

Смирнов Леонид Иванович

**ДИФФУЗИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЫ
В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва - 2003

Работа выполнена в Донецком национальном техническом университете.

Научный консультант: доктор технических наук, профессор

Гольцов Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Кацнельсон Альберт Анатольевич,

доктор физико-математических наук,

старший научный сотрудник

Антонов Владимир Евгеньевич,

доктор физико-математических наук, профессор

Блантер Михаил Соломонович.

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт физики

Санкт-Петербургского государственного

университета.

Защита состоится 1 октября 2003 г. в 16 час. на заседании

диссертационного совета Д 501.002.01 (119992, Москва, Воробьевы горы, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ауд.5-19).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ.

Автореферат разослан « 23 » августа 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

Лаптинская Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Системы металл - водород (далее - Me - H), являясь подклассом сплавов внедрения, обладают рядом общих с ними свойств. Однако атомы водорода, отличаясь от других атомов внедрения уникально малой массой и размерами, проявляют при взаимодействии с металлами и специфические особенности. Некоторые из них имеют принципиальное значение:

1. Водород в металлах даже по сравнению с другими атомами внедрения (С, N, O) имеет исключительно высокую диффузионную подвижность (до $\sim 10^{12}$ раз при комнатной температуре).
2. Водород в металлах проявляет квантовые свойства при сравнительно высоких температурах.
3. Некоторые металлы обладают по отношению к водороду исключительно большой сорбционной емкостью.
4. Хотя водород в металлах вызывает значительные деформации, даже при больших концентрациях тип кристаллической решетки часто остается прежним, благодаря чему водородные воздействия на металл могут быть сравнительно «мягкими». Кроме того, после такого воздействия можно эвакуировать водород из металла без ухудшения свойств последнего. Это обстоятельство открывает возможность управляемого воздействия водорода на металлы, то есть водородной обработки материалов.

Указанные особенности систем Me - H, наряду с тем, что водород - экологически чистое топливо, определяют их практическое значение, которое настолько велико, что уже идет научная проработка перехода к водородной экономике и водородной цивилизации в XXI веке [1]. Кроме старой проблемы водородной хрупкости, появились новые направления исследований и соответственно новые - водородные - технологии, требующие, в свою очередь, решения новых научных задач. В сочетании с еще не решенными материаловедческими проблемами термоядерной и водородной энергетики это делает исследование таких систем исключительно актуальным.

Исследование систем Me - H представляет и самостоятельный научный интерес для физики конденсированного состояния. Этот интерес связан с возможностью новых эффектов, обусловленных указанными выше особенностями этих систем. В частности, для водорода в металлах вклад надбарьерных состояний в равновесные и кинетические свойства заметен даже при низких температурах, а в концентрированных растворах существенным становится взаимодействие атомов водорода в металлической матрице, которое приводит к зависимости коэффициента диффузии (далее - КД) водорода от концентрации и к взаимному влиянию металлической и водородной подсистем.

В результате оказывается, что первый закон Фика в системах Me - H часто не выполняется. Между тем большая часть материаловедческих вопросов до сих пор решается на основе этого закона, причем почти всегда коэффициент диффузии (КД) водорода считается постоянным. Это указывает на необходимость исследований по выяснению концентрационной зависимости КД и след-

ствий из нее. С другой стороны, взаимное влияние водородной и металлической подсистем может приводить к синергетическим эффектам, исследование которых является важной задачей физики конденсированного состояния.

Связь работы с научными программами, темами. Работа выполнена на кафедре физики Донецкого национального технического университета. Большая часть ее выполнялась в соответствии с основным научным направлением кафедры физики и научно-исследовательской лаборатории взаимодействия водорода с металлами и водородных технологий в рамках межвузовской программы работ Министерства образования и науки Украины «Исследование релаксационных процессов при сильно неравновесных условиях в системах твердое тело - изотопы водорода», программы «Разработка методов расчета электронных, термодинамических, кинетических и оптических свойств конденсированных систем», а также в рамках ряда госбюджетных и хоздоговорных научно-исследовательских тем.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось выяснение и теоретическое описание закономерностей поведения водородной подсистемы в металлической матрице, обусловленных, с одной стороны, малой массой атомов водорода, а с другой стороны - их взаимодействием в кристаллической решетке металлов и сплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

- оценить вклад надбарьерных состояний и взаимодействия Н - Н в равновесные свойства водородной подсистемы;
- выяснить закономерности диффузии внедренных атомов в сплавах замещения, в том числе и в сплавах с вакансиями, при произвольной степени заполнения междоузлий;
- построить теорию диффузии водорода в гидридообразующих металлах и многокомпонентных сплавах внедрения;
- установить особенности гидридных превращений в закрытых и открытых, в том числе сильно неоднородных, системах Me - H;
- вывести основные уравнения, описывающие взаимно обусловленную динамику водородной и металлической подсистем.

Методы исследования: теоретические - математические методы теоретической физики, методы термодинамики необратимых процессов, молекулярно-кинетической теории металлов, теории диффузии; экспериментальные - метод измерения водородопроницаемости и коэффициента диффузии водорода при проникновении сквозь металлические мембраны (метод Дайнеса - Бэррера) и метод измерения концентрации водорода по электросопротивлению образца.

Научная новизна полученных результатов обусловлена новыми подходами к исследованию свойств систем металл - водород, примененными в работе. При изучении равновесных свойств это была идея о вкладе надбарьерных состояний, которые ранее обычно не принимались во внимание, и новый взгляд на влияние водорода на механические свойства металла-растворителя, согласно

которому это влияние определяется взаимодействием между растворенными атомами водорода. При изучении кинетических свойств - это прежде всего отказ от устоявшихся представлений о постоянных коэффициентах диффузии, не зависящих от концентрации водорода, а также обобщение теории диффузии на случай многокомпонентных сплавов. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии приводит к целому ряду новых эффектов. Наконец, учет взаимного влияния водородной и металлической подсистем привел к уравнениям водородоупругости, которые являются фундаментом **нового научного направления - теории водородоупругости.**

Среди новых результатов, полученных в диссертации, можно выделить следующие:

1. Предложены новые механизмы охрупчивающего и упрочняющего воздействия водорода на металлы: показано, что притягивающее взаимодействие между растворенными атомами водорода приводит к упрочнению металла-растворителя, а отталкивающее - к его охрупчиванию.
2. Построены новые решения линейного уравнения диффузии и найдены приближенные аналитические решения нелинейного уравнения диффузии водорода в гидридообразующих металлах.
3. Впервые показано, что диффузионные параметры внедренных атомов в сплавах замещения могут быть выражены через диффузионные параметры в чистых металлах, составляющих сплав. Построена теория диффузии внедренных атомов в неупорядоченных сплавах, объясняющая немонотонную зависимость коэффициента диффузии от состава сплава. Для сплавов с вакансиями впервые построена теория, учитывающая возможность диффузии внедренных атомов через вакантные узлы.
4. Впервые получена концентрационная зависимость коэффициента диффузии водорода в палладии во всем интервале концентраций, объясняющая, в частности, наблюдаемый максимум этой зависимости при больших концентрациях.
5. Впервые показано, что уже сам факт занятости междоузлий в многокомпонентных сплавах внедрения приводит к существенной взаимообусловленности диффузионных потоков различных компонентов сплава, причем недиагональные компоненты матрицы коэффициентов диффузии при больших концентрациях становятся равными диагональным.
6. Предсказан принципиально новый эффект - волновое распространение (расплывание) концентрационных возмущений. Вычислена скорость движения фронта неоднородности, обратное движение которого соответствует спинодальному распаду твердого раствора.
7. Получено обобщенное кинетическое уравнение для водорода в металлах, в котором, в отличие от теории спинодального распада Кана и ее модификаций, учтены вклады от высших пространственных производных. В линейном варианте впервые удалось просуммировать все указанные вклады и объяс-

нить возникновение модулированных структур с кратными волновыми векторами.

8. Выведена система уравнений, описывающих взаимообусловленную эволюцию водородной и металлических подсистем (уравнения водородоупругости) в концентрированной системе Me - H, и получены некоторые ее решения. Показано, что в поле упругой волны в результате увлечения атомов водорода волной возникает их направленный перенос, скорость которого намного превышает скорость обычной диффузии.

Совокупность перечисленных выше результатов и выводов составляют основу нового решения важной научной проблемы - **выяснения и теоретического описания закономерностей поведения водородной подсистемы в металлической матрице, обусловленных, с одной стороны, малой массой атомов водорода, а с другой стороны - их взаимодействием в кристаллической решетке.**

Практическое значение полученных результатов. Многие результаты, полученные в диссертационной работе, имеют непосредственное практическое значение. К ним относятся, например, предложенные в работе новые механизмы воздействия водорода на механические свойства металлов, оценка коэффициента диффузии водорода в сплавах по его коэффициентам диффузии в чистых компонентах, выводы относительно влияния вакансий на диффузию внедренных атомов, концентрационная зависимость коэффициента диффузии, влияние нелинейных и перекрестных эффектов на диффузию в мембранах, результаты исследования кинетики фазового расслоения, эффект волнового распространения концентрационных возмущений, а также уравнения теории водородоупругости и вытекающая из них возможность ускоренного переноса растворенного водорода в поле упругой волны. Они могут быть использованы для прогнозирования свойств новых сплавов, для водородной мембранной технологии, для обоснованного выбора режимов и интенсификации водородной обработки металлов, а также для ускорения цементации и азотирования конструкционных материалов.

Ряд результатов, полученных в работе, используется на кафедре физики Донецкого национального технического университета и в некоторых других организациях; в частности, результаты, полученные в рамках хоздоговорных научно-исследовательских тем, связанных с диффузией водорода в мембранах, были переданы в НИИЭФА им. Д. В. Ефремова для использования в рамках работ по проблеме термоядерного синтеза. Некоторые теоретические исследования автора стимулировали постановку новых экспериментов на кафедре физики ДонГТУ, а также в Донецком медицинском государственном университете, во Владимирском государственном университете, в Уральском государственном техническом университете.

Личный вклад соискателя. Основная часть работы выполнена автором самостоятельно. В публикациях с соавторами автору принадлежат теоретиче-

ские расчеты и в большинстве случаев - также первоначальная постановка задачи.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на II и III Всесоюзных семинарах «Водород в металлах» (Донецк 1977, 1982); VII Всесоюзном совещании по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов (Свердловск 1983); Всесоюзной научно-технической конференции «Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов» (Ижевск 1984); IV Всесоюзном совещании по взаимодействию между дислокациями и атомами примесей и свойствам сплавов (Тула 1985); VIII Всесоюзном совещании «Водородопроницаемость и использование водорода для повышения физико-химических свойств металлов и покрытий» (Свердловск 1989); I Международном семинаре «Металл - водород - 92» (Донецк 1992); Международной конференции «Благородные и редкие металлы» БРМ-94 (Донецк 1994); I, II и III Международных конференциях «Водородная обработка металлов» ВОМ-95, ВОМ-98 и ВОМ-2001 (Донецк 1995, 1998, 2001), а также на научных семинарах Донецкого национального технического университета, Донецкого национального университета, Донецкого физико-технического института НАН Украины, Уральского государственного технического университета, г. Екатеринбург, Россия, и Института металлофизики НАН Украины, г. Киев.

Публикации. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 27 статьях, три из которых (первые в списке) являются обзорными и составляют главы коллективных монографий. Остальные статьи опубликованы в ведущих научных журналах России, Украины и дальнего зарубежья.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, из которых первая является обзором литературы, заключения, выводов, списка литературы из 406 наименований и списка публикаций автора по теме диссертации. Работа изложена на 327 страницах и содержит 28 рисунков и 6 таблиц. Список литературы и список публикаций автора занимают 37 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дается общая характеристика работы: обосновывается актуальность темы диссертации, цель и задачи исследования, излагается мнение автора о новизне и практическом значении полученных результатов и даются сведения об апробации работы.

Глава 1 содержит обзор литературных источников, имеющих непосредственное отношение к теме диссертации. Приводятся сведения о состоянии водорода в металлах, о равновесных свойствах водородной подсистемы, о диффузии водорода в металлах и сплавах, в том числе в дефектных, неоднородных и неупорядоченных средах, о взаимодействии атомов водорода в кристалличе-

ской решетке металла-растворителя и о фазовых переходах в водородной подсистеме.

Из обзора литературных источников следуют основные задачи диссертационной работы, сформулированные во введении. В конце первой главы сформулированы основные приближения, используемые в диссертации.

Глава 2. Равновесные свойства систем металл - водород.

Малые концентрации. Теплоемкость водородной подсистемы. Атомы водорода располагаются в кристаллической решетке твердого тела в междоузлиях, разделенных потенциальными барьерами. Важно, что из-за малой массы атомов водорода их энергетический спектр благодаря локализации в малых областях атомных размеров является дискретным.

В простейших предположениях об энергетическом спектре над- и подбарьерных частиц для теплоемкости водородной подсистемы получена температурная зависимость, главной особенностью которой является максимум в области 500 - 600 К.

Предсказанные в работе особенности температурного хода теплоемкости водородной подсистемы были позднее подтверждены в экспериментах на палладии при малых концентрациях водорода [2] (рис. 1).

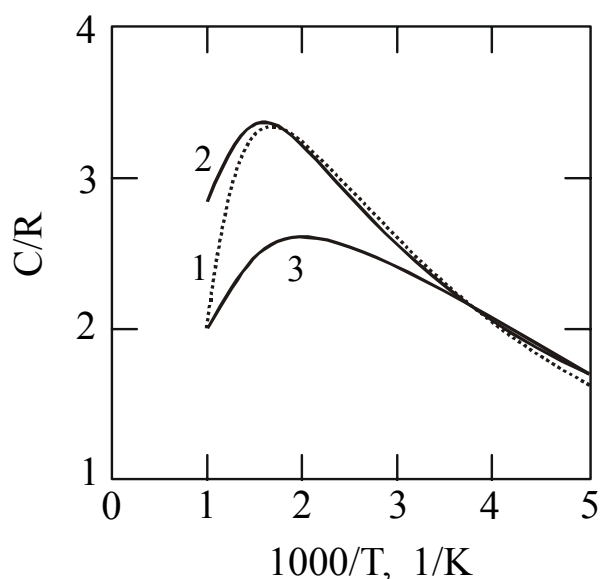


Рис. 1. Зависимости молярной теплоемкости от обратной температуры:
1 — C_p - эксперимент [2], 2 и 3 — теоретические кривые
для C_p и C_V соответственно.

Для высоких температур экспериментальные данные отсутствуют, однако авторы [2] предполагают, что в этом случае молярная теплоемкость стремится к значению $3R/2$, характерного для идеального газа. Именно такой результат получен и в диссертационной работе. Полученные выше результаты показывают, что вклад надбарьерных состояний в равновесные свойства водородной подсистемы

темы при малых концентрациях оказывается существенным, причем обычно используемое представление о надбарьерных частицах как о гармонических осцилляторах является некорректным.

Произвольные концентрации. Статистическая теория равновесия в системе Pd - H. Количественное описание систем Me - H при произвольных концентрациях водорода требует учета межатомного взаимодействия H - H.

В данном параграфе диссертации представлена теория равновесия системы Pd - H при произвольных концентрациях с учетом электронного вклада в химический потенциал и зависимости локальной частоты от концентрации водорода. Полученные изотермы равновесия удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми [3, т. 2, с. 100]. Оказалось, что не только квазихимическое приближение, но даже и приближение среднего поля дают результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальной фазовой диаграммой.

Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов дало возможность найти и энергию связи растворенного атома водорода с металлической матрицей Pd ($2,42 \div 2,44$ эВ). В литературе для энергии связи водорода в палладии принято значение $2,42$ эВ.

Аналогичный подход был применен нами для построения изотерм равновесия водорода в интерметаллическом соединении LaNi_5 .

Итак, учет взаимодействия H - H наряду с зависимостью колебательного и электронного (для H в Pd) вклада от концентрации привел к правильному значению энергии связи и к фазовой диаграмме Pd - H, количественно согласующейся с экспериментальной. Это дает основание использовать выражение для химического потенциала водородной подсистемы в Pd и при исследовании диффузии (в приближении локального равновесия), а саму систему Pd - H, для которой параметры взаимодействия с водородом известны, рассматривать как классический пример систем металл - водород, позволяющий численно иллюстрировать теоретические результаты.

Влияние взаимодействия растворенных атомов водорода на прочность и пластичность металлов. Растворение водорода в большинстве металлов приводит к их охрупчиванию, но водород может и улучшать механические свойства некоторых металлов [1]. Однако удовлетворительного объяснения столь различного влияния водорода на свойства металлов пока не существует. В диссертации представлена попытка такого объяснения, идея которого состоит в следующем.

Если взаимодействие между атомами водорода, расположенными в регулярных междоузлиях кристаллической решетки, в целом имеет характер притяжения, то области, окружающие отдельные атомы водорода или их скопления, будут подвергаться сжимающим деформациям, которые способствуют залечиванию микротрещин. В результате прочность металла возрастает без заметного уменьшения пластичности. Если же взаимодействие растворенных атомов водорода в целом является отталкивательным, то они будут мигрировать по кри-

сталлической решетке, пока не локализируются в более глубоких потенциальных ямах - на границах зерен, в растянутых областях вблизи дислокаций, на поверхностях микротрещин и пор и - в виде молекул - внутри последних. Это приведет к росту микротрещин и других дефектов и в конечном счете - к понижению прочности и пластичности.

В диссертации представлены количественные оценки, подтверждающие изложенную идею, и сформулированы условия водородного упрочнения и водородного охрупчивания металлов.

Глава 3. Методы решения диффузионных уравнений.

К диффузионным уравнениям, как линейным, так и нелинейным, приводит практически важная задача об эволюции пространственного распределения водорода в металле-растворителе в тех или иных условиях. В третьей главе представлены некоторые решения таких уравнений, полученные автором.

В п. 3.1 приведены новые обобщенные решения линейного уравнения диффузии, полученные автором с помощью метода, основанного на применении обобщенного принципа суперпозиции, и доказано, что этот метод исчерпывает все возможные решения.

В п. 3.2 представлены приближенные аналитические решения нелинейного уравнения диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации согласно (3) (см. ниже). На основе этого решения далее (в главе 7) получены физически важные результаты.

Ключевым моментом, позволяющим получить аналитические решения нелинейного уравнения диффузии с КД (3), является предложенное в главе 3 преобразование зависимой переменной (концентрации), позволяющее свести зависимость (3) к сумме линейного и квадратичного по концентрации членов.

Существенно, что решения нелинейного уравнения диффузии с КД (3), как и решения диффузионных уравнений со степенной нелинейностью, имеют волновой характер [4].

Глава 4. Диффузия водорода в сплавах замещения.

Для большинства ГЦК металлов установлено, что диффузия водорода в них происходит по октаэдрическим (О) междоузлиям, в то время как для ОЦК металлов, где равновесными обычно являются тетраэдрические (Т) междоузлия, экспериментальные данные противоречивы. В п. 1 четвертой главы приведены теоретические и экспериментальные результаты по диффузии водорода (при его малых концентрациях) в упорядочивающихся сплавах с ОЦК решеткой типа β -латуни и показано, что для сплава FeCo предпочтительным является прямой путь диффузии $T \rightarrow O \rightarrow T$ через октаэдрические междоузлия.

Далее в главе 4 рассмотрена диффузия водорода в сплавах при произвольных его концентрациях. Здесь рассмотрены следствия, вытекающие только из факта занятости междоузлий, без учета взаимодействия атомов водорода. Легко убедиться, что при диффузии по эквивалентным междоузлиям кристаллической решетки чистого металла большая занятость междоузлий не влияет на КД невзаимодействующих атомов. Если же диффузия происходит по междоуз-

лиям разных типов, то, как было показано А.А. Смирновым, появляется немо-
нотонная зависимость КД от концентрации диффундирующих атомов. Обоб-
щение теории на случай диффузии внедренных атомов в бинарных упорядочи-
вающихся сплавах привело [5] к аналогичным результатам, поскольку атомное
упорядочение выделяет два типа энергетически неэквивалентных междоузлий.

В п. 4.2 представлено обобщение результатов работы [5] на случай трой-
ных упорядочивающихся сплавах замещения. Основные особенности концен-
трационной зависимости КД (наличие максимума) сохраняются и в этом слу-
чае, с той разницей, что процесс упорядочения в сплаве характеризуется уже
тремя параметрами порядка.

Если в качестве третьего компонента выступают вакансии на узлах кри-
сталлической решетки, то вследствие перехода части внедренных атомов на ва-
кантные узлы появляются дополнительные вклады в диффузионный поток и в
КД. В результате должны наблюдаться положительные отклонения от закона
Аррениуса, увеличивающиеся с ростом температуры. Тем не менее, как показа-
но в п. 4.2 диссертации, наблюдаемые отклонения от закона Аррениуса скорее
обусловлены многократными перескоками диффундирующих атомов, чем
влиянием вакансий.

В п. 4.2.2 подробно анализируется случай неупорядоченного состояния
бинарных и тройных сплавов без вакансий. Отметим наиболее важный резуль-
тат: энергия активации диффузии линейно зависит от концентраций компонен-
тов замещения и равна среднему значению «парциальных» энергий активации в
чистых металлах, составляющих сплав (при условии, что они имеют ту же кри-
сталлическую решетку, что и рассматриваемый сплав). Этот результат, в целом
подтверждающийся экспериментальными данными при достаточно высоких
температурах, можно рассматривать как первый шаг к такой теории сплавов, в
которой свойства сплава выражались бы через свойства составляющих его чис-
тых металлов. Указанная идея нашла свое развитие и частичную реализацию в
работе [6].

Зависимость величины $\ln[D(c_A)/D(0)]$ от концентрации компонента А в
бинарном сплаве А - В, как и энергии активации, также линейна. На рис. 2 вме-
сте с теоретической зависимостью этой величины представлена эксперимен-
тальная зависимость для сплава Nb - Ta в интервале концентраций Nb от 0 до 1
при температуре 444,4 К [7]. При построении теоретической кривой значения
энергий активации $Q_A = Q_{Nb} = 0.106$ эВ и $Q_B = Q_{Ta} = 0.14$ эВ были взяты из не-
зависимых измерений [3]. Как видно из рис. 2, теоретическая зависимость при
данной температуре удовлетворительно согласуется с экспериментальной. При
понижении температуры наблюдаются отклонения от линейной зависимости,
однако заметные отклонения наблюдаются лишь ниже комнатной температуры.

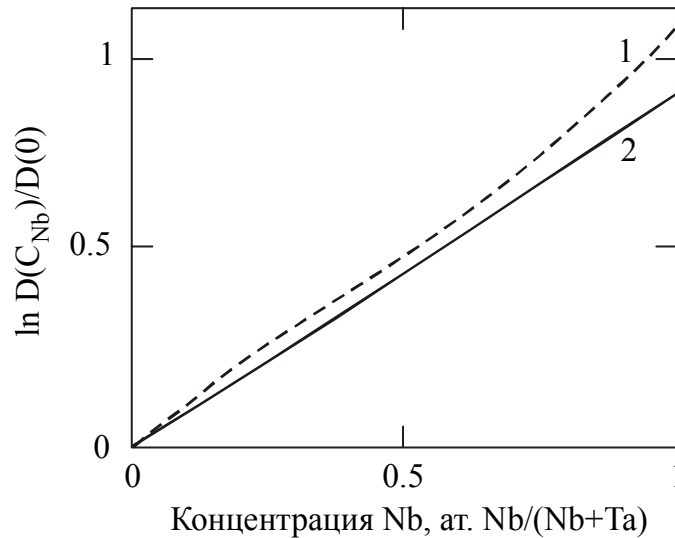


Рис. 2. Зависимость $\ln [D(c_{\text{Nb}})/D(0)]$ от концентрации ниобия в сплаве Nb - Ta при температуре 444,4 К: 1 - эксперимент [7], 2 - теория.

В работе [6], как и в ранних работах, где исследовалось влияние состава сплава на КД внедренных атомов, энергетические параметры считались постоянными. В рамках такого приближения (модель постоянного объема) зависимость КД от состава сплава является монотонной. Однако недавно обнаружена [8] немонотонная зависимость КД водорода от концентрации серебра в сплаве Pd -Ag. В п. 4.3 диссертации в рамках модели переменного объема, предложенной А.А. Смирновым, представлена теория, объясняющая эти результаты влиянием состава сплава на межатомные расстояния и соответственно на энергетические параметры. При этом удалось (в случае малых концентраций диффундирующих атомов внедрения) выразить КД внедренных атомов в сплаве через КД в чистых компонентах. Для бинарного сплава с неограниченной растворимостью компонентов *A* и *B* с одинаковым типом кристаллической решетки в приближении среднего поля и в квадратичном приближении по изменению параметра решетки получена формула

$$D = D_A^{c_A} D_B^{c_B} \exp \left[- \frac{c_A c_B}{kT} (q_1 + q_2 c_B) \right], \quad (1)$$

где c_A и c_B - концентрации компонентов ($c_A + c_B = 1$), D_A и D_B - коэффициенты диффузии в чистых компонентах, q_1 и q_2 - параметры.

На рис. 3 представлена зависимость (1) как функция c_B (кривая 2) вместе с экспериментальной зависимостью [8] (кривая 3). Видно, что она имеет два экстремума и количественно объясняет экспериментальные результаты [8].

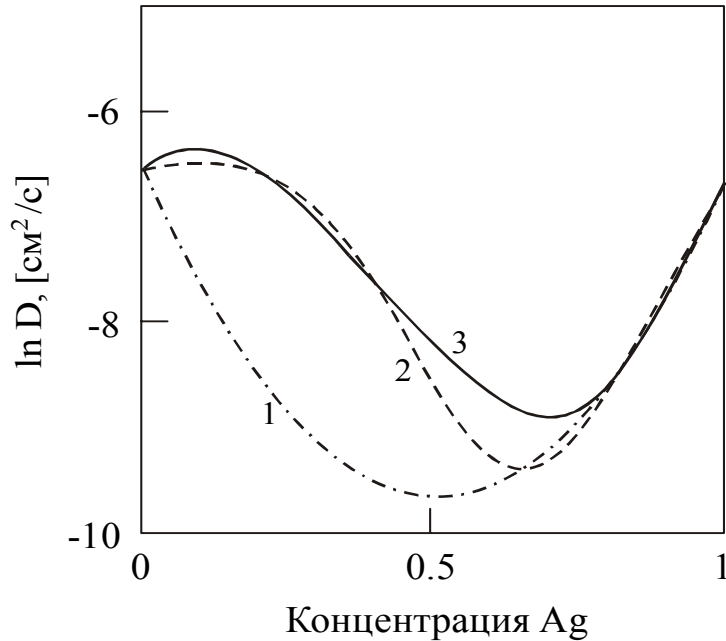


Рис. 3. Коэффициент диффузии водорода в сплаве Pd - Ag:
1, 2 - теория, 3 - эксперимент.

При $q_2 = 0$, что соответствует линейному приближению в разложении энергетических параметров по изменению параметра решетки, зависимость (1) приобретает симметричный вид и имеет один экстремум (кривая 1 на рис.3). И только при обращении в нуль обоих параметров q_1 и q_2 , то есть в модели постоянного объема, зависимость $D(c_B)$ становится монотонной (экспоненциальной). Из (1) видно, что приближенно монотонная зависимость $D(c_B)$ выполняется при достаточно высоких температурах. В этом случае из (1) следует линейная зависимость энергии активации от концентраций компонентов $Q = c_A Q_A + c_B Q_B$, полученная в п. 4.2.2 и обсуждавшаяся выше.

Итак, в четвертой главе получены практически важные результаты, позволяющие прогнозировать диффузионные свойства новых сплавов по свойствам металлов, составляющих сплав.

Глава 5. Особенности систем водород - металл, обусловленные взаимодействием атомов водорода.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующих атомов водорода. Согласно основным принципам неравновесной термодинамики, плотность потока \mathbf{j} диффундирующих атомов в изотермических условиях пропорциональна градиенту их химического потенциала $\nabla\mu$:

$$\mathbf{j} = -L \nabla \mu = -L \frac{\partial \mu}{\partial n} \nabla n . \quad (2)$$

Здесь L - изотермический кинетический коэффициент, ∇ - оператор Гамильтона, n - объемная концентрация диффундирующих атомов; второе равенство предполагает, что *химический потенциал зависит только от концентрации, но не от ее производных*, что верно для «плавных» концентрационных неоднородностей. Формула (2) имеет вид первого закона Фика $\mathbf{j} = -D(c)\nabla n$, где $c = n\Omega$, $c \leq 1$ - концентрация водорода, определенная по отношению к числу междоузлий, Ω - объем, приходящийся на одно междоузлие; коэффициент диффузии $D(c) = L\Omega\delta\mu/\delta c$ включает в себя (через химический потенциал) энтропийный вклад и вклад, обусловленный взаимодействием диффундирующих атомов (сюда же входит и электронный вклад). В самом простом случае можно ввести *приближение максимальной концентрации* [3]. В этом приближении принимается, что концентрация водорода не может превышать некоторого «максимального» значения c_m (для Н в Pd, например, при обычных условиях $c_m \approx 0,6$). Тогда во всей этой «разрешенной» области концентраций электронным вкладом можно пренебречь, поскольку он в этой области мал. Кроме того, для взаимодействия Н - Н примем *приближение среднего поля*. Тогда из (2) следует концентрационная зависимость КД

$$D(c) = D \left[1 + \frac{U}{kT} c \left(1 - \frac{c}{c_m} \right) \right], \quad (3)$$

где D - коэффициент диффузии в разбавленном растворе (при $c \rightarrow 0$), U - энергетический параметр, включающий в себя энергию и электрохимического, и упругого взаимодействия атомов водорода.

Из (3) следует, что при $U < 0$ (взаимодействие имеет характер притяжения) для каждого значения c существует температура T_s , при которой $D(c) = 0$:

$$T_s = -\frac{U}{k} c \left(1 - \frac{c}{c_m} \right). \quad (4)$$

При $T < T_s$ эффективный КД $D(c)$ становится отрицательным, и движение атомов, строго говоря, уже нельзя назвать диффузионным, поскольку оно приводит к росту неоднородностей. Тем не менее, поскольку закон Фика формально выполняется, то «диффузионная» терминология сохранилась и при $T < T_s$, а соответствующий перенос атомов при $D(c) < 0$ известен как «восходящая диффузия». Согласно сказанному будем говорить о законе Фика как о *приближении эффективного коэффициента диффузии*.

Уравнение (4) совпадает с известным в теории спиноподобного распада уравнением, определяющим границу неустойчивости твердого раствора относительно бесконечно малых флуктуаций - спиноподоб. При $T < T_s$ твердый рас-

твор становится абсолютно неустойчивым и распадается на две фазы, отличающиеся содержанием внедренных атомов.

Решение уравнения диффузии с эффективным КД (3) показало, что при понижении температуры водород все медленнее проникает из газовой фазы в объем гидридообразующего металла, локализуясь в основном в тонком приповерхностном слое. Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными результатами для Nb и Pd.

При больших концентрациях возможны новые эффекты. Так, в работах [9, 10] экспериментально показано, что при $c > 0,6$ концентрационная зависимость эффективного КД водорода в палладии имеет максимум, относительная величина которого возрастает с понижением температуры.

В диссертации получена концентрационную зависимость КД Н в Pd в широком интервале концентраций в рамках квазихимического приближения с учетом электронного и колебательного вкладов в химический потенциал (рис. 4; излом кривых в точке максимума $c = 0,656$ обусловлен видом эмпирической зависимости электронного химического потенциала, приведенной в [3, т. 2, с. 152]).

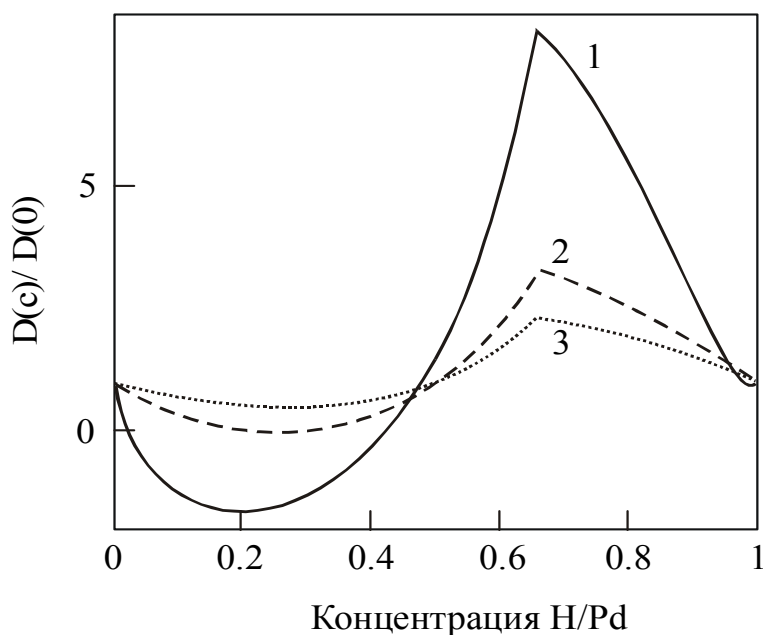


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии водорода в палладии: 1 - $T = 200$ К; 2 - 565 К; 3 - 1000 К.

Видно, что кривые рис. 4 качественно верно описывают наблюдаемые особенности концентрационной зависимости эффективного КД в Pd: уменьшение КД до отрицательных значений при увеличении концентрации, с одной стороны, и наличие максимума при $c > 0,6$, с другой. Величина $D(c)$, соответствующая критической температуре $T_c = 565$ К, обращается в нуль при $c = 0,25$. Это значение совпадает с экспериментально установленным значением крити-

ческой концентрации $c_c = 0,250 \pm 0,005$ [3, т. 2, с. 100]. Наличие максимума на кривой $D(c)$ при $c > 0,6$ естественным образом объясняется резким возрастанием электронного химического потенциала в этой области концентраций и тем обстоятельством, что при $c \rightarrow 1$ $D(c) \rightarrow D$. Действительно, при почти полном заполнении междоузлий, как и при малых концентрациях, взаимодействие диффундирующих атомов не играет существенной роли.

Кинетические эффекты взаимодействия подсистем внедрения в металлической матрице. Сначала кратко обсудим эффекты, связанные лишь с возможной занятостью междоузлий, то есть рассмотрим идеальный многокомпонентный решеточный газ невзаимодействующих внедренных атомов. В идеальном решеточном газе своеобразный «принцип Паули» запрещает одновременно находиться в одном междоузлии двум внедренным атомам, вызывая возникновение соответствующих корреляций в заполнении междоузлий. В частности, благодаря тому, что вероятности диффузионных прыжков атомов данного компонента зависят от степени заполнения междоузлий атомами всех компонентов решеточного газа, диффузионный поток атомов определенного сорта даже в отсутствие взаимодействия зависит не только от собственного градиента концентрации, но и от градиентов концентраций атомов других сортов:

$$\mathbf{j}_i = - \sum_{k=1}^m D_{ik} \nabla n_k, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (5)$$

Здесь компоненты D_{ik} матрицы коэффициентов диффузии оказываются зависящими от концентраций всех m компонентов:

$$D_{ik} = D_i [c_i + \delta_{ik} (1 - c)]. \quad (6)$$

В формуле (6) D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в разбавленном сплаве внедрения, $c = \sum_{i=1}^m c_i$, δ_{ik} - символ Кронекера.

Важно, что при увеличении концентраций недиагональные компоненты матрицы КД возрастают, а диагональные - уменьшаются. Поэтому при больших степенях заполнения междоузлий недиагональные компоненты тензора диффузии могут сравняться с диагональными. Подчеркнем, что этот нетривиальный результат проявляется здесь, в отличие от [11], уже при учете одной простейшей физической причины - эффекта занятости междоузлий.

В типичных условиях эксперимента на обеих сторонах образца (мембраны) обычно поддерживаются постоянные парциальные давления компонентов в газовой фазе. Анализ показывает, что, изменяя концентрации других компонентов на входной и выходной стороне мембраны, можно менять поток атомов заданного сорта в широких пределах. Оказывается, что поток атомов данного

компонента не равен нулю даже тогда, когда его градиент концентрации отсутствует.

В качестве иллюстрации технологической важности полученных соотношений рассмотрим следующий эффект. Пусть в мембране хаотически распределены атомы трития, десорбция которого при его малых концентрациях затруднена. Если подать на входную сторону мембраны дейтерий, то согласно (5) возникнет диффузионный поток трития, обусловленный градиентом концентрации дейтерия и направленный к выходной стороне мембраны. Ясно, что это приведет к уменьшению концентрации трития в образце, и со временем произойдет практически полная дегазация образца от трития. Нетрудно видеть, что этот эффект может быть полезен для термоядерной энергетики, где технологическая задача сбора и утилизации радиоактивного трития является очень важной и с технической и с экологической точек зрения.

Учет взаимодействия внедренных атомов в многокомпонентном концентрированном решеточном газе в рамках статистического подхода для случая диффузии по О-междоузлиям ОЦК решетки металла в обычных приближениях теории диффузии привел к выражению (5) с матрицей КД

$$D_{ik} = D_i \left[c_i + (1 - c) \left(\delta_{ik} + \frac{5u_{ik}}{kT} c_i \right) \right] \exp \left(- \sum_{k=1}^m v_{ik} c_k / kT \right). \quad (7)$$

Здесь w_{ik} - энергия взаимодействия двух соседних внедренных атомов компонентов i и k , v_{ik} - энергетические параметры.

В работе были решены диффузионные уравнения для двухкомпонентной подсистемы внедренных атомов для случая нулевого давления у выходной стороны мембраны. Из полученных результатов следует, что стационарные концентрационные профили взаимодействующих внедренных атомов являются нелинейными, в отличие от случая, когда учитывался только эффект занятости междоузлий. При этом, если диффундирующие атомы притягиваются, то концентрационные профили оказываются выпуклыми вниз, а в случае отталкивательного взаимодействия атомов - выпуклыми вверх.

В этой же главе рассмотрен также вопрос о взаимном влиянии водорода и «больших» атомов внедрения (С, N, О и др.) в условиях, когда подвижностью последних можно пренебречь. Показано, что присутствие второго компонента может как замедлять, так и ускорять диффузию водорода. При этом КД водорода экспоненциально зависит от концентрации второго компонента. Эти результаты являются достаточно общими и не зависят от типа равновесных позиций атомов, путей их перескоков и т.д., что подтверждается экспериментом.

Глава 6. Диффузия водорода через металлические мембраны.

Процессы проникновения водорода через металлические мембраны к настоящему времени достаточно широко изучены в случае малых концентраций водорода, когда справедливы следующие два приближения: 1) предположение о линейности стационарного распределения водорода; 2) при рассмотрении про-

никновения водорода из газовых смесей обычно предполагается независимость потоков различных компонентов внедрения друг от друга.

Между тем, как это следует из результатов пятой главы, в общем случае произвольных концентраций, когда существенно взаимодействие Н - Н, распределение водорода по толщине мембраны является нелинейным, а при проникновении водорода из газовых смесей через мембрану, как показано в работе, нельзя пренебречь взаимным влиянием диффузионных потоков компонентов внедрения. В результате не только более тяжелые компоненты внедрения могут влиять на подвижность водорода, но и сам водород может заметно изменять диффузию других примесей.

Учет для палладиевой мембраны электронного химического потенциала ($c > 0,6$) приводит к новым особенностям распределения водорода: при высоких входных давлениях концентрация водорода слабо меняется во всем объеме мембраны, резко уменьшаясь лишь у выходной стороны. Это может приводить к возникновению неоднородных напряжений у выходной стороны и в конечном счете - к разрушению мембраны.

В реальных условиях температурное поле не всегда однородно. В заключительной части пятой главы представлено точное аналитическое решение уравнения диффузии для стационарного случая при наличии градиента температуры. Полученные зависимости концентрации водорода от координаты даже для малых концентраций существенно отличаются от линейной, которая имела бы место в изотермической мембране.

Глава 7. Диффузионная теория возникновения и эволюции концентрационных неоднородностей в системах металл - водород.

Волновое распространение концентрационных возмущений в гидридообразующих металлах. Хорошо известно, что линейное уравнение диффузии (с постоянным КД) соответствует бесконечной скорости распространения концентрационных возмущений. Зависимость КД от концентрации приводит к тому, что уравнение диффузии оказывается нелинейным. Как известно, аналитическому решению поддаются только уравнения со степенной нелинейностью. В третьей главе было показано, что если ввести относительную концентрацию c/c_m и отсчитывать ее от левой ветви спинодали (4), то зависимость $D(c)$ (3) для температур, не превышающих критическую температуру фазового расслоения T_c , переходит в формулу

$$D(u) = D\beta(u^2 - \varepsilon u), \quad (8)$$

где $\beta = -Uc_m / kT = 4T_c / T$, $\varepsilon = (1 - 4/\beta)^{1/2} = (1 - T/T_c)^{1/2}$. Новая относительная концентрация $u(\mathbf{r}, t)$ равна $u = (c - c_\alpha) / c_m$, где $c_\alpha = (1 - \varepsilon) / 2$ - меньший из корней уравнения $D(c) = 0$, что соответствует левой ветви спинодали.

Из (8) видно, что нелинейность становится степенной в двух случаях: при температуре, равной критической, тогда $\varepsilon = 0$, и при $|u| \ll \varepsilon$, когда квад-

ратичным слагаемым можно пренебречь. В этих случаях нелинейное уравнение диффузии имеет точные автомодельные решения. В диссертации исследована диффузионная кинетика водородной подсистемы для этих случаев. Если система в начальный момент находилась вне «купола» спинодали ($D(c) > 0$), то концентрационные неоднородности выравниваются, однако следует подчеркнуть, что расплывающаяся неоднородность отделена от невозмущенной области резким волновым фронтом, который движется с конечной скоростью. Оценки для системы Н - Pd дают для этой скорости десятые и сотые доли мм/с. Физической причиной волнового распространения водородных концентрационных возмущений является в конечном счете деформационное взаимодействие атомов Н.

Кинетика концентрационного расслоения в водородной подсистеме. Рассмотрим теперь случай, когда квадратичным слагаемым в (8) можно пренебречь, но система переводится из однофазной области под «купол» спинодали ($0 < u \ll \varepsilon$). В этом случае КД (8) становится отрицательным, и уравнение диффузии описывает расслоение однородного твердого раствора на две фазы на его начальной стадии. Экстраполяция этого решения на большие времена, однако, неправомерна. В общем случае следует учитывать оба слагаемых в выражении (8). Именно квадратичный член в (8) отвечает за подавление флуктуаций и обеспечивает ограниченность решения при $t \rightarrow \infty$.

В работе было найдено приближенное ограниченное аналитическое решение нелинейного уравнения диффузии с КД, определяемым зависимостью (8), пригодное на всех временах. Для безразмерного радиуса концентрационной неоднородности $s = R / R_0$, где R_0 - ее радиус в начальный момент, было получено уравнение

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{a_n}{s^{2n+1}} - \frac{b_n}{s^{n+1}}, \quad (9)$$

где $\tau = Dt / R_0^2$ - безразмерное время, $a_n = 8\beta u_0^2 / (n + 6)$, $b_n = 2\beta \varepsilon u_0$ (u_0 - относительная концентрация в центре неоднородности в начальный момент времени), $n = 1, 2, 3$ - размерность системы.

Из уравнения (9) видно, что нулевому значению скорости фронта неоднородности $v = ds/d\tau = 0$ соответствует особая точка (положение равновесия) $s_e = (a_n / b_n)^{1/n}$. Анализ уравнения (9) вблизи этого положения равновесия показывает, что равновесное состояние достигается за бесконечное время, причем средняя по неоднородности концентрация при $\tau \rightarrow \infty$ стремится к равновесной концентрации гидридной фазы. Интегрирование уравнения (9) подтверждает этот результат с тем уточнением, что фактически неоднородность стабилизируется за конечное время t^* , после которого ее параметры практически не меняются. Таким образом, спинодальный распад в водородной подсистеме состоит из двух стадий - быстрой и медленной. Этот вывод согласуется с результатами работы [12].

Конкретные расчеты для системы Pd - H показали следующее. Если принять $R_0 = 1$ мкм, то при $T = 500$ К время распада равно $t^* \approx 0.88$ мкс, при 400 К $t^* \approx 1.52$ мкс, а при 300 К $t^* \approx 7.69$ мкс. Для $R_0 = 1$ мм распад заканчивается за время порядка часа, что близко к экспериментальным значениям. Максимальная скорость фронта неоднородности, вычисленная по (9), немонотонно зависит от температуры: она обращается в нуль при нулевой и критической температурах и имеет максимум в области $510 \text{ К} \approx 0,9T_c$. При начальной относительной концентрации $u_0 = 0,1$ максимальное значение скорости для $R_0 = 1$ мкм равно $0,07$ мм/с, а при $u_0 = 0,6$ - $0,47$ мм/с; с изменением R_0 скорость фронта изменяется обратно пропорционально квадрату этой величины. Итак, движение фронта водородной неоднородности может быть достаточно быстрым и может индуцировать значительные водородно-концентрационные (далее - водородные) напряжения, которые, в свою очередь, влияют на механические свойства. Таким образом, закономерности движения фронта водородной неоднородности при фазовом расслоении могут быть использованы для водородной обработки материалов.

Рост сформировавшихся неоднородностей в открытой системе Pd-H. Если металлический образец находится в контакте с водородной средой, то в такой открытой системе после достижения равновесной концентрации происходит рост областей, занятых гидридной фазой. При этом возникают новые особенности, в частности, замедление роста и даже смена его механизма, связанные с водородными напряжениями [13].

В работе рассчитана кинетика первого этапа роста уединенной сферической неоднородности с учетом напряжений в окружающей матрице, возникающих при росте этой неоднородности, и показано, что упомянутое замедление роста действительно может быть объяснено влиянием водородных напряжений. Показано, что гидридная неоднородность растет медленнее, чем по параболическому закону. Физическая причина этого состоит в том, что из-за разницы удельных объемов гидридной фазы и твердого раствора область, окружающая гидридную неоднородность, подвергается сжимающим напряжениям, в результате чего водород вытесняется из этой области, в результате чего поток водорода к неоднородности уменьшается. В самом деле, решение уравнений теории упругости приводит к выражению для упругого вклада в химический потенциал

$$\Delta\mu = \frac{\mu_0}{r_0^3 / R^3 - 1}, \quad (10)$$

где величина μ_0 пропорциональна разности концентраций водорода в гидридной фазе и в твердом растворе, R - радиус гидридной неоднородности, r_0 - половина среднего расстояния между соседними неоднородностями.

Как видно из формулы (10), химический потенциал около гидридной неоднородности в процессе ее роста увеличивается, что согласуется с известными результатами; в результате и происходит вытеснение водорода из области, ок-

ружающей неоднородность. Это обстоятельство имеет принципиальное значение. Действительно, если предположить, как это обычно делается, что непосредственно у границы гидридной неоднородности концентрация водорода равна равновесной концентрации в твердом растворе c_α , а далее вне его - $c^\infty > c_\alpha$ (см., напр., рис. 5 работы [13]), то без учета водородных напряжений оказывается неясным, почему поток водорода направлен к неоднородности, а не от нее - ведь эффективный КД при концентрации, соответствующей левой ветви спинодали ($c \approx c_\alpha$) обращается в нуль, а при $c > c_\alpha$ становится отрицательным (см. формулы (3) и (4) и пояснения к ним). В таких условиях “лишний” водород должен был бы устремиться от неоднородности и образовать новую неоднородность в области, где в силу какой-то флуктуации концентрация его больше концентрации в пересыщенном растворе. Таким образом, после формирования гидридной неоднородности (этот процесс для случая спинодального распада описан выше) ее размеры далее не изменялись бы. Именно сжимающие водородные напряжения, повышая химический потенциал вне кластера и оттесняя водород от него, выводят водородную подсистему из под “купола” диаграммы состояния, благодаря чему вне кластера и осуществляется не восходящая, а нормальная диффузия.

Кинетическое уравнение для функции $R(t)$ выводится аналогично [14] и имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{\Delta c}{c_{\alpha'} - c_\alpha}. \quad (11)$$

Здесь $\Delta c = c^\infty - c_\alpha$ - пересыщение, а точнее, разность концентраций вдалеке от кластера ($R \ll r < r_0$) и у его границы, которая в предположении, что вне гидридной неоднородности твердый раствор можно считать разбавленным, равна

$$\Delta c = \Delta c_0 \exp(-\Delta\mu / kT), \quad (12)$$

где $\Delta c_0 = c_0^\infty - c_{0\alpha}$ - начальное пересыщение раствора, $c_{0\alpha}$ - равновесная концентрация водорода в α -фазе в отсутствие напряжений, то есть в начальный момент роста неоднородности. Величина Δc уменьшается со временем, так как с ростом R возрастает $\Delta\mu$ (см. формулу (10)). Таким образом, как видно из (11), гидридная неоднородность растет медленнее, чем по параболическому закону.

В общем случае нелинейное уравнение (11) допускает только численное решение. Оно было получено методом Рунге - Кутта и представлено на рис. 5 вместе с экспериментальной кривой [13]. Видно, что они почти совпадают во всей области значений R и t , охваченной экспериментом [13]. На том же рисунке для сравнения приведена и параболическая зависимость, справедливая в отсутствие напряжений. Таким образом, правомерно сделать вывод, что рост концентрационной неоднородности в открытой системе Pd - H удовлетворительно описывается уравнением (11), которое описывает и наблюдавшееся в [13] тор-

можение роста на поздней стадии, и что это торможение действительно обусловлено влиянием водородных напряжений.

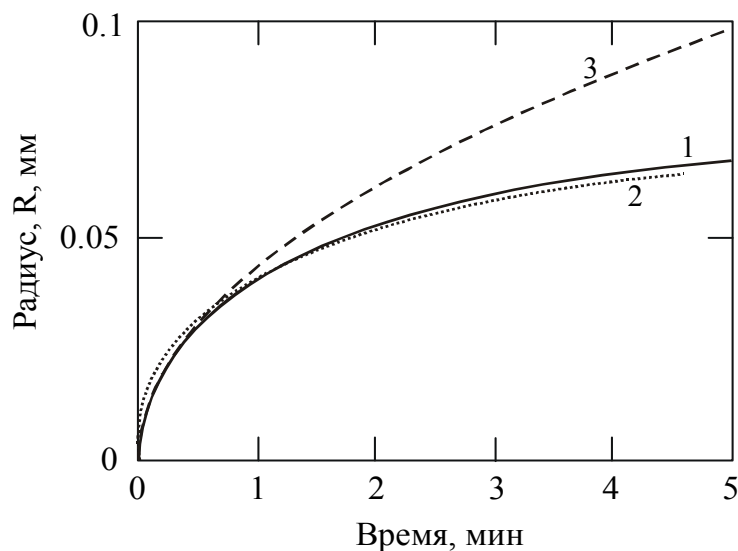


Рис. 5. Зависимость радиуса концентрационной неоднородности от времени: 1 - теория, 2 - эксперимент [13], 3 - параболическая зависимость.

Расчет скорости гидридного превращения в системе Pd - H показал, что для далеко отстоящих друг от друга малых островков гидридной фазы она максимальна в области температур 90 - 100°C, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, теория правильно описывает экспериментальную зависимость скорости гидридного превращения на первом этапе, когда взаимодействие соседних неоднородностей несущественно.

Критическое замедление диффузии в системе Pd - H. Рассмотрим теперь случай обратного гидридного превращения. Пусть начальное однородное состояние соответствовало концентрации, несколько большей минимальной равновесной концентрации в гидридной фазе, то есть фигуративная точка на фазовой диаграмме находилась в однофазной области (в области гидридной α' -фазы) немного правее правой ветви кривой расслоения. В начальный момент внешнее давление водорода полностью сбрасывается. Тогда, как экспериментально показано в диссертационной работе (рис. 6), при температуре 100°C сразу после начала эксперимента образец сначала (в течение 15 минут) хорошо дегазировался, но за 140 последующих минут эксперимента концентрация уменьшилась очень незначительно. При этом, по нашим оценкам, исходя из фазовой диаграммы системы Pd-H, за все время эксперимента фигуративная точка образца так и не вышла за пределы α' -области, то есть обратное гидридное превращение так и не началось.

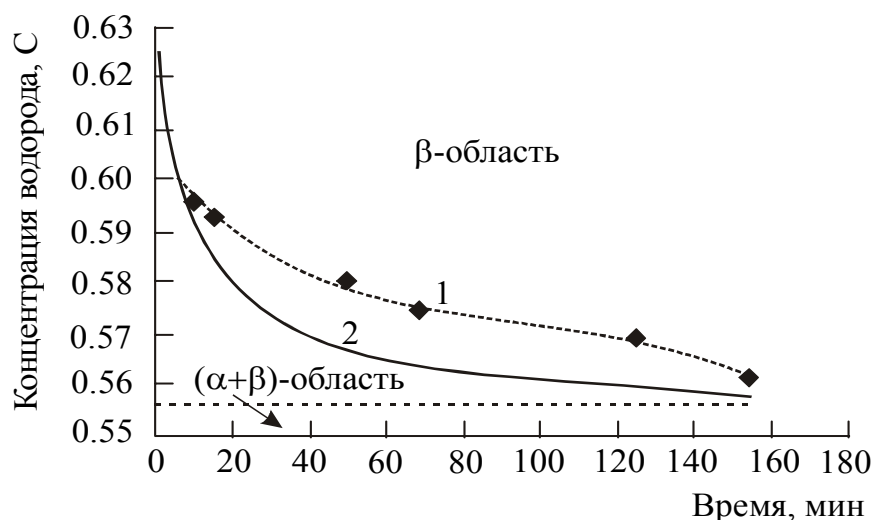


Рис. 6. Изменение средней концентрации водорода в образце Pd при 100°C:
1 - эксперимент, 2 - теория.

В диссертационной работе получено решение соответствующего нелинейного уравнения диффузии, из сопоставления которого с экспериментальной кинетикой следует, что в описанном эксперименте, вероятнее всего, наблюдалось критическое замедление диффузии, обусловленное обращением в нуль эффективного КД (3), (6) на правой ветви спинодали (4) (см. рис. 6).

Диффузия в сильно неоднородных системах. Если быстро перевести систему из однофазной области под «купол» спинодали, то будет иметь место спинодальный распад. При теоретическом описании спинодального распада нельзя пренебрегать взаимодействием неоднородностей. Теория спинодального распада, учитывающая такое взаимодействие, была построена Каном и Хиллиардом, которые исходили из функционала свободной энергии в форме Гинзбурга - Ландау. Взаимодействию неоднородностей в этом функционале отвечает так называемый «градиентный» член, пропорциональный квадрату градиента концентрации.

Из теории спинодального распада Кана следует вывод об образовании макропериодического распределения концентрации, ведущего к формированию модулированных структур. Этот вывод в целом подтверждается экспериментом. Однако некоторые особенности спинодального распада не нашли полного объяснения в теории Кана и ее модификациях. Так, на начальной стадии спинодального распада образуются случайно расположенные неоднородности, иногда обладающие большой подвижностью [15]. Кроме того, известно [16], что в некоторых сплавах наблюдается распределение концентрации, которое может быть интерпретировано как суперпозиция нескольких синусоидальных структур с кратными волновыми векторами.

Возможно, причина этого в том, что приближение Кана является недостаточным и следует учитывать, кроме градиентного члена, и высшие пространственные производные от концентрации [16].

Обычно в аналогичных ситуациях более точную теорию строят, последовательно учитывая величины следующих порядков малости. В диссертационной работе был выполнен учет одновременно всех высших пространственных производных. Действительно, выражение для химического потенциала водородной подсистемы *в приближении среднего поля* можно записать в виде

$$\mu(\mathbf{r}) = k_B T \ln \frac{c(\mathbf{r}) / c_m}{1 - c(\mathbf{r}) / c_m} + \sum_{\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) c(\mathbf{r}'), \quad (13)$$

где использовано также *приближение максимальной концентрации*. Учитывая, что градиенты концентрации в неоднородной системе могут быть большими, запишем формальное разложение

$$c(\mathbf{r}') = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^m}{m!} \nabla^m c(\mathbf{r}), \quad (14)$$

тогда

$$\mu(\mathbf{r}) = k_B T \ln \frac{c(\mathbf{r}) / c_m}{1 - c(\mathbf{r}) / c_m} + \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_{2n} \nabla^{2n} c(\mathbf{r}), \quad (15)$$

где

$$\gamma_{2n} = \frac{1}{(2n)!} \sum_{\mathbf{r}'} (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^{2n} V(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \frac{\langle R^{2n} \rangle}{(2n)!} U \quad (16)$$

($U = \gamma_0$, $R = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$, а усреднение, обозначенное угловыми скобками, выполняется по сферическому объему радиуса, равного эффективному радиусу взаимодействия R_c ; очевидно, что $\gamma_{2n+1} = 0$).

Тогда из основных принципов неравновесной термодинамики и из уравнения непрерывности следует нелинейное кинетическое уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + \frac{DU}{k_B T} \nabla \left[c \left(1 - \frac{c}{c_m} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle R^{2n} \rangle}{(2n)!} \nabla^{2n+1} c \right], \quad (17)$$

которое, как видно из приведенного вывода, является обобщением теории Кана и ее модификаций на случай сильно неоднородных систем.

Бесконечный ряд в (17) учитывает отклонения от классического линейного уравнения диффузии. Если учесть в нем только первое слагаемое ($n = 0$), то оно переходит в нелинейное уравнение диффузии, где эффективный КД определяется формулой (3). Такое приближение описывает при $U < 0$ возникновение и рост одиночной концентрационной неоднородности. Далее, чтобы проанализировать вклад высших производных в сравнении с линейной теорией Ка-

на, уравнение (17) было линеаризовано. Оказалось, что в линейном приближении удается выполнить полное суммирование бесконечного ряда в (18). В самом деле, пусть $\delta c(\mathbf{r}, t) = c(\mathbf{r}, t) - \bar{c}$ - малое отклонение концентрации от ее среднего значения \bar{c} . Если искать решение линеаризованного по δc уравнения (17) в виде $\delta c(\mathbf{r}, t) = u(t) \cos \mathbf{k} \mathbf{r}$, то легко убедиться, что ряд в (17) трансформируется в ряд Тейлора для $\langle \cos kR \rangle$. Для амплитуды $u(t)$ получается зависимость $u(t) = u_0 \exp [\beta(k)t]$, где инкремент $\beta(k)$ определяется выражением, в котором параметр U выражен через T_s согласно (4):

$$\beta(k) = -Dk^2 \left(1 - \frac{T_s}{T} \langle \cos kR \rangle \right). \quad (18)$$

Из (18) видно, что при $T \gg T_s$ (случай высоких температур или малых концентраций) $\beta(k) = -Dk^2$. Это соответствует сглаживанию концентрационных неоднородностей в идеальной системе в согласии с классическим линейным уравнением диффузии. Далее, при $T < T_s$ первое слагаемое ряда Тейлора для $\langle \cos kR \rangle$ соответствует длинноволновому пределу ($k \rightarrow 0$), то есть описывает эволюцию одиночной неоднородности в линейном приближении. Учитывая второе слагаемое ряда Тейлора, получим выражение теории Кана, из которого следует, что если $k < k_1$, где k_1 - нетривиальное решение уравнения $\beta(k) = 0$, то инкремент $\beta(k)$ положителен и концентрационные неоднородности растут со временем, образуя синусоидальную модулированную структуру. В этом случае максимальная скорость роста достигается при $k = k_c = k_1/\sqrt{2} \sim (1 - T/T_s)^{1/2}$. Далее, при $k > k_1$ инкремент $\beta(k)$ становится отрицательным, и соответствующие неоднородности затухают, несмотря на то, что при $T < T_s$ система находится в двухфазной области. Таким образом, в теории Кана мелкомасштабные флуктуации подавляются, что и делает возможным формирование монопериодических синусоидальных структур.

Однако такая картина оказывается слишком упрощенной. Действительно, учет в разложении Тейлора следующего слагаемого, пропорционального k^4 , приводит к тому, что уравнение $\beta(k) = 0$ имеет теперь два действительных положительных корня k_1 и k_2 . При $0 < k < k_1$ инкремент $\beta(k)$ положителен, и имеет место рост неоднородностей, как в теории Кана. При $k_1 < k < k_2$ неоднородности также сглаживаются, хотя $T < T_s$. Однако при $k > k_2$ снова происходит рост неоднородностей, то есть возникает новая модулированная структура с меньшей длиной волны.

Совершенно очевидно, что в общем случае в соответствии с выражением (18) следует учитывать все члены ряда Тейлора. В работе проанализированы предельные случаи короткодействующего и дальнедействующего взаимодействия. Оказывается, что в приближении ближайших соседей ($\langle \cos kR \rangle = \cos kR_1$,

где R_1 - радиус первой координационной сферы вокруг данного междоузлия) модулированные структуры с $k \neq 0$ вообще оказываются невозможными в силу условия $k \leq \pi / R_1$, и речь может идти о возникновении только одиночных неоднородностей ($k \rightarrow 0$).

В случае дальнедействующего взаимодействия атомов инкремент $\beta(k)$ при $T < T_s$ имеет целый набор положительных максимумов вместо одного, в отличие от теории Кана. Число таких максимумов и соответственно число областей, где $\beta(k) > 0$, возрастает с понижением температуры. При этом характерное время роста неоднородностей $\tau = 1/\beta$ становится все меньше и меньше по сравнению с временем диффузионной релаксации.

Из численных оценок для системы Pd - H следует, что при повышенных температурах (500, 400 и 300 К) существует только по одному такому значению $k_m \approx k_c$ для каждой температуры и соответственно только по одному значению длины волны (периода модулированной структуры) (рис. 7). Однако при температуре 200 К существует уже два (рис. 7), а при 100 К - три (рис. 8) таких значения волнового числа k_m , которые доставляют положительный максимум инкременту $\beta(k)$. Абсолютные величины β , пропорциональные D , резко уменьшаются с понижением температуры. Однако для H в Pd даже при азотных температурах спинодальный распад может происходить за приемлемые времена [15]. Интересно, что для H в Pd величина второго максимума $\beta(k)$ больше первого, и в первую очередь должны образовываться структуры соответственно с меньшим периодом.

Таким образом, в системах металл - водород на начальной стадии спинодального распада вместо периодических структур Кана могут образовываться сложные структуры, которые являются суперпозицией синусоидальных неоднородностей с кратными волновыми векторами. Представляется, что упомянутые выше экспериментальные результаты становятся теперь более понятными, хотя более строгий количественный анализ должен проводиться на базе общего нелинейного уравнения (17) с учетом водородных напряжений и взаимной обусловленности движений водородной и металлической подсистем (см. ниже). Важно, однако, что уже в линейном варианте уравнение (17) приводит к новым результатам, не вытекающим из теории Кана и ее модификаций.

Следует также отметить, что полученные результаты не зависят от особенностей конкретных систем и являются общими не только для гидридообразующих металлов, но и для всех сплавов внедрения и замещения, где диффундирующие атомы одного из компонентов испытывают дальнедействующее взаимное притяжение.

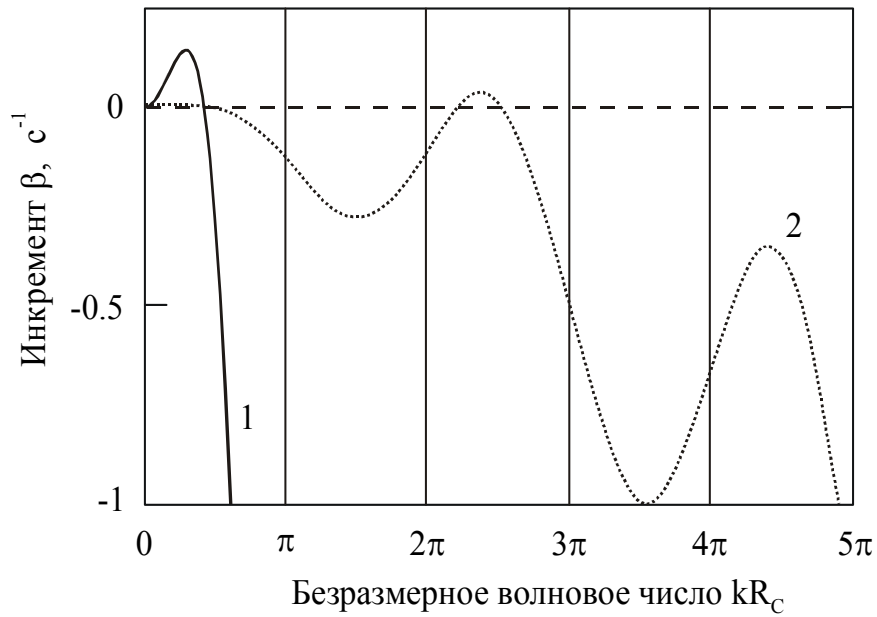


Рис. 7. Зависимости инкремента β (с^{-1}) от безразмерного волнового числа kR_c : 1 – $T = 300$ К, 2 – 200 К

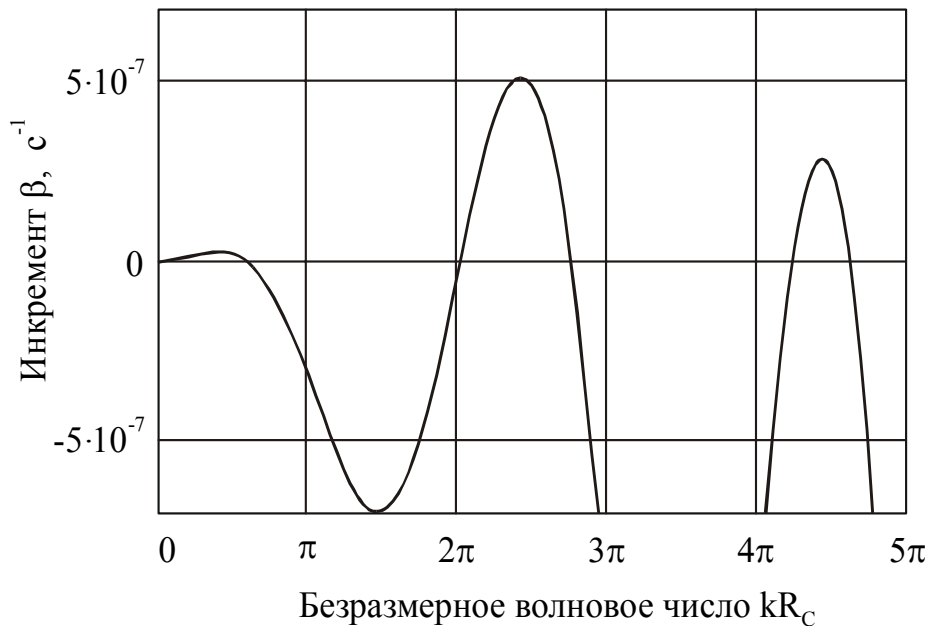


Рис. 8. Зависимость инкремента β от безразмерного волнового числа kR_c при 100 К

Глава 8. Коллективная динамика водородной и металлической подсистем.

Динамика одиночной концентрационной неоднородности. Дифференцирование уравнения (9) по безразмерному времени τ приводит к уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 s}{d\tau^2} = f(s), \quad (19)$$

которое можно рассматривать как динамическое уравнение, описывающее движение тела единичной массы, на которое действует сила

$$f(s) = -\frac{a_n^2}{s^{4n+3}} \left[(n+1) \left(\frac{s}{s_e} \right)^{2n} - (3n+2) \left(\frac{s}{s_e} \right)^n + 2n+1 \right]. \quad (20)$$

Из условия $f(s) = 0$, кроме $s = s_e$ и $s = \infty$, следует существование еще одного положения равновесия

$$s^+ = \left(\frac{2n+1}{n+1} \right)^{1/n} s_e. \quad (21)$$

Важно, что в этом положении равновесия, в отличие от первых двух, скорость движения фронта концентрационной неоднородности не обращается в нуль, а достигает максимума. Таким образом, это не термодинамическое равновесие, а механическое, соответствующее минимуму «потенциальной энергии»

$$U(s) = -\int f(s) ds = -\frac{a_n^2}{2s^{4n+2}} \left(\frac{s^n}{s_e^n} - 1 \right)^2. \quad (22)$$

Глубина потенциальной ямы $-U_{\min}$ в размерных переменных из-за аррениусовской зависимости КД стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, переходя через максимум; для Н в Pd, например, при $u_0 = \varepsilon/2$, что соответствует критической концентрации, температура максимума не зависит от размерности системы и равна 466 K = 193°C.

Полная «энергия» неоднородности

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{ds}{d\tau} \right)^2 + U(s), \quad (23)$$

вычисленная с учетом (9), (22), оказывается постоянной ($E = 0$). Таким образом, концентрационная неоднородность в принятых приближениях является консервативной динамической системой.

Из вышеизложенного следует, что при $E < 0$ возможны были бы колебания такой системы около центра s^+ , соответствующего минимуму потенциальной энергии. Оценки показывают, что если пересыщение системы достигается введением дополнительного количества водорода при постоянной температуре,

то частота колебаний неоднородности неограниченно возрастает с уменьшением относительного пересыщения \bar{u} по закону $\omega \sim 1/\bar{u}^2$, а температурная зависимость частоты имеет максимум при температурах 164°C для $n = 2$ и 173°C для $n = 3$ (расчет выполнен для Pd при $r_0 = 0.02$ см). Тогда в трехмерном случае при относительном пересыщении $\bar{u} = 0,0001$ максимальная частота $\omega = 2.9 \text{ с}^{-1}$, а при $\bar{u} = 0.1$ $\omega = 0.03 \text{ с}^{-1}$.

Другой способ пересыщения системы - быстрое охлаждение ее от равновесного состояния, соответствующего температуре спинодали T_s , до температуры опыта T . В этих условиях при малых пересыщениях ($\bar{u} \ll \varepsilon$) при $\Delta T = T_s - T \rightarrow 0$ ($\bar{u} \rightarrow 0$) частота неограниченно возрастает, как и в первом случае, а при охлаждении от критической температуры она переходит через максимум, оставаясь конечной. При этом частота в трехмерном случае достигает значения 0.05 с^{-1} .

Как уже отмечалось, на начальной стадии спиноподального распада в системе Pd - H наблюдалось возникновение меняющегося со временем рельефа неоднородностей [15]. Можно предположить, что такой рельеф вызывается суперпозицией описанных здесь колебаний многих неоднородностей, усложненных взаимным влиянием водородной и металлической подсистем (см. ниже).

Описанные в этом и предыдущем пунктах результаты еще раз подчеркивают роль взаимодействия атомов в фазовом расслоении. Именно притягивающее взаимодействие атомов противодействует их хаотическому движению, увеличивая степень порядка в системе, и в этом смысле фазовое расслоение, являясь следствием коллективного, упорядоченного движения атомов, представляет собой яркий пример процесса самоорганизации.

Отметим также, что на «склоне» потенциальной ямы атомы в таком частично упорядоченном коллективном движении разгоняются до достаточно больших скоростей, что может оказывать влияние на кристаллическую решетку металла-растворителя и соответственно использоваться при водородной обработке металлов.

Основные уравнения водородоупругости. Далее в главе 8 представлена континуальная динамическая теория систем Me - H, которая описывает взаимообусловленные коллективные движения водородной и металлической подсистем в широком интервале температур и концентраций. Водородные напряжения, обусловленные неравномерным распределением водорода и его диффузией, вызывают смещения атомов металлической матрицы, которые, в свою очередь, приводят к новому перераспределению водорода, и т.д.

Уравнения движения металлической матрицы, как изотропной упругой сплошной среды, с учетом водородных напряжений запишем в виде

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} - \frac{E}{2(1-\nu)} \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \nabla(\nabla \mathbf{u}) = -\frac{\beta E}{3(1-2\nu)} \nabla c, \quad (24)$$

где ρ - плотность среды, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ - вектор смещений, E - модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона, β - объемный коэффициент концентрационного расширения. Эти уравнения являются обобщением известных уравнений теории упругости [17, с. 130] на случай наличия в системе водородных напряжений, которые вполне аналогичны температурным [17, 18]. Для случая, когда можно пренебречь зависимостью смещений от времени, уравнения (24) переходят в уравнения равновесия сплошной среды при наличии концентрационных напряжений [17].

При наличии напряжений в системе, вызванных как неоднородным распределением водорода, так и внешними воздействиями, в химическом потенциале следует учесть упругий вклад $\Delta\mu$, определяемый формулой

$$\Delta\mu = -\frac{1}{3}\Omega_{\text{H}}\sigma_{kk}, \quad (25)$$

где Ω_{H} - увеличение объема металла при растворении одного атома водорода, σ_{kk} - след тензора напряжений. Выражая эту величину через след тензора деформаций ε_{kk} с учетом водородных напряжений [17, 18], получим

$$\sigma_{kk} = \frac{E}{1-2\nu}[\varepsilon_{kk} - \beta(c - \bar{c})], \quad (26)$$

Из (25) и (26) видно, что в условиях свободного концентрационного расширения ($\varepsilon_{kk} = \beta(c - \bar{c})$) величины σ_{kk} и $\Delta\mu$ обращаются в нуль. В общем случае, принимая во внимание, что $\varepsilon_{kk} = \nabla\mathbf{u}$ [17], из (2) в приближениях среднего поля и максимальной концентрации, с учетом (13, 25, 26), но считая систему слабо неоднородной, то есть ограничиваясь в разложении (14) только первым слагаемым, получим вместо первого закона Фика уравнение

$$\mathbf{j} = -[D(c) + \Delta D(c)]\nabla n + \frac{\Delta D(c)}{\beta\Omega}\nabla(\nabla\mathbf{u}), \quad (27)$$

где

$$\Delta D(c) = \frac{D\Delta U}{k_{\text{B}}T}c\left(1 - \frac{c}{c_m}\right), \quad \Delta U = \frac{\beta E\Omega_{\text{H}}}{3(1-2\nu)}. \quad (28)$$

Наконец, подставляя (27) в уравнение непрерывности, получаем искомое эволюционное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla[D^*(c)\nabla c] - \frac{1}{\beta}\nabla[\Delta D(c)\nabla(\nabla\mathbf{u})], \quad (29)$$

где

$$D^*(c) = D(c) + \Delta D(c), \quad (30)$$

а $D(c)$ определяется формулой (3).

Система уравнений (24), (29) является полной в том смысле, что она описывает взаимообусловленные изменения концентрации водорода и смещений среды: неоднородное распределение водорода согласно (24) влияет на смещения среды, которые, в свою очередь, воздействуют на распределение водорода согласно (29).

Следует подчеркнуть, что в общем случае эволюция водородной подсистемы не подчиняется законам Фика, то есть приближение эффективного КД, как и в случае сильно неоднородных систем, здесь не выполняется.

Система уравнений (24), (29) существенно нелинейна и в общем случае допускает только численное решение. В работе получены аналитические решения для двух частных случаев:

1) В квазистационарном случае ($\partial^2 u / \partial t^2 = 0$, $\partial c / \partial t \neq 0$) уравнение (24) совпадает с уравнением равновесия упругой среды в присутствии водорода, и в пренебрежении сдвиговыми деформациями система (24), (29) сводится к одному нелинейному уравнению диффузии $\partial c / \partial t = \nabla [D^{**}(c) \nabla c]$ с новым эффективным КД

$$D^{**}(c) = D^*(c) - \frac{\Delta D(c)}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) = D \left[1 + \frac{U + \delta U}{k_B T} c \left(1 - \frac{c}{c_m} \right) \right], \quad (31)$$

где $\delta U = (2/9) \beta E \Omega_H / (1 - \nu)$. Этот результат совпадает с полученным в [18, с.151]. Таким образом, водородные напряжения всегда приводят к увеличению скорости диффузии водорода в металлах (см. также [19, с. 130]). В частности, в модели центров дилатации эта вторая перенормировка оставляет в энергетическом параметре в (31) только электрохимическое отталкивание.

2) Линеаризованная по малому отклонению $\delta c(x, t)$ локальной концентрации от ее среднего значения \bar{c} система уравнений (24), (29) в одномерном случае имеет решение в виде плоских волн, из которого следует, что в этом случае возможно периодическое распределение водорода $\delta c(x) \sim \cos kx$. Эволюция концентрационных неоднородностей в присутствии акустических волн, рассчитанная в длинноволновом пределе $Dk/\nu_0 \ll 1$, где ν_0 - скорость звука в металле в отсутствие водорода, как и в квазистационарном случае, определяется перенормированным эффективным коэффициентом диффузии $D^{**}(\bar{c})$. В свою очередь, влияние водородной подсистемы на металлическую приводит к дисперсии и затуханию звука.

Перенос атомов внедрения упругой волной. Из результатов, полученных выше, следует, что смещения среды при волновом движении способствуют переносу внедренных атомов на макроскопические расстояния.

В заключительной части главы 8 из основных уравнений (24), (29) получены формулы для доли атомов водорода, захваченных акустической волной $u(x, t) = u_m \cos(kx - \omega t)$ и движущихся с той же скоростью. Распределение водорода $\delta c(x)$ в системе координат, связанной с волной, имеет синусоидальный вид

$$\delta c(x) = \delta c_m \cos(kx - \varphi - \pi), \quad (32)$$

где

$$\delta c_m = \frac{u_m \Delta \bar{D}}{\beta v_0} k^2 \cos \varphi, \quad \varphi = \arctg \frac{\bar{D}^* k}{v_0}. \quad (33)$$

Для отношения плотности потока захваченных волной атомов водорода к плотности диффузионного потока получим

$$\frac{j_u}{j_D} = \frac{u_m l}{2 \bar{c} \beta} \frac{\Delta \bar{D}}{\bar{D}^*} k^2 \cos \varphi. \quad (34)$$

Здесь \bar{c} - средняя концентрация водорода по образцу, l - его размер вдоль направления диффузии, $\bar{D}^* = D^*(\bar{c})$, $\Delta \bar{D} = \Delta D(\bar{c})$. Анализ формул (33), (34) приводит к следующим выводам. Даже при максимально возможных в кристалле значениях волнового числа и коэффициента диффузии величина $\cos \varphi$ в силу малости параметра Dk / v_0 отличается от единицы не более чем на 5%, а в длинноволновом пределе тем более $\cos \varphi \rightarrow 1$. Поэтому температурная зависимость $\delta c_m \propto D / T \propto \exp(-Q / kT) / T$, и во всей области существования кристаллического состояния эта величина монотонно возрастает (максимум δc_m для большинства металлов не достигается, так как он приходится на область температур > 2500 К). Концентрационная зависимость δc_m определяется множителем $\bar{c}(1 - \bar{c} / c_m)$, то есть имеет максимум при $\bar{c} = c_m / 2$. Коэффициент ускорения переноса j_u / j_D при $T \rightarrow 0$ и $\bar{c} \rightarrow 0$ неограниченно возрастает.

Интересно, что водород, захваченный волной, располагается не в растянутых областях, как при статических деформациях, а между областями растяжения и сжатия перед областью сжатия.

Численные оценки на примере Н в Pd показали, что если частота волны достаточно велика, то даже при комнатной температуре около 10^{-3} от общего количества растворенных атомов водорода увлекается волной, а при высоких температурах доля захваченных волной атомов увеличивается до 20%. Но с по-

вышением температуры одновременно возрастает и диффузионная составляющая потока, и потому коэффициент ускорения j_u / j_D падает. Тем не менее оказывается, что скорость переноса атомов водорода в поле звуковой волны может увеличиваться на два порядка.

Можно утверждать, что эффект ускорения переноса в поле упругой волны может быть значительным и для других, более тяжелых, атомов внедрения. Действительно, оказывается, что при цементации скорость проникновения углерода в металл может увеличиваться в 10 - 12 раз [20].

В заключение в главе 8 сформулированы границы применимости приближения эффективного КД.

ВЫВОДЫ

1. Вычислен вклад надбарьерных состояний в теплоемкость водородной подсистемы в металлической матрице. Предсказан максимум на температурной зависимости теплоемкости, впоследствии действительно обнаруженный в экспериментах других авторов.

Построены изотермы равновесия водорода в палладии с учетом конфигурационного, колебательного и электронного вкладов. Показано, что квазихимическое приближение обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными изотермами, а при концентрациях до 0,6 Н/Pd приближенно применимо приближение среднего поля в сочетании с приближением максимальной концентрации.

Показано, что если взаимодействие Н - Н в металле-растворителе отталкивательное, то присутствие водорода ведет к охрупчиванию материала, а если притягивающее - то к упрочнению.

2. Построены новые обобщенные решения задачи Коши линейного уравнения диффузии. Получены аналитические решения нелинейного уравнения диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации, которые описывают волновое распространение концентрационных возмущений и кинетику расслоения твердого раствора. а также кинетику критического замедления диффузии.

3. Показано, что в упорядочивающихся сплавах с ОЦК решеткой наиболее вероятным является прямолинейный путь диффузии через октаэдрическое междоузлие (Т→О→Т). Построена теория диффузии водорода в тройных упорядочивающихся сплавах замещения. Коэффициент диффузии неупорядоченного сплава выражен через коэффициенты диффузии в чистых металлах, составляющих сплав. При достаточно высоких температурах энергия активации в сплаве линейно зависит от концентраций компонентов. Теория объясняет немонотонную зависимость коэффициента диффузии от состава сплава. Установлено, что наблюдаемые высокотемпературные отклонения от закона Аррениуса обусловлены скорее многократными перескоками атомов водорода, чем влиянием вакансий.

4. Получена концентрационная зависимость коэффициента диффузии водорода в металлах, обусловленная взаимодействием Н - Н. Для системы Pd - Н найдена критическая температура фазового расслоения, ниже которой концентрационная зависимость имеет экстремальный характер с областью отрицательных значений, соответствующих неустойчивому состоянию твердого раствора относительно спинодального распада, и с максимумом при больших концентрациях, обусловленным ростом электронного химического потенциала.

5. Для многокомпонентных сплавов внедрения показано, что уже сам факт занятости междоузлий, в которые происходят диффузионные переходы, атомами других компонентов приводит к перекрестным эффектам: диффузионный поток какого-либо компонента внедрения зависит от градиентов концентрации и других компонентов. В концентрированных сплавах внедрения недиагональные потоки могут сравняться с диагональными.

Установлено, что при диффузии водорода через металлические мембраны взаимодействие атомов водорода вызывает отклонение распределения водорода от линейного. В палладиевых мембранах концентрация водорода на входной поверхности мембраны гораздо больше, чем в ее объеме. При достаточно больших входных давлениях концентрация почти по всей толщине мембраны устанавливается концентрация $0,6 \div 0,7$, соответствующая максимальному значению коэффициента диффузии. Скорость проникновения резко возрастает при больших концентрациях. При проникновении водорода из газовой смеси атомы других компонентов смеси замедляют диффузию водорода, а водород может ускорять диффузию других компонентов.

6. Построена диффузионная теория возникновения и эволюции одиночных концентрационных неоднородностей в гидридообразующих металлах. Установлено, что распространение (расплывание) концентрационных возмущений вблизи спинодали имеет волновой характер с конечной скоростью движения фронта. Обратное движение фронта (уменьшение радиуса неоднородности), происходящее путем восходящей диффузии, соответствует росту концентрации в неоднородности и фазовому расслоению. Показано, что процесс расслоения состоит из двух стадий - быстрой и медленной. Далее в открытой системе происходит рост сформировавшихся областей гидридной фазы, замедляющийся по мере возрастания водородных напряжений. Температурная зависимость скорости гидридного превращения имеет максимум из-за противоположных зависимостей пересыщения и скорости подвода водорода к неоднородности, который реализуется путем нормальной диффузии.

7. Теория спинодального распада Кана - Хиллиарда - Лангера, описывающая возникновение и эволюцию взаимодействующих концентрационных неоднородностей, обобщена на случай произвольных градиентов концентрации. Учет зависимости химического потенциала от высших пространственных производных позволил выйти за рамки приближения Гинзбурга - Ландау и получить обобщенное кинетическое уравнение, в случае «плавных» неоднородностей сводящееся к нелинейному уравнению Кана. В линейном случае удалось

выполнить полное суммирование вкладов всех высших производных. Показано, что при достаточно низких температурах возможно образование модулированных структур с кратными волновыми векторами, не поддающееся объяснению в рамках теории Кана и ее модификаций.

8. Выведена система нелинейных уравнений коллективной динамики систем металл - водород в континуальном приближении, описывающая взаимное влияние водородной и металлической подсистем (система уравнений водородоупругости), и получены некоторые решения линеаризованной системы. Показана возможность переноса растворенных атомов водорода упругой волной, скорость которого во много раз превосходит скорость обычной диффузии. Сформулированы условия применимости приближения эффективного коэффициента диффузии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // Взаимодействие водорода с металлами. / Агеев В. Н., Бекман И. Н., Бурмистрова О. П. и др. Под ред. А. П. Захарова. - М.: Наука, 1987. - Гл. 4. - С. 105-143.
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: Publishing House «Kassiopeya Ltd» - ITA NRNFM - DonSTU, 2001. - P. 65-93.
3. Goltsov V.A., Ryumshina T.A., Smirnov L.I., Glukhova Zh. L., Kotelva R.V. Theory of hydrogen elasticity phenomenon // Ibid. - P. 95-117.
4. Смирнов Л.И., Смирнова Т.С., Гольцов В.А. Надбарьерные состояния водорода и дейтерия в металлах. 1. Равновесные свойства // Укр. физ. журн. - 1980. - Т.25, № 5. - С. 838-843.
5. Смирнов Л.И., Машаров С.И., Рыбалко А.Ф., Тимофеев Н.И. Влияние вакансий на диффузию внедренных атомов в упорядочивающихся сплавах А - В - (С) с ОЦК решеткой // Физика металлов и металловедение. - 1982. - Т. 53, № 4. - С. 661-670.
6. Смирнов Л.И. Диффузия внедренных атомов в тройных упорядочивающихся сплавах замещения с ОЦК решеткой при любой степени заполнения междоузлий // Физика металлов и металловедение. - 1982. - Т. 54, № 4. - С. 629-635.
7. Смирнов Л.И., Рузин Э.В., Гольцов В.А. К статистической теории изотерм равновесия водорода в палладии // Укр. физ. журн. - 1985. - Т. 30, № 9. - С. 1392-1397.
8. Смирнов Л.И., Гольцов В.А., Лобанов Б.А., Рузин Э.В. Влияние химического и деформационного взаимодействия атомов водорода на их диффузию в металлах // Физика металлов и металловедение. - 1985. - Т. 60, № 4. - С. 770-775.
9. Смирнов Л.И., Гольцов В.А., Лобанов Б.А. Кинетические эффекты взаимодействия подсистем внедрения в металлической матрице. I. Идеальный мно-

- гокомпонентный решеточный газ // Физика металлов и металловедение. - 1986. - Т. 61, № 5. - С. 837-844.
10. Гольцов В.А., Смирнов Л.И. Кинетические эффекты взаимодействия подсистем внедрения в металлической матрице. II. Неидеальный многокомпонентный решеточный газ // Физика металлов и металловедение. - 1987. - Т. 63, № 2. - С. 238-244.
 11. Кательникова И.Н., Смирнов Л.И., Латышев В.В. Диффузия и проницаемость водорода в упорядочивающемся сплаве FeCo // Укр. физ. журн. - 1978. - Т. 23, № 7. - С. 1065- 1072.
 12. Волков А.Ф., Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Анализ изотерм равновесия в соединении LaNi_5 // Укр. физ. журн. - 1988. - Т. 33, № 9. - С. 1412-1414.
 13. Смирнов Л.И., Гольцов В.А. О нелинейных и перекрестных эффектах при диффузионном проникновении водорода через металлическую мембрану // Инж.-физ. журн. - 1988. - Т. 55, № 3. - С. 397-402.
 14. Смирнов Л.И. Применение метода конфигураций к расчету коэффициента диффузии атомов в сплавах внедрения // Укр. физ. журн. - 1989. - Т. 34, № 2. - С. 259-264.
 15. Смирнов Л.И., Филоненко С.С. О концентрационной зависимости коэффициента диффузии водорода в палладии // Физика металлов и металловедение. - 1989. - Т. 67, № 2. - С. 240-243.
 16. Смирнов Л.И. Влияние концентрационной зависимости коэффициента диффузии на распределение и поток водорода в палладиевых мембранах // Инж.-физ. журн. - 1990. - Т. 59, № 4. - С. 602-606.
 17. Смирнов Л.И. Волновое распространение концентрационных возмущений в гидридообразующих металлах и кинетика выделения гидридной фазы // Физика металлов и металловедение. - 1990. - № 10. - С. 14-20.
 18. Смирнов Л.И. Некоторые решения задачи Коши линейного уравнения диффузии // Укр. физ. журн. - 1990. - Т. 38, № 3. - С. 447-453.
 19. Смирнов Л.И., Носенко В.Ю. О кинетике расслоения фаз в твердых растворах // Физика металлов и металловедение. - 1993. - Т. 75, № 4. - С. 151-156.
 20. Смирнов Л.И. Влияние концентрационных напряжений на кинетику роста гидридной фазы в открытой системе палладий - водород // Физика металлов и металловедение. - 1996. - Т. 82, № 3. - С. 75-82.
 21. Smirnov L.I. Effect of interaction of dissolved Hydrogen atoms upon metals' strength and plasticity // Intern. J. Hydrogen Energy. - 1997. - Vol. 22, № 2/3. - P. 299-302.
 22. Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Динамика систем металл - водород в континуальном приближении и некоторые водородоупругие эффекты // Физика металлов и металловедение. - 1997. - Т. 84, № 6. - С. 47-56.
 23. Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Динамика концентрационных неоднородностей водорода в металлах // Физика металлов и металловедение. - 1998. - Т. 85, вып.2. - С. 19-23.

24. Смирнов Л.И. Уравнение диффузии внедренных атомов в металлах при произвольных градиентах концентрации // Физика металлов и металловедение. - 1998. - Т. 86, № 5. - С. 44-47.
25. Smirnov L.I. Diffusion of hydrogen in metals at arbitrary concentration gradients // Intern. J. Hydrogen Energy. - 1999. - Vol. 24, № 6. - P. 813-817.
26. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Смирнов Л.И. О критическом замедлении диффузии водорода в системе палладий - водород // Физика металлов и металловедение. - 2000. - Т. 89, № 2. - С. 71-74.
27. Смирнов Л.И. Перенос атомов внедрения в металлах упругой волной // Физика металлов и металловедение. - 2000. - Т. 89, № 4. - С. 10-14.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] 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. - 544 p.
- [2] Kleppa O.J. and Phytela R.C. A calorimetric-equilibrium study of dilute-solutions of Hydrogen and Deuterium in Palladium at 555 K to 909 K // J. Chem. Phys. - 1982. - Vol.76, № 2. - P. 1106-1110.
- [3] Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля: Пер. с англ. - М.: Мир, 1981. - Т. 1 - 475 с, Т. 2 - 430 с.
- [4] Калашников А.С. Некоторые вопросы качественной теории нелинейных вырождающихся параболических уравнений второго порядка // Успехи матем. наук. - 1987. - Т. 42, вып.2. - С. 135-176.
- [5] Носарь А.И., Смирнов А.А. Диффузия внедренных атомов в упорядочивающихся сплавах при любой степени заполнения междоузлий // Физика металлов и металловедение. - 1978. - Т. 46, № 5. - С. 970-977.
- [6] Волошинский А.Н., Кондратьев В.В., Обухов А.Г., Тимофеев Н.И. Коэффициент диффузии водорода в двойных и тройных сплавах // Физика металлов и металловедение. - 1998. - Т. 85, № 3. - С. 125-133.
- [7] Matusiewicz G., Birnbaum H.K. Hydrogen diffusion in Nb - Ta alloys // Met. Trans. - 1982. - Vol. A13, № 10. - P. 1615 - 1618.
- [8] Barlag H., Opara L., Zuchner H. Hydrogen diffusion in palladium based f.c.c. alloys // J. Alloys and Compounds. - 2002. - Vol. 330-332. - P. 434-437.
- [9] Majorowski S., Baranowski B. Diffusion coefficients of Hydrogen and Deuterium in highly concentrated Palladium hydride and deuteride phases // J. Phys. Chem. Solids. - 1982. - Vol. 43, № 12.- P. 1119-1127.
- [10] Verbruggen A.H., Hagen C.W., Griessen R. Gorsky effect in concentrated α' -PdH_x // J. Phys. F: Metal Phys. - 1984. - Vol. 14, № 6.- P. 1431-1444.
- [11] Буевич Ю.А. О совместной диффузии в растворах внедрения // Инж.-физ. журн. - 1986. - Т. 50, № 6. - С. 974-979.

[12] Фельдман Э.П., Стефанович Л.И. Эволюция «замороженных» флуктуаций концентрации при распаде стекол с составом, близким к спинодальному // ЖЭТФ. - 1989. - Т. 96, вып.10. - С. 1513-1521.

[13] Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Кинетические и морфологические особенности гидридных превращений в открытой системе палладий-водород // ФММ. - 1991. - № 2. - С. 181-188.

[14] Слезов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // УФН. - 1987. - Т. 151, вып.1. - С. 67-104.

[15] Артеменко Ю.А., Гольцова М.В. Распад твердого раствора в палладии при быстром охлаждении // Физика металлов и металловедение. - 1995.- Т. 79, № 2.- С. 61-64.

[16] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. - М.: Наука, 1974. - 384 с.

[17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. - М.: Наука, 1965. - 204 с.

[18] Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. - М.: Металлургия, 1969. - 264 с.

[19] Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. - М.: Изд-во Моск. ун-та. - 1987. - 336 с.

[20] Бекренев А.Н., Миронова Т.С., Мазанко В.Ф., Филатов А.В. Влияние упругих напряжений на диффузию и фазообразование в металлах // Тез. докл. Междунар. симпозиума «Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии». - Т. 1. - М.: РАН, 1996. - С. 132-134.