

ВОДОРОДОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ ЛАВЕСА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $TiMn_{1,5}$

Маринин В.С. *, Умеренкова К.Р., Волочук О.В.

Институт проблем машиностроения им. А.Н.Подгорного НАН Украины,
ул. Пожарского 2/10, Харьков, 61046 Украина

*Факс: 38 (0572) 944 635 E-mail: ifk@sa.net.ua

Введение

В работе [1] в рамках метода термодинамической теории возмущений путем учета водород-водородного взаимодействия и дилатации решетки при растворении водорода в интерметаллических соединениях (ИМС) удалось описать основные особенности фазовых равновесий в системах "интерметаллиды – водород". Расчеты проведены в модели неидеального решеточного газа для соединений структурного типа $CaCu_5$ в области неупорядоченных α - β -фаз – на примере систем $LaNi_5-H_2(D_2)$.

В настоящей работе предложенным методом определены сорбционные характеристики ИМС $TiMn_{1,5}$ с гексагональной структурой типа $C14$, или $MgZn_2$ (фаза Лавеса). Соединение $TiMn_{1,5}$ обладает [2] одним из наилучших для ИМС сочетаний водородоемкости и кинетики сорбции-десорбции в мягких, т.е. практически значимых диапазонах термодинамических состояний. Впервые определены диаграммы состояния системы $TiMn_{1,5}-H_2$ как в двухфазной области ($\alpha+\beta$), так и при сверхкритических параметрах.

Результаты и обсуждение

Элементарные ячейки металлической матрицы гидридных фаз на основе интерметаллидов со структурами типа $MgZn_2$, содержащих Ti , Zr , Er , Lu и Th в качестве первого компонента, во всех случаях сохраняют исходную симметрию гексагональных фаз Лавеса ИМС. В этом случае избыточный химический потенциал водородного компонента гидрида ИМС для базисного случая растворов внедрения с единственным типом эквивалентных междоузлий имеет вид [2]

$$\beta\mu_H^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+ac_s\theta)} + \frac{W_2\theta^2}{T^2(1+ac_s\theta)^2}, \quad (1)$$

где $\beta=1/kT$; $\theta=C/C_s$; $C = n_{ИМС} \cdot c$ – концентрация водорода в виде отношения $H/ИМС$, т.е. на формульную единицу ИМС; $n_{ИМС}$ – число атомов в формульной единице; c – концентрация H в единицах H/Me (на один атом матрицы); $\alpha = c^{-1}(\Delta V(c)/V)$ – коэффициент

дилатации решетки ИМС при растворении водорода; $c_s=C_s/n_{ИМС}$, C_s – сорбционная емкость ИМС, c_s – максимальная концентрация занятых междоузлий.

Постоянные W_1, W_2 в модели неидеального (взаимодействующего) решеточного H -газа обеспечивают связь между макроскопическими свойствами гидридов и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и металлической матрицы ИМС:

$$W_1 = 2I_1 n_M (E_1 \sigma_1^3) c_s / v_0, \quad W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2, \quad (2)$$

где $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ – параметры МТВ для решеточного газа [2]; n_M – число атомов матрицы в элементарной ячейке объема v_0 ($c=0$); E_1 [К] и σ_1 [м] – параметры потенциала ($H-H$)-взаимодействия $u_H(r) = kE_1\phi(r/\sigma_1)$.

Для гидридов $TiMn_{1,5}H_x$ максимальное количество абсорбированного водорода соответствует стехиометрическому составу $TiMn_{1,5}H_{2,5}$ [3, 4], т.е. значение $C_s = 2,5$ ($c_s = 1$). При параметрах (в \AA) $a_0 = 4,859$, $c_0 = 7,967$ [3] элементарной ячейки $TiMn_{1,5}$, содержащей $n_M = 12$ атомов, и параметрах матрицы гидрида $a_x = 5,271$, $c_x = 8,579$ [2] при концентрации $c_x=c_s=1$ имеем для решетки $TiMn_{1,5}$ значение коэффициента дилатации $\alpha = 0,267$.

Для комбинации $E_1\sigma_1^3$ в (2), отвечающей за энергию атом-атомного притяжения водорода в $TiMn_{1,5}H_x$, как и в случае гексагональной матрицы $LaNi_5H_x$, примем $E_1\sigma_1^3 = 0,45(E_1\sigma_1^3)_0$, где $(E_1\sigma_1^3)_0$ соответствует взаимодействию свободных H -атомов [2]. Это дает значения постоянных $W_1 = -2,40 \cdot 10^3$ К, $W_2 = 1,748 \cdot 10^5$ К².

Предварительно, в соответствии с выражением (1), параметры критической точки α - β -перехода равны: $T_c = -0,2163W_1 / (1+\alpha c_s)$, $C_c = \theta_c \cdot C_s$, где $\theta_c = 0,46 / (1+0,54\alpha c_s)$. Для системы $TiMn_{1,5}-H_2$ имеем $T_c = 410$ К, $\theta_c = c_c = 0,402$ ($C_c = 1,0$ $H/TiMn_{1,5}$).

Из условий равновесия α - и β -фаз [1] определены границы двухфазной области ($\alpha+\beta$), т.е. кривые распада гомогенных фаз гидридов $TiMn_{1,5}H_x$.

Зависимости $p_{H_2}(\theta, T)$ в одно- и двухфазных областях при температурах ниже T_c имеют вид:

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(PL)}(T)], \quad (3)$$

где $\mu_H^{+(PL)}(T)$ – высота "плато" на зависимостях (1), определяемая из условий равновесия фаз. Давление разложения β -фазы может быть представлено в вант-гоффовском виде

$$\ln p_{H_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}, \quad (4)$$

где энтальпия и энтропия разложения β -фазы:

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \cong H_{H_2}^0 + 2RT\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} \cong S_{H_2}^0 - 2R\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}. \quad (5)$$

Величина $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T) = \beta(h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha)$ соответствует относительной разности удельных энтальпий решеточного H-газа на границах гомогенных фаз $\theta_\alpha(T)$, $\theta_\beta(T)$:

$$h_H^{(x)}(T) = h_H^{st}(T) + h_H^{+(x)}(T), \quad \text{где } h_H^{+(x)} \cong h_H^+(\theta_x, T).$$

Для параметров ($\beta \rightarrow \alpha$)-перехода при T от 228 до 410 К (T_c) получены согласно (5) значения $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = 26,04$ кДж/моль H_2 и $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = 104,8$ Дж/(К·моль H_2). Расчетные данные о давлении разложения β -фазы $TiMn_{1,5}$ сравниваются на рис.1 с данными экспериментов (○[3], ●[4]), проведенных в ограниченных диапазонах температур.

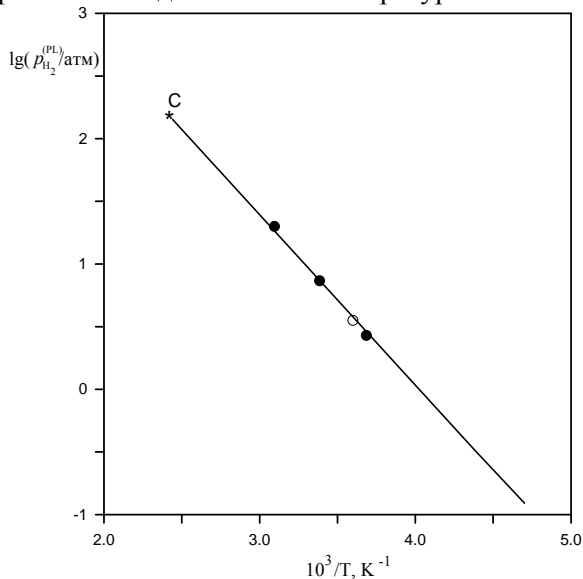


Рис. 1

Полученные изотермы растворимости водорода в интерметаллиде $TiMn_{1,5}$ приведены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными о десорбции (значки) [3, 4]. Температура при расчетных изотермах указана в °С. Там же показаны прогнозируемые зависимости при повышенных температурах – как в двухфазной, так и в закритической ($T > T_c$) областях.

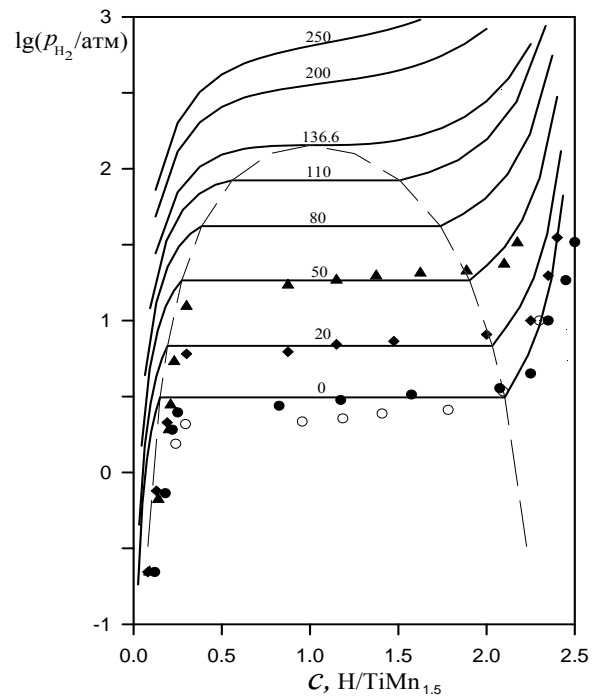


Рис. 2

Выводы

Применение метода теории возмущений к описанию неидеального решеточного газа атомов водорода в гидридах ИМС позволило определить водородсорбционные свойства гексагональной фазы Лавеса соединения $TiMn_{1,5}$ в области α -, β -фаз. Предсказано положение критической точки α - β -перехода в гидриде $TiMn_{1,5}H_x$ и поведение изотерм растворимости в закритической области.

Литература

1. Marinin VS, Shmalko YuF, Umerenkova KR. Simulation of phase diagrams in $LaNi_5-H_2(D_2)$ system and inversion of isotopic effect. *Functional Materials* 2007; 14(4):492-497.
2. Шмалько ЮФ, Маринин ВС, Умеренкова КР. Фазовые равновесия в системах "водород – металлгидриды". Харьков: ХНУ–ИПМаш, 2007.
3. Андреев БМ, Добрянин ОВ, Магомедбеков ЭП, Пак ЮС, Шитиков ВВ. Изучение взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением $TiMn_{1,5}$. *Журн. физ. химии* 1982; 56(2): 463-465.
4. Gamo T, Moriwaki Y, Yanagihara N, Yamashita T, Iwaki T. In: Formation and properties of titanium – manganese alloy hydrides. *Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, 1980. Vol. 4. Oxford: 1981, p.2127-2143.*