

## Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия

© Ю.К. Товбин, Е.В. Вотяков

Государственный научный центр Российской Федерации  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова",  
103064 Москва, Россия

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 1999 г.)

На основе усредненной атомарной модели и экспериментальных данных об измерениях постоянной решетки и термодинамических характеристик бинарного сплава Pd–H (энтальпии сублимации палладия, сорбции водорода и процесса расщепления в системе Pd–H) получены оценки для изменения модуля сдвига палладия в зависимости от концентрации растворенного водорода. Также получены оценки для модулей сжатия и Юнга. Модель обеспечивает качественное согласие с имеющимися данными по механическим модулям.

Работа поддержана РФФИ (грант № 97-03-33197а).

В системе водород–палладий локальные концентрации внедренного водорода  $\theta_H$  могут меняться в широком диапазоне: от нуля до одного атома водорода на один атом металла [1–4]. Внедренный водород вызывает локальную деформацию решетки и, как следствие, изменение механических свойств металла. Этот факт имеет важное значение для палладиевых мембран, в которых может реализовываться большой градиент концентрации атомов водорода. Кроме этого, при температурах ниже  $T \sim 565$  К может изменяться фазовое состояние металла: реализуются  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы (с малым и большим содержанием внедренных атомов водорода). Изменение механических свойств представляется ответственным за наличие эффектов гистерезисного типа для потоковых характеристик мембран, невоспроизводимость экспериментальных данных и вызванное водородом увеличение хрупкости палладия [1–4]. Несмотря на то что сильное влияние внедренного водорода на механические, сорбционные и транспортные свойства палладиевых мембран подтверждается многочисленными исследованиями [1–4], сами измерения носят несистематический характер, в частности, практически отсутствуют экспериментальные данные по влиянию концентрации внедренного водорода на механические свойства палладия. В данной работе предлагается способ теоретической оценки влияния концентрации растворенных атомов водорода на механические свойства палладия на основе информации о термодинамических характеристиках и концентрационной зависимости постоянной решетки сплава Pd–H.

Механические модули твердого тела могут быть выражены через упругие постоянные, которые связаны с потенциалами межатомных взаимодействий [5,6]. Потенциальную энергию системы можно представить в виде:  $U = U_{MM} + U_{MH} + U_{HH}$ , где первое слагаемое описывает взаимодействия между атомами металла, второе — между атомами металла и водорода, и третье — между атомами водорода. Хотя вопрос о виде потенциальных функций для внедренных в металлы атомов многократно

обсуждался в литературе [7–12], он остается во многом открытым. Поэтому чтобы сделать качественные оценки, введем ряд упрощений. 1) При относительно низких температурах вкладом вакансий в решетке металла можно пренебречь [5]. 2) Будем считать, что попарные взаимодействия всех компонентов задаются в виде потенциала Леннарда–Джонса:  $\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$ , где  $\varepsilon_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$  — параметры соответствующих потенциалов взаимодействия; суммируя вклады взаимодействия атомов  $ij$  по решетке, получаем модифицированный парный потенциал Леннарда–Джонса, который записывается как  $\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[S_{12}^{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - S_6^j(\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$ , где  $S_{12,6}^{ij}$  учитывают вклады вторых и более далеких соседей [13]. 3) Будем оперировать со средними значениями постоянной ГЦК решетки металла и сведем задачу к эффективной "одноатомной" решетке, полагая, что атомы водорода усредненным образом вносят вклад в потенциальную кривую для взаимодействия между атомами палладия.

Потенциальная энергия системы, приходящаяся на атом палладия (находящийся в узле  $f$ ), запишется как

$$U_f = z_f \varepsilon_{\text{eff}} = \sum_{g \in z_f} \varphi_{MM}(r_{fg}) + \sum_{h \in z_f} \theta_h^H \varphi_{MH}(r_{fh}) + \sum_{h \in z_f} \sum_{g \in z_h} \theta_{hg}^{HH} \varphi_{HH}(r_{hg})/2, \quad (1)$$

где в первом слагаемом индекс  $g$  нумерует  $z_f$  ближайших соседей в решетке металла вокруг узла  $f$ ; индекс  $h$  во втором и третьем слагаемых нумерует  $z_h$  ближайших соседей в решетке междоузлий вокруг узла  $f$ ; в последнем слагаемом индекс  $g$  относится к ближайшим междоузлиям вокруг междоузлия  $h$  — их число равно  $z_f$  (для ГЦК структуры  $z_h = z_f/2$ );  $\varepsilon_{\text{eff}}$  — эффективный потенциал между атомами металла.

Усредняя локальные распределения атомов водорода в окрестности выделенного атома металла, введем их средние концентрации  $\theta_H = \sum_{h \in z_f} \theta_h^H / z_f$ , тогда второе

слагаемое в (1) запишется как  $z_h \theta_H \varphi_{MN}(r_{fh})$ , а третье слагаемое переписывается как  $z_f z_h \theta_{HH} \varphi_{HH}(r_{hg})/2$ , здесь  $\theta_{hg}^{HH}$  — вероятность нахождения в соседних междоузлиях атомов водорода. Функциональная связь  $\theta_{HH}(\theta_H)$  известна в конкретных приближениях, например в приближении Бете (или квазихимическом) при учете эффектов корреляции ближнего порядка или в отсутствии учета корреляций в приближении Горского–Брегга–Вильямса (ГБВ) (или среднего поля) [14,15]. С учетом сказанного выше, имеем

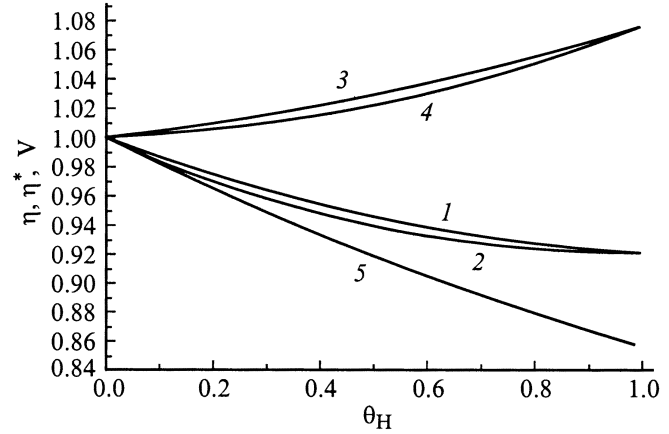
$$\varepsilon_{\text{eff}} = 4(\varepsilon_{\text{MM}} \Psi_{\text{MM}} + \theta_H \varepsilon_{\text{MH}} \Psi_{\text{MH}}/2 + z_h \theta_{\text{HH}} \varepsilon_{\text{HH}} \Psi_{\text{HH}}/2), \quad (2)$$

где  $\Psi_{ij} = S_{12}^{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - S_6^{ij}(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$ . Функции  $S_{12,6}^{ij}$  для атомов  $ij = \text{MH}$  (индекс 1) и  $\text{HH}$  (индекс 2) имеют вид:  $S_{n,m}^{1,2} = 1 + d_{n,m}^{1,2} t_{\text{HH}}$ ; где  $t_{\text{HH}} = \theta_{hg}^{HH}/\theta_{\text{HH}}$ ;  $d_6^1 = 0.07$ ;  $d_6^2 = 0.2$ ;  $d_{12}^1 = 0.002$ ;  $d_{12}^2 = 0.011$  (а для пары атомов  $ij = \text{MM}$  —  $S_{12}^{\text{MM}} = 1.011$  и  $S_6^{\text{MM}} = 1.20$ ). Минимуму потенциала (2) отвечает расстояние между соседними атомами палладия  $r_{\text{min}}(\theta_H)$ , зависящее от концентрации атомов водорода.

ГЦК-структура Pd-H имеет три независимые упругие постоянные  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ . Ограничиваясь изотропной моделью структуры, имеем, что связь модуля сдвига с упругими постоянными дается формулой  $G_s = C_{44}$  [6]. В свою очередь упругие постоянные можно выразить через коэффициент упругости связей  $M$  между атомами металла как  $C_{11} = 2M/r_{\text{min}}(\theta_H)$  и  $C_{12} = C_{44} = M/r_{\text{min}}(\theta_H)$ , где  $M$  (в предположении равновероятности смещений атомов "палладия" во всех направлениях) выражается через параметры межчастичного потенциала (2) как  $M = 48z_f \varepsilon_{\text{eff}}(\theta_H)/[r_{\text{min}}(\theta_H)]^2$ .

Для оценки влияния концентрации внедренного водорода рассмотрим отношение  $\eta(\theta_H) = G_s(\theta_H)/G_s(\theta_H = 0) = \varepsilon_{\text{eff}}(\theta_H)V/\varepsilon_{\text{eff}}(\theta_H = 0)$ , где  $V(\theta_H) = [r_{\text{min}}(\theta_H = 0)/r_{\text{min}}(\theta_H)]^3$ . Оценим все энергетические параметры  $\varepsilon_{ij}$  в (2) по имеющимся данным об энтальпиях соответствующих процессов, а зависимость  $r_{\text{min}}(\theta_H)$  будем считать известной из независимых экспериментальных измерений.

Параметр  $\varepsilon_{\text{MM}}$  определяется из данных по процессу сублимации чистого палладия  $\Delta H_{\text{subl}} = z_f \varepsilon_{\text{MM}}$  ( $\Delta H_{\text{subl}} \approx 90 \text{ kcal/mol}$  — в литературе имеются достаточно большие различия: 93 [16], 89 [17], 85 [12] и даже 110 [18] kcal/mol). Параметр  $\varepsilon_{\text{MH}}$  связан с растворением (сорбцией) атомов водорода в чистом металле с образованием  $\alpha$ -фазы. Для этого процесса имеется экспериментальная величина энтальпии, равная порядка 4.62 kcal/mol [19] ( $\Delta H_{\text{sor}} = z_h \varepsilon_{\text{MH}}$ ). В равновесных условиях по мере увеличения концентрации атомов водорода реализуется расслаивание сплава и образуется двухфазная  $\alpha$ - $\beta$ -система. Термодинамически такой процесс трактуется [19] как реакция:  $2/\{\theta_{\text{min}}(\beta) - \theta_{\text{max}}(\alpha)\} \text{PdH}_\beta = 2/\{\theta_{\text{min}}(\beta) - \theta_{\text{max}}(\alpha)\} \text{PdH}_\alpha + \text{H}_2$  с энтальпией реакции  $\Delta H_R$  порядка 9.4–9.8 kcal/mol, где двухфазная область заключена между  $\theta_{\text{max}}(\alpha)$  и  $\theta_{\text{min}}(\beta)$ . В случае парного



концентрационные зависимости относительного изменения модуля сдвига  $\eta(\theta_H)$  для равновесного состояния системы (1, 2), для неравновесного состояния системы  $\eta^*(\theta_H)$  (3, 4) и относительное изменение объема, приходящегося на один атом палладия  $V(\theta_H)$  (5), при температуре 300 К. Кривые 1 и 3 рассчитаны в приближении Бете, кривые 2 и 4 — в приближении ГБВ.

потенциала межатомного взаимодействия для теплоты сорбции при наличии расслаивания можно получить по аналогии с работой [20], что  $\Delta H_R = z_f \varepsilon_{\text{HH}}/2$ . Используем это соотношение для оценки величины  $\varepsilon_{\text{HH}}$ .

Данные [19] дают следующие оценки для изменения постоянной решетки  $r_{\text{min}}(\theta_H)$  при  $0 \leq \theta_H \leq 1$  в разных фазах (в nm): для  $\alpha$ -фазы —  $r_{\text{min}}(\theta_H) = 0.3890 + 0.05\theta_H$ ; для  $\beta$ -фазы —  $r_{\text{min}}(\theta_H) = 0.3915 + 0.018\theta_H$ . В двухфазной области величина  $r_{\text{min}}(\theta_H)$  рассчитывалась с учетом правила "рычага". Отношение удельных объемов  $V(\theta_H)$ , приходящихся на один атом палладия, для полного заполнения металла водородом составляет 0.863.

На рисунке показаны концентрационные зависимости  $V$  (кривая 5) и  $\eta$ , рассчитанные в приближениях Бете (кривая 1) и ГБВ (кривая 2).

Предложенная модель позволяет также получить оценки для модуля сдвига в случае неравновесных состояний отдельных локальных областей  $\alpha$ -фазы, в которых палладий не может перейти в  $\beta$ -фазу из-за внешнего сжатия [8], тогда, полагая  $V \sim 1$ , имеем  $\eta^*(\theta_H) \approx \varepsilon_{\text{eff}}(\theta_H)/\varepsilon_{\text{eff}}(\theta_H = 0)$ . Зависимости  $\eta^*(\theta_H)$  также представлены на рисунке. Кривые  $\eta^*$  и  $\eta$  по-разному меняются относительно линии  $\eta = 1$  с увеличением концентрации внедренного водорода. Иными словами, в неравновесном состоянии величина модуля сдвига может резко отличаться от своего значения в равновесном состоянии. При полном заполнении водородом  $\alpha$ -фазы в сжатом состоянии  $\eta^*(1) = 1.075$ .

В рассматриваемой модели модули сжатия и Юнга прямо пропорциональны величине модуля сдвига: модуль сжатия, согласно [6], можно выразить в виде  $G_c(\theta_H) = 4M/3r_{\text{min}}(\theta_H) = 4G_s(\theta_H)/3$ , а величина модуля Юнга  $H(\theta_H)$  определяется стандартным образом [21]:  $H(\theta_H) = 9G_c(\theta_H)G_s(\theta_H)/[3G_c(\theta_H) + G_s(\theta_H)] = 2.4G_s(\theta_H)$ .

Предложенная модель качественно согласуется с оценкой скрупулезными надежными экспериментальными данными по влиянию растворенного водорода на механические модули. Она правильно предсказывает уменьшение модуля Юнга и сдвига при насыщении металла водородом в широком диапазоне концентраций. При малых плотностях водорода она дает линейное уменьшение модуля Юнга (как и в работе [22]), и, в частности, до  $\theta_H \sim 0.014$  модуль Юнга уменьшается до 0.65 (в приближении Бете) и до 0.70% (в приближении ГБВ), тогда как эксперимент [22] дает уменьшение до 1.1%. При плотности  $\theta_H = 0.63$  эта модель предсказывает уменьшение модуля сдвига на 6.3 (в приближении Бете) и на 7.0% (в приближении ГБВ), тогда как в эксперименте [23] получено уменьшение на 4%. Кроме того, в работе [24] на основе оценки в приближении ГБВ при  $\theta_H \sim 0.6$  сделан вывод, что при высоких концентрациях водорода, когда существенными становятся эффекты взаимного влияния между внедренными атомами, должно наблюдаться увеличение динамического модуля Юнга в системе Pd–H до 8%. Этот вывод хорошо согласуется с величиной увеличения  $\eta^*$  на 7.4%, если считать, что динамический характер величины модуля Юнга обусловлен неравновесным состоянием металла.

Таким образом, предложенная модель позволяет связать между собой независимые экспериментальные данные и дает разумные оценки для механических модулей без привлечения дополнительных подгоночных параметров. Если в рамках этой модели отказаться от прямого использования экспериментальной зависимости  $r_{\min}(\theta_H)$ , то, варьируя параметры  $\sigma_{MH}$  и  $\sigma_{HH}$ , можно получить как количественное описание зависимости  $r_{\min}(\theta_H)$ , так и улучшить согласие модели с экспериментально измеренными механическими модулями. Однако для получения полностью самосогласованных параметров потенциалов модели требуется предварительное описание кривой расщепления на фазовой диаграмме системы Pd–H.

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. Мир, М. (1981). Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.
- [2] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. Наука, М. (1987). 296 с.
- [3] Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В.М. Грязнова, Е.И. Клабуновского. Наука, М. (1981). 181 с.
- [4] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985). 232 с.
- [5] А.М. Косевич. Физическая механика реальных кристаллов. Наук. думка, Киев (1981). 328 с.
- [6] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИФМЛ, М.–Л. (1963). 312 с.
- [7] H. Brodowsky. Ber. Bunsenges Physik. Chem. **72**, 8, 1055 (1968).

- [8] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [9] X. Вагнер. Водород в металлах. Т. 1 / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. Мир, М. (1981). С. 16.
- [10] О.П. Бурмистрова, Н.И. Куликов, Н.Д. Потехина. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. Наука, М. (1987). С. 5.
- [11] Н.И. Куликов. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. Наука, М. (1987). С. 61.
- [12] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. 1. Изд-во МИСИС, М. (1999). С. 383.
- [13] В.М. Даниленко. Модели реальных кристаллов. Наук. думка, Киев (1983). 224 с.
- [14] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.
- [15] Ю.К. Товбин. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. Наука, М. (1990). 288 с.
- [16] Справочник химика. Т. 1. Химия, Л. (1971). 812 с.
- [17] Справочник элементов. Ч. 1. Физические свойства. Металлургия, М. (1976). 158 с.
- [18] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1961). 460 с.
- [19] Э. Вике, X. Бродовский. Водород в металлах. Т. 2 / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. Мир, М. (1981). С. 91.
- [20] R.H. van Dongen, J.C.P. Broeckhaff. Surface Sci. **18**, 3, 462 (1969).
- [21] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 246 с.
- [22] R.J. Farrago, R.V. McLellan. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 6, 781 (1978).
- [23] J.M. Rove. J. Phys. F **8**, L7 (1978).
- [24] Л.И. Смирнов, В.А. Гольцов. ФММ **84**, 6, 47 (1997).