

УДК 669.788'234:539.219.3.001

## О ВОЛНОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОДОРОДНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПАЛЛАДИИ

© 2010 г. Л. И. Смирнов

Европейский университет, Донецкий филиал, 83049 Донецк, ул. Лебединского, 9, Украина

Поступила в редакцию 14.05.2009 г.

Обсуждаются механизмы возникновения недавно обнаруженных в системе Pd–H движущихся водородных концентрационных неоднородностей. Найдено точное волновое решение нелинейного уравнения диффузии для водорода в металлах. На основе этого решения и приближенного решения, найденного ранее, делается вывод, что основной причиной возникновения движущихся неоднородностей может являться взаимодействие (притяжение) растворенных в металле атомов водорода, а не внутренние “водородные” концентрационные напряжения.

PACS 66.30. – h, 67.80. dj

*Ключевые слова:* диффузия водорода в металлах, нелинейное уравнение диффузии, волновое распространение концентрационных возмущений, солитоноподобное движение концентрационных неоднородностей.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что некоторые металлы могут поглощать большое количество водорода. Так, в палладии атомная концентрация водорода  $c = N_{\text{H}}/N$  ( $N_{\text{H}}$  – количество атомов водорода в металле,  $N$  – количество атомов металла-растворителя) может достигать единицы. Растворенные в металле атомы водорода взаимодействуют между собой, что приводит к зависимости коэффициента диффузии от концентрации водорода и вследствие этого ко многим замечательным эффектам [1–3].

В работе [4] (см. также [2]) было предсказано новое физическое явление – волновое распространение концентрационных возмущений. Хорошо известно, что линейное уравнение диффузии (с постоянным коэффициентом диффузии) соответствует бесконечной скорости распространения концентрационных возмущений. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации приводит к тому, что уравнение диффузии оказывается нелинейным. В [4] было показано, что в приближении среднего поля и приближении максимальной концентрации ( $c \leq c_m$ ) зависимость коэффициента диффузии от концентрации для температур  $T$ , не превышающих критическую температуру фазового расслоения  $T_c$ , представляется в виде

$$D(u) = D\beta(u^2 - \varepsilon u), \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии в разбавленном растворе (при  $c \rightarrow 0$ ),  $\beta = 4T_c/T$ ,  $\varepsilon = (1 - 4/\beta)^{1/2} = (1 - T/T_c)^{1/2}$ . Новая относительная концентрация

$u(\mathbf{r}, t)$  в (1) равна  $u = (c - c_\alpha)/c_m$ , где  $c_\alpha = (1 - \varepsilon)/2$  – атомная концентрация, соответствующая левой ветви спинодали, на которой эффективный коэффициент диффузии обращается в нуль. Уравнение диффузии с коэффициентом диффузии (1)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\beta\nabla[(u^2 - \varepsilon u)\nabla u], \quad (2)$$

(где  $\nabla$  – оператор Гамильтона), как и уравнение для  $c$ , является нелинейным, но имеет автомодельные аналитические решения в двух частных случаях: при  $T = T_c$ , тогда  $\varepsilon = 0$ , и при  $|u| \ll \varepsilon$ , когда квадратичным слагаемым можно пренебречь. В работе [4] была исследована диффузионная кинетика водородной подсистемы для этих случаев. Во втором случае коэффициент диффузии (1) становится отрицательным, и уравнение (2) описывает восходящую диффузию водорода, приводящую к фазовому расслоению однородного твердого раствора (спинодальный распад). Важно, что при этом область с большей концентрацией отделена от невозмущенной области с меньшей концентрацией резким фронтом, который движется с конечной скоростью. В дальнейшем в работе [5] было найдено приближенное ограниченное аналитическое решение нелинейного уравнения диффузии с коэффициентом диффузии, определяемым зависимостью (2), пригодное для любых концентраций  $u \leq \varepsilon$ , т.е. на всем протяжении распада. Решения, найденные в указанных работах, а также в [6], по классификации [7] соответствуют солитонам типа Q-боллов, бризеров и пульсонов.

В частности, в работе [4] рассматривалась начальная стадия диффузии водорода в металл из газовой фазы. Пусть в начальный момент  $t = 0$  образец был заполнен водородом до концентрации  $c = c_\alpha$ , ( $u(x, 0) = 0$ ), а концентрация на поверхности начинает увеличиваться по закону

$$u(0, t) = u_\infty [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (3)$$

где  $u_\infty$  – концентрация водорода при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau = \text{const}$ . Тогда, как показано в [4], при малых временах нелинейное одномерное уравнение диффузии (2) имеет волновое решение

$$u(x, t) = u_\infty (t/\tau)(1 - x/Vt), \quad x \leq Vt \quad (4)$$

$$u(x, t) = 0, \quad x > Vt. \quad (5)$$

Это решение описывает волну концентрации, фронт которой движется со скоростью

$$V = \sqrt{D\beta\epsilon u_\infty/\tau} \quad (6)$$

вдоль оси  $x$ , направленной в глубь образца.

Совершенно ясно, что в концентрированных системах металл–водород возникают большие внутренние “водородные” напряжения [8, 9], которые могут существенно влиять на распределение водорода и кинетику описанных волновых процессов, однако для самого возникновения и волнового движения концентрационных неоднородностей, как следует из результатов работ [4–6], их наличие не является необходимым.

В недавней работе [10] сообщено об экспериментальном обнаружении явления, имеющего многие сходные черты с описанным выше. Именно, “при дополнительном насыщении сплавов Pd–H в сильно неравновесных условиях на поверхности сплавов были зафиксированы возникающие, некоторое время “живущие” и затем исчезающие локальные, когерентные, обратимые движущиеся выпучивания” [10]. Начальное состояние образцов в [10] было равновесным и соответствовало на фазовой диаграмме левой ветви кривой сосуществования твердого раствора и гидридной фазы (близкой к левой ветви спинодали). Температура при этом была  $230^\circ\text{C}$ , давление водорода  $0.68$  МПа, что соответствует концентрации водорода  $c_\alpha = 0.1$ . Затем образец подвергался “водородному удару” (резкому повышению давления) до значения  $0.83$  МПа со скоростью  $dp/dt = 0.5$  МПа/мин =  $8.33$  кПа/с. Водородный удар вызвал выпучивания на поверхности образцов, связанные с водородными концентрационными неоднородностями. В частности, одно из выпучиваний, напоминающее по форме уединенную волну, имело размер вдоль движения около  $8$  мкм и двигалось со скоростью, возраставшей от  $16$  до  $40$  мкм/с, пока не исчезло, дойдя до границы зерна. Авторы [10] делают вывод, что в их экспериментах наблюдалось коллективное волновое движение совокупности атомов водорода, ана-

логичное уединенной волне – солитону. Возникновение и движение таких солитоноподобных образований авторы [10] объясняют действием неоднородных концентрационных водородных напряжений, возникающих в металле в сильно неравновесных условиях водородного удара.

Следует отметить, что наблюдавшееся в работе [10] явление может быть интерпретировано на основе результатов работы [4]. Целью настоящей статьи является выполнение необходимых расчетов и оценок для обоснования этой точки зрения.

## ТЕОРИЯ И СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Волновое решение (4), (5), полученное в [4], при достаточно малых значениях параметра  $\tau$  тоже соответствует водородному удару при тех же начальных условиях, и потому есть основания считать, что оно качественно описывает именно явление, обнаруженное в [10]. Не претендуя на количественное совпадение результатов теории [4] и эксперимента [10] (так как концентрационная зависимость коэффициента диффузии (1) является приближенной, она не учитывает многих особенностей систем металл–водород, в частности, влияния водородных напряжений), имеет все же смысл сделать хотя бы грубые численные оценки.

Если воспользоваться законом Сивертса  $c = K\sqrt{p}$ ,  $c = K$ , где  $K$  – константа Сивертса,  $p$  – давление водорода, то для скорости изменения концентрации водорода получим

$$\frac{dc}{dt} = \frac{cdp}{2pd t}. \quad (7)$$

Для начальной стадии с учетом данных эксперимента [10] ( $c = 0.1$ ;  $p = 0.68$  МПа,  $dp/dt = 8.33$  кПа/с) получим оценку  $(dc/dt)_0 = 0.612$  мс<sup>-1</sup>. С другой стороны, из граничного условия (3) следует

$$\frac{dc}{dt} = c_m \frac{du}{dt} = c_m \frac{u_\infty}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (8)$$

и для малых времен получим

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = c_m \frac{u_\infty}{\tau}. \quad (9)$$

Тогда скорость фронта концентрационной водородной волны (6) запишется в виде

$$V = \sqrt{\frac{D\beta\epsilon}{c_m} \left(\frac{dc}{dt}\right)_0}. \quad (10)$$

Вычисление для водорода в палладии с учетом (7), закона Аррениуса  $D = D_0 \exp(-E/kT)$  и численных значений величин  $D_0 = 2.9 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E = 0.23$  эВ [11] ( $D = 1.44 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с),  $T_c = 565$  К,

$c_m = 0.6$  [12],  $\beta = 4T_c/T = 4.49$ ;  $\varepsilon = 0.331$  приводит к значению  $V \approx 1.5$  мкм/с, которое на порядок меньше минимального экспериментального значения 16 мкм/с. С учетом перечисленных выше приближений, а также того, что для оценки скорости кинетического, по существу, динамического (см. [6]) процесса мы использовали в качестве грубого приближения закон Сивертса, который, строго говоря, применим только для квазистатических процессов и только в однофазной области, можно считать такую разницу между теоретическим и экспериментальным значениями не столь уж и большой. Можно думать, что эта разница еще меньше, так как в условиях эксперимента [10] неоднородность уже существовала некоторое время до ее обнаружения с помощью микроскопа, и на начальной стадии ее скорость могла быть значительно меньше зафиксированного значения 16 мкм/с. Дальнейшее увеличение скорости движения неоднородности, которое наблюдалось в [10], можно объяснить тем, что концентрация в образце при водородном ударе росла быстрее, чем по закону Сивертса, что всегда бывает при фазовом распаде, которым является гидридное превращение [12].

Возможно, еще более убедительным аргументом в пользу изложенной выше точки зрения было бы получение волнового решения уравнения диффузии (2) в общем случае, без пренебрежения квадратичным слагаемым. Такое решение действительно существует. В самом деле, будем искать решение уравнения (2) как функцию аргумента  $z = x - Vt$ . Учитывая, что  $\partial u/\partial t = (du/dz)(\partial z/\partial t) = -Vu'$  и аналогично  $\partial u/\partial x = u'$ , где штрихами обозначено дифференцирование по переменной  $z$ , приходим к обыкновенному дифференциальному уравнению для функции  $u(z)$

$$ku' = [(\varepsilon u - u^2)u'], \quad (11)$$

где введено обозначение

$$k = \frac{V}{D\beta}. \quad (12)$$

Сразу заметим, что уравнение (11) имеет тривиальные решения  $u(z) = 0$  и  $u(z) = \varepsilon$ . Интегрирование (11) по  $z$  приводит к уравнению первого порядка

$$ku = (\varepsilon u - u^2)u' + C_1, \quad (13)$$

где  $C_1$  — константа интегрирования. Далее рассмотрим отдельно решения для областей около переднего фронта и около заднего фронта неоднородности.

**1. Область около заднего фронта** (“хвост” неоднородности). На задней границе неоднородности (при  $x - Vt = 0$ ,  $z = 0$ ) концентрация  $c = c_\infty$ , т.е.  $u(0) = 0$ . Тогда  $C_1 = 0$ , и уравнение (13) имеет триви-

альное решение  $u(z) = 0$ , которое правильно описывает распределение водорода при  $z \leq 0$  ( $x \leq Vt$ ). При  $u \neq 0$  из (13) следует уравнение

$$(\varepsilon - u)u' = k, \quad (14)$$

интегрирование которого приводит к уравнению

$$\varepsilon u - u^2/2 = kz + C_2. \quad (15)$$

Константа интегрирования  $C_2$  обращается в нуль в силу того же условия  $u(0) = 0$ . Тогда искомого решения уравнения (2), удовлетворяющего условию  $0 \leq u \leq \varepsilon$ , есть

$$u(z) = 0, \quad z \leq 0, \quad (16)$$

$$u(z) = \varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - 2kz}, \quad 0 < z \leq z_\varepsilon, \quad (17)$$

$$u(z) = \varepsilon, \quad z > z_\varepsilon, \quad (18)$$

где  $z_\varepsilon = \varepsilon^2/2k$ . Найденное решение (16)–(18) описывает волну концентрации (в солитонной терми-

нологии — кинк) вида  $u(x, t) = \varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - 2k(x - Vt)}$ , движущуюся со скоростью  $V$  вдоль оси  $x$ . Это решение не определяет значения  $V$ , поскольку мы не конкретизировали условия водородного удара на границе образца. Концентрация водорода в волне изменяется от значения  $u = 0$  ( $c = c_\alpha$ ) при  $z = 0$  (на границе с твердым раствором) до значения  $u = \varepsilon$  ( $c = c_\alpha + c_m\varepsilon$ ) при  $z = z_\varepsilon$  (на границе с гидридной фазой в объеме неоднородности).

Внутри самой неоднородности, согласно (17), (18), максимальная концентрация водорода равна  $u = \varepsilon$  ( $c = c_\alpha + c_m\varepsilon$ ), что соответствует правой ветви спинодали (см. также [5]). На длину  $l$  области, где  $u = \varepsilon$ , данное решение ограничений не накладывает.

**2. Область около переднего фронта.** Для исследования этой области удобно сместить начало координат в точку, где в начальный момент концентрация была равна  $\varepsilon$ . Тогда начальным условием будет равенство  $u(0) = \varepsilon$ , для константы интегрирования в (13) получим  $C_1 = k\varepsilon$ , и из уравнения (13) видно, что оно имеет тривиальное решение  $u = \varepsilon$ , а при  $u \neq \varepsilon$  переходит в уравнение  $uu' = -k$ , решение которого, удовлетворяющее условиям

$0 \leq u \leq \varepsilon$ ,  $u(0) = \varepsilon$ , есть  $u(z) = \sqrt{\varepsilon^2 - 2kz}$ . Итак, искомого решения для области около переднего фронта с учетом тривиального решения  $u(z) = 0$  запишется в виде:

$$u(z) = \varepsilon, \quad z \leq 0; \quad (19)$$

$$u(z) = \sqrt{\varepsilon^2 - 2kz}, \quad 0 < z \leq z_m; \quad (20)$$

$$u(z) = 0, \quad z > z_m, \quad (21)$$

где  $z_m = \varepsilon^2/2k$ ; при этом надо иметь в виду, что начало координат здесь сдвинуто вдоль оси  $x$  на расстояние  $z_\varepsilon + l$ . Это решение описывает волну кон-

центрации вида  $u(x, t) = \sqrt{\varepsilon^2 - 2k(x - Vt)}$ , движущуюся вдоль оси  $x$  со скоростью  $V$ . Суперпозиция

решений (16)–(18) и (19)–(21) описывает солитоноподобную неоднородность, движущуюся с той же скоростью. Из сопоставления решений для областей около переднего и заднего фронта видно, что длины переходных областей одинаковы около заднего и переднего фронта. При  $l = 0$  размер неоднородности вдоль движения равен удвоенному расстоянию между точками с наименьшей и наибольшей концентрацией, то есть  $\Delta x = 2(x_\varepsilon - x_0) = 2z_\varepsilon = \varepsilon^2/k$ , или с учетом (12)

$$\Delta x = \frac{D\beta\varepsilon^2}{V}. \quad (22)$$

Подставляя в (22) вышеприведенные численные значения для величин  $D$ ,  $\beta$  и  $\varepsilon$  (см. текст после формулы (10)) и экспериментальное значение средней скорости волны из [10]  $V = 28$  мкм/с, получим  $\Delta x \approx 25$  мкм. Такой размер неоднородности удовлетворительно согласуется с размером солитоноподобного образования (8 мкм), который был зафиксирован в [10].

Для малой окрестности центра неоднородности ( $u \approx \varepsilon$ ,  $z \ll \varepsilon^2/2k$ ) из (20) следует

$$u(x, t) = \frac{kV}{\varepsilon} t \left( 1 - \frac{x - \varepsilon^2/k}{Vt} \right), \quad (23)$$

или с учетом (12)

$$u(x, t) = \frac{V^2}{D\beta\varepsilon} t \left( 1 - \frac{x - S}{Vt} \right), \quad (24)$$

где

$$S = \frac{D\beta\varepsilon^2}{V}. \quad (25)$$

Формула (24) совпадает с выражением (4), соответствующим начальной стадии водородного удара. Сопоставление этих формул при  $u_\infty = \varepsilon$  приводит к связи  $S = V\tau$  между параметром  $S$  и “временем релаксации”  $\tau$ , которое близко к длительности водородного удара. Это означает, что величина  $S$  по порядку величины равна пути, которое проходит водородная волна за время водородного удара. Согласно (22) и (25), этот путь равен вычисленному выше размеру неоднородности  $\Delta x \approx 25$  мкм. В эксперименте [10] для пути, пройденного солитоном, было зафиксировано значение  $S = 45$  мкм. (Заметим, что при подстановке в (25) вместо средней скорости 28 мкм/с ее начального значения 16 мкм было бы  $S = 44$  мкм). Такое соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями оцененных в настоящей работе параметров свидетельствует о том, что полученные решения нелинейного уравнения диффузии (2) качественно верно описывают особенности наблюдавшегося в работе [10] явления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные здесь представления о возникновении и движении концентрационной водородной неоднородности не претендуют на точность и полноту. В более полной теории необходима более точная информация о зависимости коэффициента диффузии от концентрации водорода [2], а главное – необходимо решение общей задачи взаимообусловленной динамики водородной и металлической подсистем [3, 13]. Однако и на основании вышеприведенных оценок можно утверждать, что экспериментально обнаруженное в работе [10] явление вполне удовлетворительно объясняется результатами работы [4]. Конечно, нельзя утверждать, что это единственно возможное объяснение. Однако пока нет количественных оценок влияния водородных концентрационных напряжений на коэффициент диффузии водорода. Поэтому нет существенных оснований утверждать, что явление, экспериментально обнаруженное в работе [10], обусловлено именно концентрационными напряжениями. Наиболее вероятно можно считать, что качественно данное явление обусловлено именно взаимодействием атомов водорода между собой, а концентрационные водородные напряжения заметно влияют на количественные характеристики явления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aoki K., Artemenko Yu.A., Borisov G.P. et al. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Ed. V.A. Goltsov. Donetsk – Coral Gables: Kassiopeya, 2001. 544 p.
2. Smirnov L.I., Goltsov V.A. Diffusion and diffusive phenomena in interstitial subsystems of M-H systems // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Aoki K., Artemenko Yu.A., Borisov G.P. et al. Ed. V.A. Goltsov. Donetsk – Coral Gables: Kassiopeya, 2001. P. 65–93.
3. Goltsov V.A., Ryumshina T.A., Smirnov L.I. et al. Theory of hydrogen elasticity phenomenon // Ibid. P. 95–117.
4. Смирнов Л.И. Волновое распространение концентрационных возмущений в гидридообразующих металлах и кинетика выделения гидридной фазы // ФММ. 1990. № 10. С. 14–20.
5. Смирнов Л.И., Носенко В.Ю. О кинетике расслоения фаз в твердых растворах // ФММ. 1993. Т. 75. № 4. С. 151–156.
6. Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Динамика концентрационных неоднородностей водорода в металлах // ФММ. 1998. Т. 85. № 2. С. 19–23.
7. Белова Т.И., Кудрявцев А.Е. Солитоны и их взаимодействия в классической теории поля // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 4. С. 377–406.
8. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями / Взаимодействие водорода с металлами. Агеев В.Н.,

- Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. Гл. 9. С. 264–292.
9. *Goltsov V.A.* Fundamentals of hydrogen treatment of materials / Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Aoki K., Artemenko Yu.A., Borisov G.P. et al. Ed. V.A. Goltsov. Donetsk – Coral Gables: Kassiopeya, 2001. P. 3–36.
  10. *Жиров Г.И., Гольцова М.В.* Экспериментальное наблюдение солитоноподобного движущегося выпучивания на поверхности сплава палладий–водород // ФММ. 2007. Т. 104. № 6. С. 634–640.
  11. *Фелькль И., Алефельд Г.* Диффузия водорода в металлах / Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 379–408.
  12. *Вике Э., Бродовский Х.* Водород в палладии и сплавах палладия / Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 91–189.
  13. *Смирнов Л.И., Гольцов В.А.* Динамика систем металл–водород в континуальном приближении и некоторые водородоупругие эффекты // ФММ. 1997. Т. 84. № 6. С. 47–56.