

УДК 536.6 : 536.656 : 546.831'11

© 1992

ОБРАТИМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  В ДЕЙТЕРИДЕ ЦИРКОНИЯ

И. О. Башкин, В. Ю. Малышев, М. М. Мышляев

На температурной зависимости теплоемкости трехфазного  $(\alpha + \delta + \gamma)$ -ZrD<sub>1.01</sub> между 388 и ~620 К и между 823 и 853 К обнаружены обратимые аномалии, которые объясняются соответственно превращением  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ , ведущим к распаду моногидрида  $\gamma$ -ZrD, и эвтектоидным  $\alpha + \delta \rightarrow \beta + \delta$  превращением. Энтальпия  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  превращения, как и эвтектоидного, положительна. В совокупности с обратимостью превращения это свидетельствует о термодинамической устойчивости  $\gamma$ -фазы по крайней мере при комнатной температуре.

Недавно показано, что в результате распада метастабильной фазы, закаленной при высоких давлениях, в системе Ti—H (D) образуется стехиометрический моногидрид TiH (D), присутствующий в образцах как основная фаза [1]. Позже были измерены термодинамические и кинетические характеристики необратимого распада моногидрида титана в двухфазное состояние [2]. Величина энтальпии и кинетические характеристики этого превращения наряду со значительным понижением температуры превращения под давлением позволяют предполагать, что, несмотря на необратимость данного превращения, моногидрид TiH (D) имеет область термодинамической устойчивости.

Аналогичная фаза — стехиометрический моногидрид  $\gamma$ -ZrH — довольно легко образуется в системе Zr—H при атмосферном давлении (см. обзоры [3, 4]). В соответствии с установленными взглядами на фазовую диаграмму системы Zr—H в интервале  $x = 1 \div 1.59$  ( $x$  — отношение концентраций H и Zr) при комнатной температуре в равновесии сосуществуют ГПУ  $\alpha$ -Zr и  $\delta$ -фаза, нестехиометрический дигидрид с ГЦК подрешеткой металла [3, 4]. Когда  $x > 1.67$ , тетрагональное искажение решетки  $\delta$ -фазы приводит к образованию  $\epsilon$ -фазы с областью гомогенности вплоть до  $x = 2$ . При нагреве до  $T_3 = 823$  К двухфазный  $(\alpha + \delta)$ -ZrH<sub>~0.6</sub> в результате эвтектоидной реакции переходит в  $\beta$ -фазу, твердый раствор водорода — в ОЦК  $\beta$ -Zr.

В  $\gamma$ -ZrH атомы Zr образуют тетрагональную подрешетку, а водород заполняет одну из подрешеток тетраэдрических междоузлий, располагаясь в плоскостях (110) через одну. Вопрос о термодинамической стабильности этой фазы поднимался неоднократно и получал противоположные решения. В настоящее время моногидрид  $\gamma$ -ZrH принято считать метастабильной фазой [4]. В справочнике Массальского [5] при описании  $T$ — $x$  диаграммы системы Zr—H он вовсе не упомянут.

Относительная простота получения  $\gamma$ -ZrH позволяла предположить, что моногидрид циркония обладает большей устойчивостью, чем моногидрид титана. Поэтому было интересно сравнить термодинамические характеристики превращения в системе Zr—H(D) с величинами, определенными для системы Ti—H(D). В частности, можно было предположить, что распад моногидрида в системе Zr—H(D) будет обратим с большей вероятностью, чем в системе Ti—H(D). Поэтому в данной работе мы измерили температурную зависимость теплоемкости

ZrD<sub>1.01</sub> с высоким содержанием  $\gamma$ -фазы в двух последовательных циклах нагрева до 670 и до 870 К.

## 1. Методика

На первой стадии работы мы попытались получить образцы, содержащие только  $\gamma$ -фазу. Исходные гидриды и дейтериды ZrH(D)<sub>n</sub> синтезировали при 800 °С, насыщая высокочистый (~99.94%) Zr газообразным изотопом водорода, выделяющимся при термическом разложении TiH<sub>2</sub> или TiD<sub>2</sub>. Химический состав определяли взвешиванием образца до и после насыщения. Продукты реакции охлаждаемые вместе с печью, наряду с  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазами содержали заметное количество  $\gamma$ -фазы. Трехфазные образцы подвергали термобарическим обработкам, изменяя температуру, давление и режим обработки с целью довести количество  $\gamma$ -фазы до максимально возможного. В двух случаях удалось получить ZrH<sub>0.96</sub> и ZrD<sub>0.99</sub>, в которых, если исходить из соотношения интенсивностей наиболее сильных рефлексов на дебаеграммах, сосуществовали  $\gamma$ -фазы (до 90—95%) и  $\alpha$ -фазы. Однако повторение процедур на других образцах давало иное соотношение фаз. Образец, приготовленный для калориметрических измерений, из-за большой массы (16.38 г) был составлен из четырех дисков. Соотношение  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз в составных частях лежало в пределах от 1.3 : 1 до 2.5 : 1.

Измерения теплоемкости в интервале 323—873 К проводили в сканирующем адиабатическом калориметре SH-3000 со скоростью нагрева 3.5 К/мин. Математическое обеспечение позволяло вычислять теплоемкость образца исходя из времени нагрева ячейки с образцом на фиксированную величину  $\Delta T = 5$  К при заданной мощности нагревателя и известных массе образца и теплоемкости ячейки. Последнюю определяли в калибровочном опыте, измеряя теплоемкость ячейки, загруженной Мо эталоном, чья теплоемкость известна [6]. Температурная зависимость теплоемкости ячейки хорошо аппроксимируется полиномом третьей степени. Полагали, что распределение температур в рабочей зоне калориметра изменяется незначительно при замене Мо эталона на образец ZrD<sub>1.01</sub>. Конструкция калориметра позволяла проводить измерения только в процессе нагрева.

Качественный рентгенофазовый анализ образцов до и после измерений проводили по дебаеграммам, снятым на дифрактометре «Siemens» на CuK <sub>$\alpha$ 1</sub>-излучении.

## 2. Результаты

Температурная зависимость теплоемкости  $c_p(T)$  приготовленного образца ZrD<sub>1.01</sub>, измеренная при первом нагреве от 323 до 673 К, показана на рис. 1 (кривая 1). В интервале от 323 до 383 К теплоемкость медленно возрастала от 0.465 до 0.469 Дж/г · К. Выше 388 К наклон зависимости  $c_p(T)$  резко увеличивается, переходя в ярко выраженный пик в интервале  $T \approx 570 \div 640$  К. Максимум  $c_p(T)$  достигается при  $T \approx 610$  К. Именно к этой области температур относят распад  $\gamma$ -ZrH [4], поэтому ясно, что пик измеряемой величины  $c_p(T)$  обусловлен поглощением тепла в процессе фазового превращения в ZrD<sub>1.01</sub>. Определенная интегрированием в интервале 390—640 К величина теплового эффекта

$$\Delta H = \int c_p dT - 0.5 \{c_p(T_n) + c_p(T_k)\} \Delta T = 18.3 \text{ Дж/г,}$$

где индексами «н», «к» обозначены начало и конец превращения.

Второй цикл нагрева до 873 К провели спустя ~12 ч по окончании первого, когда рабочая зона калориметра полностью охладилась. Зависимость  $c_p(T)$  в этом цикле (рис. 2) имеет две особенности. Первая расположена в том же температурном интервале, что и в предыдущем цикле. Для сопоставления она

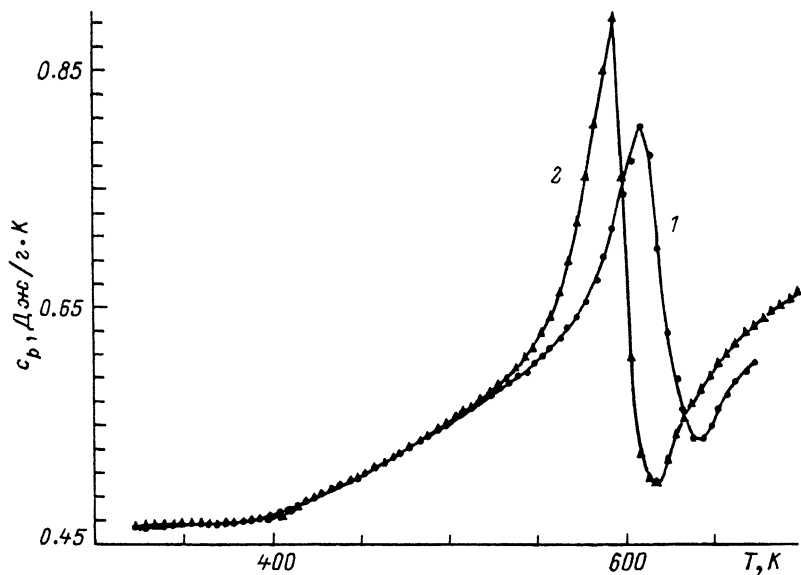


Рис. 1. Низкотемпературная аномалия теплоемкости в  $ZrD_{1.01}$  при первом (1) и повторном (2) нагревах.

тоже нанесена на рис. 1 (кривая 2). Из рис. 1 видно, что кривые 1, 2 практически совпадают ниже 510 К. В области более высоких температур процессы во втором цикле протекали быстрее, чем в первом, пик теплоемкости круче и выше, максимум  $c_p(T)$  смещен к 593 К и превращение завершилось к 615 К. Тепловой эффект превращения изменился мало,  $\Delta H = 21.1$  Дж/г.

Высокотемпературный пик на рис. 2 обусловлен эвтектоидным превращением, которое начиналось в  $ZrD_{1.01}$  при  $825 \pm 3$  К. Теплопоглощение достигало максимума при  $T = 838$  К. Интегральный тепловой эффект в интервале 825—853 К составлял  $\Delta H = 48.1$  Дж/г.

На кривых  $c_p = (T)$  (рис. 1) видна еще одна аномалия: после завершения пика  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  превращения вновь начинается быстрый рост измеряемой теплоемкости, продолжающийся вплоть до эвтектоидного превращения. Этот аномальный рост, по-видимому, обусловлен крутой температурной зависимостью равновесных концентраций водорода в  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазах выше  $\sim 550$  К [4].

На дифрактограмме, снятой по окончании опыта на одном из дисков  $ZrD_{1.01}$ , наряду с рефлексами и  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз присутствовали рефлексы и  $\gamma$ -фазы. Отношение интенсивностей сильнейших линий  $\delta$  и  $\gamma$ -фаз было около 3 : 1. Наличие  $\gamma$ -фазы, как и воспроизводимость аномалии  $c_p(T)$ , тоже свидетельствует об обратимости превращения  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ .

### 3. Обсуждение результатов

Утверждение о метастабильности  $\gamma$ - $ZrH$  [7] было сформулировано для того, чтобы устранить противоречие с правилом фаз Гиббса, поскольку после термообработки при 673—873 К и охлаждения до комнатной температуры образцы  $ZrH_x$  с  $x \leq 1.6$  всегда содержали заметное количество  $\gamma$ -фазы. Изучив микроструктуры сплавов  $ZrH_x$ , состаренных после охлаждения с различными скоростями из области твердого  $\alpha$ -раствора, Нат и др. [8] предположили, что  $\gamma$ -фаза образуется как продукт сдвигового превращения по метастабильной диаграмме, потому что для установления равновесного соотношения фаз требуется более длительная диффузия водорода. Однако незадолго до этого структурное исследование тер-

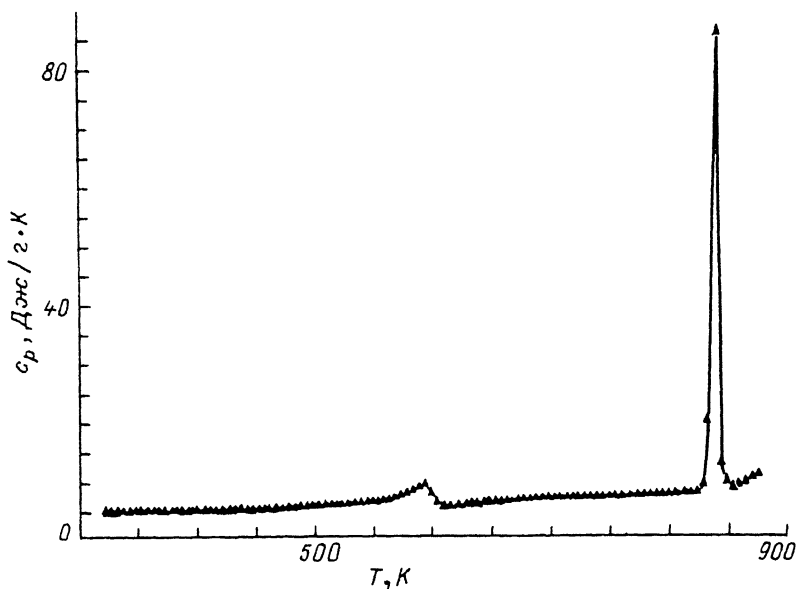


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости  $ZrD_{1.01}$  в интервале от 323 до 873 К.

моообработанных сплавов  $ZrH_x$  в более широком интервале  $x \leq 1.11$  в сочетании с ДТА привело авторов [9] к выводу о том, что  $\gamma$ - $ZrH$  стабилен при комнатной температуре и распадается по перитектоидной реакции при 528 К. Позднее к этому же выводу пришли в работах [10–12] при исследованиях микроструктур состаренных образцов. И наконец, энтальпию превращения, ведущего к переходу моногидридов Zr и Ti в двухфазное состояние, оценили в рамках приближения Мидемы [13]. Исходя из рассчитанной концентрационной зависимости энтальпии образования гидридов, дающей для данного превращения  $\Delta H > 0$ , в работе [13] сделан вывод о метастабильности обоих моногидридов.

Проведенные калориметрические измерения показывают, что для системы Zr—H, как ранее и для системы Ti—H [2], термодинамическая оценка [13] энтальпий распада моногидридов неверна. Экспериментальные значения энтальпий положительны, что соответствует переходам между равновесными состояниями. Воспроизводимость аномалии теплоемкости в двух циклах нагрева ZrD свидетельствует об обратимости превращения, что тоже является признаком термодинамической устойчивости  $\gamma$ -ZrD по крайней мере при комнатной температуре. Величину энтальпии превращения  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  в системе Zr—H из измерений на трехфазном образце оценить трудно, однако если считать, исходя из рентгеновских данных, что в нашем образце содержалось не более 50%  $\gamma$ -фазы, то величина энтальпии этого превращения в системе Zr—H, видимо, больше энтальпии аналогичного превращения в системе Ti—H.

Результаты измерений позволяют поставить вопрос о температуре фазового равновесия  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  в системе Zr—H(D). В работе [9] температура превращения соотносена с видимым началом (528 К) отклонения сигнала ДТА от линейного закона. Наши измерения показывают, что превращение  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  либо протекает в две стадии, начинаясь вблизи 390 К, либо задолго до начала превращения в моногидриде происходят некие изменения, которые могли быть приняты за начало превращения при измерениях методом ДТА.

Исходя из величины теплового пика при 825 К, можно оценить и величину энтальпии эвтектоидного превращения в системе Zr—D. Если принять, что эвтектоидный состав и нижняя граница однофазной  $\delta$ -области соответствуют

$x = 0.6$  (37.5 ат. % Н) и 1.31 (56.7 ат. % Н) [2], то, учитывая аддитивность энтальпии, вычисляем для превращения в эвтектичной точке  $\Delta H \approx 140$  Дж/г, что немного меньше, чем в системе Ti—H(D) (178 Дж/г [2]).

Авторы благодарят В. Г. Глебовского за предоставленный слиток высокочистого Zr, В. П. Левина и Г. А. Кувшинова, без которых измерения теплоемкости были бы невозможны, а также Е. Г. Понятовского за интерес к работе и обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] Дегтярева В. Ф., Башкин И. О., Могилянский Д. Н., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698—1704.
- [2] Башкин И. О., Гуров А. Ф., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4.
- [3] Бек Р. Л., Мюллер В. М. // Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. С. 196—277.
- [4] Zuzek E., Abriata J. P., San-Martin A., Manchester F. D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. N 4. P. 385—395.
- [5] Binary Alloy Phase Diagrams. V. 2. / Ed. T. B. Massalski. Amer. Soc. Metals. Metals Park. 1986. P. 1289.
- [6] Desai P. D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. N 1. P. 91.
- [7] Beck R. L. // Trans. Amer. Soc. Metals Quart. 1962. V. 55. N 3. P. 542—555.
- [8] Nath B., Lorimer G. W., Ridley N. // J. Nucl. Mater. 1975. V. 58. N 2. P. 153—162.
- [9] Mishra S., Sivaramakrishnan K. S., Asundy M. K. // J. Nucl. Mater. 1972/73. V. 45. N 3. P. 235—244.
- [10] Barraclough K. G., Beevers C. J. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 35. P. 177—180.
- [11] Cassidy M. P., Wayman C. M. // Met. Trans. A. 1980. V. 11A. N 1. P. 47—56.
- [12] Солодинин А. М., Бойко Е. Б., Андриевский Р. А. // Изв. АН СССР. 1978. № 1. 198—203.
- [13] Ivey D. G., Northwood D. O. // Mater. Sci. Technol. V. 1. N 8. P. 600—602.

Институт физики твердого тела РАН  
Черноголовка  
Московской области

Поступило в Редакцию  
28 февраля 1992 г.