

УДК 538.4132 : 541.444  
 © 1991

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ГИДРИДОВ НИОБИЯ NbH<sub>0.78</sub> И NbH<sub>0.86</sub> ПРИ 77—430 К

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

Получены температурные зависимости коэффициентов линейного расширения гидридов ниобия NbH<sub>0.78</sub> и NbH<sub>0.86</sub> при 77—430 К. Определены скачки объемов  $\Delta V/V_0$  для фазовых переходов  $\alpha' \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \lambda + \epsilon$ ,  $\beta \rightarrow \lambda$ . Оценен параметр Грюнайзена для  $\beta$ -фазы NbH<sub>0.78</sub>  $\gamma_0 = 1.05 \pm 0.16$  при 300 К.

1. Хорошо известно, что поглощение водорода вызывает расширение решетки металла-растворителя. В случае ниобия водород внедряется в тетраэдрические пустоты ОЦК решетки, и при составе NbH (1 : 1) объем гидрида увеличивается на ~17 % [1]. Внедренный атом водорода вызывает смещение атомов металла из их равновесных положений, и возникающие искажения кристаллической решетки приводят к целому ряду изменений физических свойств металла. Так, в гидридах ниобия изменяется фононный спектр (появляются два оптических пика с частотами ~1400 и ~1900 К довольно большой ширины); дебаевская температура  $\Theta_D$  NbH<sub>x</sub> ( $x > 0.7$ ), определенная из измерений удельной теплоемкости в температурном интервале 1.5—16 К, равна ~360 К, что в 1.5 раза больше  $\Theta_{D_{Nb}} = 245$  К [2]. Модуль объемной упругости NbH<sub>0.75</sub> при комнатной температуре, определенный из уравнения Мурнагана—Берча на основании рентгеновских данных при давлении до 600 кбар, равен  $k \sim 1.98$  Мбар, что больше  $B_{Nb} = 1.70$  Мбар [3].

В то же время в гидриде палладия, где водород находится в октаэдрических пустотах ГЦК решетки Pd, при поглощении водорода (при составе PdH) объем гидрида увеличивается на ~19 % [1]. Фононный спектр смягчается, частоты оптических колебаний водорода ниже, чем в NbH, и равны ~650 и ~910 К; дебаевская температура PdH<sub>0.66</sub>, определенная из ультразвуковых измерений, почти равна  $\Theta_D$  чистого палладия ( $\Theta_D = 276$  К) при 0 К. Модуль объемной упругости гидрида палладия падает, и для PdH<sub>0.73</sub> при 250 К равен  $k = 1.73$  Мбар,  $B_{Pd} = 1.95$  Мбар [4].

Наиболее полно изучено тепловое расширение  $\beta$ -фазы Pd—H(D) сплава [5]. Оно сильно увеличивается по сравнению с чистым палладием. Так, при 250 К

	Pd	PdH <sub>0.7</sub>	PdD <sub>0.7</sub>
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>-6</sup>	11.0 ± 0.6	17.7 ± 0.9	20.1 ± 1.0

Постоянная Грюнайзена  $\beta$ -PdH(D)  $\gamma_{ac} = 3.0 \pm 0.5$  для акустических фононов больше, чем у палладия  $\gamma_{Pd} = 2.3$ .

Для гидридов ниобия известна лишь одна работа по тепловому расширению NbH<sub>0.31</sub> в области  $\alpha$ -фазы при 548—698 К [6]; у NbH<sub>0.31</sub>  $\alpha_T = (10.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, у Nb  $\alpha_T = (7.84 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Поэтому мы решили исследовать тепловое расширение гидридов ниобия различной концентрации при 77—430 К в области как высоко-, так и низкотемпературных фазовых переходов (ФП).

Согласно фазовой диаграмме Nb—H, построенной на основании скачков электросопротивления гидридов ниобия [7], в  $\text{NbH}_{0.78}$  и  $\text{NbH}_{0.86}$  при охлаждении от 430 К происходит ряд ФП  $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \lambda$ . Высокотемпературная  $\alpha'$ -фаза — неупорядоченный раствор водорода в ОЦК решетки ниобия, где водород распределен хаотически по тетраэдрическим междоузлиям решетки матрицы;  $\beta$ -фаза — ГЦР с увеличенной по сравнению с чистым ниобием ячейкой, где атомы водорода находятся в тетрапорах на плоскостях (110) исходной решетки ниобия. В водородной подрешетке  $\text{NbH}_x$  (при  $x < 1$ ) имеются вакансии, и при дальнейшем охлаждении происходят ФП, связанные с перераспределением водорода и водородных вакансий. При  $T < 230$  К  $\beta$ -фаза переходит полностью или частично в  $\lambda$ -фазу. Структура  $\lambda$ -фазы полностью не оределена, но на основании данных по электронной дифракции на фольгах гидрида ниобия установлено, что решеточная периодичность в  $[100]_c$  и  $[010]_c$  не изменяется при  $\beta \rightarrow \lambda$ .

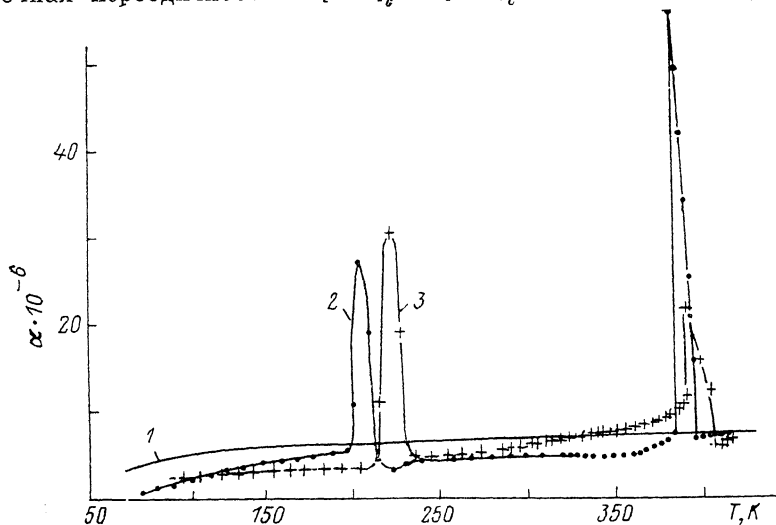


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов линейного расширения  $\alpha$  гидридов ниобия: чистого ниобия [10] (1),  $\text{NbH}_{0.78}$  (2),  $\text{NbH}_{0.86}$  (3).

переходе, в то время как в направлении  $[001]_c$  решеточный параметр увеличивается [8]. Пробная модель  $\lambda$ -фазы характеризуется серией длиннопериодных сверхрешеток, повторяемость которых зависит от состава. В этой же работе [8] указывалось, что переход  $\beta \rightarrow \lambda$  первого рода, поскольку наблюдалась двухфазная область  $\beta + \lambda$  в районе этого ФП. В то же время ниобий при 77—430 К имеет ОЦК решетку. Поэтому, строго говоря, сравнение коэффициентов теплового расширения (КТР) гидридов и ниобия возможно только в  $\alpha'$ -фазе. Однако данные по КТР для других фаз  $\text{NbH}_x$  могут представлять и самостоятельный интерес.

2. Исследуемые образцы гидридов изготовлены из монокристалла ниобия с  $\rho_{300\text{ К}}/\rho_{10\text{ К}} = 56$  в виде цилиндров диаметром 4 и длиной ~20 мм, прогидрированы при температуре ~850 °С и давлении водорода до 5 атм, время выдержки ~2 ч. Содержание водорода определялось по изменению веса образца с погрешностью не более 5 %. Состав гидридов уточнялся по измерениям удельного электросопротивления при 405 К [7], термоэдс в  $\alpha'$ -фазе [9], по определению фазовых границ  $\beta \rightarrow \alpha'$  методом микрокалориметрии [10]. Считаем, что указанная концентрация гидридов определена с точностью  $\pm 1$  %.

Следует отметить, что образование орторомбической структуры ( $\beta$ -фаза)  $\text{NbH}_x$  приводит к многодоменности образца, хотя исходный ниобий — монокристалл. Возникновение доменной структуры — следствие когерентной связи двух решеток разной симметрии (кубической — металла и ромбической — гидрида) [1].

Измерения температурных коэффициентов линейного расширения  $\alpha = (1/l_0)(dl/dT)$  (ТКЛР) были проведены на dilatометре Л75/80 фирмы «Linseis» (ФРГ). Погрешность определения  $\Delta l$  не более  $0.05 \cdot 10^{-6}$  м, температуры — 0.1 К; измерения проводились в гелиевой атмосфере, скорость нагрева и охлаждения 2—5 К/мин. Результаты измерений обсчитывались в диапазоне 77—300 К через 10 К, при 300—430 К — через 1 К, в районе ФП — через 2 К.

Результаты измерений ТКЛР гидридов ниобия приведены на рис. 1.

Отметим, что во всей температурной области КТР гидридов ниобия для всех фаз намного меньше чистого ниобия и сильно зависит от концентрации водорода.

Рассмотрим поведение КТР гидридов ниобия в фазах  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ .

В  $\alpha'$ -фазе ( $T > 380$  К)  $\alpha$  исследуемых гидридов меньше ниобия и падает с увеличением концентрации водорода. ФП  $\beta \rightarrow \alpha'$  в Nb—H изучен наиболее полно — это ФП первого рода, идущий с поглощением тепла [1]. В табл. 1 приведены температуры начала и конца переходов при нагревании и охлаждении со скоростью 2 К/мин, скачки объемов  $\Delta V/V_0 \sim 3\Delta l/l_0$  ( $l_0$  — длина образца при 300 К) для исследуемых образцов гидридов.

В области 240—380 К гидриды ниобия представляют собой  $\beta$ -фазу. Однако температурный ход  $\alpha(T)$  у них разный — почти не зависит от температуры  $\alpha$  у  $NbH_{0.78}$ , а  $NbH_{0.86}$  обнаруживает сильную температурную зависимость. В работе Вакса и Зиненко [12] приводятся концентрационные зависимости параметров порядка в водородной подрешетке  $\beta$ -фазы  $NbH_x$  (рис. 2). Экспериментально параметр порядка  $\xi$  оценивается из данных о тетрагональной деформации в  $\beta$ -фазе, а величина  $\rho$  — амплитуда концентрационной волны водородной плотности в плоскостях (110),  $\rho^2 \sim$  интенсивности сверхструктурных отражений. На основании измерений концентрационной зависимости скачка энтропии при  $\beta \rightarrow \alpha'$  переходе в  $NbH_x$  (в том числе и на исследуемых в данной работе  $NbH_{0.78}$  и  $NbH_{0.86}$ ) нашли, что начало скачка параметров порядка (кривые C и D на рис. 2) смещено в сторону больших концентраций — при  $x=0.82$  [10]. Так что  $NbH_{0.86}$  находится на середине скачка, это довольно неустойчивое состояние по отношению к распределению соответствующих волн концентрационной плотности. Этим, вероятно, можно объяснить заметную температурную зависимость  $\alpha(T)$  у  $NbH_{0.86}$  в  $\beta$ -фазе. Параметры порядка  $NbH_{0.78}$  лежат на нижних частях кривых C и D и довольно устойчивы к изменениям концентрации и, возможно, температуры.

В температурном интервале 77—240 К  $NbH_{0.78}$  имеет двухфазную область  $\lambda + \epsilon$ , а  $NbH_{0.86}$  —  $\lambda$ -фазу. ТКЛР гидридов в этой области противоположен поведению в  $\beta$ -фазе, т. е.  $\alpha(T)$  у  $NbH_{0.78}$  зависит заметно от температуры, у  $NbH_{0.86}$  — почти не изменяется при нагревании. Нам не по-

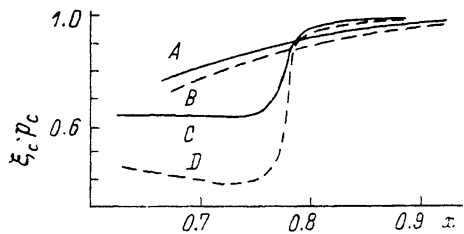


Рис. 2. Скачки параметров порядка  $\xi(x)$  и  $\rho(x)$  в  $\beta$ -фазе  $NbH_x$  [12].

Таблица 1

$\beta \rightarrow \alpha'$

	Т, К		Гистерезис, К	Т <sub>пер</sub> , К	$\frac{\Delta V}{V_0}$ , %
	нагрев	охлаждение			
$NbH_{0.78}$	385.7—393.2	385.7—376	8.2	385.2	$0.11 \pm 0.005$
$NbH_{0.86}$	388—406	389—373	16	389	$0.08 \pm 0.005$

няты причины большей чувствительности  $\alpha$  к температуре у  $\text{NbH}_{0.78}$ . Возможно, что  $\text{NbH}_{0.78}$  в области  $\lambda + \epsilon$ -фаз более неупорядочен, чем  $\text{NbH}_{0.86}$  и содержит больше вакансий в водородной подрешетке. Из исследований теплопроводности  $K(T)$  этих гидридов при 4.2–430 К [13] было обнаружено, что температура максимума  $K_p$ , где преобладает рассеяние на примесях и дефектах, у гидридов разная — у чистого ниобия  $\sim 14$  К, у  $\text{NbH}_{0.86}$   $\sim 30$  К, а у  $\text{NbH}_{0.78}$   $\sim 60$  К и довольно размытой максимум. Наличие небольшого провала при  $T \sim 220$  К у  $\text{NbH}_{0.78}$  на кривой  $\alpha(T)$  также говорит о переходе в неупорядоченное состояние.

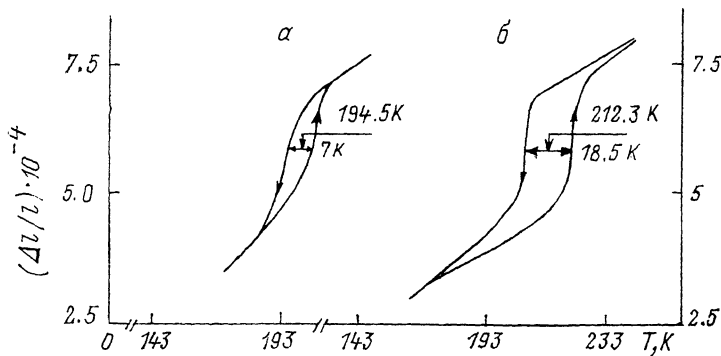


Рис. 3. Относительное изменение длины  $\Delta l/l_0$  гидридов ниобия при фазовых переходах у  $\text{NbH}_{0.78}$   $\beta \rightarrow \lambda + \epsilon$  (а) для  $\text{NbH}_{0.86}$   $\beta \rightarrow \lambda$  (б).

На рис. 3 представлены изменения относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  гидридов ниобия при ФП  $\beta \rightarrow \lambda + \epsilon$ ,  $\beta \rightarrow \lambda$ . Видно, что оба перехода первого рода со скачком объема и гистерезисом. В табл. 2 приведены температуры начала и конца переходов при нагревании и охлаждении со скоростью 2 К/мин, скачки объемов  $\Delta V/V_0 \sim 3\Delta l/l_0$  при этих фазовых переходах.

Отметим, что ширина перехода  $\beta \rightarrow \lambda$  у  $\text{NbH}_{0.86}$  в  $\sim 2$  раза уже, чем у  $\text{NbH}_{0.78}$ , а гистерезис больше в 2.5 раза.

Таблица 2

	T, K		$\frac{\Delta V}{V_0}, \%$
	нагрев	охлаждение	
$\text{NbH}_{0.78}$	$\beta \rightarrow \lambda \rightarrow \epsilon$		$0.06 \pm 0.005$
	180—202	210—186	
$\text{NbH}_{0.86}$	$\beta \rightarrow \lambda$		$0.08 \pm 0.005$
	216—225	208—198	

Температура ФП  $\beta \rightarrow \lambda$ , определенная из положения скачков относительного удлинения гидридов, неплохо согласуется с низкотемпературной частью фазовой диаграммы  $T-x$  Nb—H из работы [7]: лучше — для  $\text{NbH}_{0.86}$  (переход при нагревании), хуже — для  $\text{NbH}_{0.78}$ . Возможно, это связано с наличием легких примесей углерода, азота, кислорода (не более 0.3 ат. %).

Мы оценили постоянную Грюнайзена (термодинамическую)  $\gamma_0 = 3\alpha VB/C_p$  для  $\text{NbH}_{0.78}$  при 300 К, используя следующие данные:  $B = 198 \pm \pm 0.3$  (Дж/м<sup>3</sup>)  $\cdot 10^9$  [3],  $\alpha = (4.7 \pm 0.047) \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>,  $V = (12 \pm 1.2)$  см<sup>3</sup>/моль [1],  $C_p \sim 32$  Дж/моль  $\cdot$  К для  $\text{NbH}_{0.86}$  из работы [14], оценив разницу между  $C_p$  для  $\text{NbH}_{0.78}$  и  $\text{NbH}_{0.86}$  в 5 %, получили  $\gamma_0 = 1.05 \pm 0.16$ , что значительно меньше  $\gamma = 1.68 \pm 0.3$  для чистого ниобия. Чтобы более точно определить

постоянную Грюнайзена для  $NbH_x$  нужны данные о зависимости  $B_T$  и  $C_p$  гидридов от концентрации водорода.

В заключение авторы благодарят за ценные советы при обсуждении результатов работы В. Г. Вакса, С. И. Новикову, А. П. Кочкина.

#### Список литературы

- [1] Водород в металлах: Пер. с англ. М., 1981. Т. I и II.
- [2] Ohlendorf O., Wicke E. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. N 10. P. 721—728.
- [3] Fukizawa A., Fukai Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 6. P. 2102—2107.
- [4] Geerken B. M., Griessen R., L. M. Huisman, Walker E. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 4. P. 1637—49.
- [5] Ablenseth R., Wipf H. // J. Phys. F: Metal Phys. 1980. V. 10. N 3. P. 353—66.
- [6] Zabel H., Peisl J. // J. Phys. F: Metal Phys. 1979. V. 9. N 7. P. 1461—76.
- [7] Welter J. M., Schödube F. // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V. 13. N 2. P. 529—537.
- [8] Makenas B. J., Birnbaum H. K. // Acta Met. 1982. V. 30. N 2. P. 469—481.
- [9] Сорокина Н. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 123—127.
- [10] Новикова С. И. // Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. С. 173.
- [11] Сорокина Н. И., Александрова М. М. // ФТТ. 1991. № 8. С. 2483—2485.
- [12] Vaks V. G., Zinenko V. I. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. N 46. P. 9085—9100.
- [13] Misiorek H., Sorokina N. I., Mucha J., Jeżowski A. // J. Less-Common Metals. 1991. (in press).
- [14] Bieganski Z., Stalinski B. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1961. V. 9. N 5. P. 367—374.

Институт физики высоких давлений  
им. Л. Ф. Верещагина  
Троицк  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
11 июня 1991 г.