

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ДО 34 ГПа НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ГИДРИДА ТИТАНА $TiH_{1.97}$

Т. И. Дюжева, Л. М. Литягина, С. С. Кабалкина, М. Е. Кост

В системе титан—водород установлено существование следующих фаз: α -твердый раствор водорода в гпу-решетке металла, β -твердый раствор водорода в высокотемпературной оцк-модификации титана и γ -гидрид титана с гранецентрированной кубической решеткой. Многочисленные исследования этих фаз обобщены в монографиях [1, 2]. Гексагональная α -фаза существует при концентрациях водорода до ~ 15 ат.%; по мере повышения содержания водорода образуется γ -фаза, которая представляет собой гидрид металла с областью гомогенности от ~ 60 до 66.7 ат.% H, что соответствует формульному составу $TiH_{1.5-2.0}$. При концентрациях водорода, близких к предельному $TiH_{1.8-2.0}$, в некоторых работах [3] обнаружено тетрагональное искажение кубической решетки. В работах других авторов [4] искажения не обнаружено, что связано с некоторыми различиями в способе получения гидрида. В настоящее время достоверно установлено, что водород во всех упомянутых фазах расположен по тетраэдрическим междоузлиям металлической матрицы [5, 6].

В данной работе исследовался гидрид титана состава $TiH_{1.97}$, метод получения описан ранее [7]. Рентгеносъемка на CuK_{α} -излучении показала, что $TiH_{1.97}$ имеет гцк-структуру, параметр решетки $a = 4.454 \pm 0.003$ Å. Эксперименты проводились в рентгеновской камере высокого давления с наковальнями из природных алмазов, методика подробно изложена в [8]. Исследуемое вещество и кусочек рубина помещались в цилиндрическое отверстие $\varnothing 0.2$ мм прокладки из нержавеющей стали; в качестве среды, передающей давление, использовался авиационный бензин. Давление определялось по смещению R_1 -линии люминесценции рубина в соответствии со шкалой [9], ошибка в определении давления составляла ~ 1 %. Рентгеновская съемка проводилась на MoK_{α} -излучении с регистрацией на фотопленку, экспозиция составляла по ~ 40 ч. В интервале давлений 0—34 ГПа получено 20 рентгенограмм на 5 образцах. При минимальных нагрузках $p \approx 0.2$ ГПа заметно изменение дифракционной картины образца; все отражения, за исключением (111), становятся слабее и размываются. При дальнейшем сжатии $p \geq 0.7$ ГПа на месте размывшихся отражений четко фиксируются дублеты, т. е. происходит тетрагональное искажение исходной кубической решетки. За начало перехода принимаем $p = 0$ ГПа в пределах погрешностей измерений. Наблюдаемый под давлением гцк \rightarrow гцт¹ полиморфный переход аналогичен переходу 2-го рода, обнаруженному в TiH_x ($x \geq 1.8$) при атмосферном давлении и температуре ниже 310 К

Межатомные расстояния r , Å

	гцк-фаза	гцт-фаза	
	0 ГПа	5 ГПа	35 ГПа
Ti—H (8)	1.929	1.902	1.840
Ti—Ti (4)	3.149	3.152	3.079
Ti — Ti (8)		3.084	2.967
H—H (4)	2.227	2.229	2.178
H—H (2)		2.132	2.015

¹ Для сохранения аналогии с исходной гцк-структурой рассматриваем тетрагональную решетку в гцт-аспекте.

[10, 11]. Параметры элементарной ячейки гцт-фазы вычисляли из 5—7 отражений с индексами (hkl): 111, 200, 002, 220, 202, 311, 113. Эти данные представлены на рис. 1. Аппроксимация кривых полиномиальным уравнением дает следующие значения коэффициентов: $a_0=4.473$, $a_1=-3.17 \cdot 10^{-3}$, $a_2=-5.78 \cdot 10^{-6}$ для параметра a ; $c_0=4.389$, $c_1=-2.98 \cdot 10^{-2}$, $c_2=1.01 \cdot 10^{-3}$, $c_3=-1.28 \cdot 10^{-5}$ для параметра c ; $b_0=0.982$, $b_1=-6.16 \cdot 10^{-3}$, $b_2=2.37 \cdot 10^{-4}$, $b_3=-3.08 \cdot 10^{-6}$ для отношения параметров c/a . Четко выражена анизотропия сжатия ячейки в интервале 0—15 ГПа; параметр c более сжимаем, соответственно c/a уменьшается с давлением до $c/a=0.93$. При дальнейшем сжатии ($p > 15$ ГПа) c/a почти не меняется.

В таблице приведены межатомные расстояния, вычисленные на основе параметров ячейки при различных давлениях; уменьшение длины связей составляет в среднем 4—6 % при 34 ГПа.

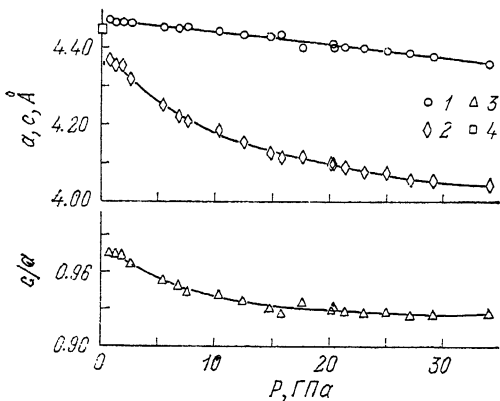


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки от давления для гцт-фазы $\text{TiH}_{1.97}$

1 — параметр a , 2 — параметр c , 3 — отношение c/a , 4 — параметр a гцк-фазы.

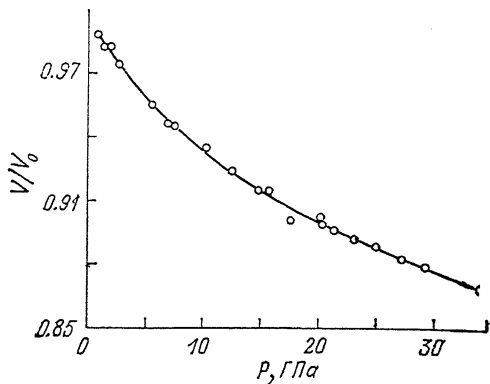


Рис. 2. Зависимость относительного объема V/V_0 от давления для гцт-фазы $\text{TiH}_{1.97}$.

Данные об относительном изменении объема элементарной ячейки $\text{TiH}_{1.97}$ представлены на рис. 2. Применение уравнения состояния Мурнагана—Берча дает большое значение $K'_0=24$ и соответственно заниженное $K_0=74$ ГПа. Данное уравнение состояния не может адекватно представить зависимость $V/V_0(p)$ для гцт-фазы, что связано, по-видимому, с аномальным поведением упругих постоянных вблизи точки фазового перехода 2-го рода, который осуществляется путем непрерывной деформации ячейки. Экспериментальные значения $V/V_0(p)$ аппроксимировались полиномом 3-й степени: $a_0=0.993$, $a_1=-0.782 \cdot 10^{-2}$, $a_2=0.207 \cdot 10^{-3}$, $a_3=-0.251 \cdot 10^{-5}$. Значение коэффициента a_0 отклоняется от единицы на величину, большую, чем ошибка аппроксимации кривой ($\pm 3 \cdot 10^{-3}$). Это связано с тем, что при давлении ниже 0.7 ГПа мы не имеем экспериментальных V_p -данных и, следовательно, не можем уточнить кривую сжатия в области 0—0.7 ГПа. На основе коэффициентов уравнения можно оценить значения модуля объемной упругости и его производной по давлению для $\text{TiH}_{1.97}$ $K_0=128$ (6) ГПа и $K'_0=9.5$, предполагая, что гцк \rightarrow гцт фазовый переход начинается при $p=0$ ГПа.

Список литературы

- [1] Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения: Пер. с англ. М., 1971.
- [2] Мюллер В., Блекледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов: Пер. с англ. М., 1973.
- [3] Азарх Э. М., Гаврилов П. И. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 2. С. 275—279.
- [4] Малючков О. Т., Финкельштейн Б. Н. // ДАН СССР. 1959. Т. 127. № 4. С. 822—824.
- [5] Sidhu S. S., Heaton R., Zauberis D. D. // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 607—614.
- [6] Мирон Н. Ф., Щербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 4. С. 754—758.

- [7] Михеева В. И., Кост М. Е. // Журн. неорг. химии. 1953. Т. 3. С. 260—264.
 [8] Колобянина Т. Н., Демишев Г. Б., Дюжева Т. И., Лосев В. Г., Кабалкина С. С. // Приборы и техн. эксперим. 1984. № 2. С. 194—197.
 [9] Mao H. K., Bell P. M., Shaner J. W., Steinger D. J. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 6. P. 3276—3283.
 [10] Yakel H. L. // Acta Cryst. 1958. V. 11. N 1. P. 46—51.
 [11] Crane R. L., Chatteray S. C. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 25. N 2. P. 225—227.

Институт физики высоких давлений
 им. Л. Ф. Верещагина
 Троицк
 Московская обл.

Поступило в Редакцию
 3 апреля 1991 г.

УДК 539.89

© Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991
 Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. И. Барбашов, Ю. Б. Ткаченко

Метод микроиндентирования нашел широкое применение при исследовании упругопластических свойств твердых тел при атмосферном давлении [1, 2]. В области высоких давлений такие опыты единичны, а их результаты противоречивы [3, 4]. В настоящей работе изучаются особенности микроиндентирования ряда кристаллических твердых тел преимущественно с ионным типом связи в условиях воздействия на них всестороннего гидростатического давления.

В качестве объектов для исследований использовались достаточно чистые (без специального легирования) монокристаллы MgO, LiF, NaCl, KCl, KBr. Уколы наносились на поверхности скола (001), при этом для всех кристаллов одна из граней отпечатков была параллельна оси [001]. Индентирование производилось в камере высокого давления при комнатной температуре, в качестве рабочей жидкости использовался бензин.

На рис. 1 представлены зависимости микротвердости $H(P)/H(0)$ исследуемых кристаллов от величины гидростатического давления P . Значения микротвердости при атмосферном давлении $H(0)$ для указанного выше ряда кристаллов соответственно равны 7840, 1170, 240, 110, 130 МПа. Видно, что во всех изученных кристаллах микротвердость с ростом давления увеличивается, причем в кристаллах KCl и KBr при $P > 0.7$ ГПа наблюдается аномальный рост $H(P)$.

Для объяснения полученных зависимостей воспользуемся хорошо известным фактом корреляции $H(0)$ с величиной модуля Юнга E [1]. В частности, для исследуемых кристаллов эту зависимость можно описать с помощью соотношения

$$H(0) = 0.515E^{1.66}, \text{ МПа}, \quad (1)$$

где E измеряется в ГПа. Полагая справедливым это уравнение и для гидростатически сжатых кристаллов, вычислим значения $H(P)$ при $P = 1.5$ ГПа. Результаты расчетов представлены в таблице. Здесь величина $H(P)_r$ рассчитана по формуле (1), $H(P)_e$ — результат настоящих исследований. Модуль Юнга рассчитан по формулам анизотропного приближения для кубических кристаллов [5], значения упругих постоянных и их производных по давлению взяты из работы [6].

Как видно из этой таблицы, наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для кристаллов MgO, LiF и NaCl, т. е. для тех кристаллов, которые не испытывают полиморфных фазовых переходов вплоть до давле-