

УДК 536.42:546.821'11

© 1992

## ОБЪЕМНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПАДЕ МОНОГИДРИДА ТИТАНА

И. О. Башкин, А. Ф. Гуров, В. Ю. Малышев, Е. Г. Понятовский

На образцах  $\text{TiH}_{0.75}$ , переведенных термобарообработкой в состояние  $(\text{Ti} + \text{s-TiH})$ , измерены изменения линейных размеров с температурой. Обнаружен скачок объема в том же интервале температур, где ранее наблюдалось поглощение тепла, обусловленное  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращением. Показано, что наклон линии  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения под давлением  $dT_\delta/dP$  совпадает со значением, рассчитанным исходя из энтальпии превращения и скачка объема по уравнению Клапейрона—Клаузиуса. Обосновано утверждение о том, что  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращение в  $\text{TiH}_x$  происходит вблизи точки фазового равновесия  $\delta/(\alpha + \gamma)$ .

Принято считать [1, 2], что на равновесной  $T-x$  диаграмме системы  $\text{Ti}-\text{H}$  в интервале  $x = \text{H}/\text{Ti} = 0 \div 1.64$  при нормальных условиях располагается область сосуществования  $\alpha\text{-Ti}(\text{H})$  раствора водорода в ГПУ титане и  $\gamma\text{-TiH}_{1.64}$  нестехиометрического дигидрида с ГЦК подрешеткой металла и статистическим распределением водорода по тетраэдрическим междуузлиям. <sup>1</sup>Сверху двухфазная  $(\alpha + \gamma)$ -область ограничена линией эвтектичного превращения с координатами эвтектичной точки  $T_3 = 300^\circ\text{C}$  [1, 10],  $x_3 = 0.74$  [3], выше которой образуется  $\beta\text{-TiH}_x$  твердый раствор водорода в ОЦК  $\beta\text{-Ti}$  [1].

Еще две фазы промежуточного состава в системе  $\text{Ti}-\text{H}$  были получены с использованием техники закалок при высоких давлениях [4, 5]. Фаза, являющаяся непосредственным продуктом термобарической обработки  $\varepsilon\text{-TiH}_{0.7-0.9}$  оказалась неустойчивой при атмосферном давлении [6]. Ее распад приводил к образованию двухфазного состояния, где основной фазой был  $\delta\text{-TiH}$  упорядоченный стехиометрический моногидрид с гранецентрированной орторомбической подрешеткой металла и водородом, располагающимися в плоскостях (110) через одну, по тетрапорам [7, 8]. Избыточный металл выпадал в весьма мелкодисперсном (вплоть до фрактальных выделений) состоянии [7, 9], так чтобы отношение  $\text{H}/\text{Ti}$  в образце оставалось постоянным [8, 9].

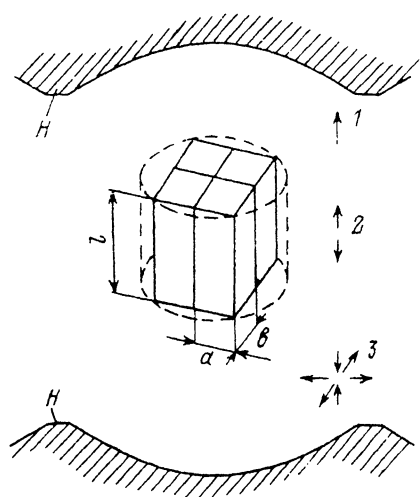
Очевидно, ту же фазу обнаруживали методами электронной микроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции как примесь ( $<10\%$ ) к  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазам после закалки  $\text{TiH}(\text{D})$  из областей твердого  $\alpha$ -раствора или  $\beta$ -фазы при атмосферном давлении [10-15]. Общепринято считать моногидрид титана метастабильной фазой [1].

Превращение  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  в образцах  $\text{TiH}_x$  и  $\text{TiD}_x$  ( $x = 0.7 \div 0.9$ ), подвергнутых термобарообработке, ранее изучали калориметрическим методом при нагреве со скоростью 5 К/мин ( $P = 1$  атм) и методом ДТА под давлением [3]. Оказалось, что это превращение сопровождается поглощением тепла,  $\Delta H_\delta = 17.9$  Дж/г  $\pm \pm 10\%$  в термобарообработанных образцах  $\text{TiH}_{\sim 0.75}$ . Интервал теплопоглощения растянут от  $\sim 390$  до  $\sim 540$  К, причем начало непосредственно распада  $\delta$ -фазы в  $\text{TiH}_x$  было отнесено к температуре  $T_\delta = 441 \pm 2$  К. Смещение температуры

<sup>1</sup> Обозначения гидридных фаз в [1, 2] не совпадают. Здесь мы пользуемся обозначениями, принятыми в [2] и в работах [3-9].

Рис. 1. Ориентация таблетки  $TiH_{0.75}$  относительно наковален камеры высокого давления  $H$ , направленных воздействовавших на нее факторов и ориентации образцов, вырезанных для дилатометрии.

1 — прокатка, последние проходы; 2 — поток тепла при закалке под давлением; 3 — деформации при нагружении камеры.



превращения под давлением составляло  $dT_3/dP = -2.5 \pm 0.5$  К/кбар, так что к давлению  $P = 33$  кбар величина  $T_3$  понизилась на  $\sim 100$  К. В работе [3] мы попытались проверить, удовлетворяет ли зависимость температуры  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения от давления соотношению Клапейрона—Клаузиуса для фазовых равновесий, и рассчитали объемный эффект превращения по рентгеноструктурным данным для комнатной температуры. Но такой расчет дал объемный эффект, обратный ожидаемому по знаку: согласно рентгеновским данным, плотность  $\delta$ -фазы должна быть выше плотности двух фазной смеси ( $\alpha + \gamma$ ) и давление должно стабилизировать  $\delta$ -фазу и повышать температуру превращения  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ , что противоречит опыту.

В данной работе мы провели прямое дилатометрическое измерение скачка объема при  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращении на образцах  $TiH_{0.75}$ , приготовленных по той же методике, что и для калориметрических измерений [3].

## 1. Методика

Исходный гидрид  $TiH_{0.75}$  синтезировали, насыщая слиток высокочистого ( $\sim 99.98$  ат.%)  $Ti$  при  $T = 800 \div 700$  °С с газообразным водородом, выделяющимся при термическом разложении  $TiH_2$  [3]. В  $\delta$ -фазе, приготовленной из крупнозернистых слитков, нейтронографически наблюдали сильную текстуру: соотношение интенсивностей структурных пиков зависело от ориентации образцов [16]. Поэтому перед насыщением слитки  $Ti$  прокатывали в двух перпендикулярных направлениях с суммарным обжатием  $\sim 70\%$ . Рекристаллизуясь при насыщении водородом, такие образцы после дальнейшей обработки давали  $\delta$ -фазу с меньшей анизотропией [3]. Содержание водорода в гидриде определяли методом взвешивания с точностью  $\pm 0.01$  Н/ $Ti$ . Формирование  $\delta$ -фазы в таблетке  $TiH_{0.75}$  осуществляли по той же схеме, что и ранее: получение  $\epsilon$ -фазы закалкой под давлением  $63 \pm 3$  кбар от 625 до 80 К, затем переход в двухфазное состояние ( $Ti + \delta - TiH$ ) посредством извлечения таблетки из жидкого азота на воздух [3].

Четыре образца — параллелепипеда с размерами  $a \times b \times l \approx 2.2 \times 2.5 \times 5.2$  мм и массой  $\sim 0.12$  г для дилатометрии вырезали на электроискровом станке из одной таблетки, как показано на рис. 1. Стороны образцов шлифовали с сохранением параллельности  $\pm 0.005$  мм. Два измерения провели в направлении  $l$  и по одному — в направлениях  $a$  и  $b$ . Измерения размеров и их температурной зависимости в интервале  $T = 50 \div 300$  К осуществляли на дилатометре ТМА7 «Perkin—Elmer» в режиме нагрева со скоростью 5 К/мин. Математическое обеспечение позволяло автоматически измерять изменения линейного размера с температурой и обрабатывать экспериментальные кривые.

## 2. Результаты

Экспериментальные кривые температурной зависимости линейных размеров образцов  $TiH_{0.75}$ , подвергнутых термообработке, а также производная  $da(T)/dT$

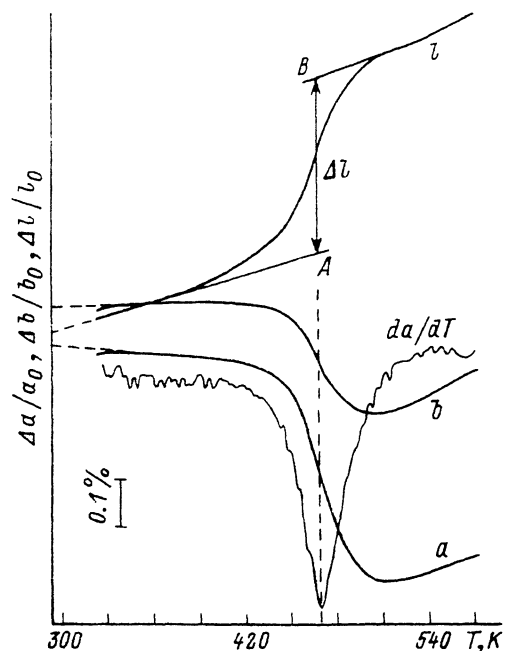


Рис. 2. Температурная зависимость размеров  $a$ ,  $b$  и  $l$  термобарообработанных образцов  $TiH_{0.75}$  и производная  $da(T)/dT$  при нагреве со скоростью 5 К/мин.

Для кривой  $l$  пояснена методика определения скачка  $l$ . Кривые  $a$ ,  $b$ ,  $l$  (обозначения соответствуют рис. 1) приведены к одному масштабу.

одного из размеров ( $a$ ) приведены на рис. 2. Простое сопоставление кривых демонстрирует явную анизотропию образцов. При  $T < 390$  К зависимости  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $l(T)$  приблизительно линейны, выше 390 К их производные заметно возрастают по абсолютной величине. Распад моногидрида отражается скачкообразным изменением всех трех размеров между 433 и 511 К ( $\pm 7$  К). Изменения размеров достигли максимальной скорости при одной и той же температуре  $T_m = 468 \pm 1$  К, что мало отличается от температуры максимума теплопоглощения ( $463 \pm 3$  К) в калориметрических опытах [3].

Для определения скачков измеряемых величин мы провели касательные к кривым  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $l(T)$  на участках, где производная постоянна, и измерили расстояние между точками  $A$  и  $B$  на касательных, расположенными при  $T = T_m$  (рис. 2). Отметим, что при такой процедуре значение  $T_m$  соответствует половинному скачку размеров  $a$  и  $b$ , а величина скачка  $\Delta l$  вообще малочувствительна к значению  $T_{AB}$ . Скачок  $\Delta l/l_0 = (l_B - l_A)/l$  (293 К) = 0.36% положителен и в двух опытах отклонялся от среднего значения на  $\pm 0.013\%$ . Для перпендикулярных направлений скачки отрицательны и не совпадают между собой:  $\Delta a/a_0 = -0.53\%$  и  $\Delta b/b_0 = -0.33\%$ .

Анизотропия исследованных образцов, очевидно, обусловлена воздействием внешних факторов. Наиболее явные из них показаны на рис. 1: прокатка слитка, деформация образца в процессе нагружения камеры и тепловые потоки через образец при закалке под давлением. Последние два имеют осевую симметрию. При быстром охлаждении ( $\sim 1000$  К/мин) в образце должен возникнуть большой градиент температуры, который задаст направление роста низкотемпературной фазы, образующейся при закалке. Эти факторы дают вклад в разницу свойств в направлении  $l$  и в перпендикулярных направлениях. В направлениях  $a$  и  $b$  различие намного меньше. Его можно связать с частично наследуемой во всех превращениях текстурой прокатки, поскольку только это воздействие можно представить трехосным тензором, у которого одна главная ось совпадает с осью камеры, а две другие лежат в плоскости  $ab$ .

Выше превращения коэффициенты линейного расширения в трех направлениях примерно равны (рис. 2).

Из изменений линейных размеров определяли изменения объема. Как и следовало ожидать, пока превращение не началось, нагрев образцов приводит к увеличению их объема:  $\Delta V_A/V_0 \approx 0.15\%$ . Превращение в образцах сопровождалось скачкообразным уменьшением объема:  $\Delta V_B/V_0 = (V_B - V_A)/V_0 = -0.50 \pm \pm 0.04\%$ . В качестве погрешности здесь принята утроенная величина разброса измерений в  $l$  направлении. Удельный объем определяли исходя из размеров и

массы дилатометрических образцов:  $V_0 = 241.8 \pm 1.6$  мм<sup>3</sup>/г (плотностью  $\rho_0 = 4.136$  г/см<sup>3</sup>), что дает  $\Delta V_\delta = -(1.21 \pm 0.1)$  мм<sup>3</sup>/г.

Интересно здесь же сравнить удельные объемы двух фазовых состояний при комнатной температуре. Измеренный после охлаждения удельный объем ( $\alpha + \gamma$ )-TiH<sub>0.75</sub> составлял  $V_k = 241.1 \pm 1.7$  мм<sup>3</sup>/г (плотность  $\rho_k = 4.147$  г/см<sup>3</sup> неплохо согласуется с пикнометрическими данными Бека:  $\rho \approx 4.12$  г/см<sup>3</sup> [2]). Разность объемов TiH<sub>0.75</sub> при комнатной температуре до и после  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения, измеренная нами на нескольких образцах, находилась в пределах от  $-0.3$  до  $-0.9\%$ . Таким образом, как при  $T \approx T_\delta$ , так и при комнатной температуре плотность  $\delta$ -фазы меньше плотности двухфазного состояния ( $\alpha + \gamma$ ).

Образцы для дилатометрических измерений были приготовлены по той же процедуре, что и для калориметрического исследования [3]. Содержание превращающейся фазы в тех и других образцах одинаково. Поэтому отношение объема к энтальпии для таких образцов будет таким же, как и для образцов, содержащих 100%  $\delta$ -фазы. (Некоторое отличие может возникнуть только из-за дисперсности выделений Ti, рекристаллизация которых на первой стадии превращения при нагреве может дать непропорциональные вклады). Используя цитированные выше значения  $T_\delta$  и  $\Delta H_\delta$  [3] и  $\Delta V_\delta$ , из уравнения Клапейрона—Клаузиуса вычисляем наклон линии превращения под давлением в точке равновесия:  $dT_\delta/dP = T_\delta \Delta V_\delta / \Delta H_\delta = -3.0 \pm 0.4$  К/кбар, что согласуется в пределах погрешности с экспериментально определенным значением  $dT_\delta/dP = -2.5 \pm 0.5$  К/кбар [3].

### 3. Обсуждение

Сравнивая результаты дилатометрических и калориметрических [3] измерений, отметим принципиальное соответствие температурных интервалов, где наблюдаются аномалии физических свойств. В [3] первая стадия превращения, фиксирувавшаяся по небольшому тепловому эффекту ( $\sim 5\%$  полной величины  $\Delta H_\delta$ ) в интервале от  $\sim 390$  К до  $T_\delta$ , после сопоставления с рентгеновскими данными [7] была объяснена кристаллизацией  $\alpha$ -Ti. Из рис. 2 видно, что этот процесс дает вклад и в изменение линейных размеров, причем изменение размера на первой стадии имеет тот же знак, что и скачок на следующей стадии.

Экспериментальные значения  $\Delta V_\delta$  и  $\Delta H_\delta$  хорошо согласуются с уравнением Клапейрона—Клаузиуса, описывающим наклон линии  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения под давлением. Выполнение этого соотношения является необходимым условием фазового равновесия. Но одного этого условия не достаточно для утверждения о том, что наблюдаемое превращение происходит именно в точке равновесия. Однако в рассматриваемом случае многие особенности  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения в системе Ti—H позволяют с большой уверенностью полагать, что это превращение реализуется недалеко от точки равновесия. Среди таких особенностей факт распада  $\epsilon$ -фазы по схеме  $\epsilon \rightarrow \alpha + \delta$ , а не  $\epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$  с образованием не «стабильного» нестехиометрического дигидрида, а упорядоченного «мета-стабильного» моногидрида [4–8]; положительный знак энтальпии  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения; снижение величины  $T_\delta$  под давлением до  $\sim 340$  К [3], температуры длительного существования  $\delta$ -фазы при атмосферном давлении и т. д. Единственное, что препятствует безусловному утверждению о стабильности  $\delta$ -фазы при атмосферном давлении, — это необратимость  $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$  превращения при охлаждении. Обратное превращение  $\alpha + \gamma \rightarrow \delta$  может задерживаться вследствие замедленной диффузии водорода из дигидридной фазы в  $\alpha$ -фазу, которая необходима для того, чтобы по межфазным границам дигидрида и  $\alpha$ -фазы нарастал слой моногидрида. Подобный механизм образования моногидрида был предложен ранее для системы Zr—H [17, 18]. Очевидно, образующийся слой упорядоченного стехиометрического моногидрида, а также упругие напряжения, обусловленные

разницей объемов фаз, станут дополнительным барьером для перераспределения водорода между фазами.

В пользу утверждения о стабильности  $\delta$ -фазы в системе Ti—H свидетельствует и температурная обратимость аналогичного превращения в системе Zr—H [<sup>19</sup>], в которой превращение при нагреве происходит при более высокой температуре.

Авторы благодарны В. Г. Глебовскому за приготовление и аттестацию образцов высокочистого титана.

#### Список литературы

- [1] San-Martin A., Manchester F. D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 30—42.
- [2] Мюллер В. М. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. С. 278—309.
- [3] Башкин И. О., Гуров А. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1276—1287.
- [4] 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.
- [5] Дегтярева В. Ф., Могиланский Д. Н., Башкин И. О., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698—1704.
- [6] Башкин И. О., Баркалов И. М., Большаков А. И., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2684—2688.
- [7] Могиланский Д. Н., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1785—1789.
- [8] Балагуров А. М., Башкин И. О., Колесников А. И., Малышев В. Ю., Миронова Г. М., Понятовский Е. Г., Федотов В. К. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1256—1261.
- [9] 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.
- [10] Lenning G. A., Craighead C. M., Jaffee R. I. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1954. V. 200. P. 367—376.
- [11] Мирон Н. Ф., Шербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 4. С. 754—758.
- [12] Numakura H., Koiwa M. // Acta Met. 1984. V. 32. N 10. P. 1799—1807.
- [13] Woo O. T., Weatherly G. C., Coleman C. E., Gilbert R. W. // Acta Met. 1985. V. 33. N 10. P. 1897—1906.
- [14] Bourret A., Lasalmonie A., Naka S. // Scripta Met. 1986. V. 20. N 6. P. 861—866.
- [15] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Izumi F. // Acta Met. 1988. V. 36. N 8. P. 2267—2273.
- [16] 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.
- [17] Mishra S., Sivaramakrishnan K. S., Asundi M. K. // J. Nucl. Materials. 1972/73. V. 45. N 3. P. 235—244.
- [18] Солодinin А. М., Бойко Е. Б., Андриевский Р. А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 198—203.
- [19] Башкин И. О., Малышев В. Ю., Мышляев М. М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2213—2218.

Институт физики твердого тела РАН  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
23 марта 1992 г.