

УДК 539.27 + 541.44

© 1991

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ КИНЕТИКИ $\epsilon \rightarrow \delta$ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $\text{TiD}_{0.74}$

А. М. Балагуров, И. О. Башкин, А. И. Колесников, В. Ю. Малышев,
Г. М. Миронова, Е. Г. Понятовский, В. К. Федотов

Одновременно методом дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов в реальном масштабе времени исследован $\epsilon \rightarrow \delta$ переход в дейтериде титана. Нейтронограммы измерялись за время 30 с при скорости нагрева образца 1 К/мин в диапазоне температур 100—300 К. Получено, что состав δ -дейтерида титана близок к стехиометрическому ($\text{TiD}_{0.96}$). Возникновение малоуглового рассеяния нейтронов образцом при образовании δ -фазы объясняется выделением α -Ti. Анализируется структура промежуточной δ -фазы.

Фазовая диаграмма гидрида титана (рис. 1), его структура и физические свойства интенсивно исследовались в течение длительного времени (см. обзоры [1, 2]). Сравнительно недавно было начато изучение воздействия высокого давления на систему Ti—H. В частности, закалкой после термобарической обработки ($P=60$ кбар, $T=620$ К) получена метастабильная сверхпроводящая ϵ -фаза TiH_x

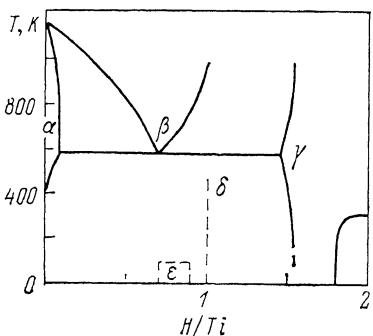


Рис. 1. $T-x$ фазовая диаграмма системы Ti—H (из работы [1]).

для гидридов и дейтеридов соответственно), в которой атомы водорода (дейтерия) занимают октаэдрические (O) межузельные позиции в гранецентрированной орторомбической (ГЦО) решетке металла ($a=4.34$ Å, $b=4.18$ Å, $c=4.02$ Å) [3-7]. При отогреве эта фаза необратимо переходит в δ -фазу гидрида титана, несверхпроводящую по крайней мере до 0.3 К и обладающую ГЦО структурой [8] и упорядоченным расположением водорода по тетраэдрическим (T) междоузлиям в плоскостях {110} [9]. По структуре эта δ -фаза идентична фазе, которую наблюдали методами электронной микроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции после быстрого охлаждения $\text{TiH}(\text{D})_x$ из области ГПУ твердого α -раствора или ОЦК β -фазы как небольшую ($< 10\%$) добавку к α - или γ -фазам (γ — ГЦК дигидрид $\text{TiH}(\text{D})_{2-y}$) [10-13].¹ Измерения электросопротивления и характеристик сверхпроводимости в процессе низкотемпературных отжигов [14] показали, что $\epsilon \rightarrow \delta$ переход происходит через ряд промежуточных состояний. Калориметрическое исследование $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения [15] ясно продемонстрировало двухстадийность этого процесса. Методом дифракции и неупругого рассеяния нейтронов было обнаружено большое структурное и спектральное (в области переданных энергий ≥ 10 мэВ) сходство δ -фазы и промежуточной δ' -фазы, сверхпроводящей подобна

¹ Обозначения фаз в [10-13] несколько отличаются от наших.

ϵ -фазе, которая образуется из ϵ -TiH(D)_x после низкотемпературного отжига при 140—150 К. В работе [16] изучалось малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) на образцах δ -фазы дейтерида титана разного состава (TiD_{0.72} и TiD_{0.86}). Было высказано предположение, что δ -фаза является стехиометрическим моногидридом TiD подобно известной фазе γ -ZrH [17], а избыток титана после $\epsilon \rightarrow \delta$ перехода выпадает в виде фракталов пространственной размерностью $D=2.7$ с длиной когерентности $\xi=85$ Å. С этой моделью согласуются данные работы [8], где в процессе нагрева δ -фазы в интервале температур 413—473 К наблюдали возникновение и рост интенсивности рентгеновских рефлексов α -Ti при неизменной картине от δ -TiH. Непосредственно распад $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ начинался только при $T \approx 473$ К.

Таким образом, из предшествующих работ видно, что переход $\epsilon \rightarrow \delta$ в TiH_x является довольно сложным, не до конца понято промежуточное состояние δ' и происхождение МУРН на образце δ -фазы. Поэтому в данной работе ставилась цель в реальном масштабе времени одновременно методами дифракции и МУРН исследовать кинетику $\epsilon \rightarrow \delta$ перехода в дейтериде титана.

1. Приготовление образца и эксперимент

Образцы синтезировали насыщением иодидного титана газом дейтерия, полученным при разложении TiD₂ (см., например, [3, 4]). Чтобы получить мелкозернистый поликристаллический дейтерид и уменьшить его текстуру, слиток титана, крупнозернистый после вакуумной плавки, перед насыщением подвергли многократной прокатке. Содержание дейтерия определяли взвешиванием, оно составляло $D/Ti=0.74 \pm 0.01$. В эксперименте было использовано 10 таблеток дейтерида титана диаметром 6.7 и толщиной 3 мм.

ϵ -фаза была получена сжатием образца до 60 кбар, нагревом до 620 К, выдержкой при этой температуре ≈ 10 мин, закалкой до температуры жидкого азота за 20 с и снятием давления до атмосферного [3, 4]. Для нейтронных измерений образец помещался в гелиевый криостат с алюминиевыми окнами. Хранение и все процедуры с образцом ϵ -фазы проводились в жидком азоте.

Эксперимент по дифракции нейтронов был проведен на дифрактометре по времени пролета ДН-2. Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2. Рассеянные нейтроны регистрировали детекторами, установленными на углах $2\theta=152^\circ$ и 90° — режим дифракции, а также на угле $2\theta=1^\circ$ — малоугловое рассеяние. Большая плотность потока нейтронов, падающих на образец ($\approx 10^7$ н.см⁻².с⁻¹), и особенности времяпролетной методики [18, 19] позволили получать нейтронограммы и спектры МУРН за время 30 с. Нагрев образца шел со скоростью ≈ 1 К/мин. Таким образом, в реальном масштабе времени, кадр за кадром (так называемое «нейтронное кино»), были получены нейтронограммы от образца в процессе его превращения из ϵ - в δ -фазу в интервале температур 100—300 К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны нейтронограммы дейтерида титана при переходе из ϵ - в δ -фазу. Левая часть рисунка представляет дифракцию нейтронов на угол $2\theta=152^\circ$, правая — малоугловое рассеяние нейтронов. Изображены только «кадры», наиболее характерные для разных этапов перехода. В промежутках между ними нейтронограммы меняются слабо. На дифракционных спектрах присутствуют также рефлексy от алюминия, из которого сделан криостат. До температуры 137 К (кривая 1 на рис. 2) рассеяние нейтронов происходит на образце ϵ -фазы. Наличие на нейтро-

нограмме только одного сильного рефлекса в интервале межплоскостных расстояний $d=1.5\div 3.0 \text{ \AA}$ согласуется с ранее полученными данными о структуре ϵ -фазы (ГЦО, дейтерий в О-порах). Структурный фактор этого отражения (111) равняется $F(111)=4 |b_{\text{Ti}} - xb_{\text{D}}| = 33 \text{ Фм.}$, где амплитуды рассеяния атомов $b_{\text{Ti}} = -3.300$, $b_{\text{D}} = 6.674 \text{ Фм.}$, $x = 0.74$ — концентрация дейтерия. Следующая группа интенсивных рефлексов {311} ϵ -фазы расположена в области $d = 1.22\div 1.29 \text{ \AA}$.

В интервале температур 142—151 К (кадры 2—3, рис. 2) наблюдаются резкое уменьшение интенсивности (~ 5 раз) отражения (111), сдвиг его положения в область больших межплоскостных расстояний (рис. 3) и одновременно появление сверхструктурных отражений (110) и (112).

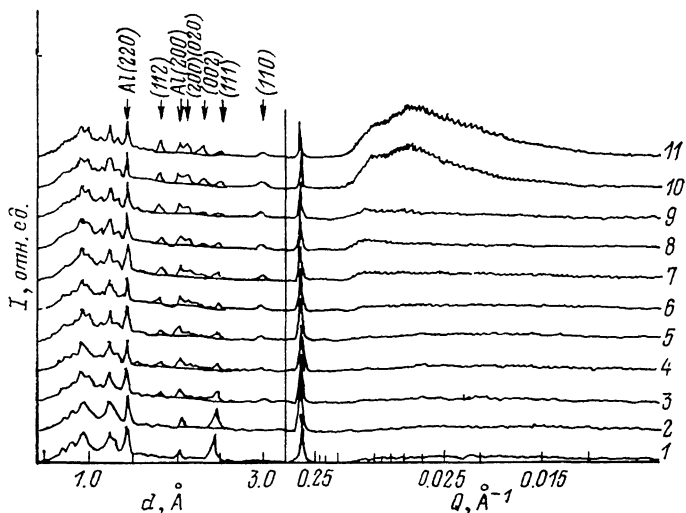


Рис. 2. Нейтронограммы дейтерида титана $\text{TiN}_{0.74}$, измеренные при переходе из ϵ - в δ -фазу.

Слева — дифракция нейтронов на угол $2\theta = 152^\circ$ (d — межплоскостные расстояния), справа — малоугловое рассеяние нейтронов, $2\theta = 1^\circ$ (Q — переданный нейтронами импульс). Номерам кадров (цифры справа) соответствуют следующие температуры образца (К): 1 — 137, 2 — 143, 3 — 149, 4 — 155, 5 — 160, 6 — 169, 7 — 181, 8 — 190, 9 — 192, 10 — 215, 11 — 240.

Эти изменения дифракционной картины объясняются переходом дейтерия из О-пор в Т-поры, его упорядоченным расположением по плоскостям {110} и увеличением объема элементарной ячейки решетки кристалла. Структурный фактор отражения (111) образующейся при этом δ' -фазы [9] определяется как $F(111) = 4 |b_{\text{Ti}}| \approx 13 \text{ Фм.}$ Таким образом, отношение интенсивностей рефлексов (111) для ϵ - и δ' -фаз должно составлять величину $I^*(111)/I^{\delta'}(111) \approx 6$, что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 3).

При дальнейшем увеличении температуры вплоть до комнатной положение отражения (110) на нейтронограммах практически не изменяется, что говорит о неизменности параметров a и b решетки кристаллов δ' - и δ -фаз или их взаимокompенсирующем изменении $(1/d^2(110) = 1/d^2 + 1/b^2)$.

В интервале 151—205 К (кадры 4—9) происходит плавный, но довольно значительный рост величины d для отражения (111) δ' -фазы. При $T = 205\div 220 \text{ К}$ наблюдается небольшой скачок параметра $d(111)$, который, очевидно, должен быть соотнесен с $\delta' \rightarrow \delta$ переходом; далее $d(111)$ до комнатной температуры практически не меняется. Относительное изменение $d(111)$ между 151 и 205 К $\Delta d/(d \Delta T) \approx 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ намного больше коэффициента линейного теплового расширения, типичного для гидридов металлов ($\approx 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ при низких температурах [20]). Несложно показать, что это изменение не является обычным термическим расширением кристалла, а связано с увеличением концентрации дейтерия в δ' -фазе. Действительно, интенсивность пиков $I(110)$ при нагреве δ' -фазы от 151 до

205 К увеличивается в 1.6 раза. Как следует из формулы для интенсивности $I(110) \sim |F(110)|^2 = |4xb_D|^2$, этот факт свидетельствует о том, что по мере эволюции δ -фазы концентрация дейтерия в ней увеличивается примерно в 1.26 раза, т. е. от 0.74 до 0.94.

По-видимому, в δ' - и δ -фазах дейтерида титана взаимодействия типа D—D играют существенную роль. В ϵ -фазе расстояния D—D находятся в пределах 2.9—3.0 Å. При $\epsilon \rightarrow \delta'$ превращении дейтерий переходит из O- в T-позиции, при этом расстояние D—D в плоскости ab сильно не изменяется по сравнению с ϵ -фазой и равно ≈ 2.97 Å, а в направлении оси c резко уменьшается $r_c(D-D) = c/2 \approx 2.18 \div 2.26$ Å. Это может привести к расталкиванию атомов дейтерия в направлении оси c и, как следствие,

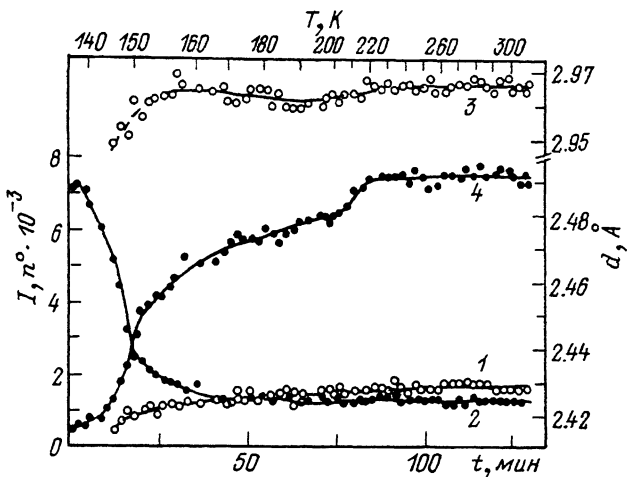


Рис. 3. Зависимости интенсивности дифракционных пиков $I(110)$ (1) и $I(111)$ (2) и соответствующих им межплоскостных расстояний d (3, 4) от дейтерида титана в процессе $\epsilon \rightarrow \delta$ перехода.

к расширению решетки в этом направлении. Так как в процессе эволюции δ' -фазы происходит постоянное увеличение концентрации дейтерия, то параметр c должен непрерывно увеличиваться, что согласуется с нашими данными. Действительно, исходя из положений рефлексов (111) и (110) в пределах существования δ' -фазы (рис. 3), получаем, что параметр c изменяется от 4.365 до 4.524 Å. Интересно отметить, что пик (002) на нейтронограмме на начальном этапе перекрывается с отражением (200) и (020), что довольно хорошо видно на рис. 2 (кривые 3—6), и эта область дифракционной картины выглядит не более, как интенсивная фоновая подложка между рефlekсами от Al (200) и δ' (111), а не как структурные отражения.

Малоугловое рассеяние нейтронов на образце (наблюдали диапазон переданных импульсов $Q=0.01 \div 0.10$ Å⁻¹) отсутствует, пока образец находится в ϵ - и δ' -фазах, вплоть до температуры 180 К (правая часть рис. 2). Далее в интервале температур 180—200 К появляются первые признаки МУРН при $Q=0.05 \div 0.08$ Å⁻¹, и при 200 К начинается резкий рост интенсивности этого рассеяния в диапазоне 0.02—0.05 Å⁻¹, который стабилизируется при $T=215$ К. Возникновение МУРН говорит о появлении флуктуаций рассеивающей плотности в образце и, согласуясь со структурными результатами, объясняется образованием из дейтерида титана состава TiD_{0.74} более обогащенной дейтерием δ' -фазы и в конечном итоге стехиометричной δ -фазы TiD, что ведет к выделению областей «чистого» титана (амплитуда рассеяния нейтронов такими областями сильно отличается от средней амплитуды рассеяния всего образца).

Выделяющийся в образце титан на начальном этапе в силу его небольшого количества и малого размера «кластеров» не виден на спектрах

МУРН. При нагреве δ' -фазы и далее при переходе $\delta' \rightarrow \delta$ количество малых «кластеров» титана растет, превышает некоторое пороговое значение, происходит их объединение в области больших размеров. Соответственно на кривых МУРН (рис. 2, правая часть) наблюдаются появление, а затем резкое увеличение интенсивности рассеяния нейтронов и смещение положения максимумов в область меньших переданных импульсов.

С целью определения заселенности дейтерием T -позиций в решетке металла δ -фазы и обнаружения присутствия α -Ti была измерена нейтроннограмма δ -фазы при комнатной температуре. Для полного уничтожения текстуры образца таблетки дейтерида титана были раздроблены до характерного размера частиц 0.01—0.1 мм. Обработка полученной нейтроннограммы (рис. 4) в предположении двухфазности ($\alpha + \delta$) образца велась с помощью программы многопрофильного анализа по методу Ритвельда,

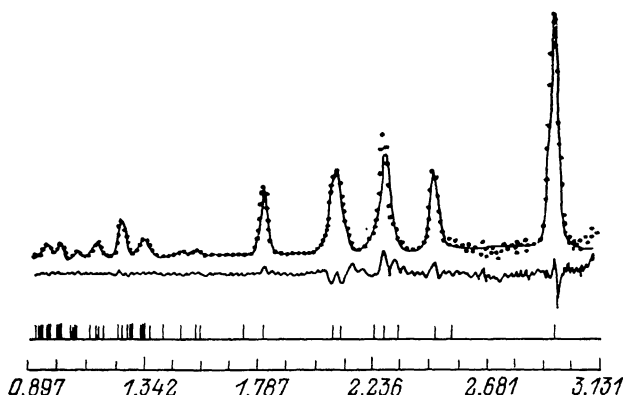


Рис. 4. Дифракционный спектр от дейтерида титана при комнатной температуре (δ -TiD_{0.96} + α -Ti).

Показаны экспериментальные точки, расчетный профиль и разностная кривая. По оси абсцисс — межплоскостные расстояния в Å. Содержание α -Ti составляет 19 % от общего количества титана в образце. Внизу штрихами указаны положения структурных рефлексов α - и δ -фаз.

адаптированного к особенностям дифрактометра ДН-2 [21]. Для α -фазы титана (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) были взяты следующие параметры решетки: $a=2.9520$ Å, $c=4.6881$ Å. Наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных интенсивностей было достигнуто для следующих структурных параметров δ -фазы; пр. гр. C_{cm} , $a=4.1675$ (15) Å, $b=4.2337$ (15) Å, $c=4.5767$ (13) Å, заселенность T -позиций дейтерием $p_D=0.96$ (1), взвешенный и ожидаемый R -факторы $R_w=5.96$ и $R_p=5.84$. Из результатов обработки следует также, что количество α -Ti в образце составляет около 19 (2) % от общего количества титана.

Поскольку исходный образец имел концентрацию дейтерия 0.74, а рассчитанная заселенность для δ -фазы $p_D=0.96$, очевидно, должно выполняться следующее соотношение фаз: TiD_{0.74} \rightarrow 0.77 (δ -TiD_{0.96}) + 0.23 (α -Ti). Полученное таким образом количество α -Ti (23 %) в пределах двух ошибок совпадает с определенным по методу Ритвельда (19 ± 2 %), поэтому можно сказать, что на конечном этапе отогрева со скоростью 1 К/мин образец состоит в основном из двух фаз: α -Ti и δ -TiD.

Результат, полученный по структуре δ -фазы дейтерида титана, неплохо согласуется с данными работы [13], за исключением величины заселенности p_D , которая в [13] равнялась 0.85 (8). Неполное согласие проистекает, возможно, из сложности подгонки структурных параметров для описания нейтроннограммы в случае малой объемной доли (< 10 %) δ -фазы, получаемой в указанной работе при быстром охлаждении дейтерида титана из области твердого α -раствора или β -фазы.

Таким образом, в настоящей работе впервые в реальном масштабе времени проведено исследование перехода из ϵ - в δ -фазу дейтерида титана

одновременно методом дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов. Показано, что в области существования δ' -фазы сильное увеличение параметра c элементарной ячейки с температурой связано с постоянным ростом концентрации дейтерия в этой фазе. При переходе $\delta' \rightarrow \delta$ происходит скачкообразное увеличение параметра c , появляется сильное МУРН, которое мы объясняем выделением α -Ti. Обнаружено, что состав δ -фазы дейтерида титана близок к стехиометрическому, концентрация дейтерия $p_D = 0.96$.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского за предоставление очищенного вакуумным переплавом титана.

Список литературы

- [1] Metal Hydrides / Ed. W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz. Academic Press, New York, 1968. 241 p.
- [2] San-Martin A., Manchester F. D. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. P. 30—43, 81—82.
- [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] Дегтярева В. Ф., Башкин И. О., Могиланский Д. Н., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698—1704.
- [5] 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.
- [6] Kolesnikov A. I., Natkaniec I., Fedotov V. K., Bashkin I. O., Ponyatovskii E. G., Habrylo S. // XI AIRAPT International Conference. V. 3. Kiev: Naukova Dumka, 1989. P. 170—174.
- [7] Башкин И. О., Малышев В. Ю., Ращупкин В. И., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2003—2009.
- [8] Могиланский В. Н., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. ФТТ, 1990. Т. 32. № 6. С. 1785—1789.
- [9] Kolesnikov A. I., Monkenbusch M., Prager M., Bashkin I. O., Malyshev V. Yu., Ponyatovskii E. G. // Zeitschrift für Phys. Chem N. F. 1989. V. 163. P. 709—714.
- [10] Numakura H., Koiwa M. // Acta Metall. 1984. V. 32. N 10. P. 1799—1807.
- [11] Woo O. T., Weatherly G. C., Coleman C. E., Gilbert R. W. // Acta Metall. 1985. V. 33. N 10. P. 1897—1906.
- [12] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Murata H., Izumi F. // Scripta Metall. 1986. V. 20. P. 213—216.
- [13] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Izumi F. // Acta Metall. 1988. V. 36. N 8. P. 2267—2273.
- [14] Теплинский В. М., Башкин И. О., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 91—96.
- [15] Башкин И. О., Баркалов И. М., Большаков А. И., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. ФТТ, 1990. Т. 32, № 9. С. 2684—2688.
- [16] Kolesnikov A. I., Bashkin I. O., Cotton J. P., Pepy G., Ponyatovskii E. G., Rosta L. // 8th General Conf. Condensed Matter Div. Europ. Phys. Soc. 6—9 April 1988. Budapest.
- [17] Sidhu S. S., Satya Murthy N. S., Campos F. P., Zaubers D. D. // Adv. Chem. Ser. 1969. V. 39. P. 214.
- [18] Балагуров А. М., Злоказов В. Б., Миронова Г. М., Новожилов В. Е., Островной А. И., Симкин В. Г. // ОИЯИ. РЗ-89-601. Дубна, 1989.
- [19] Balagurov A. M., Mironova G. M., Simkin V. G. // Proceedings of the International Seminar on High Temperature Superconductivity / Ed. V. L. Aksenov, N. N. Bogolubov, N. M. Plakida World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1989. 590 p.
- [20] Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 231 с.
- [21] Балагуров А. М. и др. // ОИЯИ. Р14-87-744. Дубна, 1987.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московской области

Поступило в Редакцию
11 ноября 1990 г.