

01;03;05;11;12

Разновидность газов в одноосно деформированных кристаллах

© В.А. Волков, Г.С. Машаров, С.И. Машаров

Уральский государственный технический университет — УПИ,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 21 июля 2003 г.)

Рассчитана растворимость газов в однородно деформированных кристаллах с ОЦК решеткой. В результате деформации междоузлия, занимаемые внедренными атомами, становятся неэквивалентными. Это приводит к изменению температурной зависимости растворимости. Влияние деформации существенно зависит от знака энергии взаимодействия v_{AC} растворенных атомов с атомами кристалла. При упругом одноосном растяжении растворимость линейно уменьшается с деформацией при $v_{AC} > 0$, при $v_{AC} < 0$ она растет с деформацией; величина эффекта составляет $\sim 1-10\%$. Исследовано влияние комплексов из двух ближайших растворенных атомов. Сформулированы условия, при которых роль комплексов существенна. Наличие комплексов приводит к росту растворимости и меняет ее зависимость от давления газа.

Поглощение кристаллами газа представляет сложный физико-химический процесс, включающий в себя диссоциацию молекул газа на его границе с кристаллом с последующим диффузионным проникновением атомов в растворяющий объем. Обратимость данного процесса приводит к установлению через какое-то время равновесного состояния в системе газ–кристалл; равновесная концентрация растворенных в кристалле атомов определяет растворимость газа.

В настоящей работе рассчитана растворимость газа в кристалле А с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, подвергнутом одноосной деформации ε в направлении оси Oz ; при этом длина соответствующего ребра элементарной ячейки a_0 изменится на $\Delta a = \varepsilon \cdot a_0$; изменение длин ребер в направлениях, перпендикулярных Oz , оказываются равными

$$\Delta a' = -\frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} a_0 \varepsilon,$$

λ и μ — коэффициенты Ламе [1].

Принимается, что поглощенные атомы газа занимают октаэдрические междоузлия в недеформированном кристалле, т.е. располагаются в серединах ребер и центрах граней элементарной ячейки. Однако в деформированном кристалле эти позиции перестают быть эквивалентными. Из-за изменения расстояний атомов кристалла от междоузлий последние разбиваются на два типа: междоузлие I типа имеет в своем окружении два ближайших атома кристалла на расстоянии $a_1/2$ ($a_1 = a_0 + \Delta a$), междоузлие II типа — соответственно на расстоянии $a_2/2$ ($a_2 = a_0 + \Delta a'$). Очевидно, что число междоузлий I типа N_1 в два раза меньше числа междоузлий II типа N_2 , а так как полное число междоузлий равно $3N$ (N — число атомов в кристалле), то

$$N_1 = N, \quad N_2 = 2N. \quad (1)$$

Растворимость в случае однородного распределения внедренных атомов

Рассчитаем растворимость газа в кристалле для случая, когда внедренные атомы располагаются однородно по междоузловым позициям. Обозначая через $v_{AC}(r)$ и $v(r)$ взятые со знаком „минус“ энергии взаимодействия атомов кристалла с междоузловыми атомами С и атомов С друг с другом, запишем свободную энергию системы кристалл–газ

$$\begin{aligned} F = & -2v_{AC} \left(\frac{a_1}{2}\right) N_C^{(1)} - 2v_{AC} \left(\frac{a_2}{2}\right) N_C^{(2)} \\ & - 2v \left(\frac{a_2}{2}\right) \frac{N_C^{(1)} N_C^{(2)}}{N} - \frac{1}{2} v \left(\frac{a_1}{2}\right) \frac{N_C^{(2)^2}}{N} \\ & - kT \left\{ N(\ln N - 1) + 2N(\ln 2N - 1) - N_C^{(1)}(\ln N_C^{(1)} - 1) \right. \\ & - (N - N_C^{(1)})(\ln(N - N_C^{(1)}) - 1) - N_C^{(2)}(\ln N_C^{(2)} - 1) \\ & \left. - (2N - N_C^{(2)})(\ln(2N - N_C^{(2)}) - 1) \right\} + F_{\text{gas}}^{(v)}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $F_{\text{gas}}^{(v)}$ — свободная энергия ν -атомного газа, для одноатомных и двухатомных газов равная [2].

$$F_{\text{gas}}^{(v)} = \begin{cases} -N_g kT \ln \left[\frac{eV}{N_g} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right], & \nu = 1, \\ -N_g kT \ln \left[\frac{eV}{N_g} \left(\frac{4\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \\ + N_g \left[\frac{kT_C}{2} + kT \ln \frac{T_C^0}{T} - \frac{kT_C^0}{3} + \varepsilon_0 \right], & \nu = 2. \end{cases} \quad (3)$$

В формулах (2), (3) $N_C^{(i)}$ — числа внедренных атомов на междоузлиях i -го типа ($i = I, II$), N_g — число молекул в газовой фазе, V — объем газа, m — масса атома газа, T_C и T_C^0 — характеристические температуры для колебательной и вращательной степеней свободы молекулы, ε_0 — энергия связи молекулы.

Выбирая за термодинамические переменные величины $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$, запишем уравнения равновесия, исходя из условия экстремальности F по $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$ и учитывая, что

$$N_C^{(1)} + N_C^{(2)} + \nu N_g = \text{const.} \quad (4)$$

Имеем

$$\begin{aligned} & -2v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) - 2v \left(\frac{a_2}{2} \right) \frac{N_C^{(2)}}{N} \\ & - kT [-\ln N_C^{(1)} + \ln(N - N_C^{(1)})] + \frac{\partial F_{\text{gas}}}{\partial N_C^{(1)}} = 0, \\ & -2v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) - 2v \left(\frac{a_2}{2} \right) \frac{N_C^{(1)}}{N} - v \left(\frac{a_1}{2} \right) \frac{N_C^{(2)}}{2} \\ & - kT [-\ln N_C^{(2)} + \ln(2N - N_C^{(2)})] + \frac{\partial F_{\text{gas}}}{\partial N_C^{(2)}} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Решая систему (5) в предположении, что $N_C^{(i)} \ll N_i$, находим, пренебрегая всеми членами, кроме логарифмических по $N_C^{(i)}/N_i$,

$$\begin{aligned} N_C^{(1)} &= N \left(\frac{p}{p_0^{(\nu)}} \right)^{1/\nu} \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_1/2)}{kT} \right), \\ N_C^{(2)} &= 2N \left(\frac{p}{p_0^{(\nu)}} \right)^{1/\nu} \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_2/2)}{kT} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где p — давление газа,

$$p_0^{(\nu)} = \begin{cases} kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, & \nu = 1, \\ \frac{kT^2}{T_C} \left(\frac{4\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{2T} \left(T_C - \frac{2}{3} T_C^0 \right) - \frac{\varepsilon_0}{kT} \right], & \nu = 2. \end{cases} \quad (7)$$

Исходя из (6), можно получить выражение для растворимости R

$$\begin{aligned} R = \frac{N_C^{(1)} + N_C^{(2)}}{3N} &= \frac{1}{3} \left(\frac{p}{p_0^{(\nu)}} \right)^{1/\nu} \left\{ \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_1/2)}{kT} \right) \right. \\ & \left. + 2 \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_2/2)}{kT} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

При малой деформации ($\varepsilon \ll 1$) и высокой температуре

$$\begin{aligned} \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_1/2)}{kT} \right) &\approx \exp \left(\frac{2v_{AC}^0}{kT} \right) \left(1 + \gamma \frac{a_0 \varepsilon}{kT} \right), \\ \exp \left(\frac{2v_{AC}(a_2/2)}{kT} \right) &\approx \exp \left(\frac{2v_{AC}^0}{kT} \right) \left(1 - \gamma \frac{\lambda a_0}{\lambda + \mu} \frac{\varepsilon}{kT} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$v_{AC}^0 = v_{AC}^0 \left(\frac{a_0}{2} \right) \quad \gamma = \left. \frac{\partial v(r)_{AC}}{\partial r} \right|_{a_0},$$

тогда

$$R = R_0 \left\{ 1 + \frac{1}{3} \frac{\gamma a_0 \varepsilon}{kT} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \right) \right\}. \quad (10)$$

В этой формуле

$$R_0 = \left(\frac{p}{p_0^{(\nu)}} \right)^{1/\nu} \exp \left(\frac{2v_{AC}^0}{kT} \right) \quad (11)$$

— растворимость газа в недеформированном кристалле.

Согласно (10), растворимость изменяется линейно с деформацией, при этом, полагая, что внедренные атомы притягиваются атомами растворителя ($v_{AC} > 0$), получим $\gamma < 0$. Таким образом, при одноосном растяжении кристалла растворимость газа в нем будет уменьшаться, а при сжатии увеличиваться. В области температур, где

$$\frac{1}{3} \frac{\gamma a_0}{kT} \sim (1-10),$$

влияние одноосного растяжения кристалла при $\varepsilon \sim 0.01$ приведет к изменению растворимости газа на величину порядка 1–10%.

Взаимодействие между атомами C можно учесть в рамках обычной теории возмущений. В первом порядке по v/kT из уравнений равновесия (5) находим

$$\begin{aligned} \Delta N_C^{(1)} &= \frac{2v(a_2/2)}{kT} N_C^{(2)}, \\ \Delta N_C^{(2)} &= \frac{2v(a_2/2)N_C^{(1)} + v(a_1/2)N_C^{(2)}}{kT}. \end{aligned} \quad (12)$$

Согласно (10) и (11), одноосное растяжение кристалла не меняет зависимость растворимости газа от давления и температуры, растворимость будет описываться законом Аррениуса с небольшим изменением за счет деформации предэкспоненциального множителя.

Влияние комплексов внедренных атомов на растворимость

Как известно, взаимодействие между точечными дефектами в кристаллах может приводить к их объединению в различные комплексы [3]. В разбавленных сплавах внедрения $A-(C)$ простейшими из них являются пары ближайших межузловых атомов. Определим влияние образования комплексов на растворимость газов в деформированных кристаллах, считая, что число комплексов невелико и отсутствует их взаимное наложение.

Очевидно, что в однородно деформированном кристалле с ОЦК решеткой существуют два вида таких комплексов. Комплексы 1-го типа образуют атомы C , занимающие ближайшие междоузлия различных типов, их число равно n_1 , а энергия равна

$$E_k^{(1)} = -v \left(\frac{a_2}{2} \right) n_1. \quad (13)$$

В комплексах 2-го типа соседние атомы C занимают ближайшие междоузлия 2-го типа, их число n_2 , их энергия

$$E_k^{(2)} = -v \left(\frac{a_1}{2} \right) n_2. \quad (14)$$

Определим термодинамическую вероятность состояния с n_1 комплексами 1-го типа. Она равна числу различных размещений n_1 комплексов по числу пар междоузлия 1-го типа—междоузлия 2-го типа, равному $4N$, т. е.

$$W_k^{(1)} = \frac{(4N)!}{n_1!(4N - n_1)!}. \quad (15)$$

Аналогично для комплексов 2-го типа

$$W_k^{(2)} = \frac{(2N)!}{n_2!(2N - n_2)!}. \quad (16)$$

В растворе, содержащем не перекрывающиеся комплексы обоих типов, для размещения изолированных атомов C имеется $N - n_1 - 2n_2$ междоузлий 1-го типа и $2N - 4n_1 - 3n_2$ междоузлий 2-го типа. Отсюда для термодинамической вероятности состояния с $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$ изолированными атомами C получаем

$$W = \frac{(N - n_1 - 2n_2)!}{N_C^{(1)}!(N - n_1 - 2n_2 - N_C^{(1)})!} \times \frac{(2N - 4n_1 - 3n_2)!}{N_C^{(2)}!(2N - 4n_1 - 3n_2 - N_C^{(2)})!}. \quad (17)$$

Используя (15)–(17), можем записать следующее выражение для свободной энергии:

$$\begin{aligned} F = & - \left[v \left(\frac{a_2}{2} \right) + 2v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) + 2v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) \right] n_1 \\ & - \left[v \left(\frac{a_1}{2} \right) + 2v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) + 2v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) \right] n_2 \\ & - 2v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) N_C^{(1)} - 2v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) N_C^{(2)} - 2v \left(\frac{a_2}{2} \right) N_C^{(1)} \\ & \times \frac{N_C^{(2)}}{2N - 4n_1 - 3n_2} - \frac{1}{2} v \left(\frac{a_1}{2} \right) \frac{N_C^{(2)^2}}{2N - 4n_1 - 3n_2} \\ & - kT \left\{ (N - n_1 - 2n_2) (\ln(N - n_1 - 2n_2) - 1) \right. \\ & + 4N (\ln 4N - 1) + 2N (\ln 2N - 1) - N_C^{(1)} \ln(N_C^{(1)} - 1) \\ & - (N - n_1 - 2n_2 - N_C^{(1)}) (\ln(N - n_1 - 2n_2 - N_C^{(1)}) - 1) \\ & - N_C^{(2)} \ln(N_C^{(2)} - 1) - (2N - 4n_1 - 3n_2 - N_C^{(2)}) \\ & \left. \times \ln(N - 4n_1 - 3n_2 - N_C^{(2)} - 1) \right\} + F_{\text{gas}}. \quad (18) \end{aligned}$$

Составляя далее уравнения равновесия из требования экстремальности F по $N_C^{(1)}$, $N_C^{(2)}$, n_1 и n_2 с учетом связи

$$N_C^{(1)} + N_C^{(2)} + 2n_1 + 2n_2 + N_{\text{gas}} = \text{const} \quad (19)$$

и решая их в пренебрежении всеми слагаемыми по концентрациям, кроме логарифмических, получаем

$$n_1 = 4N \left(\frac{p}{p_0^{(v)}} \right)^{2/v} e^{\frac{v \left(\frac{a_2}{2} \right) + 2 \left(v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) + v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) \right)}{kT}}, \quad (20)$$

$$n_2 = 2N \left(\frac{p}{p_0^{(v)}} \right)^{2/v} e^{\frac{v \left(\frac{a_1}{2} \right) + 2 \left(v_{AC} \left(\frac{a_1}{2} \right) + v_{AC} \left(\frac{a_2}{2} \right) \right)}{kT}}. \quad (21)$$

Для $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$ находим ранее полученные выражения (6).

Согласно (6), (20) и (21), концентрации комплексов $c_1 = n_1/4N$ и $c_2 = n_2/2N$ связаны с концентрациями изолированных внедренных атомов соотношением

$$c_i = c_C^{(i)^2} e^{\frac{v}{kT}}; \quad i = 1, 2, \quad (22)$$

где $c_C^{(i)} = N_C^{(i)}/N_i$.

Отсюда следует, что концентрация комплексов будет значительной лишь при $v > 0$ (атомы C притягиваются друг к другу), поскольку $c_C^{(i)} \ll 1$; при $v < 0$ наличием комплексов можно пренебречь.

Растворимость газа R с учетом образования комплексов получается равной

$$R = \frac{1}{3N} (N_C^{(1)} + N_C^{(2)} + 2(n_1 + n_2)) = R_1 + R_2, \quad (23)$$

где R_1 определяется формулой (8) и дает вклад в растворимость изолированных атомов, а R_2 — растворимость, обусловленная комплексами,

$$R_2 = \frac{2}{3} \left(\frac{p}{p_0^{(v)}} \right)^{2/v} \left[2e^{\frac{v_{CC} \left(\frac{a_2}{2} \right)}{kT}} + e^{\frac{v_{CC} \left(\frac{a_2}{2} \right)}{kT}} \right] e^{\frac{v_{CC} \left(\frac{a_2}{2} \right) + v_{CC} \left(\frac{a_2}{2} \right)}{kT}}. \quad (24)$$

В недеформированном кристалле

$$R = R_0 \left\{ 1 + 2 \left(\frac{p}{p_0^{(v)}} \right)^{1/v} e^{\frac{v_0 + 2v_0^0}{kT}} \right\}, \quad (25)$$

где R_0 — растворимость в отсутствии комплексов, $v^0 = v(a_0/2)$.

Как следует из (24), появление комплексов приводит к изменению зависимости растворимости от давления газа. Для случая одноатомного газа R можно представить в виде

$$R = ap + bp^2, \quad (26)$$

где a и b — функции температуры.

В случае двухатомного газа

$$R = a\sqrt{p} + bp. \quad (27)$$

Это открывает возможность по экспериментальным данным о растворимости определить (по отклонениям $R(p)$ от линейного и параболического законов) наличие в растворе комплексов, при этом отношение b/a

будет характеризовать долю комплексов по отношению к числу изолированных атомов внедрения.

Найдем зависимость R от деформации. Как показано ранее, R_1 зависит от ε линейно, причем растет при растяжении и уменьшается при сжатии. Раскладывая v_{CC} и v_{AC} в ряды по малым величинам Δa_1 и Δa_2 , получаем для R_2

$$R_2 = R_2^0 \left\{ 1 + \frac{a_0 \varepsilon}{3kT} \cdot \frac{\lambda + 2\mu}{2(\lambda + \mu)} \left[\frac{1}{3} e^{-\frac{v^0}{kT}} \beta + \gamma \right] \right\}. \quad (28)$$

Здесь R_2^0 — вклад в растворимость за счет комплексов в недеформированном кристалле,

$$v^0 = v \left(\frac{a_0}{2} \right), \quad \beta = \left. \frac{\partial v(r)}{\partial r} \right|_{a_0/2}.$$

Знак выражения в квадратных скобках неопределен, поэтому изменение R_2 за счет деформации может быть как положительным, так и отрицательным.

Сопоставление с экспериментом

В экспериментальных исследованиях наибольшее внимание уделялось вопросам взаимодействия водорода с металлами. Установлено, что во многих случаях для растворимости хорошо выполняется закон Сиверта $R \sim \sqrt{p}$. Это свидетельствует о том, что поглощенный металлом газ находится в растворе в виде отдельных изолированных атомов. Однако имеются случаи отклонения от этого закона. Так, растворимость водорода в палладии описывается нелинейной зависимостью от \sqrt{p} [4, гл. 8], что может быть объяснено наличием комплексов внедренных атомов.

Влияние упругих напряжений на растворимость исследовалось на образцах сплава Pd_3Ag [4]. Установлено, что за счет деформации происходит изменение растворимости, коррелирующее со знаком деформации. Величина эффекта порядка 1% согласуется с теоретической оценкой.

Таким образом, можем заключить, что полученные результаты согласуются с экспериментом.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 296 с.
- [2] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1979. 449 с.
- [3] Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 305 с.
- [4] Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. 430 с.