

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ УПРУГОСТЬЮ И ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ЦИРКОНИЯ

*Т.П. Черняева, В.М. Грицина, Е.А. Михайлов, А.В. Остапов*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»*

*Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

Проведена систематизация и анализ сведений о взаимной корреляции свойств циркония. Представлен ряд характеристик упругости: модуль сдвига ( $G$ ), коэффициент Пуассона ( $\nu$ ), модуль объемной упругости ( $K$ ), а также постоянные жесткости ( $C_{ij}$ ) и податливости ( $S_{ij}$ ), относительно которых описана корреляция физико-механических свойств и стабильности ГПУ-решетки Zr; при этом основной массив сведений относится к корреляции между модулем Юнга ( $E$ ) и другими свойствами циркония. Рассчитаны поверхности модулей сдвига, Юнга и сжимаемости циркония при комнатной температуре.

### ВВЕДЕНИЕ

Теория упругости (ее основные формулы) является традиционным способом представления информации об упругой и пластической деформациях твердого тела [1, 2]. Сведения о характеристиках упругости и их связи с другими свойствами материала проливают свет на сущность многих физических и механических свойств материала. Упругое взаимодействие точечных дефектов со стоками различной эффективности действия и обусловленное этим взаимодействием перераспределение точечных дефектов между стоками является естественным языком описания изменений микроструктуры и процессов, происходящих в материале под облучением. С рассмотрения упругого взаимодействия дефектов структуры начинается обсуждение тех или иных радиационных явлений, таких как радиационный рост и радиационная ползучесть [3]. Фактически, имея в своем распоряжении данные о характеристиках упругости и обладая приемами извлечения содержащейся в них информации, исследователь может получить большой массив сведений о свойствах рассматриваемого материала. Это побудило нас провести сбор информации и систематизацию данных о корреляции между характеристиками упругости и другими свойствами циркония, сплавы на основе которого широко используются в качестве конструкционных материалов активной зоны водоохлаждаемых реакторов, в частности, для изготовления оболочек твэлов и других компонентов тепловыделяющих сборок. Некоторые результаты проведенной работы кратко излагаются ниже.

### 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Упругость описывает реакцию материала на внешнее воздействие и обеспечивает ключевую информацию о силах связи между ближайшими соседями. Основными характеристиками упругости являются [4, 5]:

$E$  - модуль нормальной упругости (модуль Юнга);

$G$  - модуль сдвига;

$K$  - модуль всестороннего сжатия или модуль объемной упругости;

$\nu$  - коэффициент Пуассона.

Три указанных модуля ( $E$ ,  $G$  и  $K$ ) характеризуют пропорциональность между напряжением и упругой деформацией соответственно при растяжении, сдвиге и всестороннем сжатии:

$$\sigma = E\varepsilon; \quad (1a)$$

$$\tau = G\gamma; \quad (1б)$$

$$p = -K \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (1в)$$

где  $\sigma$ ,  $\tau$  и  $p$  - напряжения: нормальное, касательное и всестороннее сжатие;  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  и  $\Delta V/V_0$  - относительное растяжение, сдвиг и изменение объема;  $V_0$  - объем недеформированной системы.

Коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) определяется как абсолютная величина относительной поперечной деформации к относительной продольной деформации:

$$\nu = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2)$$

Для изотропного твердого тела существует только две независимых характеристики упругости, остальные связаны с ними двумя соотношениями:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (3a)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (3б)$$

В термодинамике модуль объемной упругости определяется как вторая производная от полной энергии  $E_{tot}$  по объему:

$$K = V_0 \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2}. \quad (4)$$

Из опытов на гидростатическое сжатие также устанавливается коэффициент объемного упругого сжатия (сжимаемость)

$$\kappa = - \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (5)$$

определяющий соотношение между изменением объема и гидростатическим давлением ( $\kappa = 1/K$ ).

Зайцев [6] предложил безразмерную постоянную упругости  $z = \frac{E\kappa}{3}$ , не зависящую от величины деформации.

Поликристаллы представляют собой объекты, состоящие из упругоанизотропных зерен, характеристики упругости каждого из которых в рассматриваемом направлении на микроуровне зависят от их кристаллографической ориентации, а на макрокопическом уровне от характера и текстурированности объекта исследований. Бестекстурные поликристаллические образцы относятся к квазиизотропным объектам, в которых в пределах каждого из зерен имеется свойственная рассматриваемому кристаллическому состоянию упругая анизотропия; при переходе на макроуровень характеристики упругости усредняются, и на макроуровне объект - анизотропный. Макроскопическая упругость бестекстурного поликристаллического объекта описывается в рамках анизотропной теории упругости.

Полученные в измерениях разными методами и разными авторами значения модулей упругости несколько отличаются. При комнатной температуре для модуля Юнга они охватывают интервал значений от 68 до 104 ГПа (в основном 96...98 ГПа), модуля сдвига - 33...37 ГПа, модуля объемной упругости - 83...105 ГПа, коэффициента Пуассона - 0,32...0,36 [5, 7]. В качестве примера в таблице приведены характеристики циркония при комнатной температуре, определенные резонансным методом (изотермические характеристики упругости) [7].

Упругие свойства  $\alpha$ -циркония при 293 К, определенные резонансным методом [7]

Характеристика			
E, ГПа	G, ГПа	K, ГПа	$\nu$
97,6	36,3	104,5	0,344

Там, где не отмечается особо, значения изотермических модулей упругости поликристаллического циркония, принятые при оценке физико-механических свойств и рассмотрении тенденций, следующие: E=98 ГПа, G=36 ГПа.

## 2. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МОДУЛЯМИ УПРУГОСТИ ЦИРКОНИЯ И ЕГО ПОЛОЖЕНИЕМ В ТАБЛИЦЕ МЕНДЕЛЕЕВА

Традиционно используемое и по сей день классическое представление элемента – его положение в таблице Менделеева.

Zr: порядковый номер Z=40, атомный вес M=91,22 а. е. м., электронная конфигурация - [Kr]4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>, группа – IVB, период - 5, число валентных электронов n=4.

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера. Известно и о

параллельных периодических изменениях значений модуля Юнга, модуля сдвига, объемного модуля упругости и сжимаемости с непрерывным ростом порядкового номера Z [8-12].

Цирконий относится к переходным d-металлам, в ряду которых существует собственная последовательность. Для 4d-металлов, в число которых входит цирконий, значения E, G и K вначале увеличиваются с ростом Z от 39 до 44 (в последовательности Y, Zr, Nb, Mo, Tc (нет данных), Ru) и затем уменьшаются при дальнейшем увеличении Z от 45 до 48 (в последовательности Rh, Pd, Ag, Cd). В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость E от Z (для Z от 39 до 48) [10]. Цирконий находится в самом начале этой последовательности и в полном соответствии со своим положением имеет относительно малые значения модулей Юнга, сдвига, а также модуля объемной упругости и большую величину сжимаемости.

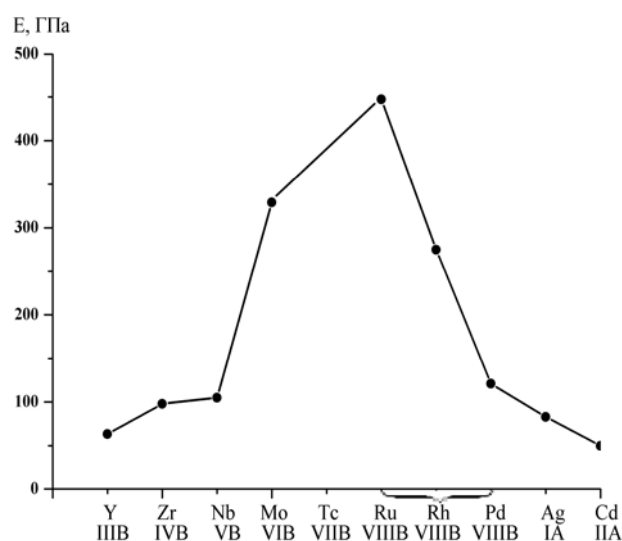


Рис. 1. Последовательность изменения модуля Юнга в ряду 4d-металлов [10]

С точки зрения направления изменения значений E с ростом Z, в подгруппе имеется три вида подгрупп [8]:

1 - подгруппы, в которых с ростом Z значение E постоянно уменьшается; в эти подгруппы входят металлы с модулем Юнга от 1,7 до 80 ГПа;

2 - подгруппы, в которых с ростом Z значение E постепенно увеличивается; в эти подгруппы входят металлы с модулем Юнга от 191 до 528 ГПа;

3 - подгруппы, в которых с ростом Z значение E вначале уменьшается, а потом увеличивается; в эти подгруппы входят металлы с модулем Юнга от 76 до 186 ГПа.

К первому виду подгрупп принадлежат IA, IIA, IIIA, VA, IIB, IIIB; ко второму - VIB, VIIB, VIIIFe, VIIICo; к третьему - IB, IVB, VB, VIIINi. Подгруппа IVB (Ti22, Zr40, Hf72) относится к третьему виду, в котором E(Ti)>E(Zr)<E(Hf). При комнатной темпе-

ратуре:  $E(\text{Ti})=120$  ГПа;  $E(\text{Zr})=98$  ГПа,  $E(\text{Hf})=141$  ГПа [8].

### 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ УПРУГОСТИ ГПУ-КРИСТАЛЛА

#### 3.1. Модули упругости и симметрия кристалла

Цирконий имеет две кристаллические модификации: при температуре вплоть до 1136 К цирконий имеет ГПУ-решетку (низкотемпературная  $\alpha$ -модификация циркония - пространственная группа  $D_{6h}^4$ ;  $P6_3/mmc$ ; №194, тип структуры А3). При температуре 1136 К происходит  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение; при температурах от 1136 К и вплоть до температуры плавления (2125 К) цирконий имеет ОЦК-решетку (высокотемпературная  $\beta$ -модификация циркония).

Характеристики ГПУ-решетки  $\alpha$ -циркония при комнатной температуре [13]: параметры решетки  $a=0,32321$  нм;  $c=0,51477$  нм; отношение  $c/a=1,593$ ; объем элементарной ячейки  $V_u = a^2 c \sqrt{3}/4 = 46,56 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>; атомный объем  $\Omega_a = 23,28 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>; длина межатомной связи  $d_{b-b} = 0,318$  нм. Молярный объем  $\Omega_m = 14,0228 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль. Плотность циркония  $\rho = 6,506 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Для анизотропного твердого тела (монокристалла) в ортогональных координатах компоненты тензора напряжений и тензора деформаций связаны соотношением [1, 14]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{kl}$  – тензоры напряжения и деформации второго ранга и  $C_{ijkl}$  и  $S_{ijkl}$  – тензоры упругой жесткости и податливости четвертого ранга. Учитывая законы симметрии и руководствуясь следующими правилами замены индексов (11) $\leftrightarrow$ 1, (22) $\leftrightarrow$ 2, (33) $\leftrightarrow$ 3, (23) $\leftrightarrow$ 4, (13) $\leftrightarrow$ 5, (12) $\leftrightarrow$ 6,

(7)

можно получить тензоры упругой жесткости (податливости) для кристаллов рассматриваемой симметрии. Число независимых компонентов тензора жесткости уменьшается от 21 для анизотропного твердого тела до 5 в случае ГПУ-кристалла. Тензор жесткости для ГПУ-кристалла имеет вид:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

коэффициенты  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{44}$  называются упругими постоянными или модулями жесткости. К ненулевым модулям жесткости также относится  $C_{66} = 1/2 (C_{11} - C_{12})$ .

Тензор податливости для ГПУ-кристалла имеет вид:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix}, \quad (9)$$

коэффициенты  $S_{ij}$  называются постоянными упругости или модулями податливости.

Для циркония ультразвуковым методом проведены детальные измерения всех пяти модулей жесткости при температурах от 4 К и вплоть до температуры фазового превращения [15]. Это позволило провести расчет важнейших объемных физических свойств металла: модулей всестороннего сжатия, сдвига, Юнга [16], а также температуры Дебая [15], параметра Грюнейзена [17] и др.

Существует связь между скоростью волн деформации в веществе и характеристиками упругости. В упругой среде существуют два типа объемных волн: продольные волны, в которых смещение частиц происходит в направлении распространения волны, и поперечные, в которых частицы претерпевают смещение в плоскостях, перпендикулярных направлению распространения волны. Можно сказать, что продольные и поперечные волны – это объемные собственные колебания атомов. Скорости продольных и поперечных волн выражаются через упругие постоянные материала и его плотность  $\rho$  следующим образом:

$$\rho v_L^2 = K^s + \frac{4G}{3}, \quad \rho v_T^2 = G, \quad (10)$$

где  $v_L$  и  $v_T$  – скорости распространения продольных и поперечных волн деформации;  $K^s$  – адиабатический модуль объемной упругости (объемный модуль при постоянной энтропии). Эту связь часто используют при определении характеристик упругости [5, 17, 18]. Для циркония при 298 К модули жесткости  $C_{ij}$ , определенные по скорости распространения продольных и поперечных волн в трех направлениях: вдоль оси  $c$ , перпендикулярно оси  $c$  и под углом  $\sim 46,5^\circ$  к оси  $c$ , имеют следующие значения [15]:  $C_{11} = 143,4$  ГПа;  $C_{33} = 164,8$  ГПа;  $C_{44} = 32,0$  ГПа;  $C_{66} = 35,3$  ГПа;  $C_{13} = 65,3$  ГПа и  $C_{12} = 72,8$  ГПа.

Для упругоанизотропного ГПУ-кристалла однотипные модули жесткости во всех направлениях имеют одинаковое значение [19]:

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = C_{44}, \\ C_{11} = C_{33} \text{ и } C_{12} = C_{13}. \quad (11)$$

Для ГПУ-циркония при комнатной температуре

$$A_{i1} = C_{44} / C_{66} = 0,9065;$$

$$A_{i2} = C_{33} / C_{11} = 1,1492;$$

$$A_{i3} = C_{12} / C_{13} = 1,11485. \quad (12)$$

Поверхности модуля Юнга, модуля сдвига и линейной сжимаемости, построенные по соотношениям, приведенным в работах [19, 20], с использованием значений  $C_{ij}$  при 298 К, заимствованных в работе [15], представлены на рис. 2.

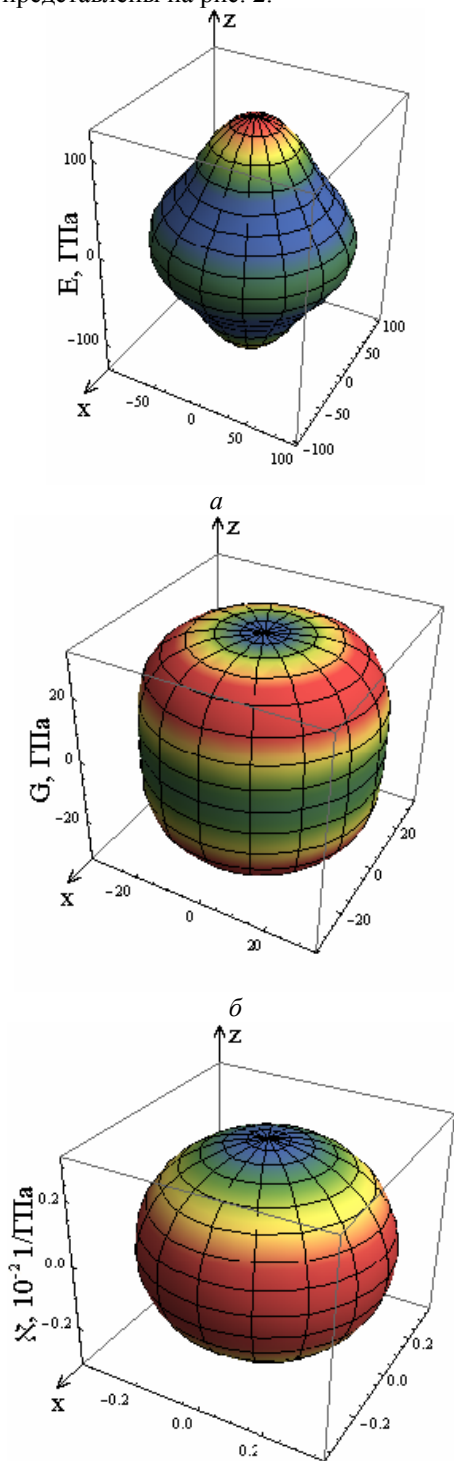


Рис. 2. Поверхности модуля Юнга (а), модуля сдвига (б) и линейной сжимаемости (в) для Zr при 298 К [15]

При комнатной температуре модуль Юнга имеет максимальное значение вдоль оси  $c$   $E_{[0001]}=125,3$  ГПа и минимальное значение под углом  $52,5^\circ$  к оси  $c$

( $E_{\min}=89$  ГПа) [5]. Вдоль направлений, лежащих в базисной плоскости,  $E_{\perp}=99,1$  ГПа. При комнатной температуре модуль сдвига имеет минимальное значение вдоль оси  $c$  и максимальное значение под углом  $\sim 47^\circ$  к оси  $c$ . При температуре 293 К  $G_{[0001]}=32,60$  ГПа и  $G_{\perp}=34,61$  ГПа [20]. Линейная сжимаемость циркония при температуре 293 К в направлении, перпендикулярном оси  $c$ , на  $\sim 14\%$  больше, чем вдоль направления  $[0001]$ :  $\aleph_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = 0,00367$  1/ГПа;  $\aleph_{\langle 0001 \rangle} = 0,00316$  1/ГПа.

Объемный модуль сжимаемости  $\aleph$  равен:

$$\aleph \approx \frac{1}{p} \left[ \left( \frac{\partial l}{l} \right)_{\Pi} + 2 \left( \frac{\partial l}{l} \right)_{\perp} \right]. \quad (13)$$

При комнатной температуре для  $\alpha$ -циркония  $\aleph = 0,01050$  1/ГПа [5].

По значениям  $C_{ij}$  и  $S_{ij}$  можно рассчитать характеристики упругости массивного поликристаллического объекта. Характеристики упругости изотропного поликристаллического циркония при температуре 298 К, полученные усреднением Фойгта-Ройсса-Хила из значений  $C_{ij}$  и  $S_{ij}$  [17], приведены ниже.

Адиабатический модуль

упругости, $K^S$ .....	95,31 ГПа
Модуль сдвига, $G$ .....	36,1 ГПа
Коэффициент Пуассона, $\nu$ .....	0,3317
Модуль Юнга, $E$ .....	96,14 ГПа

Адиабатическая сжимаемость,  $\aleph^{*S}$  .....

$1,05 \cdot 10^{-2}$ 1/ГПа	
Скорость распространения	
продольной волны, $v_L$ .....	4697 м/с
Скорость распространения	
поперечной волны, $v_T$ .....	2357 м/с

### 3.2. Связь деформации ГПУ-кристалла с модулями жесткости ( $C_{ij}$ )

Упругие свойства кристалла можно легко понять исходя из физических и геометрических моделей, которые связывают ответную деформацию на приложенную нагрузку. Эти модели приводят к линейным комбинациям  $C_{ij}$ 's, которые соответствуют различным деформациям. Эти деформации не могут быть выбраны однозначно. Следующая группа представляется полезной [19].

Существует три независимых пути деформации гексагонального кристалла с сохранением его объема:

$$1) \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \text{ представляет жесткость к}$$

сдвигу в плоскости (110) и направлении  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Такое напряжение приводит к деформации равностороннего базиса гексагональной ячейки, при которой его площадь остается неизменной, в то время как углы между векторами базиса в ячейке изменяются. Данная деформация не вызывает деформацию вдоль оси  $c$ .

2)  $C_{44}$  представляет жесткость к сдвигу в плоскости (010) и направлении  $[001]$ . Такое напряжение

вызывает сдвиг базисной плоскости, при котором последняя не претерпевает изменений, в то время как ось  $c$  наклоняется по отношению к базисной плоскости.

$$3) C = \frac{1}{6}(C_{11} + C_{22} + 2C_{33} - 4C_{13}).$$

Такое напряжение вызывает сжатие (растяжение) вдоль оси  $c$  и одновременно расширяет (сжимает) базисную плоскость; при этом объем остается неизменным. В результате такой деформации симметрия кристалла остается неизменной, в то время как осевое соотношение (отношение  $c/a$ ) изменяется.

В гексагональных кристаллах существует только один вариант напряжения, который приводит к однородной дилатации всего объема:

$$(4) B = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}).$$

Такое напряжение вызывает однородное растяжение или сжатие вдоль всех векторов, при котором сохраняется значение отношения  $c/a$  и базисная плоскость сохраняет свою равностороннюю шестигранную форму. Такая деформация не включает никаких сдвигов.

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \text{ вытекающее из условия}$$

ГПУ-симметрии кристалла, имеет важное значение.  $C_{66}$  представляет жесткость кристалла к сдвигу в плоскости (100) и направлении [010], в то время как  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  представляет жесткость кристалла к

сдвигу в плоскости (110) и направлении  $[\bar{1}10]$ . Таким образом, для всех плоскостей с осью зоны [001] постоянная упругого сдвига не зависит от конкретной плоскости и конкретного направления сдвига. Это условие названо условием поперечной изотропии. Оно означает, что постоянные упругости являются инвариантными по отношению к оси  $z$ ; в базисной плоскости ГПУ-кристалл - упругоизотропный.

### 3.3. Анизотропия упругой деформации циркония

В отличие от кубических кристаллов, анизотропия деформации которых может быть описана одним показателем  $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ , анизотропию деформации ГПУ-кристаллов определяют несколько показателей, при этом нет такого показателя анизотропии деформации ГПУ-кристаллов, который можно бы было считать основным [19]. Три из них, относящиеся к модулям жесткости ( $C_{ij}$ ), представлены выше уравнениями (11). Однако, за исключением  $C_{44}/C_{66}$ , два других показателя не отвечают простой деформации, так как они включают как сдвиговую деформацию, так и дилатацию кристаллической решетки.

Существует три независимых упругих сдвига в ГПУ-кристаллах; так что анизотропию к упругому сдвигу можно представить тремя показателями (три отношения жесткостей к сдвигам):

$$A_1^d = \frac{(1/6)(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})}{C_{44}} = 1,48, \quad (14)$$

$$A_2^d = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} = 0,90 \quad (15)$$

и

$$A_3^d = A_1^d A_2^d = \frac{(1/3)(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})}{(C_{11} - C_{12})} = 1,33. \quad (16)$$

Значения  $C_{ij}$  при расчете показателей анизотропии упругого сдвига в цирконии взяты из работы [15]\*.

Для кристалла, упругоизотропного по отношению к сдвиговой деформации, все три показателя анизотропии равны единице; как видно из данных, приведенных выше для циркония, при комнатной температуре все три показателя анизотропии сдвиговой деформации слегка отличаются от 1.

Еще один полезный показатель анизотропии упругой деформации при растяжении может быть получен из отношения модулей Юнга в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси шестого порядка:

$$A_4^d = \frac{S_{33}}{S_{11}} = 0,79. \quad (17)$$

Для циркония этот результат последователен, он имеет относительно низкую плотность упаковки атомов в базисной плоскости.

Также полезно иметь показатель анизотропии для чисто дилатометрической деформации (нет компоненты сдвига). Наиболее наглядный показатель анизотропии деформации при всестороннем сжатии:

$$A_5^d = \frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} = 0,86. \quad (18)$$

### 3.4. Стабильность ГПУ-кристалла и модули жесткости

Для того чтобы кристаллическая решетка была стабильной, должно существовать определенное соотношение между ее модулями жесткости. Во-первых, все диагональные компоненты тензора жесткости должны иметь положительное значение. Это требование должно выполняться независимо от сингонии кристалла. Для ГПУ-кристалла существует три дополнительных независимых условия стабильности [21]:

$$(C_{11}^2 > C_{12}^2), (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2,$$

и

$$C_{11}C_{33} > C_{13}^2. \quad (19)$$

Первое условие предполагает, что значение  $C_{12}$  должно лежать в интервале от  $-C_{11}$  до  $C_{11}$ . Второе условие, совместно с первым, предполагает, что

\* Все представленные в этом разделе значения рассчитаны для комнатной температуры.

сдвиговая постоянная  $C_H = (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})$ , впервые введенная Гамильтоном, а также объемная сжимаемость - обе положительные. Третье неравенство не имеет простого физического объяснения, оно предполагает, что абсолютное значение  $C_{13}$  должно быть меньше, чем среднее геометрическое  $C_{11}$  и  $C_{33}$ .

Следующие значения критериев относительной стабильности ГПУ-состояния получены для циркония при комнатной температуре:

$$A_1^S = C_{11}^2 / C_{12}^2 = 3,88;$$

$$A_2^S = (C_{11} + C_{12})C_{33} / 2C_{13}^2 = 4,17;$$

$$A_3^S = C_{11}C_{33} / C_{13}^2 = 5,542.$$

Таким образом, при комнатной температуре ГПУ-цирконий имеет высокую стабильность ко всем упругим деформациям. С повышением температуры значения критериев относительной стабильности ГПУ-циркония уменьшаются, и при температуре 1133 К они равны  $A_1^S = 1,604$ ,  $A_2^S = 3,04$ ,  $A_3^S = 3,397$ , что свидетельствует о значительной потере устойчивости решетки ГПУ-циркония с повышением температуры.

## 4. КОРРЕЛЯЦИЯ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ И ДРУГИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

### 4.1. Критерии механической стабильности кристалла

Критерии механической стабильности кристалла можно подразделить на три категории:

- стабильность идеальной кристаллической решетки к деформации сдвигом (теоретическая прочность);
- стабильность решетки к образованию дефектов (напряжение, необходимое для действия источников дислокаций);
- стабильность решетки к перемещению дислокаций (напряжение Паерлса-Набарро).

Многочисленные оценки теоретической прочности металлов приводят к приближенному соотношению между теоретической прочностью и модулями Юнга и сдвига:  $\sigma_{th} \approx (0,05 \dots 0,2)E$  [22-24]. Наиболее часто встречающаяся корреляция между модулем Юнга поликристаллических материалов и теоретической прочностью при растяжении  $\sigma_{th} \approx E/10$ , при сдвиге -  $G/2\pi \dots G/10$  [22-24].

Для  $\alpha$ -циркония при комнатной температуре  $E=98$  ГПа,  $\sigma_{th} \approx 9,8$  ГПа, что  $\approx 50$ -100 раз больше обычно наблюдаемых значений предела текучести отожженного поликристаллического циркония:  $\sigma_{0,2} = (100 \dots 200)$  МПа. Например, по данным работы [25] для отожженного поликристаллического циркония  $\sigma_{0,2} = 118$  МПа,  $\sigma_B = 176$  МПа,  $\delta = 36\%$ .

В последнее время появились работы, в которых теоретическая прочность рассчитана исходя из первых принципов. В работе [26] с использованием метода LDA (LDA – local-density approximation) для ряда ГПУ-металлов (Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Co, Zn и

Cd) рассчитана энергия связи в зависимости от объема элементарной ячейки. Теоретическая прочность была определена как максимальная сила, которая может быть приложена без потери их стабильности. Теоретическая прочность при растяжении была оценена из соотношения:

$$\sigma_{th} = n \left. \frac{dE_b(V)}{dV} \right|_{V=V_0}, \quad (20)$$

где  $E_b$  - энергия связи в расчете на атом;  $n$  – число атомов в ячейке;  $V$  - объем элементарной ячейки;  $V_0$  – объем элементарной ячейки в точке равновесия. Кластер из 19 атомов (в который были включены атомы второй координационной сферы) был выбран для расчета зависимости  $E_b \rightarrow V$  и первой производной по объему при  $V=V_0$  (теоретической прочности). Теоретическая прочность Zr при растяжении, определенная в этой работе, - 15 ГПа.

Предельное напряжение, необходимое для действия источников дислокаций [27]:

$$\sigma_{FR} = \frac{Gb}{2\lambda}, \quad (21)$$

где  $2\lambda$  - расстояние между двумя препятствиями (узлами закрепления). Для  $\alpha$ -циркония при комнатной температуре в предположении  $G=36$  ГПа,  $b=a=0,3232$  нм,  $\lambda=10$  нм получаем 0,58 ГПа.

В модели Паерлса-Набарро (P-N) подвижность дислокаций определяется высотой барьера Паерлса-Набарро [28]:

$$\sigma_P = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(\frac{-2\pi d p-p}{(1-\nu)b}\right), \quad (22)$$

где  $d_{p-p}$  – межплоскостное расстояние.

Для скольжения в  $\alpha$ -цирконии по призматическим плоскостям ( $d_{p-p}=0,816a$ ) в предположении  $\nu=0,33$ ,  $G=36$  ГПа,  $a=b=0,3232$  нм получаем  $\sigma_p = 0,05$  ГПа (комнатная температура).

### 4.2. Эмпирические соотношения

Нет простых, общих для всех поликристаллических материалов соотношений между механическими свойствами (твердостью, пределом текучести, пределом прочности, относительным удлинением и характеристиками упругости (модулем сдвига, модулем Юнга, коэффициентом Пуассона, модулем объемной упругости)). В то же время существуют некоторые тенденции и конкретные эмпирические соотношения.

#### 4.2.1. Твердость

Измерение твердости является наиболее простым методом определения механических свойств материала; оно позволяет определить не только твердость, но и ряд других характеристик, в том числе и модуль Юнга [29].

В подгруппе IVB минералогическая твердость с увеличением  $Z$  вначале уменьшается, а затем растет ( $HM(Ti22)=6$ ,  $HM(Zr40)=5$ ,  $HM(Hf72)=5,5$ ) [8]. Это объясняется тем, что твердость, подобно модулю Юнга, зависит от сил связи. Однако следует учесть,

что  $E$  измеряется в области упругой деформации, а твердость – в области пластической деформации.

В работе [30] отмечается, что, чем больше отношение  $K/G$ , тем меньше твердость элемента. Цирконий относится к материалам с высоким значением отношения  $K/G$  (2,58) [30] и относительно низкой твердостью (твердость по Виккерсу - 0,9...1,52 ГПа) [31].

Для прутков циркония, полученных методом дуговой плавки и отожженных при 1073 К в течение 15 мин (размер зерен 23 мкм, зерно равноосное), сообщается в [32] следующее эмпирическое соотношение между твердостью и модулем сдвига:

$$H_V / G = A_{H,G} \exp(-B_{H,G} T), \quad (23)$$

где  $T$  - температура в К;  $A_{H,G}=0,0807$ , значения  $H_V$  и  $G$  в ГПа и  $B_{H,G}=2,204 \cdot 10^{-3}$  1/К. При комнатной температуре отношение  $H_V/G=0,0418$ .

#### 4.2.2. Предел текучести и предел прочности

Тэбор [33] установил, что для металлов напряжение течения пропорционально твердости по Виккерсу:

$$\sigma_Y \approx \frac{H_V}{3}. \quad (24)$$

Однако соотношение (24) не всегда точно выполняется [32, 34].

Сообщается в [32] о следующих эмпирических соотношениях между твердостью и характеристиками прочности циркония при растяжении:

$$\sigma_Y = 0,155 H_V, \quad \sigma_{UTS} = 0,218 H_V, \quad (25)$$

отсюда

$$\sigma_Y / G = 0,115 \times A_{H,G} \exp(-B_{H,G} T),$$

$$\sigma_{UTS} / G = 0,218 \times A_{H,G} \exp(-B_{H,G} T). \quad (26)$$

Таким образом, для циркония при комнатной температуре  $\sigma_Y/G \approx 0,0048$  и  $\sigma_{UTS}/G \approx 0,0091$ .

#### 4.2.3 Пластичность

Согласно критерию, предложенному Пагом [30, 35], чем выше отношение  $K/G$  рассматриваемого металла, тем больше его пластичность. Цирконий, имеющий очень высокое значение отношения  $K/G$  (2,58), относится к пластичным материалам. Обычное значение относительного удлинения циркония при комнатной температуре 36...40% [25, 30, 35].

Белоусов [36] построил зависимость относительного удлинения 33 металлов от коэффициента Пуассона. Показано, что пластичность металлов повышается с увеличением значения коэффициента Пуассона; высокую пластичность имеют металлы с коэффициентом Пуассона 0,32 и более.

#### 4.3. Гетерогенная деформация

Предметом значительного прикладного и академического интереса является гетерогенная деформация поликристаллических металлических материалов. В рамках данной работы большой интерес представляют результаты исследований гетерогенной деформации циркония и циркониевых сплавов. В работе [37] проведены исследования структуры

полос сплава циркалой-2 в исходном (полностью рекристаллизованном) состоянии и после деформации путем прокатки при комнатной температуре. Определена ориентация каждого из зерен относительно основных осей полосы, разориентировка зерен и разориентировка в каждом из зерен. Установлено, что структура деформированного сплава циркалой-2 состоит из зерен двух видов: (i) деформированных и (ii) недеформированных. Даже после деформации на 50% недеформированные зерна обычно остаются почти равноосными; также каждое из недеформированных зерен имеет малую среднюю разориентировку. Зерна, не деформирующиеся в процессе прокатки, были определены как упруго более жесткие, т.е. зерна с относительно большим, в силу их ориентации, значением модуля Юнга. Зерна, не деформирующиеся в процессе прокатки, ориентированы базисной плоскостью параллельно плоскости прокатки.

### 5. КОРРЕЛЯЦИЯ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

#### 5.1. Корреляция модулей упругости и температуры плавления

Существуют многочисленные теории плавления, все они свидетельствуют о наличии связи между модулями упругости и температурой плавления [38]. Согласно одному из них (критерию Борна) плавление происходит при потере устойчивости кристаллической решетки к сдвигу (плавление происходит при температуре, при которой модуль сдвига уменьшается до нуля). Модуль Юнга часто выше, когда температура плавления больше [8, 39]. Однако имеются исключения [8, 40]. В некоторых из подгрупп направление изменения модуля Юнга с ростом  $Z$  не совпадает с направлением изменения температуры плавления  $T_m$ ; это относится и к подгруппе IVB, в которой  $T_m$  монотонно увеличивается с ростом  $Z$ : 1941 К (Ti22), 2125 К (Zr40) и 2495 К (Hf72), в то время как значение  $E$  вначале уменьшается с ростом  $Z$ , а затем увеличивается. Это связано с относительно «рыхлой» решеткой ГПУ-Zr (большой длиной связи атомов).

Для металлов одной подгруппы параметром лучше, чем температура плавления, связанным корреляцией с модулем Юнга, является отношение  $RT_m/\Omega_m$ .  $R$  - газовая постоянная (8,3145510 Дж/моль);  $\Omega_m$  - молярный объем ( $10,63 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль у Ti,  $14,02 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль у Zr и  $13,37 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль у Hf). В подгруппе IVB модуль Юнга изменяется в том же направлении, что и отношение  $RT_m/\Omega_m$ :  $1,518 \cdot 10^9$ : $1,260 \cdot 10^9$ : $1,5515 \cdot 10^9$  Дж/м<sup>3</sup>.

Параметром, связанным корреляцией с модулем Юнга, является энтальпия плавления  $L$  (в единицах концентрации энергии – кДж/м<sup>3</sup>) [8]. В подгруппе IVB ее значение с ростом  $Z$  изменяется в том же направлении, что и величина модуля Юнга. Энтальпия плавления равна:  $1,645 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Ti,  $1,155 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Zr и  $1,777 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Hf.

В ряду 4d-металлов цирконий находится на восходящей ветви последовательностей изменения как модуля Юнга, так и температуры плавления, и в

полном соответствии с его положением имеет относительно малое значение модуля Юнга и относительно низкую температуру плавления.

## 5.2. Корреляция теплоемкости и характеристик упругости

Молярная теплоемкость циркония при комнатной температуре и атмосферном давлении 25,202 Дж/(моль·К) [41].

Существует общее соотношение, связывающее для любого твердого тела разность теплоемкостей  $C_p - C_v$  с коэффициентом объемного теплового расширения и сжимаемостью  $\aleph$  [42]:

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha_v^2 \Omega_m}{\aleph}, \quad (27)$$

где  $\Omega_m$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/моль;  $C_p$  – молярная теплоемкость при постоянном давлении;  $C_v$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль·К). Для циркония при 298 К:  $\alpha_v = 17,33 \cdot 10^{-6}$  1/град,  $\aleph = 1,050 \cdot 10^{-2}$  1/ГПа [17],  $\Omega_m = 14,02 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $C_p - C_v \approx 0,12$  Дж/(моль·К).

При температуре несколько выше абсолютного нуля теплоемкость быстро возрастает – пропорционально  $T^3$ . При высоких температурах теплоемкость становится практически постоянной и составляет  $\approx 3R$ . Необходимо отметить, что в этом случае используется шкала «приведенной» температуры, т.е. значение  $T$  делится на константу. Эта константа  $\theta_D$  называется характеристической температурой Дебая. При  $T = \theta_D$  теплоемкость составляет примерно 96% от ее окончательного значения.

Характеристическая температура Дебая связана с характеристической максимальной частотой колебания атомов  $\nu_D$  соотношением:

$$\theta_D = h \nu_D / k_B, \quad (28)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана ( $1,380658 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Параметр  $\theta_D$  непосредственно выражается через скорости распространения звука и, следовательно, через упругие характеристики твердого тела.

Температура Дебая пропорциональна средней скорости звука  $v_{mid}$  [19, 43]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V_0} \right)^{1/3} \times v_{mid}, \quad (29)$$

где  $V_0$  – объем твердого тела;  $N$  – число атомов в этом объеме.

Температура Дебая может быть абсолютно точно рассчитана из экспериментальных значений модуля объемной упругости, коэффициента Пуассона  $\nu$  и плотности  $\rho$  [43]:

$$\theta_D = k(\nu) \frac{h}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 \rho}{M} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{K}{\rho}}, \quad (30)$$

где

$$k(\nu) = \left[ \frac{1}{3} \left[ \left[ \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \right]^{3/2} + 2 \left[ \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \right]^{3/2} \right] \right]^{-1/3} \quad (31)$$

и  $M$  – атомный вес.

Температура Дебая, рассчитанная исходя из значений средней скорости распространения звука в цирконии (модуля объемной упругости) при 4 К  $\theta_E$ , равна 295,98 К [15]. Для сравнения – температура Дебая, оцененная по результатам измерения удельной теплоемкости при низких температурах, равна  $(291,7 \pm 1,3)$  К.

Показано [8, 44], что параметром, связанным корреляцией с величиной модуля Юнга  $E$ , является полная теплоемкость металла (в единицах концентрации энергии). Для комнатной температуры (КТ) полная теплоемкость  $W$  определяется следующим образом:

$$W = \sum_{KT} \frac{T_m}{KT} (C\Delta T_i + L) \times \rho, \quad (32)$$

где  $C$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $\Delta T_i$  – постоянное приращение температуры при подсчете  $\sum C\Delta T_i$ ;  $\rho$  – плотность металла, кг/м<sup>3</sup>;  $L$  – скрытая теплота плавления;  $T_m$  – температура плавления, до которой ведется подсчет полной теплоемкости. Направления изменения модуля упругости, полной теплоемкости и, как было описано выше, теплоты плавления сходны. Корреляция направлений этих изменений доказывает [8], что если энергия упругой деформации (которая пропорциональна  $E$ ) больше для одного из двух металлов подгруппы, то больше и полная тепловая энергия  $W$ , необходимая для перехода металла в жидкость, а также больше скрытая теплота плавления  $L$ . Для металлов подгруппы IVB полная теплоемкость при комнатной температуре изменяется в последовательности:  $6,873 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Ti,  $4,835 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Zr и  $7,438 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup> у Hf.

## 5.3. Связь коэффициента теплового расширения и модулей упругости

Между коэффициентом линейного расширения  $\alpha$  и модулем Юнга  $E$  установлена следующая эмпирическая зависимость [10]:

$$\alpha \approx \frac{k_B}{d_{b-b}^3 E}. \quad (33)$$

Для циркония при комнатной температуре  $d_{b-b} = 0,318$  нм;  $E = 98$  ГПа, значение  $\alpha$ , рассчитанное по формуле (33), равно  $4,38 \cdot 10^{-6}$  1/град, что практически равно значению коэффициента линейного расширения циркония вдоль оси **a** при комнатной температуре –  $4,35 \cdot 10^{-6}$  1/град [45].

Классическим соотношением, связывающим термические и упругие свойства твердых тел, является формула Грюнейзена [17, 46]:

$$\gamma_H = \left( \frac{\Omega_m}{C_v} \right) \alpha_v \aleph^T, \quad (34)$$

где  $\gamma_H$  – параметр Грюнейзена по порядку величины от 1 до 3. Значение изотермического параметра Грюнейзена, обычно используемое в расчетах, – 1,01 [17].  $C_v$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме. Отношение  $C_v/\Omega_m$  соответствует термиче-



скому давлению, вызванному термическим расширением;  $\aleph^T$  - изотермическая сжимаемость.

В физической акустике кристаллов наиболее надежно измеряется адиабатический модуль объемной упругости  $K^S$ , а в теплофизике – молярная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ . Тогда уравнение Грюнейзена трансформируется к виду:

$$\gamma_H = \frac{\alpha_V K^S \Omega_m}{C_p} \quad (35)$$

Значение используемого в расчетах [17] адиабатического параметра Грюнейзена для Zr - 0,95.

Обратимость упругой деформации и теплового расширения позволяет рассматривать совместное действие этих явлений на основе общих законов термодинамики. При этом получается уравнение [47], устанавливающее связь между изменением коэффициента линейного расширения под напряжением при постоянной температуре и модулем Юнга и его изменением с изменением температуры при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma}\right)_T = \frac{1}{E^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\sigma \quad (36)$$

Из уравнения (36) можно получить зависимость коэффициента линейного напряжения от давления: при данной температуре правая часть уравнения (36) постоянная. Отсюда после интегрирования получается линейная зависимость коэффициента теплового расширения от напряжения:

$$\alpha = \alpha_0 + c\sigma, \quad (37)$$

где  $\alpha_0$  - коэффициент линейного расширения в отсутствие напряжения.

## 6. РАДИАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Основные явления под облучением: радиационное упрочнение, охрупчивание, распухание, рост, ползучесть, радиационно-стимулированная сегрегация, радиационно-модифицированный и радиационно-стимулированный фазовый распад. В основе каждого из этих явлений лежит преобразование микроструктуры, обусловленное упругим взаимодействием точечных дефектов, возникающих под облучением и присутствующих в материале в виде легирующих элементов и примесей, между собой и со стоками, а также упругая поляризация точечных дефектов. В частности, упругая поляризация точечных дефектов приводит к зависящему от кристаллографического направления различию диффузионных потоков вакансий и межузельных атомов (DAD – Diffusional Anisotropy Difference), что согласно общепринятым представлениям является причиной радиационного роста циркония [3]. В поле внешних напряжений возникает дополнительный диффузионный поток точечных дефектов, обусловленный действием внешней нагрузки (явление, известное под названием эластодиффузия (EID – Elastic Interaction Difference)), что является причиной радиационной ползучести [3]. Данный вопрос - предмет отдельного рассмотрения. Для детального озна-

комления с этими явлениями можно рекомендовать работы [3, 48].

Существует классическое уравнение для расчета радиационного упрочнения [49]:

$$\Delta \sigma = M \alpha G b \sqrt{N d}, \quad (38)$$

где  $\Delta \sigma$  - увеличение предела прочности;  $\alpha$  - константа;  $M$  – фактор Тейлора;  $b$  – вектор Бюргерса скользящей дислокации;  $N$  – концентрация дислокационных петель;  $d$  – диаметр дислокационных петель. Для Zr получено [49]:  $\alpha \approx 0,5$ ,  $M=3,06$ ,  $b = \sqrt{5}a/3$ .

## 7. СВЯЗЬ МЕЖДУ МОДУЛЕМ ЮНГА РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КИСЛОРОДА

Термическая растворимость примесей и легирующих элементов зависит от напряжений, которые возникают при их внедрении в решетку кристалла, а следовательно, и от величины модуля Юнга растворителя. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведена зависимость термической растворимости кислорода в ряде переходных металлов (Zr, Ti, Ta, Nb, V, Fe, Co, Ni и Mo) от значения  $E/\Omega_{\text{окт}}$  ( $E$  – модуль Юнга,  $\Omega_{\text{окт}}$  – размер октаэдрических пор) [50]. Как видно из представленных данных, растворимость кислорода в переходных металлах уменьшается с увеличением значения  $E/\Omega_{\text{окт}}$ , и она самая высокая в цирконии, имеющем в группе рассматриваемых металлов самое низкое значение  $E/\Omega_{\text{окт}}$ .

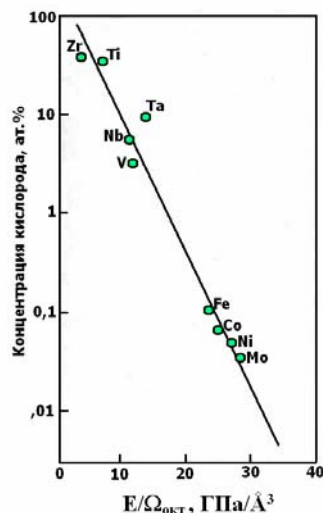


Рис. 3. Зависимость термической растворимости кислорода от значения параметра  $E/\Omega_{\text{окт}}$  [50]

## 8. СКЛОННОСТЬ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В СПЛАВЕ ЦИРКАЛОЙ-2 К ОБРАЗОВАНИЮ ГИДРИДОВ

Интересный пример влияния модуля Юнга на свойства циркония и циркониевых сплавов относится к склонности границ зерен относительно образования гидридов. В работе [51] исследовано образование гидридов в полностью рекристаллизованном циркалоей -2, вызванное газообразным насыщени-

ем водородом; определены границы зерен, на которых наблюдается предпочтительное образование гидридов, - представлен их тип по разориентировке зерен, плотности узлов совпадения и упругой жесткости примыкающих зерен. Для описания предпочтения относительно образования гидридов введен параметр предпочтения границ зерен к образованию гидридов (HPI - hydride preference index), определяемый как  $HPI_Q = f_{h,Q}/f_{r,Q}$ , где  $f_{h,Q}$  - и  $f_{r,Q}$  - доля границ Q-типа, на которых присутствуют гидриды, и доля границ Q-типа, присутствующих в образце. Значения  $HPI_Q$  оценены для 1200 границ, на которых явно присутствуют гидриды, и установлено, что гидриды преимущественно образуются на границах определенного типа. Обычно высокое сопротивление образованию гидридов имеют специальные границы с высокой плотностью совпадающих узлов. Также, что представляет особый интерес в рамках данного рассмотрения, высокое сопротивление образованию гидридов имеют границы упруго жестких зерен. На рис. 4 приведена зависимость  $HPI_E$  для границ зерен от модуля упругости примыкающих к ней зерен; хорошо видно, что упруго жесткие зерна имеют высокое сопротивление образованию гидридов.

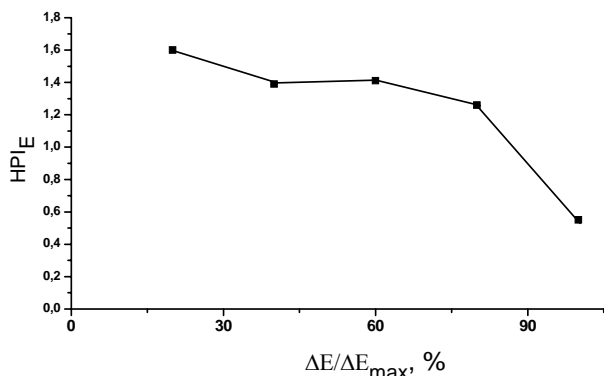


Рис. 4.  $HPI_E$  в зависимости от  $E$ , где  $E$  – средние модули упругости соседних зерен.

Вдоль оси  $X$  значения  $\Delta E = E - E_{min}$  отложены в процентах от максимально возможного значения  $\Delta E_{max} = E_{max} - E_{min}$ . Значение  $E$  оценено при приложении напряжения одноосного сжатия в направлении, приблизительно перпендикулярном рассматриваемой границе [50]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении материалов наибольшей информативностью обладают их фундаментальные свойства, к таким свойствам относится упругость. Поэтому идея собрать сведения, относящиеся к корреляции между упругостью и другими свойствами циркония, представляется вполне разумной и целесообразной. Это разумно уже по практическим соображениям: изложенные в обзоре факты и сведения, несомненно, окажутся полезными всем исследователям и производителям циркониевой продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J.D. Eshelby, W.T. Read, W. Shockley. Anisotropic elasticity with applications to dislocation theory // *Acta Metallurgica*. 1953, v. 1, № 3, p. 251-259.
2. В.И. Самуль. Основы теории упругости и пластичности. М.: "Высшая школа", 1970, 288 с.
3. С.Н. Woo, С.В. So. The effect of stress on point-defect diffusion in hcp metals and irradiation creep // *Philosophical Magazine A*. 2000, v. 80, № 6, p. 1299-1318.
4. Б.Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. М.: «Машгиз», 1959, 366 с.
5. E.S. Fisher, C.J. Renken. Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1961, v. 4, № 3, p. 311-315.
6. Г.П. Зайцев. К вопросу о константах упругости и коэффициентах поперечной деформации. Подсчет больших деформаций // *Физика металлов и металловедение*. 1955, т. 1, № 2, с. 193-205.
7. Л.И. Гомозов, И.Ш. Ахмедзянов. Упругие постоянные  $\alpha$ -твердых растворов Ti-Zr // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1981, № 1, с. 174-177.
8. А. Бух. Корреляция изменения величин модулей Юнга и некоторых других механических и физических свойств чистых металлов в зависимости от их расположения в таблице Менделеева // *Физика металлов и металловедение*. 2005, т. 99, № 1, с. 25-30.
9. А.П. Казрагис. Исследование зависимости температур плавления тугоплавких и редких металлов от некоторых атомных, кристаллических, термодинамических и механических параметров // *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов: Материалы III Всесоюзного совещания «Получение, структура, физические свойства и применение тугоплавких и редких металлов», 2-4 декабря 1968 г.* М.: «Наука», 1971, с.50-59.
10. Ю.А. Кашталян. *Характеристики упругости материалов при высоких температурах*. Киев: «Наукова думка», 1970, 112с.
11. В. Юм-Розери, Г.В. Рейнор. *Структура металлов и сплавов* / Пер. с англ. / Под ред. Я.П. Селисского. М.: «Металлургиздат», 1959, 391с.
12. Л.Ф. Верещагин, Е. В. Зубова. Зависимость силы сдвига элементов от порядкового номера при больших давлениях // *Физика металлов и металловедение*. 1957, т. 5, № 1, с. 171-173.
13. В. Hallstedt. Molar volumes of Al, Li, Mg and Si // *Calphad*. 2007, v. 31, № 2, p. 292-302.
14. Г. Хантингтон. Упругие постоянные кристаллов. I // *Успехи физических наук*. 1961, т. 74, № 2, с. 303-352.
15. E.S. Fisher, C.J. Renken. Single-crystal elastic moduli and the hcp→bcc transformation in Ti, Zr, and Hf // *Physical Review*. 1964, v. 135, № 2A, p. A482-A494.
16. Г. Вавра. О модуле упругости  $\alpha$ -циркония // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1978, № 6, с. 219-220.
17. E.S. Fisher, M.H. Manghni, T.J. Sokolowski. Hydrostatic pressure derivatives of the single-crystal

- elastic moduli of zirconium // *Journal of Applied Physics*. 1970, v. 41, № 7, p. 2991-2998.
18. A. Kumar, T. Jayakumar, B. Raj, K.K. Ray. Correlation between ultrasonic shear wave velocity and Poisson's ratio for isotropic solid materials // *Acta Materialia*. 2003, v. 51, № 8, p. 2417-2426.
19. H.M. Ledbetter. Elastic properties of zinc: a compilation and a review // *Physical and Chemical Reference Data*. 1977, v. 6, № 4, p. 1181-1203.
20. D.O Northwood, I.M. London, L.E. Bahen. Elastic constants of zirconium alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 1975, v. 55, № 3, p. 299-310.
21. G.A. Alers, J.R. Neighbours. Crystal stability and elastic constants // *Journal of Applied Physics*. 1957, v. 28, № 12, p. 1514.
22. А. Коттрелл. *Теория дислокаций* / Перевод с англ. / Под ред. А. Л. Ройбурда. М.: "Мир", 1969, 95 с.
23. А.Х. Коттрелл. Теоретические аспекты процесса разрушения // *Атомный механизм разрушения: Материалы Международной конференции по вопросам разрушения, состоявшейся в апреле 1959 г. в Свонпскотте (США)* / Пер. с англ. / Под ред. М.А. Штремеля. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной металлургии, 1963, с. 30-58.
24. А.И. Слуцкер. Характеристики элементарных актов в кинетике разрушения металлов // *Физика твердого тела*. 2004, т. 46, № 9, с. 1606-1613.
25. А.Т. Агеенков, А.М. Каптельцев, В.Ф. Савельев, Е.М. Валуев, М.П. Кудинов. Влияние водородного механизма свойства циркония и некоторых его сплавов // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1973, № 4, с. 160-163.
26. Y. Song, R. Yang, D. Li, Z.X. Guo. A first – principles study of theoretic strength and bulk modulus of hcp metals // *Philosophical Magazine A*. 2001, v. 81, № 2, p. 321-330.
27. L.K. Mansur, T.C. Reiley. Irradiation creep by dislocation glide enabled by preferred absorption of point defects – theory and experiment // *Journal of Nuclear Materials*. 1980, v.90, №1-3, p. 60-67.
28. C.-L. Lee, S.Li. A half-space Peierls–Nabarro model and the mobility of screw dislocations in a thin film // *Acta Materialia*. 2007, v. 55, № 6, p. 2149–2157.
29. L.M. Keer, T.N. Farris, J.-Ch. Lee. Knoop and Vickers Indentation in Ceramics Analyzed as a Three-Dimensional Fracture // *Journal of the American Ceramic Society*. 1986, v. 69, № 5, p. 392-396.
30. S.F. Pugh. Relations between the elastic the moduli and plastic properties of polycrystalline pure metals // *Philosophical Magazine*. 1954, v. 45, № 367, p. 823-843.
31. S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi. Characteristics of zirconium hydride and deuteride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, v. 330-332, p. 99-104.
32. T.R.G. Kutty, K. Ravi, C. Ganguly. Studies on hot hardness of Zr and its alloys for nuclear reactors // *Journal of Nuclear Materials*. 1999, v. 265, № 1-2, p. 91-99.
33. D. Tabor. *The hardness of metals*. Oxford University Press. 1951, p. 192.
34. A.V. Chirkin, N.R. Gajum, A.I. Ben Shaban, K. Kher Ramadan. On the anisotropy of zirconium and its alloys with niobium // *Journal of Nuclear Materials*. 1987, v. 148, № 2, p. 171-174.
35. M.H. Yoo. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals // *Metallurgical Transactions A*. 1981, v. 12A, № 3, p. 409-417.
36. О.К. Белоусов. Об относительном удлинении поликристаллических металлов // *Металлы*. 1998, № 1, с. 90-97.
37. S.K. Sahoo, V.D. Hiwarkar, I. Samajdar, G.K. Dey, D. Srivastav, R. Tiwari, S. Banerjee. Heterogeneous deformation in single-phase Zircaloy 2 // *Scripta Materialia*. 2007, v. 56, № 11, p. 963–966.
38. Q.S. Mei, K. Lu. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progress in Materials Science*. 2007, v. 52, № 8, p. 1175–1262.
39. G. Grimvall, S. Sjoedin. Correlation of properties of materials with debae and melting temperatures // *Physica Scripta*. 1974, v. 10, № 6, p. 340-352.
40. A. Buch. Correlation between the specific heat capacity and the elastic moduli of pure metals // *Zs. Metallkunde*. 1999, № 9, p. 744-746.
41. M.W. Chase Jr. NIST-JANAF. Thermochemical Tables // *Physical and Chemical Reference Data: Monograph*. 1998, № 9, p.1-1161.
42. В.Ю. Бодряков, В.В. Петрушкин, А.А. Повзнер. Взаимосвязь упругих и тепловых свойств скандия // *Физика металлов и металловедение*. 2000, т. 89, № 4, с. 5-9.
43. Q. Chen, B. Sundman. Calculation of debae temperature for crystalline structures – a case study on Ti, Zr, and Hf // *Acta Materialia*. 2001, v. 49, № 6, p. 947-961.
44. A. Buch. Some regularities for elastic moduli and related physical properties of metals // *MP-Materialprüfung*. 2003, v. 45, № 1-2, p. 37-41.
45. J.C. Brachet, J.L. Bechade, A. Castaing, L. Le Blanc, T. Jouen. Relationship between crystallographic texture and dilatometric behaviour of hexagonal polycrystalline material // *Materials Science Forum*. 1998, v. 273-275, p. 529-534.
46. В.В. Огородников, Ю.И. Роговой. Закономерности изменения свойств кубических монокристаллов переходных металлов // *Неорганические материалы*. 1993, т. 29, № 4, с. 525-529.
47. Н.Ф. Кунин, В.Н. Кунин. Влияние напряжений на тепловое расширение деформированного металла // *Физика металлов и металловедение*. 1957, т. 5, № 1, с. 173-174.
48. C.H. Woo. Effects of Anisotropic Diffusion on Irradiation Deformation // *Radiation-Induced Changes in Microstructure; 13<sup>th</sup> International Symposium (Part I), ASTM STP 955* / F.A. Garner, N.H. Packan, and A.S. Kumar, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1987, p.70-89.
49. N. Hashimoto, T.S. Byun, K. Farrell, S.J. Zinkle. Deformation microstructure of neutron-irradiated pure polycrystalline metals // *Journal of Nuclear Materials*. 2004, v. 329-333, Part II, p. 947-952.

50. A.U. Seybolt, R.L. Fullman. A Rationalization of the oxygen solid solution in some transition metals // *Journal of Metals*. 1954, v. 6, № 5, p. 548-549.

51. K.V. Mani Krishna, A. Sain, I. Samajdar, G.K. Dey, D. Srivastava, S. Neogy, R. Tewari,

S. Banerjee. Resistance to hydride formation in zirconium: An emerging possibility // *Acta Materialia*. 2006, v. 54, № 18, p. 4665–4675.

*Статья поступила в редакцию 05.09.2008 г.*

## **КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ПРУЖНІСТЮ Й ІНШИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЦИРКОНІЮ**

*Т.П. Черняева, В.М. Грицина, Є.О. Михайлов, А.В. Остапов*

Проведено систематизацію й аналіз відомостей про взаємну кореляцію властивостей цирконію. Представлено ряд характеристик пружності: модуль зсуву ( $G$ ), коефіцієнт Пуассона ( $\nu$ ), модуль об'ємної пружності ( $K$ ), а також постійні жорсткості ( $C_{ij}$ ) і піддатливості ( $S_{ij}$ ), щодо яких описана кореляція фізико-механічних властивостей і стабільності ГЦУ-ґратки цирконію; при цьому основний масив відомостей відноситься до кореляції між модулем Юнга ( $E$ ) і іншими властивостями цирконію. Розраховано поверхні модулів зсуву, Юнга й стисливості цирконію при кімнатній температурі.

## **CORRELATION BETWEEN ELASTICITY AND OTHER PROPERTIES OF ZIRCONIUM**

*T.P. Chernyayeva, V.M. Grytsyna, Ye.A. Mikhailov, A.V. Ostapov*

The data on cross correlation of zirconium properties have been analyzed and systematized. A number of elasticity characteristics have been presented: shear modulus ( $G$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), bulk modulus of elasticity ( $K$ ), and constants of stiffness ( $C_{ij}$ ) and compliance ( $S_{ij}$ ), relative to which the correlation of physical and mechanical properties and stabilities of a Zr face-centered close-packed lattice was described; the main array of data refers to the correlation between the Young's modulus ( $E$ ) and other zirconium properties. There have been calculated surfaces of the shear modulus, Young's modulus and zirconium compressibility at room temperature.