

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В МОДЕЛИ НЕИДЕАЛЬНОГО (ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО) РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Маринин В.С.*, Шмалько Ю.Ф., Умеренкова К.Р.

Институт проблем машиностроения им. А.Н.Подгорного НАН Украины,

ул. Пожарского 2/10, Харьков, 61046 Украина

*Факс: 38 (0572) 944 635 E-mail: vsmarinin@yahoo.com

Введение

Работа посвящена описанию наблюдаемых особенностей фазовых равновесий в гидридах интерметаллидов в рамках модели неидеального решеточного газа. В качестве объекта исследования выбрано соединение LaNi_5 . Особый интерес представляет положение критической точки α - β -перехода, для параметров которой экспериментальные сведения отсутствуют.

Результаты и обсуждение

Применение интерметаллических соединений (ИМС) в качестве рабочих тел термосорбционных компрессоров, тепловых насосов, систем хранения, очистки и обогащения водорода обусловлено прежде всего тем, что гидриды ИМС с большой сорбционной емкостью образуются при сравнительно мягких термодинамических условиях.

Новый подход [1] к данной проблеме состоит в определении свойств как водородной подсистемы гидрида, так и равновесной с ним молекулярной фазы H_2 в рамках единого метода – модифицированной схемы теории возмущений (МТВ) [2]. Термодинамическое описание водородной подсистемы проведено на базе модели неидеального (взаимодействующего) решеточного газа атомов водорода. При этом учтены как прямое взаимодействие между атомами водорода, так и косвенные “деформационные” вклады в потенциальную энергию вследствие расширения решетки при растворении водорода.

Отметим, что исходная кристаллическая структура ИМС в подавляющем большинстве случаев не отличается от структуры металлической матрицы в гидридных фазах систем ИМС–водород в области неупорядоченных α - и β -фаз. В этом случае химический потенциал $\mu_{\text{H}} = G_{\text{H}}/N_{\text{H}}$ H-компонента гидрида ИМС (т.е. удельная, на атом H, энергия Гиббса G_{H}) имеет вид:

$$\beta\mu_{\text{H}}^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+\alpha c_s\theta)} + \frac{W_2\theta^2}{T^2(1+\alpha c_s\theta)^2}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/kT$; $\mu_{\text{H}}^+ = \mu_{\text{H}} - \mu_{\text{H}}^{\text{st}}$; $\mu_{\text{H}}^{\text{st}}(T)$ – химический потенциал в стандартном состоянии [1]; $\theta = C/C_s$ – относительная концентрация водорода (степень заполнения междоузлий, доступных для внедрения H-атомов); $C = n_{\text{ИМС}} \cdot c$ – концентрация водорода в виде отношения H/ИМС, т.е. на формульную единицу ИМС; $n_{\text{ИМС}}$ – число атомов в формульной единице; c – концентрация H в единицах H/Me, т.е. на один атом матрицы; $\alpha = c^{-1}(\Delta V(c)/V)$ – коэффициент дилатации решетки ИМС при растворении водорода. Величины C_s (сорбционная емкость ИМС) и c_s (максимальная концентрация занятых междоузлий) связаны соотношением $c_s = C_s/n_{\text{ИМС}}$.

Постоянные W_1 и W_2 , обеспечивающие связь между макроскопическими свойствами растворов внедрения ИМС–водород и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и металлической матрицы ИМС, равны:

$$W_1 = 2I_1 n_{\text{M}} (\sigma_1^3 / v_0) E_1 c_s, \quad W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2, \quad (2)$$

где $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ – параметры МТВ для H-газа [1]; n_{M} – число атомов матрицы в элементарной ячейке; v_0 – объем ячейки при $C=0$; E_1 [K] и σ_1 [м] – параметры потенциала (H–H)-взаимодействия $u_{\text{H}}(r) = kE_1\phi(r/\sigma_1)$.

Рассмотрим фазовые равновесия в гидридах ИМС LaNi_5 с гексагональной структурой типа CaCu_5 . Для системы LaNi_5 при параметрах $a_0 = 5,015 \cdot 10^{-10}$ м, $c_0 = 3,987 \cdot 10^{-10}$ м элементарной ячейки, содержащей $n_{\text{M}} = n_{\text{ИМС}} = 6$ атомов, ее объем $v_0 = 86,84 \cdot 10^{-30}$ м³. В важной с практической точки зрения области α - β -переходов между неупорядоченными α - и β -фазами при интересующих нас мягких термодинамических условиях (давления до

величин $\sim 10^3$ атм), когда заполняются в основном Т-междоузлия, величина $C_s = 6,7$ ($c_s = 1,12$). Для коэффициента дилатации имеем $\alpha \cong 2,9 \cdot 10^{-30} [\text{м}^3] \cdot n_M / v_0 = 0,20$.

Комбинация $E_1 \sigma_1^3$ в (2) ответственна за силовую постоянную (Н-Н)-взаимодействия в решетке ИМС. По оценкам для LaNi_5 , она составляет 40-50% от постоянной взаимодействия свободных Н-атомов в синглетных состояниях (модель для гидрида Pd [1]); мы примем $E_1 \sigma_1^3 = 0,45(E_1 \sigma_1^3)_{\text{Pd}}$, что дает $W_1 = -2,52 \cdot 10^3 \text{ К}$, $W_2 = 1,93 \cdot 10^5 \text{ К}^2$.

Определены кривая распада гомогенной фазы системы LaNi_5 -водород на α -, β -фазы и параметры критической точки α - β -перехода: температура $T_c = -0,2163 W_1 / (1 + \alpha c_s) = 445 \text{ К}$, концентрация $C_c = \theta_c \cdot C_s = 2,75 \text{ Н/ЛаНі}_5$ (где $\theta_c = 0,46 / (1 + 0,54 \alpha c_s) = 0,41$), давление Н_2 $p_{\text{Н}_2}^{(c)} = 104 \text{ атм}$. Эти значения (экспериментальные данные о них отсутствуют) значительно лучше соответствуют виду фазовой диаграммы в этой области состояний, чем значения $T_c = 450 \text{ К}$, $C_c = 3,3 \text{ Н/ЛаНі}_5$ и $p_{\text{Н}_2}^{(c)} \sim 200 \text{ атм}$, полученные в работе [3] в рамках грубой модели – приближения Брэгга-Вильямса для жесткой решетки ($C_c = 0,5 C_s$).

Полученные на базе выражений МТВ [1] изотермы растворимости водорода в LaNi_5 ниже и выше T_c приведены на рис.1 в сравнении с экспериментальными данными о десорбции (А.Бирис et al., 1976 - значки). Температура при расчетных изотермах указана в °С.

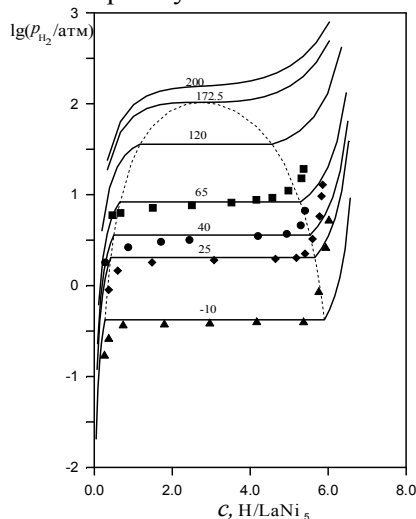


Рис. 1

Давление разложения β -фазы, т.е. давление на "плато" фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$, может быть представлено уравнением Вант-Гоффа

$$\ln p_{\text{Н}_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}, \quad (3)$$

где для энтальпии и энтропии ($\beta \rightarrow \alpha$)-перехода в интервале температур 263 К ... T_c (445 К) получены значения $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = 29,43 \text{ кДж/моль Н}_2$ и $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = 104,6 \text{ Дж/(К·моль Н}_2)$. Расчетные данные о давлении разложения β -фазы LaNi_5 сравниваются на рис.2 с данными экспериментов (значки), которые проводились в ограниченных диапазонах температур.

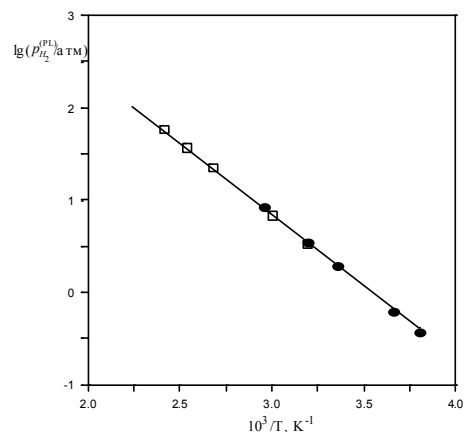


Рис. 2

Выводы

Применение модели неидеального решеточного газа Н-атомов для описания фазовых равновесий в гидридах ИМС позволяет воспроизвести основные особенности фазовых диаграмм систем ИМС-водород в области неупорядоченных α - и β -фаз. Для гидрида LaNi_5 полученные изотермы растворимости водорода в широком диапазоне давлений согласуются с экспериментальными данными. Предсказано положение критической точки α - β -перехода в гидриде LaNi_5 .

Литература

1. Marinin VS, Umerenkova KR, Shmal'ko YuF. Simulation of the α - β (α') phase equilibrium of metal hydrides within the perturbation theory. Functional materials 2003; 10(4): 607–614.
2. Маринин ВС. Теплофизика альтернативных энергоносителей. Харьков : Форт, 1999, Гл.2-4.
3. Волков АФ, Смирнов ЛИ, Гольцов ВА. Анализ изотерм равновесия водорода в соединении LaNi_5 . Укр. физ. журн. 1988; 33(9): 1412-1414.