

УДК 636.4132:541.444

©1993

## АНОМАЛИИ В ТЕПЛОМ РАСШИРЕНИИ ГИДРИДОВ НИОБИЯ $NbH_{0.87}$ И $NbH_{0.9}$

*Н.И.Сорокина, О.В.Басаргин, В.И.Савин*

Получены температурные зависимости коэффициентов линейного расширения  $NbH_{0.87}$  и  $NbH_{0.9}$  при 77–430 К. Определены скачки объемов при фазовых переходах  $\beta \rightarrow \alpha'$ ,  $\lambda \rightarrow \beta$ ,  $\gamma \rightarrow \beta$ . Оценены  $dT_k/dP$  этих превращений,  $\gamma_{TP}$  и их температурные зависимости. Аномальное поведение  $\alpha(T)$  в  $\beta$ -фазе  $NbH_{0.9}$ , а также сжатие решетки при  $\beta \rightarrow \alpha'$  переходе обсуждается в рамках модели концентрационной зависимости степени порядка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы  $NbH_x$ , предложенной В.Г.Ваксом и В.И.Зиненко.

В предыдущей работе по изучению теплового расширения  $NbH_{0.78}$  и  $NbH_{0.86}$  [1] было обнаружено, что в температурной области 77–430 К коэффициент теплового расширения (КТР) гидридов ниобия меньше КТР чистого ниобия в отличие от гидридов палладия, КТР которых намного больше, чем у чистого палладия, и сильно зависит от концентрации водорода.

В области  $\beta$ -фазы ( $T \sim 240 \div 380$  К) температурные зависимости КТР этих гидридов значительно отличаются друг от друга, что связано, по-видимому, с концентрационной зависимостью степени порядка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы  $NbH_x$  [2].

Представлялось интересным продолжить работу по изучению теплового расширения гидридов ниобия при больших концентрациях водорода для дальнейшего изучения замеченных особенностей, определить скачки объемов при фазовых переходах (ФП) 1-го рода  $\beta \rightarrow \alpha'$ ,  $\beta \rightarrow \lambda$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  и (поскольку на этих образцах  $NbH_{0.87}$  и  $NbH_{0.9}$  проведены измерения теплоемкости  $C_p(T)$  и определены скачки энтропии  $\Delta S$  при этих ФП [3]) оценить  $dT_k/dP$  для  $\beta \rightarrow \alpha'$ ,  $\beta \rightarrow \lambda$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$ .

Согласно фазовой диаграмме Nb–H [4], при охлаждении ниже 430 К у  $NbH_{0.87}$  и  $NbH_{0.9}$  происходит ряд ФП  $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \lambda$  и  $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  соответственно.

$\alpha'$ -фаза — неупорядоченный раствор водорода в ОЦК-решетке ниобия, водород в  $\alpha'$ -фазе распределен хаотически по тетраэдрическим междоузлиям (ТМ) решетки металла.

$\beta$ -фаза имеет ГЦР-решетку с удвоенным по сравнению с ниобием объемом; водород в  $\beta$ -фазе находится в определенных ТМ на плоскости (110) исходной решетки металла, образуя таким образом свою водородную подрешетку. В водородной подрешетке  $\beta$ -фазы  $NbH_x$  при  $x < 1$  имеются водородные вакансии, и при охлаждении ниже  $\sim 230$  К в  $\beta$ -фазе проис-

ходят ФП  $\beta \rightarrow \lambda$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$ , связанные с перераспределением водорода и водородных вакансий.

Решетка  $\lambda$ -фазы гидридов — слегка искаженная ОЦК. Водородная подрешетка  $\lambda$ -фазы имеет длиннопериодную сверхструктуру в направлении  $(001)_c$  [5]; о  $\gamma$ -фазе было известно лишь, что она псевдокубическая [6].

## 1. Образцы и методика эксперимента

Образцы были изготовлены в виде цилиндров диаметром 4 мм и длиной  $\sim 20$  мм. Режим гидрирования ниобия и определение концентрации водорода с точностью 1% подробно описаны в [1]. Исходный ниобий — монокристалл, но гидриды ниобия представляют собой систему антифазных доменов упорядочения размером в несколько сот микрон, различным образом ориентированных относительно кристаллографических осей ОЦК-решетки металла [6]. Измерения температурных коэффициентов линейного расширения  $\alpha = 1/l_0 \cdot dl/dT$  (ТКЛР) были проведены на dilatометре Л 75/80 фирмы «Linseis» (ФРГ). Погрешность определения  $\Delta l$  не более  $0.05 \cdot 10^{-6}$  м, температуры — 0.1 К. Измерения проводились в гелиевой атмосфере со скоростью нагрева и охлаждения 2–5 К/мин. Измерения производились в диапазоне температур 77–300 К через 10 К, в диапазоне температур 300–430 К — через 1 К, в районе фазовых переходов — через 2 К.

## 2. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 приведены данные по тепловому расширению  $\text{NbH}_{0.87}$  и  $\text{NbH}_{0.9}$  при 77–430 К. На этих кривых  $\alpha(T)$  отчетливо видны аномалии КЛР, связанные с ФП  $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \lambda, \gamma$ .

1. Рассмотрим сначала ТКЛР исследуемых гидридов в низкотемпературной области  $\lambda$ - и  $\gamma$ -фаз. В  $\lambda$ -фазе ( $T < 212$  К)  $\alpha(T)$  у  $\text{NbH}_{0.87}$  очень слабо растет с увеличением температуры. В  $\gamma$ -фазе  $\text{NbH}_{0.9}$  ( $T < 140$  К)  $\alpha(T)$  этого гидрида близка к  $\alpha(T)$  чистого Nb и заметно увеличивается при нагревании. Недавние измерения параметров решетки  $\gamma$ -фазы этого образца  $\text{NbH}_{0.9}$  показали, что она действительно кубическая<sup>1</sup> с  $a = 3.4399$  Å

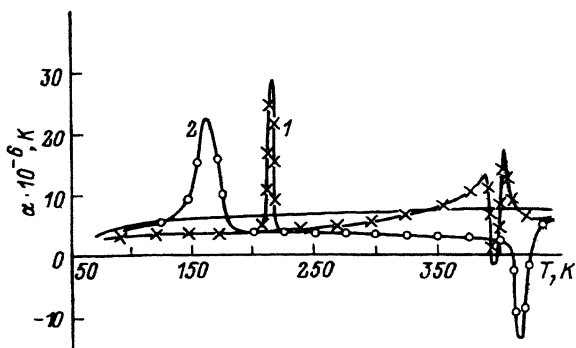


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения гидридов ниобия. Сплошная линия — КЛР чистого ниобия [7]. 1 —  $\text{NbH}_{0.87}$ , 2 —  $\text{NbH}_{0.9}$ .

<sup>1</sup> Н. Misiorek. Частное сообщение. Институт низких температур и структурных исследований, г. Вроцлав, Польша.

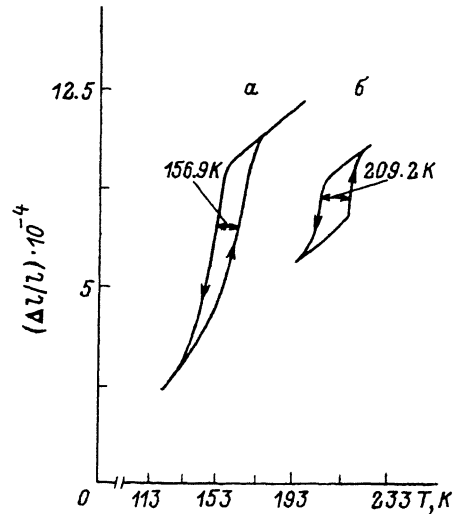


Рис. 2. Относительное удлинение гидридов ниобия при фазовых переходах  $\gamma \rightarrow \beta$  для  $\text{NbH}_{0.9}$  (а) и  $\lambda \rightarrow \beta$  для  $\text{NbH}_{0.87}$  (б).

при 90 К и  $a = 3.4394 \text{ \AA}$  при 30 К. Допуская, как и в [5], что решетка  $\lambda$ -фазы тоже кубическая, сравним КЛР гидридов ниобия при 100 К.

	$\text{NbH}_{0.78}$	$\text{NbH}_{0.86}$	$\text{NbH}_{0.87}$	$\text{NbH}_{0.9}$	Nb
$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2.0	2.3	3.4	4.8	5.14

Мы видим резкий рост КЛР гидридов при увеличении концентрации водорода, т.е. степень ангармонизма решетки гидридов увеличивается, приближаясь к чистому ниобию.

2. Обсудим теперь фазовые превращения  $\lambda \rightarrow \beta$  и  $\gamma \rightarrow \beta$ . На рис. 2 представлены изменения относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  гидридов ниобия при этих ФП. Видно, что оба перехода 1-го рода со скачком объема и гистерезисом. В табл. 1 приведены начало и конец переходов при нагревании и охлаждении со скоростью 2 К/мин, скачки объемов

Таблица 1

	Температура ФП	$\Delta V/V_0, \%$	$\Delta S, \text{ дж/моль К}$	Температура границы ФП из [3]
$\text{NbH}_{0.87}$	$\lambda \rightleftharpoons \beta$	$0.0585 \pm 0.005$	0.906	$\beta \rightarrow \lambda$
	Нагрев 212–218 К Охлаждение 202–198 К $T_{\text{пер}} = 209.2 \text{ К}$ Гистерезис 13 К			213–216 К
$\text{NbH}_{0.9}$	$\gamma \rightleftharpoons \beta$	$0.18 \pm 0.005$	0.53	$\gamma + \lambda \rightarrow \lambda$
	Нагрев 132–176 К Охлаждение 154–122 К $T_{\text{пер}} = 156 \text{ К}$ Гистерезис 8.5 К			195–208 К $\gamma \rightarrow \beta$ 142–180 К

$\Delta V/V_0 \sim 3\Delta l/l_0$ , а также скачки энтропии  $\Delta S$  и температуры ФП из измерений теплоемкости [3].

Отметим, что на кривой  $\alpha(T)$  у  $\text{NbH}_{0.87}$  ФП  $\gamma + \lambda \rightarrow \lambda$  не виден. Вероятно, скорость нагрева (2 К/мин) довольно большая для этого перехода  $\gamma + \lambda \rightarrow \lambda$ , происходящего с большим временем релаксации. Скачок объема у  $\text{NbH}_{0.9}$  при ФП  $\gamma \rightarrow \beta$  в  $\sim 3$  раза больше, чем у  $\text{NbH}_{0.87}$  при  $\lambda \rightarrow \beta$  переходе.

3. Перейдем теперь к обсуждению поведения  $\alpha(T)$  исследуемых гидридов в области  $\beta$ -фазы ( $T > 200$  К). КТР у  $\text{NbH}_{0.87}$  растет с увеличением температуры аналогично  $\alpha(T)$   $\text{NbH}_{0.86}$  [1], а у  $\text{NbH}_{0.9}$  линейно падает со скоростью  $d\alpha(T)/dT = -6.7 \cdot 10^{-3}/\text{K}^2$ , т.е. увеличение объема  $V(T)$  при нагревании заметно замедляется по сравнению с  $V(T)$  у  $\text{NbH}_{0.86}$ ,  $\text{NbH}_{0.87}$ . Напомним, что КЛР  $\text{NbH}_{0.78}$  почти не меняется в этой области [1].

Эффекты «предплавления» в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы, выражающиеся в быстром росте  $\alpha(T)$  при приближении к ФП  $\beta-\alpha'$ , отчетливо видны на кривых  $\alpha(T)$  у  $\text{NbH}_{0.78}$  при  $T > 360$  К, у  $\text{NbH}_{0.86}$  — при  $T > 350$  К, у  $\text{NbH}_{0.87}$  — при  $T > 330$  К, но КЛР  $\text{NbH}_{0.9}$  необнаруживает никаких признаков «предплавления» при  $\beta-\alpha'$  ФП. Такое различное поведение теплового расширения гидридов в области  $\beta$ -фазы в настоящее время можно объяснить, используя представление о концентрационной зависимости степени порядка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы [2] (рис. 3). Параметр  $\xi$  оценивается из данных о тетрагональной деформации решетки в  $\beta$ -фазе, величина  $\rho$  — амплитуда концентрированной волны водородной плотности в плоскостях (110),  $\rho^2$  — интенсивность сверхструктурных отражений. Начало и конец скачков параметров порядка смещены по концентрации водорода в соответствии с работой [8]. Напомним, что в энергию связи внедренных атомов водорода решающий вклад дает сильное и дальнедействующее деформационное (через поля упругих напряжений металлической матрицы) взаимодействие [6]. Изменение степени поряд-

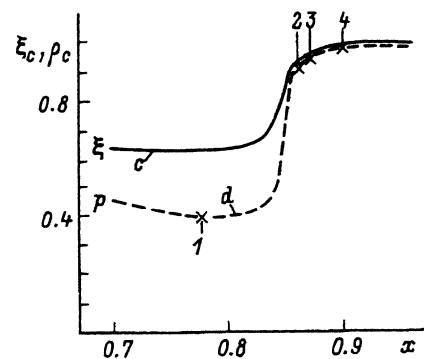


Рис. 3. Скачки параметров порядка  $\xi(x)$  и  $\rho(x)$  в  $\beta$ -фазе  $\text{NbH}_x$ . Модель F [2]. 1 — 0.78, 2 — 0.86, 3 — 0.87, 4 — 0.9.

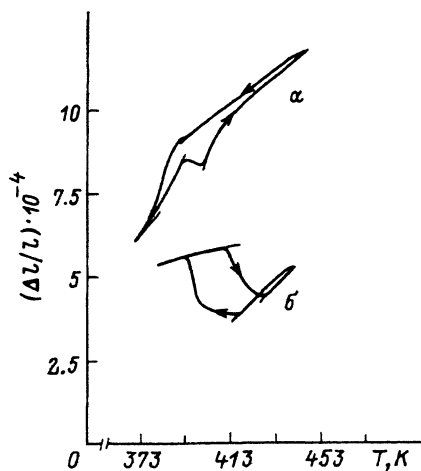


Рис. 4. Относительное удлинение гидридов ниобия при фазовых переходах  $\beta \rightarrow \alpha'$   $\text{NbH}_{0.87}$  (а) и  $\text{NbH}_{0.9}$  (б).

ка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы, а следовательно, и взаимодействия атомов водорода взаимосвязано с изменением упругих свойств ниобиевой матрицы, ответственной за тепловое расширение.

Согласно рис. 3, у  $\text{NbH}_{0.87}$  водородная подрешетка находится в переходной области — довольно неустойчивое состояние по отношению к распределению соответствующих волн концентрационной плотности. Этим, вероятно, можно объяснить его довольно заметную температурную зависимость  $\alpha(T)$ .  $\text{NbH}_{0.9}$  имеет большую степень порядка в водородной подрешетке — верхняя часть кривых  $C$  и  $D$ . Возможно, что эта большая степень порядка ответственна за такое поведение  $\alpha(T)$  в области  $\beta$ -фазы, а также она существенно влияет на природу фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha'$  у  $\text{NbH}_{0.9}$ .

4. Перейдем теперь к высокотемпературным ФП  $\beta \rightarrow \alpha'$ . Самое удивительное из всех данных по измерению  $\alpha(T)$  гидридов ниобия — это характер изменения объема при  $\beta \rightarrow \alpha'$  ФП у  $\text{NbH}_{0.87}$  и  $\text{NbH}_{0.9}$  (рис. 4). На этом рисунке представлены изменения относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  гидридов при этих ФП. У  $\text{NbH}_{0.87}$  при охлаждении ФП  $\alpha' \rightarrow \beta$  наблюдается с небольшой аномалией в начале перехода скачкообразное изменение  $\Delta l/l_0$ , однако при нагреве ( $\beta \rightarrow \alpha'$ ) видно аномальное поведение  $\Delta l$ , связанное, по-видимому, с тем, что процесс  $\beta \rightarrow \alpha'$  происходит с большими временами релаксации, а скорость нагрева 2 К/мин довольно высокая. У  $\text{NbH}_{0.9}$  четко видно, что при охлаждении  $\alpha' \rightarrow \beta$  переход сопровождается расширением, а  $\beta \rightarrow \alpha'$  — сжатием решетки. Это довольно редкий случай, аналогичный плавлению льда, Sb, Si и Ga.

Возникает вопрос, испытывает ли  $\text{NbH}_{0.9}$  при нагревании ФП  $\beta \rightarrow \alpha'$  или  $\beta \rightarrow \delta$ , поскольку на фазовой диаграмме Nb-H<sub>x</sub> [4] при  $T > 400$  К состав  $\text{NbH}_{0.9}$  попадает на границу, разделяющую высокотемпературные  $\alpha'$ - и  $\delta$ -фазы. Тогда аномальное поведение  $\alpha(T)$  у  $\text{NbH}_{0.9}$  при нагреве можно было бы связать с переходом в  $\delta$ -фазу, дефектную по водороду ( $\delta$ -фаза — это  $\text{NbH}_2$ , решетка ГЦК, структура  $\text{CaF}_2$  [6]), если бы не вид  $\Delta l/l_0$  (рис. 3) при  $\beta \rightarrow \alpha'$  переходе у  $\text{NbH}_{0.87}$ . Он носит промежуточный характер между поведением  $\Delta l/l_0$  при этом ФП у  $\text{NbH}_{0.78}$  и  $\text{NbH}_{0.9}$ , происходящих с увеличением объема при переходе в  $\alpha'$ -фазу и  $\text{NbH}_{0.9}$ . Поэтому мы полагаем, что при  $T > 400$  К  $\text{NbH}_{0.9}$  испытывает ФП  $\beta \rightarrow \alpha'$ . В табл. 2 приведены скачки объемов  $\Delta V/V_0 \sim 3\Delta l/l_0$ , границы фазовых

Таблица 2

	$\beta \rightleftharpoons \alpha'$	$\Delta V/V_0, \%$	$\Delta S,$ дж/моль · К	$\beta \rightarrow \alpha'$ [3]
$\text{NbH}_{0.87}$	Нагрев 390–401 К Охлаждение 393–378 К $T_{\text{пер}} = 391$ К Гистерезис 9.5 К	$0.074 \pm 0.005^*$	6.57	385.5–398 К
	Нагрев 410–430 К Охлаждение 417–395 К $T_{\text{пер}} = 408.2$ К Гистерезис 18.2 К	$-0.043 \pm 0.005$	7.23	403–421 К

\* Скачок объема у  $\text{NbH}_{0.87}$  определен по охлаждению, т.е. при  $\alpha' \rightarrow \beta$  переходе.

Таблица 3

	$dT_k/dP$ , К/кбар	
	$\beta \rightarrow \alpha'$	$\beta \rightarrow \lambda$
NbH <sub>0.87</sub>	0.14 ± 0.01	0.8 ± 0.06
NbH <sub>0.9</sub>	-0.07 ± 0.01	β → γ 4.7 ± 0.2

переходов  $\beta \rightarrow \alpha'$ , скачки энтропии  $\Delta S$  и температуры начала и конца ФП из изменений теплоемкости [3].

5. Зная величины скачков объемов  $\Delta V/V_0$  и энтропию  $\Delta S$  переходов, мы оценили (табл. 3)  $dT_k/dP$  ФП по уравнению Клайперона-Клаузиуса  $dT_k/dP = \Delta V/\Delta S$ , используя для NbH<sub>0.87</sub>  $V_{\text{моль}} = 12.47 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а для NbH<sub>0.9</sub> —  $V_{\text{моль}} = 12.53 \text{ см}^3/\text{моль}$  [6].

Оценочные данные для  $\beta \rightarrow \lambda$  ФП NbH<sub>0.87</sub> неплохо согласуются с экспериментальными данными для NbH<sub>0.84</sub> при  $\beta \rightarrow \lambda$  ФП  $dT_k/dP = 1.08 \text{ К/кбар}$  [9].

6. Так же как и в работе [1], мы оценили термодинамическую постоянную Грюнайзена (табл. 4)  $\gamma_{\text{Гр}} = 3\alpha V_{\text{мол}} B_T/C_v$  и ее температурную зависимость, используя вместо  $C_v - C_p$  [3]  $B_{300\text{К}} = (198 \pm 3.0) \cdot 10^9 \text{ Дж/м}^3$  для NbH<sub>0.75</sub> [10], предполагая, что модуль упругости слабо меняется с изменением температуры. Для NbH<sub>0.78</sub>  $B_{300\text{К}} = 1.8$  и  $B_{300\text{К}} = 1.85 \text{ Мбар}$  [11], т.е. увеличение  $B_T$  на  $\sim 3\%$ .

Мы не даем точность определения  $\gamma_{\text{Гр}}$ , поскольку нам не известны значения модулей упругости исследуемых гидридов и их температурные зависимости (точность определения  $3\alpha V_{\text{мол}}/C_p$  составляет 3.5%). Тем не менее падение  $\gamma_{\text{Гр}}$  у NbH<sub>0.9</sub> в  $\sim 3$  раза в  $\beta$ -фазе на фоне относительно постоянного значения  $\gamma_{\text{Гр}}$  в этой фазе у NbH<sub>0.87</sub> может говорить о ее стремлении к отрицательным значениям, что и происходит в области ФП  $\beta \rightarrow \alpha'$ .

Обнаруженные особенности теплового расширения гидридов ниобия в области  $\beta$ -фазы, а также аномальное поведение КТР при  $\beta \rightarrow \alpha'$  фазовом переходе указывают, по мнению авторов, на определенную связь степени порядка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы NbH с упругими свойствами ниобиевой матрицы, ответственной за тепловое расширение. Однако для проверки этого предположения необходимы измерения упругих свойств гидридов ниобия NbH<sub>x</sub> при  $x > 0.78$  и их температурных зависимостей.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г.Ваксу за полезное обсуждение результатов.

Таблица 4

T, К	$\gamma_{\text{Гр}}$		T, К	$\gamma_{\text{Гр}}$	
	NbH <sub>0.87</sub>	NbH <sub>0.9</sub>		NbH <sub>0.87</sub>	NbH <sub>0.9</sub>
100	1.3	2.2	300	1.2	0.86
185	—	1.4	350	1.3	0.65
250	1.16	1.1	380		0.46

Список литературы

- [1] Сорокина Н.И., Басаргин О.В., Савин В.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3565–3569.
- [2] Vaks V.G., Zimenko B.I. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. N 46. P. 9085–9100.
- [3] Sorokina N.I., Wlosewicz D., Plackowski T. // J. Alloys and Compounds. 1992 (in press).
- [4] Welter J.M., Schöndube F. // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13. N 2. P. 529–537.
- [5] Makenas B.J., Birnbaum M.K. // Acta Met. 1982. V. 30. N 2. P. 469–482.
- [6] «Водород в металлах» / Под ред. Г.Альфельда и И.М.Фёлькия. М.: Мир, 1981.
- [7] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
- [8] Сорокина Н.И., Александрова М.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2485–2487.
- [9] Сорокина Н.И., Евдокимова В.В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 218–220.
- [10] FuKizawa A., FuKai Y. // J. Phys. Soc. Japan, 1983. V. 52. N 6. P. 2102–2107.
- [11] Amano M., Mazzolai F.M., Birnbaum M.K. // Acta Met. 1983. V. 31. N 10. P. 1549–1557.

Институт высоких давлений РАН  
Троицк  
Московская область

Поступило в Редакцию  
6 апреля 1993 г.  
В окончательной редакции  
28 мая 1993 г.