

05

Растворимость газов в кристаллах с учетом взаимодействия между примесными атомами

© К.И. Бородин,^{1,2} В.А. Волков¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. Н.А. Михеева УрОРАН, 620108 Екатеринбург, Россия
e-mail: bkimm@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2019 г.

Принято к публикации 2 октября 2019 г.

В рамках молекулярно-кинетической теории металлов и сплавов растворимость газов в кристаллах изучена с учетом взаимодействия между примесными атомами. Найдены зависимости растворимости от давления газа для одноатомного и двухатомного газов. Утверждается, что отклонения от закона Сивертса обусловлены взаимодействием между примесными атомами.

Ключевые слова: растворимость, междоузлия, давление газа, закон Сивертса.

DOI: 10.21883/JTF.2020.04.49085.167-19

Введение

При поглощении газа кристаллами на границе кристалла происходят сложные физико-химические процессы, включающие в себя диссоциацию молекул газа и последующее диффузионное проникновение атомов газа в кристалл. Обратимость данного процесса приводит через какое-то время к установлению равновесного состояния в системе газ–кристалл. Растворимость газа определяется равновесной концентрацией растворенных в кристалле атомов газа. Исследование этих процессов представляет большой практический интерес, так как даже малые примеси другого элемента в кристалле могут приводить к значительному изменению его физических свойств. Особую роль для различных практических применений играют процессы диффузии внедренных атомов газа. Именно они определяют протекание многих превращений, происходящих в металлах и сплавах при их термической обработке. Диффузия внедренных атомов используется для пропитывания поверхностного слоя кристалла веществами, придающими ему твердость, сопротивляемость окислению, истиранию и т.д. Именно эти процессы ответственны за обогащение поверхностного слоя стальных изделий атомами азота (азотирование), водорода и т.п. В результате существенно повышается поверхностная твердость, жаропрочность, износостойчивость изделий. Изучение диффузионной подвижности и растворимости внедренных атомов газа необходимо при создании материалов для атомной энергетики, космической техники, порошковых производств. Большое практическое значение имеют процессы проникновения водорода через металлические мембраны и процессы насыщения водородом веществ, которые могут служить хранилищами водорода — экологически чисто-

го топлива [1,2]. Установлено, что наличие водорода в металлах и сплавах оказывает значительное влияние на свойства и процессы, протекающие в них, такие как теплоемкость, сверхпроводимость, твердость, пластичность, электросопротивление, термоэлектродвижущая сила, намагничивание и т.д. [3]. Понимание физики всех этих явлений позволит выработать режимы процессов абсорбции и десорбции, т.е. процессов накопления и извлечения водорода из веществ, способных его накапливать.

Обычно в расчетах растворимости атомов внедрения в кристаллах пренебрегают их взаимодействием между собой [1]. Однако во многих случаях данное взаимодействие играет определяющую роль: именно оно обуславливает дальнейшее упорядочение в системе междоузельные атомы–междоузельные вакансии, распад твердых растворов внедрения и т.п. [2]. Поэтому представляет интерес оценка влияния этого взаимодействия на растворимость газов в кристаллах.

Постановка задачи. Используемая модель и метод ее решения

В настоящей работе рассчитана растворимость газа в кристалле с ОЦК-решеткой. Предполагается, что поглощенные атомы газа занимают октаэдрические и тетраэдрические междоузлия в кристалле, расположенные соответственно в серединах ребер и центрах граней элементарной ячейки и на ее гранях посередине между ближайшими окта-междоузлиями. Расчет ведется в статическом приближении, т.е. в пренебрежении фононными эффектами.

Обозначая через N_O и N_T числа внедренных соответственно в окта- и тетра-междоузлия растворенных атомов, запишем свободную энергию системы растворитель

(кристалл) и донор (газ) в виде

$$F = -u_O N_O - u_T N_T - 2\vartheta \left(\frac{a}{2} \right) \frac{N_O^2}{N} - 2\vartheta \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right) \frac{N_T^2}{N} - 2\vartheta \left(\frac{a}{4} \right) \frac{N_O N_T}{N} + kT \{ N_O \ln N_O + (N - N_O) \ln(N - N_O) + N_T \ln N_T + (2N - N_T) \ln(2N - N_T) \} + F_{\text{gas}}. \quad (1)$$

Здесь u_O и u_T — взятые со знаком минус энергии внедренных атомов соответственно в окта- и тетра-междоузлиях; $\vartheta(a/2)$, $\vartheta(a\sqrt{2}/4)$ и $\vartheta(a/4)$ — энергии взаимодействия растворенных атомов — ближайших соседей на окта-, тетра и окта-тетра-междоузлиях, взятые с обратным знаком; N — число окта-междоузлий в кристалле; F_{gas} — свободная энергия газа, равная [4]

$$F_{\text{gas}}^{(1)} = -N_2 kT \ln \left[\frac{eV}{N_2} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (2)$$

для одноатомного газа, и

$$F_{\text{gas}}^{(2)} = -N_2 kT \ln \left[\frac{eV}{N_2} \left(\frac{4\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + N_2 \left(\frac{kT_C}{2} + kT \ln \frac{T_C^0}{T} - \frac{kT_C^0}{3} + \varepsilon_O \right) \quad (3)$$

для двухатомного газа. В (2), (3) N_2 — число молекул газа, V — его объем, m — масса атома газа, ε_O — энергия связи молекулы, T_C и T_C^0 — характеристические температуры для колебательной и вращательной степеней свободы молекулы. Переменные N_O , N_T и N_{gas} связаны условием

$$N_O + N_T + \nu N_{\text{gas}} = \text{const}, \quad (4)$$

где $\nu = 1$ или 2 соответственно для одноатомного и двухатомного газа, N_{gas} — число молекул в газовой фазе.

Равновесные значения N_O и N_T находятся из условий экстремальности свободной энергии F [5–8]

$$\frac{\partial F}{\partial N_O} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_T} = 0, \quad (5)$$

которые приводят к следующим уравнениям для соответствующих концентраций $c_O = N_O/N$ и $c_T = N_T/2N$ (учтено, что в ОЦК-решетках число тетра-междоузлий в два раза больше числа окта-междоузлий)

$$c_O = A(1 - c_O) \exp(k_1 \alpha c_O) \exp(\alpha c_T), \quad (6)$$

$$c_T = B(1 - c_T) \exp(k_2 \alpha c_T) \exp\left(\frac{\alpha}{2} c_O\right),$$

где

$$A = \left(\frac{p}{p_{Ov}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp\left(\frac{u_O}{kT}\right), \quad B = \left(\frac{p}{p_{Ov}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp\left(\frac{u_T}{kT}\right), \quad (7)$$

p — давление газа, p_{Ov} ($\nu = 1, 2$) равны [5]

$$p_{O1} = kT \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2},$$

$$p_{O2} = \frac{kT^2}{T_C} \left(\frac{4\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{2T} \left(T_C - \frac{2}{3} T_C^0 \right) - \frac{\varepsilon_0}{kT} \right], \quad (8)$$

причем $\alpha = 4\vartheta(a/2)/kT$, $k_1 = \vartheta(a/2)/\vartheta(a/4)$, $k_2 = \vartheta(a\sqrt{2}/4)/\vartheta(a/4)$ (очевидно, что $k_1 \sim k_2 \sim 1$).

Раскладывая экспоненты в (6) в ряды по степеням α и записывая c_l ($l = O, T$) в виде

$$c_l = c_l(0) + \alpha c_l(1) + \alpha^2 c_l(2) + \dots, \quad (9)$$

вместо (6) получаем такие уравнения

$$c_O(0) + \alpha c_O(1) + \alpha^2 c_O(2) + \dots = A \{ 1 - c_O(0) - \alpha c_O(1) - \alpha^2 c_O(2) - \dots \} \times \left\{ 1 + k_1 \alpha (c_O(0) + \alpha c_O(1) + \alpha^2 c_O(2) + \dots) + \frac{k_1^2 \alpha^2}{2} (c_O(0) + \alpha c_O(1) + \alpha^2 c_O(2) + \dots)^2 + \dots \right\} \times \left\{ 1 + \alpha (c_T(0) + \alpha c_T(1) + \frac{\alpha^2}{2} (c_T(0) + \alpha c_T(1) + \alpha^2 c_T(2) + \dots)^2 + \dots) \right\}, \quad (10)$$

$$c_T(0) + \alpha c_T(1) + \alpha^2 c_T(2) + \dots = B \{ 1 - c_T(0) - \alpha c_T(1) - \alpha^2 c_T(2) - \dots \} \times \left\{ 1 + k_2 \alpha (c_T(0) + \alpha c_T(1) + \alpha^2 c_T(2) + \dots) + \frac{k_2^2 \alpha^2}{2} (c_T(0) + \alpha c_T(1) + \alpha^2 c_T(2) + \dots)^2 + \dots \right\} \times \left\{ 1 + \frac{\alpha}{2} (c_O(0) + \alpha c_O(1) + \alpha^2 c_O(2) + \dots) + \frac{\alpha^2}{4} (c_O(0) + \alpha c_O(1) + \alpha^2 c_O(2) + \dots)^2 + \dots \right\},$$

из которых методом итераций по параметру α можно найти $c_O(i)$ и $c_T(i)$, где $i = 0, 1, 2, \dots$. Вычисления дают

$$c_O(0) = \frac{A}{1+A}, \quad c_T(0) = \frac{B}{1+B}, \quad (11)$$

$$c_O(1) = c_O(0)(1 - c_O(0))(k_1 c_O(0) + c_T(0)), \quad (12)$$

$$c_T(1) = c_T(0)(1 - c_T(0)) \left(k_2 c_T(0) + \frac{1}{2} c_O(0) \right),$$

$$c_O(2) = c_O(0) \times \left\{ (1 - c_O(0)) \left[k_1 c_O(1) + c_T(1) + \frac{1}{2} (k_1 c_O(0) + c_T(0))^2 \right] - c_O(1) (k_1 c_O(0) + c_T(0)) \right\}, \quad (13)$$

$$c_T(2) = c_T(0) \left\{ (1 - c_T(0)) \times \left[k_2 c_T(1) + \frac{1}{2} c_O(1) + \frac{1}{2} \left(k_2 c_T(0) + \frac{1}{2} c_O(0) \right)^2 \right] - c_T(1) \left(k_2 c_T(1) + \frac{1}{2} c_O(0) \right) \right\}.$$

Основные результаты

Определим растворимость R как концентрацию растворенных атомов по отношению к полному числу междоузлий кристалла

$$R = \frac{N_O + N_T}{3N} = \frac{1}{3} c_O + \frac{2}{3} c_T. \quad (14)$$

Эффект влияния взаимодействия между примесями проявляется уже в первом порядке по α ; учитывая (14) и используя (9), (11), (12) и принимая во внимание, что при малых давлениях газа величины A и B малы, находим

$$R = \frac{A + 2B}{3} + \frac{\vartheta \left(\frac{\alpha}{4} \right)}{kT} (k_1 A^2 + k_2 B^2 + 2AB), \quad (15)$$

откуда следует, что при $\vartheta(\alpha/4) > 0$ растворимость увеличивается, а уменьшается при $\vartheta(\alpha/4) < 0$.

Учитывая зависимость A и B от давления газа p , получаем, что за счет взаимодействия поглощенных атомов меняется зависимость растворимости от p , именно, если пренебречь этим взаимодействием, то

$$R = ap^{\frac{1}{\nu}}, \quad (16)$$

при учете последнего

$$R = ap^{\frac{1}{\nu}} + bp^{\frac{2}{\nu}}, \quad (17)$$

a и b — параметры, причем $b \sim \vartheta(\alpha/4)$. Здесь $\nu = 1, 2$ для одноатомного и двухатомного газов соответственно.

Заключение

Проведенное рассмотрение можно обобщить на случай, когда кристалл имеет ГЦК-решетку.

Расчеты в работе выполнены в рамках молекулярно-кинетической теории металлов, где энергии межатомных взаимодействий считаются параметрами, их выбор является довольно произвольным и приводит к весьма ненадежным количественным результатам [9]; именно поэтому мы не делаем никаких численных оценок, ограничиваясь качественными выводами.

Экспериментально установлено, что во многих случаях для растворимости хорошо выполняется закон Сивертса $R \sim \sqrt{p}$. Однако имеются случаи отклонения от этого закона. Так, растворимость водорода в палладии описывается нелинейной зависимостью от \sqrt{p} [10], что может быть объяснено влиянием взаимодействия между примесными атомами.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (тема „Сплавы“) Г.р. № АААА-А19-119070890020-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Габдуллин М.Т., Каменецкая Е.А. // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 7. С. 694–705.
- [2] Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 363 с.
- [3] Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
- [4] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
- [5] Волков В.А., Машаров Г.С., Машаров С.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 31–34.
- [6] Машаров Г.С., Машаров С.И. // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95. № 4. С. 5–7.
- [7] Borodin K.I., Volkov V.A. // AIP Conf. Proceed. 2018. Vol. 2015. N 1. P. 020012 (1–4).
- [8] Машаров С.И., Рыбалко Ф.А., Сафаров Д.А. // Физика металлов и металловедение. 1991. № 9. С. 197–199.
- [9] Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
- [10] Алефельд Г. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. 430 с.