

*РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ:*  
**МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

УДК 621.039.548

**ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДА В ЦИРКОНИИ**

*Т.П. Черняева, А.И. Стукалов, В.М. Грицина  
(НТК «ЯТЦ» ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина)*

*Систематизированы сведения о характеристиках циркония и кислорода, определяющих интенсивность их химического взаимодействия. Представлены термодинамические характеристики реагентов (циркония и кислорода) и их сплавов. Рассмотрено положение атомов кислорода в решетке  $\alpha$  и  $\beta$  - циркония. Описаны процессы диффузии, тепло- и электропереноса атомов кислорода в цирконии*

**ВВЕДЕНИЕ**

Химические и металлофизические аспекты поведения кислорода в цирконии привлекают всё более пристальное внимание исследователей, производителей и пользователей циркониевой продукции. Возникла настоятельная необходимость собрать воедино всё, что относится к «кислородным» эффектам в цирконии [1].

Все эффекты легче понять, если свести их описание к единому представлению, в основе которого лежат особенности химического взаимодействия кислорода и циркония; влияние кислорода на термодинамические характеристики циркония и его сплавов и энергетические характеристики их дефектной структуры. Поэтому при изложении материала мы исходим из основных принципов химического взаимодействия и основополагающих термодинамических предпосылок.

Характеристики циркония и кислорода, определяющие интенсивность взаимодействия этих элементов (размеры атомных радиусов, электроотрицательность, валентность и потенциал ионизации элементов), а также общая характеристика структурного состояния сплавов системы Zr-O представлены в табл. 1.

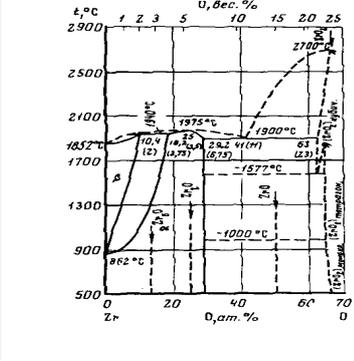
**Стехиометрия кислорода.** У кислорода валентная оболочка содержит шесть электронов. Он может достраивать свою оболочку до октета одним из следующих простых способов [2]:

- I. принимать электроны с образованием  $O^{2-}$ ;
- II. принимать один электрон и образовывать одну ковалентную связь;
- III. образовывать две ковалентных связи.

**Стехиометрия циркония.** У циркония валентные оболочки содержат четыре электрона. Он легко отдает их кислороду. Таким образом, цирконий легко взаимодействует с кислородом (по первому из способов возможного взаимодействия кислорода с элементами). Основное химическое свойство циркония - высокое сродство к кислороду.

Цирконий имеет две полиморфных модификации:  $\beta_{Zr}$  (высокотемпературная модификация с ОЦК - решеткой) и  $\alpha_{Zr}$  (низкотемпературная модификация с ГПУ - решеткой). В ОЦК - структуре имеется восемь равноудаленных ближайших соседей (на расстоянии  $a/\sqrt{2} = 0,2553$  нм), при этом шесть следующих соседей находятся на расстоянии только на 15% превышающем ближайшее. В  $\alpha_{Zr}$  шесть атомов находятся на расстоянии 0,3166 нм и шесть атомов на расстоянии 0,3223 нм. Среднее расстояние между атомами в  $\alpha_{Zr}$  равно 0,319 нм [3]. В  $\alpha_{Zr}$ , в котором размер октаэдрических позиций больше и внедренные в них атомы кислорода не создают значительных искажений, растворимость кислорода выше, чем растворимость кислорода в  $\beta_{Zr}$ .

Таблица 1.

Общая характеристика элементов (Zr и O )(а) и сплавов системы Zr–O (б)		
а) Характеристика	Цирконий	Кислород
Порядковый номер	40 [4]	8 [4]
Электронная конфигурация оболочек	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> [4]	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> [4]
Атомная масса	91,22 [4]	15,9994 [4]
Атомный радиус	0,158...0,16 нм [5]	0,066 нм [5,6]
Ионный радиус	Zr <sup>4+</sup> ; r <sub>и</sub> = 0,082 нм [4,7]	O <sup>2-</sup> ; r <sub>и</sub> = 0,136 нм [4,7,8]
Ковалентный радиус	0,158 нм [8]	0,073 нм [8]z
Первый потенциал ионизации	6,837 эВ [8]	13,618 эВ [7]
Электроотрицательность	1,4...1,6 [7]	3,5 [6]
Сродство к электрону	0,45 эВ [8]	1,467 эВ [8]
Класс	Переходной металл	Газ
Энергия кристаллической решетки	584 кДж/моль [9]	
Энергия разрыва химической связи	Равна энергии сублимации (610 кДж/моль) [10]	Энергия диссоциации молекулы (493,566±0,2) кДж/моль [11]
Полная энтальпия металлических связей	4761 кДж/моль [10]	
б) СИСТЕМА Zr-O		
Тип взаимодействия	Ограниченные твердые растворы, соединения	
Основные фазы в системе Zr-O	Жидкость – L; $\gamma_{ZrO_2}$ (высокотемпературное состояние ZrO <sub>2</sub> , кубическая модификация); $\beta_{ZrO_2}$ (тетрагональная модификация); $\alpha_{ZrO_2}$ (низкотемпературное состояние ZrO <sub>2</sub> , моноклинная модификация); $\beta_{Zr}$ и $\alpha_{Zr}$ .	
Характеристика твердых растворов	Предельная растворимость в $\beta_{Zr}$ (при 1940°C) = 10,4 ат.%. Предельная растворимость кислорода в $\alpha_{Zr}$ (при 1900°C) = 29±0,5 ат.%. Растворимость кислорода в $\alpha_{Zr}$ при комнатной температуре = 28±1 ат.%. Энтальпия смешения кислорода в неупорядоченных твердых растворах $\alpha$ -циркония равна -1194 кДж/моль O <sub>2</sub> [12]	
Соединение, образующееся при кристаллизации	ZrO <sub>2</sub>	
Субоксиды	Zr <sub>2</sub> O, ZrO, Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и др. [13, 14]	
Упорядочение атомов кислорода в решетке $\alpha_{Zr}$ [28]	Zr <sub>6</sub> O Zr <sub>3</sub> O	

## ТЕРМОДИНАМИКА

Основная тенденция изменения энтальпии смешения кислорода в цирконии  $\Delta H[O_2]_\alpha$  с концентрацией кислорода представлена на рис.1 (при построении кривой использованы данные микрокалориметрии при 1323 К) [12].

В сильно разбавленных твердых растворах  $\alpha$  - циркония ( $O/Zr$  до 0,2) значение  $\Delta H[O_2]_\alpha$  не зависит от концентрации кислорода и равно -1194 кДж/моль  $O_2$ . Абсолютное значение  $\Delta H[O_2]_\alpha$  резко уменьшается при  $O/Zr$  более 0,2, это последовательно с наблюдаемым при низких температурах упорядочением атомов кислорода в решетке  $\alpha$  - циркония. Изменение энтальпии смешения в области превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  представлено на рис.2. В диапазоне двухфазной области кривая -  $\Delta H[O_2]_\alpha \rightarrow O/Zr$  имеет пик, обусловленный наличием межфазных границ раздела.

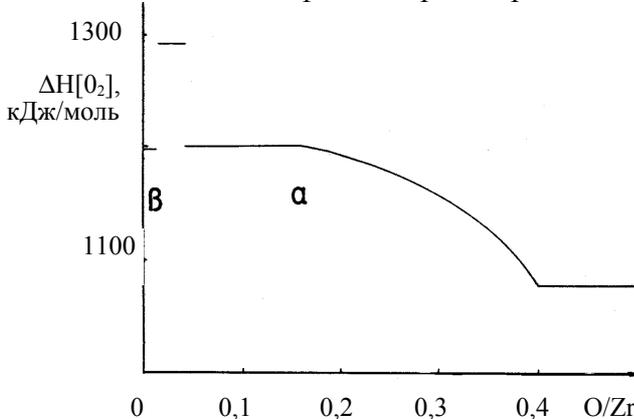


Рис.1. Зависимость  $\Delta H[O_2]_{\alpha\beta}$  от концентрации кислорода [12]

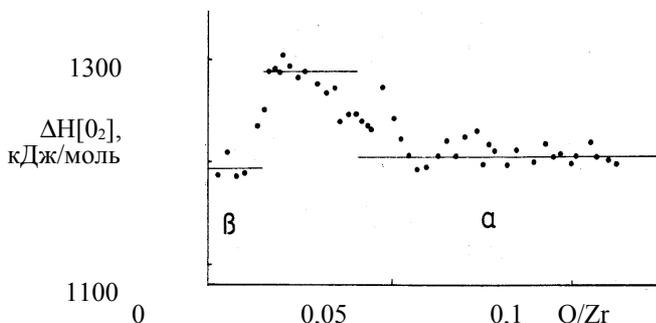


Рис.2. Зависимость  $\Delta H[O_2]_{\alpha\beta}$  от концентрации кислорода в области  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения [12]

Для разбавленных твердых растворов энтальпия их образования не зависит от температуры и ее значение можно оценить из уравнения [15]:

$\Delta H[O_{f_0}]_{\alpha, 298,15 K} = -(585,3416 \pm 10,46 [\text{кДж}]) f_0$ ,  
где  $f_0$  - атомная доля кислорода ( $f_0 = O/Zr$ ).

Изменение энтальпии, приходящейся на один грам.-атом циркония, с изменением атомной доли циркония в сплавах Zr-O представлено на рис.3 [15].

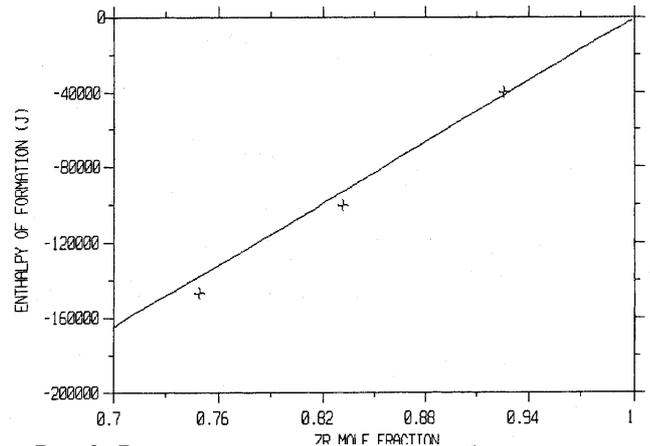


Рис.3. Рассчитанная энтальпия образования твердого раствора кислорода в цирконии в сравнении с экспериментальными данными [15]

Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса кристаллического циркония, обусловленного легированием кислородом, представлена на рис.4 [16].

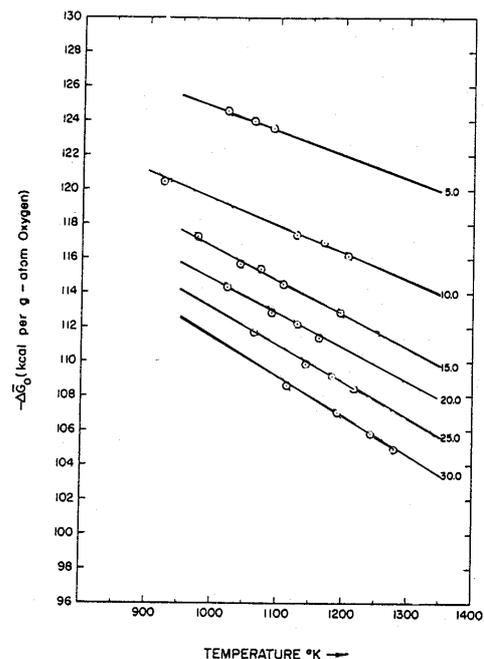


Рис.4. Парциальная молярная свободная энергия кислорода в сплавах Zr-O (на рис. приведены значения концентрации кислорода в ат.%) [16]

Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса, обусловленного растворением кислорода в жидком цирконии, описывается уравнением [17]:

$$\Delta G[\text{O}]_{\text{L}} = 4,1868 \times (-111 + 0,021T) \text{ кДж/моль O}$$

Температурная зависимость свободной энергии Гиббса образования оксида циркония ( $1/2\text{ZrO}_2$ ) описывается уравнением [18,19]:

$$\Delta_f G_{1/2\text{ZrO}_2} = 4,1868 \times (-130 + 0,022T) \text{ кДж/моль}$$

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr-O

Особое практическое значение имеет высокая растворимость кислорода в цирконии. В  $\beta$ -цирконии растворимость кислорода составляет 10,4 ат.% (2% масс.) (рис.5) [20]. В  $\alpha$ -цирконии растворимость кислорода еще выше; встречаются значения термической растворимости кислорода в цирконии от 28,5 до 40 ат.%, наиболее достоверным является, очевидно, неоднократно подтвержденное значение  $= 29 \pm 0,5$  ат.% (6,75 $\pm$ 0,1% масс.) при  $T = 1900 \dots 2065^\circ\text{C}$ . Предельная растворимость кислорода ( $[\text{O}]_{\alpha}$ ) слабо зависит от температуры – на границе фаз  $\alpha/(\alpha + \text{ZrO}_2)$   $\text{Inc}_{\text{O},\text{sat}}[\text{мас.}\%] = 1,902$  (вне зависимости от температуры предельная растворимость кислорода в  $\alpha$ -цирконии около 6,7% по массе) [18,19].

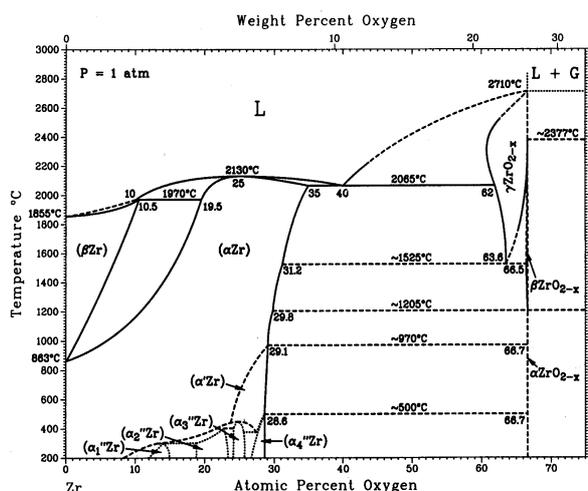


Рис.5. Диаграмма состояния сплавов системы Zr-O [20]

Высокая растворимость кислорода в цирконии делает сплавы системы Zr-O очень

перспективными с точки зрения практического использования легирования кислородом как метода управления структурой и свойствами циркония и его сплавов. Из элементов внедрения в цирконии только кислород рассматривается не только как вредная примесь, но и как легирующий элемент.

В системе Zr-O существует единственно устойчивый окисел  $\text{ZrO}_2$ , имеющий несколько модификаций [21]. Низкотемпературная моноклинная модификация  $\alpha\text{-ZrO}_2$  устойчива до  $1205^\circ\text{C}$ , при этой температуре происходит ее превращение в тетрагональную. Область существования  $\beta\text{-ZrO}_2$  от  $1205$  до  $\sim 2347 \dots 2377^\circ\text{C}$ .  $\gamma\text{-ZrO}_{2-x}$  кубической модификации образуется, начиная от температуры эвтектоидного превращения ( $\sim 1402 \dots 1525^\circ\text{C}$ ) [15,22, 23]. Кубический  $\gamma\text{-ZrO}_{2-x}$  устойчив вплоть до температуры плавления  $\sim 2710^\circ\text{C}$ . Полиморфизм имеет большое практическое значение, так как ограничивает применение чистого оксида в качестве тугоплавкого материала областью существования низкотемпературной модификации. Циклическое изменение температуры в области  $\alpha\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-ZrO}_2$  приводит к растрескиванию и разрушению материала [24]. В кубической модификации восемь атомов кислорода расположены на расстоянии 0,220 нм от атомов циркония. В тетрагональной модификации имеется два набора расстояний - 0,2065 и 0,2455 нм, что соответствует сжатым и вытянутым тетраэдрам. В структуре моноклинного  $\text{ZrO}_2$  цирконий имеет КЧ7 и существует два сорта ионов кислорода: с КЧ3 и 4. Ионы первого сорта  $\text{O}_I$  (КЧ3) практически находятся в одной плоскости с тремя соседними ионами циркония (расстояние между атомами Zr-O равно 0,207 нм), углы между связями равны  $104, 109$  и  $143^\circ$ . Ионы второго сорта  $\text{O}_{II}$  (КЧ4) имеют окружение в виде тетраэдра со средним расстоянием 0,221 нм. Все углы между связями, за исключением одного ( $134^\circ$ ), лежат в интервале  $100 \dots 108^\circ$ . Координационное окружение иона циркония с КЧ7 показано в идеализированном виде на рис.6. Следующий ближайший ион кислорода на-

ходится на расстоянии 0,358 нм и не входит в координационную сферу циркония.

Низшие окислы:  $ZrO$  и  $Zr_2O_3$  образуются на ранних стадиях восстановления карбида [21], а  $Zr_2O$ ,  $ZrO$  и  $Zr_2O_3$  на ранних стадиях роста окисной пленки [13]. Монооксид  $ZrO$  имеет кубическую решетку типа  $NaCl$ , параметр решетки  $a = 0,4584...0,464$  нм. Эти соединения образуются в особых условиях, не определяют общих закономерностей поведения сплавов системы и представляют интерес как примеры многочисленных метастабильных состояний, вероятность образования, химический состав и кристаллическая структура которых определяются условиями образования (причиной, по которой образование соединения происходит не в равновесных, а в метастабильных условиях). Круг таких соединений очень широкий и трудно предсказуемый.

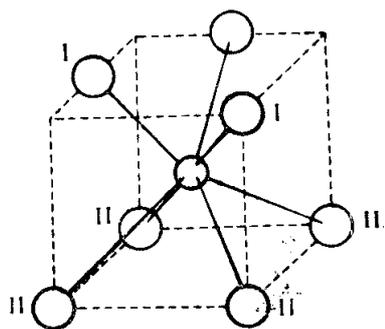


Рис.6. Координационный полиэдр  $Zr^{4+}$  в моноклинном  $ZrO_2$  (в идеализированном виде) [24]

Вопрос о степени индивидуальности  $Zr_6O$  и  $Zr_3O$  является спорным. В одних случаях их считают субоксидами и вносят коррективы в диаграмму состояния  $Zr-O$  [25,26]. В других – рассматривают их как твердый раствор, упорядоченный по атомам кислорода [27,28]. Более распространенным является второе представление, согласно которому в сплавах  $Zr-O$  состава  $Zr_6O$  и  $Zr_3O$  атомы кислорода имеют тенденцию к упорядочению в решетке  $\alpha$ -циркония. Упорядочение атомов кислорода не влечет за собой принципиальных изменений кристаллической структуры металла.

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА В РЕШЕТКЕ $\alpha_{Zr}$ и $\beta_{Zr}$

Твердые растворы кислорода в цирконии относятся к категории фаз внедрения, т. е. к растворам, в которых относительно небольшие по размеру атомы кислорода (атомный радиус которых 0,066 нм) размещаются в междоузлиях подрешетки из атомов  $Zr$  (в  $\alpha_{Zr}$  атомный радиус  $R = 0,16$  нм) [21,26,29,30].  $[O]_{\alpha}$ ,  $[O]_{\beta}$  - принятое обозначение твердых растворов кислорода в  $\alpha_{Zr}$  и  $\beta_{Zr}$ . В решетке  $\alpha$ -циркония атомы кислорода занимают октаэдрические позиции (рис.7) [20].

Октаэдрическое междоузлие в решетке  $\alpha$ -циркония обладает тригональной симметрией. В свете эффектов упругого взаимодействия с окружающими дефектами атом кислорода в  $\alpha_{Zr}$  является тригональным упругим диполем [31].

Равновесное давление кислорода в цирконии ( $P_{O_2}$ ) очень низкое - при температуре  $450^\circ C$   $P_{O_2} \approx -70$  атм. [32].

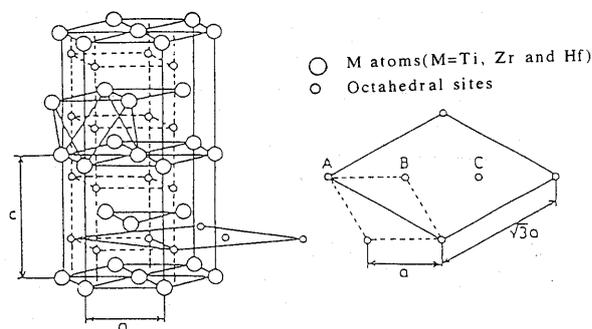


Рис.7. Октаэдрические позиции в ГПУ - решетке переходных металлов IVa [20]

Спектры колебаний атомов кислорода в твердых растворах  $Zr-O$  представлены на рис.8 [33]. Видно, что полосы в спектрах сплавов  $Zr-O$ , отвечающие колебаниям кислорода, представляют собой узкие пики, положение которых ( $\epsilon \approx 52$  мэВ) в пределах точности оценки остается неизменным при увеличении концентрации кислорода от 5 до 29 ат.%. На рис.9 представлена зависимость частоты колебаний атомов кислорода от радиуса октапоры  $r_{o-p}$ . Радиус октапоры решетки чистого циркония  $r_{o-p} \approx 0,067$  нм. Поэтому

кислород, радиус которого около 0,066 нм, практически свободно помещается в октаэдрическое междоузлие Zr. Частота колебаний кислорода в цирконии ( $h_{\omega} = 52,7 \pm 0,5$  мэВ при содержании кислорода 5 ат.%) меньше, чем в титане, в котором в силу малого размера октаэдрических позиций отталкивание атомов Ti-O сильнее. Зависимость констант межатомного взаимодействия от «степени обжатия» внедренного атома представлена на рис.10. Вся совокупность атомных силовых потенциалов постоянных взаимодействия атомов кислорода и азота с цирконием и титаном, полученных в эйнштейновском приближении, описывается одной функцией от  $\delta r$ , которую можно аппроксимировать прямой линией  $\gamma = 4,809 \times 10^5 \times \delta r + 0,9167 \times 10^5$ , где  $\gamma$  определено в единицах дин/см, а  $\delta r$  в ангстремах.

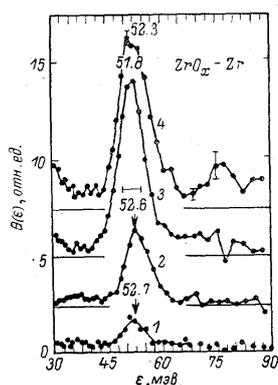


Рис. 8. Спектры колебаний атомов кислорода в твердых растворах Zr-O. Концентрация кислорода в ат.-%: 1-5, 2-14, 3-26, 4-29 [33]

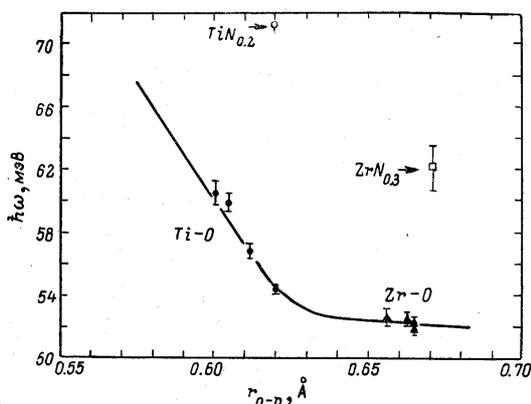


Рис. 9. Зависимость частоты колебаний атомов кислорода в твердых растворах Me-O от радиуса октапоров кристаллической решетки [33]

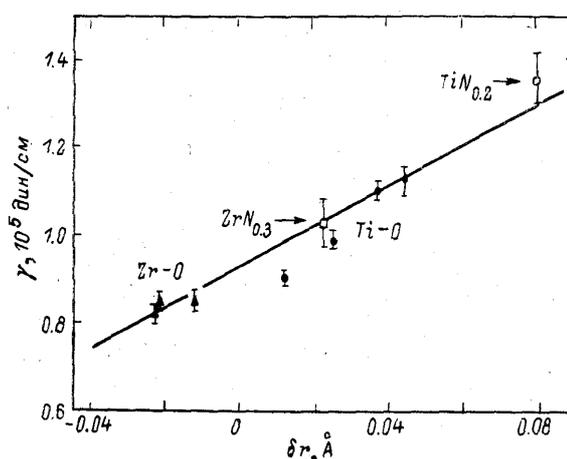


Рис. 10. Зависимость констант межатомного взаимодействия Me-Int от степени обжатия внедренного атома [33]

Все работы по влиянию механического, термического и радиационного воздействия показывают, что процессы, разыгрывающиеся в промышленных циркониевых сплавах, невозможно исчерпывающе описать без учета взаимодействия атомов кислорода с дислокациями и собственными точечными дефектами (междоузельными атомами и вакансиями) и влияния атомов кислорода на энергетические характеристики его окружения.

Виларет, Мореу и Димитров [34] исследовали влияние кислорода на объем зоны рекомбинации вакансий и междоузельных атомов, образующихся при нейтронном облучении при 24 К, установлено, что в сильно разбавленных твердых растворах рекомбинационный объем вне зависимости от содержания кислорода равен  $(195 \pm 17)\Omega$  ( $\Omega$  - объем элементарной ячейки).

Дворжик и Димитров изучили восстановление чистого циркония и циркония, содержащего кислород (в количестве 200...600 ppm at.), облученных электронами с энергией 3 МэВ при температурах 10 и 191 К, при последующем изохронном отжиге от 4,2 до 300 К [35]. Показано, что атомы кислорода не влияют на спектр восстановления циркония, облученного при низкой температуре, а это означает, что они не захватывают междоузельные атомы (взаимодействие между атомами кислорода и собственными междоузельными атомами слабо выражено на фоне взаимодействия с более близким окружением из остова решетки).

В отличие от поведения собственных междоузельных атомов присутствие кислорода в цирконии сильно влияет на процессы, происходящие при низкотемпературной деформации и последующем восстановлении. Фромонт, Мореу и Димитров [36] исследовали изменение электросопротивления циркония с разным содержанием кислорода при деформации кручением при температуре 4,2 К и последующем отжиге. Установлено, что с присутствием кислорода в количестве 750...1100ppm at. значительно увеличивается прирост сопротивления циркония при деформации (в 2,5...3 раза). Как полагают авторы, это обусловлено более интенсивным двойникованием циркония, содержащего кислород. В присутствии кислорода изменяется степень восстановления деформированного материала на каждой из стадий отжига. Основная стадия восстановления деформированного Zr-O (стадия I при 35 К) связана с отжигом двойников деформации. Такая стадия существует и на чистом цирконии (при температуре на 1...2 К выше), но она слабо выражена - ее относительное значение увеличивается от 6,4% в чистом цирконии до 42,5% в Zr-750ppm at.O и до 53,9% в Zr-1100ppm at.O.

Сауби и Ли [37] исследовали процесс восстановления деформированного волочением на 50% при комнатной температуре и закаленного от 800°C в ледяную воду сплава циркалой - 2 с разным содержанием кислорода (от 140 до 1700ppm wt.O). Процесс восстановления изучен по восстановлению твердости. Отмечается, что с увеличением содержания кислорода уменьшается уровень изменения твердости при пластической деформации; относительное увеличение твердости при деформации составляет: 69% (Zry-2 - 140ppm wt.O), 59% (Zry-2 - 660ppm wt.O), 27% (Zry-2 - 1180ppm wt.O) и 22% (Zry-2 - 1700 ppm wt.O). Установлено, что в двух сплавах с более низким содержанием кислорода (140 и 660ppm wt.O) процесс восстановления начинается при более низких температурах, чем в двух сплавах с более высоким содержанием кислорода. При этом скорость восстановления твердости выше и температура полной рекристаллиза-

ции меньше на сплавах с более высоким содержанием кислорода.

Авторы полагают, что с увеличением содержания кислорода в сплаве увеличивается уровень энергии, запасенной при пластической деформации, что и вызывает увеличение скорости восстановления. К особенностям изменения твердости деформированных сплавов с высоким содержанием кислорода (1180 и 1700ppm wt.O) при отжиге относится вторичное упрочнение (пик твердости при температурах в интервале 475...525°C). Тот факт, что повторное упрочнение наблюдается только при концентрации кислорода 1180ppm wt.O и выше свидетельствует о важной роли кислорода в наблюдаемом упрочнении. Уровень увеличения твердости сплава Zry-2 при закалке от верхней границы  $\alpha$  - области не зависит от содержания кислорода. Дефекты, возникающие при закалке, обладают очень низкой термической стабильностью - вне зависимости от содержания кислорода (в пределах 140...1700ppm wt.O) с нагревом до температуры 200°C происходит их исчезновение и значение твердости выходит на уровень полностью рекристаллизованного материала. Повторное повышение прочности закаленных образцов имеет место с нагревом до 400°C. При этом уровень повышения твердости самый низкий на сплаве с наибольшим содержанием кислорода. Наблюдаемый эффект приписывается закреплению дислокаций примесными атомами.

Присутствие кислорода в цирконии оказывает сильное влияние на поведение вакансий, их подвижность и термическую стабильность. Результаты исследований скорости роста дислокационных петель при электронном облучении (исследование в динамике при облучении в высоковольтном электронном микроскопе), проведенные Гелио с сотр. [38] на цирконии с разным содержанием кислорода, показали, что энергия миграции вакансий значительно увеличивается с повышением содержания кислорода (от 0,72 эВ для чистого циркония до 1,58 эВ для Zr-1760ppm wt.O). Энергия связи вакансий и атомов кислорода, оцененная по температурной зависимости фактора «кислородного»

ускорения самодиффузии в  $\alpha$  - цирконии, равна 0,57 эВ [39].

Энергия связи – одна из фундаментальных и наиболее информативных характеристик твердого тела. Энергия химической связи атомов циркония равна 598...610 кДж/моль [10,40]. В присутствии атомов кислорода связь между атомами циркония значительно усиливается, о чем свидетельствуют результаты оценки модуля сдвига, изменения энтальпии, температуры плавления, температуры Дебая и среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов [26]. Согласно оценкам, проведенным Смирновым и Шмаковым [39,41], примеси, в том числе и кислород, оказывают значительное влияние на коэффициент самодиффузии и кристаллографическую анизотропию самодиффузии в  $\alpha$  - цирконии. При этом в зависимости от концентрации кислорода может, как ускорить процесс самодиффузии (за счет образования пар атом кислорода - вакансия), так и замедлить процесс самодиффузии за счет “эффекта блокировки”. Присутствие кислорода также влияет на диффузионную подвижность и анизотропию диффузии примесей, в частности гафния в  $\alpha$  - цирконии.

В присутствии кислорода значительно изменяется поведение водорода в цирконии. Шмаков, Смирнов, Брухерсейфер изучили термодесорбцию водорода из оксидной и металлических фаз окисленных сплавов на основе циркония [42]. По кривым газовой выделенности для температур в интервале 1450...1650°C рассчитаны коэффициенты диффузии в твердых растворах Zr-O. Установлено, что в циркониевых сплавах с содержанием кислорода менее 1350ppm wt. О зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры описывается уравнением:

$$D_H = (2,9 \pm 0,8) \times 10^{-7} \exp[-(9150 \pm 300)/RT],$$

где  $D_H$  в  $[m^2/c]$ ,  $R = 1,986$  кал/(моль. К); при температурах в интервале 150...700°C.

В циркониевых сплавах с содержанием кислорода 1350 ppm wt. О и более зависимость коэффициента диффузии водорода от

температуры описывается уравнением:

$$D_H = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-7} \exp[-(9300 \pm 200)/RT]$$

при температурах в интервале 50...1650°C.

Из представленных данных следует, что при концентрации кислорода вплоть до 11300ppm wt. снижение диффузионной подвижности атомов водорода в цирконии в присутствии атомов кислорода связано с уменьшением значения предэкспоненциального множителя, а не с уменьшением энергии миграции атомов водорода в цирконии.

Согласно теории Гранато и Люкке дислокационное внутреннее трение включает динамические потери, связанные с движением дислокаций по кристаллу, и гистерезисные потери при отрыве дислокаций от окружающих их атмосфер [43]. Тригональные диполи не взаимодействуют с винтовыми дислокациями с вектором Бюргерса  $1/3[1\bar{2}10]$  [31]. С диполями всех типов, в том числе и с тригональными, взаимодействуют винтовые дислокации  $1/3[1\bar{1}2\bar{3}]$ . В цирконии и его сплавах в основном реализуются дислокации с вектором Бюргерса  $1/3[1\bar{2}10]$ , они и определяют деформационное поведение материала. В силу того, что симметрия искажений от одиночных атомов кислорода выше симметрии решетки  $\alpha_{Zr}$ , одиночные атомы кислорода не препятствуют движению дислокаций в поле напряжения (не обуславливают эффект динамического деформационного старения) [44,45]. При перемещении точечного дефекта (атома кислорода) по решетке изменяется его состояние (например, в седловой точке даже понижается локальная симметрия), что необходимо принимать во внимание в диффузионных расчетах. Не исключено, что дислокации и одиночные атомы кислорода реально влияют на подвижность друг друга только через седловую конфигурацию атомов, поскольку взаимодействие дислокаций с атомами кислорода в основной конфигурации чрезвычайно слабое.

Атрэнс по характеристикам внутреннего трения оценил энергию связи атомов кисло-

Энергия связи атомов кислорода с дислокациями [46]

Таблица 2.

Содержание кислорода (% ат.)	Пластическая деформация и обработка	Метод	Энергия связи, эВ
0,2%	0,002. Закрепление дислокаций облаками Коттрелла	$\ln(S_g) \rightarrow 1/T$ $\ln(\Delta_i) \rightarrow 1/T$ $\ln(\epsilon_{cr}) \rightarrow 1/T$	0,180 0,135 0,170
1%	0,001. Закрепление дислокаций облаками Коттрелла	$\ln(\Delta_i) \rightarrow 1/T$ $\ln(\epsilon_{cr}) \rightarrow 1/T$	0,130 0,126
1%	0,0025. Закрепление дислокаций облаками Коттрелла	$\ln(\Delta_i) \rightarrow 1/T$	0,11
Иодидно-рафинированный	0,02 при 300°C, затем старение в течение часа. Закрепление узлов дислокационной сетки атомами кислорода	$\ln(S_g) \rightarrow 1/T$ $\ln(\epsilon_{cr}) \rightarrow 1/T$	0,67 0,39

рода с дислокациями в цирконии; результаты представлены в табл.2 [46]. При закреплении узлов дислокаций атомами кислорода энергия их связи около 0,5 эВ, при закреплении прямолинейных дислокаций облаками Коттрелла энергия их связи значительно ниже  $\approx 0,14$  эВ.

Основным условием растворения примесей внедрения в металлах, как и в растворах замещения, является перекрытие оболочек примесей внедрения с s-оболочками металла, при этом неметаллическая примесь образует металлические связи с окружающими атомами [47]. Иначе говоря, неметаллический кислород, растворяясь в цирконии, переходит в металлическое состояние (атом кислорода имеет металлические связи с циркониевым окружением).

Исходя из характеристик диффузионной подвижности, кислород в цирконии находится в ионизированном состоянии [30].

При внедрении атомов кислорода решетка  $\alpha$  - циркония испытывает искажения, уровень которых определяется параметром концентрационной дисторсии  $t_0$ . Значение  $t_0 = L_{xx}^0 / L_{zz}^0$ , где  $L_{xx}^0 = (a-a_0)/(2a_0f_0)$  и  $L_{zz}^0 = (c-c_0)/(2c_0f_0)$ ; а и  $a_0$ , с и  $c_0$  - основные периоды решетки для «примесного» и «беспримесного» циркония. Для кислорода в  $\alpha_{Zr}$   $t_0 \approx 0,962$  ( $L_{xx}^0 = 0,017$ ,  $L_{zz}^0 \approx 0,018$ ) [40, 49].

Важным естественным фактором, определяющим характер поведения кислородной подсистемы в цирконии, является взаимодействие атомов кислорода между собой и с атомами циркония. Энергия взаимодействия атомов кислорода между собой и атомами других легирующих элементов в решетке  $\alpha_{Zr}$  включает энергию электрохимического и энергию деформационного взаимодействия между атомами. Химическое взаимодействие обуславливает тенденцию кислородной подсистемы к образованию пар O/O (атом кислорода / атом кислорода) и O/s (атом кислорода / примесь замещения) [42-44].

Деформационное взаимодействие атомов кислорода является нецентральной, т.е. анизотропным. Его анизотропия проявляется в том, что удаленные на одно и то же расстояние друг от друга атомы кислорода имеют разные энергии взаимодействия при различной ориентации соединяющего их радиуса – вектора по отношению к кристаллографическим осям матрицы [48]. Деформационное взаимодействие обуславливает тенденцию атомов кислорода к упорядочению.

Согласно принятой классификации [20] существует три  $\alpha$  - фазы с различной степенью упорядочения атомов кислорода: полностью упорядоченная -  $\alpha''$ ; упорядоченная в плоскости и разупорядоченная вне ее -  $\alpha'$  и

полностью разупорядоченная -  $\alpha$ . Далее  $\alpha''$  подразделяется на  $ZrO_{1/6}$  ( $\alpha''_1$ ),  $ZrO_x$  ( $\alpha''_2$ ), LPSS ( $\alpha''_3$ ) и  $ZrO_z$  ( $\alpha''_4$ ) (рис.5). LPSS представляет собой длиннопорядоченную периодическую структуру. Области  $\alpha''$  ( $\alpha''_1, \alpha''_2, \alpha''_3$  и  $\alpha''_4$ ) отличаются различным заполнением кислородом по трем типам октаэдрических позиций в плоскостях, перпендикулярных оси с, и последовательностью упаковки в плоскостях, параллельных оси с. Гексагональная ячейка первой субструктуры  $ZrO_x$

( $x < 1/3$ ) имеет параметры  $a = \sqrt{3} a_0$  и  $c = \frac{3}{2} c_0$ ,

а для двух других -  $ZrO_y$  ( $x > 1/3$ ) и  $ZrO_z$  ( $z \approx 0,4$ ) -  $a = \sqrt{3} a_0$  и  $c = c_0$ ;  $a_0$  и  $c_0$  - параметры ГПУ - металла. Представленные субструктуры имеют следующую последовательность упаковки:  $ZrO_x$  ( $x < 1/3$ ) - ABC;  $ZrO_y$  ( $x > 1/3$ ) - AB;  $ZrO_z$  - (AC)B (рис.11). В дополнение к этим трем структурам существует длиннопорядоченная структура LPSS при составе вблизи  $O/Zr = 1/3$ . В ней атомы кислорода имеют последовательность упаковки ABCB-CACAB (chh) или ABCACAB (chhchh), представляющую упаковку, промежуточную между ABC (с-кубическая) и AB (h - гексагональная) [28].

Схематическое изображение позиций атомов кислорода в фазах  $\alpha''_2$  ( $ZrO_x, x < 1/3$ ),  $\alpha''_4$  ( $ZrO_z, z \approx 0,4$ ) и  $ZrO_y$  ( $y > 1/3$ ) представлено на рис.11 [28].

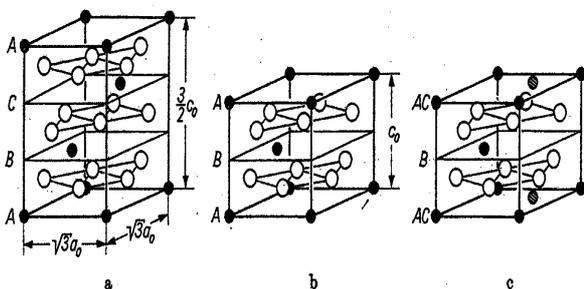


Рис.11. Схематическая иллюстрация сверхструктур:  $ZrO_x$ (a),  $ZrO_y$ (b),  $ZrO_z$ (c) [28]

На рис.12. представлено ориентационное соотношение решеток  $\alpha_{Zr}$  и  $Zr_3O$ .

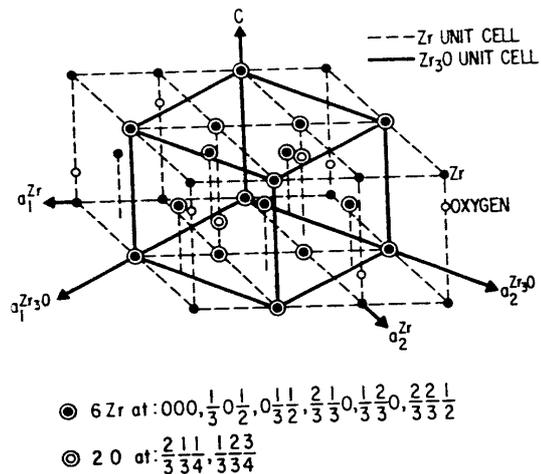


Рис.12. Ориентационное соотношение решеток [50]

Позиции атомов в решетке  $Zr_3O$  [50]:  
6 атомов Zr расположены:

$$000, \frac{1}{3}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{3}\frac{1}{2}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}0, \frac{1}{3}\frac{2}{3}0, \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2};$$

$$2 \text{ атома O расположены: } \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}.$$

Пары (O/s) в решетке  $\alpha_{Zr}$  представляют собой моноклинный упругий диполь [31,42-44], предпочтительно мигрирующий параллельно базисной плоскости. Пары (O/s) и (O/O) взаимодействуют с винтовыми дислокациями  $1/3[1\bar{2}10]$ [31] и в значительной мере несут ответственность за эффекты динамического деформационного старения в циркониевых сплавах.

Октаэдрические междуузлия в решетке  $\beta_{Zr}$  обладают тетрагональной симметрией и атом кислорода, внедренный в такие междуузлия, создает тетрагональные искажения [48].

## ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА

Кислород относительно медленно диффундирует в цирконии. Его диффузионная подвижность на несколько порядков ниже подвижности "аномально быстрых диффузанта" - Fe и Ni и лишь слегка уступает подвижности собственных атомов (рис.13) [30].

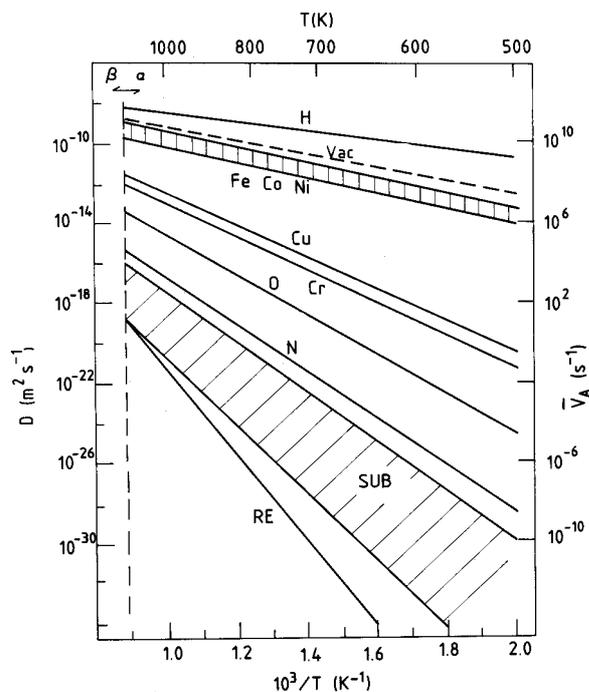


Рис.13. Коэффициенты диффузии атомов элементов (указанных на рисунке) в  $\alpha_{Zr}$ . Под индексами "Vac" и "RE" представлены сведения о коэффициентах диффузии вакансий и атомов редкоземельных элементов; "SUB" - коэффициент самодиффузии [30]

В табл. 3 представлены сведения о диффузионном пробеге  $(Dt)^{1/2}$  атомов кислорода при 373 К за время 6000 с в некоторые металлы [51]. Видно, что при одинаковой температуре глубина проникновения атомов кислорода в  $\alpha$  - цирконий на пять порядков меньше, чем в ниобий и тантал.

Распространено мнение о предпочтительной диффузии кислорода вдоль определенных кристаллографических направлений. Анализ, проведенный в работе [52], предполагает, что коэффициент анизотропии диффузии в  $\alpha$  - цирконии при температуре 670 К ( $AD = D_{||c}/D_{\perp c}$ ) около 0,1.

Статистическая обработка данных по диффузионной подвижности атомов кислорода в цирконии проведена в работе [52]. Развита уравнения, описывающие температурную зависимость диффузии кислорода в  $\alpha_{Zr}$ . При температурах в интервале  $290 < T < 650^\circ\text{C}$

$$D = 6,61 \times 10^{-6} \exp[-1,91 \text{ эВ}/kT] \text{ м}^2/\text{с};$$

в этом температурном интервале процесс диффузии контролируется миграцией атомов кислорода в базисных плоскостях.

В температурном интервале  $650 < T < 1500^\circ\text{C}$

$$D = 1,65 \times 10^{-3} \exp[-2,37 \text{ эВ}/kT] \text{ м}^2/\text{с};$$

в этом температурном интервале процесс диффузии контролируется миграцией атомов кислорода вдоль оси с.

Таблица 3. Диффузионный пробег  $(Dt)^{1/2}$  атомов кислорода в металлы при 373 К за 6000 с [51]

Металл	Структура	$(Dt)^{1/2}$ для O, Ангстем
Ag	ГЦК	$2 \times 10^5$
Cu	ГЦК	$2 \times 10^4$
$\alpha$ -Fe	ОЦК	300
$\gamma$ -Fe	ГЦК	0,03
$\alpha$ -Hf	ГПУ	$8 \times 10^{-6}$
Mo	ОЦК	~0,2
Nb	ОЦК	20
Ni	ГЦК	$5 \times 10^{-10}$
Ta	ОЦК	20
$\alpha$ -Ti	ГПУ	$6 \times 10^{-5}$
$\beta$ -Ti	ОЦК	0,3
V	ОЦК	2
W	ОЦК	800
Yb	ОЦК	30
$\alpha$ -Zr	ГПУ	$3 \times 10^{-4}$
$\beta$ -Zr	ОЦК	0,008

Серия ставших классическими экспериментов выполнена Худом [53]. Исследования проведены на монокристаллах циркония высокой чистоты. Изучено влияние температуры (от 610 до 870 К) и ориентации на коэффициент диффузии кислорода в  $\alpha$  - цирконии. Установлено:

- ♦ коэффициент диффузии кислорода в  $\alpha$  - цирконии практически изотропен (отношение  $D_{||c}/D_{\perp c}$  не менее 0,91)
- ♦ изменение коэффициента диффузии кислорода в  $\alpha$  - цирконии с температурой может быть описано уравнением:

$$D = 4,92 \times 10^{-5} \exp[-2,12 \pm 0,05 \text{ эВ}/kT] \text{ м}^2/\text{с}$$

В работе [54] установлено, что в пределах ошибки эксперимента кислород в количестве до 3,11% не оказывает значительного

влияния на коэффициент диффузии кислорода в  $\alpha$  - цирконии и сплаве циркалой – 4 (исследована подвижность атомов кислорода вблизи верхней границы  $\alpha$  - области). В то же время при более высоком содержании кислорода с возникновением взаимодействия между атомами кислорода и с образованием их комплексов с его влиянием на подвижность собственных атомов приходится считаться.

В работе [55] в рамках модели ускорения и блокирования диффузии кислорода атомами кислорода построена температурная зависимость анизотропии коэффициента диффузии кислорода в сплавах Zr-O. Показано, что анизотропия диффузии атомов кислорода в значительной мере определяется его содержанием в сплаве (рис.14).

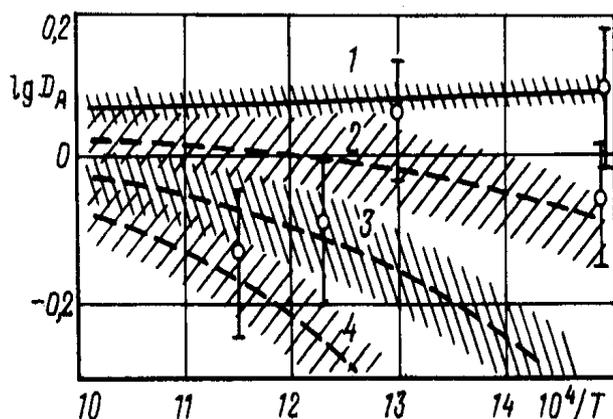


Рис.14. Температурная зависимость коэффициента анизотропии диффузии кислорода в  $\alpha_{Zr}$  [55]: 1-диффузия O в чистом растворителе; 2 - диффузия O в  $\alpha_{Zr}$ - 0,5 ат. %O; 3 - диффузия O в  $\alpha_{Zr}$  - 1 ат. %O, 4 - диффузия O в  $\alpha_{Zr}$ - 1,5 ат. %O [55]

В работе [56] установлено, что в присутствии более 10 ат. % кислорода диффузионная подвижность атомов кислорода в цирконии при 800°C снижается.

Коэффициент диффузии кислорода в  $\beta$ -цирконии при температурах в интервале 900...1500°C описывается уравнениями [57]:

$$D = 2,48 \times 10^{-6} \exp[-1,22\text{эВ}/kT] \text{ м}^2/\text{с}$$

для кислорода 18;

$$D = 2,63 \times 10^{-6} \exp[-1,22\text{эВ}/kT] \text{ м}^2/\text{с}$$

для кислорода 16.

Кислород в количестве до 0,6% не оказывает влияние на коэффициент диффузии

кислорода в  $\beta$  - цирконии [57]. В чистом цирконии и сплавах циркалой –2 и –4 подвижность атомов кислорода в  $\beta$  - состоянии одинакова [57].

## ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС

Явление переноса атомов в электрическом поле характеризуется как электроперенос. Явление переноса атомов в температурном градиенте называется теплопереносом. В общем виде плотность потока атомов кислорода (J) может быть представлена в виде [58]:

$$-J = -D \frac{\partial c_o}{\partial x} - \frac{Dc_o}{RT^2} Q^* \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{Dc_o}{RT} FZ^* \frac{\partial \Phi}{\partial x},$$

где первое слагаемое представляет поток атомов в градиенте концентрации, второе – в градиенте температур и третье – в электрическом поле;  $\Phi$  – электрический потенциал,  $-d\Phi/dx = E$  – напряженность электрического поля, F – константа Фарадея,  $Q^*$  - теплота переноса атомов кислорода,  $Z^*$  - эффективный заряд атомов кислорода в цирконии. D – коэффициент диффузии атомов кислорода.

Для  $\beta$  - циркония при 1300...1500°C -  $Z^* = -1,5$ ;  $Q^* = 21,3 \pm 2,9$  ккал/моль (89,17  $\pm$  2,14 кДж/моль).

Явление электропереноса атомов кислорода в цирконии имеет большое практическое значение – оно используется для получения ультрачистого циркония.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

В гомологическом ряду вещества с наименьшей энергией кристаллической решетки будут, как правило, наиболее реакционно-способными. Плотная окисная пленка, имеющая высокую энергию кристаллической решетки (11195,50 кДж/моль) [5], обеспечивает достаточно высокую защиту циркония и циркониевых изделий ( $U_{\text{реш}} = 584$  кДж/моль [9]) практически во всех средах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема кислорода в цирконии в том или ином её аспекте - предмет неустанный внимания производителей циркониевой про-

дукции и систематических исследований. Это обусловлено ролью кислорода в формировании технологических и эксплуатационных характеристик циркония и циркониевых сплавов. В последние годы акцент исследований сместился от собственно накопления сведений о влиянии кислорода на физико-механические свойства циркония к определению факторов, определяющих высокую эффективность его действия.

Взаимодействие циркония и кислорода определяют два основных фактора:

-высокое сродство циркония к кислороду;  
-значительное изменение термодинамических характеристик циркония и энергетических характеристик дефектной структуры в присутствии кислорода.

Эти факторы обуславливают интенсивное химическое взаимодействие кислорода с цирконием и участие кислорода в преобразовании микроструктуры и всех явлениях, происходящих при термическом, механическом и радиационном воздействии.

Изложенные в предлагаемой серии обзоров «Поведение кислорода в цирконии» факты и сведения несомненно окажутся полезными всем исследователям циркония и производителям циркониевой продукции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Кислород в цирконии: Обзор. Харьков: НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ, 1999. 112с.
2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3х томах. Т.1. М.: Мир, 1987.
3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3<sup>х</sup> томах. Т.3. М.: Мир, 1988.
4. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
5. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико - химические свойства окислов: Справочник. М.; Металлургия, 1978.
6. Князев Д.А., Смартыгин С.Н. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1990.
7. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
9. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства элементов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1965.
10. Alcock N.W. The bond energy in metal is a linear function of atomic size // Chemical Physical Letters. 1990. Vol.165. №4. P.339-343.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в четырех томах. Том 1. Книга 1. Элементы O, H (D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P и их соединения. Книга 2. Таблицы термодинамических свойств / Отв. ред. В.П. Глушко / Зам. отв. ред. Л.В. Гурвич. М.: Наука, 1978.
12. Boureau G., Gerdanian P. High temperature thermodynamics of solutions of oxygen in zirconium and hafnium // J. Phys. Chem. Solids. 1984. Vol.45. №2. P.141-145.
13. Nishino Y., Krauss A., Lin Y., Gruen D.M. Initial oxidation of zirconium and zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature // J. Nucl. Mater. 1996. Vol.228. №3. P.346-353.
14. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1986.
15. Chevalier P.Y., Fischer E. Thermodynamic modelling of the O-U-Zr system // J. Nucl. Mater. 1998. Vol.257. №3. P.213-255.
16. Komarek K.L., Silver M. Thermodynamic properties of zirconium-oxygen, titanium-oxygen and hafnium -oxygen alloys // Proc. Int. Conf. Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna: IAEA, 1962. P.749-774.
17. Olander D.L., Wang W.-E.. Thermodynamics of U - O and Zr - systems and application to analysis of fuel liquefaction during severe accidents in light water reactors. // J. Nucl. Mater. 1997. Vol.247. Compl. P.258-264.
18. Sreedharan O.M., Gnanamoorthy J.B.

- Oxygen potentials in alkali metals and oxygen distribution coefficients between alkali and structural metals - an assessment // *J. Nucl. Mater.* 1980. Vol.89. №1. P.113-128.
19. Smith D.L., Natesan K. Influence of non-metallic impurity elements on the compatibility of liquid lithium with potential CTR containment materials // *Nuclear Technology.* 1974 (June.). Vol.22. P.392-404.
  20. Tsuji T., Amaya M. Study on order-disorder transition of Zr-O alloys (O/Zr=0-0.31) by heat capacity measurement // *J. Nucl. Mater.* 1995. Vol.223. №1. P.33-39.
  21. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Выпуск II. М.: Мир, 1971.
  22. Harward P.J., George I.M. Determination of  $\beta/\beta+\gamma$  eutectoid transition temperature in  $ZrO_{2-x}$  at variable heating/cooling rates // *J. Nucl. Mater.* Vol.265. №1-2. P.65-68.
  23. Harward P.J., George I.M. Dissolution of  $ZrO_2$  in molten Zircaloy - 4 // *J. Nucl. Mater.* 1999. Vol.265. №1-2. P.69-77.
  24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3<sup>х</sup> томах. Т.2. М.: Мир, 1987.
  25. Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967.
  26. Корнилов И.И., Глазова В.В., Кенина Е.М. Влияние кислорода на свойства циркония при повышенных температурах // *Атомная энергия.* 1969. Т.26. №4. С.324-327.
  27. Иванов О.С., Адамова А.С., Тарараева Е.М., Трегубов И.А. Структура сплавов циркония. М.: Наука, 1973.
  28. Hirabayashi M., Yamaguchi S., Arai T., Asano H., Hashimoto S. Order -disorder transformation of oxygen atoms in zirconium studied by neutron diffraction // *Phys. Stat. Sol. A.* 1974. Vol.23. №1. P.331-339.
  29. Гельд П.В., Рябов Р.А. Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М: Наука, 1985.
  30. Hood G.M. Point defect diffusion in  $\alpha$  -Zr // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol.159. Compl. P.149-175.
  31. Чернов В.М. Влияние взаимодействия между дислокациями и точечными дефектами на подвижность дислокаций и распад твердых растворов в разных кристаллических классах // *Труды Международной конференции по радиационному материаловедению.* Алушта, 22-25 мая 1990. Т.2. Харьков, 1990. С.17-25.
  32. Arama T., Moriyama K., Gaja N., Furuya H., Idemitsu K., Inagaki Y. Oxidation kinetics of Zircaloy - 2 between 450°C and 600°C in oxidizing atmosphere // *J. Nucl. Mater.* 1998. Vol.257. № 1. P.67-77.
  33. Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. Концентрационная зависимость энергии колебаний атомов кислорода в гексагональной решетке циркония и титана // *Физика твердого тела.* 1987. Т.29. №6. С.1653-1659.
  34. Vialaret P., Moreau F., Bessis A., Dimitrov C., Dimitrov O. Etude des defaults ponctuels dans le zirconium irradié par les neutrons a 24 K // *J. Nucl. Mater.* 1975. Vol.55. №1. P.83-85.
  35. Dworschak F., Dimitrov C., Dimitrov O. Interaction of self-interstitials with oxygen atoms in electron-irradiated zirconium // *J. Nucl. Mater.* 1979. Vol.82. №1. P.148-154.
  36. Fromont J.P., Moreau F., Dimitrov C. Influence of oxygen on the production and recovery of defects in low temperature deformed zirconium // *J. Nucl. Mater.* 1979. Vol.80. №2. P.267-278.
  37. Sauby M.E., Lee D. Recovery behavior of cold - worked and quenched zircaloy with varying oxygen content // *J. Nucl. Mater.* 1974. Vol.50. №2. P.175-182.
  38. Hellio C., de Novion C.H., Boulanger L. Influence of alloying elements on the dislocation loops created by Zr + ion or by electron irradiation in  $\alpha$  -zirconium // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol.159. Compl. P.368-378.
  39. Смирнов Е.А., Шмаков А.А. Влияние легирования и примесей на анизотропию диффузионных процессов в некубических металлах // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999. Т.21. №2. С.12-15.
  40. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в четырех томах. Том 4. Книга 1. Эле-

- менты Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Книга 2. Таблицы термодинамических свойств / Отв. ред. В.П. Глушко / Зам. отв. ред. Л.В. Гурвич. М.: Наука, 1982.
41. Смирнов Е.А., Субботин А.В. Анизотропия диффузии в  $\alpha$  - цирконии // Физика металлов и металловедение. 1996. Т.81. №4. С.133-138.
  42. Шмаков А.А., Смирнов Е.А., Брухерсейфер Х. Изучение диффузии водорода в окисленных циркониевых сплавах методом теплового высвобождения // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. Т.21. №2. С.35-39.
  43. Бауэр Ч. Свободная энергия закрепленной дислокации. Актуальные вопросы теории дислокаций / Под. ред. А.Н. Орлова. М.: Мир, 1968. С.98-114.
  44. Veevers K., Snowden K.U. Strain ageing of quenched zircaloy-2 // J. Nucl. Mater. 1973. Vol.47. №3. P.311-316.
  45. Ritchie I.G., Sprungmann K.W., Atrens A., Rosinger H.E. Anelastic relaxation peaks in single crystals of zirconium - oxygen alloys // Proc. of 6<sup>th</sup> International Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids. Tokyo, 4-7 Jul. 1977. (CEA-CONF4299). P.447-451.
  46. Atrens A. Dependence of the pinning point dislocation energy on the dislocation structure in zirconium alloys // Scr. Met. 1974. Vol.8. №4. P.401-412.
  47. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988.
  48. Бугаев В.Н., Татаренко В.А. Взаимодействие и расположение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. Киев: Наукова думка, 1989.
  49. Татаренко В.А., Цинман К.Л. Деформационные эффекты во взаимодействиях внедренных неметаллических атомов в металлах с ГПУ - структурой. 1. Атомы внедрения на октаэдрических междоузлиях // Металлофизика и новейшие технологии. 1997. Т.19. №11. С.9-33.
  50. Chung H.M.; Yaggee F.L.; Kassner T.F. Fracture behavior of high-burnup spent-fuel cladding // Argonne National Lab., IL(USA) IAEA specialists' meeting on pellet-cladding interaction in water reactor fuel. Seattle, WA (USA). 3-5 Oct. 1983. (CONF83102351).
  51. Kelly R. On the nature of the phases formed when metals are implanted with oxygen or nitrogen // Rad. Eff. 1982. V. 64. №1-4. P.205-220.
  52. Ritchie I.G., Atrens A. The diffusion of oxygen in alpha-zirconium // J. Nucl. Mater. 1977. Vol.67. №3. P.254-264.
  53. Hood G.M., Zou H., Herbert S., Shultz R.J., Nakajima H., Jackman J.A. Oxygen diffusion in  $\alpha$ -Zr single crystals // J. Nucl. Mater. 1991. Vol.210. №1-2. P.1-5.
  54. Perkins R.A. The diffusion of oxygen stabilized  $\alpha$ -zirconium and zircaloy-4 // J. Nucl. Mater. 1978. Vol.73. №1. P.20-29.
  55. Смирнов Е.А. Влияние примесей на анизотропию диффузионных процессов в  $\alpha$  - цирконии // Физика металлов и металловедение. 1998. Т.86. №1. С.15-23.
  56. Коробков И.И. Исследование окисления сплавов цирконий-кислород // Металлы. 1973. №3. С.110-115.
  57. Perkins R.A. Oxygen diffusion in  $\beta$ -zircaloy // J. Nucl. Mater. 1977. Vol.68. №2. P.148-160.
  58. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.