

Лекция 4 (6F)

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ М-Н СИСТЕМ

В металл – водородных (М-Н) системах, реализованы все виды химических связей: ионная, ковалентная и металлическая. Но мы рассмотрим исключительно системы с металлическими гидридами, которые по причине металлической связи обычно существуют в расширенном диапазоне нестехиометрических композиций. Эти гидриды могут называться сплавами (фазами) внедрения, где междоузлия металлических решеток заняты водородом (Н), беспорядочно при высоких температурах и в некоторых регулярных позициях при более низких температурах. Часто, металлические решетки непосредственно подвергаются структурным изменениям, чтобы разместить большее число Н атомов при внедрении. Таким образом, ряд стадий может существовать в М-Н бинарных системах.

4.1 Введение к фазовым диаграммам

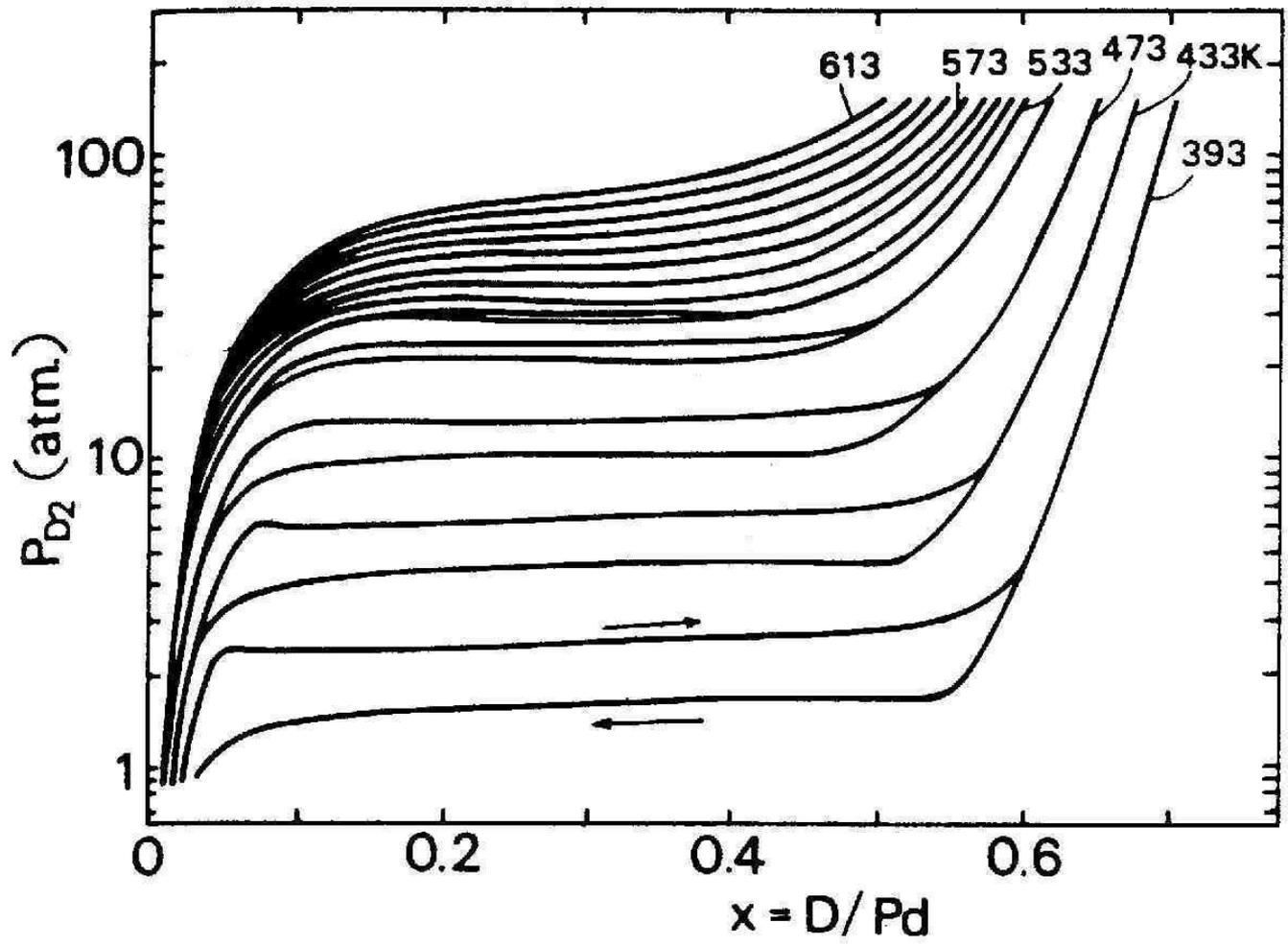
Некоторые примеры фазовых диаграмм показаны на рис.. 4.1 - 4. На этих диаграммах, композиция написаны как отношение числа атомов Н к числу М. атомов, $x = [H] / [M]$. Так обычно принято для сплавов внедрения; следовательно, мы называем их $x-T$ диаграммами.

Характерные особенности этих диаграмм включают:

- 1) синоподальный распад в Pd - H, D и Nb-H, D системах;
- 2) существование многих упорядоченных структур при более низких температурах;
- 3) зависимость изотопического эффекта наиболее заметна в системах V-H, D, T; и
- 4) понижение точки плавления наблюдается в системе V-H.

Перед началом обсуждения этих особенностей есть смысл сделать следующий комментарий по значению и использованию диаграмм $x-T$. В отличие от случая двойных сплавов, сформированных между твердыми элементами при обычных обстоятельствах, мы не можем изменять температуру образца (гидрида) без того, чтобы не вызвать сопутствующие изменения в композиции. Таким образом, обмен водородом между образцом и окружающей атмосферой имеет большое значение в М - Н системах. Равновесная концентрация водорода в образце, фактически, уникальная функция температуры и давления окружающего H_2 газа.

Поэтому, при построении фазовой диаграммы системы Pd–D (рис. 4.1), например, мы должны делать ряд изотермических измерений равновесного состава образца как функция давления окружающего D₂ газа и наносить результат в форме рис. 4.5, который называется *p-x-T* диаграммой. Граница фаз может быть определена по точки перегиба различных изотерм. Рассмотрим для примера изотерму при 200 °С. Концентрация атомов D в образце увеличивается постепенно с увеличением давления D₂ газа, кроме области средних концентраций между 0.1 и 0.5, где поглощение продолжается без значимого увеличения давления газа.



Изотермы давление – состав в системе Pd-D

Появление плато на изотерме подразумевает, что два гидрида (дейтерида) сосуществует в этой области. Правило фаз Гиббса показывает, что в двухкомпонентных системах, существующих в трех различных фазах одновременно (две гидридных фазы и D_2 газ) только один параметр, температура, может изменяться, тогда как остальные параметры, включая композицию гидрида ($PdD_{0.5}$) и давление газа, сохраняются неизменными. Когда наблюдается гистерезис при повторном нагревании и циклах охлаждения, как показано на рис. 4.5, ветви десорбции обычно берутся как наиболее близкие к равновесному состоянию.

В большинстве других переходных металлах поверхностные состояния, блокирующие проникновение водорода легко формируются при экспозиции и ограничивают поступление водорода к внутренним частям образцов. Только после нагревания образца при некоторых определенных температурах в вакууме или H_2 газе поверхность образца становится проницаемой для водорода. Это означает, что в этих гидридах исходный состав образца может поддерживаться в ходе колебания температуры, которое делает диаграммы $x-T$ более полезными. Если, наоборот, мы пожелаем измерять $p-x-T$ отношения в этих гидридах, необходимо удостовериться, что твердогазовое равновесие достигнуто..

Обычная практика для формирования порошковых образцов должна повторять циклы нагревание - охлаждение при $400\div 500$ °С достаточное количество раз. В случае использования объемных образцов более удобно покрыть поверхность водородопроницаемой пленкой Pd. Три различных метода использовали для этой цели: ионное покрытие чистой ювенильной поверхности, электроосаждение и последующей отжиг и наварки тонкой Pd фольги. Так как объемная диффузия водорода идет довольно быстро, кинетика твердо - газового насыщения обычно определяется проникновением через поверхностные барьеры. В этом случае равновесное распределение внутри образца может быть достигнуто более легко.

Введение к фазовым диаграммам

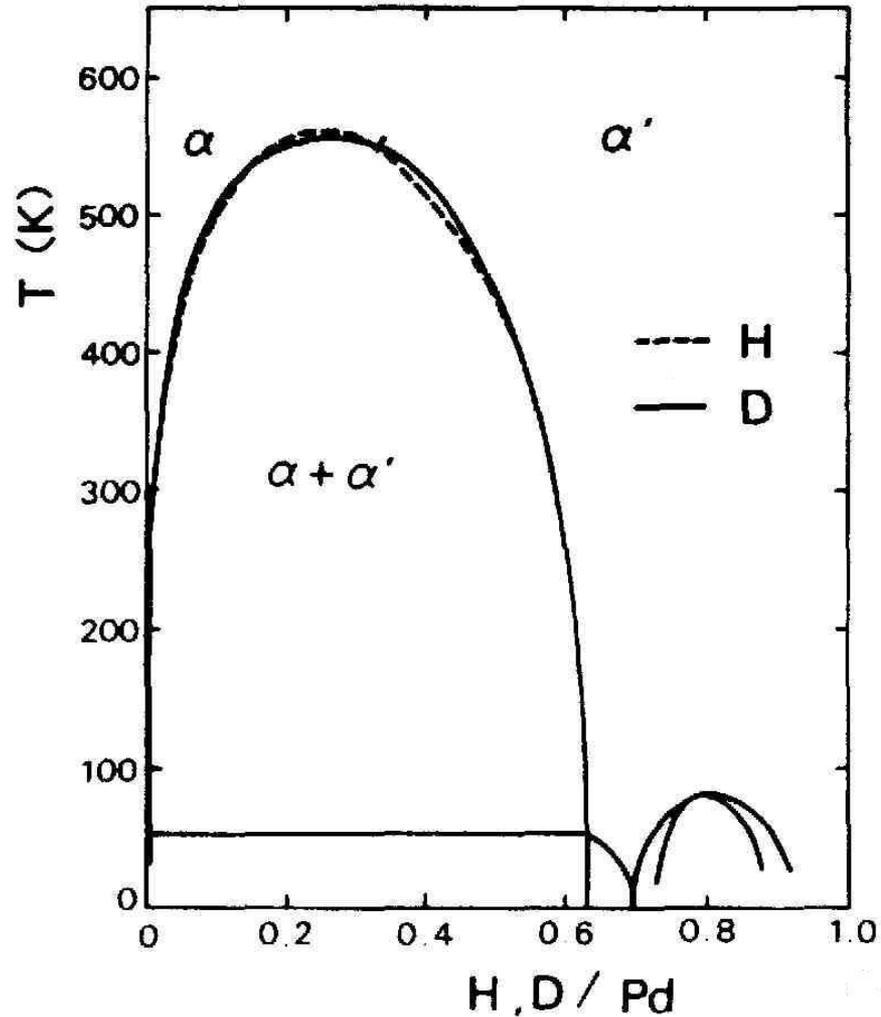


Рис.4.1. Фазовая диаграммы Pd-H и Pd-D. Отсутствует информация об упорядоченных фазах с высокой концентрацией и при низких температурах

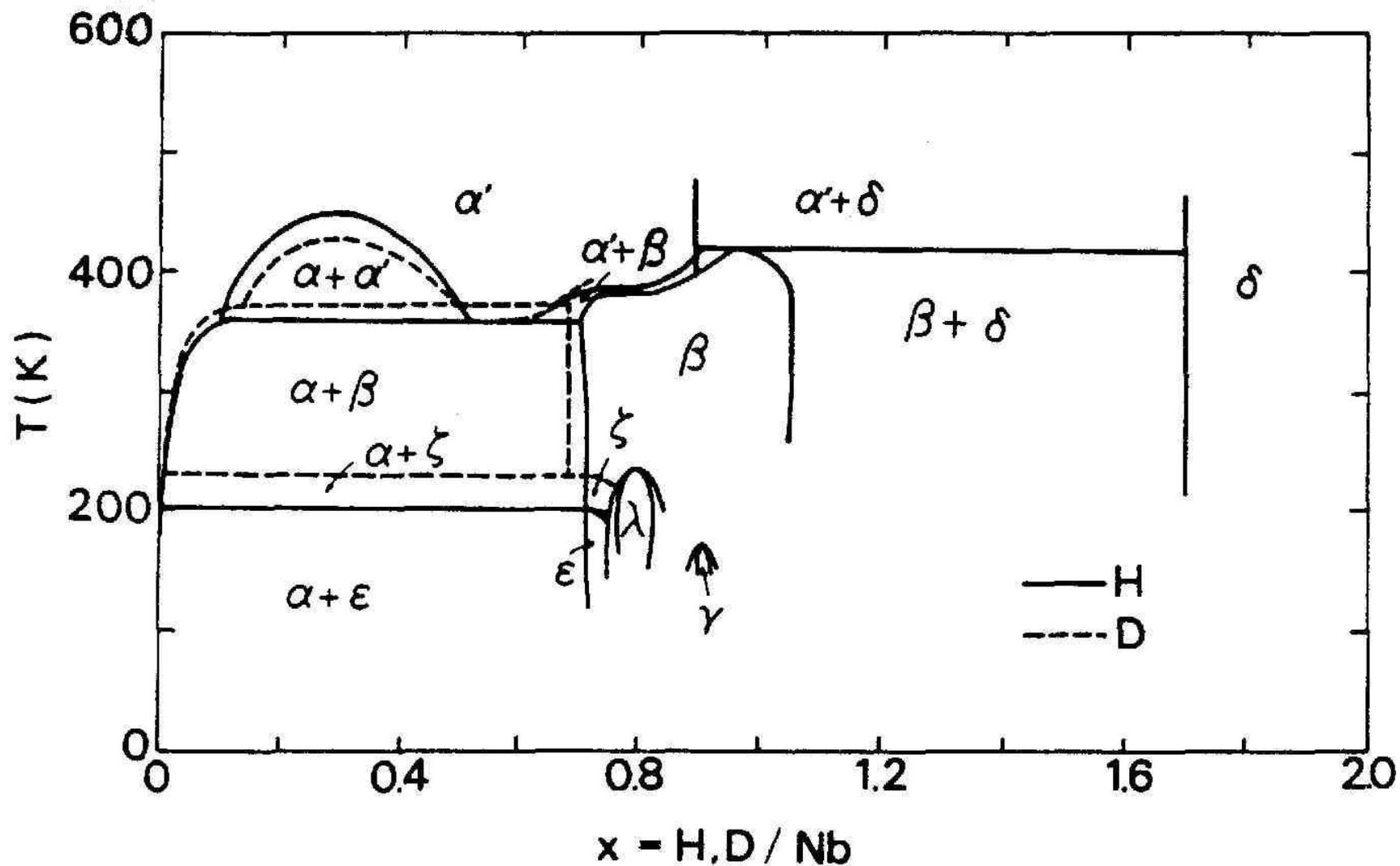


Рис.4.2. Фазовые диаграммы Nb-H и Nb-D

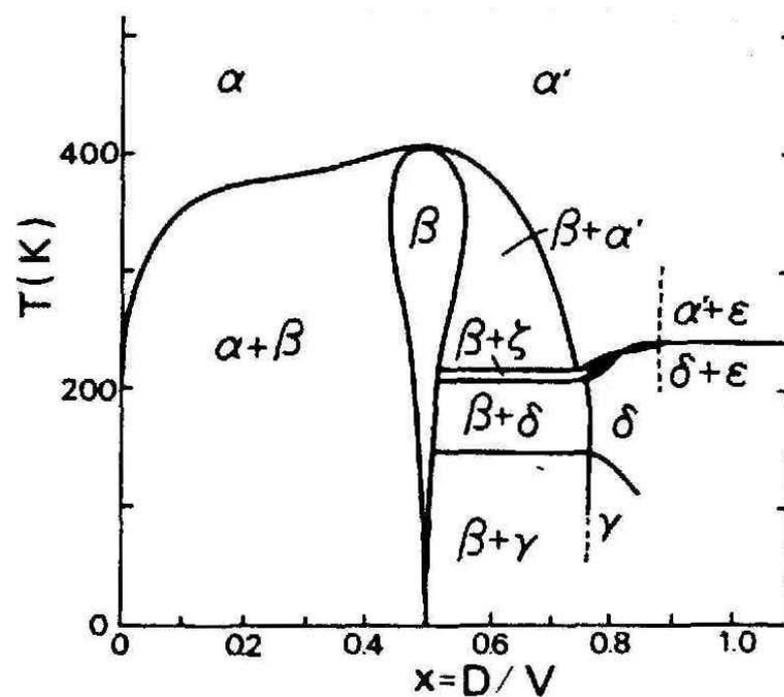
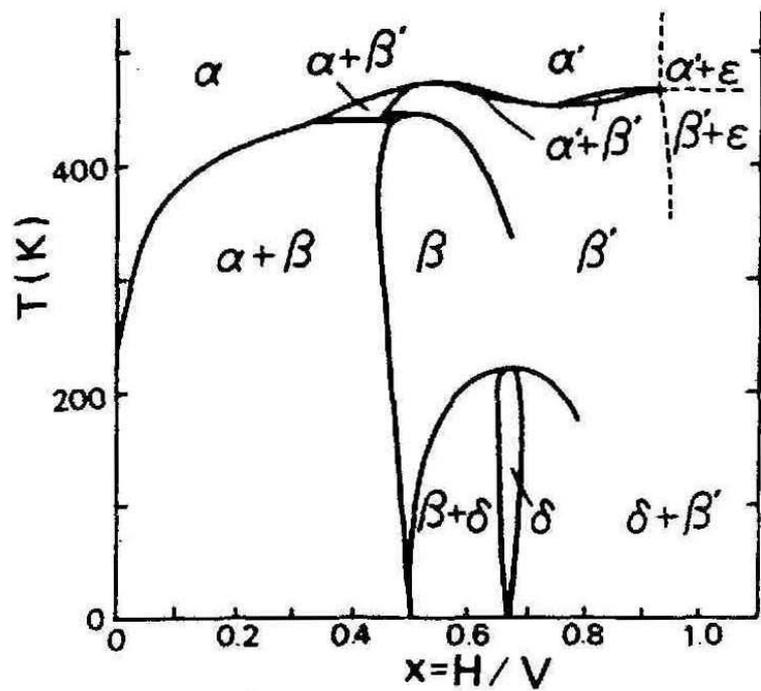
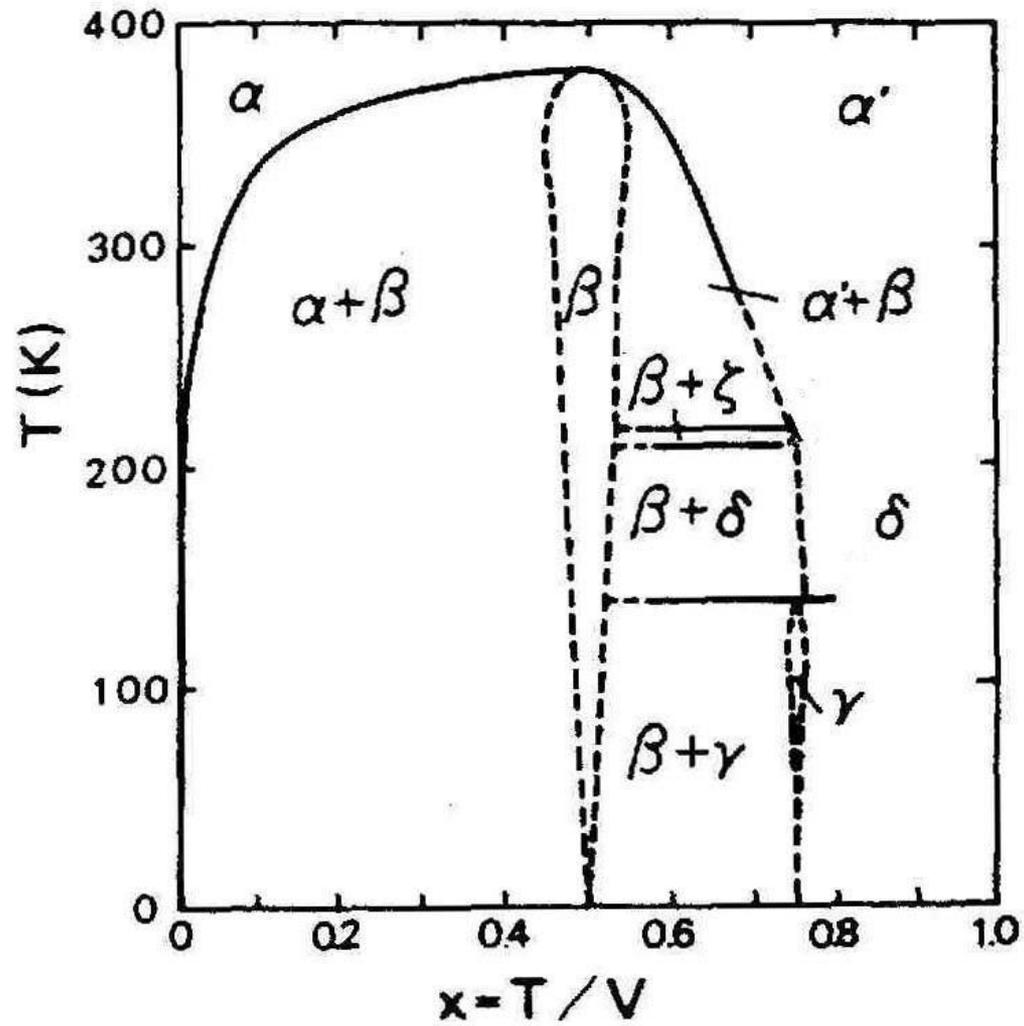
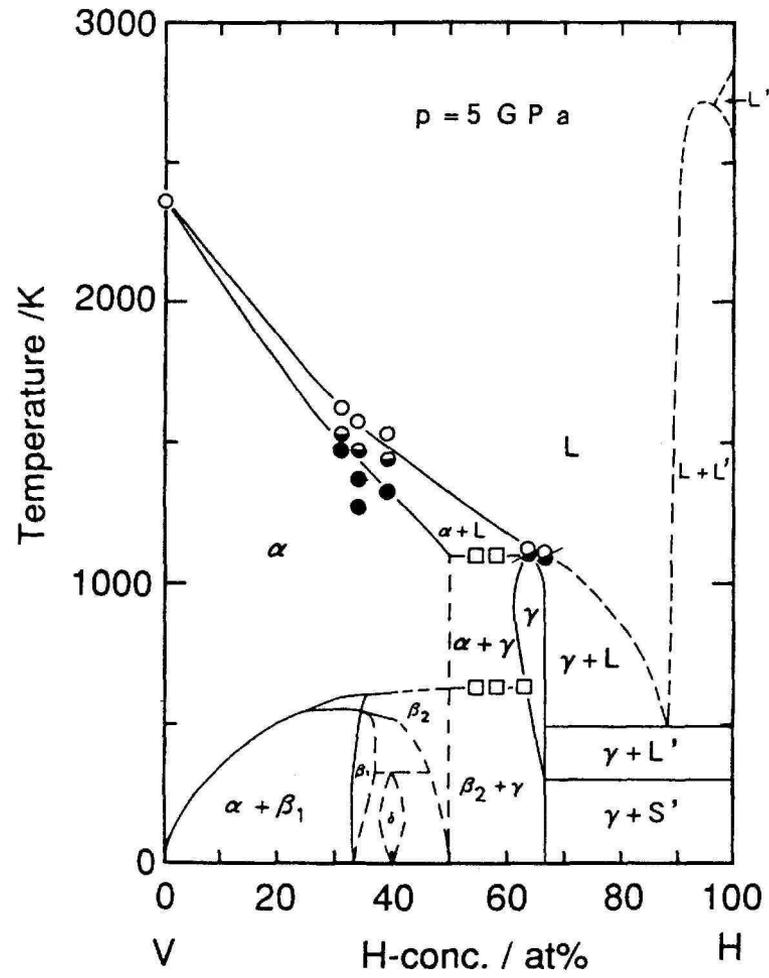


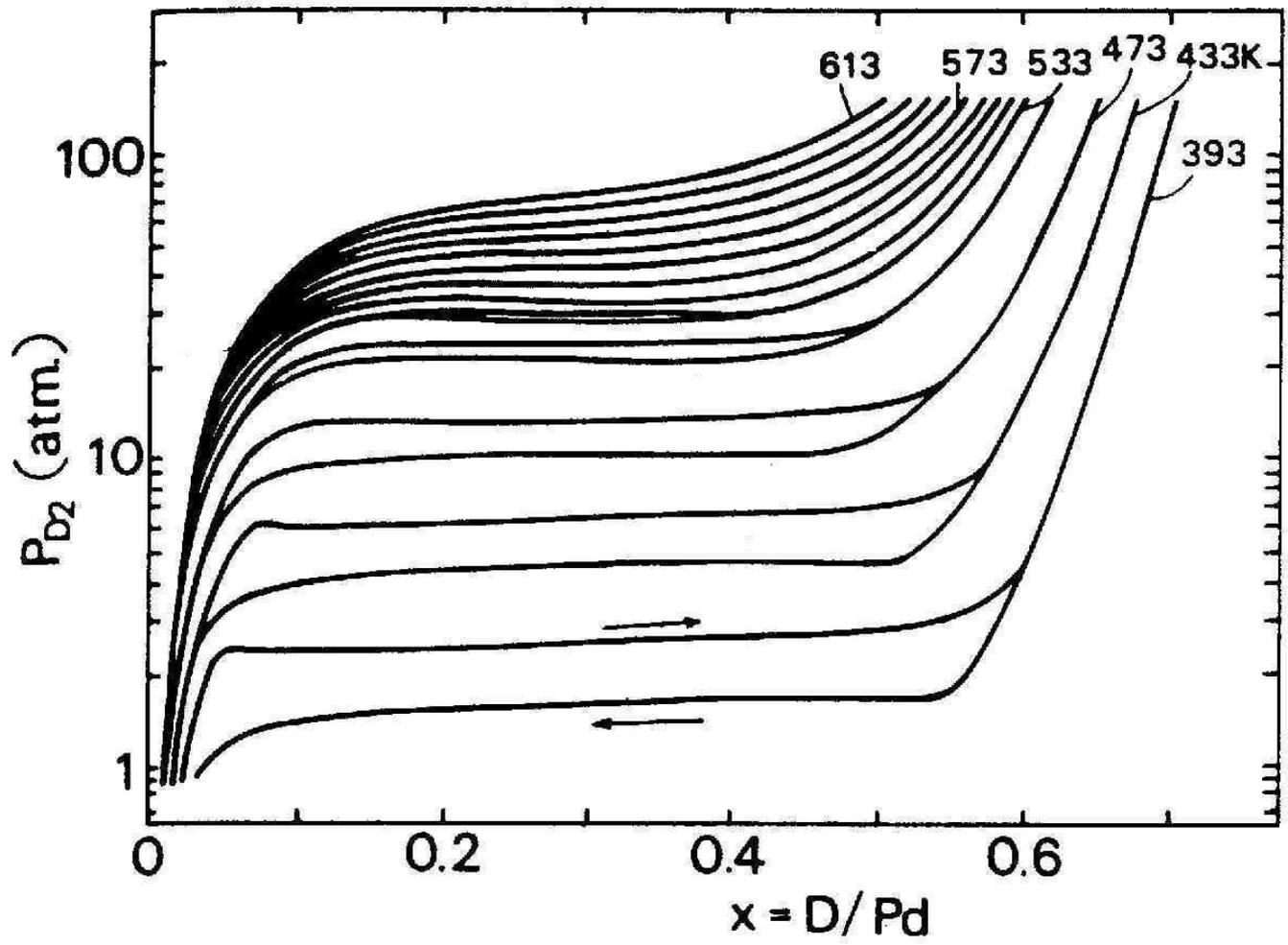
Рис.4.3. Фазовые диаграммы V-H, V-D





Таким образом, при построении фазовой диаграммы системы Pd - D (рис. 4.1), например, мы должны делать ряд изотермических измерений равновесного состава образца как функция давления окружающего D_2 газа, и наносить результат в форме рис. 4.5, которым мы называем p - x - T диаграммой. Граница фаз может быть определена по точки перегиба различных изотерм. Рассмотрим для примера изотерму при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация атомов D в образце увеличивается постепенно с увеличением давления D_2 газа, кроме области средних концентраций между 0.1 и 0.5, где поглощение продолжается без значимого увеличения давления газа. Появление плато на изотерме подразумевает, что два гидрида (дейтерида) сосуществует в этой области.

Правило фаз Гиббса показывает, что в двухкомпонентных системах, существующих в трех различных фазах одновременно (две гидридных фазы и D_2 газ), только один параметр, температура может изменяться, тогда как остальные параметры, включая композицию гидрида ($PdD_{0.5}$) и давление газа, сохраняются неизменными. Когда наблюдается гистерезис при повторном нагревании и циклах охлаждения, как показано на рис. 4.5, ветви десорбции обычно берутся как представлявшие наиболее близкими к равновесному состоянию.



Изотермы давление – состав в системе Pd-D

В большинстве других переходных металлах, поверхностные состояния, блокирующие проникновение водорода легко формируются при экспозиции, и ограничивают поступление водорода к внутренним частям образцов. Только после нагревания образца при некоторых определенных температурах в вакууме или H_2 газе поверхность образца становится проницаемой для водорода. Это означает, что, в этих гидридах, исходный состав образца может поддерживаться в ходе колебания температуры, которое делает диаграммы $x-T$ более полезными. Если, наоборот, мы пожелаем измерять $p-x-T$ отношения в этих гидридах, необходимо удостовериться, что твердо - газовое равновесие достигнуто.

Так как объемная диффузия водорода идет довольно быстро, кинетика твердо - газового насыщения обычно определяется проникновением через поверхностные барьеры. В этом случае равновесное распределение внутри образца может быть достигнуто более легко.

Можно добавить, что фазовая диаграмма, показанная в рис. 4.4, была получена в твердой среде под таким высоким давлением, что все Н атомы могли бы остаться в пределах образцов даже при повышенных температурах. Когда давление более чем в три раза выше той величины, которая была в эксперименте, показанном на рис.4.5, влияние давления на относительную стабильность фазы не существенно. Это можно хорошо наблюдать, сравнивая рис. 4.4 с рис. 4.3.

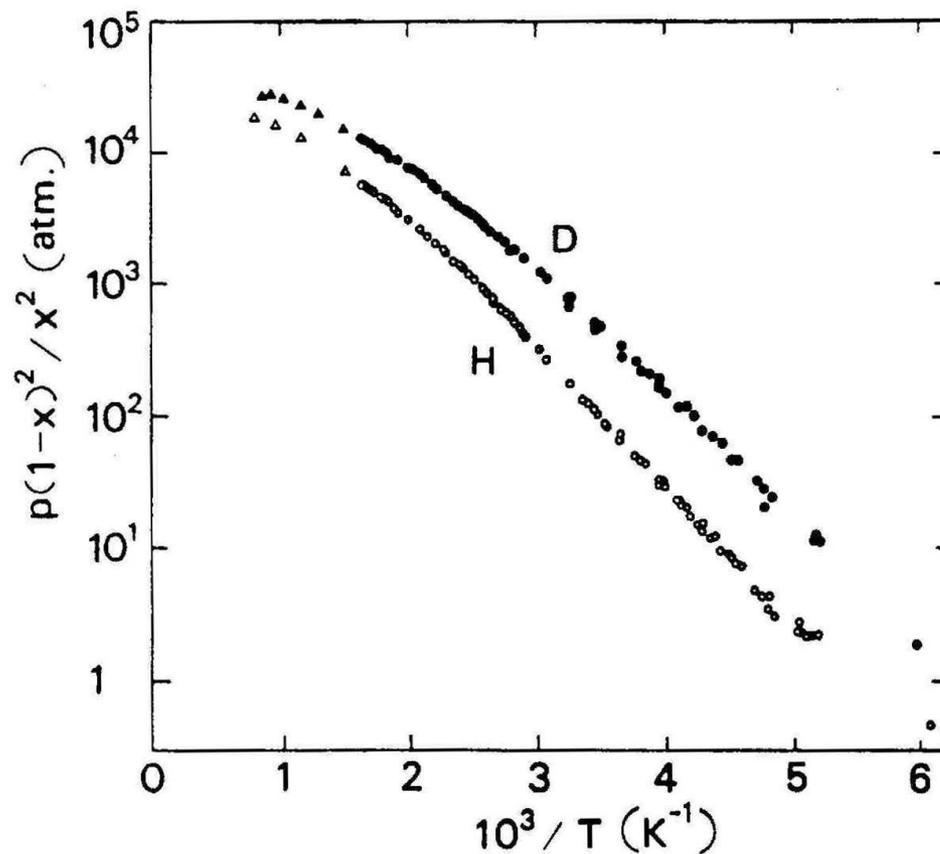


Рис.4.5. Арениусовские кривые для $p(1-x)^2/x^2$ для водорода и дейтерия в палладии по данным различных авторов

4.2. Образование твердых растворов

4.2.1. Низкие концентрации – идеальные твердые растворы

При данной температуре растворимость водорода в металлах увеличивается с увеличением давления H_2 газа. Рисунок 4.6 показывает p - x - T отношение для системы V-H. При низких водородных концентрациях все изотермы имеют общий наклон, показывая, что отношение растворения (Оно часто записывается в форме $p = K_s x$, и K_s называется константой Сивертса).

$$x \propto \sqrt{p}$$

$$x = \sqrt{\frac{p}{p_0}} e^{\Delta S_s/k} e^{-\Delta H_s/kT} .$$

Рассмотрим условие теплового равновесия между твердым раствором и H_2 газом,



Условие дается равенством химического потенциала водорода в двух фазах,

$$\frac{1}{2} \mu^g = \mu^a ,$$

$$\mu^g = kT \ln \frac{p}{p_0(T)} - E_d ,$$

$$p_0(T) = \frac{(4\pi M kT)^{3/2} kT \cdot 8\pi^2 I_r kT}{h^5} ,$$

где μ^g - химический потенциал газообразного водорода на молекулу, μ^a является таковым для водорода в твердом растворе на атом.

где M - масса атома водородного атома, I момент инерции, E_d - теплота диссоциации H_2 молекулы (4.74 эВ) с нулем энергии, принятой для энергии одиночного атом H . Здесь была принята классическая высокотемпературная аппроксимация для вихревого движения, термическим возбуждением колебательного движения пренебрегли. Определяющее выражение (4.6) достаточно правильно в представляющем интерес диапазоне температур. Тогда энтальпия и энтропия газообразного водорода, приходящиеся на молекулу, могут быть получены так:0

(4.7)

$$h^g = \frac{7}{2}kT - E_d ,$$

$$s^g/k = \frac{7}{2} - \ln \frac{p}{p_0(T)} .$$

(1.4)

где μ^g - химический потенциал газообразного водорода на молекулу, и μ^a является таковым для водорода в твердом растворе на атом.

Из статистической термодинамики, μ^g приблизительно может быть получено как

$$\mu^g = kT \ln \frac{p}{p_0(T)} - E_d,$$

(1.5),

$$p_0(T) = \frac{(4\pi M kT)^{3/2} kT \cdot 8\pi^2 I_r kT}{h^5},$$

(1.6)

где M - масса атома, I момента инерции, и E_d - теплота диссоциации H_2 молекулы (4.74 эВ), с нулем энергии, принятой для энергии одиночного атом H . Здесь была принята классическая высокотемпературная аппроксимация для вихревого движения, и термическим возбуждением колебательного движения пренебрегли. Определяющее выражение (1.6) достаточно правильно в диапазоне, представляющих интерес, температур. Тогда, энтальпия и энтропия газообразного водорода, приходящиеся на молекулу, могут быть получены так

$$h^g = \frac{7}{2} kT - E_d,$$

$$s^g/k = \frac{7}{2} - \ln \frac{p}{p_0(T)}.$$

(1.7)

(1.8)

Часто удобно исключить зависимость μ^g и s^g от давления, и выразить эти величины, принимая давление газа $p_0 = 0.1$ МПА (1 atm) как стандарт. Или, вместо этого, можно

использовать температуру T^* ($= 7.55\text{K}$), который дает $p_0(T)^* = 0.1\text{ МПА}$, когда проводится замена в (1.6). Тогда,

$$\mu^g - \mu^{g0} = -T(s^g - s^{g0}) \quad (1.9)$$

$$= kT \ln \frac{p}{p_0(T^*)}, \quad (1.10)$$

$$\mu^{g0} = -kT \ln \frac{p_0(T)}{p_0(T^*)} - E_d, \quad (1.11)$$

$$s^{g0}/k = \frac{7}{2} + \ln \frac{p_0(T)}{p_0(T^*)}. \quad (1.12)$$

Для твердого раствора, с другой стороны, свободная энергия Гиббса кристалла, содержащего n водородных атомов, может быть записана как

$$G^a = H^a - TS^a, \quad (1.13)$$

$$S^a = S^{anc} + S^c, \quad (1.14)$$

$$S^c = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1.15)$$

где S^c - конфигурационная энтропия для распределения n атомов по N междоузлиям, и S^{anc} - не конфигурационная часть энтропии, включающей вибрационные и электронные вклады.

Отделим конфигурационную часть и запишем

$$G^a = G^{anc} - TS^c. \quad (1.16)$$

Химический потенциал растворенного N атома тогда получим как

$$\mu^a = \frac{\partial G^a}{\partial n} = \frac{\partial G^{anc}}{\partial n} - T \frac{\partial S^c}{\partial n} \quad (1.17a)$$

$$= \mu^{\text{anc}} + kT \ln \frac{x}{r-x} \quad (1.17b)$$

$$= h^\alpha - Ts^{\text{anc}} + kT \ln \frac{x}{r-x}, \quad (1.17c)$$

где $h^{\alpha n}$ является частичной энтальпией, s^{anc} - не конфигурационная часть частичной энтропии водорода в твердом растворе, и r число междоузлий на атом М, $r = N/N_0$.

Точное определение теплоты растворения, а именно, энтальпия, измеряется, когда один Н атом переходит из газовой фазы в металл, и должно быть

$$\Delta h_s = h^\alpha - \frac{1}{2} h^g. \quad (1.18)$$

Энтропия раствора, с другой стороны, обычно определяется, как энтропия изменения минус терм $-k \ln x$, то есть,

$$\Delta s_s = s^{\text{anc}} + k \ln r - \frac{1}{2} s^g \quad (1.19)$$

для $x \ll r$.

Теплота растворения, определенная таким образом, может быть получена из калориметрических измерений, что фактически и выполнено для ряда систем.

При определении термодинамического вклада зависимости растворимости от давления, зависимый от давления вклад в равновесном состоянии должен быть выделен:

$$\ln \frac{x}{r-x} = -\frac{\mu^{\text{anc}} - \frac{1}{2} \mu^{\text{g}}}{kT} \quad (1.20a)$$

$$= \frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_0(T^*)} - \frac{\mu^{\text{anc}} - \frac{1}{2} \mu^{\text{g}0}}{kT} \quad (1.20b)$$

Сравнение этого выражения с (1.2) ведет к

$$\Delta H_s - T \Delta S_s = \mu^{\text{anc}} - \frac{1}{2} \mu^{\text{g}0} - kT \ln r \quad (1.21)$$

для $x \lll r$. Таким образом, пока температурная зависимость правой части может быть записана как $a - bT$, по крайней мере, приблизительно, график Аррениуса равновесного давления должен привести к $\Delta H_s = a$ и $\Delta S_s = b$. Полученные значения не обязательно имеют значение изменения энтропии или энтальпии. Линейная зависимость от температуры энтальпии, если это существует, не может быть обязательной и для энтропии. Это положение применимо не только к p - x - T , но также и к электрохимическим измерениям.

С другой стороны, из температурной зависимости растворимости, энтальпия и энтропия раствора могут быть определены отдельно. При постоянном давлении, дифференцирование равновесного состояния (1.4) ведет к

$$T \left(\frac{\partial \mu^{\text{a}}}{\partial x} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p = T(s^{\text{a}} - \frac{1}{2} s^{\text{g}}) \quad (1.22a)$$

$$= h^{\text{a}} - \frac{1}{2} h^{\text{g}} \quad (1.22b)$$

При низких водородных концентрациях, $x \lll r$,

$$\left(\frac{\partial \mu^{\text{a}}}{\partial x} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial h^{\text{a}}}{\partial x} - T \frac{\partial s^{\text{anc}}}{\partial x} \right)_{p,T} + kT \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{r-x} \right) \quad (1.23a)$$

$$kT$$

мы получаем отношение

$$\Delta h_s = - \left(\frac{\partial \ln x}{\partial (1/kT)} \right)_p. \quad (1.24)$$

Если Δh_s , известно, Δs_s может быть получено из

$$\frac{\Delta s_s}{k} = \frac{\Delta h_s}{kT} + \ln x. \quad (1.25)$$

Эти отношения означают, что Δh_s и Δs_s при данной температуре могут быть определены, соответственно, по угловым коэффициентам графиков Аррениуса растворимости при этой температуре.

Пример графиков Аррениуса по растворимости для Н и D в Pd показан на рис. 1.7. Очевидная кривизна, которая существует при более высоких температурах, указывает, что оба Δh_s и Δs_s зависят от температуры. Значения Δh_s , определенного по наклону графика Аррениуса показывают температурную зависимость, представленную на 1.8 рис. Заметим, что полная температурная зависимость довольно большая в этом случае, и данные от двух различных экспериментов совпадают при ~ 500 К.

Рассмотрим природу температурной зависимости энтальпии раствора. Обсуждение может быть проведено в терминах температурной производной Δh_s , который является равной разности в удельной теплоемкости на атом Н при постоянном давлении:

$$\Delta c_p = \left(\frac{\partial \Delta h_s}{\partial T} \right)_p \quad (1.26)$$

$$= c_p^\alpha - \frac{1}{2} c_p^g. \quad (1.27)$$

Удельная теплоемкость на атом Н в твердом растворе состоит из трех составляющих, являющихся результатом колебаний в оптическом спектре Н атома, изменения в акустических колебаниях атома М, и изменения в электронной удельной теплоемкости, то есть,

$$c_p^\alpha = c_{op} + \Delta c_{ac} + \Delta c_{el}, \quad (1.28)$$

$$c_{op} = k \sum_{i=1}^3 \frac{(\theta_{E\alpha i}/T)^2 e^{\theta_{E\alpha i}/T}}{(e^{\theta_{E\alpha i}/T} - 1)^2}, \quad (1.29)$$

$$\Delta c_{ac} = \frac{\partial c}{\partial \theta_D} \frac{\partial \theta_D}{\partial x}, \quad (1.30)$$

$$\Delta c_{el} = \frac{\partial \gamma_e}{\partial x} T, \quad (1.31)$$

где $\theta_{E\alpha i}$ - температура Эйнштейна для колебательной моды i , c - удельная теплоемкость, θ_D - Дебаевская температура, и γ_e - коэффициент электронной удельной теплоемкости металла растворителя.

Удельная теплоемкость газа, с другой стороны, может быть написана так

$$\frac{1}{2} c_p^g = \frac{7}{4} k, \quad (1.32)$$

пока можно пренебречь вибрацией молекул.

На 1.9 рис., экспериментальные значения $\frac{1}{2} (c_p^g)$ сравниваются c_{op} и $c_{op} + \Delta c_{el}$, которая рассчитывается для внутрипорового Н в Pd, используя значения $\theta_{E\alpha i} = 650$ К, $\partial \gamma_e / \partial x = -1.2 \times 10^{-3}$. Видно, что главный источник температурной зависимости h^α связан с колебаниями оптического диапазона атома Н, c_{op} , и что значения $c_{op} + \Delta c_{el}$ являются

колебаниями оптического диапазона атома Н, c_{op} , и что значения $c_{op} + \Delta c_{e1}$ являются довольно близкими к величине $\frac{1}{2}(c_p^g)$ в представляющем интерес диапазоне температур. Таким образом, эти вклады компенсируют друг с друга в их влиянии на Δh_s . Этот эффект компенсации дает видимость слабой температурной зависимости Δh_s позволяющую нам определить, конечно приблизительно, значение ΔH_s в широком диапазоне температур. Вклад Δc_{ac} является отрицательным, но не таким большим, чтобы существенно затронуть этот эффект компенсации.

В случае Н в V, Nb, и Ta, никакой кривизны не наблюдался на графике Аррениуса p - x - T , и никакое сравнение между p - x - T данными и калориметрическими данными столь же надежными, как в случае с Pd, поэтому не может быть сделано.

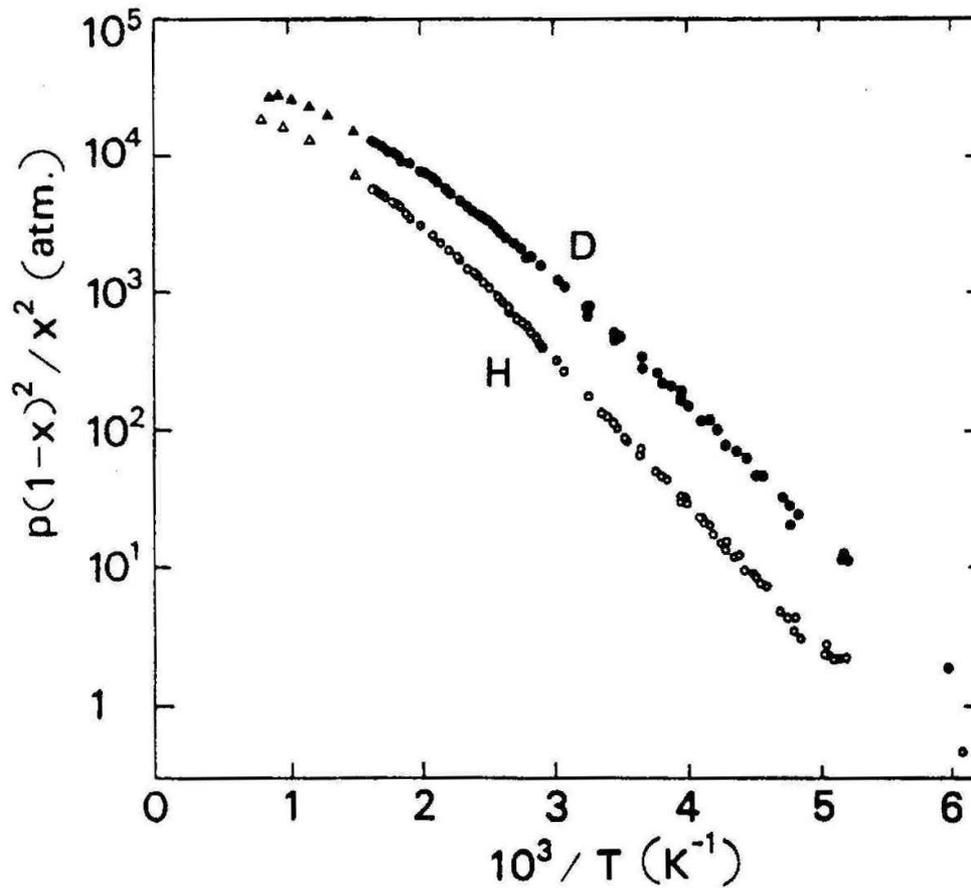
Значения ΔH_s , приведенные в таблице 6.1, изменяются систематически поперек периодической таблицы (см. также рис. 6.7), которая предполагает, чтобы ΔH_s (или, более корректно h^{α}) была определена электронной структурой металла растворителя. Относительно ΔS_s намного больший вклад, как ожидается, будет связан из обращения в нуль энтропии газа, который при $T = 300$ К и $p = p_0(T^*) = 0.1$ МПа ($T^* = 7.55$ К), становится

$$\Delta S_s = -\frac{7}{4}k \left(1 + \ln \frac{T}{T^*} \right) = -8.2k .$$

Таблица 6.1 показывает, что экспериментальные значения ΔS_s - всегда близки к расчетным.

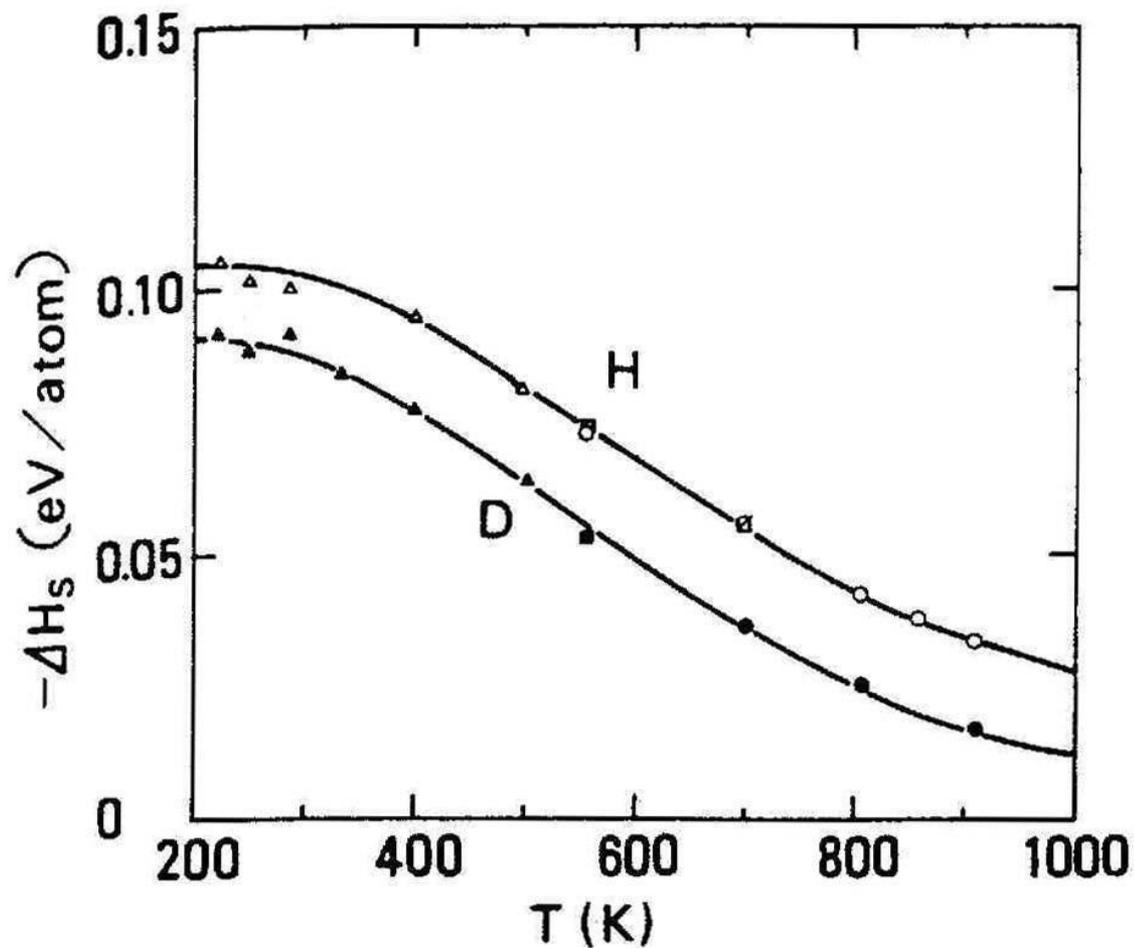
В заключение этого раздела, мы добавим некоторый общий комментарий к закону Сивертса. Закон Сивертса соблюдается, прежде всего, потому, что H_2 молекулы разделяются на атомы при растворении в металлах, и в области, где газообразный водород

Закон Сивертса соблюдается, прежде всего, потому, что H_2 молекулы разделяются на атомы при растворении в металлах, и в области, где газообразный водород может быть расценен как идеальный газ. При высоких давлениях, отклонение от поведения идеального газа делает химический потенциал для данного p , T выше и, следовательно, растворимость больше, чем предсказывает закон Сивертса. Например, растворимость при комнатной температуре под давлением 5 МПа H_2 газа больше $\sim 3\%$ из-за отклонения от поведения идеального газа. При еще более высоких давлениях, химический потенциал газообразного (жидкого) водорода резко увеличивает, и вызывает очень большую растворимость.

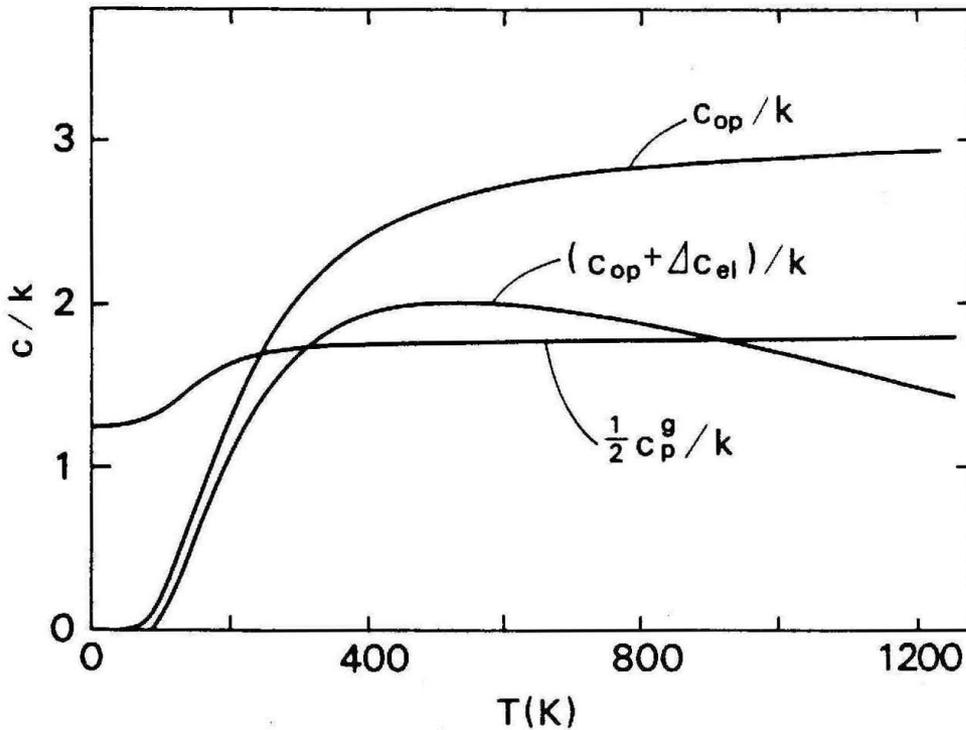


Арениусовские кривые для $p(1-x)^2/x^2$ для водорода и дейтерия в палладии по данным различных авторов

$$x = \sqrt{\frac{p}{p_0}} e^{\Delta S_s / k} e^{-\Delta H_s / kT}$$



Температурная зависимость энтальпии растворения (ΔH_{so}) для H и D в Pd



Теплоемкость как функция температуры. Теплоемкость водорода в газовой фазе ($\frac{1}{2}c_p^g$) при растворении в Pd вблизи оптической моды колебаний (c_{op}) и с добавкой электронной составляющей ($c_{op} + \Delta c_{e1}$). Значения даны в единицах k на каждый атом водорода

В заключение этого раздела можно сделать некоторый общий комментарий к закону Сивертса. Закон Сивертса соблюдается прежде всего потому, что H_2 молекулы разделяются на атомы при растворении в металлах и в области, где газообразный водород может быть расценен как идеальный газ. При высоких давлениях отклонение от поведения идеального газа делает химический потенциал для данного p , T выше и, следовательно, растворимость больше, чем предсказывает закон Сивертса. Например, растворимость при комнатной температуре под давлением 5 МПа H_2 газа больше $\sim 3\%$ из-за отклонения от поведения идеального газа. При еще более высоких давлениях химический потенциал газообразного (жидкого) водорода резко увеличивает и вызывает очень большую растворимость.

Высокие концентрации. Взаимодействие между атомами водорода

Концентрационная зависимость ΔH_s должна быть следствием взаимодействий между растворенными H атомами. Статистическая термодинамика, включает понятие о попарном H-H взаимодействии,

Присутствие точечных дефектов в ограниченной упругой среде должно стимулировать, в дополнение к местной деформации, среднее изменение порядка, чтобы сохранить наружную поверхность свободной от напряжений. Таким образом, внутрипоровые атомы H производят решеточную дилатацию, которая в, свою очередь, взаимодействует с полем напряжения каждого атома H и понижает теплоту растворения в зависимости от концентрации H. Это среднее упругое взаимодействие, которое не зависит от локальной конфигурации атомов H, может называться средне-полевым вкладом.

Таблица 4.2.

Зависимость теплоты растворения от концентрации водорода.

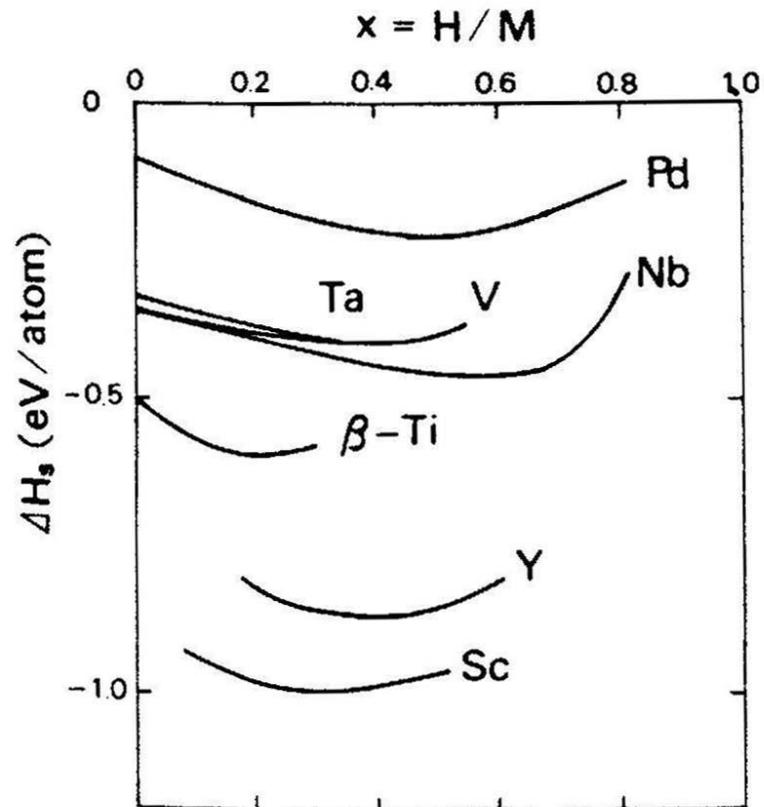
Значения коэффициентов даны в линейном приближении

$$\Delta H_s - \Delta H_s^0 = -(\bar{u}_{\text{els}} + u_{\text{eln}})x$$

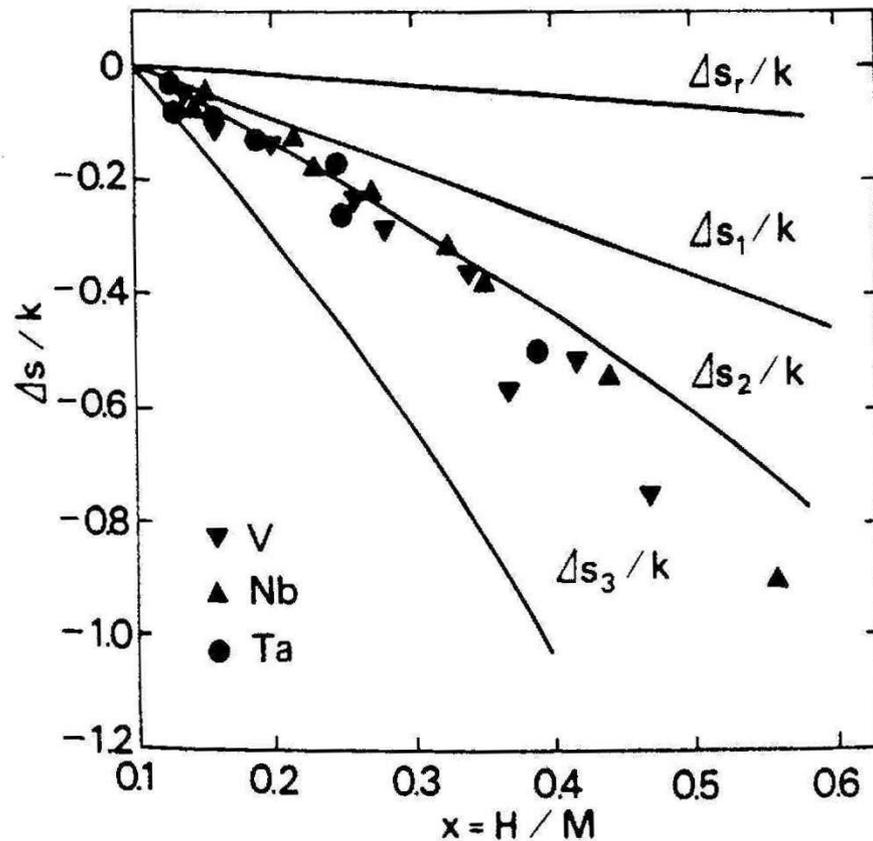
Металл	K_0 [ГПа]	v_0 [Å ³]	u_{els}^α эВ на атом]	(абс.) [эВ на атом]		
				теплота растворения	спинодаль	эффект Горского
Sc	41,9	24,7	0,08	0,49	-	-
Y	43,9	38,9	0,05	0,39	-	-
Ti	104,5	17,7	0,29	0,50	-	-
V	154,3	13,7	0,55	0,19	-	0,22
Nb	153,3	18,0	0,41	0,23	0,26	0,24
Ta	194,3	18,0	0,53	0,22	-	0,19
Ni _c	187,9	10,9	0,84	-	0,38	-
Pd	192,3	14,7	0,64	0,39	0,38	-

Примечание: ^a Вычислено из

$$u_{\text{els}} = -K_0 v_{\text{H}} / v_0 \quad v_{\text{H}} = 2,8\text{Å}$$



. Зависимость энтальпии растворения от концентрации водорода в различных металлах



Избыточная парциальная конфигурационная энтропия как функция концентрации водорода для тетрапор в ОЦК решетке (единицы от k). Показаны на рисунке значения от $\Delta s = s - s_0$ ($s_0 = -k \ln x$) минус Δs при $x = 0,1$: s_r - случайное распределение по тетрапорам; s_1 - занятие ближайших (n.n.) соседей (4 поры блокированы); s_2 - вторые ближайшие n.n. (6 пор) блокированы; s_3 - третьи ближайшие n.n. (14 пор) блокированы

Отметим три обстоятельства, которые указывают на присутствие этого близкодействующего отталкивающего взаимодействия.

Во-первых, имеется эмпирическое правило, согласно которому никогда в М-Н системах, Н атомы не могут находиться ближе, чем 2.1 Å. Это утверждение, имеет всеобщий характер и поэтому является проявлением общей особенности близкодействующего отталкивания между атомами Н.

Во-вторых, уменьшение некоторой конфигурационной энтропии было отмечено в твердом растворе по сравнению с тем, что ожидается для равномерного распределения по всем междоузлиям

$$s^c = -k \ln \frac{x}{r - x}.$$

Конфигурационная энтропия меньше, потому что r уменьшается при взаимной блокировке атомов Н. Более точно, взаимная блокировка становится более заметной при более высоких концентрациях; соответственно r должен уменьшиться с увеличением x .

В-третьих, формирование упорядоченных структур фактически во всех М–Н системах может также быть расценено как доказательство существования близкодействующего отталкивания. Если Н–Н взаимодействие было бы притягивающим, выделение богатых Н-фаз должно было бы иметь место при низких температурах вместо формирования упорядоченных структур.

Спинодальный распад

Одно из важных последствий дальнего притягивающего Н–Н взаимодействия – спинодальный распад, как это наблюдается в Pd–Н и Nb–Н системах (рисунки. 4.1, 4.2). На этих фазовых диаграммах имеются области, обозначенные как $\alpha + \alpha'$, где сосуществуют твердые растворы двух различных концентраций. Сосуществование этих двух фаз не может реализоваться, пока μ_a , данное в (4.17), является однозначной функцией от x , но становится возможным, когда концентрационная зависимость h_a делает μ_a многозначной функцией от x .

Равновесное состояние для двух сосуществующих фаз (с концентрациями x_1 и x_2) дается соотношением

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu^g &= \mu^\alpha(x_1) = \mu^\alpha(x_2) = \\ &= \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} \mu^\alpha(x) dx \end{aligned}$$

Это так называемый закон общей касательной. Критическая точка может быть определена из условия

$$\frac{\delta \mu^\alpha}{\delta x} = 0 = \frac{\delta^2 \mu^\alpha}{\delta x^2}$$

Критическая точка может быть определена из условия

$$\frac{\delta\mu^\alpha}{\delta x} = 0 = \frac{\delta^2\mu^\alpha}{\delta x^2} \quad (4.43)$$

Простая аппроксимация для μ_a , как и прежде, имеет линейный вид концентрационной зависимости h_α , и ее можно записать как

$$\mu^\alpha = h_0 - \bar{u} x + kT \ln \frac{x}{r-x} \quad (4.46')$$

Критическая точка может быть легко получена как

$$x_c = r/2 \quad T_c = r\bar{u}/4k \quad (4.47)$$

В Nb–H системе, критическая точка зафиксирована при $x_c = 0.31$ и $T_c = 444$ К, из которых получается $\bar{u} \approx 0.62$ и

≈ 0.26 эВ/атом. В системе Pd–H, $x_c = 0.25$ и $T_c = 565$ К; следовательно,

\bar{u} теми,

которые получены из других источников, как показано в таб. 4.2.

(Для Ni, критическая точка была грубо зафиксирована при $x_c \sim 0.3$, $T_c \sim 660$ К на основании на довольно ограниченных данных при высоком давлении. Маленькие значения r приведены здесь в сравнении с общим количеством междоузлий (табл. 4.3) и могут рассматриваться как результат резкого увеличения $h\alpha$ (и ΔH_s) вблизи этой концентрации (рис. 4.10).

Таблица 4.3.

Число и размер межатомных пор

Структура	ГЦК	ГПУ	ОЦК	
Пора	<i>O</i>	<i>T</i>	<i>O</i>	<i>T</i>
Число на атом	1	2	3	6
Размер в атомных радиусах	0.414	0.225	0,155	0.291

Примечание: *O* – октаэдрическая пора; *T* – тетраэдрическая пора

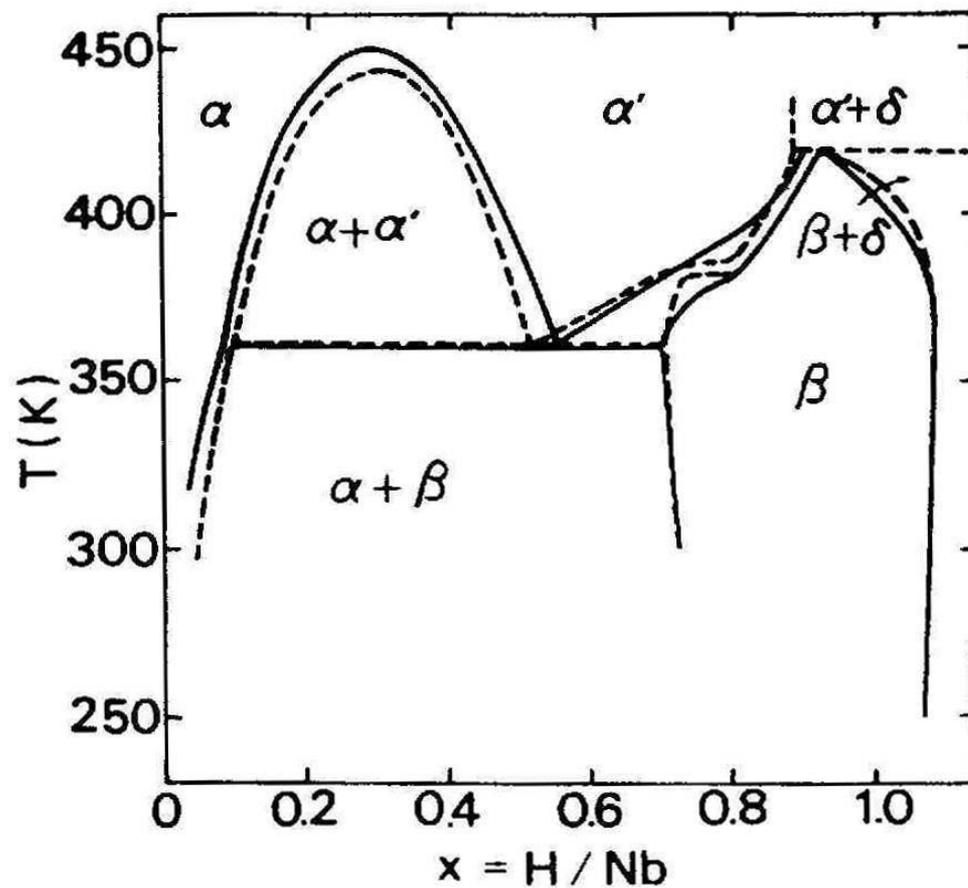


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма Nb-H. Рассчитанная (—) и экспериментальная (-----)

Особенность упругих далекодействующих взаимодействий дает специфическую черту в спинодальном распаде, а именно зависимость формы границ области спинодали от размеров и геометрии образца. В предшествующем обсуждении неявно предполагалось, что выборка может быть аккуратно разделена на две стадии. Практически, однако, образец физически не разделяется в ходе фазового превращения. И, следовательно, некоторое упругое напряжение должно возрасти. Таким образом, имеются два случая ограничения: когерентное состояние и некогерентное состояние, как показано схематично на рис. 4.11.

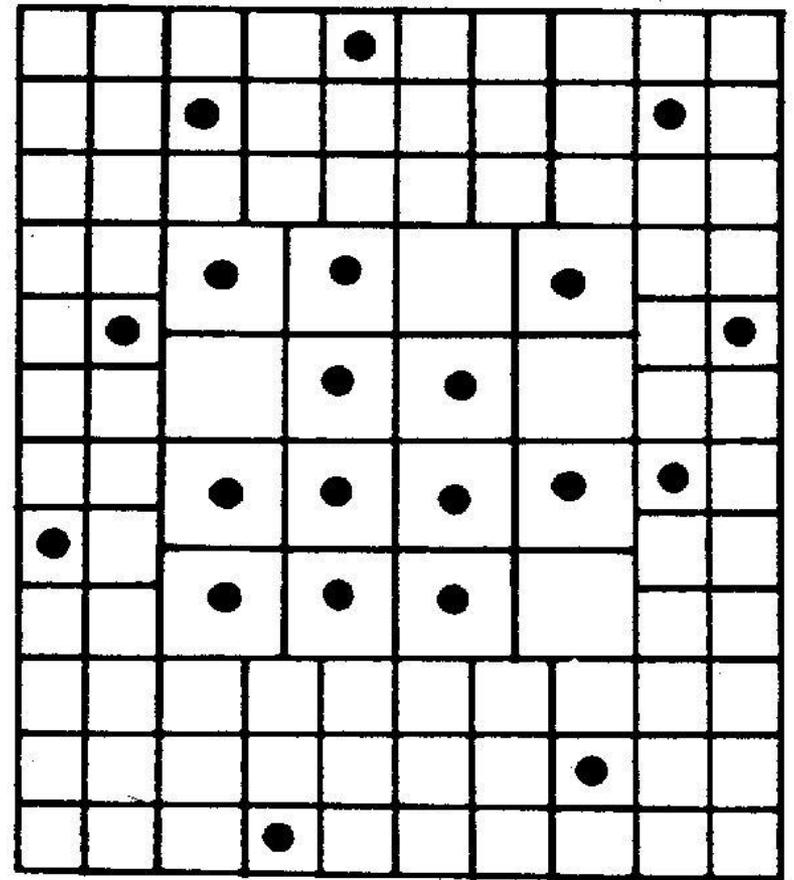
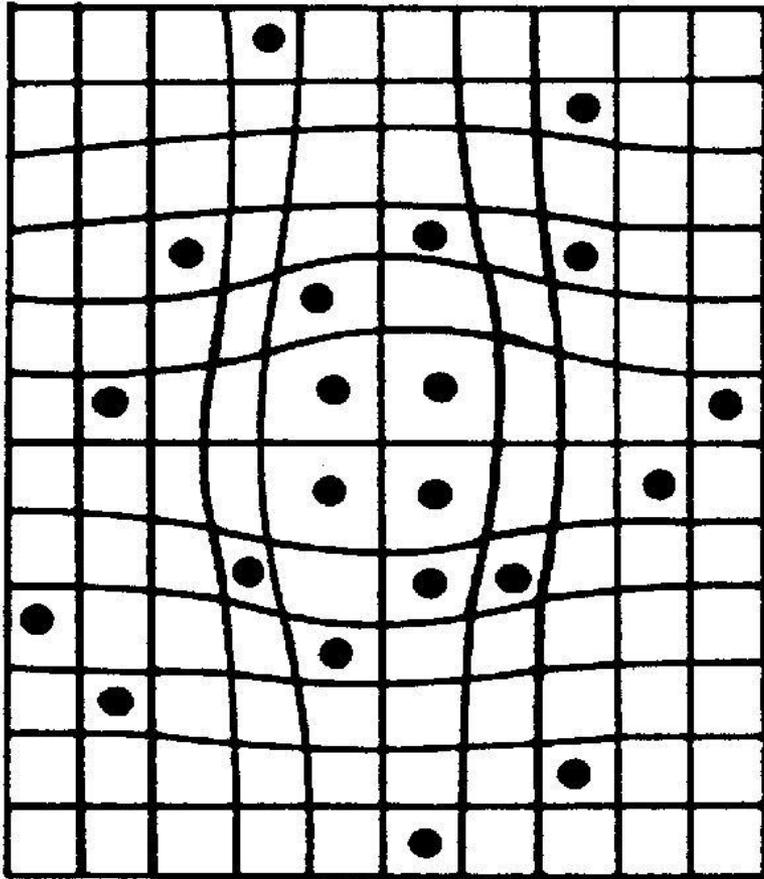


Рис. 4.11. Когерентное и некогерентное состояния

В когерентном случае, так как напряжение, введенное атомами H , зависит от концентрации H , обычные моды напряжения и концентрационные волны растут так, чтобы удовлетворить состоянию без внутренних напряжений на поверхности; таким образом, спинодальный распад становится зависимым от формы образца. В некогерентном случае, с другой стороны, напряжение ослаблено на границах каждого из маленьких зерен; соответственно, и зависимость спинодали от формы не существует.

Показано, что когерентные макроскопические волны плотности растут только тогда, когда отожденные образцы имеют почти предельно допустимые концентрации и охлаждены медленно при переходе через критическую температуру. В большинстве случаев образцы могут рассматриваться как находящиеся в некогерентном состоянии и граница spinodal соответствует некогерентным переходам. Нужно помнить, однако, что даже в поликристаллических образцах температура спинодального распада может быть подавлена до некоторой степени (~ 20 K) из-за частично когерентного снятия напряжений.

Спинодальный переход сопровождается аномальными изменениями многих физических свойств, включая большую амплитудную флуктуацию плотности, замедление диффузии, аномальную температурную зависимость удельной теплоемкости и т. д.

Таблица 1.1. Теплосодержание и энтропия растворения водорода в металлах в пределе низкой концентрации.

<i>Металл</i>	ΔH_s^0	$\Delta S_s^0/k$	T (°C)
Li	-0,54	-7	200-700
Mg	+0,22	-4	500
Al	+0,70	-6	500
Sc	-0,94	-7	-
Y	-0,85	-6	-
La	-0,83	-8	-
Ce	-0,77	-7	-
Ti	-0,55	-7	500-800
Ti	-0,62	-6	900-1100
Zr	-0,66	-6	500-800
Zr	-0,67	-6	860-950
Hf	-0,38	-5	300-800
V	-0,28	-8	150-500
Nb	-0,35	-8	> 0
Ta	-0,39	-8	> 0

Таблица 1.1. Теплосодержание и энтропия растворения водорода в металлах в пределе низкой концентрации.

<i>Металл</i>	ΔH_s^0	$\Delta S_s^0/k$	T (°C)
Cr	+0,60	-5	730-1130
Mo	+0,54	-5	900-1500
W	+1,1	-5	900-1750
Fe	+0,25	-6	< 900
Ru	+0,56	-5	1000-1500
Co	+0,33	-6	1000-1492
Rh	+0,28	-6	800-1600
Ir	+0,76	-5	1400-1600
Ni	+0,17	-6	350-1400
Pb	-0,10	-7	-78-75
Pt	+0,48	-7	-
Cu	+0,44	-6	< 1080
Ag	+0,71	-5	550-961
Au	+0,37	-9	700-900
U (α)	+0,10	-6	< 668

**Таблица 1.2. Зависимость теплоты растворения от концентрации водорода.
Значения коэффициентов даны в линейном приближении**

Металл	K_0 [GPa]	ν_0 [Å ³]	u_{els}^α [eV на атом]	(абс.) [eV на атом]		
				высокая температура разрешения	Спинодаль	Эффект Горского
Sc	41,9	24,7	0,08	0,49	-	-
Y	43,9	38,9	0,05	0,39	-	-
Ti	104,5	17,7	0,29	0,50	-	-
V	154,3	13,7	0,55	0,19 ^с 2,8А	-	0,22
Nb	153,3	18,0	0,41	0,23	0,26	0,24
Ta	194,3	18,0	0,53	0,22	-	0,19
Ni	187,9	10,9	0,84	-	0,38	-
Pd	192,3	14,7	0,64	0,39	0,38	-

^а Вычислено
из

$$u_{\text{els}} = -K_0 \nu_{\text{H}} / \nu_0 \quad \nu_{\text{H}} = 2,8\text{Å}$$