

## ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

УДК 546.831:621.039.532.6

### ВОДОРОД В ЦИРКОНИИ

#### Часть 2. СОСТОЯНИЕ И ДИНАМИКА ВОДОРОДА В ЦИРКОНИИ

Т.П. Черняева, А.В. Остапов

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

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

Данная работа является продолжением опубликованного ранее обзора «Водород в цирконии. Часть 1»\*. В части 2 представлены сведения о состоянии и динамике водорода, растворенного в цирконии, о вероятности образования пор, заполненных газообразным водородом под давлением, и некоторые сведения об изменении структуры и сверхпроводимости циркония при гидрировании.

#### ВВЕДЕНИЕ

Водород в металлах может находиться в различных состояниях: в твердом растворе, в форме гидридов и в виде газовой пористости; захватываться дефектами и входить в состав вторичных фаз [1].

Состояние водорода в металле характеризуется зарядом и локализацией, его динамика – вибрацией (колебаниями) и диффузией [2].

#### 1 ЗАРЯД

В том, что молекула водорода, попадая в металл, как минимум, диссоциирует на отдельные атомы, сомневаться не приходится – это однозначно следует из зависимости  $C_H \propto \sqrt{P_{H_2}}$ , наблюдаемой при низких давлениях водорода.

Принято считать, что в твердом растворе  $\alpha$ - и  $\beta$ -Zr водород представляет собой решеточный газ атомарного водорода [3].

Одним из основных постулатов структурной химии гидридов, многократно подтвержденных экспериментальными исследованиями, является постулат о том, что в кристаллических решетках гидридов атомарный водород присутствует либо в виде ионов  $H^-$  или  $H^+$ , либо в виде атомов с высокой степенью ионизации  $H^{\delta+}$  или  $H^{\delta-}$ , где  $\delta \rightarrow 1$  [4]. Таким образом, с образованием гидридов связан перенос заряда от атомов металла к атомам водорода (или, наоборот, от атомов водорода к атомам металла) [5]. Во многих работах обсуждается вопрос о характере химической связи [6]: в одних работах предсказывается или утверждается, что имеет место перенос дополнительного заряда в сферу водорода, а в других – из сферы водорода. Так Гольдшmidt [7] пишет: «Имеются веские доказательства того, что гидриды титана, и вообще металлов III и IV групп, являются в основном ионными соединениями, в которых ион  $H^-$  радиусом  $\sim 0,13$  нм внедряется в металлическую катионную решетку».

В работе Савина, Андриевского и др. [8] отмечается ряд экспериментальных результатов по определению времени жизни позитронов в гидридах титана и циркония, данные по аннигиляции позитронов в гидриде палладия и гидридах редкоземельных металлов подтверждают протонную модель гидридов, согласно которой водород отдает свой электрон в обобществленную полосу проводимости и находится в решетке в виде экранированного положительного иона.

Черданцев с сотрудниками утверждают [1]: были получены данные, указывающие на то, что водород во всех металлах, в том числе и в титане, ионизируется и диффундирует в виде протонов. Под влиянием даже сравнительно слабого постоянного электрического поля атомы водорода в расплавленном металле перемещаются в сторону катода.

Гольдшmidt [7] подчеркивает: важным результатом, имеющим принципиальное значение, является установление миграции водорода к катоду под действием электрического поля, что подтверждает протонный характер растворения водорода в Zr, Th и Pd.

В работе Копылова с сотрудниками [5], исходя из результатов исследования спектров поглощения циркония в гидриде и металлическом цирконии (их сравнения), был сделан вывод о передаче атомами Zr некоторой части своих электронов атомам водорода, т. е. о частично ионном характере связей Zr-H в гидриде циркония ( $ZrH_2$ ). Аналогичные исследования были проведены на  $TiH_2$  и  $HfH_2$ . Из сравнения результатов на гидридах титана, циркония и гафния следует, что при переходе от гидрида с меньшим атомным номером у металла к гидриду с большим атомным номером ( $TiH_2 \rightarrow ZrH_2 \rightarrow HfH_2$ ) заряд, который передает каждый атом металла водороду, увеличивается:  $0,3e \rightarrow 1e \rightarrow 1,2e$ . Из чего делается вывод о возрастании степени ионности связей M-H в гидридах при возрастании атомного номера элемента ( $Z_{Ti} < Z_{Zr} < Z_{Hf}$ ).

\*Обзор опубликован в журнале Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2013, №5(87).

Этот список противоречивых результатов и утверждений можно продолжить – вопрос о заряде водорода в системах М-Н, в том числе и в Zr-H, был и остается спорным. Не исключено, что различие в суждении о заряде водорода в цирконии и гидридах циркония связано с влиянием условий исследований, а результаты исследований в электрическом поле просто представляют электродиффузию.

В заключение отметим, что согласно результатам многих исследований и расчетам электронной структуры Zr-H, проведенным Singh с сотрудниками [9], водород в цирконии находится либо в твердом растворе (атомарное состояние), либо образует гидриды (анионы) и не может присутствовать в Zr в виде  $H^+$ .

## 2 ЛОКАЛИЗАЦИЯ

Как уже отмечалось, твердые растворы водорода в цирконии относятся к категории фаз внедрения, т. е. к растворам, в которых очень маленькие по размеру атомы водорода размещаются в междоузлиях решетки из атомов Zr. Принятые обозначения твердых растворов водорода в  $\alpha$ -Zr и  $\beta$ -Zr –  $[H]_{\alpha}$  и  $[H]_{\beta}$  соответственно.

Первый вопрос, который возникает при анализе структуры твердого раствора водорода в металле: какие позиции в решетке металла занимают атомы водорода?

В ГПУ-, ОЦК- и ГЦК-металлах имеется два типа междоузельных пустот: октаэдрические и тетраэдрические. Плотнупакованные решетки содержат одну октаэдрическую и две тетраэдрические пустоты на каждый атом, а ОЦК-решетка содержит три октаэдрических и шесть тетраэдрических пустот на каждый атом [10], [11], [12]. Существует ряд предположений относительно положения атомов водорода в металле. Самый простой геометрический критерий, основанный на рассмотрении устойчивости упаковки твердых сфер, свидетельствует о существовании зависимости координационного окружения от отношения  $R_H/R_M$  ( $R_H$ ,  $R_M$  – радиусы атомов водорода и металла) [13], [11]. Полагают [11], что при  $0,41 \leq R_H/R_M \leq 0,73$  преимущественно заполняются октаэдрические пустоты, в то время как при  $0,22 \leq R_H/R_M \leq 0,41$  процесс насыщения металла

водородом начинается с заполнения тетраэдрических пустот.

В  $\alpha$ -Zr (ГПУ,  $P6_3/mmc$  с параметрами решетки  $a = 0,3232$  нм,  $c = 0,5147$  нм [14]) примитивная элементарная ячейка этой ГПУ-структуры содержит два атома с координатами  $(0,0,0)$  и  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ; на неё приходится две октаэдрические пустоты с координатами  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  и  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$  и четыре тетраэдрические пустоты, центры которых лежат в позициях  $(0,0, \frac{1}{4} + Z)$ ,  $(0,0, \frac{3}{4} - Z)$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} - Z)$  и  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} + Z)$  с  $Z = \frac{1}{3}(\frac{a}{c})^2$ . Размеры ребер октаэдров и тетраэдров, образующих междоузлия, равны  $l_{4,6} = a$ , а радиусы вписанных в них сфер –  $r_6 = 0,414R$ ,  $r_4 = 0,225R$ , где  $R$  – атомный радиус Zr ( $R=0,16$  нм). Согласно [15], [7] эффективный радиус атомарного водорода в твердом растворе  $\alpha$ -Zr равен  $0,046$  нм (отношение  $R_H/R_{Zr} = 0,2875$ ).

Координаты атомов гранцентрированной элементарной ячейки ( $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -гидриды) таковы:  $(0,0,0)$ ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  и  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . На ячейку приходится 4 атома. Октаэдрические пустоты в ГЦК-структуре располагаются в позициях с координатами  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  и в эквивалентных им позициях (т. е.  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0,0, \frac{1}{2})$  и  $(\frac{1}{2}, 0,0)$ ). На ГЦК (ГЦТ)-ячейку приходится четыре таких междоузлия. Тетраэдрические пустоты располагаются в точках с координатами  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  и в эквивалентных им позициях. На элементарную ячейку приходится восемь таких междоузлий, т. е. по два на каждый атом Zr. Размеры ребер октаэдров и тетраэдров, образующих междоузлия, равны  $l_{4,6} = a$ , а радиусы вписанных в них сфер –  $r_6 = 0,414 R$ ,  $r_4 = 0,225 R$ .

Таким образом, в  $\alpha$ -Zr следует ожидать заполнения атомами водорода тетраэдрических пустот, что подтверждается результатами экспериментальных исследований. Методом нейтронографического исследования установлено, что как в твердом растворе ГПУ-решетки  $\alpha$ -Zr, так и в ОЦК- $\beta$ -Zr, а также в ГЦК (ГЦТ)-гидридах циркония водород занимает только тетраэдрические позиции (рис. 1) [16], [17].

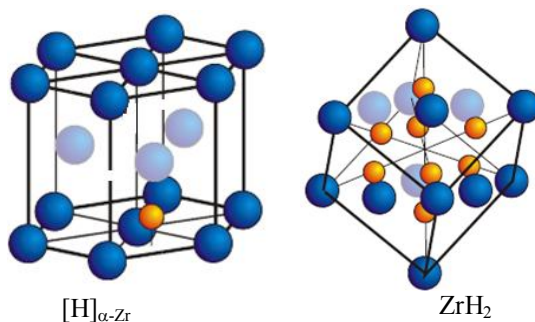


Рис. 1. Твердый раствор водорода в  $\alpha$ -Zr (слева), дигидрид циркония (справа)

Значение ковалентного радиуса водорода, находящегося в твердом растворе и соединениях, лежит в пределах  $0,028 \dots 0,037$  нм [18].

В зависимости от окружения эффективный радиус  $H^+$ , находящегося в твердом растворе и соединениях, лежит в интервале  $0,018 \dots 0,038$  нм [19].

Межатомные расстояния М-Н в структурах бинарных гидридов, если их рассматривать как сумму радиусов металлических атомов М и эффективного радиуса атома (иона) водорода, дают возможность качественно оценить величину последнего [13].

Либовиц и Джибб [20] рассчитали радиус водорода в гидридах ряда переходных металлов (табл. 1). При этом они исходили из обычных степеней окисления металлов (см. табл. 1, столбец 4), полагая, что часть электронов, не связанных с водородом, принимает участие в остаточной металлической связи и обуславливает электропроводность этих соединений. Как видно из данных в табл. 1, радиус гидридного аниона в среднем равен  $(0,129 \pm 0,005)$  нм. Так как в случае ковалентного и атомного состояний водород имеет радиус  $0,028 \dots 0,080$  нм, то авторы делают вывод об ионном характере связи в гидридах

переходных металлов [20], [21]. Следует отметить, что при столь большом значении радиуса гидридного аниона гидриды металлов при полностью ионной связи не отвечают понятию «фаза внедрения».

Существует ряд принципов растворения водорода в металлах (основные принципы взаимодействия водорода с металлами), согласно которым:

- размер пустот должен превышать  $0,037 \dots 0,040$  нм [22], [23];
- в структурах всех исследованных до настоящего времени гидридов металлов реализуется принцип «одна кристаллографическая пустота в структуре металлической фазы – один атом водорода» [4];
- в металлогидридах вследствие эффекта Н-Н-блокирования атомы водорода не могут находиться на расстояниях, меньших  $0,21$  нм [22], [24].

Таблица 1

Радиус гидридного аниона в гидридах переходных металлов [20], [21]

Гидрид	М-Н – расстояние, нм	Радиус катиона, нм	Степень окисления катиона	Поправка на координационное число	Н – радиус, нм
TiH <sub>2</sub>	0,193	0,060	4+	0,008	0,125
ZrH <sub>2</sub>	0,209	0,077	4+	0,008	0,124
LaH <sub>2</sub>	0,245	0,104	3+	0,008	0,133
CeH <sub>2</sub>	0,242	0,102	3+	0,008	0,132
PrH <sub>2</sub>	0,239	0,100	3+	0,008	0,131
NdH <sub>2</sub>	0,237	0,099	3+	0,008	0,130
SmH <sub>2</sub>	0,233	0,097	3+	0,008	0,128
GdH <sub>2</sub>	0,230	0,095	3+	0,008	0,127
AcH <sub>2</sub>	0,246	0,111	3+	0,008	0,127
ThH <sub>2</sub>	0,241	0,099	4+	0,008	0,134
PaH <sub>2</sub>	0,232	0,090	5+	0,19	0,123
UH <sub>2</sub>	0,232	0,086	6+	0,19	0,127
PuH <sub>2</sub>	0,232	0,090	4+	0,08	0,134

Фундаментальное значение этих критериев состоит в том, что они определяют верхний предел по содержанию водорода в рассматриваемом металле [22], [24]. В  $\alpha$ -Zr, в силу Н-Н-блокирования, заполняются далеко не все тетраэдрические пустоты – расстояние между центрами тетраэдрических пустот, находящихся на одном уровне, равно  $0,1285$  нм [25]. Исходя из геометрических соображений, в ГПУ-ячейке  $\alpha$ -Zr может раствориться не более двух атомов водорода, при этом они частично блокируют растворение водорода в соседних ячейках. Изменение кристаллического строения от ГПУ к ГЦК (ГЦТ) (образование гидридов) повышает абсорбционные возможности циркония; в  $\delta$ -гидриде расстояние между центрами тетраэдрических пустот  $0,239$  нм [25], так что с некоторым тетраэдрическим искажением (образованием  $\epsilon$ -гидрида) все восемь из них могут быть заполнены водородом. Предельный состав гексагональной гидридной фазы соответствует формуле ZrH<sub>2</sub> [26]. К встречающимся сведениям о получении сверхстехиометрического гидроксида циркония (ZrH<sub>2,3</sub>) [27] следует относиться с большой осторожностью.

### 3 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

В основу современной классификации элементов положен главный признак – электронная конфигурация атомов. В основе взаимодействия двух элементов лежит изменение в электронной конфигурации взаимодействующих атомов, исходя из чего внедрение атомов водорода приводит не только к изменениям в кристаллической, но и в электронной структуре переходных металлов. Поэтому большое внимание уделяется расчету и экспериментальному исследованию изменений в электронной структуре металлов при гидрировании [9], [10], [28].

В абсорбции водорода активное участие принимают  $1s^1$ -электроны водорода и d-электроны металла (для циркония 4d-электроны), что, по сути, и обеспечивает движущую силу хемосорбции и абсорбции водорода переходными d-металлами [26].

Гидрирование может привести к следующим изменениям в электронной структуре металла [28]:

I – модификации симметрии электронных состояний и изменению ширины зон, обусловленных расширением кристаллической решетки;

II – появлению ниже d-зоны металла зоны соединения металл-водород. Электроны s-d-зоны переходят в эту новую полосу и некоторые из состояний металла могут опуститься ниже уровня Ферми;

III – в гидридах, в которых число атомов водорода на элементарную ячейку больше одного, взаимодействие Н-Н может привести к появлению некоторых особенностей в нижней области распределения плотности состояний;

VI – общему перемещению вверх уровня Ферми, обусловленному различием числа электронов, по-

ставляемых водородом, и числом новых электронных состояний.

Основной особенностью зонной структуры ГЦК-гидридов металлов группы IVB (как, впрочем, и тетрагональных гидридов) является наличие зоны соединения Zr-H ниже уровня Ферми ( $E_F$ ), [9], [29], [30], [31].

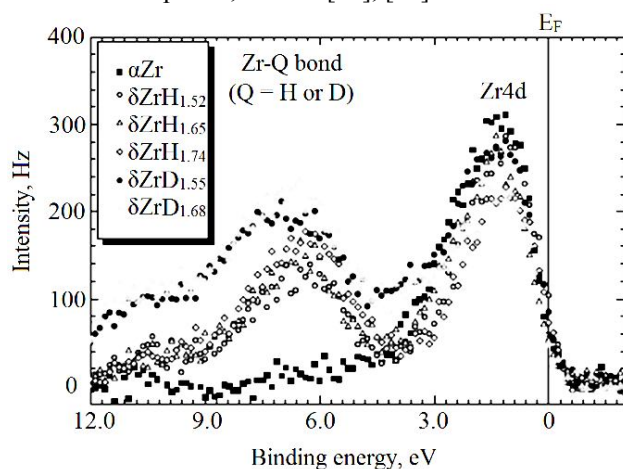


Рис. 2. XPS-спектр валентной зоны металлического циркония, гидридов и дейтеридов циркония [30]

В качестве примера приведем результаты, полученные Yamanaka с сотрудниками [29], [30], которые исследовали электронные структуры металлического циркония и гидридов циркония методом XPS (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) и установили, что в спектре энергетических состояний электронов металлического циркония пик Zr 4d лежит примерно на 1 эВ ниже поверхности Ферми ( $E_F$ ), и что в спектре  $\delta$ -гидрида на расстоянии 6,4 эВ ниже  $E_F$  появилась зона соединения Zr-H (рис. 2). Высота пика Zr 4d уменьшается, в то время как высота пика соединения Zr-H увеличивается с повышением концентрации водорода. Высота Zr 4d пика в гидриде циркония меньше таковой в Zr. Наблюдается некоторый химический сдвиг позиций пиков  $ZrH_x$  по отношению к пикам в спектре Zr – пики гидрида лежат при более низкой энергии, чем пики металла. Различие составляет 0,4 эВ для Zr 4p и 0,8 эВ для Zr 3d соответственно. Veal с сотрудниками в XPS-спектре  $ZrH_{1,65}$  наблюдали высокий пик в положении 7 эВ ниже поверхности Ферми [31].

В работе [32] зонная структура циркониевых гидридов рассчитана методом APW (APW – Muffin-Tin-Potential). Установлено, что в  $ZrH_2$  атомы водорода приводят к образованию новой зоны соединения Zr-H ниже поверхности Ферми. В  $ZrH_{0,5}$  с двумя атомами Zr и одним атомом H новая зона не образуется. В ZrH образуется новая зона слегка ниже поверхности Ферми, при этом зонная структура подобна таковой для  $ZrH_{0,5}$  и  $\alpha$ -Zr с несколько более высоким значением энергии Ферми.

Наиболее важной особенностью электронной структуры  $\delta$ -гидрида (ГЦК) является дуплетное расщепление d-уровня в окрестности поверхности Ферми [9], [33], что вызывает нестабильность  $\delta$ -гидрида (ГЦК) к сдвигу (переходу ГЦК  $\rightarrow$  ГЦТ с повышением содержания водорода).

#### 4 КОЛЕБАНИЯ В $ZrH_x$

Частота колебаний атомов H в  $H_2$  равна  $\nu_H = 1,3194 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  [34]; частота колебаний атомов H в  $H_2$  в единицах волнового числа  $\nu_H' = 4401,213 (18) \text{ cm}^{-1}$  [35]; энергия колебаний в  $H_2$   $E_v = 0,5160 \text{ эВ}$  [10]; энергия нулевых колебаний в  $H_2$  в единицах волнового числа  $2179,3 (1) \text{ cm}^{-1}$  [35].

Фононные и оптические спектры циркония и гидридов  $ZrH_x$  достаточно полно изучены методом неупругого рассеяния нейтронов (INS – Inelastic-Neutron-Scattering) [10], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43].

Фононный спектр колебаний в  $\alpha$ -Zr (ГПУ) имеет одну (акустическую) моду в интервале энергий  $0 \dots 0,025 \text{ эВ}$  (рис. 3) [41].

Колебания в  $ZrH_x$  имеют две моды (рис. 4), одна из которых (с более низкой частотой – акустическая) относится к колебаниям атомов основы (Zr), в то время как другая (высокочастотная – оптическая) представляет собой колебания атомов H [10], [44], [37].

Анализ результатов INS-исследования колебаний в  $\alpha$ -Zr и ZrH позволяет интерпретировать пики, расположенные при энергии выше 0,01 эВ [36]. В спектре INS от  $ZrH_{0,68}$ , имеющем двухфазное строение ( $\alpha$ -Zr +  $\gamma$ -ZrH), пики фоннного спектра  $\alpha$ -Zr с максимумами при энергиях 0,011 и 0,018 эВ охватывают интервал  $0 \dots 0,030 \text{ эВ}$ ; положение максимумов в фоннном спектре  $\gamma$ -ZrH 0,015 и 0,025 эВ [36], [38].

Очень широкий пик с максимумом при энергии  $(0,144 \pm 0,001) \text{ эВ}$ , обусловленный колебаниями атомов водорода, присутствует в спектре INS от ГПУ  $\alpha$ - $ZrH_x$  ( $x = 0,05 \pm 0,01$ ) [16], [42]. Спектр INS от ГЦК  $\delta$ -гидрида ( $x = 1,5 \dots 1,6$ ) имеет широкий пик с максимумом при энергии  $(0,130 \pm 0,005) \text{ эВ}$  [39], [40]. Спектр INS от  $\epsilon$ -гидрида имеет расщепленный пик с максимумами при энергиях  $0,136 \dots 0,138$  и

0,143...0,145 эВ, а также с плечом при 0,154 эВ [38], [43]. Оптический пик в спектре INS от  $\gamma$ -ZrH лежит в области более высоких, чем в спектре других гидридов  $ZrH_x$  энергий и имеет три максимума в положениях: 0,1415; 0,1487 и 0,1563 эВ [38].

Частота колебаний атомов водорода в  $\delta$ -гидриде  $ZrH_{1,6}$  равна  $3,31 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ; частота колебаний водорода в  $\delta$ -гидриде в единицах волнового числа –  $1190 \text{ см}^{-1}$  [39], [40].

Отношение частот колебаний атомов водорода и дейтерия в  $ZrH(D)$   $\nu_H/\nu_D = 1,37$  [38], что слегка меньше корня квадратного от обратного отношения

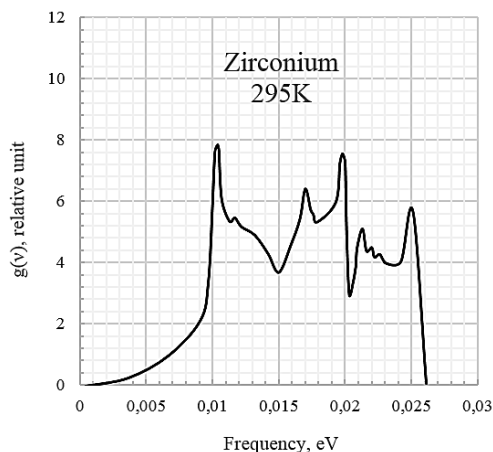


Рис. 3. Фононный спектр  $\alpha$ -Zr (ГПУ) при 295 K [41]

## 5 ДИФФУЗИЯ

### 5.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Отличительными особенностями диффузии водорода от диффузии других атомов внедрения, например азота, углерода, кислорода и т. д., являются, во-первых, исключительно малая энергия активации и, во-вторых, квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком интервале температур вплоть до комнатной [45]. Так, при сверхнизких температурах возможен только квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном, квантовом туннелировании атомов водорода между двумя междоузлиями. С повышением температуры переходы осуществляются с участием колебаний кристаллической решетки (фононов) – так называемые некогерентные переходы. При этом в отличие от зонного, когерентного движения атомов водорода коэффициент диффузии приобретает аррениусовскую зависимость, в которой квантовость процесса диффузии проявляется в необычных изотопических зависимостях предэкспоненциального множителя и энергии активации. При более высоких температурах реализуется классический механизм перескока атомов через барьер (надбарьерный скачок).

Согласно установившемуся мнению, диффузия водорода в металлах происходит в атомном состоянии [46].

Основным механизмом движения атомов водорода при комнатной температуре и выше в кристаллической решетке  $\alpha$ -Zr и в циркониевых гидридах является надбарьерный скачок – по результатам

их масс  $\sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2}$ . Это свидетельствует о том, что колебания атомов H(D) в  $ZrH(D)$  – ангармонические.

Спектр рассеяния нейтронов от  $ZrH_x$  ( $x = 0,38$ ;  $0,52$  и  $0,80$ ) имеет некоторые особенности в области низких энергий (от  $0,002$  до  $0,010$  эВ) [36]. Причина этих низкочастотных пиков не явна. Полагают [36], что туннелирование H и резонансные эффекты в решетке Zr могут быть ответственными за эти низкочастотные колебания.

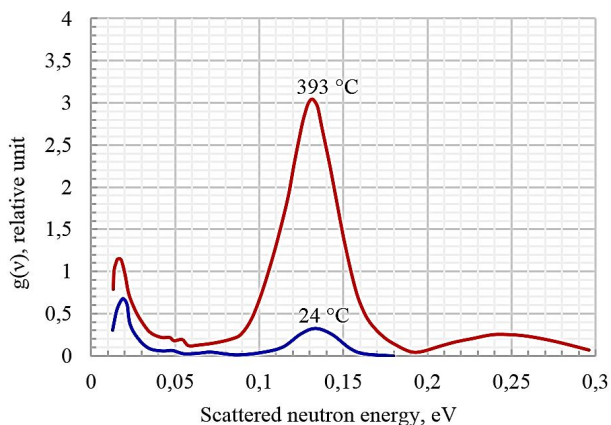


Рис. 4. Распределение рассеяния нейтронов на  $ZrH_{1,6}$  по энергии [39]

[47], [48] перескок из одной тетраэдрической пустоты в другую (но как вероятный вариант рассматривается и перескок T - O - T).

При перескоке атомов через барьер температурная зависимость коэффициента диффузии атомов (молекул) газа описывается уравнением Аррениуса [49]:

$$D_H = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $E_d$  – коэффициент диффузии атомов (молекул) газа в рассматриваемом материале,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_B = 8,617343 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Отношение скоростей диффузии атомов (молекул) газа обратно пропорционально корню квадратному от отношения их масс (закон Грэма (1828)):

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (2)$$

Диффузионная подвижность атомов легирующих элементов повышается с уменьшением их радиуса [50].

### 5.2 ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В Zr И $ZrH_x$

Система Zr-H состоит из двух подсистем, в которой все преобразования водородной подсистемы осуществляются диффузионным путем, в то время как все преобразования в подсистеме из атомов Zr происходят путем сдвига.

Следует отметить чрезвычайно низкую диффузионную подвижность атомов Zr в  $\alpha$ -Zr (ГПУ-решетке). Наилучшая из подгонок сведений о коэффициентах самодиффузии в ультрачистом  $\alpha$ -Zr дает

следующее уравнение для описания температурной зависимости самодиффузии в  $\alpha$ -Zr [51]:

$$D_{Zr}^{\alpha-Zr} = 2,6 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-3,1 \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Основным механизмом движения атомов водорода при комнатной температуре и выше в кристаллической решетке  $\alpha$ -Zr является надбарьерный скачок.

По диффузионной подвижности в Zr водород превосходит все другие элементы и примеси (рис. 5) [50].

В  $\alpha$ -Zr коэффициент диффузии водорода в полтора раза выше, чем коэффициент диффузии дейтерия (что практически совпадает со значением 1,41, ожидаемым из закона действия масс – уравнение (15)) [52].

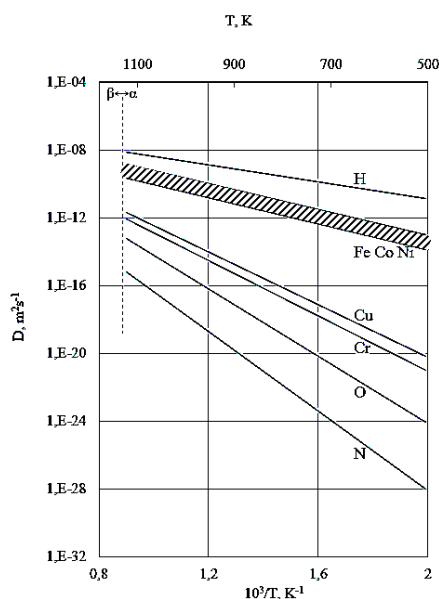


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии атомов элементов (указанных на рисунке) в  $\alpha$ -Zr [50]

При температуре 150 °С коэффициент диффузии водорода в поликристаллическом  $\alpha$ -Zr на порядок – два выше, чем таковой в монокристаллах  $\alpha$ -Zr, что свидетельствует о большой роли зернограничной диффузии водорода в поликристаллическом  $\alpha$ -Zr (рис. 6) [55].

Из сравнения диффузионной подвижности водорода в  $\alpha$ -Zr с диффузионной подвижностью водорода в других переходных металлах следует, что диффузионная подвижность водорода в  $\alpha$ -Zr значительно ниже диффузионной подвижности водорода в переходных ОЦК-металлах [56]. Например, температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в ОЦК-Nb может быть представлена уравнением [57]:

$$D_H^{Nb} = 5,4 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{-(0,109 \pm 0,005) \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Таким образом, коэффициент диффузии водорода в ОЦК-Nb на три – четыре порядка превосходит таковой в ГПУ- $\alpha$ -Zr [57], [58].

Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии водорода в  $\alpha$ -Zr в большинстве случаев используется уравнение, полученное Sawatzky [53]:

$$D_H^{\alpha} = 2,17 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0,363 \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4)$$

Диффузия атомов водорода в  $\alpha$ -Zr анизотропна: коэффициент диффузии атомов водорода вдоль направления  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  на порядок выше коэффициента диффузии водорода вдоль направления  $[0001]$  [54], [55]:

$$D_H^{\alpha-Zr} \parallel_c = 3,4 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{-0,42 \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (5)$$

$$D_H^{\alpha-Zr} \perp_c = 1,73 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0,39 \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

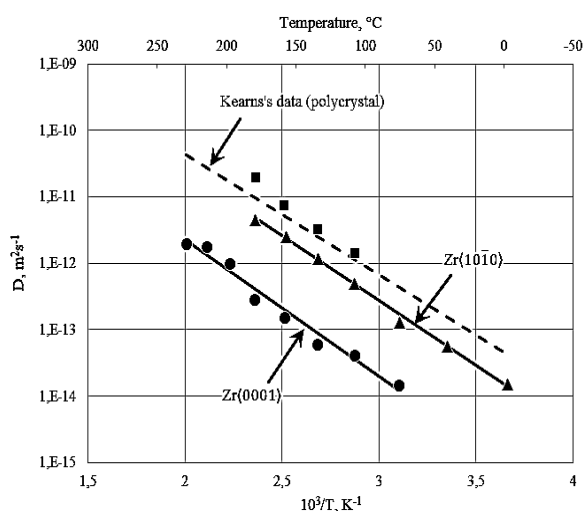


Рис. 6. Коэффициент диффузии водорода в  $\alpha$ -Zr вдоль направлений  $\langle 0001 \rangle$  и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , а также для образца с высоким содержанием кислорода вдоль направления  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  ( $\blacktriangle$ ) и поликристаллического ( $\blacksquare$ ) Zr [55]

Исходя из экспериментальных данных по абсорбции водорода температурная зависимость коэффициента диффузии в  $\beta$ -Zr может быть представлена уравнением [59]:

$$D_H^{\beta-Zr} = 5,32 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0,36 \text{ эВ}}{k_B T}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (8)$$

Результаты исследований по диффузии водорода в гидридах циркония представлены в монографии [60] и работах [48], [61], [59], [62]. Все исследователи отмечают, что как энергия диффузии, так и предэкспоненциальный множитель зависит от состава. Результаты Majer с сотрудниками [48] для  $ZrH_x$  ( $1,58 \leq x \leq 1,98$ ), полученные методом ядерного магнитного резонанса (pulsed – field gradient nuclear magnetic resonance, PFG NMR), приведены на рис. 7 и в табл. 2. Согласно представленным данным для указанного интервала составов энергия активации диффузии водорода в гидридах циркония повышается по мере приближения к стехиометрическому составу. Данная тенденция подтверждается результатами работы Korn и др. (рис. 8) [62].

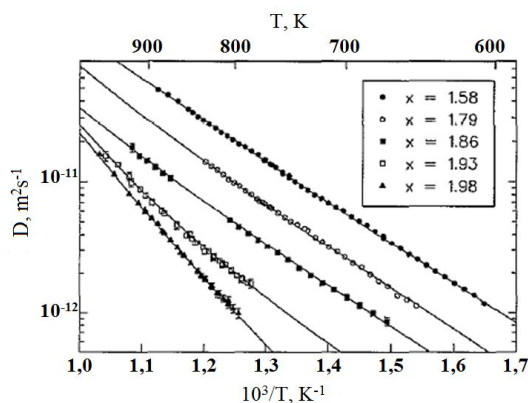


Рис. 7. Диффузия водорода в  $ZrH_x$  (PFG NMR – результаты) [48]

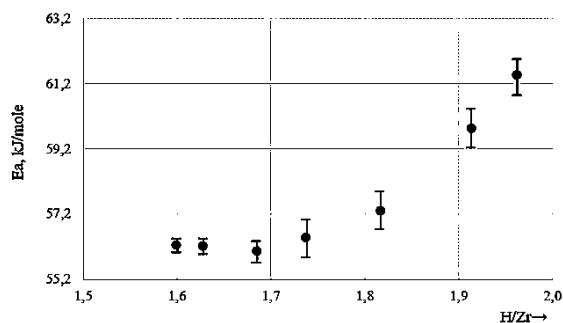


Рис. 8. Концентрационная зависимость энергии активации для диффузии водорода в  $ZrH_x$  [62]

Таблица 2

Характеристики диффузии водорода в  $ZrH_x$ , полученные путем подгонки уравнения Аррениуса  $D_H^{ZrH_x} = D_{0H}^{ZrH_x} \exp\left(\frac{-H_x^{ZrH_x}}{k_B T}\right)$  [48]

$ZrH_x$	Фазовое состояние	$H_x^{ZrH_x}$ , эВ	$D_{0H}^{ZrH_x}$ ( $10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ )
1,58	δ-гидрид	0,61	1,53
1,79	ε-гидрид	0,64	1,06
1,86		0,67	0,80
1,93		0,88	6,54
1,98		1,10	82,0

## 6 ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ ВОДОРОДА В Zr

Для объемных эффектов при растворении водорода в d-металлах характерны следующие закономерности [3], [63], [64], [65], [66]. Прежде всего, это линейная зависимость объемных эффектов от концентрации водорода (рис. 9 и 10). Введение водорода в решетку переходного d-металла приводит к увеличению его объема пропорционально концентрации внедренных атомов, независимо от типа образующейся структуры (твердый раствор, гидриды с разным типом решетки). Добавочный объем, вносимый в решетку переходных d-металлов одним атомом водорода ( $\Delta V_H$ ), не зависит от концентрации.

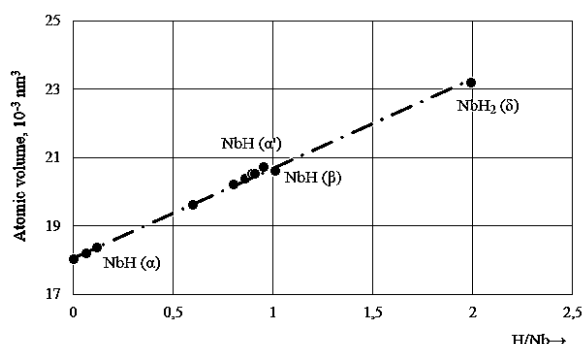


Рис. 9. Изменение объема образца Nb (исходно металлического) с повышением содержания водорода [67]

Известно, что линии  $\alpha$ - $\alpha'$  равновесий для систем Pd-H и Nb-H с очень хорошей точностью описываются уравнением Ван-дер-Ваальса, в которое входит

Эта закономерность наблюдается и для других фаз внедрения на основе d-металлов – карбидов и нитридов.

Вторая важная закономерность – зависимость объемных эффектов от электронной концентрации в металле. Величина добавочного объема изменяется с электронной концентрацией немонотонно (рис. 11), она достигает максимума и значений, близких к  $\Delta V_H \cong 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ , для металлов V группы и минимума и значений, близких к  $\Delta V_H \cong 2 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ , для металлов IV и VII групп. Описанные закономерности можно объяснить на основе модели, описывающей водород в металле как решеточный газ [64].

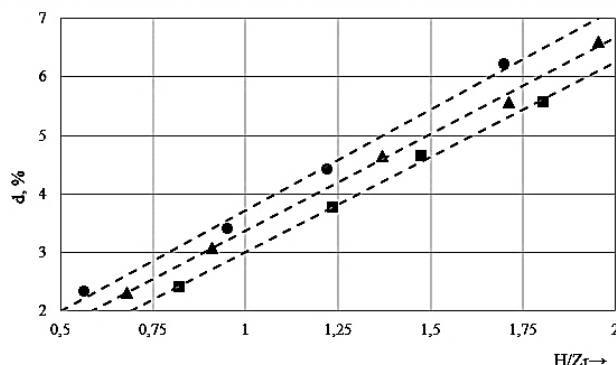


Рис. 10. Зависимость увеличения диаметра оболочек d от содержания водорода в сплавах: ● – Zr-1%Nb; ▲ – Zr-2,5%Nb; ■ – Zr-0,6%Fe - 0,6%Ni [65]

«нулевой» объем  $4NV_0$  (N – число атомов в газе,  $V_0$  – атомный объем в газе). Тогда в случае Pd-H и Nb-H объем, вносимый атомом водорода в решетку металла, равен

$$4V_0 = \frac{4,4}{3\pi r_0^3} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3. \quad (9)$$

Эта величина совпадает с добавочным объемом, который водород вносит в решетку этих металлов (см. рис. 11).

Fukai [10] провел систематизацию сведений об изменении объема различных металлов и пришел к выводу, что, во-первых, изменение объема при растворении водорода в лантанидах меньше, чем при его растворении в d-металлах; во-вторых, в d-металлах изменение объема, обусловленное растворением водорода, больше для атомов водорода в Т-положениях ( $\Delta V_H = (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ ), чем при их локализации в О-пустотах ( $\Delta V_H = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ ).

Исходя из имеющихся экспериментальных данных, добавочный объем, вносимый в решетку Zr одним атомом водорода,  $\Delta V_H = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{атом H}$  [68]. Следовательно, как в случае Pd-H и Nb-H, так и в случае Zr-H, водород в широкой области концентраций представляет собой решеточный газ Вандер-Ваальса, с размером атомов, близким к 0,056 нм, т. е. к размеру свободного атома водорода.

Парциальный молярный объем водорода в Zr  $\Omega_H = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль H}$  [68].

Изменение линейных размеров образцов циркония (циркониевых сплавов), связанное с гидрированием,  $\varepsilon = (3,0 \cdot 10^{-4} \pm 3,3 \cdot 10^{-5})\%$  на 1 ppm wt [64], [69].

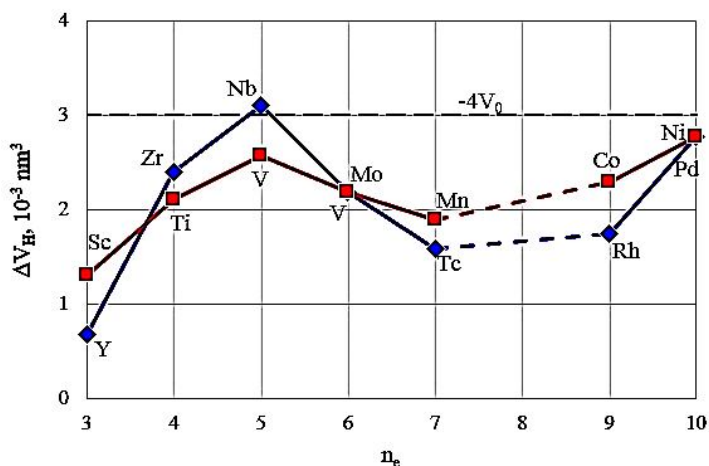


Рис. 11. Зависимость объемного эффекта (в расчете на атом водорода) при образовании гидридов d-металлов от числа электронов на атом металла [3]

## 7 РАЗВИТИЕ ГАЗОВОЙ ПОРИСТОСТИ

При насыщении металлов водородом в одних металлах образуются пузырьки, заполненные водородом под давлением, в других – нет. Исходя из имеющихся сведений, при эндотермическом растворении водорода в металле идет развитие газовой пористости, при экзотермическом растворении во-

дорода в металле газопоры не образуются (в них образуются гидриды) (рис. 12) [70]. В полном соответствии с этим правилом в цирконии, относящемся к металлам с экзотермической абсорбцией водорода, никто и никогда не наблюдал поры под давлением, заполненные газообразным молекулярным водородом.

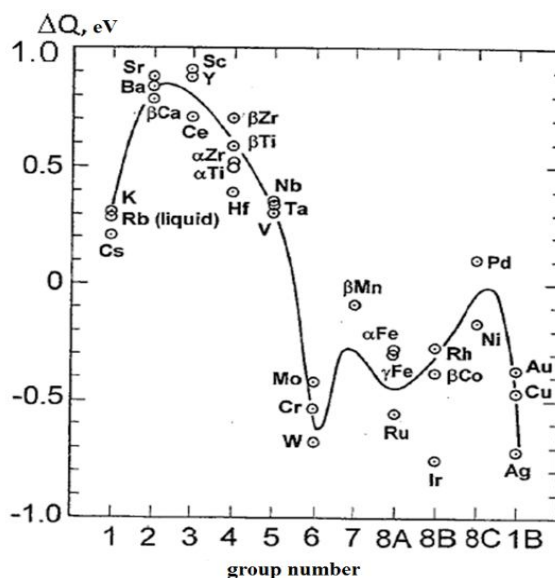


Рис. 12. Выделение тепла при растворении водорода в металле. Развитие пористости при растворении водорода имеет место только в металлах с эндотермическим растворением ( $\Delta Q < 0$ ) [70]



## 8 РАСТВОРЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ В ЦИКЛЕ НАГРЕВ–ОХЛАЖДЕНИЕ

Из результатов экспериментов с нагревом и последующим охлаждением следует, что растворение  $\delta$ -гидридов при нагреве происходит при более высокой температуре, чем их выделение при последующем охлаждении (рис. 13) [71], [72].

Согласно статистической обработке данных, проведенной в работе [72], температурная зависимость концентрации водорода на границе  $\alpha+\delta/\alpha$  при

нагреве ( $C_{TSSD}$ ) и на границе  $\alpha/(\alpha+\text{гидрид})$  при последующем охлаждении ( $C_{TSSP}$ ) может быть представлена в виде:

$$C_{TSSD}(\text{ppm}) = 1,41 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-38104 \pm 701}{RT}\right); \quad (10)$$

$$C_{TSSP}(\text{ppm}) = 3,39 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-27291 \pm 553}{RT}\right), \quad (11)$$

где  $R$  – газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К)) и  $T$  – абсолютная температура, К.

Исходя из этих данных, энтальпия растворения  $\delta$ -гидридов в пересыщенном твердом растворе  $\alpha$ -Zr равна 38,104 кДж/моль [72].

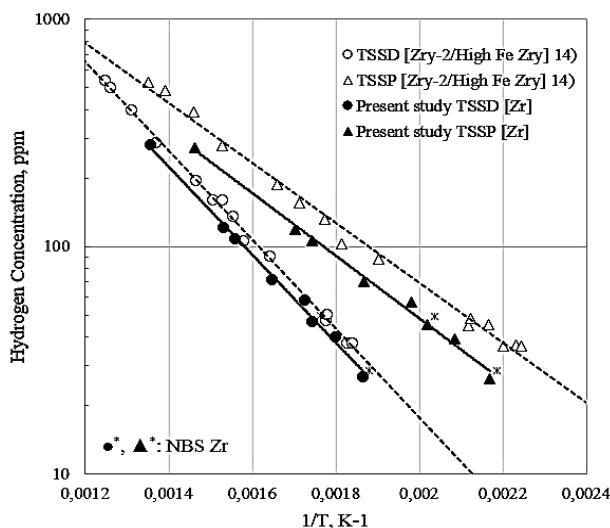


Рис. 13. TSSD и TSSP для нелегированного Zr в координатах  $\lg C_{\alpha/\alpha+\delta} \rightarrow 1/T$ . Температуры растворения  $\delta$ -гидридов в пересыщенном твердом растворе  $\alpha$ -Zr (TSSD) и их выделения из пересыщенного твердого раствора при последующем охлаждении (TSSP) определены методом DSC [72]

Тип гидридов, образующихся при охлаждении, зависит от концентрации водорода и скорости охлаждения: с уменьшением концентрации водорода и повышением скорости охлаждения возрастает вероятность образования  $\gamma$ -гидридов. При скорости охлаждения выше 10 °С/мин преимущественно образуются  $\gamma$ -гидриды, в случае охлаждения со скоростью 2...10 °С/мин образуются как  $\gamma$ -, так и  $\delta$ -гидриды; охлаждение со скоростью меньше 2 °С/мин приводит к образованию  $\delta$ -гидридов [73], [74]. В циркониевых элементах конструкции ТВС при эксплуатации обычно образуются  $\delta$ -гидриды.

## 9 ВОДОРОДНАЯ ЁМКОСТЬ

Основное свойство гидридов – растворение водорода до высокой парциальной плотности, которая часто превышает плотность жидкого водорода. Одним из представителей таких гидридов является вода, в которой плотность накопленного водорода равна 110 кгH<sub>2</sub>/м<sup>3</sup>, в то время как плотность жидкого водорода при 20 К – 70,811 кг/м<sup>3</sup> [75]. К гидридам, в которых парциальная плотность водорода значительно превышает плотность жидкого водорода, относится и Zr (табл. 3) [76].

Основное требование к материалам обратимых накопителей и хранителей водорода – легко обрати-

мый процесс накопления и извлечения водорода при относительно низких температурах (до 150 °С) [77].

Huang с сотрудниками [78] для анализа стабильности гидридов провели сравнение давления диссоциации ряда гидридов при температуре 800 К (табл. 4). Как следует из представленных данных,  $P_{\text{UH}_2}$ ,  $P_{\text{CsH}}$  и  $P_{\text{RbH}}$  значительно больше соответствующего значения для ZrH<sub>1,6</sub>. Напротив, гидриды редкоземельных металлов имеют значительно меньшее значение давления диссоциации, чем ZrH<sub>1,6</sub>.

По склонности к образованию и стабильности гидриды располагаются в следующей последовательности: YH<sub>2</sub> > LaH<sub>2</sub> > NdH<sub>2</sub> > SmH<sub>2</sub> > BaH<sub>2</sub> > PrH<sub>2</sub> > CeH<sub>2</sub> > SrH<sub>2</sub> > ZrH<sub>2</sub>.

U, Cs и Rb не образуют стабильные гидриды, в то время как редкоземельные металлы по склонности к образованию гидридов и их термической стабильности превосходят цирконий.

Для аккумуляции водорода одним из самых перспективных материалов является цирконий. Использование циркония в качестве функционального материала для хранения и накопления водорода сдерживает невыполнение второго требования – при указанных температурах десорбция водорода из циркония исключена даже при сверхнизких давлениях. При давлении 1 атм относительно интенсивная эмиссия водорода из ZrH<sub>2</sub> имеет место при чрез-

вычайно высокой температуре ( $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [67]. В то же время наноструктурированные системы ZrTi<sub>2</sub>-H и некоторые аморфные сплавы на основе Zr рас-

сматриваются как перспективные материалы для накопления и хранения водорода [79].

Таблица 3

Содержание водорода в разных гидридах.  $N_{\text{H}}$  – число атомов водорода в единице объема;  $\rho$  – плотность гидрида; мас.% – процентное содержание водорода по массе;  $\rho_{\text{H}}$  – плотность водорода в гидриде [76]

Материал	$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	$N_{\text{H}}$ , 10 <sup>28</sup> м <sup>-3</sup>	мас. %	$\rho_{\text{H}}$ , кг·м <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> O	1000	6,7	11,0	111
Жидкий H <sub>2</sub>	71	4,2	100	71
TiH <sub>2</sub>	3800	9,2	4,0	153
ZrH <sub>2</sub>	5610	7,3	2,1	122
YH <sub>2</sub>	3958	5,7	2,2	95
LaH <sub>2</sub>	5120	4,4	1,4	73
LaH <sub>3</sub>	5350	6,5	2,1	108
NbH <sub>2</sub>	8400	10,9	2,2	181
VH <sub>2</sub>	6100	14,4	4,0	240
PdH	12000	6,8	0,9	113

Таблица 4

Давление диссоциации металлических гидридов при 800 К [78]

Гидриды	Давление диссоциации, Па
RbH	$5,85 \cdot 10^6$
CsH	$2,74 \cdot 10^6$
UH <sub>3</sub>	$1,26 \cdot 10^6$
ZrH <sub>1,6</sub>	$1,17 \cdot 10^2$
SrH <sub>2</sub>	2,7
CeH <sub>2</sub>	1,55
PrH <sub>2</sub>	$8,66 \cdot 10^{-1}$
SmH <sub>2</sub>	$6,33 \cdot 10^{-1}$
BaH <sub>2</sub>	$4,76 \cdot 10^{-1}$
NdH <sub>2</sub>	$3,29 \cdot 10^{-1}$
LaH <sub>2</sub>	$1,49 \cdot 10^{-1}$
YH <sub>2</sub>	$9,58 \cdot 10^{-2}$

## 10 СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Одним из важных свойств, ожидаемых для металлического водорода, является сверхпроводимость [10]. Ashcroft ещё в 1968 г. [80] предположил, что металлический водород будет испытывать превращение в сверхпроводящее состояние при температуре  $\sim 50\text{ K}$ .

Установлено, что в присутствии водорода температура перехода циркония в сверхпроводящее состояние повышается [9], [81]. В работе [81] в циркониевые фольги (температура сверхпроводящего перехода  $T_c = 0,7\text{ K}$ ) при температуре жидкого гелия был имплантирован водород, дейтерий или гелий. Во всех трех случаях отмечалось увеличение  $T_c$ . Имплантация инертных атомов He приводит только к образованию дефектов, которые, как известно, повышают  $T_c$  циркония. При имплантации атомов H и D возникает дополнительное влияние на сверхпроводимость, обусловленное изменением элек-

тронной структуры и усилением электрон-фононного взаимодействия. После имплантации гелия (за счет образования решеточных дефектов)  $T_c$  повышается до  $1,49\text{ K}$ ; при имплантации изотопов водорода увеличение  $T_c$  значительно больше. Максимальное значение  $T_c$  равно  $3,14\text{ K}$  для Zr-H и  $4,65\text{ K}$  для Zr-D. Для обоих изотопов концентрация, при которой  $T_c$  достигает насыщения,  $\text{H(D)}/\text{Zr} \approx 0,13$  [81].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По отношению к водороду цирконий имеет собственный жизненный код, отвечающий его положению в периодической системе элементов. Поведение водорода в Zr строго предопределено: он занимает в Zr определенные позиции (тетраэдрические пустоты); изменяет электронное строение и кристаллическую структуру циркония по определенным законам; вносит дополнительный объем; имеет самую высокую из легирующих элементов скорость диф-

фузии, при этом скорость диффузии водорода в  $\alpha$ -Zr значительно меньше, чем таковая в ОЦК-металлах; по достижении критической концентрации водорода образуются гидриды; цирконий аккумулирует водород легко, а расстается с ним неохотно.

В данной статье мы не рассмотрели следствия, к которым приводит присутствие водорода в цирконии, и проблемы, которые возникают из-за накопления водорода в циркониевых элементах конструкции активной зоны водоохлаждаемых реакторов при их эксплуатации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов и Ю.И. Юдин. *Методы исследования систем металл-водород: Учебное пособие*. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.
- [2] A. Remhof, R. Gremaud, F. Buchter, Z. Lodziana, J.P. Embs, T.A.J. Ramirez-Cuesta, A. Borgschulte, and A. Züttel. Hydrogen dynamics in lightweight tetrahydroborates // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2010, v. 224, №1-2, p. 263-278.
- [3] В.А. Соменков и С.Ш. Шильштейн. Изменение объема в переходных металлах и интерметаллидах // *Физика металлов и металловедение*. 1998, т. 86, в. 3, с. 114-122.
- [4] К.Н. Семененко и С.Н. Клямкин. Химические аспекты проблемы «металлического» водорода // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2000, т. 41, №2, с. 142-143.
- [5] Е.И. Копылова, В.Д. Добровольский, И.А. Морозов и Л.И. Копылова. О переносе заряда в гидридах металлов IV группы таблицы Менделеева // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2000, т. 22, №2, с. 11-14.
- [6] С.Е. Кулькова, О.Н. Мурыжникова и И.И. Наумов. Электронная структура и устойчивость решетки в дигидридах титана, циркония и гафния // *Физика твердого тела*. 1999, т. 41, №11, с. 1922-1930.
- [7] Х.Д. Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Выпуск II. М.: «Мир», 1971.
- [8] В.И. Савин, Р.А. Андриевский, В.В. Горбачев и А.Д. Цыганов. Аннигиляция позитронов в некоторых гидридах переходных металлов // *Физика твердого тела*. 1972, т. 14, №11, с. 3320-3323.
- [9] N. Singh, D.K. Avasthi, and A. Tripathi. Electron structure and activation energy of hydrogen in  $\alpha$ -Zr using nonlinear response theory // *Bulletin of Materials Science*. 1997, v. 20, №3, p. 349-358.
- [10] Y. Fukai. *The metal-hydrogen system. Basic bulk properties. Series: Springer Series in Materials Science*. Vols. 21, 2nd rev. and updated ed. 2005, XII, p. 497.
- [11] V.A. Somenkov and S.S. Shil'stein. Phase transitions of hydrogen in metals // *Progress in Materials Science*. 1980, v. 24, p. 267-335.
- [12] А. Келли и Г. Гровс. *Кристаллография и дефекты в кристаллах*. М.: «Мир», 1974.
- [13] В.А. Яртысь, В.В. Бурнашева и К.Н. Семененко. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений // *Академия наук СССР. Успехи химии*. 1983, т. LII, в. 4, с. 529-561.
- [14] 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, v. 392, №3, p. 453-463.
- [15] P. Rodriguez and V.S. Arunachalam. Influence of interstitials on the mechanical properties of group IV b metals // *Symposium on Non-ferrous Metals Technology*. Volume III – Nickel, Lead, Zinc, Rare earth and Nuclear Metals. NML, Jamshedpur, Jamshedpur, 1969.
- [16] R. Khoda-Bakhsh and D.K. Ross, Determination of the hydrogen site occupation in the  $\alpha$  phase of zirconium hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1982, v. 12, №1, p. 15-24.
- [17] M.S. Blanter, I.S. Golovin, E.B. Granovskiy, and H.-R. Sinning. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, v. 345, №1-2, p. 1-9.
- [18] R.B. McLellan and C.G. Harkins. Hydrogen interactions with metals // *Materials Science and Engineering*. 1975, v. 18, №1, p. 5-35.
- [19] R.D. Shannon и С.Т. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica B*. 1969, v. B25, №5, p. 925-945.
- [20] G.G. Libowitz and T.R.P. Gibb Jr. The ionic character of transition metal hydrides // *Journal of Physical Chemistry (U. S.)*. 1956, v. 60, №4, p. 510-511.
- [21] В.И. Михеева и М.Е. Кост. Гидриды редкоземельных металлов // *Успехи химии*. 1960, т. XXIX, вып. 1, с. 55-75.
- [22] D.G. Westlake. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations // *Journal of the Less-Common Metals*. 1983, v. 90, №2, p. 251-273.
- [23] D.G. Westlake. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4</sub>Al and LaNi<sub>4</sub>Mn // *Journal of the Less-Common Metals*. 1983, v. 91, №2, p. 275-292.
- [24] A.C. Switendick, Band structure calculations for metal hydrogen systems // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. January 1979, v. 117, №117, p. 89-112.
- [25] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew. Solubility and decomposition pressures of hydrogen in alpha-zirconium // *Transactions AIME. Journal of Metals*. January 1955, v. 7, №1, p. 136-144.
- [26] Ю.М. Дергачев. Модель абсорбции водорода

- металлами // *Неорганические материалы*. 2009, т. 45, №8, с. 930-933.
- [27] Р.Н. Плетнев, А.Я. Купряжкин, А.В. Дмитриев и Е.В. Заболоцкая. Фазовый переход в  $ZrH_{2.3}$  // *Неорганические материалы*. 2002, т. 38, №7, с. 807-809.
- [28] J. Huot. Hydrogen in metals // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. NATO Science Series*. 2002, v. 61, p. 109-143.
- [29] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, and S. Kobayashi. Characteristics of zirconium hydride and deuteride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, v. 330-332, p. 99-104.
- [30] M. Uno, K. Yamada, T. Maruyama, H. Muta, and S. Yamanaka. Thermophysical properties of zirconium hydride and deuteride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, v. 366, №1-2, p. 101-106.
- [31] W. Veal, D.J. Lam, and D.G. Westlake. X-ray photoemission spectroscopy study of zirconium hydride // *Physical Review B*. 1979, v. 19, №6, p. 2856-2863.
- [32] M.I. Darby, M.N. Read, and K.N.R. Taylor. Band structures of zirconium hydrides // *Physica Status Solidi (b)*. 1980, v. 102, №1, p. 413-421.
- [33] W. Wolf and P. Herzog. First-principles investigations of transition metal dihydrides,  $TH_2$ :  $T = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb$ ; energetics and chemical bonding // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, v. 12, №21, p. 4535-4551.
- [34] R.G. Mortimer. *Physical chemistry*. 3ed ed. Amsterdam; London: Elsevier / Academic Press, 2008, XVII, p. 1395.
- [35] K.K. Irikura. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2007, v. 36, №2, p. 389-397.
- [36] A. Radulescu, I. Padureanu, A. Beldiman, S.N. Rapeanu, Z.A. Kozlov, and V.A. Semenov. Observation of low-frequency excitations of hydrogen in zirconium // *Physica B: Condensed Matter*. 2000, v. 276-278, p. 841-842.
- [37] K. Konashi, T. Ikeshoji, Y. Kawazoe, and H. Matsui. A molecular dynamics study of thermal conductivity of zirconium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003, v. 356-357, p. 279-282.
- [38] A.I. Kolesnikov, I.O. Bashkin, A.V. Belushkin, E.G. Ponyatovsky, and M. Prager. Inelastic neutron scattering study of ordered -  $ZrH$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994, v. 6, №43, p. 8989-9000.
- [39] A. Andresen, A.W. McReynolds, M. Nelkin, M. Rosenbluth, and W. Whittemore. Neutron investigation of optical vibration levels in Zirconium hydride // *Physical Review*. 1957, v. 108, №4, p. 1091-1092.
- [40] W.L. Whittemore and A.W. McReynolds. Effect of chemical binding on neutron cross section of hydrogen // *Physical Review*. 1959, v. 113, №3, p. 806-808.
- [41] C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, Q.D. McMasters, and B.N. Harmon. Temperature dependence of the normal vibrational modes of hcp Zr // *Physical Review B*. 1978, v. 18, №6, p. 2632-2642.
- [42] В.В. Сумин. Изучение локальных мод межзельных атомов в переходных металлах методом нейтронной спектроскопии // *Физика твердого тела*. 1997, т. 39, №1, с. 23-27.
- [43] J.G. Couch, O.K. Harling, and L.C. Clune. Structure in the neutron scattering spectra of zirconium hydride // *Physica Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 1971, v. 4, №8, p. 2675-2681.
- [44] Р.А. Андриевский и Я.С. Уманский. *Фазы внедрения*. М.: «Наука», 1977.
- [45] А.В. Гапонцев и В.В. Кондратьев. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // *Успехи физических наук*. 2003, т. 173, №10, с. 1107-1129.
- [46] А.М. Полянский, В.А. Полянский и Д.Б. Попов-Дюмин. Характер диффузии водорода в некоторых металлах // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005, № 5(25), с. 50-51.
- [47] J.F. Hon. Nuclear magnetic resonance study of the diffusion of hydrogen in zirconium hydrides // *The Journal of Chemical Physics*. 1962, v. 36, №3, p. 759-763.
- [48] G. Majer, W. Renz, and R.G. Barnes. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994, v. 6, №15, p. 2935-2942.
- [49] S. Fujit. Kinetic theory of the hydrogen diffusion in metals // *Physica Status Solidi (b)*. 1987, v. 143, №2, p. 443-451.
- [50] G.M. Hood. Point defect diffusion in Zr // *Journal of Nuclear Materials*. 1988, v. 159, comple, p. 149-175.
- [51] G.M. Hood, H. Zou, R.J. Schultz, J.A. Roy, and J.A. Jackman. Hf diffusion in pure and ultrapure - Zr // *Journal of Nuclear Materials*. 1992, v. 189, №2, p. 226-230.
- [52] E.A. Gulbransen and K.F. Gulbransen. Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium // *Journals of the Electrochemical Society*. 1954, v. 101, №11, p. 560-566.
- [53] J.J. Kearns. Dissolution kinetics of hydride platelets in zircaloy-4 // *Journal of Nuclear Materials*. 1968, v. 27, №1, p. 64-72.
- [54] C. Domain. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitial elements in steels and Zr alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2006, v. 351, №1-3, p. 1-19.
- [55] C.-S. Zhang, B. Li, and P.R. Norton. The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr surface by static secondary ion mass spectroscopy, work

- function, Auger electron spectroscopy and nuclear reactor analysis // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, v. 231, №1-2, p. 354-363.
- [56] Э.И. Гранкин. Зависимость внутреннего трения электролитического хрома от режимов электрокристаллизации // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2007, №7(15), p. 12-15.
- [57] R. Cantelli, F. Mazzolai, and M. Nuovo. Internal friction due to long - interval diffusion hydrogen in niobium // *Physica Status Solidi (b)*. 1969, v. 34, №2, p. 597-600.
- [58] R. Sherman and H.K. Birnbaum. Diffusion permeation and diffusion in niobium // *Metallurgical Transactions A*. 1983, v. 14A, №1, p. 203-210.
- [59] V.L. Gelezunas, P.K. Conn, and R.H. Price. The Diffusion Coefficients for Hydrogen in - Zirconium // *Journal of the Electrochemistry Society*. 1963, v. 110, №7, p. 799-805.
- [60] Р.А. Андриевский. *Материаловедение гидридов*. М.: «Металлургия», 1986.
- [61] Р.А. Андриевский, Е.Б. Бойко и А.М. Солодinin. Автордиографическое изучение самодиффузии водорода в гидриде циркония // *Физика металлов и металловедение*. 1979, т. 48, №2, с. 348-351.
- [62] C. Korn and S.D. Goren. NMR study of hydrogen diffusion in zirconium hydride // *Physical Review B*. 1986, v. 33, №1, p. 68-78.
- [63] H. Piesl. Lattice strains due to hydrogen in metals // *Topics in Applied Physics*. 1978, v. 28, p. 53-74.
- [64] J.C. Ovejero, A.D. Banchik, and P. Vizcaíno. Axial/tangential expansion coefficients of zircaloy-4 channels due to the hydrogen pick up // *Advanced in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. 2008, v. 10, №1, p. 1-8.
- [65] А.Т. Агеенков и В.Ф. Савельев. Разрушительное действие водорода на оболочку при регенерации твэлов ВВЭР // *Атомная энергия*. 1974, т. 37, №1, с. 58-59.
- [66] R. Griessen and R. Feenstra. Volume changes during hydrogen absorption in metals // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1985, v. 15, №4, p. 1013-1019.
- [67] 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.
- [68] S.R. MacEwen, C.E. Coleman, C.E. Ells, and J. Faber jr. Dilation of h.c.p. zirconium by interstitial deuterium // *Acta Metallurgica*. 1985, v. 33, №5, p. 753-757.
- [69] E. Kohn. Axial strains in fuel cladding associated with creep and fast neutron irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. 1981, v. 98, №3, p. 247-258.
- [70] H. Wipf. Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys // *Physica Scripta*. 2001, v. 94, p. 43-51.
- [71] M.P. Puls. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components // *Engineering materials*. 2012, p. 1-5.
- [72] K. Une and S. Ishimoto, Terminal solid solubility of hydrogen in unalloyed zirconium by differential scanning calorimetry // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2004, v. 41, №9, p. 949-952.
- [73] J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, and N. Ridley. The precipitation of zirconium hydrides in zirconium and zircaloy // *Journal of Nuclear Materials*. 1972, v. 42, №2, p. 142-160.
- [74] C.J.C. Carpenter. The dilatation misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1973, v. 48, №3, p. 264-266.
- [75] A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier // *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim*, 2008.
- [76] R. Griessen. *The lecture "Science and Technology of Hydrogen in Metals". I Chapter: Short history of hydrogen*. Vrije Universiteit, Amsterdam, 2008.
- [77] В.Г. Баранов, М.А. Бурлакова, И.И. Чернов, Б.А. Калинин и А.В. Светлов. Обратимое хранение водорода сплавами Mg-Ni-Mm // *Физика и химия обработки материалов*. 2011, №6, с. 71-75.
- [78] J. Huang, B. Tsuchiya, K. Konashi, and M. Yamawaki. Thermodynamic analysis of chemical states of fission products in uranium - zirconium hydride fuel // *Journal of Nuclear Materials*. 2001, v. 294, №1-2, p. 154-159.
- [79] А.В. Солонинин, А.В. Скрипов, О.А. Бабанова, Е.Ю. Медведев, Б.А. Алексахин, М.А. Уймин В.С. Гавико. Влияние механического измельчения на подвижность водорода в стабилизированной водородом системе ZrTi<sub>2</sub>-H: данные ЯМР // *Физика металлов и металловедение*. 2010, т. 110, №3, с. 255-263.
- [80] N.W. Ashcroft. Metallic Hydrogen: A high-temperature superconductor // *Physical Review Letters*. 1968, v. 21, №26, p. 1748-1749.
- [81] B. Stritzker and J.D. Meyer. Enhanced superconductivity in zirconium after H(D) implantation // *Zeitschrift für Physik: B. Condensed Matter*. 1980, v. 38, №1, p. 77-81.

Статья поступила в редакцию 24.07.2013 г.

**ВОДЕНЬ У ЦИРКОНІЇ**  
**Частина 2. СТАН ТА ДИНАМІКА ВОДНЮ В ЦИРКОНІЇ**

*Т.П. Черняєва, А.В. Остапов*

Дана робота є продовженням опублікованого раніше огляду «Водень у цирконії. Частина 1». У частині 2 представлено відомості про стан та динаміку водню, розчиненого в цирконії, про ймовірність утворення пор, заповнених газоподібним воднем під тиском, і деякі відомості про зміну структури і надпровідності цирконію при гідруванні.

**HYDROGEN IN ZIRCONIUM**  
**Part 2. STATE AND DYNAMICS OF HYDROGEN IN ZIRCONIUM**

*T.P. Chernyaeva, A.V. Ostapov*

This review is a continuation of a previously published review “Hydrogen in zirconium. Part 1”. Part 2 includes information on the state and dynamics of hydrogen dissolved in zirconium, on the probability of pore formation filled with hydrogen gas under pressure, and some information on the changes in the structure and superconductivity of zirconium during hydrogenation.