

УДК 539.89:539.26:546.831'.11

©1995

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Zr-H(D) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*И.О.Башкин, А.И.Латынин, В.Ю.Малышев*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 20 декабря 1994 г.)

Методом ДТА под давлением до 70 kbar при температурах до 900 К изучены  $T$ - $P$ -диаграммы гидридов и дейтеридов  $ZrH(D)_x$ . Подтверждена обратимость превращения  $\gamma - \alpha + \delta$ . Температура эвтектидного превращения остается неизменной в интервале 25–70 kbar. При давлениях выше  $\sim 30$  kbar обнаружено еще одно превращение. С помощью низкотемпературного рентгенофазового анализа закаленных под давлением образцов показано, что обнаруженное превращение связано с возникновением второго эвтектидного равновесия ( $\delta - \omega + \epsilon$ ) в системе Zr-H(D) под давлением.

В системе Zr-H при атмосферном давлении термодинамически стабильными принято считать четыре фазы [1]. При  $T_{eut} = 823$  К в эвтектидном равновесии  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \delta$  находятся твердые растворы водорода  $\alpha$ -Zr(H) и  $\beta$ -ZrH<sub>x</sub> в ГПУ  $\alpha$ -Zr и ОЦК  $\beta$ -Zr и твердый раствор вычитания  $\delta$ -ZrH<sub>2-y</sub>, имеющий ГЦК-подрешетку атомов Zr ( $a_0 = 4.778$ – $4.781$  Å [1-6]), тетраэдрические междоузлия которой статистически заполнены водородом [7]. Вблизи стехиометрического состава ( $1.67 \leq x \equiv H/Zr \leq 2$ ) подрешетка металла претерпевает тетрагональное искажение ( $c/a < 1$ ), и образуется  $\epsilon$ -фаза [1-6,8].

Пятая фаза в этой системе — моногидрид  $\gamma$ -ZrH — имеет ГЦТ-подрешетку металла ( $c/a > 1$ ), в которой водород упорядочен по тетрапорам, располагаясь в диагональных плоскостях {110} через одну [7]. Термодинамическая стабильность  $\gamma$ -фазы обсуждалась многократно. До сих пор преобладает мнение о метастабильности  $\gamma$ -ZrH (см. [1]), хотя в ряде работ [9,10] наблюдали накопление  $\gamma$ -фазы в процессе старения ZrH<sub>x</sub>, что позволяло предполагать ее стабильность. В недавнем калориметрическом исследовании [11] была обнаружена воспроизводимость тепловых эффектов превращения  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  в последовательных циклах нагрева, на основании чего сделан вывод об обратимости этого превращения и существовании области стабильности моногидрида  $\gamma$ -ZrH(D).

Кристаллохимическим аналогом системы  $Zr-H(D)$  является система  $Ti-H(D)$ , которая при атмосферном давлении имеет и весьма похожую фазовую  $T-x$ -диаграмму [12]. Под давлением в гидридах титана с составом, соответствующим двухфазной ( $\alpha + \delta$ )-области, водород переходит в октаэдрические междоузлия, и в системе  $Ti-H(D)$  образуются новые фазы [13-15]. После закалки  $TiH(D)_x$  под давлением, осуществлявшейся до азотной температуры, были получены новые фазовые состояния, преимущественно метастабильные при  $P = 1 \text{ atm}$ , которые обладают уникальными физическими свойствами [16-20].

Целью данной работы было экспериментально изучить следующие вопросы: распространяется ли подобие диаграмм этих двух систем также и на область высоких давлений, образуются ли под давлением новые фазы в системе  $Zr-H$ . В данной работе мы изучили фазовую диаграмму системы  $Zr-H(D)$  при давлениях до 70 кбар, провели низкотемпературную закалку фазовых состояний, возникающих под давлением, и рентгенографически исследовали кристаллическую структуру продукта закалки.

## 1. Методика

Исходные гидриды и дейтериды синтезировали реакцией слитков высокочистого (около 99.94 at.%) циркония с газообразным изотопом водорода, получаемым при разложении  $TiH_2$  или  $TiD_2$  [14]. Содержание основных примесей в цирконии (в ppm) следующее: C — 50, O — 100 (в объеме слитка), N — 5.0; Cu — 200, Fe — 183, Ni — 64, Cr — 5.0, Al — 2.9, Mg — 2.6, Na — 2.5, Pb — 2.3, Sb — 1.3, Ca, V — по 1.0, As, K, Li, Mn, Mo, Si, Sn, Zn, Cd, Mn — по 0.2-0.7. Содержание H или D в образцах  $x = H(D)/Zr$  определяли методом взвешивания с точностью  $\pm 0.01$ .

Фазовые превращения в  $ZrH(D)_x$  под давлением фиксировали методом ДТА, применяя в качестве эталона чистый цирконий. Измерения в интервале  $P \lesssim 15 \text{ кбар}$  проводили в камере высокого гидростатического давления типа поршень-цилиндр (точность определения давления  $\pm 0.3 \text{ кбар}$ ), в интервале  $25 \lesssim P \lesssim 70 \text{ кбар}$  использовали камеру высокого квазигидростатического давления типа «тороид» (точность определения давления  $\pm 5\%$ ). Более подробное описание экспериментальныхборок и процедуры измерений приводилось ранее [14].

Закалку под давлением около 60 кбар осуществляли охлаждением образцов от 430-600 К до температур  $\sim 90 \text{ К}$ , при которой разгружали камеру до атмосферного давления [16]. Рентгеновский анализ закаленных образцов проводили при  $T \approx 100 \text{ К}$ , используя дифрактометр ДРОН-2.0 с  $CuK_\alpha$ -излучением и с регистрацией дифракционных картин на фотоленку. При комнатной температуре дифрактограммы исходных и отогретых до комнатной температуры образцов снимали на дифрактометре «D500 Siemens». Точность определения параметров решетки на образцах, подвергавшихся термобарообработке, была не очень высока из-за уширения рефлексов и составляла около  $\pm 0.005 \text{ \AA}$ .

## 2. $T$ - $P$ - $x$ -диаграмма

Для поиска фаз промежуточного состава исследовались  $T$ - $P$ -диаграммы образцов  $ZrH(D)_x$  состава  $x = 0.75-1.0$ . Как гидриды, так и дейтериды этого состава после синтеза находились в трехфазном  $(\alpha + \gamma + \delta)$ -состоянии. Параметры кристаллических решеток (см. таблицу) согласуются с литературными данными [1,5] в пределах  $\pm 0.003\text{\AA}$ .

В интервале гидростатических давлений до 25 кбар на кривых ДТА образцов отчетливо видны тепловые эффекты, которые повторялись во многих циклах и наблюдались как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 1). Положение тепловых эффектов на температурной шкале соответствует интервалу превращения  $\gamma \rightarrow (\alpha + \delta)$ , которые наблюдали ранее калориметрически [11] или методом ДТА [9] в процессе нагрева  $ZrH(D)_x$ . Воспроизводимость эффектов во многих циклах, равно как и их знак при нагреве и охлаждении, подтверждает вывод [11] об обратимости превращения  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$ .

Эволюция сигналов ДТА, обусловленных превращением  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$  оказалась довольно сложной. В первом цикле нагрева тепловой эффект начинался протяженным участком нарастающего теплопоглощения, который завершался относительно небольшим пиком и резким прекращением тепловой активности образца (кривая 1 на рис. 1). Похожая форма аномалий наблюдалась ранее на калориметрических кривых нагрева [11]. В последующих циклах пик становился менее выраженным, низкотемпературная граница интервала тепловой активности размывалась и только на верхней границе скачок производной теплового потока  $dW/dT$  оставался отчетливым как при нагреве, так и при охлаждении (кривые 2,3). Положение теплового эффекта на температурной шкале несколько изменялось от цикла к циклу, даже если циклы проводились при одном и том же давлении. Увеличение скорости нагрева и охлаждения с  $\sim 40$  до  $\sim 10^3$  К/мин влияло на положение и форму теплового эффекта не существенно. После 10-12 циклов на одном и том же образце, в которых фиксировалась аномалия, эффект ста-

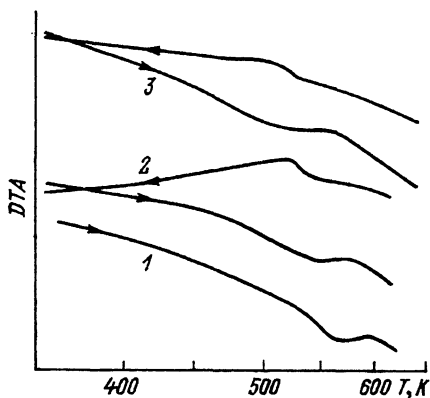


Рис. 1. Кривые ДТА под давлением для  $ZrH_{0.96}$ .

Нагрев и охлаждение указаны стрелками.  $P$  (kbar): 1 — 3.1 (нагрев цикла I), 2 — 3.3 (цикл III), 3 — 5.9 (цикл VI).

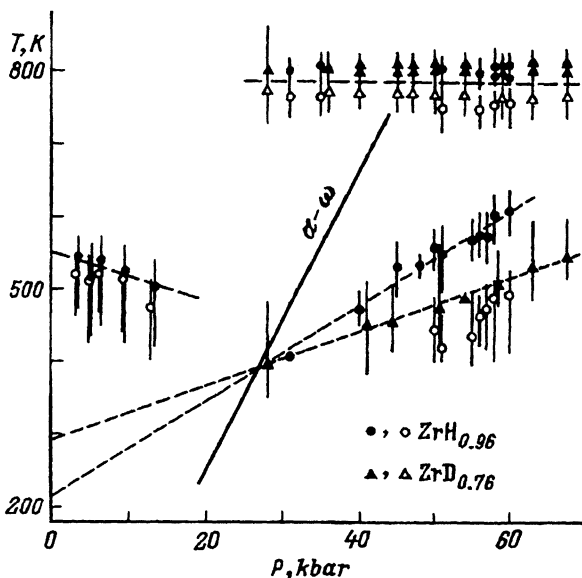


Рис. 2. Фазовая  $T$ - $P$ -диаграмма системы  $Zr-H(D)$ .

Экспериментальные точки соответствуют максимумам пиков ДТА (темные — нагрев, светлые — охлаждение). Температурные интервалы превращений показаны вертикальными отрезками. Линия  $\alpha$ - $\omega$  равновесия нанесена по данным [24].

новился слишком мал для наблюдения.<sup>1</sup> На  $T$ - $P$ -диаграмме (рис. 2) мы отмечаем лишь тенденцию к понижению температуры превращения  $\gamma - (\alpha + \delta)$  с давлением без обсуждения изотопного эффекта и гистерезиса превращения.

Эвтектоидное превращение изучалось только в условиях квазигидростатических давлений, поскольку термостойкость рабочей жидкости в гидростатической камере недостаточна для этих температур. В интервале давлений от 25 до 70 кбар температура эвтектоидного превращения  $T_{eut}$  оставалась примерно постоянной. Изотопный эффект для гидридов и дейтеридов в пределах экспериментального разброса отсутствовал (рис. 2). Величина  $T_{eut} \approx 790$  К, усредненная между нагревом и охлаждением, на  $\sim 30$  К ниже, чем общепринятое значение эвтектоидной температуры при атмосферном давлении. Когда давление в опытах достигало 40–55 кбар, тепловой эффект эвтектоидного превращения на кривых нагрева расщеплялся на два пика, однако расщепление практически не изменялось при дальнейшем повышении давления (рис. 2). Подобные искажения тепловых эффектов наблюдались и для эвтектоидного превращения в системе  $Ti-H$  при атмосферном и высоких давлениях [14].

Когда давление в опытах поднимали выше  $P \approx 40$  кбар, на термограммах нагрева как гидридов, так и дейтеридов вблизи 420 К появлялся еще один слабый тепловой эффект. При более высоких давлениях пик несколько увеличивался по площади и становился более отчетливым. Интервал нового превращения смещался к высоким температурам с ростом давления (рис. 2). Наклон линии превраще-

<sup>1</sup> Качественно подобные изменения мы наблюдали и для величины и положения скачка электросопротивления, обусловленного превращением  $\gamma - (\alpha + \delta)$ .

ния  $dT/dP = 6.7$  и  $4.3$  K/kbar в гидридах и дейтеридах соответственно. На кривых охлаждения тепловой пик обратного превращения в  $ZrH_{0.96}$  стал заметным, когда соответствующая превращению температура превысила тот же предел ( $T \approx 400$  K). Из рис. 2 видно, что обнаруженное превращение характеризуется изотопным эффектом.

Продолжения линий превращения в гидридах и дейтеридах при нагреве, ливейно экстраполированные до  $P = 1$  atm, пересекают ось температур в интервале  $T \approx 200-270$  K. Это указывает на то, что даже при атмосферном давлении фазовое состояние, возникающее в  $ZrH(D)_x$  под давлением, может быть термодинамически стабильным, если температура достаточно низка. Поэтому химический состав и структуру этого состояния определяли на образцах, закаленных под давлением до температуры жидкого азота.

### 3. Химический состав и структура продукта закалки под давлением

Дифрактограммы, снятые при 90 K на закаленных образцах  $ZrH_{0.96}$ , содержали набор рефлексов, часть которых хорошо индиферировалась в рамках  $\omega$ -фазы Zr с параметрами решетки (см. таблицу), согласующимися с литературными данными [21,22]. Прочие рефлексы не совпадали с линиями  $\omega$ -, а также  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз. Чтобы свести к минимуму количество  $\omega$ -фазы, мы проварьировали химический состав закаливаемых образцов.

Рентгенофазовый анализ закаленных под давлением образцов  $ZrH_x$  с  $0.96 \leq x \leq 1.48$  показал, что с увеличением содержания водорода дифракционная картина  $\omega$ -фазы ослабевает по сравнению с рефлексами второй фазы. После отогрева образцов до комнатной температуры рефлексы новой фазы исчезали, и дифракционная картина соответствовала смеси трех фаз —  $\omega$ ,  $\delta$  и  $\gamma$ .

Из результатов закалок под давлением гидридов с варьируемым составом ясно, что превращение происходит в дигидриде. Поэтому мы осуществили серию закалок образцов  $ZrH_{1.59}$  и  $ZrD_{1.69}$  под давлением 60 kbar. Исходные образцы непосредственно после синтеза не содержали  $\alpha$ -фазы и находились соответственно в  $(\delta + \gamma)$ - и  $(\delta + \epsilon)$ -состояниях. Параметры решетки фаз (см. таблицу) хорошо согласуются с известными для этих составов значениями [4-6].

После закалки под давлением дифрактограммы как  $ZrH_{1.59}$ , так и  $ZrD_{1.69}$ , снятые при 90 K, были подобны и содержали полный набор рефлексов, характерных для  $\epsilon$ -фазы, и несколько (до 3-4) относительно слабых линий. Положение этих слабых линий соответствовало межплоскостным расстояниям сильных рефлексов  $\omega$ -фазы. Вычисленные значения параметров решетки  $\epsilon$ -фазы в закаленных  $ZrH_{1.59}$  и  $ZrD_{1.69}$  приведены в таблице. Эти величины для  $ZrH_{1.59}$ , закаленного под давлением 60 kbar, совпадают с параметрами решетки  $\epsilon$ -фазы, определенными при нормальных условиях и  $x = 0.85 \pm 0.02$  [5,6]. Для дейтерида такое сопоставление невозможно из-за отсутствия данных. Однако отметим, что и в дейтериде параметры решетки и отношение  $c/a$  вследствие термобарообработки изменяются в ту же сторону, что и при увеличении содержания водорода (ср. [23]).

После отогрева образцов до комнатной температуры  $ZrH_{1.59}$  переходил в  $\delta$ -фазу, а  $ZrD_{1.69}$  — в двухфазное ( $\delta + \epsilon$ )-состояние. Рефлексы, соответствующие  $\omega$ -фазе, на дебаграммах отогретых образцов полностью отсутствовали (см. таблицу).

Фазовый состав и параметры решетки гидридов и дейтеридов циркония после различных термобарических обработок

Образец	Фазовый состав	Условия съемки	Фаза	Подрешетка Zr	Параметры решетки			Объем на атом Zr, Å <sup>3</sup>
					$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	
ZrH <sub>0.96</sub>	$\alpha + \gamma + \delta$	н.у., *a	$\alpha$	ГПУ	3.234	5.148	1.592	23.31
			$\gamma$	ГЦТ	4.592	4.970	1.082	26.20
			$\delta$	ГЦК	4.779			27.29
ZrD <sub>0.99</sub>	$\alpha + \gamma$	н.у., *b	$\alpha$	ГПУ	3.230	5.154	1.596	23.29
			$\gamma$	ГЦТ	4.593	4.974	1.083	26.24
ZrH <sub>0.96</sub>	$\gamma + \omega + (\delta)$	н.у., *c	$\omega$	Гекс.	5.034	3.124	0.621	22.86
			$\gamma$	ГЦТ	4.590	4.971	1.083	26.18
			$\delta$	ГЦК	одна линия			
ZrD <sub>1.01</sub>	$\omega + \epsilon$	90 К, *d	$\epsilon$	ГЦТ	4.907	4.473	0.911	26.93
			$\omega$	Гекс.	5.036	3.140	0.623	22.99
ZrH <sub>1.59</sub>	$\delta + \gamma$	н.у., *e	$\delta$	ГЦК	4.780			27.30
			$\sim 6\% \gamma$	ГЦТ	4.598	4.967	1.080	26.26
ZrH <sub>1.59</sub>	$\delta + \gamma$	90 К, *e	$\delta$	ГЦК	4.776			27.23
			$\gamma$	ГЦТ	4.580	4.970	1.085	26.05
ZrD <sub>1.69</sub>	$\delta + \epsilon$	н.у. *e	$\delta$	ГЦК	4.777			27.26
			$\epsilon$	ГЦТ	4.885	4.575	0.937	27.30
ZrH <sub>1.59</sub>	$\epsilon + \omega$	90 К, *d	$\epsilon$	ГЦТ	4.965	4.473	0.901	27.56
			$\omega$	Гекс.	$\sim 5.04$	$\sim 3.14$	0.623	$\sim 23.0$
ZrH <sub>1.59</sub>	$\delta$	н.у., *f	$\delta$	ГЦК	4.783			27.35
ZrD <sub>1.69</sub>	$\epsilon + \omega$	90 К, *g	$\epsilon$	ГЦТ	4.918	4.480	0.911	27.08
			$\omega$	Гекс.	$\sim 5.04$	$\sim 3.14$	0.623	$\sim 23.0$
ZrD <sub>1.69</sub>	$\delta + \epsilon$	н.у., *f, *h	$\epsilon$	ГЦТ	4.877	4.575	0.938	27.20
			$\delta$	ГЦК	4.766			27.06

Примечание. \*a — образец после нескольких циклов ДТА,  $P \leq 5$  кбар, при  $P = 5$  кбар медленно охлажден от 620 до 290 К и разгружен; \*b — закален при 26 кбар от 570 до 290 К; \*c — медленно охлажден от 830 до 290 К при  $P = 60$  кбар и разгружен; \*d — закален от 520 до 90 К при  $P = 60$  кбар; \*e — исходный после синтеза; \*f — отогрет после закалки; \*g — закалены от 450–475 до 90 К при  $P = 60$  кбар; \*h — рефлексы  $\delta$ -фазы в основном совпадают с рефлексами  $\epsilon$ -фазы; н.у. — нормальные условия.

#### 4. Обсуждение

Чтобы понять природу фазового превращения, обнаруженного в  $ZrH_{1.59}$  и  $ZrD_{1.69}$  под давлением, рассмотрим соотношения удельных объемов фаз системы  $Zr-H$  (рис. 3). Образование нестехиометрического дигидрида в этой системе приводит к увеличению удельного объема на  $\sim 4 \text{ \AA}^3/\text{at.}Zr$  по сравнению с объемом  $\alpha$ -фазы. Сплошная линия изображает объем двухфазного  $(\alpha + \delta)$ -состояния в зависимости от концентрации водорода в образце. Удельный объем дигидрида тоже возрастает с увеличением содержания водорода, причем зависимость объема дигидрида от концентрации в первом приближении линейна, несмотря на  $\delta-\varepsilon$ -переход. Продолжение этой зависимости в двухфазную область на рис. 3 лежит выше линии объемов  $(\alpha + \delta)$ -состояний (в отличие от системы  $Ti-H$ ). Поскольку давление стабилизирует более плотное состояние, двухфазная область под давлением должна расширяться за счет области существования  $\delta$ -фазы. На  $T-x$ -диаграмме (рис. 4) смещение границы  $(\alpha + \delta)/\delta$  может привести к пересечению ее с границей  $\delta/(\delta + \varepsilon)$ . Тогда в точке пересечения возникнет новое эвтектоидное равновесие, включающее  $\alpha$ ,  $\delta$ - и  $\varepsilon$ -фазы.

Однако в чистом цирконии под давлением происходит  $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение. Давление  $\alpha/\omega$  равновесия при комнатной температуре равно всего 22 кбар, а наклон линии равновесия  $dT/dP = 16 \text{ K/kбар}$  [22,24], т.е. область, где наблюдается новое фазовое превращение, целиком лежит внутри области стабильности  $\omega-Zr$ . Поскольку  $\omega$ -фаза плотнее  $\alpha$ -фазы, превращение  $\alpha \rightarrow \omega$  в  $Zr(H)$  должно усиливать тенденцию к расширению двухфазной области (теперь уже  $(\omega + \delta)$ ) за счет области существования  $\delta$ -фазы. В таком случае на

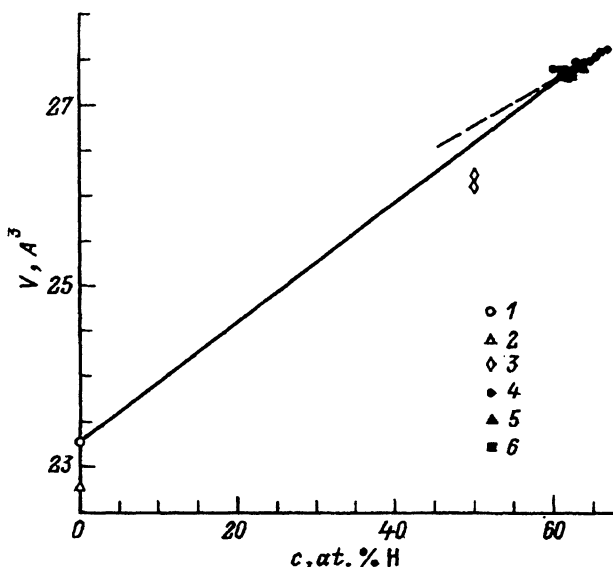


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельных объемов различных фаз в системе  $Zr-H$  при нормальных условиях.

Точками изображены удельные объемы из рентгеновских данных: 1 —  $\alpha-Zr$  [1], 2 —  $\omega-Zr$  [21,22] и наши данные, 3 —  $\gamma-ZrH$  [2-5], 4, 5 и 6 —  $\delta$ - и  $\varepsilon$ -фазы [6,5 и 4] соответственно.

линии нового фазового превращения на рис. 2 в эвтектоидном равновесии находятся  $\omega$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазы. Положительный наклон линии этого фазового превращения отражает повышение температуры эвтектоидного равновесия при смещении границы  $(\omega + \delta)/\delta$  и соответственно эвтектоидного состава вправо по мере увеличения давления. Такое объяснение согласуется с отсутствием фазового превращения под давлением до 100–180 кбар в дигидридах Zr, близких к стехиометрическому составу [25,26].

Отметим дополнительно, что линии фазового превращения, обнаруженного под давлением, экстраполируются к довольно высоким температурам 200–270 К при  $P = 1 \text{ atm}$  (рис. 2), а интервал гомогенности  $\delta$ -фазы чрезвычайно узок уже при комнатной температуре (рис. 4). Поэтому нельзя исключить, что границы  $(\alpha + \delta)/\delta$  и  $\delta/(\delta + \epsilon)$  тоже пересекаются при атмосферном давлении. Однако превращение  $\delta - \alpha + \epsilon$  требует диффузионного перераспределения водорода между  $\alpha$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазами, как и в случае превращения  $\delta - \omega + \epsilon$ . Из экспериментальных результатов видно, что такое перераспределение легко осуществляется (со скоростями нашего ДТА), если температура превышает  $\sim 400 \text{ K}$ . Температура подобного превращения при атмосферном давлении гораздо ниже (особенно с учетом гистерезиса), поэтому возможно, что при атмосферном давлении время установления термодинамического равновесия в процессе охлаждения будет чрезмерно велико, и в гидриде раньше будут устанавливаться другие равновесия, интерпретируемые в рамках упорядочения (см., например, [27,28]), которое не требует диффузионного перераспределения водорода между фазами, но уменьшает термодинамическую движущую силу. Весьма интересен тогда факт растворения  $\omega$ -фазы в результате отогрева закаленных образцов. Этот факт указывает на то, что диффузионное перераспределение водорода возможно между метастабильными фазами при температурах  $\sim 200\text{--}270 \text{ K}$ .

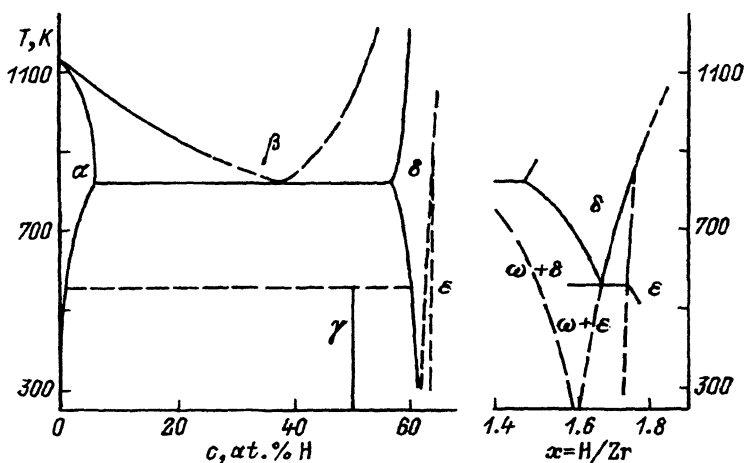


Рис. 4. Диаграмма состояний системы Zr-H при атмосферном давлении.

Линии равновесия между  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазами нанесены в соответствии с [1]. Температурная граница устойчивости  $\gamma$ -фазы приведена с учетом данных [11] и наших данных. На схеме справа сплошными линиями показана часть предполагаемой  $T-x$ -диаграммы при давлении  $P \approx 60 \text{ kbar}$ , включающая эвтектоидное равновесие  $\delta \rightleftharpoons \omega + \epsilon$ , а пунктиром нанесены границы  $\delta$ - и  $\epsilon$ -областей при атмосферном давлении [1].



Превращение  $\gamma - (\alpha + \delta)$  в наших опытах наблюдалось как при нагреве, так и при охлаждении. Обратимость превращения доказывает, что  $\gamma$ -фаза имеет интервал стабильности при атмосферном давлении, как утверждалось ранее в ряде работ [9-11]. Образование  $\gamma$ -фазы после распада состояния, закаленного под давлением в  $ZrH(D)_x$  ( $x \leq 1.48$ ), подтверждает ее стабильность в нормальных условиях. Температурные интервалы тепловых эффектов при нагреве и при охлаждении почти совпадают. Это позволяет предполагать, что гистерезис превращения невелик. Однако превращение  $\gamma - (\alpha + \delta)$  обратимо не полностью. Об этом свидетельствуют как изменения формы теплового эффекта, так и смещение температурного интервала при повторении циклов ДТА в постоянных условиях. Причину неполной обратимости превращения, по-видимому, следует связать с его механизмом, включающим сдвиг атомов металлической подрешетки и диффузию водорода [9,10]. Зарождение  $\gamma$ -фазы происходит по границам раздела  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Можно предположить, что наличие сигналов ДТА в начале термоциклирования обусловлено существованием центров легкого зарождения  $\gamma$ -фазы, а при многократном повторении циклов эти центры исчерпываются.

В заключение проведем оценку давления, при котором в системе Zr-H могут ожидать переход водорода из тетрапор в октапоры и образование фазы, подобной  $\zeta$ -TiH<sub>0.7</sub> [5]. Согласно кристаллохимическому критерию [29], водород занимает октапоры в кристаллической решетке, если решетка образована атомами с радиусом меньше предельного. Если радиус больше предельного, водород занимает тетрапоры. Можно ожидать, что изменение координации водорода произойдет при давлении, когда удельный объем циркония сравняется с удельным объемом титана, при давлении образования  $\zeta$ -фазы,  $P = 20$  кбар. Адиабатические модули объемной сжимаемости  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -Zr равны  $B_S = 1074$  и  $952$  кбар соответственно [30]. Учитывая, что изотермические модули больше адиабатических на  $\sim 10\%$ , а производная модулей  $\partial B/\partial P \approx 4$ , давление тетра-окта-перехода в системе Zr-H можно оценить как  $P \approx 580$  кбар. Это всего на 25% больше оценки  $P \approx 450$  кбар [25], полученной исходя из зависимости объема  $ZrD_2$  от давления до 100 кбар и соображений о «несжимаемом» водороде.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Многократная воспроизводимость тепловых пиков, обусловленных превращением  $\gamma - (\alpha + \delta)$ , как при нагреве, так и при охлаждении непосредственно показывает, что  $\gamma$ -фаза является стабильной фазой в системе Zr-H(D).

2. Температура эвтектоидного превращения практически не зависит от давления в интервале от 25 до 70 кбар.

3. Под давлением в системе Zr-H(D) обнаружено превращение с наклоном линии равновесия (при нагреве)  $dT/dP = 6.7$  и  $4.3$  K/кбар в гидридах и дейтеридах соответственно. Оно объясняется смещением фазовой границы  $(\alpha + \delta)/\delta$  под давлением и образованием эвтектоидного равновесия  $\alpha(\omega)$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фаз.

Авторы благодарны В.Г.Глебовскому за приготовление и аттестацию образцов высокочистого циркония.

Эта работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант REP000).

## Список литературы

- [1] Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11**, 4, 385 (1990).
- [2] Beck R.L. *Trans ASM* **55**, 3, 542 (1962).
- [3] Barraclough K.G., Beevers C.J. *J. Nucl. Mater.* **34**, 125 (1970).
- [4] Moore K.E., Young W.A. *J. Nucl. Mater.* **27**, 3, 316 (1968).
- [5] Korn C. *Phys. Rev.* **B28**, 1, 95 (1983).
- [6] Bowman R.C., Jr., Craft B.D., Cantrell J.S., Venturini E.L. *Phys. Rev.* **B**, 9, 5604 (1985).
- [7] Sidhu S.S., Satya Murthy N.S., Campos F.P., Zauberbis D.D. *Adv. Chem. Ser.* **39**, 87 (1963).
- [8] Yakel H.L., Jr. *Acta Cryst.* **11**, 1, 46 (1958).
- [9] Mishra S., Sivaramakrishnan K.S., Asundy M.K. *J. Nucl. Mater.* **45**, 3, 235 (1972/1973).
- [10] Солодинин А.М., Бойко Е.Б., Андриевский Р.А. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1, 198 (1978).
- [11] Башкин И.О., Малышев В.Ю., Мышляев М.М. *ФТТ* **34**, 7, 2213 (1992).
- [12] San-Martin A., Manchester F.D. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **8**, 1, 30 (1987).
- [13] Колесников А.И., Федотов В.К., Натканец И., Хабрыло С., Башкин И.О., Понятовский Е.Г. *Письма в ЖЭТФ* **44**, 8, 396 (1986).
- [14] Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Аксенов Ю.А. *ФММ* **64**, 6, 1110 (1987).
- [15] Башкин И.О., Дюжева Т.И., Литягина Л.М., Малышев В.Ю. *ФТТ* **35**, 11, 3104 (1993).
- [16] Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Дегтярева В.Ф., Ращупкин В.И., Баркалов О.И., Аксенов Ю.А. *ФТТ* **27**, 11, 3446 (1985).
- [17] Теплинский В.М., Башкин И.О., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. *ФТТ* **31**, 2, 91 (1989).
- [18] Kolesnikov A.I., Prager M., Tomkinson J., Bashkin I.O., Malyshev V.Yu., Ponyatovskii E.G. *J. Phys.: Cond. Matter.* **3**, 32, 5927 (1991).
- [19] Башкин И.О., Баркалов И.М., Большаков А.И., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. *ФТТ* **32**, 9, 2684 (1990).
- [20] Kolesnikov A.I., Balagurov A.M., Bashkin I.O., Fedotov V.K., Malyshev V.Yu., Mironova G.M., Ponyatovsky E.G. *J. Phys.: Cond. Matter.* **5**, 5045 (1993).
- [21] Olinger V., Jamieson J.C. *High Temp. High Press.* **5**, 123 (1973).
- [22] Зильберштейн В.А., Носова Г.И., Эстрин Э.И. *ФТТ* **35**, 3, 584 (1973).
- [23] Петрунин В.Ф., Глазков В.П., Савин В.И., Соменков В.А., Федотов В.К., Шильштейн С.Ш., Марченко С.В. *ФММ* **46**, 1, 206 (1978).
- [24] Зильберштейн В.А., Чистотина Н.П., Жаров А.А., Гришина Н.С., Эстрин Э.И. *ФММ* **39**, 2, 445 (1975).
- [25] Glazkov V.P., Irodova A.V., Somenkov V.A., Shilshtein S.Sh., Besedin S.P. *J. Less-Comm. Met.* **129**, 165 (1987).
- [26] Lityagina L.M., Dyuzheva T.I. *J. Alloys and Compounds.* **179**, 73 (1992).
- [27] Топчян Л.С., Наскидашвили И.А., Андриевский Р.А., Савин В.И. *ФТТ* **15**, 7, 2195 (1973).
- [28] Манджavidze А.Г., Федоров В.М., Баазов Н.Г., Гогавя В.В., Лецевич Я. *Металлофизика* **3**, 5, 105 (1981).
- [29] Иродова А.В., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. *ФТТ* **25**, 10, 3196 (1983).
- [30] Fisher E.S., Renken C.J. *Phys. Rev.* **135**, 2A, 482 (1964).