

УДК 536.656 : 546.821.11

© 1990

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАСПАДЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ Ti—H И Ti—D

И. О. Башкин, И. М. Баркалов, А. И. Большаков,
В. Ю. Малышев, Е. Г. Понятовский

Измерено тепловыделение в процессе отогрева от 77 до 290 К закаленных под давлением образцов метастабильной фазы ϵ -TiH(D)_{~0.75}. Обнаружено, что $\epsilon \rightarrow \delta$ превращение протекает в две ступени. Определены энтальпии и энергии активации для обеих ступеней превращения. Величины энергий активации и изотопные эффекты энтальпий и энергий активации свидетельствуют о том, что протекание превращения определяется процессами перераспределения водорода.

При давлениях, близких к атмосферному, в системе Ti—H(D) известны три стабильные фазы: твердые растворы H(D) в ГПУ α -Ti и в ОЦК β -Ti и дигидрид γ -TiH_{2-y} с отклонением состава от стехиометрии $y \leq 0.5$ [1, 2].¹ Закалкой до азотной температуры при высоких давлениях может быть получена фаза промежуточного состава ϵ -TiH(D)_{~0.75}, которая остается метастабильно устойчивой при атмосферном давлении и $T \leq 100$ К и обладает необычными для этой системы свойствами: сверхпроводимостью с обратным изотопным эффектом, распределением водорода по октапорам подрешетки металла [3-5]. В результате отогрева на воздухе однофазных образцов ϵ -TiH(D)_x происходит переход в δ -фазу, несверхпроводящую до 0.3 К и характеризующуюся распределением водорода по тетрапорам гранецентрированной орторомбической подрешетки титана [4, 6]. Будучи структурным аналогом γ -ZrH_{1.0}, по-видимому, δ -фаза имеет стехиометрический состав $x=1$ [3-9], что нашло дополнительное подтверждение в исследованиях методами рентгенодифрактометрического анализа и малоуглового рассеяния нейтронов [6, 10].

Ранее [11, 12] были изучены изменения электросопротивления, сверхпроводящих свойств и спектров рассеяния нейтронов на различных стадиях $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения в TiH(D)_x. Целью данной работы являлось калориметрическое исследование процесса этого превращения и определение соответствующих термодинамических характеристик.

1. М е т о д и к а

Приготовление исходных гидридов и дейтеридов насыщением слитков иодидного титана изотопами водорода из газовой фазы и процедура получения сверхпроводящих образцов ϵ -TiH(D)_x методом закалки от 600 до 80 К под давлением 60 ± 5 кбар описаны ранее [3].

Для калориметрических измерений использован дифференциальный диатермический калориметр ДСМК [13], позволяющий проводить загрузку образца в рабочую ячейку при температуре жидкого азота. В опытах осуществляли запись скорости тепловыделения Q и температуры в зависимо-

¹ Обозначения фаз соответствуют принятым в [1] и в наших ранних работах.

сти от времени τ в процессе непрерывного нагрева образца со скоростью ~ 0.5 К/мин. Массы образцов варьировались в пределах 0.7—1 г. Точность измерения абсолютной температуры составляла ± 1 К, точность определения скорости тепловыделения была не ниже $1.5 \cdot 10^{-4}$ Дж/с. Теплота превращения ΔH определялась площадью под кривой $Q(\tau)$, энергия активации превращения E_a — начальным наклоном зависимости $\ln Q(1/T)$.

2. Результаты

Типичные кривые зависимости скорости тепловыделения Q от температуры в процессе непрерывного нагрева $\epsilon\text{-TiH(D)}_x$ приведены на рис. 1. Для гидридов и дейтеридов они качественно подобны и характеризуются

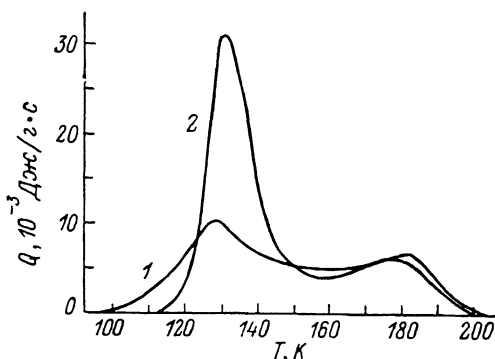


Рис. 1. Скорость тепловыделения в зависимости от температуры при нагреве $\epsilon\text{-TiH}_{0.75}$ (1) и $\epsilon\text{-TiD}_{0.78}$ (2).

экзотермическим тепловым эффектом. Выделение тепла в гидридных образцах начиналось при температуре 100 ± 5 К, в дейтеридах выделение тепла в $\epsilon\text{-TiD}_x$ становилось заметным начиная с $T = 115 \pm 5$ К. Превращения протекали в температурном интервале около 100 К, при дальнейшем

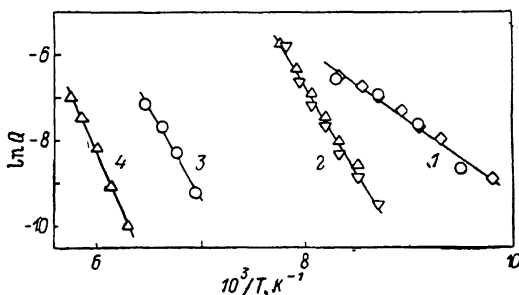


Рис. 2. Начальные участки калориметрических кривых в аррениусовых координатах для первой (1, 2) и второй (3, 4) ступеней превращения в TiH_x (1, 3) и TiD_x (2, 4).

Разные обозначения соответствуют репрезентативным точкам из разных опытов.

повышении температуры вплоть до комнатной тепловых эффектов не обнаружено. Полные тепловые эффекты превращения, измеренные на двух образцах TiH_x ($x=0.75$ и 0.76) и трех образцах TiD_x ($x=0.69$, 0.78 и 0.78), для каждого изотопа совпадали в пределах $\pm 3\text{--}4\%$ и составляли $\Delta H = 71$ Дж/г для TiH_x и 119 Дж/г для TiD_x . На экспериментальных кривых $Q(T)$ (рис. 1) отчетливо видны два максимума, расположенных вблизи 130 и 180 К, что указывает на двухступенчатый характер фазового превращения.

Для дейтерида пики разделены почти полностью, и соответствующие тепловые эффекты можно оценить графически. Их величины совпадают в пределах $\pm 10\%$ для низкотемпературного и $\pm 15\%$ для высокотемпе-

ратурного пиков и составляют $\Delta H_1=85$ и $\Delta H_2=34$ Дж/г. Аналогичные оценки для гидридов дают значения $\Delta H_1=41$ и $\Delta H_2=31$ Дж/г.

Начальные участки кривых $Q(T)$ хорошо спрямляются в аррениусовых координатах $\ln Q-1/T$ (рис. 2, линии 1, 2). Вычисленные по наклонам прямых активационные энергии первой ступени превращения в пределах $\pm 10\%$ составляют $E_{a1}=0.15$ эВ в гидридах и $E_{a1}=0.35$ эВ в дейтеридах. Для оценки активационных энергий второй ступени необходимо было разделить тепловые пики. Для разделения пиков в дейтериде образец $\epsilon\text{-TiD}_{0.78}$ нагрели до $T \approx 160$ К, когда заканчивается выделение тепла, связанное с первой ступенью, и вновь заморозили до 77 К. При повторном нагреве калориметр фиксировал лишь второй пик. У гидрида пики перекрываются сильнее, поэтому образец $\epsilon\text{-TiH}_{0.75}$ несколько раз отогревали, постепенно повышая максимальную температуру отогрева от 125 до 150 К и замораживая образец после каждого отогрева. После последнего частичного отогрева проводили полный отогрев и измерения. Если сравнить с графической оценкой, такое изменение процедуры позволило записать калориметрическую кривую второй ступени, включая ее начальную стадию, т. е. когда соответствующее превращение было реализовано незначительно (не более 3—5%). Тепловые эффекты экспериментально разделенных пиков совпадали с графическими оценками в пределах указанного выше разброса. Линии 3 и 4 на рис. 2 соответствуют начальным участкам калориметрических кривых второй ступени превращения; вычисленные активационные энергии равны $E_{a2}=0.37$ эВ для гидрида и $E_{a2}=0.48$ эВ для дейтерида.

3. О б с у ж д е н и е

Первое исследование $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения осуществлялось путем сравнения температурных кривых электросопротивления закаленных под давлением образцов $\text{TiH}_{0.71}$, в которых различные степени превращения реализовывались с помощью частичных отогревов [11]. Определенные в [11] температурные границы интервала превращения в $\epsilon\text{-TiH}_{0.71}$ совпадают с результатами калориметрических измерений. Двухступенчатый характер тепловыделения побуждает предполагать, что $\epsilon \rightarrow \delta$ превращение протекает с образованием еще одной промежуточной метастабильной фазы. Существование промежуточной фазы в принципе объясняет, почему с накоплением изменений состояния в ходе частичных отогревов $\epsilon\text{-TiH}_{0.71}$ [12] остаточное сопротивление ρ_0 и сверхпроводящие характеристики изменялись непрерывно, а форма кривых $\rho_1(T)=\rho(T)-\rho_0$, изображающих температурно-зависящую часть сопротивления, изменялась двумя скачками.

Для расчета теплоты $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения было бы необходимо учесть вклады в энтальпию, обусловленные изменением конфигурации и энергии связей атомов как в подрешетке H(D), так и в подрешетке Ti, состоянии электронной подсистемы, спектров акустических и оптических колебаний (см., например, [14, 15]). Накопленная ныне информации недостаточно для полного расчета всех этих вкладов, однако с учетом некоторых соображений оказывается возможным оценить величину изотопного эффекта. Дело в том, что в силу одинакового электронного строения изотопов можно предположить, что их внедрение приводит к одинаковым изменениям электронной структуры и взаимодействия металлических атомов. Поскольку атомы обоих изотопов много легче атомов металла, спектры акустических колебаний в гидридах и дейтеридах, по-видимому, тоже будут мало отличаться, как это наблюдалось для системы Ta—H(D) [16]. Поэтому изотопный эффект теплоты $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения в основном должен быть обусловлен лишь одним вкладом, который мы оценим ниже, а именно вкладом оптических колебаний.

Сравнение спектров рассеяния нейтронов на $\text{TiH(D)}_{\sim 0.75}$ после закалки, частичного и полного отогревов показало, что переход водорода из октапоров в тетрапоров в основном завершается после отогрева до 140—150 К [12], что совпадает с концом первой ступени превращения на рис. 1. В таком случае, рассматривая оптические моды как колебания трехмер-

ных эйнштейновских осцилляторов с частотами $\hbar\omega_{\text{H}}=0.075$ и 0.1545 эВ [4] и $\hbar\omega_{\text{D}}=0.0565$ и 0.1085 эВ [17] в ϵ - и δ -фазах, соответственно и условно принимая, что переход из октапор в тетрапоры происходит при температуре, соответствующей максимуму скорости тепловыделения (130 и 135 К), можно оценить изотопный эффект этого перехода для $\text{TiH}(\text{D})_{0.75}$: $\Delta H_{\text{D}} - \Delta H_{\text{H}} = 64$ Дж/г при $P=0$. Калориметрически определенный изотопный эффект для первого пика составляет $\Delta H_{\text{D}} - \Delta H_{\text{H}} = 44$ Дж/г, т. е. в полтора раза меньше расчетной оценки. Согласие уже само по себе неплохое, если принять во внимание, что вклад непосредственно в энтальпию превращения от изменения оптических спектров превосходит по абсолютной величине и имеет противоположный знак по сравнению с экспериментальным значением ΔH . Это согласие, по-видимому, может быть улучшено, если учесть, что в оптических спектрах ϵ - $\text{TiH}(\text{D})_x$ наблюдалась избыточная плотность состояний на частоте второй гармонии колебаний окта- $\text{H}(\text{D})$ [4, 17]. Не обсуждая причин ее появления, можно отметить, что избыточная плотность состояний с высокой энергией в спектрах ϵ -фазы ведет к уменьшению расчетной величины изотопного эффекта энтальпии превращения и улучшению согласия с экспериментальным значением.

Для второй ступени превращения изотопный эффект величины ΔH_2 мал и не превышает экспериментальной погрешности. Это согласуется с тем, что изменения частот оптических колебаний между 150 и 300 К незначительны [4, 17].

Изотопный эффект энергий активации наблюдается для обеих ступеней превращения, что указывает на определяющую роль процессов перемещения водорода в подрешетке металла. Абсолютная величина E_{a2} для $\text{TiH}_{0.75}$ сопоставима с энергией активации диффузии водорода в TiH_{2-y} , где водород также занимает тетрапоры (по данным различных авторов, $E_a = 0.4 - 0.5$ эВ [19-21]). Величина изотопного эффекта $E_{a2}^{\text{D}}/E_{a2}^{\text{H}} \approx 1.3$ типична для диффузии водорода в ОЦК металлах (для диффузии в ГЦК металлах типично обратное соотношение $E_a^{\text{D}}/E_a^{\text{H}} < 1$) [21]. Для первой ступени превращения, сопровождаемой переходом водорода из октапор в тетрапоры, значения E_{a1} существенно меньше, а изотопный эффект $E_{a1}^{\text{D}}/E_{a1}^{\text{H}} \approx 2.3$ становится очень велик.

Накопленные к настоящему моменту результаты свидетельствуют о том, что $\epsilon \rightarrow \delta$ превращение протекает в две ступени, первая из которых связана с перескоками водорода из октапор в тетрапоры, а вторая — с перераспределением водорода в подрешетке тетрапор, которое и приводит к образованию конечных продуктов — δ - $\text{TiH}_{1.0}$ и выделений свободного металла. На обеих стадиях процессы в водородной подсистеме являются определяющими, они задают изменения в металлической матрице.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского с сотрудниками за вакуумный переплав стержней йодидного титана.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мюллер В. М. // Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М., 1973. С. 278—309.
- [2] San-Martin A., Manchester F. D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 30—42.
- [3] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Ращупкин В. И., Баркалов О. И., Аксенов Ю. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3446—3448.
- [4] Колесников А. И., Федотов В. К., Натканец И., Хабрыло С., Башкин И. О., Понятовский Е. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 8. С. 396—398.
- [5] Башкин И. О., Малышев В. Ю., Ращупкин В. И., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2003—2009.
- [6] Могилянский Д. Н., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1785—1789.
- [7] Мирон Н. Ф., Шербак В. И., Белов В. Н., Левдик В. А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 4. С. 754—758.
- [8] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Mirata H., Izumi F. // Scripta Met. 1986. V. 20. N 2. P. 213—216; Acta Met. 1984. V. 32. N 10. P. 1799—1807.
- [9] Woo O. T., Carpenter G. J. C. // Scripta Met. 1985. V. 19. N 8. P. 931—934.

- [10] Kolesnikov A. I., Bashkin I. O., Cotton J. P., Pery G., Ponyatovskii E. G., Rosta L. // 8th General Conf. of the Condensed Matter Division, 6—9 April 1988, Budapest.
- [11] Теплинский В. М., Башкин И. О., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 91—96.
- [12] Kolesnikov A. I., Monkenbusch M., Prager M., Bashkin I. O., Malyshev V. Yu., Ponyatovskii E. G. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1989. Bd 163. H. 2. S. 709—714.
- [13] Баркалов И. М., Кирюшин Д. П. // Высокомолекул. соед. 1980. Т. 22. № 4. С. 723—737.
- [14] Смирнов А. А. // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 1. С. 3—8.
- [15] Magerl A., Stump N., Wipf H., Alefeld G. // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 38. N 7. P. 683—686.
- [16] Magerl A., Stump N., Teuchert W. D., Wagner V., Alefeld G. J. // Phys. C. 1977. V. 10. N 15. P. 2783—2789.
- [17] Kolesnikov A. I., Natkaniec I., Fedotov V. K., Bashkin I. O., Ponyatovsky E. G., Habrylo S. // Proc. XI AIRAPT Int. Conf. V. 3. Kiev, 1989. P. 170—174.
- [18] Шпрингер Т. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. М., 1981. Т. 1. С. 94—125.
- [19] Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев, 1975. С. 63.
- [20] Korn C., Goren S. D. // Phys. Rev. 1986. V. 33. N 1. С. 64—67.
- [21] Фёлькиль И., Алефельд Г. // Водород в металлах. М., 1981. Т. 1. С. 379—408.

Институт физики твердого тела АН СССР
 Отделение института химической физики
 АН СССР

Черноголовка
 Московская область

Поступило в Редакцию
 20 марта 1990 г.