

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРЫ  $\delta$ -ФАЗЫ  
И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$   
В СИСТЕМЕ ТИТАН—ВОДОРОД

Д. Н. Могиланский, И. О. Башкин, В. Ф. Дегтярева, В. Ю. Мальшев,  
Е. Г. Понятовский

Проведено рентгенографическое исследование структуры  $\delta$ -фазы, образующейся в процессе отогрева (80—373 К) закаленной под давлением  $\epsilon$ -фазы в системе титан—водород. Дифракционные максимумы  $\delta$ -фазы проиндицированы на основании границентрированной орторомбической ячейки с параметрами  $a=4.176 \pm 0.005$ ,  $b=4.233 \pm 0.005$ ,  $c=4.585 \pm 0.007$  Å.  $\delta$ -Фаза сохраняется в образце при нагреве до  $\sim 473$  К, после чего происходит необратимое  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращение. В интервале 413—473 К наблюдается укрупнение мелких частиц свободного титана, образующихся в процессе низкотемпературного  $\epsilon \rightarrow \delta$  превращения.

Ранее нами было показано [1, 2], что после термобарической обработки ( $P=60$  кбар,  $T=620$  К) и последующей закалки жидким азотом в системе титан—водород (дейтерий) ( $x=H/Ti=0.70 \div 0.85$ ) образуется метастабильная сверхпроводящая  $\epsilon$ -фаза, в которой атомы водорода занимают октаэдрические междуузлия подрешетки металла [3]. Отогрев закаленного образца до комнатной температуры приводит к фазовому превращению  $\epsilon \rightarrow \delta$ , связанному с переходом водорода в тетраэдрические междуузлия. Предполагалось, что наряду с  $\delta$ -фазой ( $H/Ti \approx 1.0$ ) в отогретых образцах образуются выделения свободного металла, однако на дебаеграммах выделения второй фазы обнаруживались лишь по появлению рефлекса ( $d=2.24$  Å), соответствующего (10.1)  $\alpha$ -фазы. Остальные линии были значительно сильнее размыты и меньше по интенсивности. На основании рентгено- и нейтронографических исследований для подрешетки Ti в  $\delta$ -фазе ранее была предложена границентрированная тетрагональная ячейка с параметрами  $a=4.208$  и  $c=4.613$  Å,  $c/a=1.09$  [2, 3]. Однако на рентгенограммах, полученных фотометодом, и на нейтронограммах было замечено, что дифракционные линии с индексами  $hkl$  ( $h \neq k$ ) имели несколько большую полуширину, чем линии с индексами  $hhl$ . С целью уточнения структуры в данной работе проведены рентгенодифрактометрические исследования образцов  $TiH_x$ , закаленных под давлением и отогретых до комнатной температуры. Изучены также процессы, происходящие при отогреве этих образцов вплоть до распада  $\delta$ -фазы.

## 1. М е т о д и к а

Для изготовления образцов использовали переплавленный в вакууме иодидный Ti. Чтобы получить исходную мелкозернистую структуру, слиток Ti деформировали прокаткой с суммарным обжатием 70 %. После насыщения водородом при  $T \approx 950$  К и сопутствующей рекристаллизации в деформированном металле образовывалась достаточно изотропная мелкозернистая структура разориентированных пластин размерами 10—100 мкм. Процедура синтеза гидридов и закалки образцов (таблетки  $\varnothing 7 \times 1$  мм) под давлением 60 кбар от 620 до 80 К описана ранее [1, 2].

После отогрева образцов на воздухе до комнатной температуры проводили рентгенографические исследования на дифрактометре HZG-4A, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Интенсивность дифрагированного излучения измеряли в дискретном режиме с шагом сканирования  $0.05^\circ$ ; время экспозиции в каждой точке от 30 с до 1 мин в зависимости от величины интенсивности. При анализе профиля дифракционных линий  $\delta$ -фазы использовали аппроксимацию функцией Лоренца.

Рентгенодифрактометрические измерения при повышенных температурах осуществляли на образце  $\text{TiD}_{0.70}$ . До начала съемки образец выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин, съемка в интервале углов  $2\theta = 34 \div 44^\circ$  длилась около 10 мин.

## 2. Результаты и обсуждение

Подготовленные для исследования образцы находились в двухфазном состоянии. Кроме линий  $\delta$ -фазы, на рентгенограммах наблюдался широкий рефлекс с  $d = 2.24 \text{ \AA}$ , который совпадает с линией (10.1)  $\alpha$ -фазы. Остальные

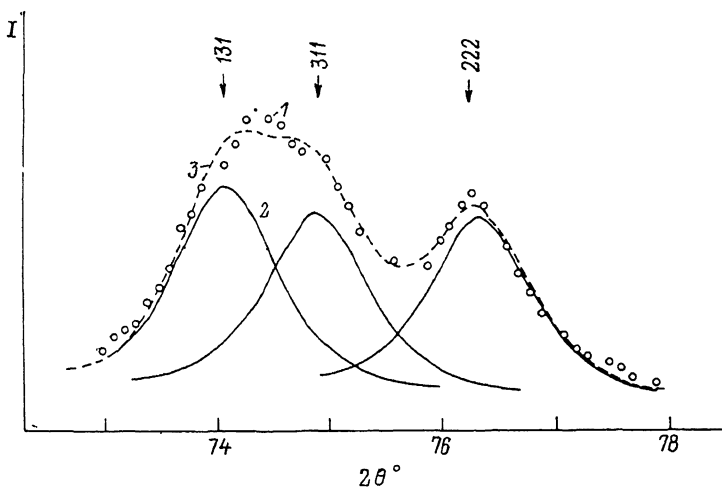


Рис. 1. Участок дифрактограммы образца  $\text{TiN}_{0.73}$ , отогретого до 293 К после термобарической обработки.

1 — экспериментальная интенсивность; 2 — пики, выделенные после проведения профильного анализа; 3 — суммарная интенсивность выделенных пиков.

рефлексы  $\alpha$ -фазы размыты до уровня диффузного фона. В табл. 1, где приведены дифракционные максимумы рентгеновского спектра для образца  $\text{TiN}_{0.73}$ , проиндексированного на основании тетрагональной ячейки, за-

Таблица 1

Дифракционные максимумы образца  $\text{TiN}_{0.73}$  (индексированные на основании ГЦТ ячейки с параметрами  $a = 4.21$ ,  $c = 4.60 \text{ \AA}$ ).  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение

№	$2\theta$ , град	$\Delta(2\theta)$ , град	$d$ , $\text{ \AA}$	$hkl$ (тетр.)
1	35.95	0.4	2.495	111
2	40.10	0.4	2.240	10.1 ( $\alpha$ )
3	39.10	0.6	2.300	002
4	43.00	1.1	2.105	220
5	59.70	0.95	1.549	202
6	62.50	0.6	1.486	220
7	69.05	0.8	1.360	113
8	74.20	1.7	1.278	311
9	76.35	0.9	1.248	222

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний и интегральных интенсивностей для  $\delta$ -фазы в сплаве  $\text{TiH}_{0.73}$

№	$2\theta$ , град	$\Delta(2\theta)$ , град	$d$ , Å	$I/I_0$	$hkl$	$(I/I_0)_{\text{расч}}$	$d_{\text{расч}}$ , Å
1	35.96	0.4	2.495	100	111	100	2.493
2	39.10	0.6	2.303	15	002	19	2.293
3	42.87	0.7	2.107	16	020	15	2.111
4	43.38	0.7	2.084	15	200	14	2.088
5	59.48	0.6	1.553	13	022	10	1.553
6	59.85	0.6	1.544	11	202	9	1.544
7	62.53	0.6	1.485	20	220	9	1.485
8	69.14	0.8	1.357	12	113	12	1.359
9	73.95	0.8	1.281	13	131	10	1.281
10	74.68	0.8	1.270	13	311	10	1.270
11	76.37	0.9	1.248	10	222	9	1.246

метно значительное различие между полуширинами дифракционных линий  $hkl$  ( $h \neq k$ ) и  $hhl$ . Логично предположить, что это различие обусловлено слабым орторомбическим искажением тетрагональной ячейки. Исходя из этого предположения, при анализе профиля дифракционных линий каждой широкой линии мы аппроксимировали суперпозицией двух пиков. Критерием определения центров тяжести и полуширин этих пиков служило отношение их суммарной интенсивности к измеренной интенсивности

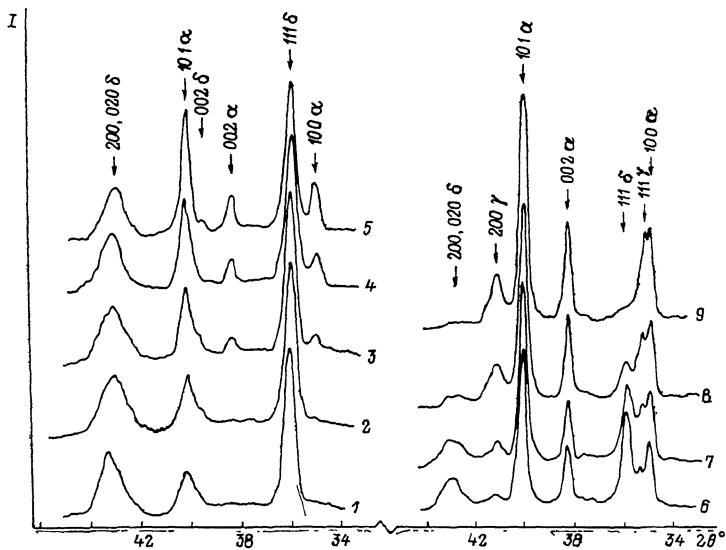


Рис. 2. Дифрактограммы образца  $\text{TiD}_{0.70}$ , снятые при  $T=373$  (1), 413 (2), 423 (3), 453 (4), 463 (5), 473 (6; выдержка 20 мин), 473 (7; 30 мин), 483 (8), 483 К (9).

обрабатываемой широкой линии. Для каждой аппроксимируемой линии было достигнуто совпадение этого отношения с 1 в пределах  $\pm 0.01$ . Качество аппроксимации показано на рис. 1, где приведен участок дифрактограммы, включающий линии (131), (311) и (222)  $\delta$ -фазы.

Результаты анализа всего спектра приведены в табл. 2, где линии, принадлежащие  $\delta$ -фазе, проиндексированы на основании гранцентрированной орторомбической ячейки. Параметры элементарной ячейки определены по положению 11 рефлексов методом наименьших квадратов. В пределах погрешности они одинаковы для образцов  $\text{TiH}_{0.73}$  и  $\text{TiH}_{0.85}$  и равны  $a = 4.176 \pm 0.005$ ,  $b = 4.223 \pm 0.005$ ,  $c = 4.585 \pm 0.007$  Å;  $c/a = 1.086$ ,  $c/b = 1.098$ .

Из приведенных данных видно, что такая интерпретация обеспечивает хорошее соответствие экспериментальных и расчетных (табл. 2) значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рентгеновских рефлексов (исключение — завышенное значение экспериментальной интенсивности линий (220), связанное, по-видимому, с тем, что полностью изотропную структуру нам получить не удалось).

Ранее мы предположили [2], что полученная в наших экспериментах  $\delta$ -фаза идентична метастабильной фазе ( $H/Ti \leq 1$ ), выделяющейся при закалке из твердого  $\alpha$ -раствора [4, 5] или при охлаждении образцов в процессе насыщения титана дейтерием [6]. Недавно Нумакура и др. [6] нейтроннографически исследовали образцы  $TiD_{1.5}$ , содержащие до 10 % этой фазы, и обнаружили ромбическое искажение тетрагональной ячейки фазы промежуточного состава, однако количественно результаты [6] ( $a=4.189$ ,  $b=4.230$ ,  $c=4.584 \pm 0.001$  Å) не вполне согласуются с нашими. Это расхождение ( $\sim 0.01$  Å для параметров  $a$  и  $b$ ) нельзя объяснить изотопным эффектом: анализ рефлексов  $\delta$ - $TiD_{0.70}$ , полученного термообработкой, дал значения параметров решетки, совпадающие в пределах экспериментальной погрешности с приведенными в табл. 2. По-видимому, существенный вклад в разницу параметров  $a$  и  $b$  может внести различие полей упругих напряжений в образце, которые возникают в одном случае в результате неполного  $\alpha + \gamma \rightarrow \delta$  превращения, а в другом — в результате распада метастабильной  $\epsilon$ -фазы.

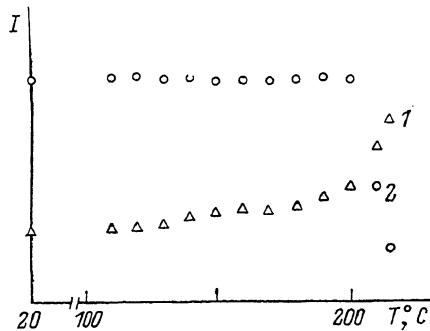


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности дифракционных линий (10.1)  $\alpha$ -фазы (1) и (111)  $\delta$ -фазы (2).

рентгеновские съемки образца  $TiD_{0.70}$  при температурах от комнатной до 493 К. На рис. 2 представлены участки дифрактограмм ( $2\theta=34-44^\circ$ ), снятых при разных температурах. Как видно, при нагреве до  $\sim 410$  К дифракционная картина практически не меняется; кроме линий, принадлежащих  $\delta$ -фазе, присутствует широкая линия  $d=2.24$  Å и наблюдается некоторое повышение фона вблизи углов  $2\theta=38.5$  и  $2\theta=35^\circ$ . Начиная с  $T=413$  К линия с  $d=2.24$  Å сужается при почти неизменном значении интегральной интенсивности и формируются пики с  $d=2.55$  и  $2.34$  Å (рефлексы (10.0) и (00.2)  $\alpha$ -фазы). Интенсивность линий  $\delta$ -фазы остается практически постоянной вплоть до 473 К (рис. 3). При  $T \geq 473$  К происходит рост интегральной интенсивности линий  $\alpha$ -фазы и появляются линии (111) и (200)  $\gamma$ -гидрида титана ( $d=2.53$  и  $2.20$  Å), интенсивность рефлексов  $\delta$ -фазы уменьшается. 30-минутная выдержка при  $215^\circ\text{C}$  полностью переводит образец в  $(\alpha + \gamma)$ -состояние. Последующее охлаждение вместе с печью вплоть до комнатной температуры дифракционной картины не изменяет.

Наблюдаемые изменения дифракционных картин можно объяснить тем, что в процессе низкотемпературного  $\epsilon \rightarrow \delta$  превращения изменяется химический состав гидридной фазы, а свободный металл выделяется в виде мелкодисперсных частиц, находящихся в напряженном состоянии из-за большой разницы удельных объемов  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Это приводит к сильному размыванию дифракционных рефлексов. В интервале температур  $413-473$  К происходят релаксация напряжений и укрупнение частиц Ti. И только при  $T=473$  К начинается распад  $\delta$ -TiH с образованием  $\alpha$ -Ti и  $\gamma$ -TiH<sub>2-y</sub>.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского за вакуумный переплав иодидного титана.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] 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.
- [2] Дегтярева В. Ф., Башкин И. О., Могиланский Д. Н., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698—1704.
- [3] Колесников А. А., Федотов В. К., Натканец И., Хабрыло С., Башкин И. О., Понятовский Е. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 8. С. 396—398.
- [4] Numakura H., Koiwa M. // Acta Metall. 1984. V. 32. N 10. P. 1799—1807.
- [5] Woo O. T., Weatherly G. C., Coleman C. E., Gilbert R. W. // Acta Metall. 1985. V. 33. N 10. P. 1897—1906.
- [6] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Izumi F. // Acta Metall. 1988. V. 36. № 8. P. 2267—2273.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
28 декабря 1989 г.