析出相尚未见国外同行报道。其后,李中奎等^[30]和刘文庆等^[52]的研究认为,N36 合金中的 Zr-Nb-Fe 粒子仅有六方 $Zr(Nb, Fe)_2$ 一种。梁建烈等^[53]则认为室温时 N36 合金中六方 $Zr(Nb, Fe)_2$ 是主要的第二相,并没有 β -Nb,但经高温热处理后会出现 Ti_2Ni 型立方 $(Zr, Nb)_2Fe$ 粒子。

可以看出,绝大多数研究者认同 Zr-Nb-Fe 粒子具有立方和六方两种结构。不过,由于不同研究者所采用研究手段的不同及各种检测手段的实验误差等,所得到的两种粒子的成分和结构参数等略有差异。不同文献所报道的立方和六方 Zr-Nb-Fe 粒子的成分和晶格参数列于表 2 中。可以发现,六方 Zr-Nb-Fe 中 Nb 的含量显著高于立方 Zr-Nb-Fe 粒子中 Nb 的含量。也就是说,只有当合金中处于非固溶态的 Nb 元素更多时,才更容易形成六方 Zr-Nb-Fe 粒子。

2.2 第二相的稳定性

不同成分和结构的第二相粒子对合金性能的影响不同。例如,KIM 等^[59]指出,FCC 结构的 $(Zr, Nb)_2Fe$ 氧化后具有纳米晶结构,可以稳定柱状的 $t-ZrO_2$,增加 O^{2-} 的扩散距离,从而提高耐腐蚀性能;而 HCP 结构的 $Zr(Nb, Fe)_2$ 氧化后转变成非晶结构,会促进柱状

表2 两种 Zr-Nb-Fe 粒子的化学成分和晶格参数

Table 2 Chemical compositions and lattice parameters of two types of Zr-Nb-Fe particles

Hexagonal Zr(Nb, Fe) ₂		Cubic (Zr, Nb) ₂ Fe or (Zr, Nb) ₄ Fe ₂		Ref.
Chemical composition, mass fraction/%	Lattice parameter	Chemical composition, mass fraction/%	Lattice parameter, a/nm	
37.5Zr-37.5Nb-25Fe	a=0.54 nm, c=0.88 nm	—	—	[35]
—	—	Zr-(8-10)Nb-(36-38)Fe	—	[36-37]
36Zr-(35-40)Nb-(24-29)Fe	—	58Zr-11Nb-31Fe	1.215	[29]
(35-37)Zr-(12-31)Nb-(32-53)Fe	a=0.533 nm, c=0.863 nm	Zr-(2.4-13)Nb-(31-33)Fe	1.21-1.22	[45]
(36.5-43)Zr-(5.1-20.3)Nb-(37-56)Fe	a=0.523 nm, c=0.850 nm	(55-67)Zr-(0.5-12)Nb-(33-34)Fe	—	[54-56]
50Zr-30Nb-20Fe	a=0.54 nm, c=0.87 nm	—	—	[57]
(36-43)Zr-(35-45)Nb-(20-30)Fe	—	—	—	[3, 40]
(34-35)Zr-(35-40)Nb-(26-30)Fe	a=0.53-0.55 nm, c=0.85-0.87 nm	60Zr-(10-11)Nb-(29-30)Fe	1.21	[41-44]
35Zr-35Nb-30Fe	a=0.51-0.55 nm, c=0.83-0.88 nm	60Zr-10Nb-30Fe	1.21-1.23	[49-50]
(34-40)Zr-(5-36)Nb-(30-55)Fe	—	(54-64.5)Zr-(0.5-16)Nb-(30-35)Fe	—	[14]
—	a=0.53 nm, c=0.875 nm	—	—	[58]
45Zr-(30-33)Nb-(22-25)Fe	—	(63-64)Zr-(15-16)Nb-(20-22)Fe	—	[59]

的 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 等轴晶转化, 使耐腐蚀性能的降低。因而, 对于析出相的数量和尺寸相差不大的 Zr-Nb-Fe 合金, 当 (Zr, Nb)₂Fe 粒子所占比例较高时, 其耐腐蚀性能更佳。

由此可知, 了解不同第二相粒子的稳定性或稳定存在的温度范围, 对研制高性能锆合金具有重要意义。TOFFOLON-MASCLET 等^[49-50]采用 DSC、TEM-SAD 及中子衍射等研究手段, 分析了加热过程中合金中六方和立方两种 Zr-Nb-Fe 粒子的溶解温度。他们的研究发现, (Zr, Nb)₂Fe 的溶解温度在 700~775 °C 之间, 而 Zr(Nb, Fe)₂ 的溶解温度在 650~700 °C 之间。

最近, SHISHOV^[44]对大量 Zr-Sn-Nb-Fe 合金的研究表明, 当保温温度为 640~660 °C 时, β-Nb 和 Zr(Nb, Fe)₂ 粒子开始溶解, 当 t ≤ 750 °C 时已完全溶解。Zr(Nb, Fe)₂ 在溶解后可能向 β-Zr 和 (Zr, Nb)₂Fe 转化, 当 t ≥ 800 °C 后, 后者完全溶解。

梁建烈等^[53]也采用 DTA 和 XRD 对 N36 合金中第二相的热稳定性进行了研究。他们的研究发现, α-Zr → β-Zr 转变开始温度为 633 °C, 该温度也是 Zr(Nb, Fe)₂ 开始溶入 β-Zr 的温度; 到 750 °C 时, 六方 Zr(Nb, Fe)₂ 完全溶解; 当温度达到 785 °C 时, 立方的 (Zr, Nb)₂Fe 开始溶解, 到 850 °C 时完全溶入 β-Zr 中。

由于合金元素会影响合金的相变温度及第二相的稳定性, 而不同研究者所选用合金的成分往往有差

异, 所以, 关于 Zr-Nb-Fe 粒子的稳定存在区间, 目前还没有准确、广泛被接受的结论。不过, 关于此问题较一致的结论是, 立方结构 (Zr, Nb)₂Fe 的溶解温度略高于六方结构 Zr(Nb, Fe)₂ 粒子的。

3 合金成分变化对第二相种类的影响

如前所述, 当前各国重点发展的锆合金基本上同属 Zr-Sn-Nb-Fe 系, 合金中的析出相粒子也主要是 Zr-Nb-Fe 粒子。但由于这些合金的成分(尤其是 Nb 和 Fe 这两种主要的第二相形成元素)仍有差异, 各国学者所报道的不同合金中的析出相粒子种类不尽相同。

为此, 一些研究者尝试熔炼不同 Nb 和 Fe 含量的锆合金, 从而系统地研究合金中析出相种类随合金成分的变化。俄罗斯学者 SHISHOV、法国学者 TOFFOLON-MASCLET 和 BARBERIS 等在此方面做了系统而杰出的工作。

SHISHOV 等^[42, 44]分析了一系列 Zr(-Sn)-Nb-Fe 合金经 580 °C 充分退火后的析出相, 提出用参数 R 来分析不同成分合金中的析出相类型。参数 R 被定义为 $w(\text{Fe})/[w(\text{Fe})+w(\text{Nb})-0.3\%]$, 其中 0.3% 为 SHISHOV 所认为的 Nb 元素在基体中的固溶度(质量分数)。其物理意义是合金中可能参与形成析出相的合金元素 Nb

与 Fe 的质量分数之比。其分析结果如表 3 所列。

表 3 不同成分 Zr-Sn-Nb-Fe 合金中的析出相类型^[44]

Table 3 Types of precipitates in Zr-Sn-Nb-Fe alloys with various chemical compositions^[44]

Composition	Equilibrium precipitate	R	R*
Zr-1Nb	β -Nb	0	0
Zr-2.5Nb	β -Nb	0	0
Zr-1Nb-0.1Fe	β -Nb+HCP	0.12	0.11
Zr-1.2Sn-1Nb-0.1Fe	β -Nb+HCP	0.12	0.11
Zr-0.75Nb-0.25Fe	HCP	0.36	0.31
Zr-1.2Sn-1Nb-0.3Fe	HCP	0.3	0.27
Zr-1.2Sn-1.25Nb-0.5Fe	HCP	0.34	0.31
Zr-1.2Sn-0.65Nb-0.3Fe	FCC+HCP	0.46	4
Zr-1.2Sn-1Nb-0.6Fe	FCC+HCP	0.46	0.43
Zr-1.2Sn-0.7Nb-0.6Fe	FCC+HCP	0.6	0.55

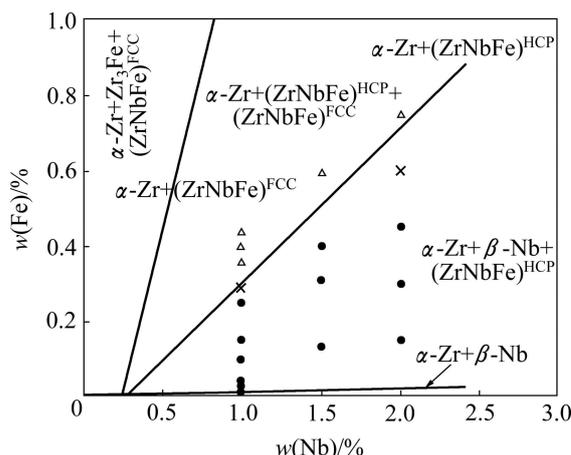
HCP represents $Zr(Nb, Fe)_2$, FCC represents $(Zr, Nb)_2Fe$, $R^* = w(Fe) / [w(Fe) + w(Nb) - 0.2\%]$.

SHISHOV 的分析表明, 随着 R 值的增加, 合金中析出相的变化情况为 β -Nb \rightarrow β -Nb+Zr(Nb, Fe) $_2$ \rightarrow Zr(Nb, Fe) $_2$ \rightarrow Zr(Nb, Fe) $_2$ + (Zr,Nb) $_2$ Fe。

TOFFOLON-MASCLET 等^[49-50]对成分范围为 0.5%~2.5%Nb、0.03%~0.75%Fe、0~2%Sn 的钆合金系列进行研究, 建立了如图 2 所示的 580 °C 准平衡相图。随着合金中 Nb 与 Fe 质量分数比从高到低变化, 合金的相组成依次如下: ①两相区域 α -Zr+ β -Nb \rightarrow ②三相区域 α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$ + β -Nb \rightarrow ③两相区域 α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$ \rightarrow ④三相区域 α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$ +(Zr, Nb) $_2$ Fe \rightarrow ⑤两相区域 α -Zr+(Zr, Nb) $_2$ Fe。当 Nb 相对于 Fe 含量极低时, 他们推测会出现三相区域⑥ α -Zr+(Zr, Nb) $_2$ Fe+Zr $_3$ Fe。

TOFFOLON-MASCLET 等认为 580 °C 时 Nb 的固溶度约为 0.2%, 而 Fe 的固溶度极小, 可忽略不计。因而, 当尝试用 R 参数来进行讨论时, 须做细微的调整, 用 $R^* = w(Fe) / [w(Fe) + w(Nb_{0.2})]$ 将更合适。①、③和⑤ 3 个两相区分别对应 $R^*_1 \rightarrow 0, R^*_3 \approx 0.28 \sim 0.30$ 和 $R^*_5 \approx 0.55 \sim 0.60$ 。

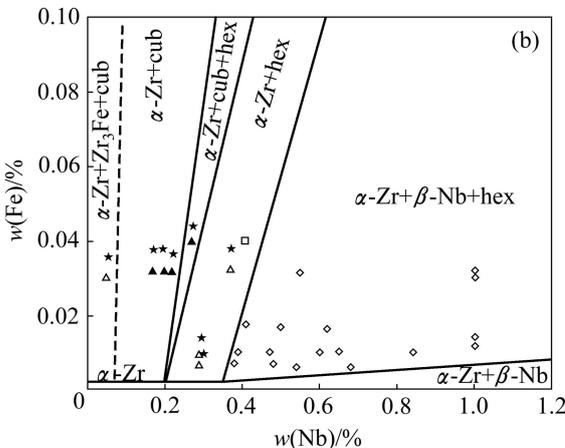
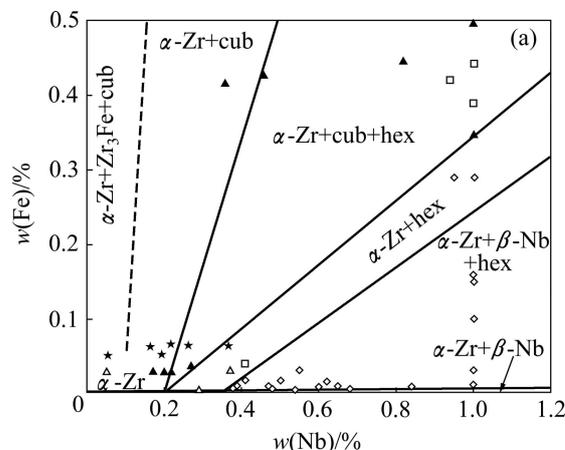
与 TOFFOLON-MASCLET 等的研究方法类似, BARBERIS 等^[29]选用成分范围在 $w(Nb) < 0.8\%$, $w(Fe) < 0.5\%$, $w(Sn) < 1\%$ 的 Zr-Sn-Nb-Fe 合金系列进行研究, 建立了如图 3 所示的 580 °C 平衡相图。该图重点



Δ — α -Zr+(Zr, Nb) $_2$ Fe+Zr(Nb, Fe) $_2$; \times — α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$; \bullet — α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$ + β -Nb

图 2 Zr-Nb-Fe 合金富 Zr 端 580 °C 准平衡等温截面图^[49]

Fig.2 Isothermal cut of Zr-rich corner of ternary Zr-Nb-Fe phase diagram at 580 °C^[49]



\diamond — α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$ + β -Nb; \triangle — α -Zr+Zr(Nb, Fe) $_2$; \square — α -Zr+ β -Nb+(Zr, Nb) $_2$ Fe+Zr(Nb, Fe) $_2$; \blacktriangle — α -Zr+(Zr, Nb) $_2$ Fe+Zr(Nb, Fe) $_2$

图 3 Zr-Nb-Fe 合金富 Zr 端 580 °C 准平衡等温截面图^[29]

Fig.3 Isothermal cut of Zr-rich corner of Zr-Nb-Fe phase diagrams at 580 °C^[29]

分析了合金中 Nb 含量较低时的情况。BARBERIS 等^[29]确定的③和⑤两个两相区域的 R^* 值分别为 $R_{\text{③}}^* \approx 0.3$ 和 $R_{\text{⑤}}^* \approx 0.55$ 。

KIM 等^[59]研究了一系列 $\text{Zr-xNb-yFe}(x+y=0.8, x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7)$ 合金。合金的名义 $w(\text{Nb})/w(\text{Fe})$ 比介于 $0.6 \sim 7.0 (0.17 \leq R^* \leq 0.83)$ 之间。对各合金经 570°C 较充分退火后的微观组织分析发现: 当名义 $w(\text{Nb})/w(\text{Fe}) \leq 1.0 (R^* \geq 0.67)$ 时, 合金中的 Zr-Nb-Fe 粒子全部是 FCC 结构的 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$; 而当 $w(\text{Nb})/w(\text{Fe}) \geq 1.7 (R^* \leq 0.5)$ 时, 同时出现了 FCC 结构的 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 和 HCP 结构的 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 。

综上所述, 对于任何确定成分的 Zr(-Sn)-Nb-Fe 合金, 简单地计算 R^* 参数的数值, 即可基本确定准平衡态下合金中的第二相类型。例如:

当 $R^* \rightarrow R_{\text{③}}^*$ 时, 经过充分的 α 退火后, 合金中的析出相基本全为 BCC 结构的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子, 例如 M5 合金^[2, 60];

当 $R_{\text{③}}^* < R^* < R_{\text{⑤}}^*$ 时, 合金中除了 $\beta\text{-Nb}$, 还会出现 HCP 结构的 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 析出相, 如 Zirlo 合金^[1, 15, 38-39];

当 $R_{\text{⑤}}^* < R^* < R_{\text{⑥}}^*$ 时, 合金中将同时存在六方的 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 析出相和立方的 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$, 但没有 $\beta\text{-Nb}$, 如 E635 合金^[41-44];

而当 $R^* > R_{\text{⑥}}^*$ 后, 六方的 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 析出相几乎完全消失, $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 和 Zr_3Fe 则会成为析出相的主要类型, 见图 2 和图 3 的最左侧区域。

不过, 由于 Zr_3Fe 是一种低温平衡相^[61], 只有在充分扩散的条件才会出现。在 BARBERIS 等^[29]的研究中, 当 Nb 相对于 Fe 的含量很低时, 只发现 Zr_2Fe 这种高温亚稳相。以前, 众多学者在研究 Zircalloys 合金时发现, 当合金的 $w(\text{Fe})/w(\text{Cr})$ 较高时会出现 Zr_3Fe 相(详见本综述 Part I)。而近年来, 韩国学者 JEONG 的研究组^[19-22]在研究 $\text{Zr-xNb}(-\text{Fe})$ 合金时发现, 在经过较充分的 α 退火后, Zr_3Fe 是含 Nb 量较低的合金中的主要析出相, 这与 TOFFOLON-MASCLET 和 BARBERIS 的推测是一致的。

R^* 参数与 SHISHOV 等提出的 R 参数本质相同, 只是后者对 Nb 在基体中的固溶度估计略高些(0.3%)。事实上, 当用 R^* 参数来检验 SHISHOV 的实验结果时(见表 3)发现, SHISHOV 的实验结果与 R^* 的预测基本吻合。可见, 用 R^* 参数来分析合金成分渐变时第二相粒子种类的演变情况是可行的。

需要指出的是, 当 R^* 值趋于两个区域交界处的值时, 新析出相的数量非常少。因而, 对于这种成分的合金, 研究者仅仅通过局部的微观组织分析极有可能“漏掉”新的析出相, 而以为其不存在。例如, 对于国产的 N36 合金, 其 R^* 值与 $R_{\text{⑤}}^*$ 接近。尽管大多数研

究者认为, 近平衡态时, 其绝大多数析出相为六方的 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 粒子^[30, 52-53], 但有报道指出 N36 合金中也存在少量 $\beta\text{-Nb}$ 颗粒^[51]。

4 不同种类第二相的形成原因

一般而言, 三元金属间化合物析出相通常由一种二元相为母体演变而来, 即第三元素置换二元相中的一种元素, 以实现析出相的能量最低、结构最稳定。因此, 本文作者尝试从 Zr-Nb、Zr-Fe、Fe-Nb 3 个二元相图出发, 来探究 Zr(-Sn)-Nb-Fe 合金中最重要的 Zr-Nb-Fe 析出相粒子的形成原因, 从而进一步揭示不同 Zr-Nb-Fe 粒子的特性。

在 Zr-Nb、Zr-Fe、Fe-Nb 二元系中, 可能出现的金属间化合物^[61-66]为 Zr_3Fe 、 Zr_2Fe 、 ZrFe_2 、 $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ 、 Fe_2Nb 及 Fe_7Nb_6 , 其晶体学信息如表 4 所列。

4.1 立方 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 相

由表 4 可知, 在 Zr-Fe 和 Nb-Fe 二元体系中, 通过简单的元素置换而得到立方 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 中立方结构 Zr_2Fe 或 Nb_2Fe 化合物并不存在。在 Zr-Fe 系中, 近似符合 $n(\text{Zr})/n(\text{Fe})=2$ 化学计量比的金属化合物为体心立方(BCT)结构; 而 Nb-Fe 系中, 根本没有满足 $n(\text{Nb})/n(\text{Fe})=2$ 化学计量比的化合物。

HAVINGA 等^[67]和 VINCAE 等^[68]早期的研究曾指出, 由于 O、N、C 元素的作用, BCT 结构的 Zr_2Fe 可能转变为立方结构 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 型相。文献^[69-71]也指出, O 元素可致使 BCT 结构的 Zr_2Fe 稳定为 Ti_2Ni 型 Zr_2FeO_x 相。 $\text{Zr}_6\text{Fe}_3\text{O}$ 、 $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$ 3 种情况对应的晶格常数(a)分别为 1.214 ^[69]、 1.2189 ^[70]和 1.2149 nm ^[71]。这与众多报道中立方结构 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 析出相的晶格参数十分接近(见表 2)。而 O 元素在商用锆合金中是广泛存在的。因此, 立方 $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$ 很可能是由 BCT 结构的 Zr_2Fe 相被 O 元素稳定后演变而来的。

4.2 六方 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 相

与立方 Zr-Nb-Fe 相类似, Zr-Nb 和 Zr-Fe 二元系中同样不存在晶体结构和晶格参数均与六方 $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 相匹配的化合物类型, 参见表 2 和 4。

过去在研究 Zircalloys 合金时, 研究者指出 Zr-4 合金中主要的析出相 $\text{Zr}(\text{Fe, Cr})_2$ 存在两种结构: C14(HCP, MgZn_2)型和 C15(FCC, MgCu_2)型。前者是以 C14 型 ZrCr_2 为母体, 通过 Fe 置换其中的 Cr 而获得(详见本综述 Part I)。

表4 二元金属化合物的晶体结构数据

Table 4 Crystallographic data of binary intermetallics

Intermetallics	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Lattice parameter
Zr ₆ Fe ₂₃ (ZrFe ₃)	cF116	$Fm\bar{3}m$	D8 ₂	Mn ₂₃ Th ₆	$a=1.17$ nm
ZrFe ₂	hP24	$P6_3/mmc$	C36	—	$a=0.50$ nm, $c=1.61$ nm
ZrFe ₂	cF24	$Fd\bar{3}m$	C15	MgCu ₂	$a=0.70\text{--}0.71$ nm
Zr ₂ Fe	tI12	$I4/mcm$	C16	Al ₂ Cu	$a=0.64$ nm, $c=0.56$ nm
Zr ₂ FeO _x	cF96	$Fd\bar{3}m$	E9 ₃	Ti ₂ Ni	$a=1.22$ nm
Zr ₃ Fe	oC16	$Cmcm$	E1a	BRe ₃	$a=0.33$ nm, $b=1.10$ nm, $c=0.88$ nm
Fe ₂ Nb	hP12	$P6_3/mmc$	C14	MgZn ₂	$a=0.48$ nm, $c=0.79$ nm
Fe ₇ Nb ₆ (FeNb)	hR13	$R\bar{3}m$	D8 ₅	Fe ₇ W ₆	$a=0.49$ nm, $c=2.68$ nm
ZrCr ₂	cF24	$Fd\bar{3}m$	C15	MgCu ₂	$a=0.72$ nm
ZrCr ₂	hP24	$P6_3/mmc$	C36	MgNi ₂	$a=0.32$ nm, $c=0.51$ nm
ZrCr ₂	hP12	$P6_3/mmc$	C14	MgZn ₂	$a=0.51$ nm, $c=0.83$ nm

对比发现 C14 型 ZrCr₂ 的晶体结构和晶格参数均与 Zr(Nb, Fe)₂ Laves 相较匹配(晶格参数略大),而在实际生产及研究所用 Zr-Sn-Nb-Fe 合金中, Cr 元素往往作为杂质原子普遍存在于钼合金中。

同时,文献[33]指出, Cr 在 α -Zr 中的固溶度小于 5×10^{-5} 。这说明 Zr-Sn-Nb-Fe 合金中存在的微量 Cr 元素可能将参与第二相粒子的形成。NORTHWOOD 等^[72]对含有 $3 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4}$ 和 $5 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5}$ (质量分数)Cr 的 Zr-2.5Nb 合金的第二相分析认为,检测到的六方 Zr-Nb-Fe 粒子($a=0.54$ nm, $c=0.88$ nm)实际上含有微量的 Cr 元素,应记为 Zr-Nb-Fe-Cr 粒子。而文献[29, 49, 60]也都曾在 Zr(Nb, Fe)₂ 粒子中检测到 Cr 元素。可以认为,六方的 Zr(Nb, Fe)₂ 很有可能是由 Fe、Nb 原子置换六方 ZrCr₂ 相中的 Cr 原子而获得的,或第二相中微量的 Cr 元素可以稳定 Zr(Nb, Fe)₂ 相的六方结构。

至于 Zr(Nb, Fe)₂ 相的晶格参数较 C14 型 ZrCr₂ 偏大的原因, RAMOS 等^[46, 73]的研究做出了很好的解释。由元素周期表查得 Zr、Nb、Fe、Cr 的原子半径分别为 $R_{Zr}=0.216$ nm、 $R_{Nb}=0.208$ nm、 $R_{Fe}=0.172$ nm、 $R_{Cr}=0.185$ nm。即 Fe 与 Cr 原子半径相当,小于 Nb 原子的。RAMOS 等发现 Zr(Nb, Fe)₂ 相的晶格常数随着析出相中 Nb 含量的上升而线性增加,如图 4 所示。这说明,正是因为原子半径较大的 Nb 元素置换了较多的 Fe、Cr 原子,才使得 C14 型 Zr(Nb, Fe)₂ 相的晶格参数比 C14 型 ZrCr₂ 略大。Zr(Nb, Fe)₂ 中 Nb 元素进一步增加还会导致其晶格参数数值的继续上升。

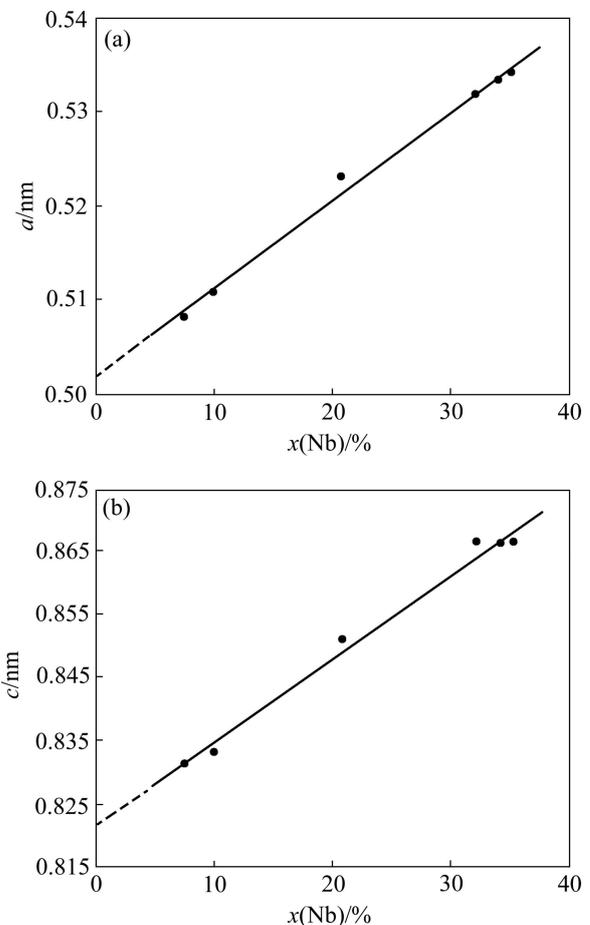
图4 Zr(Nb, Fe)₂ 第二相晶格参数随 Nb 含量的变化^[73]

Fig. 4 Composition dependence on Nb concentration of lattice parameters of Zr(Nb, Fe)₂ particles^[73]: (a) Curve of a — $x(\text{Nb})$; (b) Curve of c — $x(\text{Nb})$

5 结语

性能优异的 Zr-Sn-Nb-Fe 系新锆合金已开始大规模应用于原子能工业。迄今为止, 各国学者对 Zr-Sn-Nb-Fe 系合金的析出相已经进行了较为系统的研究。合金中以前争议较大的 Zr-Nb-Fe 粒子的结构和形成机制等问题, 已初步得到解决。对多国研究者系统工作的总结发现, R^* 可以被用来分析合金成分变化 Zr-Sn-Nb-Fe 合金中可能出现的析出相类型。

为了满足对堆芯结构材料持续提出的高要求, 进一步调整合金成分、优化锆合金的性能, 仍将是今后一段时期核材料领域的研究热点。而随着新合金元素的添加, 析出相的种类可能更多、结构更复杂, 研究起来也更为困难。然而短期内, 锆合金中析出相的主要研究方法、思路及表征手段等将不会发生显著的变化。因此, 后续锆合金中析出相的研究仍必将在很大程度上借鉴前人的经验。

REFERENCES

- [1] SABOL G. ZIRLO-An alloy development success[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fourteenth Symposium, ASTM STP 1467. West Conshohocken: ASTM International, 2005: 3-24.
- [2] MARDON J P, CHARQUET D, SENEVAT J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, 2000: 505-524.
- [3] NIKULINA A, MARKELOV V, PEREGUD M, BIBILASHVILI Y K, KOTREKHOV V A, LOSITSKY A F, KUZMENKO N V, SHEVNIN Y P, SHAMARDIN V K, KOBLYANSKY G P, NOVOSELOV A E. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh Symposium, ASTM STP 1295. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 785-804.
- [4] SHEBALDOV P V, PEREGUD M M, NIKULINA A V, BIBILASHVILI Y K, LOSITSKI A E, KUZ'MENKO N Y, BELOV V I, NOVOSELOV A E. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth Symposium, ASTM STP 1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 545-559.
- [5] 朱梅生, 刘建章, 李中奎, 宋启忠. 8[#]新锆合金的组织与耐蚀性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(4): 36-40.
ZHU Mei-sheng, LIU Jian-zhang, LI Zhong-kui, SONG Qi-zhong. Study on structure and corrosion resistance of 8[#] new zirconium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(4): 36-40.
- [6] 李中奎, 刘建章, 朱梅生, 宋启忠. 合金元素对 Zr-Sn-Fe-Cr-Nb 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(5): 43-48.
LI Zhong-kui, LIU Jian-zhang, ZHU Mei-sheng, SONG Qi-zhong. The effects of alloying elements on the properties of the new zirconium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(5): 43-48.
- [7] KRUGER R M, ADAMSON R B, BRENNER S S. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of zircaloy-2[J]. J Nucl Mater, 1992, 189: 193-200.
- [8] 周邦新. 锆合金中的疝状腐蚀问题[J]. 核科学与工程, 1993, 13(1): 51-58.
ZHOU Bang-xin. The problems of nodular corrosion in zircaloy[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1993, 13(1): 51-58.
- [9] RUDLING P, WIKMARK G, LEHTINEN B, PETTERSSON H. Impact of second phase particles on BWR Zr-2 corrosion and hydriding performance[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth Symposium, ASTM STP 1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 678-706.
- [10] GARZAROLLI F, RUHMANN H, van SWAM L. Alternative Zr alloys with irradiation resistant precipitates for high burnup BWR application[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 119-132.
- [11] GOLL W, RAY I. The behavior of intermetallic precipitates in highly irradiated BWR LTP cladding[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 80-95.
- [12] EUCKEN C, FINDEN E T, TRAPP-PRITSCHING S, WEIDINGER H G. Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 113-127.
- [13] TOFFOLON-MASCLET C, BARBERIS P, BRACHET, J C, MARDON J P, LEGRAS L. Study of Nb and Fe precipitation in alpha-phase temperature range (400 to 550 °C) in Zr-Nb-(Fe-Sn) alloys[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fourteenth Symposium, ASTM STP 1467. West Conshohocken: ASTM International, 2005: 81-101.
- [14] 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[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fifteenth Symposium, ASTM STP 1505. West Conshohocken: ASTM International, 2009:

- 754-775.
- [15] COMSTOCK R, SCHOENBERGER, G, SABLE G. Influence of processing variables and alloy chemistry on the corrosion behavior of zirconium nuclear fuel cladding[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fifteenth International Symposium, ASTM STP 1295, 1996: 710-725.
- [16] 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]. *J Nucl Mater*, 2000, 280: 235-245.
- [17] 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[J]. *Met Mater Int*, 2001, 7: 447-455.
- [18] JEONG Y H, LEE K O, KIM H G. Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr-Nb binary alloy[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 302: 9-19.
- [19] JEONG Y H, KIM H G, KIM D J, CHOI B K, KIM J H. Influence of Nb concentration in the alpha-matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 323: 72-80.
- [20] JEONG Y H, KIM H G, KIM T H. Effect of beta phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 317: 1-12.
- [21] KIM H G, JEONG Y H, KIM T H. Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr-xNb alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2004, 326: 125-131.
- [22] 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]. *J Nucl Mater*, 2008, 373: 429-432.
- [23] 刘文庆, 李强, 周邦新, 严青松, 姚美意. 热处理制度对 N18 新钼合金耐腐蚀性能的影响[J]. *核动力工程*, 2005, 25(3): 249-253.
- LIU Wen-qing, LI Qiang, ZHOU Bang-xin, YAN Qing-song, YAO Mei-yi. Effect of heat treatment on the corrosion resistance for new zirconium-based alloy[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2005, 25(3): 249-253.
- [24] 周邦新, 姚美意, 李强, 夏爽, 刘文庆, 褚于良. Zr-Sn-Nb 合金耐疝状腐蚀性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 25(8): 1317-1321.
- ZHOU Bang-xin, YAO Mei-yi, LI Qiang, XIA Shuang, LIU Wen-qing, CHU Yu-liang. Nodular corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 25(8): 1317-1321.
- [25] 刘文庆, 王泽民, 刘庆冬, 李强, 姚美意, 周邦新. Zr-Sn-Nb-Fe 合金显微组织及耐腐蚀性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2009, 43(7): 630-635.
- LIU Wen-qing, WANG Ze-min, LIU Qing-dong, LI Qiang, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Microstructure and corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe alloy[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2009, 43(7): 630-635.
- [26] LUNDIN C E, COX R H. The determination of the equilibrium phase diagram, zirconium-niobium[R]. California: General Electric Company, 1962.
- [27] KIM H G, PARK J Y, JEONG Y H. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr-Nb alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 347: 140-150.
- [28] WOO O T, GRIFFITHS M. The role of Fe on the solubility of Nb in alpha-Zr[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 384: 77-80.
- [29] 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]. *J Nucl Mater*, 2004, 326: 163-174.
- [30] 李中奎, 周廉, 张建军, 王文生, 金志浩. Zr-Sn-Nb-Fe 合金中铌的存在方式及其与热处理的关系[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(12): 1362-1364.
- LI Zhong-kui, ZHOU Lian, ZHANG Jian-jun, WANG Wen-sheng, JIN Zhi-hao. The existing form of Nb in Zr-Sn-Nb-Fe alloys and its dependence on intermediate annealing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(12): 1362-1364.
- [31] LIU W Q, LI Q, ZHOU B X, YAN Q S, YAO M Y. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of a Zr-Sn-Nb-Fe-Cr alloy[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 341: 97-102.
- [32] STUPEL M M, BAMBERGER M, WEISS B Z. Determination of Fe solubility in alpha Zr by Mossbauer spectroscopy[J]. *Scripta Metallurgica*, 1985, 19: 739-740.
- [33] CHARQUET D, HAHN R, ORTLIEB E, GROS J P, WADIER J E. Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZrSnFeCr alloys[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 405-422.
- [34] BORRELLY R, MERLE P, ADAMI L. Study of the solubility of iron in zirconium by thermoelectric power measurements[J]. *J Nucl Mater*, 1990, 170: 147-156.
- [35] WOO O T, CARPENTER G J C. Micro analytical identification of a new Zr-Nb-Fe-phase[C]//Proceedings of the 12th International Congress for Electron Microscopy, 1990: 132-143.
- [36] ALEKSEEVA Z M, KOROTKOVA N V. Isothermal sections of a Zr-Nb-Fe phase diagram in a temperature interval of 1 600-850 °C[J]. *Russian Metallurgy*, 1989, 1: 203-209.
- [37] KOROTKOVA N V, ALEKSEEVA Z M. Topology of the Zr-Nb-Fe phase diagram in the range of 500-800 °C[J]. *Russian Metallurgy*, 1989, 3: 198-204.
- [38] YILMAZBAYHAN A, BREVAL E, MOTTA A T, COMSTOCK R J. Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2006, 349: 265-281.
- [39] SABOL G P, KILP G R, BALFOUR M G, ROBERTS E.

- Development of a cladding alloy for high burnup[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia: ASTM International, 1989: 227–244.
- [40] NIKULINA A V, MARKELOV V A, PEREGUD M M, VOEVODIN V N, PANCHENKO V L, KOBLYANSKY G P. Irradiation-induced microstructural changes in Zr-1% Sn-1% Nb-0.4% Fe[J]. *J Nucl Mater*, 1996, 238: 205–210.
- [41] SHISHOV V N, PEREGUD M M, NIKULINA A V, SHEBALDOV E V, TSELISCHEV A V, NOVOSELOV A E, KOBLYANSKY G P, OSTROVSKY Z E, SHAMARDIN V K. Influence of zirconium alloy chemical composition on microstructure formation and irradiation induced growth[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 758–779.
- [42] SHISHOV V N, PEREGUD M M, NIKULINA A V, PIMENOV Y V, KOBLYANSKY 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[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fourteenth Symposium, ASTM STP 1467. West Conshohocken: ASTM International, 2005: 666–685.
- [43] SHISHOV V N, PEREGUD M M, NIKULINA A V, KON'KOV V F, NOVIKOV V V, MARKELOV V A, KHOKHUNOVA T N, KOBLYANSKY G P, NOVOSELOV A E, OSTROVSKY Z E, OBUKHOV A V. Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr-Nb-Fe-Sn system alloys[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Fifteenth Symposium, ASTM STP 1505. West Conshohocken: ASTM International, 2009: 724–743.
- [44] SHISHOV V N. Phase transformation in Zr-Nb-Fe-Sn system alloys[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Sixteenth Symposium, 2010, poster.
- [45] GRANOVSKY M S, CANAY M, LENA E, ARIAS D. Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr-Nb-Fe phase diagram[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 302: 1–8.
- [46] RAMOS C, SARAGOVI C, GRANOVSKY M S. Some new experimental results on the Zr-Nb-Fe system[J]. *J Nucl Mater*, 2007, 366: 198–205.
- [47] CANAY M, DANON C A, ARIAS D. Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr-Nb-Sn-Fe alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 280: 365–371.
- [48] 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[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 33–55.
- [49] TOFFOLON-MASCLET 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[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth Symposium, ASTM STP 1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 361–382.
- [50] TOFFOLON-MASCLET 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]. *J Nucl Mater*, 2002, 305: 224–231.
- [51] 赵文金, 苗志, 蒋宏曼, 于晓卫, 李卫军, 李聪, 周邦新. Zr-Sn-Nb 合金的腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(2): 124–128.
- ZHAO Wen-jin, MIAO Zhi, JIANG Hong-man, YU Xiao-wei, LI Wei-jun, LI Cong, ZHOU Bang-xin. Corrosion behavior of Zr-Sn-Nb alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2002, 22(2): 124–128.
- [52] 刘文庆, 雷鸣, 耿迅, 李强, 周邦新. 显微组织对 Zr-Sn-Nb-Fe 合金耐腐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2006, 27(6): 47–51.
- LIU Wen-qing, LEI Ming, GENG Xun, LI Qiang, ZHOU Bang-xin. Effect of microstructure on the corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe zirconium alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2006, 27(6): 47–51.
- [53] 梁建烈, 唐轶媛, 严嘉琳, 朱其明, 庄应烘, 文国富. Zr-Sn-Nb-Fe 合金金属间化合物及其 α/β 相变温度的研究[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(1): 32–35.
- LIANG Jian-lie, TANG Yi-yuan, YAN Jia-lin, ZHU Qi-ming, ZHU Ying-hong, WEN Guo-fu. Investigation of intermediate phase and phase transition temperature of α/β in the Zr-Sn-Nb-Fe alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(1): 32–35.
- [54] RAMOS C, SARAGOVI C, GRANOVSKY M, ARIAS D. Effects of Nb content on the Zr_2Fe intermetallic stability[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 312: 266–269.
- [55] RAMOS C, SARAGOVI C, GRANOVSKY M, ARIAS D M. Ssbauer spectroscopy of the Zr-rich region in Zr-Nb-Fe alloys with low Nb content[J]. *Hyperfine Interactions*, 1999, 122: 201–207.
- [56] RAMOS C, SARAGOVI C, GRANOVSKY M, ARIAS D M. Ssbauer spectroscopy studies of some intermetallics in the Zr-Nb-Fe system[J]. *Hyperfine Interactions*, 2002, 139: 363–368.
- [57] SABOL G R, COMSTOCK R J, WEINER R A, LAROUERE E, STANUTZ R N. In-reactor corrosion performance of ZIRLO and Zircaloy-4[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth Symposium, ASTM STP 1245. Philadelphia: ASTM International, 1993: 724–744.
- [58] ERWIN K T, DELAIRE O, MOTTA A T, CHU Y S, MANCINI D C, BIRTCHE R C. Observation of second-phase particles in bulk zirconium alloys using synchrotron radiation[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 294: 299–304.
- [59] KIM H G, PARK J Y, ONG Y H. Ex-reactor corrosion and oxide

- characteristics of Zr-Nb-Fe alloys with the Nb/Fe ratio[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 345: 1-10.
- [60] 赵文金. M5 合金的堆内外性能概述[J]. *核动力工程*, 2001, 22(1): 60-64.
- ZHAO Wen-jin. Summary on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2001, 22(1): 60-64.
- [61] ARIAS D, ABRIATA J. The Fe-Zr (Iron-Zirconium) system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1988, 9: 597-604.
- [62] ABRIATA J, BOLCICH J. The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1982, 3: 34-44.
- [63] TOFFOLON-MASCLET C, SERVANT C. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb system[J]. *Calphad*, 2000, 24: 97-112.
- [64] JIANG M, OIKAWA K, IKESHOJI T, WULFF L, ISHIDA K. Thermodynamic calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C systems[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2001, 22: 406-417.
- [65] STEIN F, SAUTHOFF G, PALM M. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2002, 23: 480-494.
- [66] OKAMOTO H. Fe-Zr (Iron-Zirconium)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, 27: 543-544.
- [67] HAVINGA E E, HOKKELING P. Compounds and pseudo-binary alloys with the $\text{CuAl}_2(\text{C16})$ -type structure (I): Preparation and X-ray results[J]. *J Less-Common Met*, 1972, 27: 169-186.
- [68] VINCZE I, VANDER WOUNDE F, SCOTT M G. Local structure of amorphous Zr_3Fe [J]. *Solid State Communications*, 1981, 37: 567-570.
- [69] 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[J]. *Inorganic Materials*, 1966, 2: 259-263.
- [70] NEVITT M V, DOWNEY J W, MORRIS R A. A further study of Ti_2Ni -type phases containing titanium, zirconium or hafnium[J]. *Transactions of the American Institute of Mining and Engineers*, 1960, 218: 1019-1023.
- [71] AUBERTIN F, GONSER U, CAMPBELL S J, WAGNER H G. An appraisal of the phases of the zirconium-iron system[J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1985, 76: 237-244.
- [72] NORTHWOOD D O, MENG-BURANY X, WARR B D. Microstructure of Zr-2.5Nb Alloy Pressure Tubing[C]// *Zirconium in the Nuclear Industry, Ninth International Symposium, ASTM STP 1132*. Philadelphia: ASTM International, 1991: 156-176.
- [73] RAMOS C P, GRANOVSKY M S, SARAGOVI C. Mössbauer spectroscopy characterization of Zr-Nb-Fe phases[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, 389: 67-72.

(编辑 龙怀中)