

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ В МЕТАЛЛАХ

Л.И. Смирнов^{1}, Т.А. Щеголева²*

¹ – Европейский университет, Донецкий филиал, ул. Лебединского, 9,
Донецк 83049, Украина, E-mail: eufimb@dn.farlep.net

² – Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58,
Донецк 83000, Украина, E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

Annotation

Equilibrium of hydrogen in gaseous phase with metal-solvent at arbitrary hydrogen pressures is treated. In the context of the generalized lattice model (with regard to the proper volume of the dissolved hydrogen atoms) the pressure dependence of the hydrogen solubility in *fcc* metals is calculated. It is found that the non-monotonous pressure dependence of the hydrogen solubility is impossible. The quantitative results of the theory agree with experimental data satisfactorily.

1. Введение

Растворимость водорода в металлах при невысоких давлениях и соответственно малых концентрациях водорода с достаточной точностью описывается законом Сивертса [1,2]. При высоких давлениях отклонения от закона Сивертса могут быть существенными. Из экспериментальных кривых, приведенных в [3], видно, что при больших давлениях (около 1,4 ГПа) рост концентрации с давлением сильно замедляется. В работе [3] высказано предположение, что при еще более высоких давлениях концентрация водорода, возможно, уменьшается с ростом давления.

Из общих соображений ясно, что при повышении внешнего давления термодинамический потенциал Гиббса $G = F + pV$ и соответственно химический потенциал водородной подсистемы в металле должен повышаться, что должно приводить к уменьшению растворимости водорода. Если же внешнее давление создается только самим газообразным водородом над металлом, то борьба двух тенденций – возрастания концентрации, связанной с проникновением водорода из газовой фазы, и возможного уменьшения ее при повышении внешнего давления – действительно, могла бы привести к реализации немонотонной зависимости.

В настоящей работе приводятся результаты расчета зависимости растворимости водорода в металлах от его давления в газовой фазе с учетом собственного объема растворенных атомов водорода.

2. Термодинамический анализ

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из некоторого объема газообразного водорода над металлом-растворителем и металла вместе с растворенными атомами водорода. Дифференциал свободной энергии Гельмгольца водородной подсистемы при фиксированной температуре и объеме, когда полное число атомов водорода в системе постоян-

но, то есть $2dN_{\text{H}_2} = -dN_{\text{H}}$, где N_{H_2} – количество молекул водорода в газовой фазе над металлом, N_{H} – количество растворенных в металле атомов водорода, имеет вид

$$dF = \left(\mu_{\text{H}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \right) dN_{\text{H}} = \mu dN_{\text{H}}, \quad (2)$$

где μ_{H} и μ_{H_2} – химические потенциалы растворенного водорода и водорода в газовой фазе над металлом, соответственно. Величина $\mu = \mu_{\text{H}} - \mu_{\text{H}_2} / 2$ играет роль химического потенциала водородной подсистемы рассматриваемой системы; в состоянии термодинамического равновесия ($\partial F / \partial N_{\text{H}} = 0$) из (2) следует уравнение равновесия водорода в растворе и в газовой фазе $\mu = 0$, или $\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}_2} / 2$.

Скорость изменения растворимости с ростом давления при постоянной температуре, пользуясь теоремой о производной неявной функции, заданной в виде $\mu(c, p) = 0$, можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p} \right)_T = - \frac{(\partial \mu / \partial p)_{c,T}}{(\partial \mu / \partial c)_{p,T}}. \quad (3)$$

Используя общее термодинамическое соотношение $d\mu = -sdT + vdp$ (s – удельная энтропия, v – удельный объем газообразного водорода над металлом), а также очевидные формулы $(\partial \mu_{\text{H}_2} / \partial p)_T = v$, $(\partial \mu_{\text{H}} / \partial p)_p = \Omega_{\text{H}}$, где Ω_{H} – изменение объема металла при растворении одного атома водорода, получим из (3) дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p} \right)_T = \frac{v/2 - \Omega_{\text{H}}}{(\partial \mu_{\text{H}} / \partial c)_{p,T}}. \quad (4)$$

Это уравнение обладает достаточно большой степенью общности, поскольку получено только из термодинамических соотношений, и в нем не фигурируют какие-либо конкретные параметры вещества.

Очевидно, удельный объем v намного больше объема Ω_{H} , и потому числитель в правой части (4) всегда положителен. Далее, из условия устойчивости раствора относительно фазового расслоения следует [4], что и знаменатель в (4) в однофазной области тоже положителен. Таким образом, концентрация водорода в металле в однофазной области является монотонно возрастающей функцией давления газообразного водорода над металлом. Этим решается вопрос о возможности уменьшения растворимости с ростом давления газа над металлом – такое уменьшение не может реализоваться в однофазной области.

3. Результаты статистической теории

Примем обычные приближения теории сплавов внедрения [5]: 1) конфигурационное приближение в рамках модели парного взаимодействия атомов; 2) приближение среднего поля для взаимодействия атомов; 3) энергии взаимодействия атомов будем считать параметрами теории. Кроме того, сплав предполагается однофазным, и предполагается состояние полного термодинамического равновесия. Для определенности будем считать, что металл-растворитель имеет ГЦК решетку, в которой атомы водорода могут занимать только октаэдрические междоузлия. При численных оценках и сравнении с экспериментом будем ориентироваться на классическую модельную систему палладий–водород.

Удобным инструментом для учета собственного объема растворенных атомов является обобщенная решеточная модель [6]. В соответствии с этой моделью каждому атому системы приписывается постоянный собственный объем. При этом не занятые атомами участки пространства – «дырки», к которым можно отнести, например, вакансии на узлах и вакантные междоузлия, считаются равноправными компонентами системы, которые тоже имеют свой собственный объем. Принимается, что атомы и «дырки» плотно заполняют весь объем, занимаемый системой.

В настоящей работе, акцентируя внимание на водородной подсистеме, пренебрежем наличием вакансий в металле-растворителе. Тогда полный объем, занимаемый металлом-растворителем вместе с растворенными атомами водорода, можно в рамках обобщенной решеточной модели представить в виде

$$V = V' + \omega_{\text{H}}N_{\text{H}} + \omega_0N_0, \quad (5)$$

где ω_{H} и ω_0 – собственные объемы соответственно растворенного атома водорода и вакантного (не заполненного атомами водорода) октаэдрического междоузлия, N_{H} и N_0 – соответственно количества атомов водорода и вакантных междоузлий в металле, $V' = \text{const}$ – остальной объем. Введем концентрации c атомов водорода и вакантных междоузлий c_0 , отнесенные к полному количеству N октаэдрических междоузлий (в ГЦК решетке оно равно числу атомов металла) $c = N_{\text{H}} / N$, $c_0 = N_0 / N = 1 - c$, тогда

$$V = V' + N(\omega_{\text{H}}c + \omega_0c_0) = V' + N[\omega_0 + (\omega_{\text{H}} - \omega_0)c]. \quad (6)$$

Конфигурационная свободная энергия водородной подсистемы, отнесенная к одному междоузлию, в приближении среднего поля записывается в виде [2,5]

$$f_{\text{H}} = \frac{F_{\text{H}}}{N} = U_{\text{H}}c + \frac{U_{\text{HH}}}{2}c^2 + kT(c \ln c + c_0 \ln c_0), \quad (7)$$

где U_{H} – энергия связи (с учетом энергии диссоциации молекулы H_2) растворенного атома водорода с металлом, U_{HH} – энергетический параметр, характеризующий взаимодействие между атомами водорода в металле.

Химический потенциал водородной подсистемы, соответствующий термодинамическому потенциалу Гиббса (1) со свободной энергией (7), следует вычислять с учетом связи (6) между концентрациями c и c_0 , тогда аналогично [6] для химического потенциала водородной подсистемы в металле получим

$$\mu_H = U_H + U_{HH}c + kT[\ln c - \alpha \ln(1 - c)] + p\Omega_H + a_1(c - c_1), \quad (8)$$

где введены обозначения $\alpha = \omega_H / \omega_0$, $\Omega_H = \omega_H - \omega_0$, а последнее слагаемое учитывает электронный вклад в химический потенциал, который для водорода в палладии при больших концентрациях линейно возрастает с температурой [2] (в (8) a_1 и c_1 – эмпирические константы).

При больших давлениях следует учитывать отклонения от идеального поведения водорода в газовой фазе. С целью получения результатов в аналитической форме мы аппроксимируем здесь состояние газообразного водорода уравнением Ван-дер-Ваальса. Тогда химический потенциал газообразного водорода

$$\mu_{H_2} = kT \ln \frac{p + a/v^2}{p_0} + \frac{bkT}{v - b} - \frac{2a}{v}, \quad (9)$$

где p_0 – параметр, зависящий от температуры, a и b – параметры уравнения Ван-дер-Ваальса.

Из уравнения равновесия $\mu_H = \mu_{H_2} / 2$ с учетом (8) и (9) следует связь концентрации растворенного в металле водорода с его внешним давлением

$$\frac{c}{(1 - c)^\alpha} = \sqrt{\frac{p + a/v^2}{p_0}} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (10)$$

где H – теплота растворения водорода – определяется выражением

$$H = U_H - a_1c_1 + (U_{HH} + a_1)c - \left(\frac{b}{2} - \Omega_H\right)p + \frac{a}{v} \left(1 - \frac{b}{2v}\right). \quad (11)$$

4. Обсуждение результатов

Зависимость растворимости c от давления водорода p для системы палладий–водород, найденная из уравнения (10) с учетом (11), представлена на рисунке вместе с экспериментальными кривыми, приведенными в [3]. Заслуживает внимания то обстоятельство, что при высоких давлениях теоретические значения растворимости для более высоких температур оказались больше экспериментальных, а для температуры 25°C – наоборот, меньше экспериментальных. Само несовпадение теоретических и экспериментальных кривых, скорее всего, связано с применением уравнения Ван-дер-Ваальса. Но указанное обстоятельство может также указывать на то, что при понижении температуры атомы водорода занимают не только

октаэдрические междоузлия, но и часть тетраэдрических (по оценкам, приведенным в [3], при высоких давлениях может быть занято до 10% тетраэдрических междоузлий).

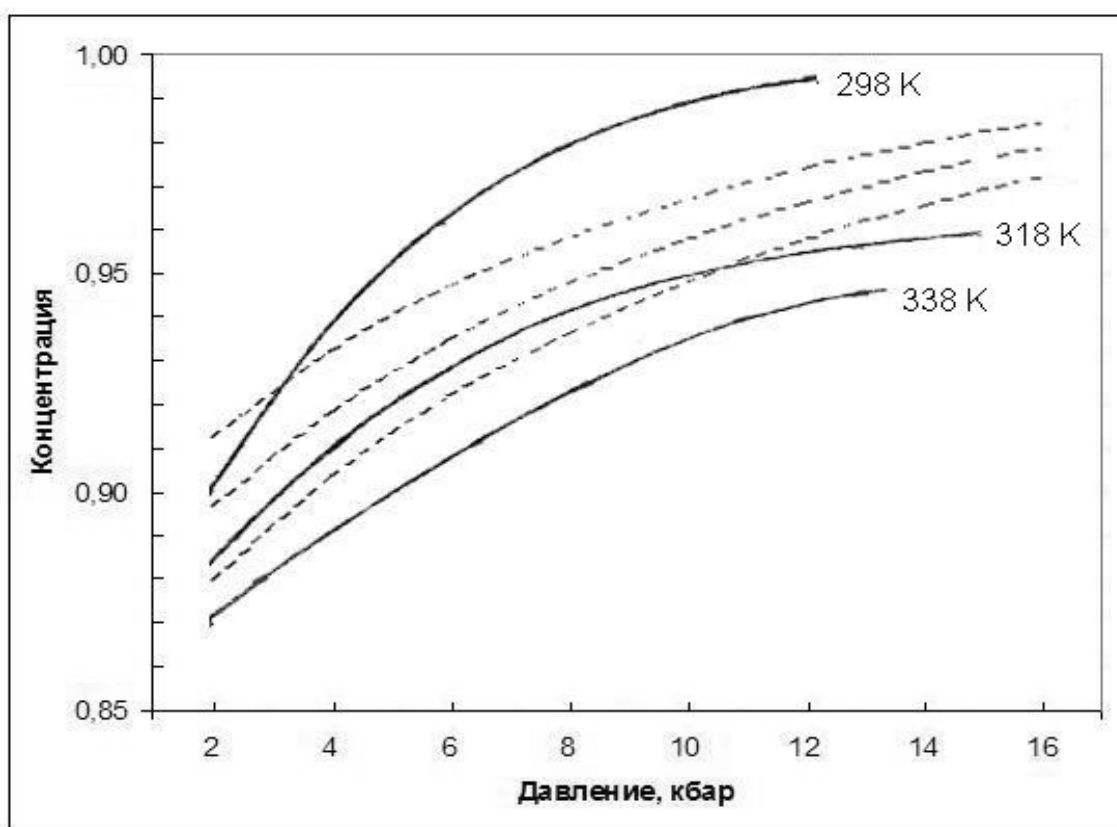


Рисунок. Зависимость растворимости водорода в палладии от давления водорода. Сплошные кривые — эксперимент [3], штриховые — теория.

Литература

1. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. — М.: Металлургия, 1974. — 272 с.
2. Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. — М.: Мир, 1981. — Т.1 — 475 с, Т.2 — 430 с.
3. Барановский В. Системы металл–водород при высоких давлениях водорода // Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. — М.: Мир, 1981. — Т. 2. — С. 190 — 240.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — Ч. 1. — 584 с.
5. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. — М.: Наука, 1979. — 368 с.
6. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Обобщенная решеточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах // Математические задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1985. — С. 173 — 181.