

PACS: 64.75.+g

Л.И. Смирнов, Т.А. Щеголева

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83015, Украина

Статья поступила в редакцию 13 июня 2006 года

Рассмотрено равновесие двухатомного газа с металлом-растворителем при произвольных давлениях газа. В конфигурационном приближении с учетом собственного объема растворенных атомов получена зависимость растворимости газа от его давления над металлом с ГЦК-решеткой. Показано, что немонотонная зависимость растворимости газа от его давления над металлом не может реализовываться, и что выполнение закона Сивертса в более широком диапазоне давлений, чем это следует из более простых теоретических моделей, связано с частичной компенсацией вкладов, обусловленных неидеальностью газа и изменением объема металла при растворении газа.

Растворимость водорода в металлах при невысоких давлениях и соответственно малых концентрациях водорода хорошо изучена [1]. Ее зависимость от давления водорода в газовой фазе p с достаточной точностью описывается законом Сивертса $c = Kp^{1/2}$, где c – предельная равновесная концентрация водорода в металле, которую и называют растворимостью; K – константа Сивертса, зависящая от температуры и свойств металла-растворителя.

При повышении давления отклонения поведения водорода в газовой фазе от идеального становятся значительными. Однако закон Сивертса, справедливый, казалось бы, только при достаточно низких давлениях и соответственно малых концентрациях водорода (это следует из простых теоретических соображений [1–3]), выполняется для многих металлов с достаточной точностью и при весьма высоких давлениях [1]. Как отмечено в работе [4] (см. также [5]), это может объясняться взаимной компенсацией вкладов, обусловленных неидеальностью газообразного водорода и изменением объема при растворении водорода. Так ли это, пока остается неясным.

В гидридообразующих металлах (энтальпия растворения которых отрицательна) при не слишком высоких температурах происходит распад твердого раствора с образованием гидридной фазы [2,3,6]. (Следует отметить, что при достаточно высоком давлении многие переходные металлы, для ко-

торых ранее это не предполагалось, образуют гидриды [7]). Равновесные характеристики гидридного превращения и соответствующие фазовые диаграммы рассчитаны для системы палладий–водород в работах [3,6,8,9].

При более высоких температурах фазовый распад не происходит, но отклонения от закона Сивертса при больших давлениях также могут быть существенными. Это ясно уже из того обстоятельства, что концентрация поглощенного металлом водорода ограничена, а значения давления в принципе могут быть любыми. Из экспериментальных кривых, приведенных в [5], видно, что при больших (около 1.4 GPa) давлениях рост концентрации с повышением давления сильно замедляется, но зависимость остается монотонной. В работе [5] высказано предположение, что компенсация указанных выше вкладов могла бы быть даже избыточной, и тогда концентрация уменьшалась бы с ростом давления.

Из общих соображений ясно, что при повышении внешнего давления термодинамический потенциал Гиббса

$$G = F + pV \quad (1)$$

и соответствующий химический потенциал водородной подсистемы в металле должны увеличиваться, что вызовет уменьшение растворимости водорода. Если же внешнее давление создается только самим газообразным водородом над металлом, то борьба двух указанных 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 работах [3,6,8,9], в которых основное внимание уделялось фазовому расслоению при сравнительно невысоких давлениях, эта возможность не рассматривалась, поскольку в них не учитывался собственный объем растворенных атомов. Соответственно не учитывалось изменение объема металла-растворителя при сорбции водорода, т.е. использовалась модель постоянного объема [10].

Целью настоящей работы является расчет зависимости растворимости водорода в металлах от его давления в газовой фазе с учетом собственного объема растворенных атомов водорода и выяснение вопроса о том, может ли реализоваться уменьшение растворимости с ростом давления водорода над металлом. Расчет ведется в конфигурационном приближении. Поскольку в этом приближении не учитываются специфические особенности водорода, результаты могут быть распространены и на другие двухатомные газы (но для краткости мы всюду используем «водородную» терминологию).

Примем обычные приближения теории сплавов внедрения [10]: конфигурационное приближение в рамках модели парного взаимодействия атомов и приближение среднего поля для взаимодействия атомов. Энергии взаимодействия атомов будем считать, следуя [10], параметрами теории. Кроме того, рассмотрение будем вести в однофазной области, предполагая состояние полного термодинамического равновесия. Для определенности будем счи-

тать, что металл-растворитель имеет ГЦК-решетку, в которой атомы водорода могут занимать только октаэдрические междоузлия.

Удобным инструментом для учета собственного объема растворенных атомов является обобщенная решеточная модель [11], которая является обобщением модели переменного объема [12,13]. Ранее обобщенная решеточная модель успешно применялась для описания и объяснения как равновесных, так и кинетических свойств многокомпонентных систем [11,14–16].

В соответствии с обобщенной решеточной 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

$$V = V' + \omega_H N_H + \omega_0 N_0, \quad (2)$$

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):

$$c = \frac{N_H}{N}, \quad c_0 = \frac{N_0}{N} = 1 - c, \quad (3)$$

тогда

$$V = V' + N(\omega_H c + \omega_0 c_0) = V' + N[\omega_0 + (\omega_H - \omega_0)c]. \quad (4)$$

Конфигурационная свободная энергия водородной подсистемы, отнесенная к одному междоузлию, в приближении среднего поля записывается в виде [3,6,8,10]:

$$f = \frac{F}{N} = U_H c + \frac{U_{HH}}{2} c^2 + kT(c \ln c + c_0 \ln c_0), \quad (5)$$

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 (этот параметр равен фурье-компоненте потенциала взаимодействия Н–Н при ну-

левом значении волнового вектора [17]), в приближении ближайших соседей $U_{\text{HH}} = zu_{\text{HH}}$, где для ГЦК-решетки $z = 12$, а u_{HH} – энергия взаимодействия двух атомов водорода, находящихся в соседних междоузлиях.

Химический потенциал водородной подсистемы, соответствующий термодинамическому потенциалу Гиббса (1) со свободной энергией (5)

$$\mu_{\text{H}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{\text{H}}} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_T + \frac{p}{N} \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad (6)$$

следует вычислять с учетом связи (4) между концентрациями c и c_0 , тогда

$$\mu_{\text{H}} = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{T,c_0} + \left(\frac{\partial f}{\partial c_0} \right)_{T,c} \left(\frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_{T,p} + p(\omega_{\text{H}} - \omega_0). \quad (7)$$

Из первой формулы (4) следует, что при фиксированном объеме аналогично [11,16]:

$$\left(\frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_{T,p} = -\frac{\omega_{\text{H}}}{\omega_0}, \quad (8)$$

и для химического потенциала водородной подсистемы в металле после дифференцирования (5) получим

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^0 + U_{\text{HH}}c + kT[\ln c - \alpha \ln(1-c)] + p\Omega_{\text{H}}, \quad (9)$$

где введены обозначения

$$\alpha = \frac{\omega_{\text{H}}}{\omega_0}, \quad \Omega_{\text{H}} = \omega_{\text{H}} - \omega_0, \quad \mu_{\text{H}}^0 = U_{\text{H}} - kT(\alpha - 1). \quad (10)$$

Величина Ω_{H} равна изменению объема металла при растворении одного атома водорода. При $\Omega_{\text{H}} = 0$, $\alpha = 1$, т.е. без учета изменения объема при растворении водорода, формула (10) переходит в известное выражение [3,6,8,9], которое получается в модели постоянного объема.

Приступая к нахождению зависимости концентрации водорода от давления, запишем условие равновесия системы металл–водород [1–3]:

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}}, \quad (11)$$

где μ_{H_2} – химический потенциал водорода в газовой фазе. При больших давлениях следует учитывать отклонения от идеального поведения газообразного водорода. В [5] это делается формально заменой давления на летучесть водорода, которая протабулирована в интервале температур от -175 до 150°C и давлений до 0.3 МПа [18]. Для описания состояния газа при более высоких давлениях и температурах можно использовать вириальное разложение, причем поскольку правая часть (11) записана в приближении парного

взаимодействия, то и в этом разложении для сохранения той же точности достаточно ограничиться вторым вириальным коэффициентом. В [19] показано, что в сочетании с учетом собственного объема молекул газа это приводит к уравнению Ван-дер-Ваальса, которое в действительности качественно правильно описывает состояние неидеального газа в более широком интервале температур и давлений, чем это следует из процедуры его вывода. Здесь, с целью получить результаты в аналитической форме, аппроксимируем состояние газообразного водорода уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT, \quad (12)$$

где $v = V / N_{\text{H}_2}$ – удельный объем водорода (V – объем газообразного водорода, N_{H_2} – количество молекул водорода). Константы a и b в (12) нормированы на одну молекулу, значения этих констант ниже будут рассматриваться как эмпирические, т.е. как наилучшим образом соответствующие опыту.

Свободная энергия газа Ван-дер-Ваальса записывается в виде [19]:

$$F = F_0 + N_{\text{H}_2} kT \ln \frac{N_{\text{H}_2}}{V - N_{\text{H}_2}} - N_{\text{H}_2} kT - \frac{N_{\text{H}_2}^2 a}{V}, \quad (13)$$

где F_0 – часть свободной энергии, включающая внутренние степени свободы молекулы (она зависит только от температуры и характеристик молекулы). Тогда химический потенциал газообразного водорода

$$\mu_{\text{H}_2} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{H}_2}} \right)_{T,V} \quad (14)$$

с учетом (12) оказывается равным

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 + kT \ln \left(p + \frac{a}{v^2} \right) + \frac{bkT}{v-b} - \frac{2a}{v} \quad (15)$$

или

$$\mu_{\text{H}_2} = kT \ln \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0} + \frac{bkT}{v-b} - \frac{2a}{v}, \quad (16)$$

где мы обозначили

$$p_0 = \exp \left(- \frac{\mu_{\text{H}_2}^0}{kT} \right). \quad (17)$$

Считая колебательные степени свободы замороженными, а вращение молекул – квазиклассическим, p_0 можно записать в виде [6,19]:

$$p_0 = \left(\frac{m_H}{\pi} \right)^{3/2} \frac{J}{\hbar^5} (kT)^{7/2}, \quad (18)$$

где m_H – масса атома водорода, J – момент инерции молекулы водорода, $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка.

Из (11), (9) и (16) следует связь концентрации растворенного в металле водорода с его внешним давлением

$$\mu_H^0 + U_{HH}c + kT \ln \frac{c}{(1-c)^\alpha} + p\Omega_H = \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0} \right) + \frac{bkT}{2(v-b)} - \frac{a}{v}. \quad (19)$$

Эту связь можно с учетом уравнения состояния (12) представить в виде

$$\frac{c}{(1-c)^\alpha} = \sqrt{\frac{p + a/v^2}{p_0}} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (20)$$

где теплота растворения

$$H = \mu_H^0 + U_{HH}c - \left(\frac{b}{2} - \Omega_H \right) p + \frac{a}{v} \left(1 - \frac{b}{2v} \right) \quad (21)$$

зависит от c , p и v .

Равновесная концентрация (растворимость) c может быть найдена как решение трансцендентного уравнения (20). Следует иметь в виду, что удельный объем v согласно (12) является функцией p и T , а потому и растворимость, и теплота растворения в конечном счете также зависят от температуры и давления.

При низких давлениях и соответственно малых концентрациях (20) переходит в известное [1–3] соотношение $c = K \sqrt{p} \exp(-H_0/kT)$, где $H_0 = \mu_H^0$ – величина постоянная; K – константа Сивертса. Видно, что в этом частном случае закон Сивертса выполняется.

Более подробный анализ можно выполнить, если представить связь (19), (20) в дифференциальной форме. Вычисляя дифференциалы от обеих частей (19) при постоянной температуре с учетом соотношения

$$dv = \frac{(v-b)^2}{kT - 2a(v-b)^2/v^3} dp, \quad (22)$$

вытекающего из уравнения состояния (12), получим

$$\frac{dc}{dp} = \frac{v - 2\Omega_H}{2 \left\{ U_{HH} + \frac{kT [1 + (\alpha - 1)c]}{c(1-c)} \right\}}. \quad (23)$$

Это уравнение является более общим, чем (20), поскольку в нем не фигурируют константы газа Ван-дер-Ваальса. Следовательно, уравнение (23) применимо к любому газу, состояние которого может описываться и другим уравнением, отличным от уравнения Ван-дер-Ваальса.

Прежде всего следует отметить, что, поскольку для двухатомных газов при растворении в металле всегда $\nu > 2\Omega_{\text{H}}$, в однофазной области, когда знаменатель в (23) положителен, растворимость всегда будет монотонно расти с увеличением давления. Этим решается вопрос о возможности уменьшения растворимости с ростом давления газа над металлом – такое уменьшение не может реализоваться.

При низких давлениях и малых концентрациях в знаменателе (23) можно пренебречь энергетическим параметром U_{HH} по сравнению со вторым слагаемым, а в числителе – собственным объемом растворенного атома водорода по сравнению с удельным объемом. Водород в этих условиях можно считать идеальным газом, соответственно $\nu = kT/p$. Тогда при $c \ll 1$ имеем $dc/dp = c/2p$, иными словами, снова приходим к закону Сивертса.

При высоких давлениях следует ожидать, что все междоузлия будут заполняться, т.е. концентрация водорода будет стремиться к единице. Тогда в (23) снова можно пренебречь параметром U_{HH} , и, полагая в квадратных скобках $c \rightarrow 1$, получим

$$\frac{dc}{dp} \approx \frac{\nu - 2\Omega_{\text{H}}}{2\alpha kT} (1 - c). \quad (24)$$

При $c \rightarrow 1$ будет $dc/dp \rightarrow 0$. Заметим, что здесь не только выражение в скобках, но и удельный объем уменьшаются с ростом давления.

При не очень высоких давлениях, когда газ еще можно считать идеальным, общая формула (23) переходит в выражение

$$\frac{dc}{dp} = \frac{kT/p - 2\Omega_{\text{H}}}{2 \left\{ U_{\text{HH}} + \frac{kT[1 + (\alpha - 1)c]}{c(1 - c)} \right\}}. \quad (25)$$

Если между растворенными атомами преобладает упругое (деформационное) взаимодействие [2], которое всегда является притягивающим, $U_{\text{HH}} < 0$, то при понижении температуры знаменатель в (25) обращается в нуль и далее становится отрицательным, что соответствует фазовому расслоению системы [17]. Формула (25) (см. также [16]) обобщает упомянутые выше результаты [3,6,8,9] для системы Pd–H.

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения об экспериментальной зависимости $c(p)$ для двухатомных газов (кроме водорода) в широком интервале давлений. Численные оценки с сопоставлением теории с экспериментом для водорода требуют привлечения сведений о специфических особенностях водорода и будут опубликованы отдельно.

1. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Водород в металлах и сплавах, Металлургия, Москва (1974).
2. Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
3. Э. Вике, Х. Бродовский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
4. И.Р. Кричевский, ЖФХ **9**, 867 (1937).
5. В. Барановский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), с. 190.
6. J.R. Lacher, Proc. Roy. Soc. **A161**, 525 (1937).
7. Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаи, Неорганические материалы **14**, 1570 (1978).
8. Л.И. Смирнов, Э.В. Рузин, В.А. Гольцов, УФЖ **30**, 1392 (1985).
9. L.I. Smirnov, D.A. Pronchenko, Int. J. Hydrogen Energy **27**, 825 (2002).
10. А.А. Смирнов, Теория сплавов внедрения, Наука, Москва (1979).
11. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, в сб.: Математические задачи химической термодинамики, (1985), с. 173.
12. А.А. Смирнов, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
13. А.А. Смирнов, Обобщенная теория упорядочения сплавов, Наукова думка, Киев (1986).
14. А.Ю. Захаров, Е.И. Пипка, ФТТ **23**, 3159 (1981).
15. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, ФММ **59**, 261 (1985).
16. Л.И. Смирнов, Д.А. Пронченко, в сб.: Благородные и редкие металлы: Труды IV международной конференции «Благородные и редкие металлы. БРМ-2003», ДонНТУ (2003), с. 543.
17. А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).
18. A. Michels, W. de Graaf, T. Wassenaar, J.M. Levelt, P. Louverse, Physica **25**, 25 (1959).
19. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1976).

L.I. Smirnov, T.A. Shchegoleva

THE SOLUBILITY OF HYDROGEN AND OTHER TWO-ATOMIC GASES IN THE METALS AT HIGH PRESSURES

In this paper, a theory of the equilibrium of two-atomic gas with metal-solvent at arbitrary gas pressures is considered. The dependence of gas solubility on gas pressure over the fcc metal is obtained within configuration approximation with allowance for volume occupied by dissolved gas atoms. It is shown that nonmonotonic dependence of gas solubility on its pressure over the metal cannot be realized. Also, execution of Sieverts' law in the area wider than the more simple theoretical models suggest, is associated with partial compensation of the contribution that is due to non-ideality of gas and to the contribution that is due to change of metal volume on gas dissolving.