

УДК 536.424:539.89:546.821,11

©1993

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-H(D) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И.О.Башкин, Т.И.Дюжева, Л.М.Литягина, В.Ю.Мальшев

Рентгенографической съемкой *in situ* определена структура ζ -фазы, образующейся в системе Ti-H при высоких давлениях: гранецентрированная тетрагональная подрешетка титана с параметрами $a = 4.33 \text{ \AA}$, $c = 3.85 \text{ \AA}$ и $c/a = 0.89$; водород, как следует из соотношения удельных объемов, расположен в октаэдрических междоузлиях. Результаты исследования условий образования ζ -фазы в гидратах и дейтеридах, а также процесса закалки $\text{TiH}_{\sim 0.75}$ под давлением свидетельствуют о протекании фазового превращения $\zeta \rightarrow \chi$ во время снятия давления после закалки к азотной температуре, которое инициируется перестройкой в подрешетке водорода.

При атмосферном давлении в системе Ti-H принято считать стабильными четыре фазы: твердые растворы водорода α -Ti(H) и β -TiH_x соответственно, в ГПУ α - и ОПК β -Ti, твердый раствор вычитания δ -TiH_{2-y} с ГПК подрешеткой металла, которая претерпевает тетрагональное искажение вблизи $y = 0$ и образуется ϵ -фаза [1].¹ В δ - и ϵ -дигидридах, а также и в β -фазу водород статистически заполняет тетрапоры подрешеток металла [1-4], как и во всех гидридных фазах металлов IV группы. Для α -фазы данные разных авторов о типе занимаемых водородом междоузлий противоречат между собой [1]. Наиболее характерным элементом $T-x$ диаграммы при атмосферном давлении (рис. 1) является эвтектоидная точка, где наблюдается равновесие трех фаз $\beta \rightleftharpoons \alpha + \delta$ при 573 К [1] (в дейтридах 585 К [5]).

Первое свидетельство о фазовых превращениях в этой системе под давлением получено в работе [6], где в результате закалок от температур ~ 600 до 80 К при $P \geq 45$ кбар была синтезирована новая фаза χ . Эта фаза оказалась первым случаем распределения водорода по октапорам титана (ГЦ орторомбическая с параметрами: $a = 4.34$, $b = 4.18$, $c = 4.02 \text{ \AA}$) [7-9] и первым в этой системе сверхпроводником с $T_c = 4.3$ К (5.0 К для дейтеридов) [10,11]. При атмосферном давлении χ -фаза метастабильна ниже 95(115) К [12], а после отогрева до комнатной температуры она распадается, образуя несверхпроводящее двухфазное ($\tilde{\alpha} + \gamma$) состояние. Здесь γ — моногидрид титана с ГЦО подрешеткой металла ($a = 4.176$, $b = 4.223$,

¹ В наших работах, вышедших до 1992 г., использовались обозначения гидридных фаз, предложенные Мюллером [2]. Обозначения [1], используемые в этой работе, отражают аналогию $T-x$ диаграмм систем Ti-H и Zr-H и являются общепринятыми в настоящее время.

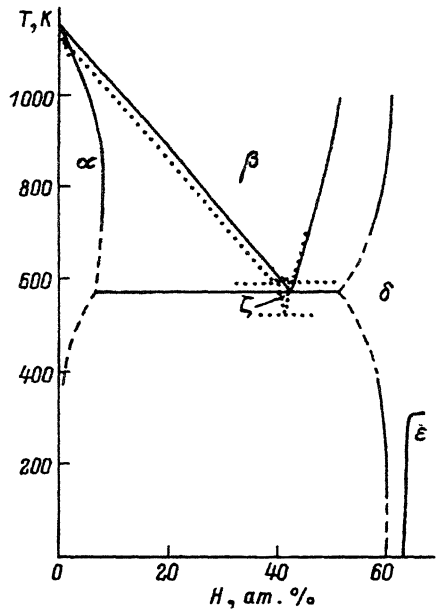


Рис. 1. $T-x$ диаграмма системы Ti-N при давлениях $P \approx 1$ [1] (сплошные линии) и ≈ 27 кбар [10] (пунктирные линии).

Положение линий вблизи эвтектоидной точки на диаграмме [1] указано в соответствии с результатами калориметрических измерений [5].

$c = 4.585 \text{ \AA}$) и водородом, упорядоченным в тетрапорах [8,13], а $\tilde{\alpha}$ — мелкодисперсные выделения свободного металла с несовершенной решеткой, которая дает лишь один отчетливый рефлекс на рентгено- или нейтронограммах [4,13].

$T-P$ свечения объемной $T-P-x$ диаграммы изучали в интервале $x = 0.27 \div 1.35$ методами ДТА и электросопротивления в условиях гидростатических давлений до 27 кбар [10,14]. Было показано, что температура эвтектоидного превращения понижается с наклоном $dT_e/dP = -0.4 \text{ K/кбар}$ при повышении давления до 20.5 кбар, когда линия эвтектоидного превращения на $T-P$ диаграмме расщепляется на две линии новых фазовых превращений, огибающих область существования фазы высокого давления (ФВД). Концентрационная зависимость величины скачка объема при образовании ФВД, измеренная под давлением 27 кбар, имела максимум в интервале $x = 0.71 \div 0.75$ [10], что совпадает с эвтектоидным составом при атмосферном давлении $x_e = 0.74$ [5]. Эти данные указывают на то, что ФВД вначале возникает в эвтектоидной точке, разбивая исходную диаграмму на две новые эвтектоидные диаграммы, как показано на рис. 1 [10,15]. В нижней части диаграммы происходит распад ФВД $\rightleftharpoons \alpha + \delta$. При более высоких давлениях область существования ФВД расширяется.

На $T-P$ диаграмму нанесена также линия перехода $\gamma = \text{TiN}$ в двухфазное $(\alpha + \delta)$ -состояние при нагреве [5]. Температура начала $\gamma \rightarrow (\alpha + \delta)$ превращения в гидриде при атмосферном давлении равна 441 К, наклон линии превращения к оси давления $dT/dP = -2.5 \text{ K/кбар}$.

Таким образом, ранее кристаллическую структуру определяли лишь для χ -фазы, находящейся при $P = 1$ атм в закаленном метастабильном состоянии, а не для самой ФВД. Процедура закалки состояла из быстрого понижения температуры под давлением и снятия давления при температуре жидкого азота. На обоих этапах не исключалась возмож-

ность протекаания фазовых превращений либо путем сдвига в подрешетке титана, либо перестройкой в подрешетке водорода (например, в $\text{PdH}_{>0.6}$ водород упорядочивается даже при $T \approx 50 \text{ K}$ [16]). Поэтому вопрос об идентичности ФВД и χ -фазы мог быть выяснен только структурными исследованиями непосредственно под давлением. На трехмерной T - P - x диаграмме бинарной системы точка, где оканчивается линия эвтектоидного равновесия, должна быть точкой равновесия четырех фаз. Помимо трех линий, определенных ранее [10,14], в этой точке должны начинаться дополнительные линии, отделяющие однофазные области от двухфазных. Для однозначной трактовки рентгеновских данных под давлением требовалось знать положение этих линий. По этому в данной работе было проведено изучение T - P диаграммы образцов TiH_x околоэвтектоидного состава в диапазоне давлений, расширенном до 70 кбар, а затем — рентгеноструктурное исследование фазовых состояний, реализующихся в $\text{TiH}_{\approx 0.74}$ в различных областях T - P диаграммы. Поскольку почти для всех характеристик ранее исследованных фазовых превращений были обнаружены изотопные эффекты, для сравнения мы изучили и T - P диаграмму системы Ti-D .

Методика

Исходными образцами служили гидриды и дейтериды состава $x \approx 0.7 \div 1.0$, полученные насыщением высокочистого ($\sim 99.98 \text{ ат.}\%$ [5]) титана газообразным изотопом водорода [10]. Как источники чистых H и D изотопов использовали TiH_2 и TiD_2 . Содержание H или D в образцах определяли методом взвешивания с точностью ± 0.01 .

Для рентгеновских измерений гидриды растирали в пудру. Лучшие результаты были получены, когда массивные образцы перевели термобарообработкой в однофазное состояние, χ -фазу, отогрели до комнатной температуры в $(\bar{\alpha} + \gamma)$ -состояние и лишь затем измельчили.

Исследование T - P сечений фазовой диаграммы проводили в квазигидростатических камерах типа «тороид» при $P \leq 70$ кбар. Точность определения давления $\pm 5\%$. Фазовые превращения фиксировали методом ДТА или по скачку электросопротивления в процессе изобарического нагрева или охлаждения со скоростью 15–40 К/мин. За интервал превращения принимали температурный интервал, в котором фиксировалась соответствующая аномалия.

Рентгеносъемку под давлением проводили на $\text{Mo } K_\alpha$ -излучении с регистрацией дифракционных картин на фото пленку. Использовали рентгеновскую камеру типа наковален из твердого сплава с внешним нагревом образца [17,18]. Между наковальнями помещали таблетку, спрессованную из аморфного бора с добавлением в качестве связки эпоксидной смолы или бакелитового лака. В центре таблетки имелся канал для образца диаметром 0.15 мм. Внутренний эталон при съемках не применяли, поэтому точность определения давления была относительно невысока ($\pm 15\%$), однако вполне достаточна для идентификации исследуемых фазовых областей. Точность измерения температуры $\pm 5 \text{ K}$. Обычная схема опыта включала в себя съемки при нормальных условиях, затем последовательно после начального повышения температуры до 523–593 К, после изотермического повышения давления до заданного значения в интервале 30–120 кбар и после окончательного изобарического повышения температуры до 693–723 К. В некоторых опытах температуру повышали сразу до

конечного значения, лежащего в интервале температур 473–673 К. В конце опыта камеру охлаждали до комнатной температуры (давление заметно падало), затем камеру разгружали полностью.

T – P диаграммы до 70 кбар и процесс закалки

Для гидридов T – P диаграммы исследованы на шести образцах с $x = 0.71 \div 1.03$. На рис. 2, 3 показана эволюция экспериментальных кривых ДТА и $R(T)$ для $TiH_{\sim 0.75}$ по мере увеличения давления, а на рис. 4 представлена T – P диаграмма для этого состава.

При давлениях 25–27 кбар температурные интервалы превращений в гидридах совпадали с интервалами, определенными ранее [14] в гидростатических условиях. При этих давлениях тепловые эффекты высокотемпературного превращения в $TiH_{0.75}$ на кривых нагрева имели форму пика с высокотемпературным плечом (на рис. 2 кривые нагрева не показаны, чтобы не загромождать рисунок). На кривых охлаждения тепловые эффекты этого превращения были отчетливо расщеплены на два острых пика (рис. 2). С увеличением давления соотношение площадей этих пиков непрерывно изменялось, и около 33 кбар нижний пик совершенно исчез. Похожие изменения формы теплового эффекта высокотемпературного превращения наблюдались и в $TiH_{0.71}$. В $TiH_{0.73}$ незначительное (~ 13 К) раздвоение пика высокотемпературного превращения наблюдалось на кривой охлаждения при начальном давлении 22 кбар и отсутствовало уже при $P = 31$ кбар. Подобной формы искажения теплового пика наблюдались ранее в калориметрическом исследовании эвтектоидного превращения [5]: в образцах с отклоняющимися от эвтектоидного состава тепловая активность образца при пересечении двухфазной области отражалась на кривых нагрева как плечо, примыкающее к инвариантному пику со стороны высоких температур и плавно уменьшающееся до нуля вблизи границы области. Пересечение границы двухфазной области в обратном направлении на кривых охлаждения выглядело более резко,

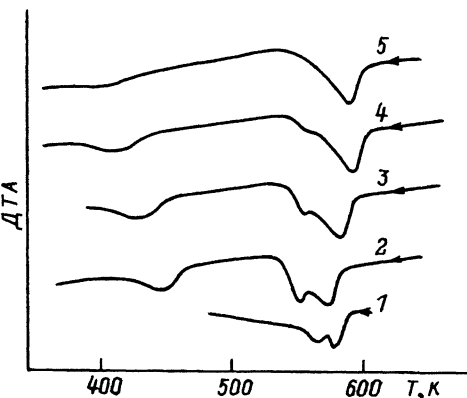


Рис. 2. ДТА кривые охлаждения $TiH_{0.75}$ при давлениях 25 (1), 27 (2), 30 (3), 32.5 (4), 35 кбар (5).

Хорошо виден тепловой пик при высокотемпературном превращении, исчезающий к давлению 35 кбар.

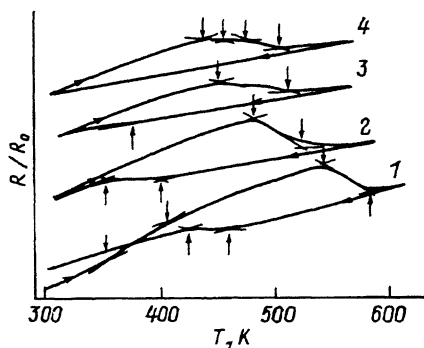


Рис. 3. Кривые электросопротивления $R(T)$ $TiH_{0.74}$ при давлениях 27 (1), 40 (2), 45 (3), 47.5 кбар (4).

Стрелками отмечены условные границы интервалов превращений. На кривой при 27 кбар (первый нагрев образца) вначале виден распад γ -фазы.

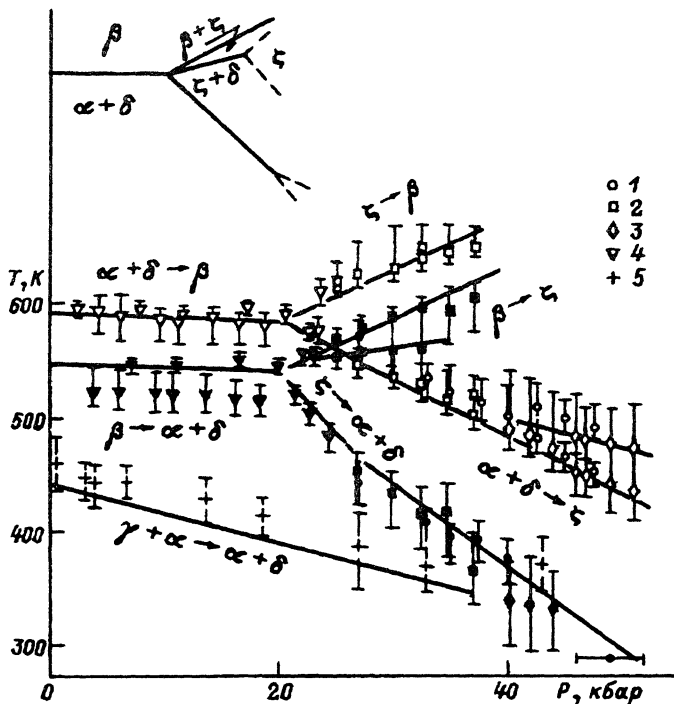


Рис. 4. T - P диаграмма для гидридов околоэвтектоидного состава. 1 — $\text{TiH}_{0.74}$, электросопротивление; 2 — $\text{TiH}_{0.75}$, ДТА; 3 — то же со скоростью закалки. Нанесены также точки: 4 — $P < 27$ кбар [14]; 5 — распад γ -фазы во закаленном под давлением $\text{TiH}_{0.74}$ [5]. Светлые точки — нагрев, темные — охлаждение. Точки соответствуют максимуму скорости превращения, интервалы превращений указаны отрезками. Линии фазовых превращений проведены, ориентируясь на начальные точки превращений. Индикация превращений дана для эвтектоидного состава. На вставке схематически показано расположение однофазных и некоторых двухфазных областей для состава немного больше эвтектоидного.

иногда с дополнительным пиком. Таким образом, описанная выше эволюция тепловых пиков хорошо объясняется расширением концентрационного интервала существования ФВД на T - x диаграмме (рис. 1), которое сопровождается соответствующим смещением точек новых эвтектоидных равновесий с давлением. В подтверждение этому ширина двухфазной области, фиксируемая на ДТА кривых далекого от эвтектоидного состава $\text{TiH}_{0.96}$, при давлении ~ 45 кбар уменьшилась до ~ 120 К.

Тепловой эффект низкотемпературного превращения в исследованных гидридах растягивался на все более широкий интервал по мере того, как его температура понижалась с увеличением давления (рис. 2). Выше 36–38 кбар передний фронт пика при охлаждении становился размытым, а к 40 кбар тепловой эффект при нагреве расщеплялся на два пика. Двухступенчатость этого превращения выше 40 кбар хорошо заметна по расщеплению аномалии сопротивления при нагреве на два разделяющихся участка (рис. 3). В этом же интервале давлений становится явным отклонение линии низкотемпературного превращения от линейной зависимости. Наблюдаемое поведение аномалий свойств трудно объяснить исходя из диаграммы (рис. 1). По-видимому, при давлениях выше 38 ± 2 кбар в системе Ti-N образуется вторая фаза высокого давления.

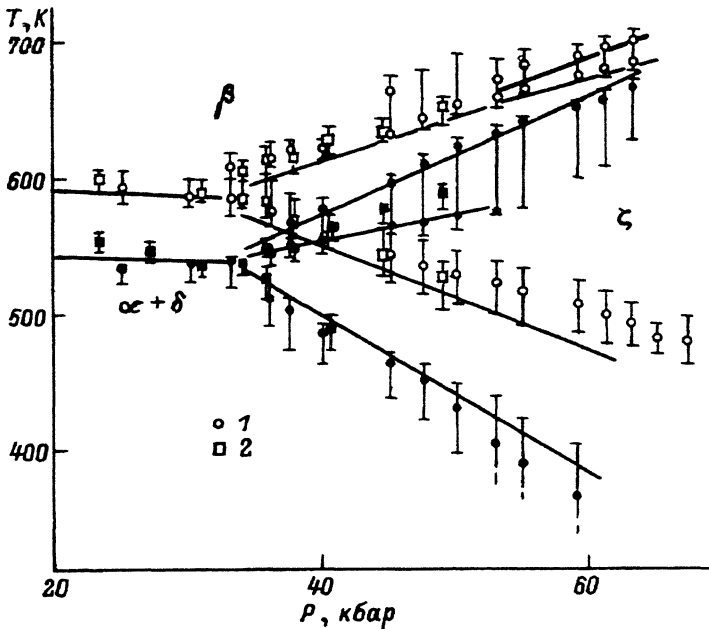


Рис. 5. T - P -диаграмма для дейтеридов околоэвтектоидного состава. 1 — $TiD_{0.78}$; 2 — $TiD_{0.83}$, ДТА оба. Прочие пояснения в подписи к рис. 4.

В дейтеридах аномалии на ДТА кривых изменялись с давлением аналогичным образом, но количественно для T - P диаграммы систем $Ti-H$ и $Ti-D$ наблюдался изотопный эффект. Именно, точка четверного равновесия, где завершается линия эвтектоидного превращения и возникает ФВД, в дейтеридах расположена при давлении 34 ± 4 кбар (рис. 5), что почти вдвое выше соответствующего давления для гидридов. Искажение формы ДТА сигнала, связанного с низкотемпературным превращением, выражено не столь отчетливо, как в гидридах: в $TiD_{0.78}$, например, только размылся передний фронт пика при давлениях 48 кбар и выше. Однако в трех других дейтеридах ($x = 0.69, 0.83$ и 1.00) расщепление пика низкотемпературного превращения наблюдалось на кривых нагрева при давлениях выше 50 кбар (особенно ярко при скоростях нагрева, увеличенных до $\sim 10^3$ К/мин).

Возможность осуществления закалки ФВД изучали с помощью циклов ДТА измерений, проведенных на $TiH_{0.75}$ под давлением 40–60 кбар со скоростями нагрева и охлаждения до 10^3 К/мин. Оказалось, что в той или иной мере обратное низкотемпературное превращение реализуется в процессе медленного охлаждения из области устойчивости ФВД или при длительной выдержке в интервале 250–290 К, если давление в камере не превышает ~ 45 кбар. В этом случае на кривой нагрева в следующем цикле наблюдается тепловой эффект прямого низкотемпературного превращения. После охлаждения с высокой скоростью, так же как и после медленного охлаждения под давлением более 45 кбар, в следующих циклах нагрева на кривых ДТА не обнаруживалось никаких признаков низкотемпературного превращения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФВД закаливается под давлением. Однако все еще не исключают

лась возможность бездиффузионного превращения ФВД \rightarrow χ -фаза в процессе разгрузки камеры при температуре жидкого азота, когда измерения не проводились. Исследование структуры под давлением установило нежесткость ФВД и закаливаемой χ -фазы.

Определение структуры фазы высокого давления in situ

Первую серию рентгеновских съемок в камере высокого давления провели на свежеприготовленных гидридах $(\alpha + \delta)$ -TiH_x, $x = 0.74$ и 1.01. Когда заданные в опыте температура и давление соответствовали области существования ФВД, на дебаеграммах появлялись новые рефлексы. В этой серии опытов, однако, обычно не удавалось зафиксировать однофазное состояние: вопреки ожидаемому, в областях как β -фазы, так и ФВД в образце сохранялись значительные количества δ - и α -фаз или появлялась α -фаза. Мы предположили, что при измельчении гидрида в порошок образуется много относительно крупных частиц α - и δ -фаз, между которыми обмена водородом не происходит.

Следующую серию измерений провели на $(\bar{\alpha} + \gamma)$ -TiH_{0.74} с весьма мелкодисперсной микроструктурой, образовавшейся в результате распада

Таблица 1

Фазовый состав образцов TiH_{0.74} в опытах с варьируемыми условиями рентгеновской съемки

Исходный фазовый состав	Съемка под давлением			Конечный фазовый состав
	T, К	P, кбар	Фазовый состав	
$\bar{\alpha} + \gamma$	293	60	$\delta(!) + \alpha(!) + \omega(??)$	
	293	120	$\alpha(?) + \zeta(!)$	
$\alpha + \delta$	473	38	$\delta(!) + \alpha(!?) + \zeta(??)$	
	473	113	$\delta(?) + \zeta(!)$	
$\bar{\alpha} + \gamma$	523	38	$\delta(!) + \alpha(!?) + \omega(?) + \zeta(??)$	
	693	38	β	
$\bar{\alpha} + \gamma$	523	50	ζ	$\delta + \alpha$
	723	50	$\omega(??) + \zeta(!) + \beta(!)$	
$\bar{\alpha} + \gamma$	523	50	ζ	
	723	50	β	
$\alpha + \delta$	523	80	ζ	
$\bar{\alpha} + \gamma$	573	40	ζ	$\gamma + \alpha$
	$\alpha + \delta$	593	40	
$\bar{\alpha} + \gamma$	723	40	$\delta(?) + \omega(?) + \beta(!)$	$\delta + \alpha$
	623	0	$\delta(!) + \alpha(!?) + \beta(!)$	
$\bar{\alpha} + \gamma$	623	50	ζ	$\delta + \alpha + \gamma$
	693	0	$\alpha(?) + \beta(!)$	
$\bar{\alpha} + \gamma$	648	60	$\alpha(?) + \zeta(!?)$	$\delta + \alpha$

Примечание. Количество фазы оценивалось визуально по интенсивности сильнейшей линии. Интенсивности обозначены как ! (сильная), !? (средняя), ? (слабая), ?? (очень слабая).

χ -фазы (характерный размер $\bar{\alpha}$ -областей $\sim 100\text{\AA}$). В этой серии образцы, как правило, переходили в однофазное состояние. Данные о фазовом составе образцов в зависимости от условий рентгеновской съемки приведены в табл. 1 (представлены только опыты, необходимые для сравнения с диаграммой). Здесь ФВД обозначена уже как самостоятельная ζ -фаза. Сопоставление данных табл. 1 и рис. 4 показывает хорошее согласие между T - P диаграммой системы Ti-N и условиями, когда в образцах присутствовала только ζ -фаза. Нагрев до 723 К однофазных под давлением ~ 50 кбар образцов ζ -TiN_{0.74} переводит их в однофазное β -состояние в соответствии с фазовой диаграммой.

Набор линий на дебаграммах однофазных ζ -TiN_{0.74} включал в себя 6-7 четких рефлексов. Наиболее сильный рефлекс ФВД ($d \approx 2.40\text{\AA}$) с учетом сжимаемости с сильнейшей линией χ -фазы. Присутствие других фаз в образцах надежно исключалось, поскольку положения сильных рефлексов ζ - и других фаз не совпадают (наиболее близко расположен рефлекс β -фазы $d(110) \approx 2.38\text{\AA}$). Интенсивности I рефлексов на одной из экспериментальных дебаграмм и соответствующие межплоскостные расстояния d_e приведены в табл. 2. Рядом дан набор межплоскостных расстояний d_e^{av} , который был получен усреднением по шести дебаграммам (очень слабые линии проявились не на всех дебаграммах). Оба набора хорошо индусируются на базе ГЦТ решетки с параметрами: $a = 4.33$, $c = 3.85\text{\AA}$ и $c/a = 0.89$ (или, в других осях, на базе ОЦТ решетки с параметрами $a = 3.06$, $c = 3.85\text{\AA}$, однако в этом случае отношение $c/a = 1.26$ слишком велико). Соотношение интенсивностей линий, в первую очередь $I(200)/I(002)$, подтверждает тетрагональную симметрию решетки и исключает орторомбическую, как у χ -фазы, решетку.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности рентгеновских рефлексов на дебаграммах и параметры ГЦТ ячейки ζ -TiN_{0.74}

hkl	I	$d_e, \text{\AA}$	$d_e^{av}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$
111	!	2.396	2.398	2.398
200	!?	2.165	2.167	2.167
002	??	1.924	1.920(3)	1.926
220	?	1.531	1.530	1.532
202	?	1.439	1.440	1.439
311	?	1.291	1.289	1.291
222	?	1.198	1.198	1.199
113	??		1.177(1)	1.184
$a, \text{\AA}$		4.331	4.334	
$c, \text{\AA}$		3.847	3.851	
c/a		0.888	0.889	
$\Delta V/V_0$		-10.9%	-10.7%	

Примечание. Величины d_e^{av} получены усреднением соответствующих значений d_e для шести дебаграмм. Для линий, проявившихся не на всех дебаграммах, в скобках указано число усредняемых значений. Интенсивности обозначены как ! (сильная), !? (средняя), ? (слабая), ?? (очень слабая).

Отметим отдельно еще два факта, которые отражены в табл.1. Первый из них свидетельствует о том, что переход $\alpha + \beta \rightarrow \zeta$ реализуется даже при комнатной температуре: под давлением более ~ 110 кбар образцы $\text{TiH}_{0.74}$ содержали ζ -фазу лишь с малой примесью второй фазы. Вторым фактом является то, что образцы после охлаждения и разгрузки камеры в некоторых опытах содержали много γ -фазы. Присутствие γ -фазы объяснимо, если, во-первых, принять предположение [19] о существовании области термодинамической устойчивости γ -фазы, а во-вторых, учесть, что температура нагрева при максимальном давлении в этих опытах была относительно невысокой. Тогда давление в камере в процессе понижения температуры в конце каждого опыта изменяется вдоль некоторой кривой $P(T)$, которая пересекает на $T-P$ диаграмме (рис. 4) низкотемпературную границу области стабильности ζ -фазы выше или ниже температуры равновесия $\gamma/(\alpha + \delta)$. В зависимости от положения точки пересечения в конечном состоянии образца присутствует γ - или δ -фаза (или обе, если учитывать кинетику превращений). Ранее [9] уже отмечался похожий факт появления γ -TiH в гидриде после опрессовки до 50 кбар при комнатной температуре.

Обсуждение

Пренебрегая обычной сжимаемостью под давлением, можно отметить, что удельный объем ζ -фазы в системе Ti-N на 10.7% меньше, чем объем исходного $(\alpha + \delta)$ -состояния, но всего на 0.7% меньше, чем объем продукта закалки под давлением, χ -фазы. Поскольку уменьшение объема χ -фазы по сравнению с $(\alpha + \delta)$ -состоянием обусловлено переходом водорода из тетраэдрических междуузлий в октаэдрические, это соотношение объемов составляет мало сомнений в том, что в ζ -фазе водород занимает октаэдрические междуузлия, как и в χ -фазе.

Отношение c/a в ζ -фазе сильно отличается от единицы. Октапора в ГПК решетке представляет собой правильный октаэдр, поэтому возникновение столь большой тетрагональности трудно объяснить, если водород статически распределен по октапорам. Представляется, что наиболее вероятной причиной искажения решетки в ζ -фазе является упорядочение водорода в октапорах.

Данное исследование показывает, что фаза высокого давления и продукт ее закалки под давлением не идентичны. Вероятной причиной различия ζ - и χ -фаз представляется перестройка в подрешетке водорода, которая может протекать при разгрузке камеры высокого давления и длительном хранении в азоте (температурный предел устойчивости χ -фазы всего 95(115) K [11,12]). Механизмом такой перестройки может быть, например, разупорядочение октаводорода (нейтронографическое исследование χ -фазы [4,8] показало отсутствие водорода в тетрапорах, весь водород статически распределялся по октапорам орторомбической подрешетки металла). Перестройка водородной подрешетки должна вести к искажениям в подрешетке металла. При низкой температуре возникающие напряжения не релаксируют и препятствуют распаду χ -фазы. Косвенным свидетельством тому является отмечавшаяся ранее [6] размытость

большими рефлексами χ -фазы (кроме (111) и (222)) в сопоставлении с острыми рефлексами ζ -фазы.

Выводы

1. Фаза высокого давления в системе Ti-H, ζ -фаза, имеет гранецентрированную тетрагональную подрешетку металла с параметрами: $a = 4.33$, $c = 3.85 \text{ \AA}$ и $c/a = 0.89$.

2. Соотношения удельных объемов фаз в системе Ti-H указывают на то, что водород в ζ -фазе занимает октаэдрические междуузлия подрешетки титана.

3. T - P диаграммы гидридов и дейтеридов титана околоэвтектидного состава подобны. Изотопный эффект проявляется главным образом в повышении давления, при котором в системе образуется ζ -фаза, от 21.5 кбар для гидридов до 34 кбар для дейтеридов.

4. Изменение формы аномалий ДТА и сопротивления указывает на возможность существования второй фазы высокого давления в системе Ti-H(D) при $P \geq 38(50)$ кбар.

5. В процессе закалки под давлением и разгрузки камеры высокого давления ζ -фаза переходит в χ -фазу. Причиной перехода, по-видимому, является перестройка в подрешетке октаводорода.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского за предоставленный титан высокой чистоты и Е. Г. Понятовского за обсуждение результатов.

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. Любовица. М.: Атомиздат, 1973. С. 278-309.
- [3] Sidhu S.S., Heaton L.R., Zaubers D.D. // Acta Cryst. V. 9. N 7. P. 607-614.
- [4] Kolesnikov A.I., Balagurov A.M., Bashkin I.O., Fedotov V.K., Malyshev V.Yu., Mironova G.M., Ponyatovsky E.G. // Intern. Seminar on Structural Investigations at Pulsed Neutron Sources, 1-4 September, 1992, Dubna.
- [5] Башкин И.О., Гуров А.Ф., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1276-1287.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [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] Дегтярева В.Ф., Башкин И.О., Могиланский Д.Н., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698-1703.
- [10] Башкин И.О., Малышев В.Ю., Ращупкин В.И., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2003-2009.
- [11] Теплинский В.М., Башкин И.О., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 91-98.
- [12] Башкин И.О., Баркалов И.М., Большаков А.И., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2684-2688.
- [13] Могиланский Л.Н., Башкин И.О., Дегтярева В.Ф., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1785-1789.
- [14] Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Аксенов Ю.А. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 1110-1115.
- [15] Bashkin I.O. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1989. V. 163. N 1. P. 469-478.
- [16] Anderson I.S., Carlile C.J., Ross D.K. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 9. P. L381-L384.

- [17] Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф., Литягина Л.М. // ДАН СССР. 1967. Т. 176. № 5. С. 1044–1047.
- [18] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М.: Наука, 1979. С. 52.
- [19] Башкин И.О., Гуров А.Ф., Малышев В.Ю., Понятовский Е.Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2584–2588.

Институт физики твердого тела РАН
Институт физики высоких давлений РАН
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.