

ВОДОРОД В ЦИРКОНИИ

Часть 1

Т.П. Черняева, А.В. Остапов

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина*

E-mail: chernyaeva@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)335-60-26

Систематизированы сведения о поведении водорода в цирконии. Предлагаемые материалы касаются ряда основных физико-химических характеристик двух участников реакции взаимодействия Zr–H (H и Zr), а также фундаментальных данных о системе Zr–H в целом. Приводятся сведения о положении атомов водорода в решетке Zr (преимущественно тетрагональные пустоты) и его динамике. Следует отметить, что дискуссионным является вопрос относительно того, имеет ли растворенный в цирконии водород состояние нейтральных атомов H⁰ или ионов (H⁺, H⁻, H^{δ-}, H^{δ+}), в то же время однозначно утверждается, что водород в цирконии не встречается в молекулярном состоянии и не образует пор, заполненных молекулярным газообразным водородом. Изложены основные принципы взаимодействия водорода с металлами (М). Представлена термодинамика адсорбции и абсорбции водорода цирконием. Большое внимание уделено корреляции характеристик взаимодействия в системе М–H с положением М в периодической системе элементов и оценке реализации этих корреляций применительно к системе Zr–H. Приведены сведения о диффузионной подвижности водорода в цирконии. Собираемые сведения ориентированы на создание исходной базы данных о взаимодействии в системе Zr–H, необходимой при проведении исследований по замедленному гидридному растрескиванию.

ВВЕДЕНИЕ

Более чем полувековой опыт эксплуатации водоохлаждаемых ядерных реакторов показал, иногда болезненно, что водород, накапливаемый в циркониевых элементах конструкции (ЦЭК) при эксплуатации, по достижении критической концентрации (общей или локальной) является одним из базовых критериев предельного состояния этих элементов [1], [2]. Опасность усугубляется еще и тем, что присутствие накопленного в процессе эксплуатации водорода может пагубно отразиться на состоянии циркониевых комплектующих ТВС при последующих операциях обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и его длительном хранении [3].

К основным деградирующим явлениям с участием водорода, происходящим в ЦЭК при эксплуатации, относятся: водородное охрупчивание (резкое уменьшение пластичности при гидрировании), образование крупных массивных гидридов (дефектов типа солнечная корона, блистеров) (рис. 1) и замедленное гидридное растрескивание (постепенное ступенчатое подрастание трещин, обусловленное одновременным действием напряжения и водорода) (рис. 2). В основе каждого из этих явлений лежит физико-химическое взаимодействие водорода с цирконием: физическая адсорбция, хемосорбция, растворение водорода и его диффузия, образование гидридов и т. д. [4]. Поэтому развитию представления о замедленном гидридном растрескивании (ЗГР), являющемся предметом нашего интереса, должно предшествовать и его сопровождать информационное обеспечение данными о химико-физическом взаимодействии водорода с цирконием. Некоторые результаты проводимого в этом направлении информационного поиска представлены в настоящей работе.

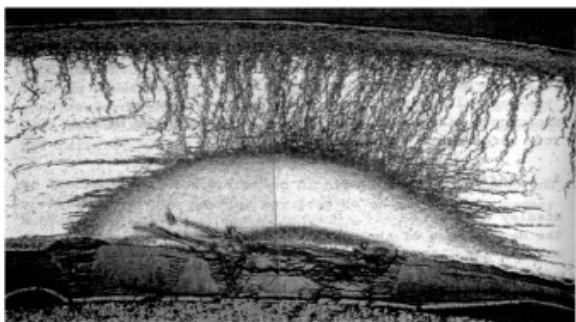


Рис. 1. Массивный гидрид в оболочке твэла (дефект типа солнечная корона) [5]

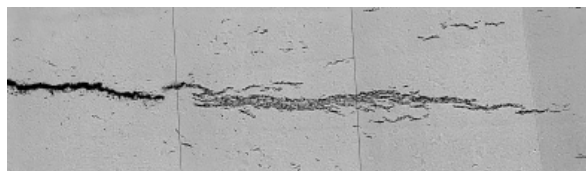


Рис. 2. «Split effect» – растрескивание оболочки твэла, обусловленное разрушением с участием водорода [6], [7]

В данном обзоре вопросы кристаллографии и свойств гидридов циркония обсуждаются лишь постольку, поскольку это необходимо для развития общего представления о закономерностях взаимодействия водорода с цирконием. При этом мы исходили из ограничений по объему статьи, а также из того, что фундаментальные обзоры по структуре и свойствам бинарных гидридов (в том числе и гидридов циркония) были сделаны ранее Пульсом [8], Андриевским и Уманским [9], [10].

1 ВОДОРОД

1.1 Атомарный водород

Водород – самый простой по строению, самый маленький и самый легкий атом, состоящий из одного протона и единственного электрона. Парадоксально, но эта простота в электронном строении приводит к уникальным последствиям в отношении химических и физических свойств элемента (его атомов, катионов и анионов) [11]. В своем стремлении к абсолютно пустой или к полностью заполненной оболочке водород, в общем, проявляет три состояния окисления: +1, 0, -1, отвечающие $1s^0$, $1s^1$ и $1s^2$ электронным конфигурациям соответственно. С относительным изменением числа электронов, окружающих ядро, связан ряд преобразований от атомарного водорода H^0 (протий) до гидрид-иона H^{-1} (protide) и от H^0 до протона H^{+1} . При таких преобразованиях значительно изменяется размер частиц. Радиус атомарного водорода H^0 равен 0,10 нм [12]. Присоединение электрона к атому водорода приводит к значительному увеличению его размера – радиус гидрид-иона H^{-1} в свободном состоянии равен 0,208 нм [12], [13]. Но самое весомое изменение размера происходит при ионизации атомов водорода ($H^0 - e^- \rightarrow H^{+1}$), в результате которой их радиус уменьшается до $0,84184 \cdot 10^{-6}$ нм [14]. Такая разница в размерах атома и его катиона (5 порядков) уникальна. Следующий 1s-элемент – литий изменяет свой радиус только от 0,155 нм у Li^0 до 0,068 нм у Li^{+1} .

Радиус атома водорода в молекулярном H_2 (ковалентная связь) равен 0,037 нм [11].

Атомарный водород (H^0), при кажущейся завершенности, – состояние неустойчивое, находясь в контакте с другими атомами или молекулами, он непременно прореагирует с образованием ковалентной, протонной (катион H^{+1}) или анионной (H^{-1}) связи.

Значительное различие химических свойств между H^{+1} и H^{-1} подчеркивают большие значения первой энергии ионизации $I = 1312$ кДж/моль (13,60 эВ) и сродства к электрону $AE = 72,8$ кДж/моль (0,75 эВ) (рис. 3) [11]. Сила связи электрона с H^n сильно уменьшается в порядке $H^{+1} > H^0 > H^{-1}$. Результат поражает увлекательной двойственностью физических и химических свойств водорода – он ведет себя как сильный катион в отношении неметаллов и как слабый анион по отношению к металлам.

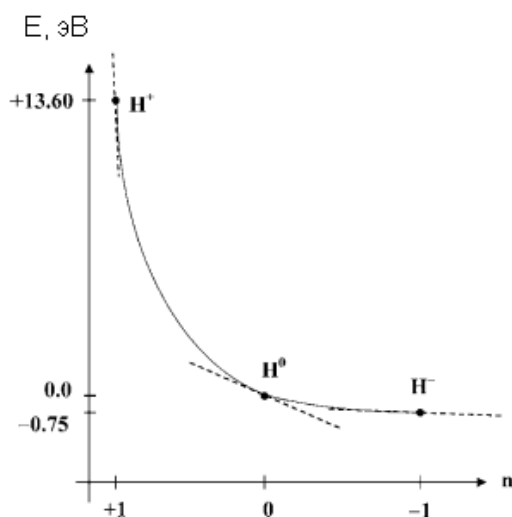


Рис. 3. Зависимость энергии водорода H^n от состояния окисления n . Точечные линии – производная от силы связи электрона с H^n по плотности электронов. Сила связи электрона с H^n сильно уменьшается в порядке $H^{+1} > H^0 > H^{-1}$ [11]

Энтальпия связи Н–Н в H_2 составляет 436 кДж/моль H_2 или 4,52 эВ, что довольно близко к сильно связанной молекуле кислорода O_2 (498,4 кДж/моль O_2 или 5,17 эВ).

Изменение заряда H^{+1} и/или H^{-1} происходит по следующим реакциям [11]:



Особому положению в периодической таблице Менделеева присуще очень большое различие в энергии двух состояний: H^{+1} и H^{-1} ($E_p + E_A = 1384,8$ кДж/моль (14,35 эВ)), что приводит к большому разнообразию его соединений и явлений с участием водорода, а также к определенным тенденциям во взаимоотношениях рассматриваемого элемента с водородом в зависимости от положения этого элемента в периодической системе элементов [11].

Основные сведения об атомарном водороде, определяющие характер и интенсивность его взаимодействия в контакте с другими элементами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основная информация об атомарном водороде

Символ	H [4], [15]
Атомный номер	1 [15]
Электронная конфигурация	1s ¹ [15]
Атомный вес	1,007825 [15]
Абсолютная масса	1,67261·10 ⁻²⁷ кг [16]
Ядерный спин (h/2π)	½ [4], [15]
Ядерный магнитный момент	+2,79284 мкН [4], [15]
Состояния окисления	H ⁺ ; H ⁰ ; H ⁻ [11]
Первый потенциал ионизации	I = 13,598433 эВ [15]
Сродство к электрону	EA = 0,75420375 эВ [17], [18]
Электроотрицательность (шкала Полинга)	2,2 [19]; 2,1 [20], [21]
Ковалентный радиус в H ₂	0,037 нм [11]
Орбитальный радиус Бора	0,0529 нм [4], [12]
Радиус атомарного водорода (протия), H ⁰	0,120 нм [22]; 0,1 нм [12]
Радиус протона, H ⁺	0,84184·10 ⁻⁶ нм [14]
Радиус отрицательного иона (protide), H ⁻	0,208 нм [12], [13]
Сечение поглощения тепловых нейтронов	0,322·10 ⁻²⁴ см ² [12]

Размер атомов и ионов водорода в твердом растворе и соединениях зависит от окружения (табл. 2).

Таблица 2

Размеры атомов и ионов водорода в твердых растворах и соединениях

Состояние водорода	Радиус атомов или ионов
Атомное состояние в Zr	0,046 нм [23], [24]
Ковалентный радиус	0,028...0,037 нм в зависимости от окружения [20]
Эффективный ионный радиус H ⁺	0,018...0,038 нм в зависимости от числа окружающих анионов [4], [25]
Эффективный ионный радиус H ⁻	0,154 нм [20]*

*Примечание. Эффективный ионный радиус H⁻ зависит от окружения: радиус H⁻ в MgH₂ равен 0,13 нм; радиус H⁻ в NaBH₄ равен 0,20 нм [12]. В таблице приведено наиболее часто встречающееся значение эффективного радиуса аниона H⁻ в металлах.

Поскольку водород самый легкий из всех атомов, его квантовые свойства превосходят все остальные элементы (H⁰ – простой гармонический осциллятор) [26], [27].

Как уже отмечалось, атомы водорода не терпят одиночества; основное состояние водорода – H₂ (g).

1.2 Молекулярный водород H₂

Молекула водорода H₂ – классический пример ковалентной связи, главную роль в образовании которой играют обменные силы [28]. В нормальных условиях молекулярный водород является смесью двух изомеров: *орто*- и *пара*водорода [29]. У орто (*o*-H₂) магнитные моменты ядер (спинов) имеют одинаковую ориентацию, а у параводорода (*n*-H₂) – противоположную. Обычный водород содержит ~ 75 % *o*-H₂ и ~ 25 % *n*-H₂ [29]. Превращение *o*-H₂ в *n*-H₂ сопровождается выделением тепла (~ 1400 кДж/моль), но не происходит без участия катализаторов.

Основные характеристики молекулярного водорода приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные характеристики молекулярного водорода

Молярная масса	2,01594 [30]
Абсолютная масса	3,497·10 ⁻²⁷ кг [16]
Потенциал ионизации	I = 15,426 эВ [31]
Сродство к электрону	EA = -0,7 эВ [29]
Длина связи	0,07416 нм [4]
Энергия связи	-4,748 эВ [4], [30]
Энергия диссоциации	4,748 эВ [4], [30]
Энергия вибрации	0,5160 эВ [4], [30]
Энергия вращения	0,00732 эВ [4], [30]
Плотность в газообразном состоянии	0,0899 кг/м ³ [12]
Плотность жидкого водорода	70,811 кг/м ³ [12]

Высокое значение потенциала ионизации I и отрицательное значение сродства к электрону EA характеризует H₂ как слабого донора и слабого акцептора электронов [29], [31], [32]. Отрыв электрона естественно ослабляет связь Н–Н (табл. 5), но перенос электрона на разрыхляющую σ*- МО делает это еще эффективнее, понижая энергию диссоциации связи Н–Н (E_D) (табл. 4) [29].

Таблица 4

Характеристики сил связи в молекуле H₂ и её ионизированных состояниях [29]

Молекулы и ионы	E _D , кДж/моль	l _{H-H} , нм
H ₂	436	0,074
H ₂ ⁺	259	0,107
H ₂ ⁻	231	0,086

Некоторые свойства молекулярного водорода заслуживают особого внимания [16]:

- очень малый размер (расстояние Н–Н всего 0,074 нм);
- сильное влияние направлений магнитных моментов (спинов), приводящее к двум изомерам: орто- и параводороду; с общим ядерным симметричным вращением и антисимметричным вращением соответственно;
- низкая электронная плотность;
- способность диссоциировать на атомы.

1.3 Стандартные термодинамические свойства водорода

Для прогноза возможности и полноты протекания химических реакций, а также расчета диаграмм состояний необходимо знать величины термодинамических функций и констант, которые являются исходными для данных расчетов. Наиболее часто требуются стандартные данные энтальпии образования Δ_fH⁰(298,15), стандартные – энтропии S⁰(298,15) и стандартные – теплоемкости C_p⁰(298,15).

В табл. 5 представлены стандартные термодинамические свойства водорода (H, H⁻, H⁺, H₂ при температуре 298,15 K и давлении 0,1 МПа) [33].

Таблица 5

Стандартные термодинамические свойства водорода [33]

Состояние	Параметр				
	C _p ⁰ (298,15), Дж/(моль К)	S ⁰ (298,15), Дж/(моль К)	H ⁰ (298,15), кДж/моль	Δ _f H ⁰ (298,15), кДж/моль	Δ _f G ⁰ (298,15), кДж/моль
H	20,786	114,716	6,197	217,999	203,278
H ₂	28,836	130,68	8,467	0	0
H ⁺	20,786	108,946	6,197	1536,246	1516,990
H ⁻	20,786	108,960	6,197	139,032	132,282

2 ЦИРКОНИЙ

Основная информация о цирконии, определяющая его взаимодействие с водородом, представлена в табл. 6.

Таблица 6

Некоторые характеристики циркония

Параметр	Значение
1	2
Атомный вес	A = 91,224 [15]
Атомный номер	Z = 40 [15]
Группа	IV
Подгруппа	IVB – американское обозначение; IVA – европейское обозначение
Электронная конфигурация	[Kr]4d ² 5s ² [15]
Энергия ионизации: 1-й потенциал ионизации	6,63390 эВ [15]
Спин	5/3 [15]
Магнитный момент	-1,303 мкН [15]
Сродство к электрону	EA=0,427±0,014 эВ [18], [34]
Электроотрицательность (шкала Полинга)	1,33 [35]; 1,4 [36]
Электроотрицательность (шкала Алред-Рошоу)	1,22 [37]
Атомный радиус	R=0,160 нм [38]

1	2
Ионный радиус	$r(\text{Zr}^{+1}) = 0,114 \text{ нм}$; $r(\text{Zr}^{+2}) = (0,087 \pm 0,007) \text{ нм}$; $r(\text{Zr}^{+3}) = (0,079 \pm 0,005) \text{ нм}$; $r(\text{Zr}^{+4}) = (0,072 \pm 0,007) \text{ нм}$ [39]
Молярный объем	$14,02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ [38]
Температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения	$T_{\alpha/\beta} = (1135 \pm 10) \text{ К}$ [33]
Энтальпия превращения	$\Delta H_{\text{tr}\alpha \rightarrow \beta} = (4,017 \pm 0,3) \text{ кДж/моль}$ [33]
Плотность по массе	$\rho_m = 6,506 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ [33]
Модуль объемного сжатия	$B = 97,1 \text{ ГПа}$ [40]
Температура плавления	$T_m = (2125 \pm 15) \text{ К}$ [33]
Энтальпия плавления	$\Delta H_m = 20,92 \text{ кДж/моль}$ [33]
Кристаллическое строение α -Zr	ГПУ; $a = 0,3232 \text{ нм}$; $c = 0,5147 \text{ нм}$ [41]
Кристаллическое строение β -Zr	ОЦК; $a = 0,3609 \text{ нм}$ при $862 \text{ }^\circ\text{C}$ [42]
Энергия когезии	$6,25 \text{ эВ}$ [42]
Сечение поглощения тепловых нейтронов	$0,185 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [43]

Стандартные термодинамические свойства циркония представлены в табл. 7.

Таблица 7

Стандартные термодинамические свойства циркония [33]

Материал	Параметр				
	$C_p^0(298,15)$ Дж/моль К	$S^0(298,15)$, Дж/моль К	$H^0(298,15)$, кДж/моль	$\Delta_f H^0(298,15)$, кДж/моль	$\Delta_f G^0(298,15)$, кДж/моль
Zr	25,202	38,869	5,497	0	0

3 СИСТЕМА Zr–H

3.1 Диаграмма фазовых состояний в системе Zr–H

В настоящее время известны фазовые диаграммы большинства бинарных систем металл–водород [44]. При этом исследования фазовых состояний в системе Zr–H были одними из первых [24]. Диаграмма фазовых состояний в Zr–H постоянно уточняется; хорошо отработана методика расчета положения линий (границ раздела) на фазовой диаграмме [45].

По состоянию на сегодня принято считать равновесными четыре фазы (рис. 4) [46], [47], [48], [49], [50]: твердый раствор водорода в гексагональном плотноупакованном α -Zr; твердый раствор водорода на основе объемно центрированной кубической высокотемпературной фазы β -Zr; нестехиометрический дигидрид δ -ZrH_{2-y} с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Zr; а также дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} с тетрагональной (ГЦТ, $c/a < 1$), у которого область гомогенности простирается вплоть до стехиометрического состава ($x = \text{H}/\text{Zr} = 2$). ϵ -фаза образуется из δ -фазы при мартенситном превращении δ -гидрида [50]. Высокотемпературная фаза β -Zr находится в эвтектоидном равновесии с α -Zr(H) и δ -ZrH_{2-y} в точке с координатами $T = 547 \text{ }^\circ\text{C}$ и $x = 0,5$. В дополнение к этому при определенных условиях образуется метастабильная γ -фаза с тетрагональной (ГЦТ, $c/a > 1$) решеткой, которая распадается на α -Zr + δ -ZrH_{2-y} с повышением температуры до $255 \text{ }^\circ\text{C}$ [46].

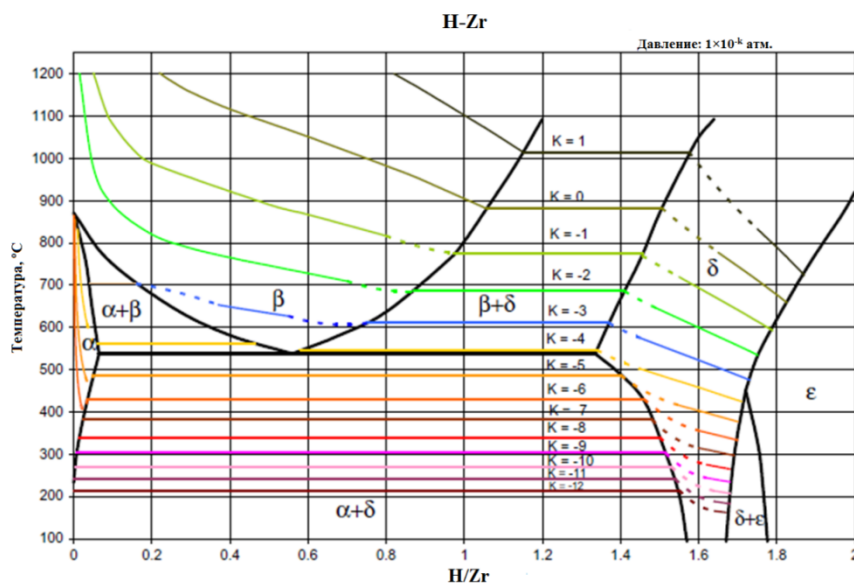


Рис. 4. Диаграмма фазовых состояний в системе Zr–H [46]

Кристаллографические данные о фазах системы Zr–H представлены в табл. 8.

В зависимости от влияния на полиморфные превращения в Zr все легирующие элементы и примеси разделяются на α - и β -стабилизаторы. Водород относится к очень сильным β -стабилизаторам – с повышением содержания водорода температура превращения $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается от 863 °С для нелегированного Zr до ~ 547 °С при концентрации водорода в Zr ~ 6 ат. % [48], [49].

Таблица 8

Кристаллографические данные

Фаза	Формула	Структура	Символ Пирсона	Пространственная группа	Точечная группа	Параметры решетки
α -Zr	Zr	ГПУ	hP2	$P6_3/mmc$ (№194)	D_{6h}^{12} ; 6/mmm	a = 0,3232 нм; c = 0,5147 нм [41]
β -Zr	Zr	ОЦК	cI2	$Im\bar{3}m$ (№229)	O_h^2 ; $m\bar{3}m$	0,36090 нм при 862 °С, 0,35453 нм при 20 °С [42]
δ	ZrH _{1,66}	ГЦК	cF14	$Fm\bar{3}m$ (№225)		0,4781 нм [41]
ϵ	ZrH ₂	ГЦТ	tI6	$I4/mmm$ (№139)	D_{4h} ; 4/mmm	a = 0,3520 нм; c = 0,4450 нм [41]
Метаустойчивые фазы						
γ	ZrH	ГЦТ	tP6	–	–	a = 0,3520 нм; c = 0,4450 нм [41]

Насыщение циркония водородом при температуре несколько ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (например, при 800 °С) приводит к концентрационному превращению, заключающемуся в переходе от α - в двухфазную ($\alpha + \beta$)-область с последующим переходом в однофазную β -область при дальнейшем повышении содержания водорода [51].

В α -Zr термическая растворимость водорода очень низкая, она равна ~ 6 ат. % (~600 ppm¹) при температуре эвтектичного превращения и быстро уменьшается с понижением температуры (рис. 5) [45]. При комнатной температуре термическая растворимость водорода α -Zr не превышает 1 ppm [48].

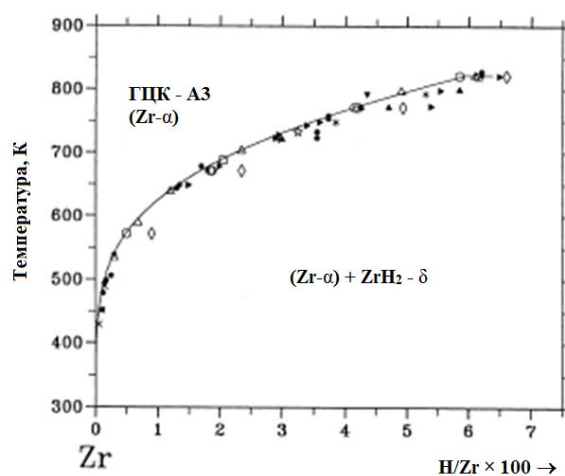


Рис. 5. Термическая растворимость водорода в α -Zr [45]

Kearns [52] провел систематизацию и анализ сведений по термической растворимости водорода в Zr, полученных при исследовании абсорбции и диффузии водорода в цирконии при изотермических условиях, и получил следующее уравнение, описывающее температурную зависимость концентрации водорода на границе $\alpha/\alpha + \delta$ ($C_H^{\alpha/\alpha + \delta}$):

$$C_H^{\alpha/\alpha + \delta} (\text{ppm}) = 1,61 \cdot 10^5 \exp(-37447/RT), \quad (5)$$

где $C_H^{\alpha/\alpha + \delta}$ – концентрация водорода на границе $\alpha/\alpha + \delta$ (ppm); A и B – константы; R – газовая постоянная (R = 8,314462 Дж/(моль·К)).

В высокотемпературном β -Zr (ОЦК) растворяется вплоть до ~ 50 ат.% водорода [48].

Систематизация и критический анализ изотермических кривых абсорбции с эмпирической подгонкой положения линий на фазовой диаграмме проведены Zuzek и др. [48], [49].

Большое внимание уделяется созданию баз данных для термодинамического описания фаз и расчету фазовой диаграммы системы Zr–H; что для системы Zr–H хорошо представлено в работе [45]. Для описания термодинамического состояния твердых растворов и гидридов циркония используется подрешеточная модель Хиллберта-Стаффанссона [53], в которой твердые растворы водорода в цирконии и гидриды рассматри-

¹Здесь и далее по тексту, где не отмечается особо, ppm-part per million.

ваются как соединения с двумя подрешетками, первая из которых полностью заполнена атомами металла (Zr), а вторая – атомами внедрения (H) и вакансиями, которые обозначаются V_H . Используемые в работе [45] методы расчета и термодинамические параметры фаз, образующихся в системе Zr–H, обычно принимаются за основу при проведении термодинамических расчетов [54].

Как уже отмечалось, основной информацией при построении диаграммы состояний являются сведения об абсорбции водорода.

3.2 Абсорбция водорода цирконием

Под абсорбцией (растворением, поглощением, окклюзией) водорода металлом обычно подразумевается переход водорода из H_2 в металл. Под термином абсорбированный водород понимается весь поглощенный водород, находящийся как в твердом растворе, так и в гидридах. Растворимость – предельное содержание водорода в твердом растворе. Водородная ёмкость – предельное количество водорода, которое способен поглотить рассматриваемый металл.

Процесс абсорбции водорода включает несколько стадий:

- приход молекулярного водорода к поверхности;
- накопление молекул водорода на поверхности и их диссоциация (физическая адсорбция, диссоциация и химическая адсорбция (хемосорбция) молекул водорода);
- перераспределение атомов водорода по объему (диффузия);
- образование гидридов по достижении предела растворимости водорода в гидридообразующих металлах, к которым относится и цирконий.

3.2.1 Адсорбция водорода на цирконии

Основные реакции на поверхности газ/металл представлены на рис. 6.

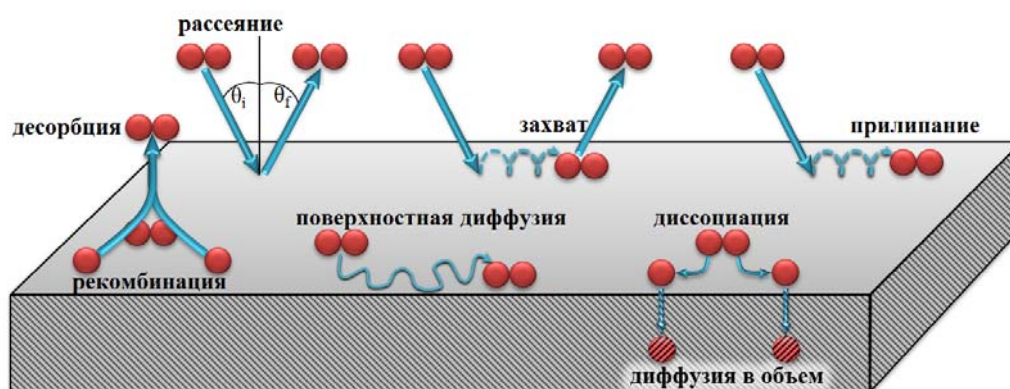
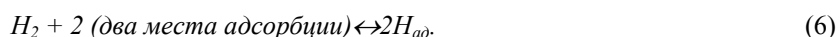


Рис. 6. Реакции на поверхности газ/поверхность

Реакция адсорбции:



Следует отметить, что не существует особых сил, вызывающих адсорбцию [55]. Адсорбция молекул водорода на поверхности твердого тела происходит за счет сил притяжения молекул водорода поверхностными атомами адсорбента. Молекулы газа могут адсорбироваться на поверхности как за счет физической, так и химической адсорбции. Физическая адсорбция основана на взаимодействии Ван-дер-Ваальса между молекулярным водородом и атомами адсорбента. В этом процессе молекула водорода взаимодействует с несколькими атомами адсорбента. Потенциальная энергия молекулы имеет минимум на расстоянии приблизительно один радиус молекулы адсорбата (0,2 нм) [12], [56]. Энергия физической адсорбции обычно отрицательная, её значение по модулю не превышает 20 кДж/моль H (-0,2 эВ). Для многих металлов энергия физической адсорбции близка к -5 кДж/моль H (-0,05 эВ) [12]. Поскольку взаимодействие слабое, значительная физическая адсорбция имеет место только при низких температурах (< 273 К) [56], [57].

Следующая ступень в реакции взаимодействия металл–водород (M–H) – молекула водорода диссоциирует, и атомарный водород преодолевает энергетический барьер. Этот процесс называется хемосорбцией, его энергия обычно отрицательная, её значение от -20 до -400 кДж/моль H. Для многих металлов и углерода энергия хемосорбции близка к -50 кДж/моль H [12].

После диссоциации и преодоления энергетического барьера атомы водорода диффундируют в объем.

Схематическое представление потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций взаимодействия молекулярного и атомарного водорода с атомами металла показано на рис. 7 [58].

Цирконий относится к металлам с очень активной химической адсорбцией [59], [60]. Naito [60] по кинетическим параметрам адсорбции водорода определил, что энергия адсорбции водорода на поликристалличе-

ском α -Zr равна $-2,84$ эВ; сила связи атомов подповерхностного слоя с их окружением лишь слегка отличается от силы связи поверхностных атомов (различие в энергии связи составляет всего $0,06$ эВ); энергия активации для адсорбции атомов водорода равна $-0,02$ эВ, и энергия диффузии атомов водорода в объем равна $0,475$ эВ. Согласно полученным результатам, водород легко проникает в цирконий, и процесс абсорбции водорода цирконием контролируется объемной диффузией атомов водорода. По теоретическим оценкам, проведенным в работе [61], энтальпия хемосорбции водорода на цирконии как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах для двух поверхностных слоев равна $-3,00$ эВ.

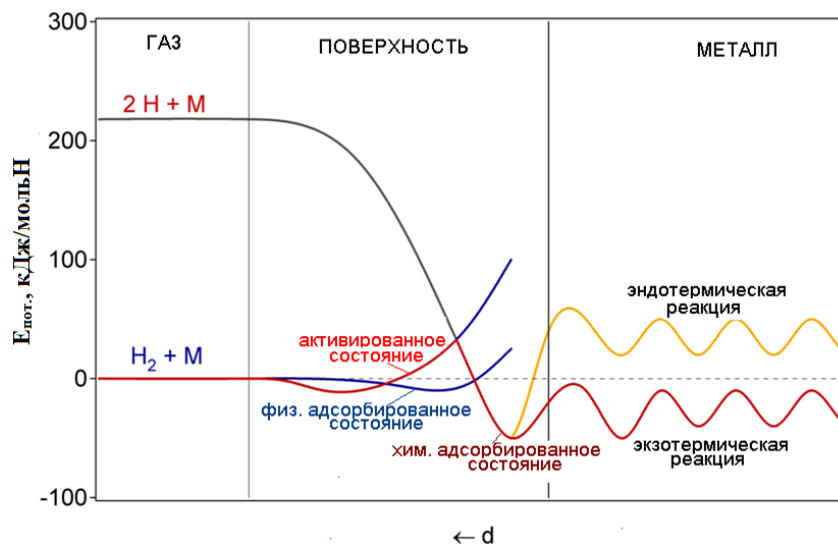


Рис. 7. Схематическое представление реакций и потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций и потенциальной энергии атомарного водорода с атомами металла. При физической адсорбции взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. До диффузии в объем H_2 диссоциирует с образованием адсорбированного состояния [12], [58]

Согласно теоретической оценке, проведенной Р. Zhang с сотрудниками [61], процесс адиабатической диссоциации в системе H_2/Zr (0001) имеет низкий барьер ($0,05$ эВ) вдоль почти стабильных энергетических каналов; диссоциация молекул H_2 на атомы происходит на расстоянии $0,2$ нм над поверхностью Zr (0001).

Начальные стадии взаимодействия водорода с поверхностью Zr ($10\bar{1}0$) при 100 , 293 и 370 К исследованы Zhang с сотрудниками [62] методами NRA (NRA – Nuclear reaction analysis), AES (AES – Auger electron spectroscopy), измерений работы выхода и SSIMS (SSIMS – static secondary ion mass spectroscopy). Согласно полученным результатам коэффициент прилипания водорода к поверхности Zr ($10\bar{1}0$) при 100 , 293 и 370 К равен 1 ; $0,71$ и $0,5$ соответственно. Концентрация водорода на поверхности вначале быстро увеличивается, а затем выходит на насыщение. Высота поверхностного барьера $42,3$ кДж/моль, что соответствует энергии диффузии водорода от поверхности в объем.

Zhang с сотрудниками изучили сегрегацию H и D к Zr (0001) поверхности с использованием методов NRA, WF, AES и SIMS, определили 194 °C (467 K) как предельную температуру сегрегации [63]. Установлено, что при температурах до 194 °C в образцах с содержанием водорода 59 ppm он диффундирует из объема к поверхности (идет его сегрегация на поверхности Zr (0001) с образованием мелких гидридоподобных выделений), в то время как при более высоких температурах водород уходит от поверхности в объем.

α -Zr (ГПУ) имеет низкое по сравнению с ГЦК (Ni) и ОЦК (Al, Fe) металлами значение константы рекомбинации атомов водорода [64].

В силу незначительного различия значений энтальпии атома водорода на поверхности и в приповерхностном слое процесс рекомбинации атомов водорода и их последующей десорбции в системе H_2/Zr при температуре ~ 400 K практически исключен [62].

3.2.2 Кинетика абсорбции водорода α -Zr

В ряду переходных металлов наилучшими абсорбентами являются первые члены, d-зона которых заполнена менее чем наполовину [65]. По мере заполнения d-зоны электронами абсорбционные возможности металла убывают. Исключение составляет палладий, атомы которого содержат 10 d-электронов, но который является хорошим абсорбентом. В полном соответствии с данной закономерностью цирконий легко абсорбирует водород (рис. 8) [66], [67], [68], [69].

Кинетика абсорбции водорода цирконием (изменение количества накопленного водорода со временем при заданной температуре и давлении) исследована в работах [70], [71], [72]. В подавляющем большинстве работ сообщается, что количество водорода, абсорбированного в α -Zr, изменяется со временем по параболическому закону:

$$C_H^2 = k_{ab}t, \quad (7)$$

где C_H – количество поглощенного водорода, k_{ab} – параболическая скорость константа:

$$k_{ab} = k_0 \exp\left(\frac{-E_{ab}}{RT}\right), \quad (8)$$

E_{ab} – энергия реакции абсорбции водорода α -цирконием.

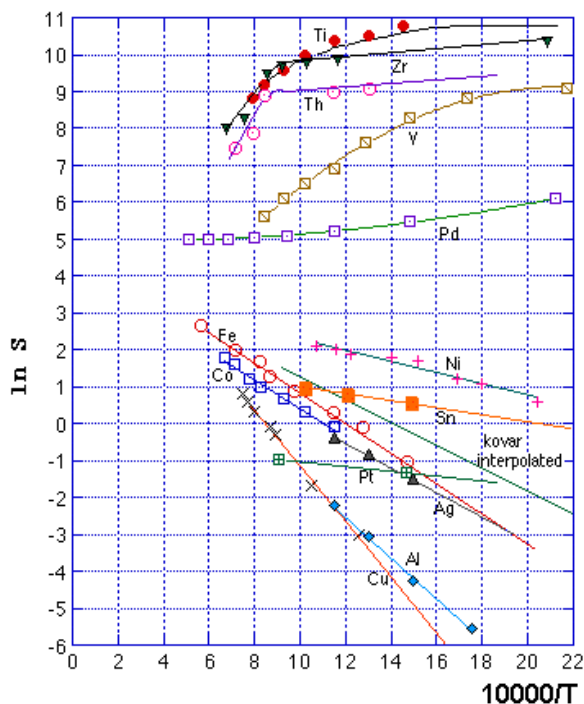


Рис. 8. Зависимость $\ln S$ (S – количество водорода в см^3 , которое способно поглотить 100 г металла при 1 атм) от температуры [69]

Согласно [71] при температурах в интервале 250...425 °С и давлении 1 атм реакция абсорбции водорода цирконием подчиняется параболическому закону; параболическая скорость константа $[(\text{мл}/\text{см}^2)^2/\text{секунду}]$ рассчитывается из уравнения:

$$k_{ab} = 2,3 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-71964,8 \pm 836,8}{RT}\right), \quad (9)$$

где R – газовая постоянная ($R = 8,31467$ Дж/(моль·К)), а $(71,9648 \pm 0,8368)$ кДж/моль – энергия реакции абсорбции водорода α -Zr.

Некоторые коррективы в кинетику абсорбции могут внести состояние поверхности и окисление в процессе гидрирования [72].

Зависимость скорости абсорбции водорода цирконием (на начальном этапе гидрирования) проходит через максимум при 500 °С [73].

С увеличением времени гидрирования количество абсорбированного водорода выходит на насыщение.

При данном давлении абсорбционные возможности циркония уменьшаются с повышением температуры (см. рис. 8) [66], [67], [68], [69], что свойственно всем экзотермическим реакциям (энтальпия растворения водорода цирконием отрицательная).

При атмосферном давлении и температуре 20 °С предельное количество абсорбированного цирконием водорода составляет 240 см^3 водорода на 1 г циркония. При 400, 800 и 1100 °С эта величина соответственно равна 235, 160 и 40 $\text{см}^3/\text{г}$ [67].

Оптимальная температура гидрирования циркония 300...400 °С [66].

В отличие от азота и кислорода почти весь поглощенный водород может быть удален из циркония при его нагреве в вакууме до температуры 1000...1200 °С [66].

3.2.3 Термодинамика абсорбции

3.2.3.1 Общие положения

Исходя из характера химических связей, согласно принятой классификации все соединения М–Н (металл–водород) подразделяются на три основных класса:

- ионные гидриды (соли);
- металлические гидриды;
- ковалентные гидриды (молекулярные соединения).

В полном соответствии с положением Zr в периодической таблице Менделеева (рис. 9) гидриды циркония относятся к металлическим [37].

Исследование изменений структуры металла при гидрировании свидетельствует [74], что внедрение водорода в решетку металла может:

- сопровождаться принципиальной перестройкой металлической решетки или, иными словами, изменением типа упаковки металлических атомов, например, переходом от объемно центрированной кубической (ОЦК) упаковки в структуре индивидуального металла к гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковке в металлической подрешетке гидрида;
- не приводить к существенному изменению структуры металла; в этом случае упаковка атомов металла в металлической подрешетке гидрида не отличается от упаковки в структуре индивидуального металла, либо имеет место лишь незначительная деформация элементарной ячейки.



Рис. 9. Положение циркония в периодической системе элементов

Внедрение водорода в решетку циркония по достижении термической растворимости приводит к перестройке металлической решетки металла (ГПУ) и образованию гидридов с иной структурой (ГЦК, ГЦТ) [8].

В зависимости от знака теплового эффекта различают эндотермическую (с поглощением тепла) и экзотермическую (с выделением тепла) абсорбции. В металлах, абсорбирующих водород по эндотермической реакции (алюминий, медь, железо и т. д.), не образуются гидриды. В металлах, абсорбирующих водород по экзотермической реакции (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал), по достижении предела растворимости образуются гидриды. Существует связь знака абсорбции (типа реакции) с положением в периодической системе элементов: все металлы, расположенные слева от Cr, растворяют водород по экзотермической реакции, справа – по эндотермической [75].

Изменение энтальпии растворения в ряду 3d, 4d и 5d переходных металлов представлено на рис. 10 [76].

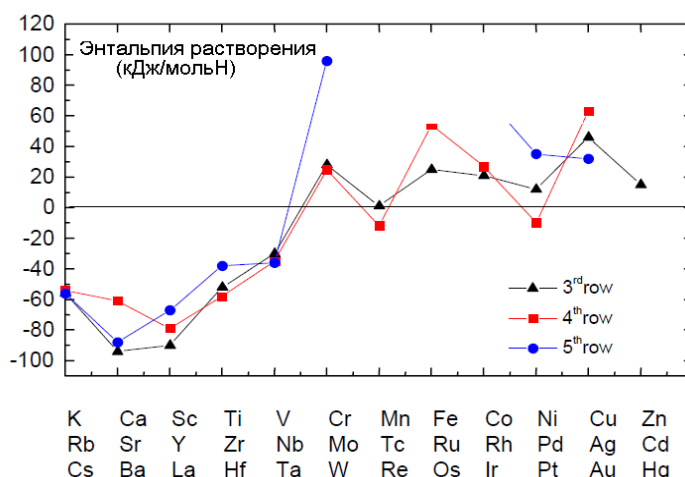


Рис. 10. Изменение энтальпии растворения в ряду 3d, 4d и 5d переходных d-металлов [76]

Термодинамическое равновесие в системе металл–водород (M–H) обычно представлено диаграммой давление–состав–температура P–C–T (изотермой давление–состав). Обычный вид изотермы давление–состав схематически показан на рис. 11.

Начальный крутой подъем соответствует растворению водорода в исходной фазе (обычно обозначаемой α). В этой области (вплоть до предела растворимости) растворение водорода происходит без существенных изменений α -решетки, и зависимость концентрации водорода (C_H) от давления описывается уравнением Сивертса:

$$C_H^\alpha = K_H^\alpha \sqrt{P_{H_2}}, \quad (10)$$

где K_H – константа Сиверта (константа растворения водорода в α -фазе); C_H^α – концентрация водорода в твердом растворе; P_{H_2} – давление водорода над металлом.



Рис. 11. Схематическое представление изотермы давление–состав. По достижении предела растворимости в α -фазе начинается образование гидридов из пересыщенного твердого раствора α -фазы [57]

Температурная зависимость равновесного давления над металлом на этапе растворения водорода в твердом растворе исходной фазы описывается уравнением [76]:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{P_{H_2}}{P_0} = \frac{\Delta H_S}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (11)$$

где P_0 – стандартное давление (1 атм).

Энтальпия растворения водорода в α -Zr $\Delta H_S = -58$ кДж/моль Н (-0,601 эВ) [76].

По достижении предела растворимости водорода в α -фазе начинается образование гидридов. С появлением второй фазы (гидриды, которые при термодинамическом описании системы М–Н обычно обозначают β) давление над гидрируемым металлом (оно в равновесии с внутренним давлением в твердом растворе) не изменяется, и дальнейшее увеличение количества абсорбированного водорода идет без повышения давления (область $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода). Концентрация водорода в каждой из фаз остается постоянной, однако изменяется объемная доля каждой из фаз. Равновесное давление гидридообразования ($\alpha(H_x) \rightarrow \alpha + \beta$) описывается уравнением ван’т-Гоффа [12], [56], [57]:

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R}, \quad (12)$$

где P_{eq} – давление водорода над металлом в двухфазной области α - β (на плато, см. рис. 11 и рис. 10); ΔH_f и ΔS_f – энтальпия и энтропия гидридообразования.

Если логарифм давления при гидридообразовании отложить в зависимости от $1/T$, то получим линию (график ван’т Гоффа), как это представлено на рис. 12. Из наклона этой зависимости определяют энергию активации образования гидридов из пересыщенного твердого раствора α .

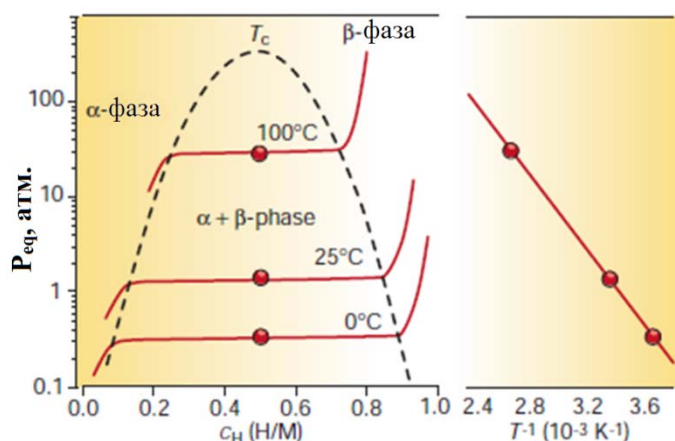


Рис. 12. Схематическое представление диаграммы P – C – T и график ван’т Гоффа: α – твердый раствор водорода в α -фазе; β – гидрид; $\alpha + \beta$ – область двухфазного состояния [12], [56], [77]

Так как изменение энтропии в основном обусловлено изменением состояния водорода от молекулярного в газообразном состоянии до диссоциированного в абсорбированном и это практически стандартная энтропия водорода ($S_0 = 130$ Дж/моль $H_2 \times K$), то, следовательно, $\Delta S_f \approx -130$ Дж/моль $H_2 \times K$ для всех систем М–Н [12], [56].

Наиболее стабильные металлические гидриды, например NiH_2 , имеют энтальпию образования $\Delta H_f = -226$ кДж/моль H_2 . Наименьшую стабильность имеют гидриды $\text{FeH}_{0,5}$, $\text{NiH}_{0,5}$ и $\text{MoH}_{0,5}$ с энтальпией образования $\Delta H_f = +20$ кДж/моль H_2 , $\Delta H_f = +20$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_f = +92$ кДж/моль H_2 соответственно [56].

По завершении перехода от α к β имеет место растворение водорода в гидриде (β).

Иногда изотерма давление–состав имеет несколько плат, свидетельствующих о том, что при абсорбции водорода система M-H проходит несколько этапов двухфазного состояния.

3.2.3.2 Термодинамика абсорбции водорода цирконием

Диаграммы P – C – T для системы Zr-H показаны на рис. 13 [48]. Ниже эвтектоидной температуры (550 °C) концентрация водорода в цирконии увеличивается пропорционально $p^{1/2}$, что отвечает растворению водорода в твердом растворе α - Zr :

$$C_H^{\alpha-\text{Zr}} = K_H^{\alpha-\text{Zr}} \sqrt{P_{\text{H}_2}}. \quad (13)$$

Температурная зависимость константы Сиверта для растворения водорода в α - Zr описывается уравнением [48]:

$$K_H^{\alpha-\text{Zr}}(T) \left\{ \frac{[H]}{[M]} (\text{Торр})^{-1/2} \right\} = 7,854 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{6481}{T} \right). \quad (14)$$

Далее следует плато, отвечающее двухфазной области $\alpha + \delta$.

Температурная зависимость равновесного давления при образовании δ -гидридов в α - Zr [48]:

$$P_{eq}^{\alpha+\delta} (\text{Торр}) = 6,545 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{24321}{T} \right). \quad (15)$$

После чего давление вновь повышается с увеличением концентрации водорода в однофазном δ -гидриде.

При температурах от 550 до ~ 750 °C изотермы абсорбции системы Zr-H имеют два плато, первое из которых отвечает двухфазной области $\alpha + \beta$, второе – двухфазной области $\beta + \delta$. При $T > 750$ °C исчезает первое плато, отвечающее двухфазной области $\alpha + \beta$, и остается только плато, отвечающее двухфазной области $\beta + \delta$.

При температурах 900 °C и выше имеет место непрерывное растворение водорода в β - Zr .

Если провести обработку кривых P – C – T по правилам, представленным в табл. 9 и на рис. 14, то можно получить значения энтальпии для разных реакций в системе Zr-H [78].

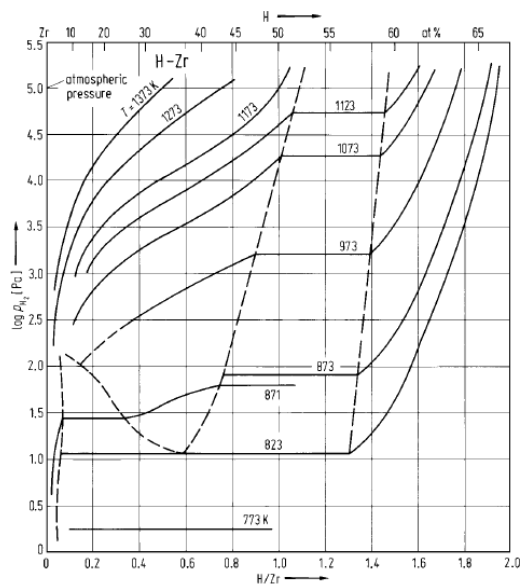


Рис. 13. Изотермы давление–состав системы Zr-H [48]

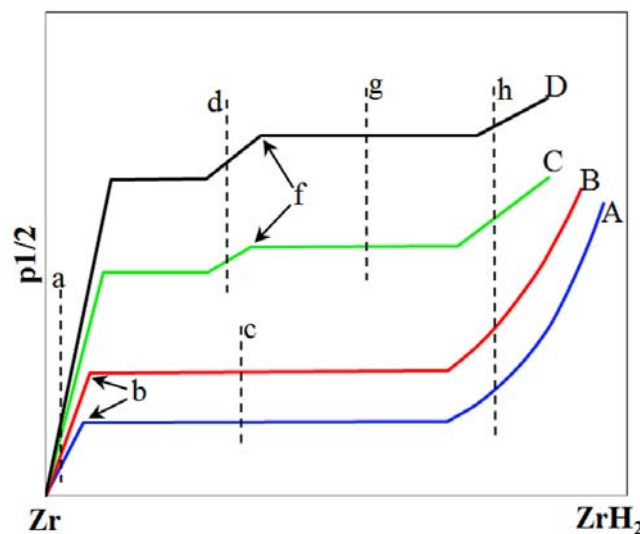


Рис. 14. Изотермы давление–состав системы Zr-H ; $T_A < T_B < 550$ °C $< T_C < T_D$ [78]

Энтальпия образования δ -гидрида $\Delta H_f^\delta = -141$ кДж/моль δ ; свободная энергия образования δ -гидрида $\Delta G_f^\delta = -96,2$ кДж/моль δ ; энтропия образования δ -гидрида $\Delta S_f^\delta = -151$ Дж/К·моль δ [48].

Yaо и Wang с сотрудниками [79] исследовали абсорбцию и десорбцию водорода при 360 °C в цикле: абсорбция H_2 в течение 1 ч при 4 МПа/десорбция в течение 1 ч при $0,01$ МПа и установили, что при этих условиях нелегированный α - Zr абсорбирует водород легко и быстро, в то время как десорбция проходит неохотно и очень медленно: скорость абсорбции водорода α - Zr при 4 МПа равна $0,044$ $[\text{H}]/[\text{M}] \times \text{с}^{-1}$, скорость его десорбции при $0,01$ МПа – $0,007$ $[\text{H}]/[\text{M}] \times \text{с}^{-1}$.

Полная энергия эмиссии водорода из δ -гидрида $\Delta H_{\text{эмис}}^{\delta} = 144,7$ кДж/моль H [80].

Сведения об энтальпии образования бинарных гидридов в зависимости от положения металла в периодической системе элементов представлены на рис. 15 [81].

Термодинамические характеристики реакций в системе Zr–H
(правила их определения по P–C–T) [78]

Состав (рис. 14)	f – функция, приведенная в зависимости от $1/T$	Энтальпия $=R \frac{d(f)}{d(1/T)}$		Значение энтальпии реакции, кДж/моль
a	lnP	$\Delta H_s^{\alpha-Zr}$	Энтальпия растворения молекулярного водорода H ₂ в α -Zr	-101,7...-120,9
b	lnC	$\Delta H_{\alpha+\delta \rightarrow \alpha}$	Энтальпия растворения δ -гидрида в пересыщенном твердом растворе α -Zr	+36,0
c	lnP	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \alpha+\delta}$	Энтальпия образования δ -гидрида из пересыщенного твердого раствора α -Zr	-164,0...-191,6
d	lnP	$\Delta H_s^{\beta-Zr}$	Энтальпия растворения молекулярного водорода H ₂ в β -Zr	-128,9...-169,5
f	lnC	$\Delta H_{\beta+\delta \rightarrow \beta}$	Энтальпия растворения δ -гидрида в пересыщенном твердом растворе β -Zr	+9,6
g	lnP	$\Delta H_{\beta \rightarrow \beta+\delta}$	Энтальпия образования δ -гидрида из пересыщенного твердого раствора β -Zr	-205,4...-222,6
h	lnP	$\Delta H_s^{\delta r}$	Энтальпия растворения молекулярного водорода H ₂ в δ -гидриде	-165,3...-188,7

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	H ₂ -																	He -
2	LiH -176												BH ₃ -	CH ₄ -	NH ₃ -	OH ₂ -	FH -	Ne -
3	NaH -117	MgH ₂ -75											AlH ₃ -	SiH ₄ -	PH ₃ -	SH ₂ -	ClH -	Ar -
4	KH -117	CaH ₂ -176	ScH ₂ -201	TiH ₂ -126	VH -59	CrH -17	MnH -17	FeH 33	CoH 33	NiH 17	CuH -	ZnH ₂ -	GaH ₃ -	GeH ₄ -	AsH ₃ -	SeH ₂ -	BrH -	Kr -
5	RbH -109	SrH ₂ -188	YH ₂ -226	ZrH ₂ -164	NbH -76	MoH 17	TcH 50	RuH 67	RhH 38	PdH -33	AgH -	CdH ₂ -	InH -	SnH ₄ -	SbH ₃ -	TeH ₂ -	IH -	Xe -
6	CsH -100	BaH ₂ -176	LaH ₂ -209	HfH ₂ -134	TaH ₂ -59	WH 42	ReH 92	OsH 84	IrH 67	PtH 17	AuH -	HgH ₂ -	TiH -	PbH ₄ -	BiH ₃ -	PoH ₂ -	AtH -	Rn -
Lan.				CeH ₂ -205	PrH ₂ -209	NdH ₂ -209		SmH ₂ -222	EuH ₂ -	GdH ₂ -201	TbH ₂ -	DyH ₂ -	HoH ₂ -	ErH ₂ -226		YbH ₂ -		
Act.				ThH ₂ -146		UH ₃ -84		PuH ₂ -155										

Рис. 15. Энтальпия образования бинарных гидридов, кДж/моль H₂ [81]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. IAEA-TECDOC-1410. *Delayed hydride cracking in pressure tube nuclear reactors*. International Atomic Energy Agency., Vienna. 2004.
2. IAEA-TECDOC-1649. *Delayed hydride cracking of zirconium alloy fuel cladding*. International Atomic Energy Agency., Vienna. 2010.
3. C.K. Chao, K.C. Yang, and C.C. Tseng. *Rupture of spent fuel zircaloy cladding in dry storage due to delayed hydride cracking* // Nuclear Engineering and Design. 2008, vol. 238, №1, p. 124-129.
4. Y. Fukai. *The metal-hydrogen system. Basic bulk properties*. Series: Springer Series in Materials Science. vols. 21. 2nd rev. and updated ed. 2005, XII, 497 p.
5. E.Y. Afanasieva, I. A. Evdakimov, O. V. Khoruzhii, V. V. Likhanskii, and A. A. Sorokin. *Modelling of fuel rods hydriding failures in water reactors*. Transactions of the 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 17). Prague. Czech Republic. August 17-22. 2003, Paper # C03-1.
6. Anna-Maria Alvarez Holston. *In-pile and out-of pile methods to predict fuel cladding failures*. SCIP Property Information. Studvik. October 2011.
7. R.M. Lobo, A.H.P. Andrade, and M. Castagnet. *Hydride embrittlement in zircaloy components*. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011. Belo Horizonte. MG. Brazil. October 24-28. 2011, ASSOCIACAO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN. ISBN: 978-85-99141-04-5.
8. M.P. Puls. *The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components* // Engineering materials, 2012.

9. Р.А. Андриевский, Я.С. Уманский. *Фазы внедрения*. М.: Главная редакция физико-математической литературы «Наука», 1977.
10. Р.А. Андриевский. *Материаловедение гидридов*. М.: «Металлургия», 1986.
11. W. Grochala and P.P. Edwards. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen // *Chemical Reviews*. 2004, vol. 104, №3, p. 1283-1315.
12. A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach. *Hydrogen as a future energy carrier*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
13. У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. Часть I / Перевод с англ. С.Н. Горина. М.: «Мир», 1977.
14. A. Niederberger. Updating the size of the proton: small difference. big consequence // *Optics and Photonics Focus*. 26 August 2010, vol. 10, story 4.
15. J.E. Sansonetti and W.C. Martin. Handbook of basic atomic spectroscopic data // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005, vol. 34, №4, p. 1559-2259.
16. K. Christmann. Interaction of hydrogen with solid surfaces // *Surface Science Reports*. 1988, vol. 9, №1-3, p. 1-163.
17. K.R. Lykke, K.K. Murray, and W.C. Lineberger. Threshold photodetachment of H⁻ // *Physical Review A*. 1991, vol. 43, №11, p. 6104-6107.
18. J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, and H.F. Schaefer. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // *Chemical Reviews*. 2002, vol. 102, №1, p. 231-282.
19. H. Lu, D. Dai, P. Yang, and L. Li. Atomic orbitals in molecules: general electronegativity and improvement of Mulliken population analysis // *Physical Chemistry. Chemical Physics*. 2006, vol. 8, №3, p. 340-346.
20. R.B. McLellan and C.G. Harkins. Hydrogen interactions with metals // *Materials Science and Engineering*. 1975, vol. 18, №1, p. 5-35.
21. Yu-Ran Luo and S. Benso. The covalent potential: a simple and useful measure of the valence-state electronegativity for correlating molecular energetics // *Account of Chemical Research*. 1992, vol. 25, p. 375-381.
22. P.K. Mandal and E. Arunan. Hydrogen bond radii for the hydrogen halides and van der Waals radius of hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*. 2001, vol. 114, №9, p. 3880-1...3880-3.
23. P. Rodriguez and V. S. Arunachalam. Influence of interstitials on the mechanical properties of group IV b metals // *In: Symposium on Non-ferrous Metals Technology. Volume III - Nickel. Lead. Zinc. Rare earth and Nuclear Metals*. NML. Jamshedpur. Jamshedpur. 1969. eprints.nmlindia.org/3926/.
24. Х.Д. Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Выпуск II. М.: «Мир», 1971.
25. R.D. Shannon and C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica B*. 1969, vol. B25, №5, p. 925-945.
26. D.W. Chakeres. Harmonic quantum integer relationships of the fundamental particles and bosons // *Particle Physics Insights*. 2009; 2: p. 1-20.
27. L. Pauling. The application of the quantum mechanics to the structure of the hydrogen molecule and hydrogen molecule-ion and to related problems // *Chemical Reviews*. 1928, vol. 5, №2, p. 173-213.
28. Ю.А. Великов. Межатомное взаимодействие и электронная структура твердых тел // *Соросовский образовательный журнал*. 1996, №11, с. 80-86.
29. О.Н. Темкин. Химия молекулярного водорода // *Соросовский образовательный журнал*. 2000, т. 6, №10, с. 31-36.
30. R. Griessen. *The lecture "Science and technology of hydrogen in metals". X Chapter: Safety*. Vrije Universiteit. Amsterdam, 2008.
31. Chang-Guo Zhan, J.A. Nichols, and D.A. Dixon. Ionization potential. electron affinity. electronegativity. hardness. and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007, vol. 107, №20, p. 4184-4195.
32. L. Pichl, Y. Li, R.J. Buenkerm and M. Kimura. Electronic potential energy of H⁻² and CH⁴⁺ diatomic ions // *Journal of Plasma and Fusion Research Series*. 2006, vol. 7, p. 249-252.
33. M.W. Chase, Jr. NIST - JANAF Thermochemical tables. Fourth Edition. Part I - II // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Monograph №9, 1998, p. 1-1951.
34. C.S. Feigerle, R.R. Corderman, S.V. Bobashev, and W.C. Lineberger. Binding energies and structure of transition metal negative ions // *Journal of Chemical Physics*. 1981, vol. 74, №3, p. 1580-1598.
35. A.L. Allred. Electronegativity values from thermochemical data // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1961, vol. 17, №3-4, p. 215-221.
36. W. Gordy and W.J.O. Thomas. Electronegativities of the elements // *The Journal of Chemical Physics*. 1956, vol. 24, №2, p. 439-443.

37. R. Griessen. *The lecture "Science and technology of hydrogen in metals". IX Chapter: Sustainability and hydrogen.* Vrije Universiteit. Amsterdam, 2008.
38. S. Banerje and P. Mukhopadhyay. Phase transformations on examples from titanium and zirconium // *Pergamon Materials Series.* 2007, vol. 12, p. 1-813.
39. Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых и А.Л. Бугаенко. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и её использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* 2008, т. 49, №6, с. 363-383.
40. S.J. Liu, S.Q. Shi, H. Huang, and C.H. Woo. Interatomic potentials and atomistic calculations of some metal hydride // *Journal of Alloys and Compounds.* 2002, vol. 330-332, p. 64-69.
41. R.M. Daum, Y.S. Chu, and A.T. Motta. Identification and quantification of hydride phases in zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction // *Journal of Nuclear Materials.* 2009, vol. 392, №3, p. 453-463.
42. R.B. Russell. Coefficients of thermal expansion for zirconium // *Transactions ALME. Journal of Metals.* September 1954, p. 1054-1052.
43. *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: Tutorial for students of specialty Nuclear power plants* / Edited by Prof. P.L. Kirillov. 2nd revised and augmented edition. Obninsk, 2006, 182 p.
44. J.R. Davis. *ASM Handbook.* Vol. 3. Alloy phase diagrams. 1992, p. 1-1471.
45. N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, and J. C. Brachet. A thermodynamic database for zirconium alloys // *Journal of Nuclear Materials.* 1999, vol. 275, №3, p. 287-295.
46. K.A. Terrani, M. Balooch, D. Wongsawaeng, S. Jaiyen, and D.R. Olander. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // *Journal of Nuclear Materials.* 2010, vol. 397, №1-3, p. 61-68.
47. E. Tulk, M. Kerr, and M. R. Daymond. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in zircaloy-2 and Zr 2.5 wt% Nb // *Journal of Nuclear Materials.* 2012, vol. 425, №1-3, p. 93-104.
48. E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, and F.D. Manchester. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1990, vol. 11, №4, p. 385-395.
49. E. Zuzek. On equilibrium in the Zr-H system // *Surface and Coatings Technology.* 1986, vol. 28, №3-4, p. 323-338.
50. И.О. Башкин, М.Ф. Нефедова и В.Г. Тиссен. Сверхпроводимость в системе Zr-D под давлением // *Физика твердого тела.* 2000, т. 42, №1, с. 12-15.
51. E. Hong, D.C. Dunand, and H. Choe. Hydrogen-induced transformation superplasticity in zirconium // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2010, vol. 35, №11, p. 5708-5713.
52. J.J. Kearns. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium. zircaloy-2 and zircaloy-4 // *Journal of Nuclear Materials.* 1967, vol. 22, №3, p. 292-303.
53. M. Hillert and L.-I. Staffansson. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // *Acta Chemica Scandinavica.* 1970, vol. 24, №10, p. 3618-3626.
54. Y. Zhong and D.D. Macdonald. Thermodynamics of the Zr-H binary system related to nuclear fuel sheathing and pressure tube hydriding // *Journal of Nuclear Materials.* 2012, vol. 423, №1-3, p. 87-92.
55. Т.М. Рощина. Адсорбционные явления и поверхность // *Соросовский образовательный журнал.* 1998, №2, с. 89-98.
56. A. Zuttel. Materials for hydrogen storage // *Materials Today.* 2003, vol. 6, №9, p. 24-33.
57. M. Dornheim. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials / chapter in *Handbook of hydrogen storage.* edited by M. Hirschler. Wiley-VCH (2010), p. 891-918. Head of Department Nanotechnology, Berlin.
58. A. Borgschulte, R.J. Westerwaal, J.H. Rector, H. Schreuders, B. Dam, and R. Griessen. Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake // *Journal of Catalysis.* 2006, vol. 239, №2, p. 263-271.
59. P. Nordlander, J.K. Norskov, and F. Besenbacher. Trends in hydrogen heats of solution and vacancy trapping energies in transition metals // *Journal of Physics F: Metal Physics.* 1986, vol. 16, №9, p. 1161-1171.
60. M. Yamamoto, S. Naito, M. Mabuchi, and T. Hashino. Adsorption potential of hydrogen atom on zirconium // *The Journal Physical Chemistry.* 1992, vol. 96, p. 3409-3412.
61. P. Zhang, S.-X. Wang, J. Zhao, C.-H. He, and P. Zhang. First-principles study of H₂ adsorption and dissociation on Zr(0001) // *Journal of Nuclear Materials.* 2011, vol. 418, №1-3, p. 159-164.
62. C.-S. Zhang, B. Li, and P. R. Norton. The initial stages of interaction of hydrogen with the surface // *Surface Science.* 1996, vol. 346, №1-3, p. 206-221.
63. C.-S. Zhang, B.J. Flinn, and P.R. Norton. Segregation of hydrogen on zirconium (0001) studied by SIMS. work function. Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis // *Journal of Nuclear Materials.* 1993, vol. 199, №3, p. 231-236.

64. M.I. Baskes. A calculation of the surface recombination rate constant for hydrogen isotopes on metals // *Journal of Nuclear Materials*. 1980, vol. 92, №2-3, p. 318-324.
65. Ю.М. Дергачев. Модель абсорбции водорода металлами // *Неорганические материалы*. 2009, т. 45, №8, с. 930-933.
66. Г.А. Меерсон и А.Н. Зеликман. *Металлургия редких металлов*. М.: «Металлургиздат», 1955.
67. Г.Л. Миллер. *Цирконий* / Перевод с английского под редакцией С.Г. Глазунова и А.А. Киселева. М.: изд-во иностр. лит., 1955.
68. E.A. Gulbransen and K.F. Andrew. Solubility and decomposition pressures of hydrogen in alpha-zirconium // *Transactions AIME. Journal of Metals*. January 1955, vol. 7, №1, p. 136-144.
69. *REB Research - Hydrogen Solubility In Various Metals* [<http://www.rebresearch.com/H2sol2.htm>].
70. S. Naito. Kinetics of hydrogen absorption by α -zirconium // *Journal of Chemical Physics*. 1983, vol. 79, №6, p. 3113-3120.
71. J. Belle, B.B. Cleland, and M.W. Mallett. Kinetics of the reaction of hydrogen with zirconium // *Journal of the Electrochemical Society*. 1954, vol. 101, №5, p. 211-214.
72. G. Meyer, M. Kobrinisky, J.P. Abriata, and J.C. Bolcich. Hydriding kinetics of zircaloy-4 in hydrogen gas // *Journal of Nuclear Materials*. 2 April 1996, vol. 229, p. 48-56.
73. J. Park, W. Kim, and M. Won. Hydrogen sorption in zirconium and relevant surface phenomena // *Materials Transactions*. 2007, vol. 48, №5, p. 1012-1016.
74. В.А. Яртысь, В.В. Бурнашева и К.Н. Семененко. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений // *Академия наук СССР. Успехи химии*. 1983, т. LII, вып. 4, с. 529-561.
75. Ю.М. Дегтярев. Абсорбция водорода переходными металлами // *Неорганические материалы*. 2006, т. 42, №2, с. 147-150.
76. R. Griessen. *The lecture "Science and technology of hydrogen in metals". III Chapter: Thermodynamics of hydrogen in metals*. Vrije Universiteit. Amsterdam, 2008.
77. L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. 2001, vol. 414, №6861, p. 353 -358.
78. D.G. Westlake. Enthalpy data for the zirconium-hydrogen system // *Journal of Nuclear Materials*. 1962, vol. 7, №2, p. 346-347.
79. M.Y. You, J.H. Wang, J.C. Peng, B.X. Zhou, and Q. Li. Study on the role of second phase particles in hydrogen uptake behavior of zirconium alloys // *Journal of ASTM International Selected Technical Papers STP1529. Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*. ASTM International. West Conshohocken, 2011, p. 466-483.
80. J.A. Llauger and G.N. Walton. Absorption and desorption of hydrogen from zirconium foil // *Journal of Nuclear Materials*. 1981, vol. 97, p. 185-191.
81. H.H. van Mal. Stability of ternary hydrides and some application // *Philips Research Reports Supplements*. 1976, №1, p. 1-87.

Статья поступила в редакцию 24.07.2013 г.

ВОДЕНЬ У ЦИРКОНІЇ

Частина 1

Т.П. Чернясва, А.В. Остапов

Систематизовані відомості про поведінку водню в цирконії. Пропоновані матеріали стосуються низки основних фізико-хімічних характеристик двох учасників реакції взаємодії Zr-H (H і Zr), а також фундаментальних даних про систему Zr-H в цілому. Наводяться відомості про становище атомів водню в решітці Zr (переважно тетрагональні порожнечі) і його динаміці. Слід зазначити, що дискусійним є питання щодо того, чи має розчинений в цирконії водень стан нейтральних атомів H⁰ або іонів (H⁺, H⁻, H^{δ-}, H^{δ+}), в той же час однозначно стверджується, що водень в цирконії не зустрічається в молекулярному стані і не утворює пор, заповнених молекулярним газоподібним воднем. Викладено основні принципи взаємодії водню з металами (М). Представлена термодинаміка адсорбції і абсорбції водню цирконієм. Велику увагу приділено кореляції характеристик взаємодії в системі М-H з положенням М у періодичній системі елементів та оцінці реалізації цих кореляцій стосовно до системи Zr-H. Наведено відомості про дифузійну рухливість водню в цирконії. Зібрані відомості орієнтовані на створення вихідної бази даних про взаємодію в системі Zr-H, необхідної при проведенні досліджень по сповільненому гідридному розтріскуванню.

HYDROGEN IN ZIRCONIUM

Part 1

T.P. Chernyayeva, A.V. Ostapov

The data on hydrogen behavior in zirconium has been systematized. The proposed materials relate to a number of the main physicochemical characteristics of the two participants in the reaction of Zr–H (H and Zr) and to the basic data of the Zr–H system as a whole. The information on the hydrogen atoms position in the Zr lattice (predominantly tetragonal voids) and its dynamics is provided. It should be noted that the debatable question is whether hydrogen dissolved in zirconium has the state of neutral atoms H^0 , or ions (H^+ , H^- , $H^{\delta-}$, $H^{\delta+}$), while it is clearly stated that hydrogen is not found in zirconium in the molecular state and does not form bubbles filled with molecular hydrogen gas. The basic principles of interaction of hydrogen with metals (M) are expounded on. The paper also presents thermodynamics of adsorption and absorption of hydrogen by zirconium. Much attention is paid to the correlation characteristics of the interaction in the system M–H to the position of M in the periodic table of elements and evaluating the implementation of these correlations with respect to the system Zr–H. The information about the diffusion mobility of hydrogen in zirconium is provided. The information collected focused on the creation of the source database on the interaction in the system Zr–H, necessary for conducting research on delayed hydride cracking.