

УДК 536.656 : 539.89 : 546.8211'11

© 1992

РАСПАД МОНОГИДРИДА И ЭВТЕКТОИДНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ Ti—H(D)

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

На получаемых термобарообработкой образцах δ -TiH (δ -TiD), содержащих до 25% мелкодисперсных выделений Ti, калориметрически измерены температурные интервалы и энтальпии перехода в $(\alpha + \gamma)$ -состояние. Превращение эндотермическое, $\Delta H_\beta = 17.9$ (в дейтеридах 25.1) Дж/г. Выделены три стадии превращения и в рамках твердотельной кинетики определены энергии активации каждой стадии. Первая стадия, $T > 390$ К, $E_a = 1.30$ (1.40) эВ, ассоциируется с кристаллизацией α -фазы из выделений Ti, на второй, $T > 441$ (478) К, $E_a = 1.71$ (1.81) эВ, начинается распад δ -фазы, на третьей, видимо, происходит контролируемый диффузией водорода рост продуктов распада, $E_a = 0.50$ (0.88) эВ. Наклон линии $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ превращения под давлением $dT/dP = -2.5$ К/кбар. Калориметрически определены энтальпия эвтектоидного превращения $\Delta H_\beta = 178$ Дж/г, эвтектоидный состав $x = 0.74$ (0.72) и T - x -границы β -области при $T < 720$ К.

В дополнение к известным фазам $\alpha = \text{Ti (H)}$, $\beta = \text{Ti H}_x$ (твердые растворы водорода в α - и β -Ti) и $\gamma\text{-TiH}_{2-y}$ (нестехиометрический дигидрид) [1, 2] при высоких давлениях в системе Ti—H образуются новые фазы [3, 4]. В результате закалки под давлением двухфазные образцы $(\alpha + \gamma) - \text{TiH(D)}_x$ состава $x \approx 0.7-0.9$ переходили в рентгенографически однофазное состояние, ϵ -фазу, которая характеризуется распределением водорода по октаэдрам подрешетки титана и низкой устойчивостью при атмосферном давлении [4-8]. Распад ϵ -фазы при нагреве $\text{TiH}_{\sim 0.75}$ сопровождается выделением 71 (в дейтеридах 119) Дж/г тепла в интервале $T \approx 100-200$ К [8]. Основным продуктом распада ϵ -фазы после отогрева до комнатной температуры является моногидрид δ -TiH с упорядоченным распределением водорода по тетраэдрам гранцентрированной орторомбической подрешетки титана [9-12]. Поскольку превращение $\epsilon \rightarrow \delta$ ведет к изменению химического состава гидридной фазы, в отогреваемых образцах выделяется также свободный титан в настолько мелкодисперсном состоянии, что на дебаеграммах выделения дают лишь один размытый структурный рефлекс, $d = 2.24$ Å, и нейтронографически наблюдается интенсивное малоугловое рассеяние [9-11]. В процессе дальнейшего нагрева на дебаеграммах $\text{TiD}_{0.70}$ в интервале 413-473 К появляются четкие рефлексы α -Ti, а затем вблизи 473 К наблюдался распад $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ [9].

Образование небольших количеств (до 10%) моногидрида TiH(D) с похожими структурными характеристиками в $(\alpha + \gamma)$ -матрице TiH(D)_x обнаруживали методами электронной микроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции после закалки TiH(D)_x из области ГПУ твердого α -раствора или ОЦК β -фазы при атмосферном давлении [13-16]. Высказывалось предположение, что моногидрид титана, подобно $\gamma\text{-ZrH}$, является метастабильной фазой [15-17].

Поскольку термобарическая обработка позволяет получать δ -TiH как основную фазу в образцах TiH_x , было интересно изучить термодинамические и кинетические характеристики $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения в системах Ti—H и Ti—D

и оценить устойчивость δ -фазы. Расширив температурный интервал калориметрического исследования до ~ 750 К, мы также определили эвтектоидный состав, энтальпию эвтектоидного превращения и уточнили положение фазовых границ на $T-x$ -диаграмме.

1. Методика. Исходные гидриды и дейтериды состава $x = \text{H(D)}/\text{Ti} = 0.71 - 1.12$ синтезировали реакцией слитков высокочистого титана с газообразным изотопом водорода, получаемым при разложении TiH(D)_2 [3, 4]. Содержание основных примесей в титане (в ppm) — C—15, O—50 (в объеме слитка), N < 15, W—50, Fe—10, Ni—10, K—8, Al—5, Pb: 4, Nb—2, As, S, Si, Sb, Zn, Cd, Cu, Mg, Mn, Cr — по 0.3—0.7. Низкотемпературную закалку под давлением 63 кбар для получения ϵ -фазы проводили так же, как ранее [7]. После извлечения из жидкого азота на воздух образцы переходили в двухфазное состояние, Ti + δ -TiH, в согласии с [9—11].

Для калориметрических измерений в интервале 320—750 К использовали автоматизированный сканирующий микрокалориметр DSC7 «Perkin—Elmer». Масса образцов в опытах составляла 40—90 мг, скорость нагрева или охлаждения $dT/dt = 5$ (реже 20) К/мин, постоянная времени — 12—20 с. Математическое обеспечение позволяло проводить автоматические измерения мощности теплового потока W в зависимости от температуры образца и вычислять величину теплового эффекта превращения ΔH в заданном температурном интервале. Калибровку калориметра осуществляли по плавлению эталонных металлов (In, Zn).

Поскольку температура и давление фазового равновесия связаны уравнением Клапейрона—Клаузиуса, сопоставление измеренного под давлением и вычисленного по уравнению наклонов линии $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения могло прояснить вопрос о стабильности δ -фазы. Для сопоставления мы определили температурные интервалы этого превращения в $\text{TiH}_{0.74}$ в диапазоне ($P < 45$ кбар). Измерения проводили методом электросопротивления по четырехконтактной схеме в камерах гидростатического ($P < 20$ кбар) или квазигидростатического ($P = 33 - 45$ кбар) давления [3, 5]. Образцы — пластины размером $0.5 \times 1 \times 6$ мм — вырезали из закаленных под давлением и отогретых таблеток $\text{TiH}_{0.74}$ электроискровой резкой с последующей очисткой поверхности травлением в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Контакты из медной проволоки приваривали точечной сваркой, в квазигидростатической камере использовали прижимные контакты. Из-за необратимости превращения для его фиксации при разных давлениях в каждом опыте использовали новый образец.

2. Температурный интервал и энтальпия $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения. На калориметрических кривых нагрева образцов TiH(D)_x , подвергнутых указанной термобарообработке, отчетливо выделяются два пика поглощения тепла (рис. 1). Первый из них связан с распадом δ -фазы, второй обусловлен эвтектоидным превращением. В интервале между этими пиками калориметрическая кривая не возвращается на базовую линию. Такое поведение согласуется с сильной температурной зависимостью равновесных концентраций водорода в α - и γ -фазах между 470 и 570 К, отмечавшейся исследователями $T-x$ -диаграммы [1, 2].

На кривых охлаждения (рис. 1) тепловые эффекты, связанные с эвтектоидным превращением, фиксируются четко. Напротив, каких-либо признаков превращения, ведущего к образованию δ -TiH(D), не наблюдалось при обеих скоростях охлаждения, если образец был нагрет выше температуры полного распада δ -фазы. Тем не менее при повторных нагревах обычно возникали тепловые эффекты ~ 1 Дж/г, однако их величина и положение на температурной шкале были слабо воспроизводимы, поэтому подробно природу этих эффектов мы не изучали.

Для обоих превращений характерен изотопный эффект (рис. 1).

Пик поглощения тепла в процессе $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения в гидридах подробнее показан на рис. 2. При скорости нагрева 5 К/мин температура начала превращения составляла $T_\delta = 441$ К. В шести опытах на образцах с содержанием

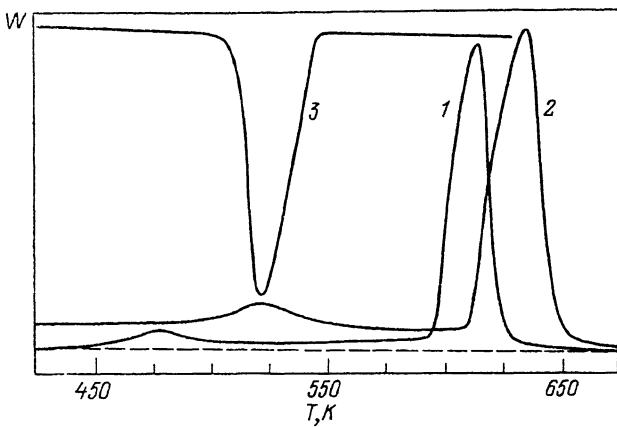


Рис. 1. Кривые нагрева $\text{TiH}_{0.75}$ (1) и $\text{TiD}_{0.72}$ (2) и кривая охлаждения $\text{TiH}_{0.75}$ (3) со скоростью 20 К/мин.

Штриховая прямая проведена для визуализации тепловых эффектов при нагреве $\text{TiH}_{0.75}$.

водорода x от 0.70 до 0.86 разброс величин T_δ находился в пределах ± 2 К. Максимум поглощения тепла достигало при $T_m = 463 \pm 3$ К и завершалось вблизи 540 К. Нагрев с более высокой скоростью смещал интервал превращения на ~ 12 К (см. таблицу).

Замещение протия на дейтерий увеличивает температуры T_δ и T_m на ~ 40 К, а завершается $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращение в дейтеридах более круто (ср. значения T_f в таблице). В девяти опытах, проведенных в интервале $x = 0.71 - 1.12$ со скоростью нагрева 5 К/мин, и в четырех со скоростью 20 К/мин границы интервала превращения возрасли при увеличении скорости, но не зависели от содержания дейтерия.

Еще одной характерной особенностью кривых является плавное нарастание поглощения тепла начиная с $T_\alpha = 390 \pm 15$ К, задолго до условного начала превращения. Происхождение этого эффекта становится более ясным при сопоставлении с результатами рентгенографического исследования [9]. В этой работе было показано, что в образце $\text{TiD}_{0.70}$, подвергнутом идентичной термообработке

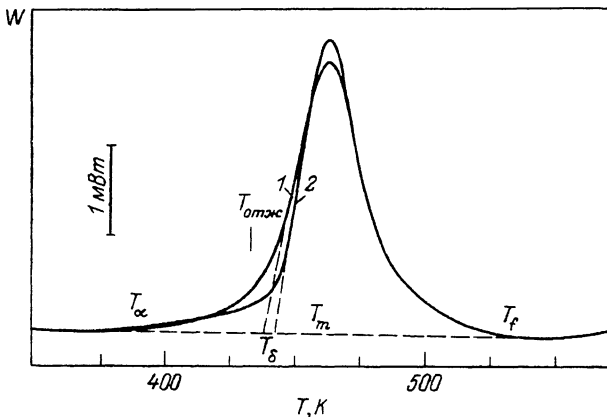


Рис. 2. Превращение $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ в $\text{TiH}_{0.78}$ непосредственно после термообработки (кривая 1, $m = 78.9$ мг) и после дополнительного отжига при 433 К в течение часа (2, $m = 77.3$ мг).

Скорость нагрева $dT/dt = 5$ К/мин. Пояснены употребляемые в тексте обозначения.

ботке, последовательные отжиги длительностью 10—30 мин при температурах, возраставших от 413 до 473 К, приводили к образованию и накоплению кристаллизованной α -фазы без изменения интенсивности линий δ -фазы. Повидимому, процесс кристаллизации α -фазы начинается вблизи 390 К, однако ранние его стадии рентгенографически не обнаруживаются. Для сравнения мы отожгли по одному образцу $\text{TiN}_{0.78}$ и $\text{TiD}_{0.76}$ в течение 1 ч при температурах 433 и 473 К соответственно. Основные изменения, внесенные дополнительным отжигом, затрагивают лишь начальную ступень превращения (кривая 2 на рис. 2). Переход между двумя ступенями превращения становится более резким, но изменение величины T_δ , как и суммарный тепловой эффект, не выходит за

Термодинамические параметры превращений в $\text{TiN(D)}_{-0.75}$

Изотоп	Превращение $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$					Эвтектичное превращение ¹					
	dT/dt , К/мин	T_δ , К	T_m , К	T_f , К	ΔH_δ , Дж/г	T_δ^h , К	T_M^h , К	T_δ^c , К	T_M^c , К	T_δ , К	ΔH_δ^h , Дж/г
Н	5	441	463	543	17.9	592	605	550	540	571	178
	20	452	477	555		599	622	544	523	572	
D	5	478	502	563	25.1	603	612	566	556	584.5	178
	20	491	517	583		610	630	562	539	586	
Δ		± 2	± 3	± 10	$\pm 10\%$	± 2	± 2	± 2	± 2		$\pm 4\%$

¹ Индексами h и c отмечены величины, относящиеся к нагреву и охлаждению соответственно.

пределы экспериментального разброса (см. таблицу).

Как видно из рис. 2, площади под начальными участками калориметрических кривых $T < T_\delta$ составляют не более 5% площади всего пика, а разделение ступеней $T < T_\delta$ и $T > T_\delta$ потребовало бы специального исследования. Поэтому за величину энтальпии $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения принимали суммарный тепловой эффект в интервале от T_α и T_f . Вторым источником погрешности определения ΔH может стать смещение базовой линии, обусловленное изменением теплоемкости при превращении. Для оценки возможной погрешности интегрирование тепловых эффектов проводили, представляя базовую линию между точками T_α до T_f либо отрезком прямой, либо в виде S-образной кривой [18]. Обработка второго типа обычно давала меньшие на ~5% величины ΔH_δ . Изменение скорости нагрева и концентрации атомов внедрения закономерного влияния на величину ΔH_δ не оказывало. Усредненные по всем опытам на гидридах или дейтеридах величины ΔH_δ и пределы экспериментального разброса приведены в таблице.

3. Параметры формальной кинетики $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения. Первичный анализ кинетики фазовых превращений удобно проводить на основе уравнения Аврами, которое выражает зависимость количества превратившейся фазы ξ от времени t экспоненциально — степенным законом с показателем n и константой скорости k , определяемыми механизмом превращения, и которое неплохо описывает многие процессы в твердом теле [9]:

$$-\ln(1-\xi) = k \cdot t^n. \quad (1)$$

Константа скорости изменяется по закону Аррениуса с энергией активации E_a :

$$k = Z \cdot \exp(-E_a/RT). \quad (2)$$

Дифференцирование (1) дает для скорости превращения [18, 19]

$$d\xi/dt = n \cdot k^{1/n} \cdot (1-\xi) \cdot [-\ln(1-\xi)]^{1/n}. \quad (3)$$

Если считать тепловой эффект элементарного акта образования продуктов не зависящим от степени превращения, можно выразить функции ζ и $d\zeta/dt$ через измеряемые величины — нормированные на полную энтальпию превращения ΔH_{Σ} мощность теплового потока W и величину теплового эффекта ΔH_i , накопленного к моменту t_i [18, 20]:

$$d\zeta/dt = W/\Delta H_{\Sigma} \text{ и } \zeta_i = \Delta H_i / \Delta H_{\Sigma}. \quad (4)$$

С учетом (4) рабочая форма исходных уравнений получается после логарифмирования:

$$\ln [-\ln (1-\zeta)] = \ln Z - E_a / RT + n \cdot \ln t, \quad (5)$$

$$\ln d\zeta/dt = -E_a / nRT + \ln [n \cdot Z^{1/n} \cdot f(\zeta)], \quad (6)$$

В уравнения (5, 6) входят все три параметра, Z , n и E_a , которые следует определить. Для оценки значений E_a и n мы применили следующую вычислительную процедуру. Для соседних экспериментальных точек величина $\ln(t_{i+1}/t_i)$ быстро стремится к нулю с ростом номера точки i . Поэтому, полагая, что величина Z мало зависит от степени превращения и $\ln(Z_{i+1}/Z_i) \approx 0$, мы вычисляли зависимость $E_a(T)$ по точкам из уравнения (5) разностным методом. Тогда упрощающее предположение Пилояна $\ln[n \cdot Z^{1/n} \cdot f(\zeta)] \approx \text{const}$, выполняющееся в интервале $0.1 \leq \zeta \leq 0.5$ [18], позволяет оценить в этом интервале, исходя из уравнения (6), величину E_a/n и показатель n .

Характерный вид экспериментальных кривых, пересчитанных по уравнению (5), показан на рис. 3. В интервале ζ от ≈ 0.01 до ≈ 0.998 кривые можно представить как три прямолинейных отрезка с плавным изменением наклона в переходных областях. Соответственно этому на зависимости энергии активации от температуры (кривая 1 на рис. 4) выделяются три типичных элемента — платообразные минимумы в начале и конце превращения, разделенные слабо выраженным максимумом. Можно предположить, что такое поведение обусловлено тремя различными процессами, лимитирующими последовательные стадии превращения. Активационные энергии трех стадий, определенные как соответствующие экстремальные значения, для гидридов составляли 125, 165 и 48 кДж/моль (1.30, 1.71 и 0.50 эВ), а для дейтеридов — 135, 175 и 85 кДж/моль (1.40, 1.81 и 0.88 эВ). Разброс этих величин, определенных из различных опытов, не выходил за пределы $\pm 10\%$. В нескольких опытах первые две стадии сливались в одну (что допустимо с точки зрения разброса величин E_a). Сравнивая значения E_a для гидридов и дейтеридов, отметим, что изотопный эффект на первых стадиях если и есть, то не выходит за пределы экспериментального разброса. На третьей стадии изотопный эффект значителен и существенно выходит за пределы удвоенного разброса. Этот факт можно объяснить, если предположить, что на первых стадиях основной вклад дает перестройка подрешетки титана, а на последней стадии рост новых фаз лимитируется диффузией водорода.

На том же рис. 4 показана температурная зависимость отношения E_a/n , вычисленная по дифференциальному уравнению (6) в приближении Пилояна. Сравнение величин E_a и E_a/n для двух десятков опытов позволяет оценить, что показатель n на начальной стадии превращения и в гидридах, и в дейтеридах лежит в пределах от 1 до 1.25. Такие значения n характерны для ряда диффузионно-контролируемых процессов [19].

3. Превращение $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ при высоких давлениях. Превращение $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ при нагреве сопровождается поглощением тепла, что происходит

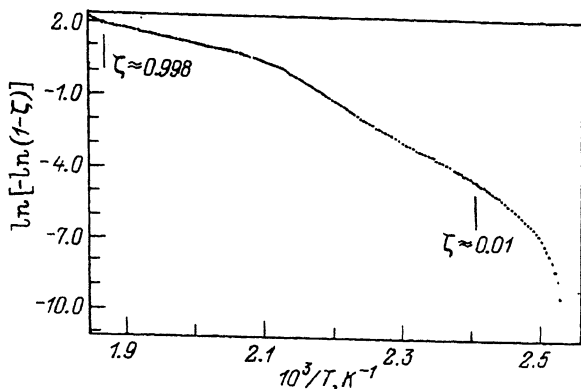


Рис. 3. Логарифмическое представление температурной зависимости степени превращения в $\text{TiN}_{0.78}$ при нагреве со скоростью 5 К/мин.

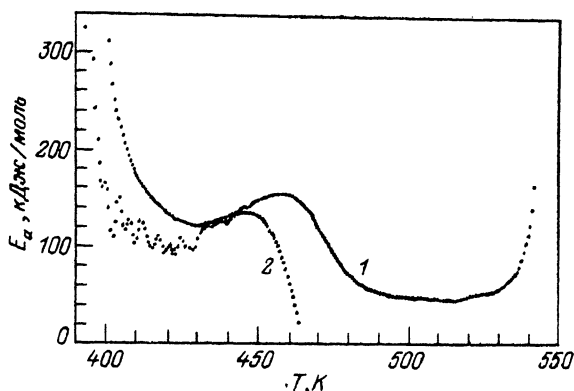


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации E_a (кривая 1, уравнение (5)) и отношение E_a/n (2 — (6)).

Тот же опыт, что и на рис. 2.

и при переходах между равновесными состояниями. Если предположить, что δ -фаза устойчива при низких температурах и распадается недалеко от точки равновесия, а обратное превращение задерживается из-за гистерезиса и замедленной кинетики, то наклон линии превращения под давлением должен описываться уравнением Клапейрона—Клаузиуса.

На рис. 5 для трех образцов $\text{TiN}_{0.74}$ при разных давлениях приведены экспериментальные кривые температурной зависимости электросопротивления R , отнесенного к R_0 , сопротивлению при комнатной температуре. В процессе нагрева зависимость $R(T)$ линейна, за исключением небольшого интервала, где она претерпевает скачок $\sim 6\%$. На обратном ходу зависимость $R(T)$ линейна и в повторных циклах обратима. При низких давлениях температурный интервал скачка $R(T)$ соответствует интервалу калориметрического теплового пика. Рентгенофазовый анализ образца после опыта при 18 кбар подтвердил, что эта аномалия сопротивления обусловлена необратимым $\delta \rightarrow \gamma$ -превращением.

Скачки на кривых $R(T)$ были отчетливы при давлениях до 33 кбар. Точки превращений, определяемые как середины интервалов аномалии, на диаграмме $T-P$ (рис. 6) образуют прямую линию с наклоном $dT/dP = -2.5 \pm 0.5$ К/кбар. Около 38 кбар эта линия пересекает продолжение линии переходов из фазы

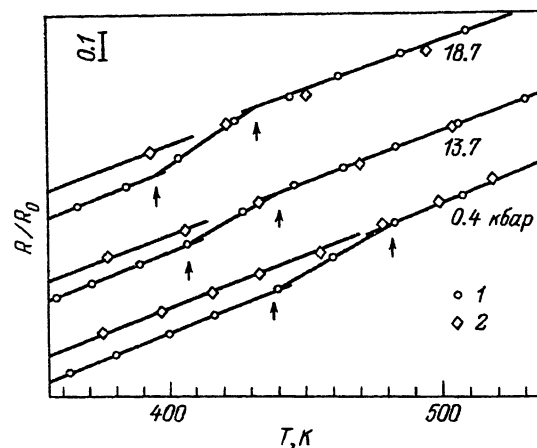


Рис. 5. Температурная зависимость относительного сопротивления $TiH_{0.74}$ при давлениях 0.4, 13.7 и 18.7 кбар.

Нагрев — 1, охлаждение — 2. Стрелками указаны температуры, принятые за границы интервалов превращения.

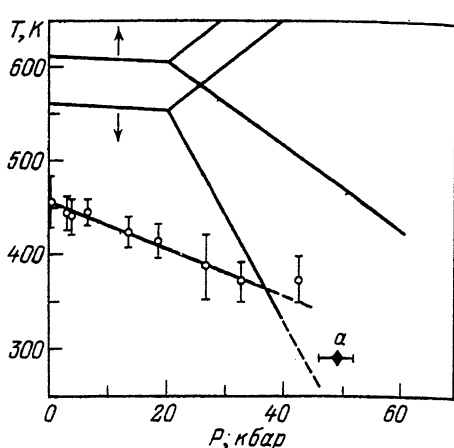


Рис. 6. T - P — диаграмма системы $Ti-H$ [3] и линия распада δ -фазы.

Диаграмма дополнена точкой превращения ФВД \rightarrow ($\alpha + \gamma$), определенной здесь по скачку электросопротивления (разгрузка при 288 К) (а). Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

высокого давления (ФВД) в ($\alpha + \gamma$)-состояние (см. [3]) и попадает в область безразличного равновесия (между линиями ФВД \leftrightarrow ($\alpha + \gamma$) при повышении и понижении давления соответственно). В опыте при 43 кбар зависимость $R(T)$ отличалась от описанных выше, однако подробное изучение этих отличий выходит за рамки данной работы.

Теперь оценим наклон, который имела бы линия $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения, будь оно равновесным. Данными о соотношении объемов этих фаз при $T \sim T_3$ мы не располагаем, они имеются лишь для $T \sim 300$ К. Объемы фаз, приходящиеся на формульную единицу TiH_x , изображены на рис. 7 в зависимости от процентного содержания водорода. Соединяя прямой линией точки, лежащие на границах ($\alpha + \gamma$)-области, обнаруживаем, что объем δ - TiH меньше объема двухфазного состояния на $\Delta V = 0.45 \text{ \AA}^3 / \text{ат. Ti}$ или на $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 / \text{г}$. Если предположить, что величина ΔV мало изменяется при повышении температуры до T_3 , и использовать табличные

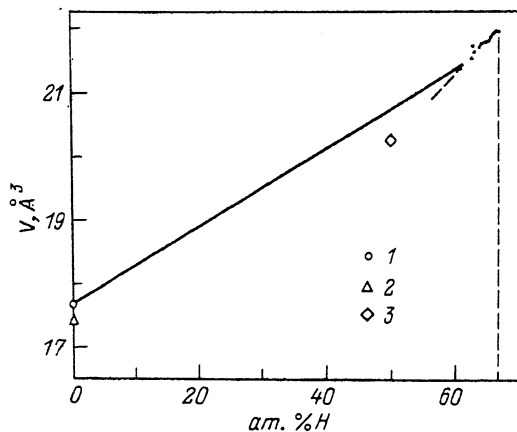


Рис. 7. Удельные объемы фаз в системе $Ti-H$.

Точками нанесены объемы дигидридных фаз по данным [21-23], 1 — α - Ti [24], 2 — ω - Ti [24], 3 — δ - TiH [9].

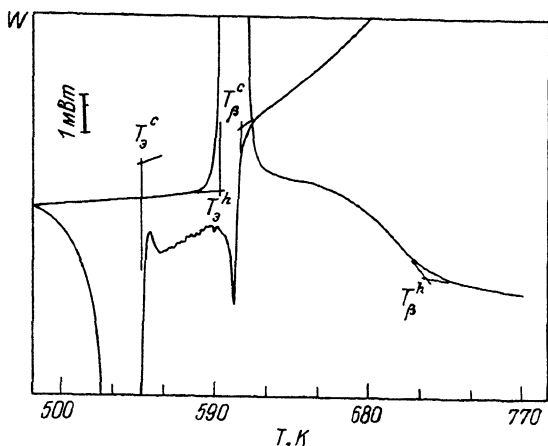


Рис. 8. Превращения $\alpha + \gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \beta$ в $\text{TiNi}_{0.81}$ ($dT/dt = 5$ К/мин).
Пояснено определение эвтектоидной температуры T_3 и границы однофазной области T_β .

значения T_3 , и ΔH , то исходя из уравнения Клапейрона—Клаузиуса наклон линии превращения вблизи точки равновесия должен быть $dT_3/dP = T_3 \cdot \Delta V / \Delta H_3 \approx 13.6$ К/кбар. Наличие выпадений свободного металла в образцах может означать, что энтальпия $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения на $\sim 25\%$ больше, чем табличное значение, что соответственно уменьшит вычисленную величину наклона.

Сравнение термодинамической оценки с экспериментальным значением dT_3/dP показывает их различие как по абсолютной величине, так и по знаку. Возможные причины этого расхождения мы обсудим ниже.

4. Эвтектоидное превращение. На кривых нагрева и охлаждения $\text{TiN}(\text{D})_x$ эвтектоидное превращение фиксируется как тепловой пик большой амплитуды, выше которого по температуре располагается интервал термической активности образца, обусловленной изменением его фазового состава в двухфазной области (рис. 8). Температуры начала превращения T_3 и максимума пика T_m , усредненные по циклам нагрева или охлаждения с двумя скоростями, приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что при изменении dT/dt от 5 до 20 К/мин гистерезис и интервал превращения возрастают, однако среднее значение $T_3 = 0.5 (T_3^h + T_3^c)$ изменяется незначительно и в пределах разброса экспериментальных точек совпадает с общепринятым значением $T_3 = 300$ °С [1, 2].

Температуры перехода из двухфазного ($\alpha + \beta$)- или ($\beta + \gamma$)- в однофазное β -состояние и обратно отчетливо фиксировались на калориметрических кривых (рис. 8). Исключение составляли три гидроида состава $x = 0.74-0.75$, тепловые пики которых не имели высокотемпературных особенностей (превращение протекало инвариантно). Температурные границы однофазного β -состояния, определяемые как среднее значение для нагрева и охлаждения, $T_\beta = 0.5 (T_\beta^h + T_\beta^c)$, нанесены на $T-x$ -диаграмму (рис. 9). Образующиеся на диаграмме линии пересекаются в эвтектоидной точке $T_3 = 571$ К и $x_3 = 0.74 \pm 0.02$ (42.5 ат%). Сравнение с компилятивной фазовой диаграммой [2], тоже приведенной на рис. 9, показывает, что наши данные хорошо дополняют ее в интервале от 570 до 720 К. Левее эвтектоидного состава они продолжают границу $(\alpha + \beta)/\beta$, если ее проводить по точкам, лежащим выше 800 К. Столь же непосредственно достраивается и граница $\beta / (\beta + \gamma)$.

На рис. 8 можно выделить еще одну особенность превращения. При охлаждении на нисходящей ветви пика в ряде опытов наблюдалось отклонение от приблизительно экспоненциального спадания компенсирующего сигнала. Реже наблюдалось искажение формы пиков на кривых нагрева. На одном из образцов

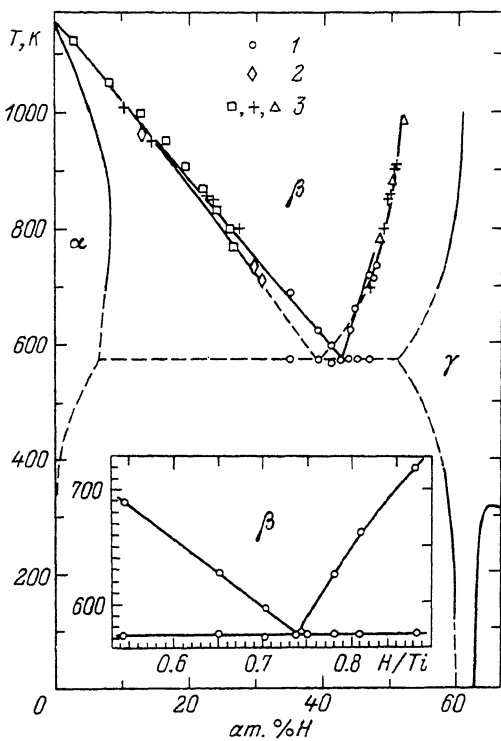


Рис. 9. T - x -диаграмма системы Ti—H вблизи эвтектоидного состава (на врезке) и компилятивная фазовая диаграмма [2]. Наши данные — 1, прочие точки: 2 — [23], 3 — данные [2], извлечены из экспериментальных кривых [26—28]. Обозначения фазовых областей даны в соответствии с [1] и нашими работами [3—12].

TiH_{0.78} при первом нагреве эвтектоидный пик расщепился, а при повторном нагреве имел нормальную форму. Подобные особенности отмечались ранее в исследованиях методом ДТА [3, 29]. Причины их возникновения мы не изучали, но представляется, что превращение может протекать с образованием некоторого промежуточного состояния (фазы).

Энтальпия превращения в гидридах с близким к эвтектоидному составом $\Delta H_3^h = +178 \pm 7$ Дж/г при нагреве и $\Delta H_3^c = -190 \pm 7$ Дж/г при охлаждении. Различие значений, видимо, является следствием гистерезиса и несовпадения величин теплоемкости фазовых состояний выше

и ниже температуры превращения. В гидридах с составами, отличающимися от эвтектоидного, величина теплового пика уменьшается, но эта убыль компенсируется выделением (поглощением) тепла при пересечении двухфазной области, так что суммарный тепловой эффект остается постоянным.

Замещение водорода дейтерием, как и при распаде δ -фазы, ведет к изотопному сдвигу эвтектоидной температуры, однако увеличение температуры в этом случае меньше и составляет ~ 14 К. Эвтектоидный состав в системе Ti—D, очевидно, немного ниже (на ~ 0.02), чем в системе Ti—H: тепловые эффекты, обусловленные пересечением двухфазной области, не обнаруживались на высокотемпературных ветвях пиков TiD_{0.72}, а ширина интервала двухфазного состояния TiD_{0.76} была примерно той же, что у TiH_{0.78}. Энтальпии эвтектоидного превращения в гидридах и дейтеридах в пределах разброса совпадают.

5. Обсуждение результатов. Моногидрид титана, δ -TiH(D), обычно рассматривают как метастабильную фазу (ссылки в [2]). В большой мере это убеждение основано на выводах первых работ, в которых безуспешно пытались выделить в чистом виде фазу — аналог системы Zr—H (ссылки в [1]). Недавняя попытка оценить термодинамическую устойчивость моногидридов δ -TiH и γ -ZrH, которая привела к выводу об их метастабильности [17], скорее очерчивает границы применимости модели Мидемы, лежащей в основе оценки. Высказывалось предположение, что δ -TiH может быть фазой высокого давления [15]. Вместе с тем даны были серьезные свидетельства в пользу устойчивости моногидридов при невысоких температурах, вытекающие из накопления этих фаз в процессе длительного старения TiH_x или ZrH_x [30].

Полученные нами факты, с одной стороны, недвусмысленно показывают, что вплоть до давлений образования фазы высокого давления термическая стабильность δ -TiH не возрастает. С другой стороны, эндотермичность $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения не позволяет высказаться в пользу метастабильности δ -фазы в

отличие от распавшейся экзотермически ϵ -фазы [8]. В-третьих, в сочетании со структурными данными [9] поглощение тепла между T_α и T_β указывает, что в этом интервале подвижность атомов Ti вполне достаточна для перестройки подрешетки металла, тем не менее δ -TiH (D) не распадается. Это свидетельствует в пользу предположения о стабильности δ -фазы при невысоких температурах. Кроме того, понижение температуры распада под давлением более, чем на 150 К, вызывает вопрос: почему при атмосферном давлении δ -фаза не распадается при этих температурах, если она действительно не имеет области стабильности. Ведь из соотношения объемов на рис. 7 следует, что давление должно препятствовать распаду.

Очевидно, несовпадение наклона линии $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения с вычисленным по уравнению Клапейрона—Клаузиуса значением может быть обусловлено как удаленностью точки превращения от точки термодинамического равновесия, так и изменением соотношения объемов фаз при повышении температуры от 300 К до T_β на обратное. Зависимость $V(x)$ на рис. 7 показывает, что изменение $\Delta V(T)$ может оказаться существенным вследствие изменения растворимости водорода в α - и γ -фазах (см. штриховое продолжение для γ -фазы). Дилатометрические и детальные калориметрические исследования, как представляется, позволяют решить возникшие вопросы.

Кинетика превращений в гидридах металлов исследована слабо, и набор данных для интерпретации обнаруженных явлений весьма скуден. В системе Ti—H относительно изучена диффузия водорода в α -, β - и γ -фазах [31]. Энергия активации для диффузии H в γ -фазе равна 0.45—0.52 эВ [31, 32]. Та же величина, $E_a = 0.46$ эВ, была получена для процесса образования гидроксида, контролируемого диффузией водорода через слой растущего гидроксида [33]. Поэтому оправданным будет предположить, что аналогичные процессы контролируют последнюю стадию $\delta \rightarrow \alpha + \gamma$ -превращения. К сожалению, данные об изотопном эффекте E_a диффузии в γ -фазе отсутствуют, что исключает сопоставление для дейтеридов. Отметим лишь, что изотопный эффект того же знака наблюдался на второй стадии распада ϵ -фазы [8], контролируемой, по-видимому, диффузией водорода по тетрапорам δ' -фазы, нестехиометрического прототипа δ -фазы [11].

На первой стадии рассматриваемого превращения энергия активации весьма близка к энергии самодиффузии в α -Ti, $E_a = 1.27$ эВ [34]. В сочетании с величиной показателя $n = 1$ —1.25, это позволяет предполагать, что первая стадия, когда происходит образование зерен кристаллической α -фазы из мелкодисперсных выделений металла, контролируется диффузией атомов Ti и, возможно, почти не затрагивает гидридную δ -фазу. Вторая стадия, по-видимому, связана с образованием зародышей продуктов превращения в матрице распадающейся δ -фазы, но для обсуждения этой стадии данных явно недостает.

Основное дополнение нашей работы к эвтектоидной диаграмме касается области вблизи эвтектоидного состава. В компилятивной диаграмме [2] из-за разногласия данных в этой области фазовые границы нанесены пунктиром (рис. 9). При экстраполяции границ к эвтектоидной температуре предпочтение отдано данным [25], полученным на титане с содержанием примесей, как сообщалось, < 28 ppm длительными T — P_{H_2} — x -измерениями, сочетавшимися с калориметрией. Однако, если на рис. 9 сравнить точку [25] при 737 К с нижней точкой, нанесенной Макквиллэном при 770 К из опытов на титане меньшей (~700 ppm) чистоты [26], становится очевидным их хорошее согласие, а значит, разброс в оценках эвтектоидного состава задан не чистой использовавшихся металлов. По-видимому, отклонение точек на диаграмме, лежащих ниже 800 К, от довольно линейной зависимости, как и расхождение оценок, обусловлено методическими причинами. T — P_{H_2} — x -измерения в установках Сиверса для достижения равновесия при невысоких температурах требуют длительного перераспределения водорода по объему образца. Для проникновения водорода в образец существует

поверхностный барьер, который обусловлен не только диссоциацией молекулы H_2 , но и неизбежным отравлением поверхности Ti хотя бы остаточными газами в вакуумной установке. Из изотерм $P_{H_2}(x)$ и $\Delta \bar{H}_H(x)$ на рис. 3 в [25] непосредственно видно, что фазовая граница $(\alpha + \beta)/\beta$ определена при 737 К с заметной долей произвола. Представляется, что методики, в которых для установления фазового равновесия требуется перераспределение водорода лишь на расстояниях порядка размеров зерна (и меньше), дают более надежные сведения о диаграмме системы Ti—H ниже ~ 800 К. Изотермичность наблюдаемого калориметрически превращения при нагреве и охлаждении является убедительным свидетельством того, что состав образца соответствует эвтектоидному. По-видимому, в силу указанных причин наши результаты лучше согласуются с ранними оценками эвтектоидного состава, чем с экстраполяцией по низкотемпературным $T-P_{H_2}-(x)$ -данным. Довольно близкую оценку эвтектоидного состава (41.4 ат%) дал и термодинамический анализ [35], проведенный по полной совокупности $T-P_{H_2}-x$ -данных.

Как факт отметим, что энтальпия эвтектоидного превращения, видимо, единственный из определенных нами параметр, не имеющий изотопного эффекта. Авторы благодарны В. Г. Глебовскому за приготовление и аттестацию образцов высококчистого титана.

Список литературы

- [1] Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М., 1973, 429 с.
- [2] San-Martin A., Manchester F. D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 1. P. 30—42.
- [3] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Аксенов Ю. А. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 1110—1115.
- [4] Башкин И. О., Малышев В. Ю., Ращупкин В. И., Понятовский Е. Г., // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2003—2009.
- [5] 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.
- [6] Теплинский В. М., Башкин И. О., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 91—98.
- [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] Башкин И. О., Баркалов И. М., Большаков А. И., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2684—2688.
- [9] Могилянский Д. Н., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1785—1789.
- [10] Kolesnikov A. I., Bashkin I. O., Cotton J. P., Pepy G., Ponyatovskii E. G., Rosta L. // 8th General Conf. Condensed Mat. Div. Europ. Phys. Soc., 6—9 April 1988, Budapest.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Numakura H., Koiwa M. // Acta Met. 1984. V. 32. N 10. P. 1799—1807.
- [14] Woo O. T., Weatherly G. C., Coleman C. E., Gilbert R. W. // Acta Met. 1985. V. 33. N 10. P. 1897—1906.
- [15] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Izumi F. // Suppl. to Trans. Jap. Inst. Met. 1988. V. 29. P. 439—442.
- [16] Numakura H., Koiwa M., Asano H., Izumi F. // Acta Met. 1988. V. 36. N 8. P. 2267—2273.
- [17] Ivey D. G., Northwood D. O. // Mater. Sci. Technol. 1985. V. 1. N 8. P. 600—602.
- [18] Sestak J., Satava V., Wendlandt W. W. // Thermochim. Acta. 1973. V. 7. N 5. P. 333—556.
- [19] Кристан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. М., 1978. 806 с.
- [20] Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М., 1987. 188 с.
- [21] Азарх З. М., Гаврилов П. И. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 1. С. 275—279.
- [22] Korn C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 1. P. 95—111.
- [23] Irving P. E., Beevers C. J. // Metall Trans. 1971. V. 2. N 2. P. 613—615.
- [24] Pearson W. B., Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. V. 2. / Ed. J. V. Raynor. Oxford, 1967. 1446 p.
- [25] Dantzer P. // J. Phys. Chem. Sol. 1983. V. 44. N 9. P. 913—923.
- [26] Mc Quillan A. D. // Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A. 1950. V. 204. P. 309—322.
- [27] Beck R. L. // USAEC Rept. LAR-10, Denver Res Inst. 1960. P. 60—65, 77—80.

- [28] Arita M., Shimizu K., Ichinose Y. // *Metall. Trans. A*. 1982. V. 13. N 8. P. 1329—1336.
- [29] Lenning G. A., Craighead C. M., Jaffee R. I. // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1954. V. 200. P. 367—376.
- [30] Mishra S., Sivaramakrishnan K. S., Asundi M. K. // *J. Nucl. Materials*. 1972/73. V. 45. N 3. P. 235—244.
- [31] Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев, 1975. 128 с.
- [32] Korn C., Goren S. D. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 1. P. 64—67.
- [33] Efron A., Lifshitz Y., Lewkowicz I., Mintz M. H. // *Metal-Hydrogen Systems*. V. 2 // Ed. R. Kirchheim, E. Fromm, E. Wicke. Munchen, 1989. P. 1255—1256.
- [34] Libanati C. M., Dyment S. F. // *Acta Met.* 1963. V. 11. N 11. P. 1263—1268.
- [35] Kivilahti J. K., Miettinen J. M. // *CALPHAD*. 1987. V. 11. N 11. P. 187—199.

Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
4 декабря 1991 г.