

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ВОДОРОДА И АЗОТА В α -Ti

Хидиров И., Падурец Л. Н.⁽¹⁾

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент, 702132 Узбекистан

⁽¹⁾Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

Введение

Атомы водорода сильно влияют на кристаллическую структуру и свойства твердого раствора атомов азота и (или) углерода в решетке α -Ti [1]. В [2] проведены нейтронно-графические исследования процесса упорядочения твердого раствора атомов азота и водорода в α -Ti – TiN_xH_y . Представляют интерес нейтронографические исследования процесса упорядочения в TiN_xD_y и $\text{TiN}_x\text{H}_{y/2}\text{D}_{y/2}$. Результаты этих исследований и сопоставление их с результатами исследований твердого раствора TiN_xH_y могут дать ценную информацию о роли водорода и энергии деформационного взаимодействия атомов внедрения между собой и атомов растворителя в формировании структуры и фазовых соотношений водородсодержащих твердых растворов атомов азота в α -Ti.

Цель настоящей работы – исследование процесса упорядочения в твердых растворах $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$, $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ методом нейтронографии.

Экспериментальная часть

Нейтронogramмы порошковых образцов снимали на нейтронном дифрактометре ($\lambda = 1,085 \text{ \AA}$), установленном на тепловой колонне атомного реактора ВВР-СМ. Расчеты нейтронogramм и уточнение структуры образцов проводили методом анализа профиля линий нейтронogramм по Ритвельду. Рентгенограммы образцов снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение).

Образцы $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ готовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошка титана марки ПТМ, содержащего 0.35 мас. % H_2 [2]. Твердый раствор $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ получали путем дейтерирования порошка твердого раствора $\text{TiN}_{0.26}$ в интервале температур 700 - 100 °С по методике Сиверта [3]. Для гомогенизации образцы отжигали в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 1000 °С в течение 6 ч и закачивали на воздухе для получения их высокотемпературного состояния. Все дальнейшие термообработки также осуществляли в вакуумированных кварцевых ампулах. Обычно при такой термообработке содержание

водорода в образце не изменяется [2]. Согласно данным рентгенофазового анализа, твердые растворы $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ однофазны и имеют гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 2.983 \pm 0.002$, $c = 4.805 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и $a = 2.983 \pm 0.002$, $c = 4.805 \pm 0.003 \text{ \AA}$, соответственно [2,3]. Твердый раствор $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ приготовили в равной пропорции твердых растворов $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ методом спекания в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле по специально подобранному режиму термообработки, предотвращающему выход водорода. Конечный продукт получали после отжига при 1000 °С в течение 6 ч с последующей закалкой на воздухе. Согласно нейтроннографии, образец однофазен и имеет упорядоченную ГПУ – структуры с параметрами решетки $a = 2.987 \pm 0.007$, $c = 4.839 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Расхождение в параметрах решетки по сравнению с параметрами решетки $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$, по-видимому, обусловлено различными ошибками методик (рентгенографии и нейтронографии) определения параметров решетки.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам нейтроноструктурного анализа твердого раствора $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$, закаленного от температуры 1000 °С, атомы азота в нем статистически распределены в октаэдрических 2 (а), а атомы водорода - в октаэдрических 2 (а) (50%) и тетраэдрических междуузлиях 4 (f) (50%) в рамках пространственной группы (пр. гр.) $R\bar{6}_3/mmc$ (рис. 1 а). После закалки образцов от температур 900-800 °С на нейтронogramме в интервале углов Брэгга $2\theta = 1-18^\circ$ (рис. 1б) появляется диффузное рассеяние, свидетельствующее о возникновении ближнего порядка в расположении атомов легких элементов. Заметный процесс упорядочения с дальним порядком начинается при температурах 650 – 550 °С (рис. 1с). Результаты расчета нейтронogramмы показывают, что при этих температурах атомы водорода занимают только один тип тетраэдров 2 (d), а атомы азота

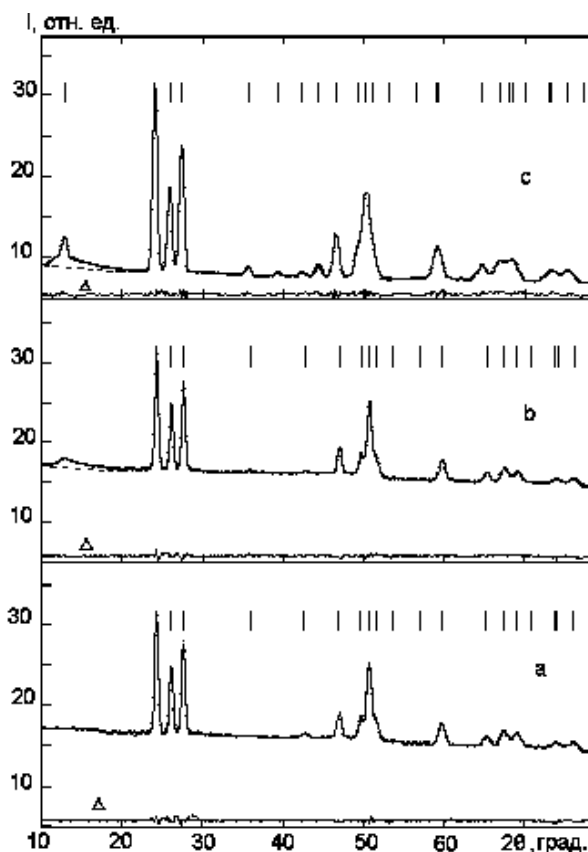


Рис.1. Нейтронограммы $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$, закаленного от 900 °C (а); 800 °C (б) и 620 °C (с) (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет, $\Delta = I_{\text{эксп.}} - I_{\text{расч.}}$).

частично разупорядочены, преимущественно занимая октаэдрические позиции 1(a) в рамках пр. гр. $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ (α' -фаза). Увеличение времени до 28 ч при 580 °C приводит к полному распаду твердого раствора на две фазы с меньшим и большим содержанием азота, чем в $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$. Одна из фаз является упорядоченной α' -фазой, а вторая γ -фазой (пр.гр. C2/m). Таким образом, частично упорядоченная α' - фаза в данном твердом растворе является метастабильной.

Нейтронографическое исследование твердых растворов $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$, $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ и сравнение результатов с результатами $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ позволяло выявить изотопический эффект, проявляющийся в следующем.

1. В $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ упорядочение в рамках пр. гр. $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ начинается при более высоких температурах (1000 °C и ~900 °C, соответственно), чем в $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ (~750 °C).

2. В отличие от $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ в $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ образованию сверхструктурных отражений на нейтронограммах не предшествует диффузное рассеяние.

3. Нижняя граница области гомогенности моноклинной упорядоченной фазы с пр. гр.

C2/m в системе Ti-N-D отвечает меньшему содержанию азота, чем в системе Ti-N-H, образец $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ при температуре 630 °C однофазен и имеет моноклинную структуру.

4. Если в упорядоченном твердом растворе $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.15}$ атомы водорода располагаются только в тетраэдрических позициях, то в упорядоченных твердых растворах $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ и $\text{TiN}_{0.26}\text{D}_{0.15}$ атомы дейтерия занимают также октаэдрические позиции, не заполненные атомами азота.

Более высокую температуру начала упорядочения в системе Ti-N-D по сравнению с Ti-N-H можно объяснить тем, что в сильно дефектных твердых растворах существенную роль играет деформационное взаимодействие внедренных атомов, имеющие дальнедействующий характер [4]. Поэтому можно предположить, что замена атомов H на атомы D в твердом растворе приведет к усилению деформационного взаимодействия в решетке и по всей видимости, к повышению устойчивости упорядоченного состояния твердого раствора и, соответственно, увеличению температуры разупорядочения. На примере $\text{TiN}_{0.26}\text{H}_{0.075}\text{D}_{0.075}$ можно увидеть, что неоднородность в подрешетке атомов внедрения ещё сильнее увеличивает деформационное взаимодействие. Что касается расположения части атомов D в октаэдрах с координатами $(0,0,\frac{1}{2})$ в упорядоченных α' - и γ - фазах, то можно предположить, что эффект блокировки, обусловленный силами отталкивания, между атомами N в октаэдре с координатами $(0,0,0)$ и D в тетраэдрах проявляется сильнее, чем между атомами N и H. Это приводит к расположению части атомов D относительно на дальних расстояниях (в 1(a)).

Работа частично поддержана УНТЦ, проект № Uzb-131(j).

Литература

1. Швейкин Г. П., Алямовский С. И. и др. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск, 1984
2. Хидиров И. Журнал неорганической химии. 2001, т. 46, № 3, с. 499-505.
3. Хидиров И., Падурец Л. Н. Журнал неорганической химии. 2001, т. 46, № 9, с. 1561-1566
4. Бугаев В. Н., Татаренко В. А. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. Киев: Наукова Думка, 1989.