

APPLICATION OF THE THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY FOR SIMULATION OF THE PCT DIAGRAMS OF METAL HYDRIDES IN THE REGION OF DISORDERED α , $\beta(\alpha')$ PHASES

Marinin V.S. *, Umerenkova K.R., Shmalko Yu.F.

A.Podgorny Institute for Machine Building Problems,

National Academy of Sciences of Ukraine, 2/10 Pozharsky St., Kharkov, 61046 Ukraine

Introduction

The goal of this work is to describe peculiarities of phase transitions in the metal hydrides (MH) of transition metals. A new approach to the problem is proposed that involves determination of the properties of a hydrogen MH subsystem and molecular phase H_2 that is in equilibrium with the hydrides, in the frames of the unified method – modified version of the thermodynamic perturbation theory (MPT) [1].

Results and discussion

The thermodynamic description of the hydrogen MH subsystem has been carried out on the basis of the model of the non-ideal (interacting) lattice gas of atomic hydrogen [2,3]. Applying the MPT method we took into account both the direct interaction between atoms and indirect “deformation” contributions to the potential energy caused with the lattice expansion on hydrogen solution.

The relation between macroscopic characteristics of Me-H interstitial solutions, in particular, phase transition parameters, and microscopic (atomic) characteristics of the hydrogen subsystem and a matrix of the metal is obtained. It is suggested that the initial crystalline metal structure is identical to the structure of the Me-sublattice of the disordered α , $\beta(\alpha')$ phases of MeH_x . In this case, the chemical potential of the H-component of MH, $\mu_H = G_H/N_H$, that is, the specific (per H atom) Gibbs energy has the form:

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

where $\beta=1/kT$; $\mu_H^+ = \mu_H - \mu_H^{st}$; $\mu_H^{st}(T)$ is the standard chemical potential [2] ($\beta\mu_H^{st} = G_H^{st}/RT$); $\theta=c/c_s$; c is the hydrogen concentration (H/Me ratio); $\alpha=c^{-1}(\Delta V(c)/V)$ is the coefficient of Me-matrix dilatation; c_s is the sorption capacity of the metal (the maximum value of c). W_i constants are equal to:

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

where $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ are MPT parameters for H-gas [2]; n_M is the number of metal atoms (per unit cell); v_0 is the unit cell volume for the pure metal ($c=0$); E_1 [K], σ_1 [m] are the parameters of the (H-H)-interaction potential $u_H(r)=kE_1\varphi(r/\sigma_1)$.

Branches $\theta_x(T)$ of the homogeneous MH phase decomposition curve into disordered $x=\alpha, \beta$ phases are defined by equilibrium conditions

$$\begin{cases} p_H(\theta_\alpha, T) = p_H(\theta_\beta, T); \\ \mu_H^+(\theta_\alpha, T) = \mu_H^+(\theta_\beta, T), \end{cases} \quad (3)$$

where p_H is the lattice H-gas pressure [3].

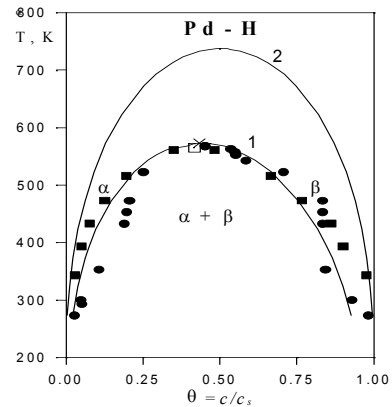


Fig.1

In the Fig.1, boundaries of disordered phases (the CT-curves of decomposition) for Pd-H solid solutions are shown. The curve 1 is obtained with the use of the general expression (1), the curve 2 – on the basis of “(1,0) variant” for μ_H^+ [2]. This (1,0) variant is, in principle, similar to the Lacher model which uses Bragg-Williams approximation for a rigid lattice, that corresponds to the special case (1) at $W_2=\alpha=0$. The inability to describe the actual asymmetry of the experimental CT-curves (marks in the Fig.1) is a principal drawback of such models. Calculations on the MPT scheme

* Fax: 38 (0572) 944 635 E-mail: vsmarinin@yahoo.com

(curve 1) results not only in qualitative but in quantitative agreement with experiments.

$p_{H_2}(\theta, T)$ dependencies in single- and binary areas below the critical point $T_c = -0,216 W_1 / (1 + \alpha c_s)$ of the $\beta \rightarrow \alpha$ transition are:

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(PL)}(T)], \quad (4)$$

where the “height of the plateau” $\mu_H^{+(PL)}(T)$ is defined according to (3). The pressure of the β -phase decomposition ($\beta \rightarrow \alpha$ transition) may be presented in the conventional van't Hoff form:

$$\ln p_{H_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}. \quad (5)$$

The values of enthalpy and entropy of the $\beta \rightarrow \alpha$ transition are:

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \cong H_{H_2}^0 + 2RT\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} \cong S_{H_2}^0 - 2R\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \quad (6)$$

where value $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T) = \beta(h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha)$ corresponds to the relative difference in specific enthalpies of the lattice H-gas at the boundaries of the homogenous phases $\theta_\alpha(T)$, $\theta_\beta(T)$:

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

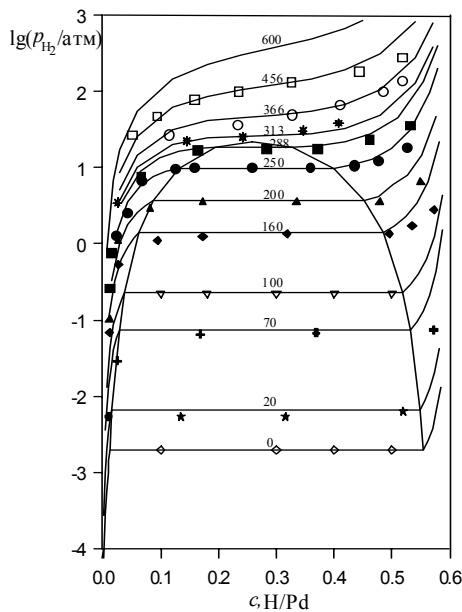


Fig.2

The expansions for the values of enthalpy and entropy of the $\beta \rightarrow \alpha$ transition and temperature dependencies of the equilibrium pressure, calculated on the basis of (5)–(6), agree well with the experiments. In the Fig.2, the results of the PCT diagrams for PdH_x simulations are given together with experimental data on desorption

(marks) according to (5) at $T < T_c$; the temperature at the calculated isotherms are given in °C.

For $T \geq T_c$ with the account of the correction in $\mu_{H_2}(p_{H_2}, T)$ due to the second virial coefficient H_2 :

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) + 0,18 \frac{p_{H_2}(\theta, T)}{T} = Q + \frac{\Delta\Phi_{H_2}^0(T)}{R} + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(c)}], \quad (7)$$

where $\Delta\Phi_{H_2}^0(T) = \Phi_{H_2}^0(T) - \Phi_{H_2}^0(T_c)$; the values

$$Q = \ln p_{H_2}^{(c)} + 0,18 p_{H_2}^{(c)} / T_c, \quad \Phi_{H_2}^0(T) = -G_{H_2}^0(T) / T;$$

$G_{H_2}^0$ – Gibbs energy in the ideal gas state; the hydrogen pressure p_{H_2} is given in atm, T is given in K. The calculated isotherms (7) at temperatures $T > T_c$ and pressures p_{H_2} up to 1000 atm are also presented in the Fig.2.

In the frames of the proposed model, isotopic effects both for binary hydrides and for hydrides of intermetallides are studied by the example of $PdH(D)_x$ and $LaNi_5H(D)_x$. The differences in equilibrium pressures of decomposition for hydrides and deuterides are determined.

Conclusion

Application of the perturbation theory to the description of the non-ideal lattice gas of H-atoms allows simulating phase equilibria in the metallic hydrides in the region of the disordered phases. The calculated values of enthalpy and entropy of the decomposition of the hydride phases and the pressure on the plateau of isotherms of solubility agree well with the experimental data. The obtained PCT dependencies both for binary and for homogenous states, and in region above the critical point, reproduce the main peculiarities of the phase diagrams of the metallic hydrides in the wide range of the pressure of hydrogen comprising at least 6 orders.

References

1. Marinin VS. Thermophysics of alternative energy carriers. Kharkov: Fort, 1999 [in Russian].
2. Marinin VS, Umerenkova KR, Shmal'ko YuF, Lototsky MV. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides. Functional materials 2002; 9(3): 395–401.
3. Marinin VS, Shmal'ko YuF, Umerenkova KR, Lototsky MV. Critical separation point of disordered metal hydride phases in the model of interacting lattice gas. Functional materials 2002; 9(4): 609–616.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РСТ-ДИАГРАММ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ В ОБЛАСТИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ α , $\beta(\alpha')$ -ФАЗ

Маринин В.С. *, Умеренкова К.Р., Шмалько Ю.Ф.

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

Введение

Целью настоящей работы является описание наблюдаемых особенностей фазовых переходов в металлгидридах (МГ) переходных металлов. Предложен новый подход к данной проблеме, состоящий в определении свойств водородной подсистемы МГ и равновесной с гидридом молекулярной фазы H_2 в рамках единого метода МТВ [1] – модифицированной схемы термодинамической теории возмущений.

Результаты и обсуждение

Термодинамическое описание водородной подсистемы МГ проведено на базе модели неидеального (взаимодействующего) решеточного газа атомарного водорода [2,3]. Методом МТВ учтены как прямое взаимодействие Н-атомов, так и косвенные “деформационные” вклады в потенциальную энергию вследствие расширения решетки при растворении водорода. Получена связь между макроскопическими характеристиками растворов внедрения Ме–Н, в частности параметрами фазовых переходов, и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и металлической матрицы. Предполагается, что исходная кристаллическая структура металла идентична структуре Ме–подрешетки неупорядоченных α , $\beta(\alpha')$ -фаз MeH_x . В этом случае химический потенциал $\mu_H = G_H / N_H$ Н-компонента МГ, т.е. удельная (на атом Н) энергия Гиббса G_H имеет вид:

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

где $\beta=1/kT$; $\mu_H^+ = \mu_H - \mu_H^{st}$; $\mu_H^{st}(T)$ – химический потенциал в стандартном состоянии [2] ($\beta\mu_H^{st} = G_H^{st} / RT$); $\theta=c/c_s$; c – концентрация водорода (отношение Н/Ме); $\alpha = c^{-1}(\Delta V(c)/V)$ – коэффициент дилатации Ме–матрицы; c_s – сорбционная емкость металла

(максимальное значение c). Постоянные W_i равны:

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

где $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ – параметры МТВ для Н-газа [2]; n_M – число атомов металла (на элементарную ячейку); v_0 – объем ячейки при $c=0$; E_1 [К] и σ_1 [м] – параметры потенциала (Н–Н)-взаимодействия $u_H(r) = kE_1\phi(r/\sigma_1)$.

Ветви $\theta_x(T)$ кривой распада гомогенной фазы системы Ме–Н на неупорядоченные фазы $x=\alpha, \beta$ определяются условиями равновесия

$$\begin{cases} p_H(\theta_\alpha, T) = p_H(\theta_\beta, T); \\ \mu_H^+(\theta_\alpha, T) = \mu_H^+(\theta_\beta, T), \end{cases} \quad (3)$$

где p_H – давление решеточного Н-газа [3].

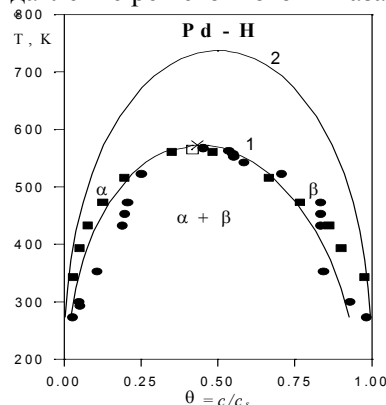


Рис. 1

На рис.1 показаны рассчитанные согласно (3) границы областей неупорядоченных фаз (СТ-кривые распада) твердых растворов Pd–Н.

Кривая 1 получена с использованием общего выражения (1), кривая 2 – на базе “варианта (1,0)” для μ_H^+ [2]. В сущности, вариант (1,0) является аналогом модели Лэйчера, использующей приближение Брэгга–Вильямса для жесткой решетки, что соответствует частному случаю (1) при $W_2=\alpha=0$. Неспособность описать реально наблюдаемую асимметрию экспериментальных (значки на рис.1) СТ-кривых является принципиальным недостатком подобных моделей. Расчеты по

* Факс: 38 (0572) 944 635 E-mail: vsmarinin@yahoo.com

схеме МТВ (кривая 1) приводят не только к качественному (сдвиг и асимметрия кривых распада относительно вертикали $\theta=1/2$), но и к количественному согласию с экспериментом.

Зависимости $p_{H_2}(\theta, T)$ в одно- и двухфазных областях при температурах ниже расчетной критической точки $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода $T_c = -0,216 W_1 / (1 + \alpha c_s)$ имеют вид:

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(PL)}(T)], \quad (4)$$

где "высота плато" $\mu_H^{+(PL)}(T)$ определяется согласно (3). Давление разложения β -фазы (перехода $\beta \rightarrow \alpha$), может быть представлено в традиционном вант-гоффовском виде

$$\ln p_{H_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}. \quad (5)$$

Энтальпия и энтропия $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода равны

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \cong H_{H_2}^0 + 2RT\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} \cong S_{H_2}^0 - 2R\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \quad (6)$$

где

величина $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T) = \beta(h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha)$

соответствует относительной разности удельных энтальпий решеточного Н-газа на границах гомогенных фаз $\theta_\alpha(T)$, $\theta_\beta(T)$:

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

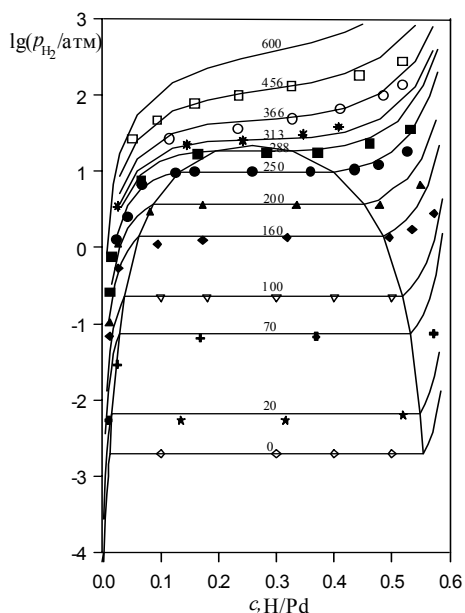


Рис. 2

Рассчитанные на базе (5)–(6) для ряда гидридов энтальпия и энтропия $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода и температурные зависимости равновесного давления разложения хорошо согласуются с экспериментом. На рис. 2 вместе с опытными

данными по десорбции (значки) изображены результаты моделирования РСТ-диаграмм для PdH_x согласно (5) при $T < T_c$; температура при расчетных изотермах указана в $^{\circ}C$.

Для $T \geq T_c$ с учетом поправки в $\mu_{H_2}(p_{H_2}, T)$ за счет второго вириального коэффициента H_2 :

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) + 0,18 \frac{p_{H_2}(\theta, T)}{T} = Q + \frac{\Delta \Phi_{H_2}^0(T)}{R} + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(c)}], \quad (7)$$

где $\Delta \Phi_{H_2}^0(T) = \Phi_{H_2}^0(T) - \Phi_{H_2}^0(T_c)$; величины $Q = \ln p_{H_2}^{(c)} + 0,18 p_{H_2}^{(c)} / T_c$, $\Phi_{H_2}^0(T) = -G_{H_2}^0(T) / T$; $G_{H_2}^0$ – энергия Гиббса в состоянии идеального газа; давление водорода p_{H_2} задано в атм, температура T – в К. Расчетные изотермы (7) при температурах $T > T_c$ и давлениях p_{H_2} до 1000 атм также приведены на рис.2.

В рамках предложенной модели исследованы изотопные эффекты – как для бинарных гидридов, так и для гидридов ИМС – на примере $PdH(D)_x$ и $LaNi_5H(D)_x$. Определены различия равновесных давлений разложения для гидридов и дейтеридов.

Выводы

Применение теории возмущений к описанию неидеального решеточного газа Н-атомов позволяет моделировать фазовые равновесия в металлгидридах в области неупорядоченных фаз. Рассчитанные энтальпия и энтропия разложения гидридных фаз и давление на плато изотерм растворимости хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные РСТ-зависимости – как для двухфазных, так и гомогенных областей состояний, в том числе в закритической области, воспроизводят основные особенности фазовых диаграмм МГ в широком диапазоне давлений водорода, составляющем не менее 6 порядков.

Литература

1. Маринин ВС. Теплофизика альтернативных энергоносителей. Харьков : Форт, 1999, Гл.2-4.
2. Marinin VS, Umerenkova KR, Shmal'ko YuF, Lototsky MV. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides. Functional materials 2002; 9(3): 395–401.
3. Marinin VS, Shmal'ko YuF, Umerenkova KR, Lototsky MV. Critical separation point of disordered metal hydride phases in the model of interacting lattice gas. Functional materials 2002; 9(4): 609–616.