

СОВЕЩАНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
Института
ядерных
исследований
дубна

P14-86-41

А.В.Белушкин, С.И.Морозов¹,
И.Натканец, В.В.Сумин²

ИССЛЕДОВАНИЯ
КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДОРОДА
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ТИТАН-КИСЛОРОД
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

¹ Физико-энергетический институт, Обнинск

² Филиал Физико-химического института им.Л.Я.Карпова,
Обнинск

1986

ВВЕДЕНИЕ

Метод неупругого рассеяния медленных нейtronов /НРН/ является одним из наиболее прямых и эффективных методов исследования динамики металлов с малой концентрацией водорода и других газовых примесей^{/1/}. Важность задачи изучения систем металл - примеси внедрения, и в частности металл - водород, определяется применением этих соединений в различных областях техники. В последнее время метод НРН эффективно используется при решении таких вопросов, как определение положения легких примесей в металле^{/2/}, а также при исследовании захвата водорода примесями^{/3/}. Эти исследования представляют интерес в связи с проблемами хранения водородного топлива, водородного охрупчивания и т.д. Получение информации о взаимодействии металла с газовыми примесями важно также для изучения зарождения и ранней стадии развития радиационных дефектов.

В настоящей работе приведены результаты исследования динамики внедренных атомов водорода и кислорода в титане при различных температурах и концентрациях газовых примесей. Интерес к данным объектам исследования продиктован, с одной стороны, тем фактом, что такие металлы, как титан и цирконий, являются перспективными конструкционными и реакторными материалами, свойства которых в значительной степени определяются наличием в них газовых примесей. С другой стороны, переходные металлы IV группы обладают рядом необычных физических свойств, например, температура сверхпроводящего перехода в них резко увеличивается при введении примеси водорода^{/4/}. При этом в системах (Zr,Hf) - (H,D) наблюдается редкий обратный изотопический эффект, природа которого не выяснена до конца^{/5/}.

В работах^{/6-9/} методом НРН было показано, что динамика водорода в структурнородных системах Zr - O - H и Ti - O - H существенно различается. Так, в Zr - O - H водород находится в тетраэдрических пустотах, в то время как частота колебаний водорода в сплавах Ti - O - H, $\epsilon = 90$ мэВ, указывает на его нетипичную для плотноупакованных структур локализацию в октаэдрических междуузлиях.

В данной работе расширен концентрационный и температурный интервал исследований системы Ti - O - H для изучения динамики внедренных атомов и распределения их по междуузельным позициям в зависимости от этих параметров.

1. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения спектров НРН сплавов $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ и $Ti_{0,12}O_{0,004}$ при температурах 80 и 293 К и $Ti_{0,9}O_{0,2}H_{0,02}$ при 5,80 и 293 К проводились на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М^{/10/}, установленном на реакторе ИБР-2^{/11/}. Разрешение спектрометра составляет 4,5; 8 и 15 мэВ для передачи энергии 60, 90 и 140 мэВ соответственно.

Сплавы титана с кислородом были получены путем многократной переплавки йодидного титана с двуокисью титана в аргонно-дуговой печи. После плавки слитки подвергались гомогенизирующему отжигу при 600°C в вакууме в течение суток, после чего медленно охлаждались до комнатной температуры. Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы в вакуумной установке с калиброванными объемами. В результате рентгенографического анализа образцов и нейтронографических исследований соответствующих дегидрированных сплавов не было обнаружено выпадения гидридных фаз при данных составах. Наличие второй фазы и образце определялось с точностью до ~ 1%, что было проверено методом подмешивания фаз.

Для определения предельной растворимости водорода в α -фазе системы Ti-O были приготовлены образцы Ti-O-D с различным содержаниемдейтерия. Фазовый анализ нейтронограмм показал, что сплавы $Ti_{0,96}O_{0,04}D_x$; $Ti_{0,12}O_{0,04}D_x$ и Ti_3OD_x остаются однофазными до состава $O:D \approx 2:1$.

Для измерения спектров НРН полученные из слитков порошкообразные образцы засыпались в тонкостенный алюминиевый контейнер и устанавливались в гелиевый криостат. Пропускание образцов составляло $\geq 85\%$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. На рис.1 приведена высокочастотная часть спектра НРН сплава $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$, соответствующая рассеянию нейтронов на колебаниях атомов внедрения при температурах 293 и 80 K. Низкочастотный пик с передачей энергии $\epsilon \approx 60$ мэВ связан с колебаниями атомов кислорода. Собственная ширина этой линии на половине высоты (ΔE_c) составляет $8,0 \pm 1,2$ мэВ и $7,0 \pm 1,2$ мэВ для измерений при 293 и 80 K соответственно. Как видно, положение и полуширина полосы колебаний кислорода незначительно изменяются с температурой и в пределах ошибок совпадают с соответствующими параметрами, полученными в [7] для сплава $Ti_{0,12}H_{0,004}$.

Спектр колебаний водородных атомов в исследуемом нами сплаве характеризуется наличием двух полос. Оценки площадей пиков показывают, что около 7% атомов водорода колеблются с энергией $\epsilon_1 \approx 90$ мэВ и 93% - с энергией $\epsilon_2 = 140$ мэВ. Этот спектр существенно отличается от спектра колебаний водорода в сплаве $Ti_{0,12}H_{0,004}$ (см.рис.2). Возможные причины этих различий будут обсуждаться ниже.

С понижением температуры полоса колебаний ϵ_1 смещается в область высоких частот на $6 \pm 1,6$ мэВ и $92,5 \pm 1,8$ мэВ для 293 и 80 K соответственно. Маленькая амплитуда этой полосы допускает лишь грубую оценку полуширины этого колебания: ~ 30 мэВ для T=293 K и ~ 20 мэВ для T=80 K. В то же время положение и полуширина / $\Delta E_c \approx 36 \pm 4$ мэВ/ высокочастотного пика ϵ_2 остаются практически без изменений.

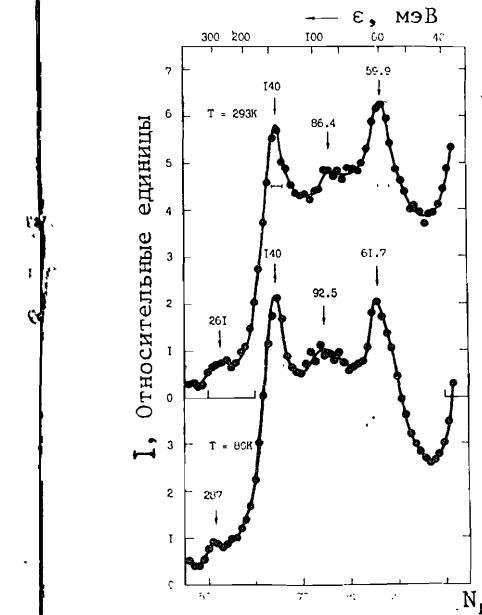


Рис.1. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода сплава $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота в диапазоне углов рассеяния 100° - 140° . N - номер канала /ширина канала $\tau = 128$ мкс/; $I = I - I_0$, где I - интенсивность рассеяния; I_0 - интенсивность рассеяния на чистом титане; E - энергия нейтрона до и после рассеяния; $E_f = 4,8$ мэВ. Положения полосы колебаний даны в мэВ. Горизонтальные отрезки - полуширина функции разрешения экспериментальной установки.

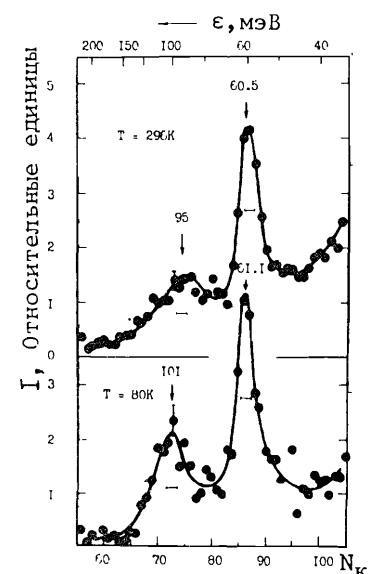


Рис.2. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода в твердом растворе $Ti_{0,12}H_{0,004}$, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Рассеяние на чистом титане вычтено.

Полосы колебаний $\epsilon = 261 \pm 9$ мэВ /293 K/ и $\epsilon = 287 \pm 10$ мэВ /80 K/ соответствуют второй гармонике колебания $\epsilon_2 = 140 \pm 3,3$ мэВ. Интересно отметить, что разность в энергиях пиков двухквантового рассеяния при 293 и 80 K выходит за пределы ошибок определения положения максимумов.

2.2. На рис.3 представлены спектры НРН сплава $Ti_3OH_{0,2}$, соответствующие колебаниям примесных атомов при температурах 293, 80 и 5 K. Рассеянию нейтронов на атомах кислорода отвечает пик $\epsilon = 57,2 \pm 0,4$ мэВ с собственной шириной на половине высоты $\Delta E_c = 8,5 \pm 1,0$ мэВ, оставшийся практически неизменным при понижении температуры.

Полоса колебаний $\epsilon \approx 87$ мэВ соответствует колебаниям атомов водорода. При переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота происходит смещение положения "водородного" максимума от $86 \pm 0,6$ мэВ до $87,9 \pm 0,6$ мэВ и заметное его сужение.

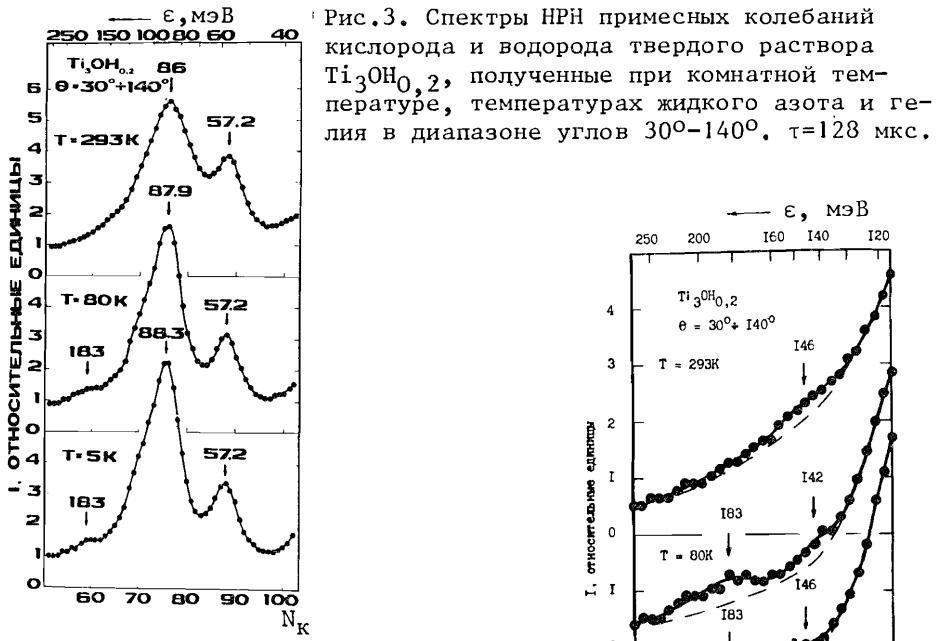


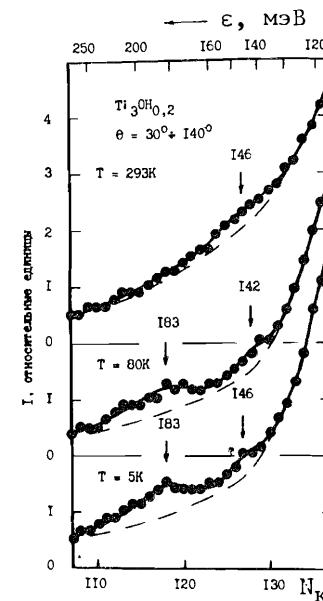
Рис.3. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода твердого раствора $Ti_3OH_{0,2}$, полученные при комнатной температуре, температурах жидкого азота и гелия в диапазоне углов $30^\circ-140^\circ$. $t=128$ мкс.

$(\Delta E_c = 32 \pm 1,5$ мэВ и $\Delta E_c = 25 \pm 1,5$ мэВ для 293 и 80 К соответственно). Дальнейшее понижение температуры до 5 К приводит к незначительно- му увеличению частоты колебаний атомов водорода / $88,3 \pm 0,6$ мэВ/ и оставляет практически неизменной собственную ширину пика.

Полоса колебаний $\epsilon = 183 \pm 6$ мэВ на спектрах НРН, измеренных при температуре 80 и 5 К, соответствует двухквантовому рассеянию нейтронов на колебаниях атомов водорода. На рис.4 более подробно показано высокочастотное крыло спектра колебаний водорода. Как видно из рисунка, на всех спектрах наблюдается малая по амплитуде полоса колебаний в области передач энергии $142 \div 146$ мэВ, связанная с колебаниями атомов водорода в междуузлиях с тетраэдрической координацией. По нашим оценкам, в тетра-позиции колебается $< 1\%$ атомов водорода. При этом площадь полосы колебаний $\epsilon \approx 142 \div 146 \pm 4$ мэВ не меняется при понижении температуры.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Максимум $\epsilon_1 = 86,4$ мэВ в спектре НРН сплава $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ /рис.1/ мы связываем с колебаниями водорода,



локализованного в октаэдрических порах /о-р/ металлической матрицы. Этот вывод подтверждается нашими предыдущими исследованиями /6,7/, где в спектрах НРН сплавов $Ti-O-H$ с содержанием кислорода ≥ 12 ат.% колебаниям водорода соответствовал один трехкратно вырожденный пик с передачей энергии в области 90 мэВ.

Концентрация водорода, находящегося в сплаве $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ в о-р, составляет $\sim 0,14$ ат.% /7% от общего количества водорода/. По данным /12/, растворимость водорода в чистом титане при комнатной температуре также составляет $\sim 0,14$ ат.%. Таким образом, можно предположить, что при $T=293$ К полоса $\epsilon = 86,4$ мэВ отвечает колебаниям водорода в α -твердом растворе в незахваченном состоянии, водород при этом находится в октаэдрических междуузлиях. При понижении же температуры происходит захват водорода на примесях кислорода, что приводит к эффективному увеличению взаимодействия водорода с окружающими атомами и смещению положения полосы колебаний ϵ_1 в область больших частот.

Данные по локализации водорода в чистом α -Ti противоречивы. Так, по сообщениям /2,13/, водород в α -Ti находится в тетраэдрических порах ($t-p$). Поэтому нельзя исключить и такой возможности, что введение кислорода в титан уже при комнатной температуре приводит к переходу части водородных атомов из $t-p$ в о-р. Кислород, как известно, стабилизирует α -твердый раствор водорода в Ti и препятствует выпадению гидридных фаз /14/. Как упоминалось выше, мы не обнаружили присутствия гидрида в исследуемых нами сплавах дифракционными методами. Вместе с тем энергия высокочастотного пика $\epsilon_2 = 140$ мэВ в спектре НРН $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ /рис.1/ указывает на тетраэдрическую координацию части водорода в сплаве. Если предположить, что 93% H-атомов находятся в гидридной фазе, то количество низшего по составу стабильного гидрида $TiH_{1,5}$ составит $\sim 1,2\%$ от общего количества образца, что близко к пределу возможностей обнаружения в сплаве гидридной фазы дифракционными методами.

Собственная ширина и энергия пика $\epsilon_2 = 140$ мэВ сплава $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ находится в хорошем согласии с данными /15/ по гидриду титана, где не было замечено температурной зависимости параметров оптического колебания. С другой стороны, в исследованиях захвата водорода на примесях внедрения O и N в ОЦК Nb /3/ также наблюдалась инвариантность положения высокочастотного пика по отношению к изменению температуры. Таким образом, возможны два объяснения образования высокочастотной полосы колебаний в спектре НРН $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$:
 1/ выпадение гидридной фазы, не обнаруженной дифракционными методами. При этом отсутствие увеличения количества гидрида с понижением температуры может быть связано с закалкой состояния, соответствующего $T=293$ К;
 2/ полоса колебаний $\epsilon_2 = 140$ мэВ отвечает колебаниям большей части водорода /93% от общего количества водорода/, локализованного в тетраэдрических междуузлиях гексагональной решетки титана.

Для выяснения причины образования высокочастотной полосы колебаний необходимо провести измерения спектров НРН сплава $Ti_{0,96}H_{0,04}$ с различным содержанием водорода, от 0,1 до 2 ат.‰.

3.2. В спектре НРН сплава $TiO_{0,12}H_{0,004}$ /рис.2/ полоса колебаний $\epsilon=140$ мэВ отсутствует, то есть водород как при $T=293$ К, так и при $T=80$ К занимает только октаэдрические позиции ГПУ решетки Ti. В недавно проведенных нами исследованиях методом НРН сплава $TiN_{0,2}H_{0,08}$ было показано, что водород в этой системе также занимает только октаэдрические междоузлия /энергия колебаний водорода $\epsilon=94$ мэВ/. Причиной стабилизации α -фазы и локализации водорода в о-р может быть упругое взаимодействие H-/O,N/, вызванное локальными искажениями вокруг атома внедрения /O,N/.

В теоретической работе¹⁶ показано, что именно упругое взаимодействие H-/O,N/ является ответственным за захват водорода на примесях O и N в Nb, V и Ta. Другим механизмом увеличения растворимости водорода в Ti-O может быть перестройка электронной структуры сплава.

Окончательное определение механизма взаимодействия внедренных атомов требует дополнительных исследований сплавов Ti-O-H. Однако ясно, что именно введение в титан кислорода или какой-либо другой примеси внедрения приводит, во-первых, к стабилизации α -твердого раствора водорода, по крайней мере при составах Int: H>2:1, где Int - примесь внедрения, а во-вторых, к локализации водорода в октаэдрических междоузлиях ГПУ решетки титана.

Смещение положения "водородного" пика в сплаве $TiO_{0,12}H_{0,004}$ при понижении температуры до 80 К того же масштаба, что и для сплава Ti с 4% кислорода. При этом собственная ширина уровня остается значительной / $\Delta E_c=40\pm3$ мэВ при $T=296$ К и $\Delta E_c=28,5\pm2,0$ мэВ при $T=80$ К/. Такую ширину линии трудно объяснить прямым взаимодействием H-H, поскольку концентрация водорода в сплаве всего 0,4 ат.‰.

3.3. Структура примесной зоны сплава $Ti_3OH_{0,2}$ /рис.3/ в целом подобна спектру НРН сплава $TiO_{0,12}H_{0,004}$. Положение "кислородной" полосы колебаний / $\epsilon=52,7$ мэВ/ в сплавах Ti-O оказывается весьма чувствительным к изменению расстояния титан - кислород. Анализ полученных ранее данных по частотам колебаний атомов кислорода в сплавах Zr-O, Ti-O/6,8/ и азота в сплаве $TiN_{0,2}$, $\epsilon=71$ мэВ, позволяет сделать вывод, что энергия колебаний атома внедрения связана со "степенью обжатия" его матричной решеткой. "Степень обжатия" можно выразить величиной $r_c=R_i-R_p$, где R_i - радиус атома внедрения, R_p - радиус межузельной позиции. Таким образом, возрастание частоты колебаний в случае, если $R_i>R_p$, связано с увеличением параметра r_c . В модели жестких сфер r_c соответствует величине статических смещений вокруг внедренного атома.

В отличие от сплавов $Ti_{0,96}H_{0,04}$ и $TiO_{0,12}H_{0,004}$, масштаб температурных изменений параметров "водородной" полосы ко-

лебаний $\epsilon=87$ мэВ в спектре НРН сплава $Ti_3OH_{0,2}$ существенно меньше. Так, положение пика смещается всего на 2,3 мэВ в область более высоких частот при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого гелия. Меньший эффект может быть связан со степенью заполнения кислородом октаэдрических междоузлий решетки Ti. Нейтронографические исследования, проведенные нами на системе Ti-O-D в широком диапазоне изменений концентраций внедренных атомов, показали, что дейтерий занимает те же слои октаэдрических пор, что и кислород, оставляя пустыми каждый второй слой о-р. Таким образом, при содержании в сплаве 25 ат.% кислорода 2/3 возможных для D(H) междоузлий заняты. Поэтому, в отличие от $Ti_{0,96}H_{0,04}$, здесь, вероятно, происходит перекрытие радиусов захвата и уже при комнатной температуре большая часть водорода находится во взаимодействии с атомами кислорода.

В спектрах НРН, снятых при 80 и 5 К /рис.3/, наблюдается асимметрия высокочастотного крыла "водородного" пика. Подгонка методом наименьших квадратов показывает наличие небольшой по амплитуде полосы колебаний в области передач энергии ~115 мэВ. На наш взгляд, эта полоса связана со второй гармоникой колебаний атомов кислорода. Аналогичная полоса наблюдалась в спектре безводородного образца $TiO_{0,12}$ ⁷.

Для спектров колебаний водорода в сплавах Ti-O-H характерным является большая собственная ширина примесных полос. При $T=5$ К такая ширина не может быть объяснена эффектами времени жизни. Возможны несколько механизмов, объясняющих большую наблюданную ширину "водородной" полосы колебаний при низких температурах: 1/ неупорядоченность по силовому взаимодействию Me-H, связанная со статическими искажениями вокруг примесей внедрения кислорода; 2/ взаимодействие O-H приводит к смещению водорода из центра о-р, что, в свою очередь, приводит к снятию вырождения собственных значений колебаний; 3/ уширение может быть связано с динамическим разупорядочением водорода за счет его туннелирования по нескольким междоузельным позициям вокруг атома внедрения.

Как указывалось выше, во всех спектрах НРН сплава $Ti_3OH_{0,2}$ наблюдается очень маленькая по интенсивности полоса колебаний в области передач энергии 140 мэВ /рис.4/. Если предположить, что в образце присутствует гидридная фаза $TiH_{1,5}$, то количество гидрида составит менее 0,1% от общего количества образца. Наличие этой полосы может быть также связано с тем, что при столь большом содержании O и H начинается заполнение водородом тетраэдрических междоузлий ГПУ решетки Ti. Действительно, в спектре НРН сплава $Ti_2OH_{0,14}$ мы наблюдали резкое возрастание амплитуды высокочастотной полосы колебаний при отсутствии рефлексов гидридной фазы на нейтронограмме.

В заключение можно сказать, что наличие в Ti кислорода в качестве примеси внедрения приводит к интересным и сложным концентрационным и температурным эффектам во взаимодействии O-H. Происходит стабилизация α -фазы вплоть до температуры жидкого гелия, перераспределение водорода по междоузельным позициям и захват его на примеси внедрения. Собственная ширина примесной зоны водорода остается аномально большой даже при температуре жидкого гелия.

Для выяснения особенностей взаимодействия водорода с примесями внедрения в подобного рода системах было бы полезно проведение комплексных исследований с использованием таких методик, как НРН, квазиупругое рассеяние нейtronов, внутреннее трение и канализование быстрых ионов.

Авторы приносят искреннюю благодарность С.И.Брагину за помощь в проведении экспериментов на установке КДСОГ-М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпрингер Т. В кн.: Водород в металлах /под ред. Алефельда Г. и Фелькля И./. "Мир", М., 1981, т.1, с.94.
2. Khoda-Barhsh R., Ross D.K. J.Phys.F:Met.Phys., 1982, v.12, N 1, p.15.
3. Magerl A. et al. Phys.Rev. B, 1983, v.27, N 2, p.927.
4. Meyer J.D., Stritzker B. Physics of Transition Metals, 1981, (Inst.Phys.Conf., Ser.55), p.591.
5. Hempelmann R., Richter D., Stritzker B. J.Phys.F: Met.Phys., 1982, v.12, N 1, p.79.
6. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. ФТТ, 1984, т.26, в.3, с.909.
7. Морозов С.И. и др. ФТТ, 1985, т.27, в.9, с.3197.
8. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. ФТТ, 1983, т.25, в.10, с.3194.
9. Mukawa S., Kajitani T., Hirabayashi M. J.Less-Comm. Met., 1984, v.103, N 1, p.19.
10. Балука Г. и др. ОИЯИ, Р13-84-242, дубна, 1984.
11. Франк И.М., Шабалин Е.П. В сб.: IV школа по нейтронной физике. ОИЯИ, Д3.4-82-704, дубна, 1982, с.272.
12. Graighead G.A., Lenning G.A., Jaffee R.I. Trans.AIME, 1952, v.194, h.1317.
13. Pinto H. et al. Sol.St.Comm., 1979, v.32, N 5, p.397.
14. Гидриды металлов /под ред. В.Мюллера, Д.Блэклемда и Дж.Либовица/. Атомиздат, М., 1973.
15. Землянов М.Г. и др. ОИЯИ, Р14-11625, Дубна, 1973.
16. Shirley A.I., Hall C.K., Prince N.J. Acta Met., 1983, v.31, N 7, p.985.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 января 1986 года.

Белушкин А.В. и др.

P14-86-41

Исследования колебательного спектра водорода в твердых растворах титан-кислород методом неупругого рассеяния нейтронов

Приведены результаты исследования динамики внедренных атомов водорода и кислорода в титане при различных температурах и концентрациях газовых примесей. Показано, что при содержании кислорода ≥ 12 ат.% водород локализуется главным образом в октаэдрических междоузлиях кристаллической решетки. В то же время при содержании кислорода около 4 ат.% водород распределен по тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиям. Анализируется возможность присутствия в образце гидридной фазы. Низкотемпературные измерения показали, что α -твердый раствор остается стабильным вплоть до температур жидкого гелия. При этом уже при температуре жидкого азота водород находится в состоянии захвата на атомах кислорода. Эффект захвата проявляется в смещении полосы колебаний, отвечающей рассеянию нейтронов на колебаниях атомов водорода. Обнаружено, что даже при температуре жидкого гелия ширина примесной зоны водорода остается очень большой (~25 мэВ). Обсуждаются возможные механизмы захвата водорода на примесях внедрения в титане.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al.

P14-86-41

Inelastic Neutron Scattering Investigation of Vibrational Spectra of Hydrogen in Solid Titanium-Oxygen Solution

The dynamics of the hydrogen and oxygen impurities in titanium was investigated for different temperatures and concentrations. It is shown that for oxygen concentration $\geq 12\%$ the hydrogen atoms occupy mainly the octahedral sites in the crystal lattice. At the same time, for oxygen concentration of about 4% the hydrogen is distributed among tetrahedral and octahedral sites. The possibility of existence of hydride phase in the sample is also analyzed. The low temperature measurements have shown that α -phase is stable upto helium temperatures. For the liquid nitrogen temperature the hydrogen is already trapped by the oxygen atoms. The trapping effect can be seen as the shift of the band which corresponds to the neutron scattering on the hydrogen atoms. It is found that even for the helium temperature the width of the corresponding vibrational band is very large (~ 25 meV). The possible mechanisms of hydrogen trapping by impurities in titanium are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986