

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В $(\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,66})\text{D}_{0,33}$

*Н. Ф. Мирон, В. И. Щербак, Л. Е. Фыхин, В. Н. Быков,
В. А. Левдик, С. П. Соловьев.*

Для гидридов металлов IV группы значения равновесного давления диссоциации, рассчитанные по модели статистически распределенного водорода, не согласуются с полученными экспериментально. Либовицц предположил [1], что такое несоответствие обусловлено наличием флуктуационных неоднородностей распределения водорода в этих гидридах. Насколько известно авторам, до настоящего времени, о прямом экспериментальном наблюдении флуктуаций водорода в гидридах ничего не сообщалось.

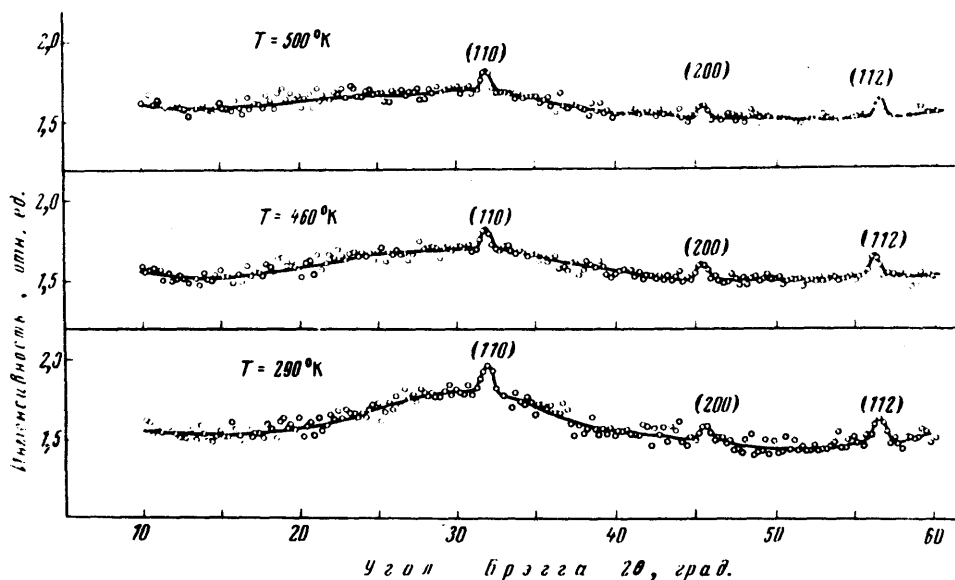
Наиболее прямым и эффективным методом определения концентрационных неоднородностей легких атомов является дифракция медленных нейтронов. Как было показано, например Кривоглазом [2], при рассеянии рентгеновских лучей и медленных нейтронов материалами с неоднородным распределением компонентов на дифракционной картине помимо когерентных пиков, обусловленных "средней" кристаллической решеткой, могут возникать заметные диффузные максимумы вследствие флуктуаций концентрации компонент в решетке.

В настоящей работе было проведено рентгено- и нейтронографическое исследование дейтерида состава $(\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,66})\text{D}_{0,33}$, которое позволило экспериментально выявить существование флуктуаций концентрации атомов дейтерия. Выбор компонентов исходного сплава определялся следующими упрощившими обнаружение данного явления обстоятельствами: во-первых при таком составе сплав (при условии статистического распределения атомов) должен иметь близкую к нулю амплитуду упругого когерентного ядерного рассеяния медленных нейтронов, во-вторых, титан выше температуры $\alpha - \beta$ -фазового перехода образует с ниобием непрерывный ряд твердых растворов, что позволяет соответствующей термообработкой обеспечить статистическое распределение компонентов.

Сплав $\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,66}$ готовился плавлением ниобия (чистота 99,9%) с йодидным титаном в электродуговой печи (атмосфера аргона) на водоохлаждаемом медном поду. Слитки сплава отжигались при 600°C в течение 100 час с последующей закалкой в воду. Проведенное рентгенографическое исследование показало, что сплав является однородным твердым раствором, имея ОЦК решетку с параметром $a = 3,30 \text{ \AA}$. Отсутствие на нейтронограмме дифракционных максимумов подтверждает статистическое распределение металлических атомов.

Дейтерирование стружки сплава проводилось на установке типа Сивертса подачей фиксированных объемов дейтерия до концентрации

$D/Me = 0,33$ с последующим охлаждением вместе с печью до комнатной температуры. Согласно рентгенографическим данным в дейтериде $(Nb_{0,33}Ti_{0,66})D_{0,33}$ сохранилось ОЦК расположение металлических атомов ($a = 3,31 \text{ \AA}$), что свидетельствует об образовании твердого раствора дейтерия в исходном сплаве.



Нейтронogramмы дейтерида $(Nb_{0,33}Ti_{0,66})D_{0,33}$ ($\lambda = 1,27 \text{ \AA}$), снятые при температурах 20°C (а), 180°C (б) и 220°C (в)

Нейтронogramмы цилиндрических брикетов дейтерида, полученные при трех температурах -20°C (а), 180°C (б) и 220°C (в) приведены на рисунке. На первой из них (а) помимо слабоинтенсивных отражений под углами θ , соответствующими ОЦК решетке с параметром $a = 3,31 \text{ \AA}$, присутствует интенсивный диффузный максимум в интервале 2θ от 20 до 40° . На второй (б) и третьей (в) — интенсивность диффузного пика значительно падает. При этом когерентные пики остаются неизменными и их относительные интенсивности хорошо совпадают с рассчитанными для модели, в которой принято статистическое размещение атомов дейтерия по тетраэдрическим пустотам. Повторный анализ состава образцов по дейтерию показал, что его концентрация сохраняется прежней.

Диффузное отражение не может быть интерпретировано, как результат рассеяния нейтронов на неоднородностях распределения металлических атомов, ибо на рентгенограммах отсутствуют и диффузные и сверхструктурные отражения. Следовательно оно есть результат рассеяния на флуктуациях распределения атомов дейтерия. Это подтверждается также уменьшением интенсивности диффузного пика с повышением температуры, что легко объясняется выравниванием концентрации атомов дейтерия. Такое выравнивание естественно из-за увеличения подвижности дейтерия, которая, согласно данным ЯМР, заметно растет даже при незначительных повышениях температуры [3].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: а) легкие атомы в $(\text{Nb}_{0,33} \text{Ti}_{0,66})\text{D}_{0,33}$ размещаются по тетраэдрическим пустотам металлической матрицы, б) распределение дейтерия отклоняется от равномерно-статистического, образуя коцен-трационные волны.

Поступила в редакцию
7 мая 1971 г.

Литература

- [1] G.G.Libowitz. The Advances in Chemistry, 39, 66, 1963.
 - [2] М.А.Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Изд. Наука, 1967, стр. 137-150.
 - [3] К.Маккей. Водородные соединения металлов. Изд. Мир, 1968. стр. 115.
-