

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах

А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев

В обзоре представлено современное состояние проблемы диффузии водорода в металлических сплавах, характеризующихся химическим и кристаллическим беспорядком. Обсуждаются физические принципы и возможности существующих экспериментальных методов по изучению диффузии водорода в неравновесных и равновесных условиях. Дан критический анализ имеющихся теоретических представлений и подходов в этой проблеме. По материалам собственных исследований предложен достаточно общий формализм к описанию диффузии водорода в неупорядоченных средах, который допускает аналитическое решение задачи и, что весьма важно, позволяет, используя диффузионные и структурные данные, идентифицировать структуру сплавов в аморфном и нанокристаллическом состоянии.

PACS numbers: 61.43.Dq, 66.30.Dn, 66.30.Jt

Содержание

1. Введение (1107).
 2. Экспериментальные методы исследования диффузии водорода (1110).
 - 2.1. Изучение диффузии водорода в неравновесных условиях.
 - 2.2. Изучение диффузии водорода в равновесных условиях.
 3. Теоретические представления (1114).
 - 3.1. Метод случайных блужданий.
 - 3.2. Модель ловушек.
 - 3.3. Метод конфигурационных сумм.
 - 3.4. Системы с кристаллическим беспорядком.
 4. Развитие теории диффузии водорода в неупорядоченных сплавах (метод конфигурационных сумм) (1119).
 5. Заключение (1127).
- Список литературы (1128).

1. Введение

Данная работа посвящена рассмотрению диффузии водорода в неупорядоченных металлах и сплавах. Вопросы современного состояния проблемы хранения водорода, водородной обработки и его диффузии в других системах (полупроводниках, пленках и т.д.) отражены в работе [1] и ссылках 1, 2 и 8 в ней. Среди отечественных публикаций, посвященных свойствам пленок фаз внедрения, можно выделить работу [2] с обширной библиографией, также читателю можно рекомендовать обзор [3], рассматривающий круг проблем, связанных с получением и свойствами углеродных водородсодержащих наноструктур. Изучение переноса водорода в неупорядоченных металлических системах стиму-

лируется причинами как технического, так и фундаментального характера. Технические приложения связаны с традиционным интересом к системам металл – водород в области атомной энергетики (использование гидридов металлов в конструктивных элементах ядерных реакторов [4]), порошковой металлургии и очень широкого круга задач так называемой "водородной" энергетики. Последняя приобретает в наше время все большее значение в экологии [5]. Важнейшие из ее задач:

а) очистка газообразного водорода (сплавы палладия с высокой проницаемостью, применяемые в качестве мембран [6, 7]);

б) хранение водорода в виде гидридов металлов [8] (сплавы на основе титана, циркония и магния, обратимо поглощающие большое количество водорода; особо отметим нанокристаллический сплав Mg_2Ni , поглощающий при комнатных температурах гораздо больше водорода, чем его поликристаллический аналог [9]);

в) изготовление электродов для топливных элементов (сплавы, зарекомендовавшие себя как неплохие материалы для хранения водорода, например, соединения Mg_2Ni [10]).

Фундаментальные исследования используют то, что водород в сплаве, как самая легкая примесь внедрения, несущая только один электрон, является наиболее простым объектом для изучения взаимодействия растворителя и диффузанта. Малая энергия активации ($\sim 0,1$ эВ в чистых металлах [11]) и относительно слабое влияние на структурную релаксацию позволяет говорить о диффузии водорода, как об эффективном способе исследования микроструктуры аморфных и нанокристаллических сплавов [12, 13]. Однако для интерпретации экспериментальных данных требуется теоретическая разработка аналитических моделей переноса в неупорядоченных материалах, включающих в себя особенности их структуры на атомном и мезоскопическом уровнях.

Таким образом, задача теории состоит в разработке адекватных моделей, позволяющих получить выражение для коэффициента диффузии, которое содержало бы

А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев. Институт физики металлов
УрО РАН, 620219 Екатеринбург, ГСП-170,
ул. С. Ковалевской 18, Российская Федерация
Тел. (3432) 78-35-26
E-mail: avg@imp.uran.ru, kondratyev@imp.uran.ru

Статья поступила 22 апреля 2003 г.

минимум свободных параметров, так как в противном случае их определение требует выполнения дополнительных экспериментов.

Диффузия водорода в металлах и сплавах. К настоящему времени наиболее разработанной является проблема диффузии водорода в металлах. В этом направлении имеется значительное число экспериментальных и теоретических работ (см. обзоры [11, 14]). Механизмом перемещения атомов водорода является их переход из одних междоузлий в соседние. В металлах с ОЦК решеткой такие переходы осуществляются между тетраэдрическими междоузлиями (тетрапорами), а в ГЦК металлах атомы водорода переходят между октаэдрическими междоузлиями (октапорами).

Отличительными особенностями диффузии водорода от диффузии других атомов внедрения, например, азота, углерода, кислорода и т.д., являются, во-первых, исключительно малая энергия активации и, во-вторых, квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком температурном интервале вплоть до комнатной температуры.

Так, при сверхнизких температурах возможен только квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном, квантовом туннелировании атомов водорода между соседними междоузлиями. В силу того, что ширина зоны для атомов водорода (в отличие от электронов) очень мала, то эффективность этого механизма весьма чувствительна к разного типа несовершенствам в металле (дефекты, примеси).

С повышением температуры переходы атомов водорода осуществляются с участием колебаний кристаллической решетки (фононов) — так называемые некогерентные переходы. При этом в отличие от зонного, когерентного, движения водорода коэффициент диффузии приобретает аррениусовскую зависимость, однако квантовость процесса диффузии проявляется в необычных изотопических зависимостях предэкспоненциального множителя и энергии активации. В этом режиме диффузии происходит путем переходов через возбужденное состояние атома водорода (адиабатические термически активированные переходы) либо путем переходов от одного междоузлия к другому, в которых атом находится в основном состоянии (неадиабатические переходы, термически стимулированное туннелирование).

При более высоких температурах реализуется классический механизм надбарьерной диффузии атомов, согласно которому вероятность перехода внедренного атома за единицу времени

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right), \quad (1.1)$$

где τ^{-1} — локальная частота колебаний внедренного атома, V — энергия активации, равная разнице энергий в седловой, перевальной, точке и потенциальной энергии атома водорода в междоузлии. При $kT \geq V$ диффузия водорода в металле подобна диффузии в жидкости или в газе.

При переходе к более сложному процессу диффузии водорода в сплавах обратим внимание на то, что квантовая теория диффузии в сплавах отсутствует. Однако следует отметить, что роль квантовых эффектов в сплавах значительно ниже, чем в чистых металлах. Это связано с тем, что случайные изменения потенциальной

энергии протона при переходе от одного междоузлия к другому, обусловленные различным окружением атомов сплава, больше ширины протонной зоны, которая пропорциональна интегралу перекрытия волновых функций протонов в соседних междоузлиях, так что чисто квантовое туннелирование становится практически невозможным. По этим причинам далее мы будем рассматривать лишь классический режим диффузии.

Главная особенность диффузии в сплавах состоит в том, что однотипные междоузлия в сплаве имеют разные конфигурации окружающих их атомов, которые отличаются как числом атомов одного сорта, так и симметрией их расположения [15, 16]. Вследствие этого энергии атомов внедрения в междоузлиях и энергии активации диффузии от узла к узлу будут различными. Так, в бинарных ОЦК сплавах А–В с учетом взаимодействия атомов в пределах лишь первой координационной сферы (без учета симметрии) возможно пять конфигураций тетрапоры (A_4 , A_3B_1 , A_2B_2 , A_1B_3 , B_4). В двойных ГЦК сплавах осуществляется семь различных конфигураций (A_6 , A_5B_1 , A_4B_2 , A_3B_3 , A_2B_4 , A_1B_5 , B_6). В случае тройных систем А–В–С возможны 15 размещений с повторениями в четырех ячейках по три элемента, т.е. 15 различных конфигураций тетрапор в ОЦК решетке и 28 размещений с повторениями в шести ячейках по три элемента, т.е. 28 конфигураций октапор в ГЦК решетке (без учета симметрии окружения поры). Поэтому населенность междоузлий не будет одинаковой, к тому же она будет меняться при изменении температуры T и концентрации водорода c , что следует учитывать при выводе коэффициента диффузии водорода. Следует также учитывать эффект конечной концентрации диффундирующих атомов [17].

Диффузия водорода в аморфных и нанокристаллических материалах. В обзорах по диффузии в аморфных металлических сплавах [18–20] и в нанокристаллических материалах [21–23] отмечаются следующие особенности поведения водорода в этих системах, отличающие их от кристаллических сплавов с атомным беспорядком. Растворимость водорода в аморфных сплавах, как правило, выше, чем в поликристаллических образцах того же состава. Это справедливо и для нанокристаллических материалов, причем даже в большей степени. Так, растворимость водорода в нанокристаллическом палладии может на два порядка превосходить его растворимость в монокристаллах палладия [18].

Другая важная особенность состоит в том, что коэффициент диффузии в системах с кристаллическим беспорядком имеет более сильную зависимость от концентрации водорода. К примеру, коэффициент диффузии водорода в аморфных сплавах на основе Pd и Ti несколько меньше, чем в кристаллических образцах, но он быстро растет с ростом концентрации водорода и при определенном его содержании может превосходить соответствующий коэффициент для сплавов с кристаллическим порядком [19]. Проницаемость образцов нанокристаллического палладия также быстро растет с ростом концентрации водорода [18], тогда как коэффициент его диффузии в монокристаллах палладия в однофазной области практически не зависит от концентрации (рис. 1).

Эти особенности *качественно* объясняются наличием многих различающихся по энергии позиций размещения атомов водорода в неупорядоченных материалах. С ростом концентрации сначала идет заполнение позиций

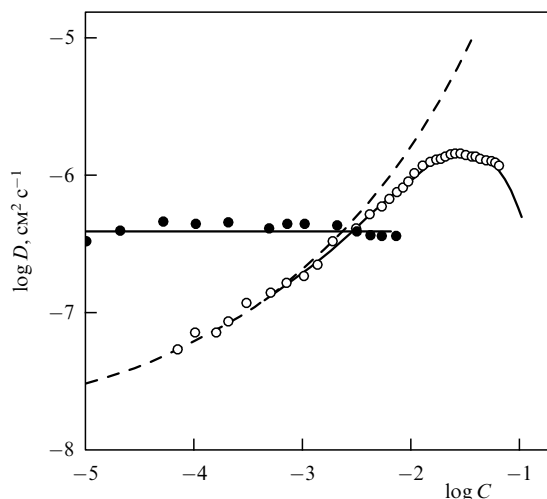


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии водорода D в нанокристаллическом палладии (светлые кружки) от его концентрации C [26]. Темными кружками показаны экспериментальные данные для монокристаллического образца палладия с водородом. Падение D при $C > 0,03$ Н/Ме связано со взаимным отталкиванием протонов (см. раздел 3.4).

с наименьшей энергией, а диффузия протекает по местам с низкой энергией активации. В результате по мере заполнения глубоких потенциальных ям с ростом концентрации водорода происходит увеличение его эффективного коэффициента диффузии.

Изучение спектра потенциальных энергий атомов водорода в аморфных сплавах Ni–Ti и Ni–Zr [24] и в нанокристаллических образцах Pd [18, 25] подтвердило предположение о существовании квазинепрерывного распределения энергий водорода в неупорядоченных материалах. В нанокристаллическом Pd спектр представляет собой суперпозицию дельта-образного вклада от решетки зерен и колоколообразного вклада от межзеренных границ. Более интересные данные по аморфным сплавам, представленные в работе [24]. Если в кристаллическом образце Ni–Zr спектр энергий атомов водорода — это сумма дельта-образных вкладов, отвечающих различному сортовому окружению водорода атомами Ni и Zr, то в аморфном сплаве на месте дельта-функций наблюдаются колоколообразные кривые, кото-

рые частично перекрываются друг с другом, как показано на рис. 2. Это свидетельствует о наличии в аморфных сплавах ближнего кристаллического порядка, к которому должен быть восприимчив и процесс переноса водорода.

Отметим еще одну характерную черту диффузии водорода в аморфных сплавах: температурный ход коэффициента диффузии в них, как правило, отклоняется от аррениусовского [19]. Это может быть связано как с разбросом энергий его атомов [27], так и зависимостью степени ближнего порядка в сплаве от температуры [12]. Все это позволяет сделать вывод [19], что массоперенос в аморфных сплавах по своему характеру ближе к диффузии в несовершенных кристаллах, чем в жидкостях. Следовательно, при описании диффузии водорода можно пользоваться понятиями ближнего порядка, а места для размещения его атомов в аморфных сплавах называть "квазимеждоузлиями".

Важной особенностью нанокристаллических систем считается наличие в них размерных эффектов [28, 29], которые могут быть связаны с тем, что: а) размер зерна и характеристическая длина какого-либо физического процесса выравниваются, б) при переходе к нанометрическому масштабу зерен возрастает роль межзеренных дефектов и в) структура границ в наноматериалах существенно отличается от таковой в обычных поликристаллах. С этой точки зрения повышенная способность к поглощению водорода границами зерен в нанокристаллическом палладии и их увеличенная водородопроницаемость являются проявлениями размерных эффектов (б, в). Такое поведение, однако, не универсально. В работе [30] исследовалась мелко- и крупномасштабная диффузия водорода в нанокристаллических сплавах $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$ и $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ с размером зерна 15–200 нм, полученных кристаллизацией из аморфного состояния. В первых двух системах наблюдалась сильная зависимость скорости диффузии от концентрации водорода, которую авторы объяснили гауссовым распределением энергий активации в области границ; также было обнаружено, что его атомы располагаются преимущественно в границах. В сплавах на основе кобальта, напротив, скорость переноса водорода не зависела от его содержания и было показано, что он концентрируется преимущественно в объеме зерен. Кроме того, диффузионная проницаемость границ в этой системе оказалась

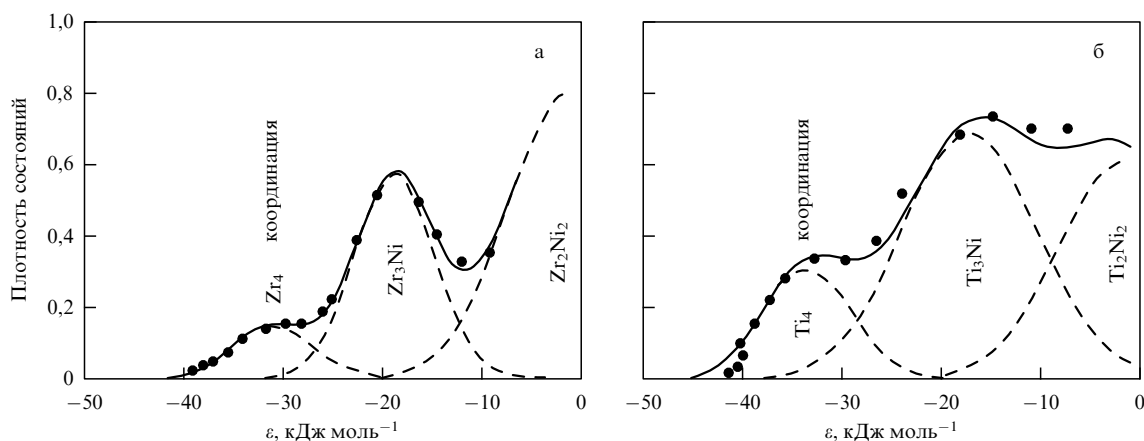


Рис. 2. Распределение потенциальных энергий атомов водорода ε в аморфных сплавах Ni–Zr (а) и Ni–Ti (б) по данным работы [24].

чрезвычайно большой и темп дегазации образцов в целом определялся исключительно скоростью, с которой атомы водорода покидали объем отдельных зерен материала. Следует заметить, что экспериментальные исследования, посвященные напрямую изучению роли размерных эффектов при диффузии водорода практически отсутствуют. В частности, авторам данного обзора известна всего одна работа [31], где обсуждалась смена режима диффузии водорода в нанокристаллическом никеле, связанная со структурной релаксацией границ зерен. Экспериментальные исследования в этом случае осложнены тем, что различие подвижностей атомов водорода в объеме зерен и в области границ обычно не так велико, как для диффузии по вакансионному механизму [21].

2. Экспериментальные методы исследования диффузии водорода

Многие физические свойства металлов и сплавов, такие как электросопротивление, скорость поглощения/десорбции водорода, времена механической релаксации, магнитные свойства и т.д., прямо или косвенно связаны с содержанием и коэффициентом диффузии водорода в них. Соответственно, различные явления лежат в основе методик измерения проницаемости этих веществ. Подробная информация о способах изучения миграции водорода содержится в [11], современное состояние проблемы отражено также в [32]. В настоящей работе мы ограничимся кратким изложением экспериментальных методик исследования диффузии водорода, характеризуя, главным образом, их возможности и недостатки.

Обычно диффузию водорода изучают, создавая неравновесное его распределение и измеряя скорость релаксации к равновесному состоянию. Кроме того, существуют методы, позволяющие изучать равновесную миграцию его атомов — это ядерный магнитный резонанс, квазиупругое рассеяние нейтронов и эффект Мёссбауэра. В первом случае измеряется коэффициент химической диффузии в эмпирическом законе Фика, связывающем величину потока атомов примеси с градиентом ее концентрации:

$$\mathbf{J} = -D_{\text{ch}} \nabla c. \quad (2.1)$$

Во втором случае измеряется коэффициент диффузии меченых атомов или эйнштейновский коэффициент диффузии D_{rw} , связывающий среднеквадратическое смещение атома примеси со временем его движения:

$$\langle R^2(t) \rangle = 6D_{\text{rw}}t, \quad (2.2)$$

где среднее берется по ансамблю копий системы, находящихся в тождественных макроскопических условиях. При малых концентрациях водорода, когда можно полностью пренебречь взаимодействием между его атомами и эффектами блокировки междоузлий, эти величины совпадают. При больших концентрациях в соответствии с неравновесной термодинамикой [33], коэффициент D_{ch} выражается через подвижность атомов водорода \mathcal{M} и градиент его химического потенциала μ :

$$D_{\text{ch}} = \mathcal{M}c \frac{\partial \mu}{\partial c}. \quad (2.3)$$

В то же время коэффициент диффузии меченых атомов [11] равен

$$D_{\text{rw}} = \mathcal{M}kT. \quad (2.4)$$

Последнее выражение известно как соотношение Эйнштейна. Оно строго установлено только для систем с беспорядком газового типа и случайных блужданий по регулярным решеткам [34]. Сравнение экспериментальных данных, полученных разными методами, требует, таким образом, знания равновесных характеристик системы металл (сплав) — водород.

Методы исследования химической диффузии водорода можно проклассифицировать по способу получения неравновесного распределения его атомов, например: методы проникновения, электрохимические методы и методы механической релаксации. Методы изучения случайных блужданий — по способу их наблюдения (например, ядерный магнитный резонанс и квазиупругое рассеяние нейтронов).

2.1. Изучение диффузии водорода в неравновесных условиях

Методы проникновения по измерению коэффициента химической диффузии. Простейший эксперимент такого плана — это пропускание водорода через металлическую мембрану¹ толщиной s . Предположим, что давление молекулярного водорода "на входе" поддерживается постоянным и равным p_{in} , а давление "на выходе" — p_{out} . Температуру будем считать неизменной. Тогда, пренебрегая поверхностными эффектами, можно найти плотность стационарного потока водорода через мембрану

$$J = D_{\text{ch}}A(T) s^{-1} \{ \sqrt{p_{\text{in}}} - \sqrt{p_{\text{out}}} \}, \quad (2.5)$$

где $A(T)$ — зависящая от температуры постоянная, которая характеризует сдвиг начала отсчета энергии при переходе из газообразной фазы в объем металла. При этом на входной поверхности мембраны происходит диссоциация молекул водорода, а на выходной — их восстановление. В действительности, влиянием кинетики данного процесса на скорость проникновения водорода нельзя пренебрегать, что существенно усложняет интерпретацию результатов эксперимента [16]. Кроме того, как отмечается в обзоре [5, гл. 7], необходимо учитывать, что процессы поглощения и выделения водорода на границах образца должны сопровождаться выделением и поглощением тепла. Это оказывается принципиальным при проведении экспериментов в нестационарном режиме, когда содержание водорода в образце зависит от времени, например, при изучении кинетики дегазации наводороженных образцов или, наоборот, наводороживания чистых металлов.

Методы проникновения позволяют измерять коэффициент диффузии водорода в широком температурном интервале вплоть до точки плавления [37]. Вместе с тем, следует учитывать, что при проведении эксперимента методом проникновения концентрация водорода в образце может стать достаточно высокой для образования гидридных фаз. Следовательно, необходимо контролировать условия эксперимента так, чтобы оставаться в однофазной области.

¹ Описание установок по измерению коэффициента диффузии мембранным способом можно найти, например, в работах [35, 36].

Данным методом измерены проницаемости водорода для большинства чистых металлов [11], а также сплавов и их аморфных модификаций [20]. В настоящее время метод проникновения употребляется довольно редко, так как он уступает в точности другим методикам, и там, где не требуется знать свойства материала в широком температурном диапазоне, последние предпочтительны.

Электрохимические методы. Детально методы электрохимического исследования диффузии водорода рассмотрены в обзоре Цюхнера [38]. Наиболее совершенные из них, применяющиеся и теперь, описаны в статье Киркхейма и Мак-Леллана [39].

Суть электрохимических методов измерения коэффициента диффузии можно пояснить на примере пропускания одного импульса тока. Представим себе жидкостный элемент на основе электролита, содержащего ионы водорода. Пусть один из электродов будет проницаемым для водорода. Электродвижущая сила этого элемента зависит от химического потенциала, а значит, от концентрации атомов водорода в электроде. Если к рассматриваемому элементу приложить внешнюю разность потенциалов, то по всей ячейке потечет ток, переносчиками которого будут в том числе ионы водорода. Это приведет к изменению их содержания в водородо-проводном электроде. Скорость релаксации электродвижущей силы элемента после выключения внешнего питания будет зависеть от темпа, с которым избыток (или недостаток) атомов водорода в электроде станет компенсироваться их уходом обратно в раствор. Следовательно, время релаксации определится коэффициентом диффузии водорода в электроде. В работе [39] для реализации этой методики использовался палладиевый биелектрод в двойной ячейке со смесью фосфорной кислоты и глицерина в качестве электролита. Электродвижущая сила элемента зависела от времени по закону

$$\Delta E = \frac{2RTi_0t_0}{F^2c_0(\pi D_{ch}t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^2}{4D_{ch}t}\right), \quad (2.6)$$

где ΔE — отклонение ЭДС от начального значения, c_0 — начальная концентрация водорода в биелектроде, s — его толщина, R — универсальная газовая постоянная, F — число Фарадея, а i_0 и t_0 — величина и длительность пропущенного через элемент импульса тока.

Техника проведения электрохимических экспериментов по измерению коэффициента диффузии требует внимательного отношения к приготовлению поверхности контактирующего с раствором электрода. Действительно, поверхностный импеданс, вызываемый окислением или загрязнением электрода, делает невозможным выход водорода из его объема в электролит [38]. Важным моментом является также необходимость избежать циркуляции электролита в ячейке — именно из-за этого предпочтительно выбирать его как можно более вязким. Использование жидкости в качестве источника ионов водорода ограничивает возможность применения электрохимического метода узкой областью температур $\sim 0-80^\circ\text{C}$. Концентрация водорода в образце во время эксперимента, как и в предыдущем методе, может быть довольно высокой, типичные ее значения лежат в пределах $10^{-6}-10^{-1}$ атомов водорода на один атом металла [40].

Электрохимический метод определения коэффициента диффузии водорода в начале применялся к

палладию и его сплавам [38]. В настоящее время он хорошо зарекомендовал себя как способ определения проницаемости различных аморфных сплавов и металлических стекол [20], а также нанокристаллических материалов (см., например, [41]).

Эффект Горского и Снука. Проникновение водорода, как и других примесей внедрения, в объем материала сопровождается возникновением напряжений, связанных с расширением решетки под действием чужеродных атомов. Эти напряжения можно записать как [11, т. 1, гл. 3]

$$\sigma_{ij} = \sum_{\rho=1}^{n_d} P_{ij}^{\rho} c v_{\rho}, \quad (2.7)$$

где P_{ij}^{ρ} — дипольно-упругий тензор, v_{ρ} — число заполнения атомами водорода междоузлий с ориентацией ρ . В ОЦК металлах для окта- и тетраэдрических междоузлий возможны три типа ориентации ($n_d = 3$) и дипольно-упругий тензор имеет вид [42]:

$$P_{ij}^1 = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}, \quad P_{ij}^2 = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix},$$

$$P_{ij}^3 = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}.$$

Отсюда следует, что при приложении внешних напряжений к образцу, содержащему атомы водорода, в общем случае могут наблюдаться два эффекта:

- а) локальные перескоки атомов водорода между ориентационно неэквивалентными междоузлиями,
- б) диффузия на большие расстояния при наличии градиента внешних напряжений.

Величина первого эффекта зависит от разности $A - B$, величина второго — от следа дипольно-упругого тензора $A + 2B$. Первое явление известно как эффект Снука, второе — как эффект Горского. Оба эти явления могут быть использованы для измерения диффузионных характеристик водорода в металлах и сплавах.

Наблюдение эффекта Горского проводится следующим образом [42]. Первый способ состоит в изучении неупругого последствия в деформированном образце. Если пружину, содержащую примесь водорода, подвергнуть действию внешней постоянной нагрузки, то напряжения в ней будут асимптотически стремиться к постоянной величине по экспоненциальному закону. Время релаксации этого процесса определяется диффузией водорода по объему пружины.

Второй способ заключается в наблюдении пика внутреннего трения. Рассмотрим прямоугольный брусок толщиной d . При приложении внешней периодической силы перпендикулярно к его поверхности он начнет колебаться с частотой ω . При этом атомы водорода под действием возникающих в нем градиентов напряжений будут перемещаться внутри образца, создавая сопротивление изгибу "собственными" полями напряжений. В работе [42] показано, что их движение будет определяться уравнением следующего вида, которое заменяет собой в данном случае первый закон Фика (2.1),

$$\mathbf{J} = -D_{ch} \mathbf{V} \left\{ c - \frac{A + 2B}{3\partial\mu/\partial c} s_{ijkl} \sigma_{kl}(\mathbf{r}, t) \right\}, \quad (2.8)$$

где подразумевается суммирование по повторяющимся индексам, s_{ijkl} — тензор коэффициентов упругой податливости материала и $\sigma_{kl}(\mathbf{r}, t)$ — тензор внешних напряжений. Добротность такого колебательного контура дается выражением [42]

$$Q^{-1} = \Delta_E \frac{96}{\pi^4} \sum_{m=1,3,5} \frac{1}{m^4} \frac{\omega\tau_m}{1 + (\omega\tau_m)^2}, \quad \tau_m = \frac{1}{D_{ch}} \left(\frac{d}{\pi m} \right)^2, \quad (2.9)$$

где $\Delta_E \sim (A + 2B)^2 / (9\delta\mu/\delta c)$ — отношение неупругой составляющей деформации, обусловленной атомами примеси, к статической внешней деформации. Эффект Горского позволяет найти величину неупругих напряжений, связанных с атомами водорода, и коэффициент их химической диффузии. Причем последний вычисляется по времени релаксации без каких бы то ни было дополнительных измерений. Эффект Горского применяют для нахождения водородопроницаемости металлов и сплавов при температурах в диапазоне 100–500 К и концентрациях водорода до нескольких атомных процентов. Также он пригоден для определения коэффициента диффузии, его концентрационной и температурной зависимостей в аморфных материалах (например, в сплаве $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [32, гл. 3]).

Эффект Снука наблюдается, как правило, при динамическом нагружении наводороженных образцов в опытах, подобных эксперименту, описанному выше для эффекта Горского. Он также проявляется в виде пика внутреннего трения, и позволяет определить время релаксации внутренних напряжений, связанное с локальными перескоками атомов водорода. Для случая реориентационных перескоков одного типа можно записать выражение [32, гл. 3], аналогичное (2.9):

$$Q^{-1} = \Delta_R \frac{\omega\tau_R}{1 + (\omega\tau_R)^2}, \quad (2.10)$$

где время релаксации τ_R не связано, конечно, с коэффициентом химической диффузии. Предполагая, что перескоки происходят по термоактивированному механизму, можно записать

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{V}{kT}\right). \quad (2.11)$$

Таким образом, эффект Снука позволяет определить энергию активации перескоков атомов водорода в изучаемом образце. Область его применимости та же, что и у эффекта Горского. Дополнительно следует заметить, что методы механической релаксации, в отличие от предыдущих методик, не чувствительны к свойствам поверхности, через которую водород проникает в образец; зато они весьма чувствительны к дефектам кристаллической решетки. Динамический эффект Снука может наблюдаться не только при механическом нагружении исследуемых образцов, поскольку переменные внутренние напряжения можно создать и без внешней нагрузки. Примером одного из таких явлений может служить ориентационное магнитное последствие водорода [11, т. 1, гл. 11]. Это явление обусловлено взаимодействием полей напряжений доменных стенок в ферромагнитном материале с дилатацией решетки, наводимой атомами водорода. Оно наблюдается как максимум амплитуды

изотермической релаксации удельного магнитного сопротивления $\varrho(T) = [r(t + \Delta t, T) - r(t, T)]/r(t, T)$ (где $r = 1/\chi$ — магнитное сопротивление, χ — начальная восприимчивость) при размагничивании образца. Для реориентационных переходов одного типа справедливо соотношение

$$\varrho \sim \frac{1 - \exp(-t/\tau_R)}{kT}, \quad (2.12)$$

где τ_R характеризуется уравнением (2.11). Метод магнитного последствия успешно применяется для определения энергий активации локальных перескоков атомов водорода в нанокристаллических сплавах ферромагнитных металлов и для идентификации их химического окружения [13].

2.2. Изучение диффузии водорода в равновесных условиях

Ядерный магнитный резонанс. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) широко применяется для изучения диффузии изотопов водорода в различных системах, в том числе в гидридных фазах с высокой концентрацией водорода, поскольку этот метод предъявляет слабые требования к качеству образца за исключением необходимости не содержать ферромагнитные примеси. Использование ЯМР для определения параметров диффузии водорода в фазах с низким его содержанием ограничено чувствительностью метода. Имеется два превосходных обзора Коттса [43] и [11, т. 1, гл. 9] по исследованию диффузии методом ЯМР, современную информацию на эту тему можно почерпнуть в книгах [5, 32]. Мы не будем подробно останавливаться на теории ЯМР в нашем обзоре, которая представлена в монографии Сликтера [44]. Здесь же ограничимся перечислением измеряемых методом ЯМР диффузионных характеристик систем металл–водород.

Ядро атома водорода обладает внутренним моментом количества движения — спином s . С ним ассоциируется магнитный момент $\boldsymbol{\mu} = \gamma s$ ($\gamma \approx 2,68 \times 10^4$ Гц Гс⁻¹ — гиромагнитное отношение протона). При наличии магнитного поля $\boldsymbol{\xi}_0 \mathbf{k}$ этот магнитный момент будет прецессировать вокруг оси Oz с характерной частотой Лармора $\omega_0 = \gamma \boldsymbol{\xi}_0$. Относительно внешнего наблюдателя атом водорода можно рассматривать как гармонический осциллятор, способный поглощать и излучать кванты энергии $\hbar\omega_0$. Такое поглощение будет наблюдаться в системе протонов при приложении дополнительного слабого переменного магнитного поля $\boldsymbol{\xi}_1 \mathbf{i}$, $\boldsymbol{\xi}_1 \ll \boldsymbol{\xi}_0$ с частотой ω вдоль оси Ox , например, и иметь дельта-образный максимум на частоте $\omega = \omega_0$. В действительности, магнитное поле на ядре атома водорода будет флуктуировать вследствие взаимодействия с колеблющейся решеткой металла и полями других (подвижных) атомов водорода. Это приведет к уширению линии ЯМР. Чем интенсивнее движение протонов в образце, тем уже будет наблюдаемая линия ЯМР из-за усреднения полей на ядрах атомов водорода. Измерение полуширины линии ЯМР, таким образом, позволяет найти среднее время оседлой жизни атома водорода τ_d [11, т. 1, гл. 9]. Данный метод эффективен для времен, соответствующих значениям коэффициента диффузии водорода в диапазоне $10^{-15} - 10^{-13}$ м² с⁻¹ [5].

Большая часть исследований атомного движения методом ЯМР основана на измерениях времени спин-

решеточной релаксации T_1 , спин-спиновой релаксации T_2 и времени релаксации спиновой подрешетки во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$. Время T_1 характеризует скорость релаксации компоненты ядерной намагниченности, параллельной полю \mathfrak{H}_0 , T_2 — релаксацию поперечных компонент намагниченности. Время $T_{1\rho}$ особенно полезно для получения информации о низкотемпературном движении протонов. Для измерения этих величин применяются импульсные методы ЯМР [43]. Например, для измерения времени спин-спиновой релаксации применяется метод спинового эха. Образец, содержащий атомы водорода, подвергается действию двух специальных подобранных импульсов электромагнитного излучения, разделенных временным промежутком τ . При этом через 2τ секунд после подачи первого импульса спектрометр ЯМР зафиксирует сигнал спинового эха (импульс излучения от образца), величина которого пропорциональна модулю прецессирующей поперечной полю компоненты намагниченности. Теория дает для нее выражение

$$\mathfrak{M}_{\text{echo}} = \mathfrak{M}_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (2.13)$$

где $\mathfrak{M}_0 = \chi_0 \mathfrak{H}_0$ — стационарное значение z -компоненты намагниченности. Отсюда можно найти время T_2 . При учете только магнитных дипольных взаимодействий это время определяется выражением [44]

$$T_2^{-1} = \frac{3}{32} \gamma^4 \hbar^2 [J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(\omega_0)], \quad (2.14)$$

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

где $G^{(q)}(t)$ — двухвременная корреляционная функция (она определяется магнитным диполь-дипольным взаимодействием протонов и характером их случайных блужданий), которая не может быть вычислена точно. Простейшее приближение, предложенное Бломбергером, Парселлом и Паундом (модель БПП) состоит в предположении, что распад корреляций дипольных полей описывается экспоненциальным законом $\exp(-t/\tau_c)$ с единственным временем корреляции τ_c . Тогда

$$J^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (2.15)$$

Для парных взаимодействий водород–водород обычно $\tau_c = \tau_d/2$. Заметим, что выражение (2.14) справедливо только для сравнительно малых времен релаксации, когда $T_2^{-1}\tau_c \ll 1$. Диапазон измеряемых импульсными методами времен оседлой жизни отвечает значениям коэффициента диффузии водорода в интервале $10^{-17} - 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [32, гл. 3].

Явление ЯМР позволяет дополнительно к определению среднего времени оседлой жизни *независимо* найти коэффициент диффузии атомов водорода в металле. Предположим, что существует постоянный градиент напряженности магнитного поля вдоль оси Oz : $\mathfrak{H} = \partial\mathfrak{H}_z/\partial z$. Тогда при случайных блужданиях протона частота ларморовской прецессии будет флуктуировать, что приведет к дополнительному уширению линии ЯМР. Кроме того, можно показать [44], что наличие градиента поля приведет к увеличению скорости падения интенсивности сигнала спинового эха. Для простейшей двухим-

пульсной схемы выражение (2.13) модифицируется к виду

$$\mathfrak{M}_{\text{echo}} = \mathfrak{M}_0 \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} (\gamma\mathfrak{H})^2 D_{\text{rw}} \tau^3\right\}. \quad (2.16)$$

Отсюда ясно, что двухимпульсная методика измерения спинового эха позволяет одновременно определить время спин-спиновой релаксации (а следовательно, и время корреляции) и коэффициент диффузии водорода. Существуют более совершенные многоимпульсные методики измерения спинового эха [11, т. 1, гл. 9], обладающие тем преимуществом, что на их результат не влияют всегда присутствующие в образце неоднородности магнитного поля. Согласно данным [32, гл. 3], "метод градиента" магнитного поля позволяет измерять коэффициент диффузии водорода, когда его значения лежат в пределах $10^{-12} - 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Независимое знание коэффициента диффузии и времени оседлой жизни атомов примеси позволяет найти средний квадрат длины диффузионного шага, пользуясь уравнением (2.2), где роль $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ играет длина диффузионного шага, а вместо времени t подставляется среднее время оседлой жизни τ_d .

Метод ЯМР применяется в основном к кристаллическим металлам и их сплавам, известно небольшое число работ, где эти методики применялись к аморфным сплавам [32] и сплавам в нанокристаллическом состоянии [45, 46].

Квазиупругое рассеяние нейтронов. Среди методов, позволяющих изучать динамику систем металл–водород на микроскопическом уровне, выделяется метод квазиупругого рассеяния нейтронов. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, нейтроны довольно слабо взаимодействуют с веществом и имеют большие глубины проникновения в материал, что позволяет эффективно исследовать объемные процессы массопереноса. Во-вторых, длина волны тепловых нейтронов сравнима с межатомными расстояниями, а энергия — порядка энергии, характерной для типичных фононных возбуждений кристаллической решетки. И наконец, в-третьих, рассеяние нейтронов на протонах является спин-зависимым. Но спины протонов в материале разупорядочены по направлениям вследствие тепловых флуктуаций, поэтому рассеянные волны не будут интерферировать, т.е. рассеяние нейтронов является в нашем случае некогерентным. Это означает, что его данные несут информацию об индивидуальном движении атомов водорода в образце. Для дейтерия и трития, напротив, будет наблюдаться их коллективное поведение.

При проведении нейтронного эксперимента измеряемой величиной является двойное дифференциальное сечение рассеяния [47] $\partial^2\sigma/(\partial\Omega\partial\omega)$ (Ω — телесный угол), с точностью до известного множителя пропорциональное некогерентному структурному фактору:

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G(\mathbf{r}, t) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d\mathbf{r} dt, \quad (2.17)$$

где \mathbf{q} — разность волновых векторов рассеянных и падающих на образец нейтронов, $\hbar\omega$ — переданная энергия при акте рассеяния, а $G(\mathbf{r}, t)$ — автокорреляционная функция. В классическом приближении величина $G(\mathbf{r}, t)$ дает вероятность того, что протон, находившийся при $t = 0$ в начале координат, к моменту времени t будет иметь радиус-вектор \mathbf{r} . Функция $G(\mathbf{r}, t)$ может быть

рассчитана в рамках простой, но тем не менее конструктивной модели Чадли–Эллиота. Основные положения этой модели следующие [11, т. 1, гл. 10]:

а) диффундирующая частица перемещается из одной позиции в ближайшую соседнюю путем случайного мгновенного перескока;

б) позиции, доступные атомам водорода, образуют простую решетку Бравэ;

в) диффузионные перескоки не коррелируют с тепловыми колебаниями протона в положении равновесия;

г) взаимодействие между атомами водорода пренебрежимо мало и не оказывает влияния на их перемещения.

Тогда, некогерентный структурный фактор с учетом того, что в методе квазиупругого рассеяния детектируются нейтроны с малым ($qa \ll 1$, a — параметр решетки) вектором рассеяния, может быть записан в виде

$$S_{\text{inc}}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \exp[-q^2 \langle u^2 \rangle] \frac{D_{\text{rw}} q^2}{\omega^2 + (D_{\text{rw}} q^2)^2}, \quad (2.18)$$

где экспонента представляет собой обычный фактор Дебая–Валлера со средним квадратом амплитуды тепловых колебаний протона из положения равновесия $\langle u^2 \rangle$.

Метод квазиупругого рассеяния нейтронов позволяет определять коэффициент диффузии в гидридных фазах при содержании водорода больше 0,1 ат. % [32, гл. 3]. Он годится как для кристаллических материалов, так и для сплавов в аморфном состоянии. Чувствительность метода ограничивается разрешающей способностью нейтронных спектрометров. Спектрометр прямого рассеяния эффективен для изучения процессов со временем релаксации τ_d не более 10^{-11} с [11, т. 1, гл. 9], высокоразрешающие спектрометры обратного рассеяния увеличивают этот предел еще на два порядка.

3. Теоретические представления

Способы описания диффузии атомов в средах с беспорядком характеризуются как типом формализма, положенным в основу вычисления коэффициента диффузии, так и способом моделирования неупорядоченной среды. Хотя используемые модели беспорядка весьма разнообразны, но их можно условно разделить на две группы по способу нахождения коэффициента диффузии. Это деление фактически отвечает принятому ранее разбиению экспериментальных методов определения коэффициента диффузии на равновесные и неравновесные методики.

Первый подход основан на рассмотрении случайных блужданий меченого атома и асимптотическом соотношении между средним квадратом его смещения и временем движения (2.2). Второй предполагает наличие движущей термодинамической силы, приводящей к возникновению макроскопического потока атомов диффузанта. В роли этой силы выступает градиент химического потенциала (в упрощенной ситуации — концентрации) атомов примеси. Тогда, базируясь на модели неупорядоченной среды, получаем соотношение между потоком атомов и градиентом их концентрации в форме первого закона Фика (2.1) или выражение в виде второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{ch}} \Delta c, \quad (3.1)$$

в котором коэффициент пропорциональности D_{ch} является коэффициентом химической диффузии. Проблема установления общей связи между коэффициентами D_{rw} , D_{ch} для произвольных неупорядоченных сред, хотя и обсуждалась в [48], однако еще далека от решения.

3.1. Метод случайных блужданий

Работы, выполненные в этом русле, посвящены, в основном, системам с кристаллическим беспорядком. Они разбиваются на две группы.

Так, в работах [49–52] предполагалось, что кристаллический беспорядок в сплаве можно учесть, введя распределения потенциальных энергий атомов диффузанта в узлах правильной кристаллической решетки в местах размещения и перевальных точках. При этом считалось, что такие распределения взаимнезависимы.

Авторы работ [49, 50] рассматривали случайные блуждания коллектива невзаимодействующих частиц по кубической решетке произвольной размерности d . В случае $d = 1$ ими было найдено точное выражение для эйнштейновского коэффициента диффузии:

$$D_{\text{rw}} = D_0 \frac{\langle \exp(\beta \varepsilon_{ij}) \rangle^{-1}}{\langle \exp(-\beta \varepsilon_i) \rangle}, \quad (3.2)$$

где D_0 — предэкспоненциальный фактор (определение его значения не входит в задачу теории), $\beta = 1/(kT)$; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю копий системы, ε_i — энергия атома примеси в узле i и ε_{ij} — потенциальный барьер между парой узлов (энергия в перевальной точке перехода $i \rightarrow j$). Для случаев $d > 1$ было введено приближение эффективной среды, из которого следует, что выражение (3.2) справедливо также при $d \rightarrow \infty$. При значениях размерности $d = 2, 3$ получаются более сложные зависимости коэффициента диффузии от распределений энергий, которые могут быть конкретизированы только для ограниченного класса задач. В работе [50] при $d = 3, 5$ был проведен расчет для случая однородного распределения позиций и перевальных точек по энергиям (вероятность найти позицию или седловую точку с энергией ε не зависит от ее величины) и гауссовых распределений по энергиям:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{2\sigma^2}\right\}, \quad (3.3)$$

где $\sigma = \sigma_c$ и $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_c$ для седловых точек, $\sigma = \sigma_s$ и $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_s$ — для узлов. Кроме того было проведено сравнение результатов приближения эффективной среды с результатами численных экспериментов. В обоих случаях показано, что приближение эффективной среды хорошо работает при небольших степенях беспорядка, при этом температурный ход коэффициента диффузии слабо отклоняется от закона Аррениуса. Последнее становится понятным из работы [52], в которой несколько иным способом рассматриваются случайные блуждания частиц, хотя используются те же предположения, что и в работах [49, 50]. Коэффициент диффузии при малых концентрациях примеси и низких температурах (когда эффективны только самые быстрые диффузионные пути) имеет вид:

$$D_{\text{rw}} = D_0 \exp\left\{-\beta(\varepsilon_c - \varepsilon_s) + \frac{\beta^2}{2}(f\sigma_c^2 - \sigma_s^2)\right\}, \quad (3.4)$$

где f — плавно меняющаяся функция $\beta\sigma_c$, зависящая от типа кристаллической решетки. Как видно из выражения (3.4), вклады от беспорядка энергий седловых точек и мест размещения атомов диффузанта в неаррениусовский член компенсируют друг друга. Это, по-видимому, является следствием принятой гипотезы о независимости энергий в седловых точках и междоузлиях.

В этом направлении представляет интерес работа [53], в которой используется аналогия между диффузионной и электрической проводимостями неупорядоченных сред [54]. Авторы [53] рассматривали случайные блуждания атомов водорода в двухкомпонентной системе, состоящей из кубических правильно расположенных кристаллитов, внедренных в матрицу, которая может быть как кристаллической, так и энергетически неупорядоченной с гауссовыми распределениями энергий протонов в междоузлиях и седловых точках наподобие (3.3). Материал характеризуется коэффициентами диффузии D_M в матрице, D_G в зернах и величинами $D_{MG/GM}$, определяющими обмен атомов между подсистемами. Эти коэффициенты пропорциональны средним частотам прыжков атомов водорода:

$$\begin{aligned} D_G &\sim \frac{1}{\tau} \exp(-\beta V_G), \\ D_M &\sim \frac{1}{\tau} \frac{(1 - c_M)^2}{c_M} \exp(\beta \mu_M) \langle \exp(-\beta V_M) \rangle, \\ D_{GM} &\sim \frac{1}{\tau} (1 - c_M) \langle \exp(-\beta V_{GM}) \rangle, \\ D_{MG} &\sim \frac{1}{\tau} \frac{(1 - c_M)(1 - c_G)}{c_M} \exp(\beta \mu_M) \langle \exp(-\beta V_{MG}) \rangle, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где величины с индексами G и M относятся к кристаллитам и матрице, а μ , c и V — химический потенциал, концентрация атомов водорода и энергия активации диффузионного прыжка, соответственно (выражения (3.5) записаны в соответствии с работой Киркхейма [18]). Равновесные концентрации и химические потенциалы c_i, μ_i ($i = M, G$) могут быть найдены с использованием компьютерного моделирования или методами статистической физики. Из решения упрощенной модельной задачи следует, что имеет место аналогия между электропроводностью и произведением $c_i D_i$ ($i = M, G$). На основании этого в работе [53] были построены приближенные "сеточные" модели, представляющие собой различные комбинации последовательных и параллельных соединений "матричных" и "кристаллитных" проводников, пригодные для нахождения эффективного коэффициента диффузии водорода в рассматривавшейся неупорядоченной среде. Сравнение результатов расчетов по этим моделям и методом Монте-Карло показало хорошую применимость моделей при произвольной концентрации атомов водорода в широком диапазоне параметров теории. По утверждению авторов, предложенные модели могут быть применены практически к любым статистически изотропным двухкомпонентным системам, так как результаты компьютерных расчетов оказались мало чувствительными к форме, размерам и пространственному распределению кристаллитов в матрице.

В других работах, базирующихся на теориях фракталов и протекания (см. по этому поводу обзор [55]), геометрическая природа беспорядка учитывалась в

явном виде. Отметим, что эти модели неупорядоченных материалов носят искусственный характер (например, часто рассматривается блуждание частицы на ковре или губке Серпиньского), поэтому их весьма трудно сопоставить с реальными системами.

Одним из важнейших результатов данной деятельности является доказательство того, что диффузия в пространственно-неупорядоченных структурах может носить аномальный характер (см., например, детальный обзор по этому вопросу [34]), т.е. вместо соотношения (2.2) выполняется зависимость

$$\langle R^2(t) \rangle \sim t^{2/d_f}, \quad (3.6)$$

где $d_f > 2$ — характеристика материала (его фрактальная размерность). Величина d_f в теории перколяции связана с критическими индексами. Главным является предположение о существовании в неупорядоченной решетке случайных мест, занимаемых диффундирующими атомами, которые объединены понятием кластера. Перколяционная модель точно рассчитана для квадратной решетки. Если доля случайно занятых мест равна p и эта величина возрастает, то существует критическое значение $p_c = 0,592745$ такое, что при $p > p_c$ в системе образуется неограниченный кластер (т.е. применительно к конкретной ситуации реализуется массоперенос по местам с малой энергией активации). Фрактальная размерность этого кластера равна

$$d_f = d - \frac{\beta_0}{\nu}, \quad (3.7)$$

где β_0 и ν — критические показатели в теории перколяции, которые для плоской решетки равны $\beta_0 = 5/36$, $\nu = 4/3$. Нахождение d_f для трехмерного неупорядоченного материала возможно лишь путем численного моделирования [55].

Компьютерное исследование случайных блужданий частиц в неупорядоченных средах показывает, что его результаты согласуются с результатами аналитических расчетов. В серии работ [56–58] из компьютерного моделирования следует, что эффективная энергия активации эйнштейновской диффузии водорода по неупорядоченной решетке зависит от температуры и уменьшается с ростом его концентрации. Отклонение температурного поведения среднего времени между прыжками атома водорода от закона Аррениуса растет с ростом содержания примеси. Показано, что путем сравнения расчетных и экспериментальных кривых квазиупругого рассеяния нейтронов на атомах водорода можно оценить степень беспорядка в аморфном сплаве.

Обратим внимание на то, что аналитическое изучение концентрационной зависимости эйнштейновского коэффициента диффузии весьма затруднено в связи со сложностью ее учета в рамках метода случайных блужданий. Этим объясняется малость числа работ подобного плана среди публикаций, посвященных исследованию диффузии водорода в неупорядоченных материалах.

3.2. Модель ловушек

Одной из первых теоретических работ по диффузии водорода в системе с беспорядком явилась статья Мак-Набба и Фостера [59]. Она посвящена объяснению отклонения от закона Фика (2.1) для диффузии водорода в сталях при температурах ниже 400 °С. В ней предпола-

галось, что атомы водорода могут размещаться как в нормальных позициях, так и в ловушках, которые обладают свойством захватывать атом примеси. Сами ловушки располагаются в материале статистически однородно и единственной их характеристикой является их концентрация N . Тогда легко включить в уравнение второго закона Фика (3.1) член, связанный с атомами примеси, сидящими в ловушках, и дополнить его вторым уравнением баланса — для неподвижных атомов водорода. В результате была получена система двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + N \frac{\partial n}{\partial t} &= D\Delta C, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= kC(1-n) - pn, \end{aligned} \quad (3.8)$$

где C — концентрация подвижного водорода; n — доля занятых ловушек, k, p — параметры теории. Анализ показал, что эффективный (наблюдаемый экспериментально) коэффициент диффузии водорода в массивном образце равен $D/(1+Nk/p)$. Кроме того качественно были описаны многие аномалии диффузионного поведения водорода в сталях. К недостаткам этого подхода следует отнести учет только одного типа ловушек и невозможность определить величину коэффициента диффузии ввиду наличия свободных параметров теории.

Первый из этих недостатков был полностью устранен в работе Леблона и Дюбуа [60]. Предполагалось, что все позиции атомов водорода можно разбить на конечное число классов. Позиции первого типа представляют собой обычные узлы, позиции остальных типов являются ловушками. Введена вероятность $g_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' dt$ того, что атом, находившийся в момент времени t в междуузлии типа k , расположенном в точке \mathbf{r} , за время dt перейдет в позицию сорта l , находящуюся в окрестности $d\mathbf{r}'$ радиус-вектора \mathbf{r}' . Затем с помощью этой функции было построено статистическое уравнение переноса типа Больцмана и путем ряда правдоподобных приближений относительно вида ее функции найдены соотношения для парциальных концентраций примеси на позициях разного сорта. Эти соотношения имели вид обобщенного второго закона Фика и включали в себя наряду с диффузионными членами (3.1) члены, описывающие локальный обмен между позициями, ведущий к установлению термодинамического равновесия (эти добавки аналогичны правой части второго уравнения системы (3.8)). Также было показано, как после конкретизации типов ловушек результаты этого подхода могли быть сведены к результатам других, более простых, моделей (в том числе и теории Мак-Набба – Фостера). Заметим, что подход Леблона и Дюбуа, как и предыдущих авторов, позволяет изучать нестационарные режимы диффузии. Вместе с тем в теорию было привнесено большое число феноменологических параметров, описывающих ловушки, так что сравнение ее с экспериментом оказалось затруднительным. Не учитывались также эффекты блокировки. Кроме того, подход Леблона и Дюбуа не позволяет проанализировать концентрационную зависимость эффективного коэффициента диффузии.

Перейдем теперь к обзору микроскопических моделей, существенно ограничивающих число свободных параметров теории. В этом направлении представляет

интерес работа Киркхейма [27] для материалов с одним типом ловушек, аналогичных тем, которые изучали Мак-Набб и Фостер, и обобщение этого подхода на более сложный случай двойных сплавов с ОЦК решеткой в работе Брауэра и др. [61].

В модели Киркхейма, примененной к разбавленным бинарным сплавам, предполагается, что:

а) междуузлия, по которым перемещаются атомы примеси, можно разбить на два класса: нормальные позиции и ловушки — междуузлия, в которых энергия протона на $-\varepsilon_t$ меньше, чем в нормальных позициях. Возникновение ловушек (в общем случае это могут быть препятствия с $-\varepsilon_t < 0$) ассоциируется с наличием в металле атомов легирующего элемента;

б) корреляция в расположении ловушек отсутствует;

в) энергия в перевальных точках между различными типами позиций одинакова;

г) существует локальное равновесие, при котором заселенность пор атомами водорода описывается распределением Ферми – Дирака:

$$v_i = \frac{1}{1 + \exp\{\beta(\varepsilon_i - \mu)\}}, \quad (3.9)$$

где $i = 1, 2$ означает тип междуузлия (нормальная пора, ловушка), ε_i — энергия протона в междуузлии типа i ;

д) вероятность перехода $i \rightarrow j$ пропорциональна частотному фактору вида (1.1) (где энергия активации равна разности энергий в перевальной точке и ε_i) и произведению $v_i(1 - v_j)$.

Тогда в нулевом приближении по концентрации водорода было получено следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D_{ch} = \frac{D_0}{1 - C_t^0 + C_t^0 \exp(-\beta\varepsilon_t)}, \quad (3.10)$$

где D_0 — коэффициент диффузии в чистом металле, C_t^0 — концентрация (доля) ловушек.

3.3. Метод конфигурационных сумм

Работа Брауэра и др. [61] существенно уточняет модель Киркхейма, поскольку в ней:

а) предполагается, что междуузлия разбиваются на пять типов по числу атомов разного сорта в ближайшем его окружении;

б) учитывается то обстоятельство, что междуузлия, целиком окруженные атомами матрицы разных сортов, в принципе, не могут быть ближайшими соседями;

в) введено взаимодействие водород – водород, которое описывается членом $f(c)$ в законе распределения Ферми – Дирака:

$$v_i = \frac{1}{1 + \exp\{\beta(\varepsilon_i + f(c) - \mu)\}}, \quad (3.11)$$

г) учитывается эффект блокировки атомами водорода соседних междуузлий.

В этом случае коэффициент диффузии водорода после усреднения по всем возможным типам переходов $i \rightarrow j$ имеет вид:

$$D_{ch} = \sum_{i,j} D_{ij}^0 \beta M B_{ij} v_i [1 - v_j s_j] \exp\{-\beta V_{ij}(c)\} \frac{\partial \mu}{\partial c}, \quad (3.12)$$

где величина D_{ij}^0 , равная произведению длины прыжка $i \rightarrow j$ и частоты попыток совершить такой прыжок, линейно интерполируется между экспериментально известными значениями для скачка $i \rightarrow j$ в чистых металлах; M — число междоузлий в единице объема сплава; B_{ij} — вероятность нахождения пары соседних междоузлий типа i, j ; s_j — коэффициент блокировки междоузлий, определяемый из предположения, что атом водорода, находящийся в поре j , блокирует все ближайшие к ней пустые междоузлия того же типа; $V_{ij}(c)$ — энергия активации перескока $i \rightarrow j$, которая, как и энергия атома водорода в положении равновесия ε_i , определяется из данных эксперимента или компьютерного расчета. При вычислении химического потенциала требуется знать энергию $f(c)$, однако ее определение лежит вне рамок теории.

Применение теории Брауэра к сплавам Nb–V показало неплохое согласие с экспериментом. Вместе с тем, эта теория также содержит большое число параметров, для нахождения которых требуется привлечь дополнительные данные. Кроме того, и подход Киркхейма [27], и подход Брауэра [61] содержат общий недостаток: заселенности пор v_i и v_j , являющихся исходным и конечным положением атома водорода при диффузионном акте, вычисляются при одной и той же величине химического потенциала. В действительности значения химического потенциала для этих состояний различаются из-за присутствия макроскопического градиента концентрации атомов водорода. При большом содержании его атомов это может привести к неверной величине коэффициента диффузии.

Развитие подхода Брауэра представлено в работах Бискарини и др. [62], где дополнительно учитывались ориентационно неэквивалентные конфигурации междоузлий в двойных сплавах. Важным является также допущение о возможности атомам водорода занимать поры различных типов, например, тетраэдрические и октаэдрические междоузлия в ОЦК сплавах. В работе [62] последовательно получены аналитические выражения для факторов блокировки, функции распределения (3.11) и термодинамических потенциалов атомов водорода при учете их отталкивания на малых расстояниях. Результаты расчетов обсуждалось, к сожалению, применительно лишь к эффекту Снука.

Отметим, что идея суммирования по всем возможным конфигурациям окружающих протон атомов матрицы, использованная Брауэром, впервые была предложена Кривоглазом и Смирновым [63] в связи с проблемой нахождения коэффициента диффузии примеси внедрения в упорядочивающихся сплавах. Позднее их теория применялась к диффузии водорода в сплавах типа Cu_3Au [64]. В статье [64] предполагалось, что диффузия протонов в упорядочивающемся сплаве со структурой типа β -латуни происходит путем перескоков по цепочке октаэдрическое-тетраэдрическое-октаэдрическое междоузлие. Считалось, что концентрация водорода мала и не нужно учитывать его взаимодействие и эффекты блокировки. Тогда выражение (3.9) переходит в распределение Больцмана. Далее проводилось суммирование по всем возможным типам переходов и конфигураций пор. Конфигурации междоузлий определялись окружением атома водорода атомами металлов до четвертой координационной сферы включительно. При вычислении энергий протонов на узлах учитывалось взаимодействие с атомами мат-

рицы в четырех координационных сферах, энергия в перевальных точках определялась расположением атомов металлов в девяти координационных сферах. Вероятности замещения позиций металлическими атомами разного сорта, определяющие конфигурации пор, рассчитывались по теории регулярных твердых растворов. В конечном счете коэффициент диффузии водорода был выражен через степень порядка в сплаве и 34 (!) параметра, характеризующие взаимодействие металл–водород. Их можно вычислить, зная конкретный вид потенциала взаимодействия, в качестве которого был взят потенциал Морзе. Предложенная авторами [64] модель правильно описывает ход изменения коэффициента диффузии при переходе порядок–беспорядок. Хорошее количественное согласие наблюдается только для сплава Ni_3Fe , который, по-видимому, лучше удовлетворяет допущениям, принятым при вычислении энергии взаимодействия металл–водород.

Из приведенных примеров следует, что ключевой проблемой при нахождении коэффициента диффузии водорода в сплавах с химическим беспорядком остается задача определения характеристик потенциального рельефа протона в сплаве и вопрос об их связи с наблюдаемыми величинами. Эта же проблема имеет место в теории диффузии в кристаллически неупорядоченных системах.

3.4. Системы с кристаллическим беспорядком

Наиболее известным и практически единственным подходом, позволяющим вычислить коэффициент химической диффузии водорода в аморфном металле, является модель Киркхейма [27], которая представляет собой обобщение предложенного им же подхода к нахождению коэффициента диффузии водорода в разбавленных двойных сплавах на случай непрерывного распределения энергий атомов водорода в (квази)междоузлиях. Это распределение обычно аппроксимируют гауссовой кривой (3.3). Тогда для эффективного коэффициента диффузии было найдено выражение ²:

$$D_{\text{ch}} = D_{\text{hyp}} \sqrt{2\pi} \sigma \beta \exp \{ [\text{erf}^{-1}|2C - 1|]^2 - \sqrt{2} \beta \sigma \text{erf}^{-1}|2C - 1| \}. \quad (3.13)$$

Здесь D_{hyp} — коэффициент диффузии водорода в "гипотетическом" металле, характеризующемся средней энергией $\bar{\varepsilon}$; $C = c/M$ — безразмерная концентрация атомов водорода; erf^{-1} — обратная функция ошибок ($x = \text{erf}^{-1}\gamma$ эквивалентно $\gamma = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-x^2) dx$). Данное выражение получено при двух условиях: во-первых, предполагалось, что концентрация атомов водорода мала по сравнению с единицей; во-вторых, считалось, что распределение Ферми–Дирака (3.9) представляет собой ступеньку. Второе условие ограничивает снизу по величине концентрации примеси применимость формулы (3.13). В работе [27] Киркхейм сравнил вычисленную концентрационную зависимость коэффициента диффузии водорода в аморфном сплаве $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ при содержании водорода 10^{-5} – 10^{-1} атомов на атом металла и комнатной температуре с эксперименталь-

² В работе [27] выражение (3.13) записано со знаком плюс перед последним членом в показателе экспоненты, что является результатом опечатки в статье. Эту формулу с неверным знаком, однако, цитируют в литературе [19, 32].

ными данными. Величина σ при этом бралась из данных дополнительного эксперимента по определению зависимости химического потенциала протонов в аморфном материале от их концентрации. Коэффициент $D_{\text{нур}}$ выступал в роли подгоночного параметра. По мнению автора [27] согласие теории и эксперимента было хорошим. На наш взгляд, однако, трудно сказать, с учетом сделанных выше замечаний и применения процедуры подгонки, являлось ли это согласие принципиальным подтверждением справедливости предложенного подхода или оно было следствием все той же подгонки.

Вопрос о связи параметров распределения энергий посадки атомов водорода (3.3) с данными других, не диффузионных, экспериментов обсуждался Киркхеймом в работе [40]. Там была приведена аргументация в пользу того, что полуширина этого распределения должна быть пропорциональна полуширине первого пика радиальной функции распределения атомов аморфного материала. Более подробно задача о потенциальном рельефе протонов в аморфных металлах рассмотрена в работе Ричардса [65]. В ней показано, что полуширина распределения энергий атомов водорода в междоузлиях аморфного металла может быть записана в виде:

$$\sigma = 3KV_{\text{H}}N^{-1/2}\sigma_1, \quad (3.14)$$

где K — модуль объемного сжатия металла; V_{H} — парциальный молярный объем атома водорода; N — число ребер многогранника, каковым является занимаемое атомом водорода квазимеждоузлие; σ_1 — полуширина первого пика радиальной функции распределения атомов металла (предполагается, что эта последняя также аппроксимируется гауссианом). Вместе с тем, в статье [65] указано на необходимость учета распределения энергий седловых точек при нахождении эффективной энергии активации. Однако для него не может быть написано простое выражение, аналогичное (3.14), поскольку деформация решетки при переходе атома водорода через перевальную точку не измеряется экспериментально. Вместо этого приходится прибегать к модельным соображениям относительно вида потенциала взаимодействия металл–водород. В обзоре Белашенко [66] приведены данные компьютерного моделирования диффузии водорода в железе (рис. 3). Эти данные подтверждают факт, указанный Ричардсом: в аморфном металле действительно существует непрерывное распределение энергий атомов водорода и в положениях равновесия, и в перевальных точках, причем полуширина последнего в железе примерно в два раза больше, чем первого. Отсюда следует, что существенным недостатком теории Киркхейма является пренебрежение распределением энергий в седловых точках.

Другим важным недостатком подхода Киркхейма является предположение о наличии *единственного* непрерывного распределения энергий посадки атомов водорода в сплавах. Сравнение данных по диффузии водорода в аморфных сплавах Pd–Si и Ni–Zr, полученных неравновесными и равновесными методами, а также данных компьютерного моделирования [32, гл. 3] позволило сделать важный вывод. Данные электрохимического анализа и эффекта Горского могут быть удовлетворительно объяснены наличием одного непрерывного распределения энергий, тогда как результаты исследований методами ЯМР и квазиупругого рассеяния нейтронов могут быть объяснены в предположении, что в

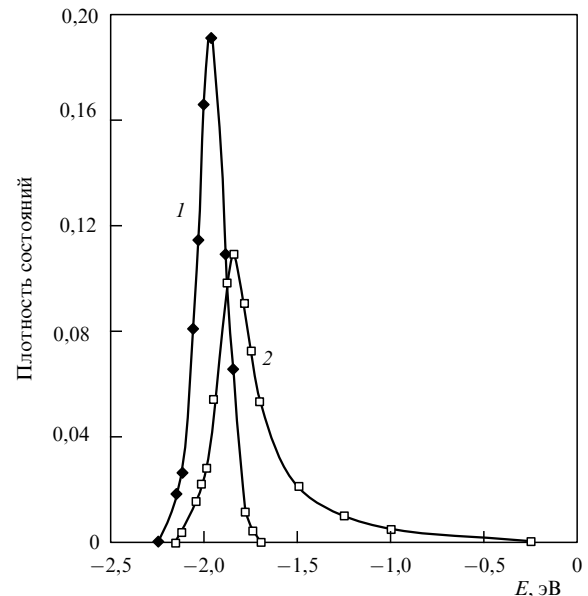


Рис. 3. Распределение энергий атомов водорода в аморфном железе по данным компьютерного моделирования [66]: 1 — равновесные позиции (квазимеждоузлия), 2 — перевальные точки.

аморфных системах существует шкала четко разделенных энергетических зон, приводящая к существенно различным временным режимам массопереноса. Предположения, необходимые для корректного описания растворимости водорода в аморфных сплавах переходных металлов [67], и прямые измерения [24] показали, что спектр энергии атомов водорода в аморфных сплавах представляет собой сумму четко разделенных колоколообразных кривых, центрированных около положений, отвечающих определенному окружению протона атомами металлов разного сорта. Для сплавов Ni–Zr — это тетраэдрические позиции типа Zr_4 , $NiZr_3$ и Ni_2Zr_2 (см. рис. 2). Другой пример — компьютерное моделирование системы аморфное железо–водород [68]. В этой работе было показано, что протоны в аморфном железе занимают позиции, четко делящиеся на два типа: глубокие потенциальные ямы с координационным числом 6–9 (большой частью это искаженные октаэдры) и высокоэнергетические позиции с координационным числом водород–металл в диапазоне 4–6. Интересно, что самые крупные по объему поры не являются при этом энергетически выгодными для размещения атомов водорода. Различие данных, получаемых равновесными и неравновесными методиками, объясняется тем, что при малых отклонениях от равновесия в узких температурных интервалах (которые характерны, например, для электрохимических методов) эффективный вклад в перенос массы вносит довольно небольшая группа атомов вблизи равновесного значения химического потенциала водорода при данной его концентрации, которой отвечает узкая часть энергетического спектра. Методики, чувствительные к процессам релаксации в широком временном интервале, как ЯМР, напротив, "высвечивают" все распределение энергий атомов водорода в положениях равновесия.

Перейдем теперь к нанокристаллическим системам металл–водород. Большинство обзоров по диффузии по этим вопросам [21–23] с конца 80-х годов и до настоящего времени ограничиваются результатами работ

Киркхейма [18]. Им было предложено обобщение теории диффузии в аморфных системах [27] на случай металлов в нанокристаллическом состоянии. Предполагалось, что это состояние представляет собой смесь двух структурных составляющих: межзеренной аморфообразной компоненты (границы) и кристаллической компоненты. Соответственно, расчет коэффициента диффузии по методу Киркхейма проводился с распределением энергий в виде суммы гауссовой кривой и дельтаобразного пика, отвечающего кристаллитам. Для нанокристаллического палладия было проведено сравнение теории с экспериментом [26], которое показало качественное согласие: коэффициент диффузии в нанокристаллических образцах сначала меньше, чем в поликристаллах, но быстро растет с ростом концентрации водорода и превышает свое значение для поликристаллических образцов. Однако, как показал эксперимент, его рост существенно ограничен взаимным отталкиванием атомов водорода. Подтверждением этому является рис. 1, взятый из работы [26]. Расчетная кривая зависимости коэффициента диффузии водорода от его концентрации в нанокристаллическом палладии без учета отталкивания протонов показана на нем штриховой линией, а с учетом взаимодействия — сплошной линией. Поскольку учет взаимодействия водорода не заложен в подходе Киркхейма [27], выписать более точное аналитическое выражение для коэффициента диффузии в этом случае невозможно. Компьютерный расчет коэффициента диффузии с учетом отталкивания протонов позволил определить параметры потенциального рельефа атомов водорода в границе нанокристаллического палладия — среднюю энергию и полуширину разброса энергий в квазимеждоузлиях. Ясно, что модель [18] описывает, фактически, режим квазиобъемной диффузии, когда перенос водорода осуществляется и по границе, и по объему зерна, но из-за высокой проницаемости границы основной поток диффузанта приходится на межзеренное пространство. Между тем, в работе Марте и Киркхейма [31], посвященной диффузии водорода в нанокристаллическом никеле, наблюдается переход от граничного к чисто объемному режиму диффузии водорода при повышении температуры предварительного отжига металлических образцов. Авторы связывают это не с изменением доли различных компонентов материала, а со структурной релаксацией границ зерен. Понятно, что все разнообразие диффузионных режимов в этом случае принципиально не может быть описано в рамках подхода Киркхейма, где предполагается существование локального равновесия в объеме материала, что жестко закрепляет соотношение концентраций водорода в границах и объеме зерна. Так, в статье Дивинского и Ларикова [54] указано, что диффузия в многофазных системах определяется не только объемными долями отдельных компонентов, но и их взаимным геометрическим расположением. Последнее обстоятельство играет особенно важную роль при сопоставимых долях компонентов материала. Как раз такой случай и реализуется в металлах в нанокристаллическом состоянии. Сколь угодно последовательная микроскопическая теория диффузии водорода, учитывающая эти моменты, до сих пор отсутствует.

При анализе этой проблемы следует обратить внимание на феноменологическую теорию Айфантиса [69], описывающую диффузию в среде, содержащей n различ-

ных семейств диффузионных путей. Каждый путь непрерывно распределен по объему образца и характеризуется собственным коэффициентом диффузии. Предполагается, что между путями существует массообмен, описываемый линейными уравнениями. В результате может быть записана система связанных дифференциальных уравнений реакционной диффузии. Математический анализ проведен при $n = 2$, когда уравнения имеют вид (ср. с задачей Мак-Набба – Фостера (3.8)):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_1 \Delta c_1 - k_{1,2} c_1 + k_{2,1} c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_2 \Delta c_2 - k_{2,1} c_2 + k_{1,2} c_1, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $D_{1,2}$ — парциальные коэффициенты диффузии, $c_{1,2}$ — концентрации и $k_{1,2}$ — константы обмена между путями. Наиболее простое решение этой системы уравнений было получено для полубесконечной среды (см. ссылки в [70]). Недавний анализ Айфантиса с сотрудниками [70, 71] подтвердил физическую применимость данной модели. Она оказалась пригодной как для описания диффузии в монокристаллах с высокой плотностью дислокаций (Ca^{2+} в MgO и самодиффузия золота), так и для описания зернограничной диффузии (Co^{60} в поликристаллах γ -Fe, самодиффузия меди). В последнем случае роль различных диффузионных путей играют границы зерен и их объем. Отмечается [71], что в рамках этого подхода, коэффициенты $k_{1,2}$ имеют смысл микроскопических параметров, описывающих обмен атомами между зерном и границей.

Возвращаясь к проблематике диффузии водорода в нанокристаллических материалах, заметим, что перспективной и важной задачей теории является наведение моста между микроскопическими подходами типа подхода Киркхейма [18, 27] и феноменологическими моделями, наподобие моделей Айфантиса [69] и Мак-Набба – Фостера [59]. Это позволило бы существенно продвинуться в понимании процессов массопереноса в неупорядоченных средах.

В работах [72–74] был предложен общий подход, базирующийся на методе конфигурационных сумм, который позволил достаточно просто записать выражение для коэффициента химической диффузии водорода в неупорядоченных сплавах. Преимущество этого подхода состоит в том, что он позволяет провести довольно простое обобщение теории на случай аморфных и частично-кристаллических систем [75–77]. Развиваемая теория дает возможность определить температурную и концентрационную зависимости коэффициента химической диффузии водорода в аморфных металлах и сплавах и связать параметры теории с характеристиками их микроструктуры, определяемыми из независимых экспериментов.

4. Развитие теории диффузии водорода в неупорядоченных сплавах (метод конфигурационных сумм)

Общий формализм [75]. В микроскопической теории диффузии [78] рассматривается перемещение данного внедренного атома в силовом поле, созданном окружением. Считается, что невзаимодействующие атомы водорода в неупорядоченном материале перемещаются по

стационарному потенциальному рельефу. Минимумы потенциала соответствуют (квази)междоузлиям — порам. В каждой из пор может находиться только один протон. Вероятность перескока атома из одного междоузлия в другое описывается формулой (1.1), где V — минимальная кинетическая энергия, которую в результате флуктуации получает от своих соседей атом водорода.

Пусть задан градиент концентрации примеси, направленный вдоль оси x . Тогда в соответствии с гипотезой о локальном равновесии [79] все пространство можно разбить на физически малые равновесные объемы, в которых определены термодинамические потенциалы и их производные. Рассмотрим два таких объема — 1 и 2. Поры в левом объеме нумеруются индексом i_1 , правом — i_2 (рис. 4). Для заселенностей пор $v_i(\mu)$ примем приближение локального равновесия (3.9). Выражение для потока через единичную площадку на границе локально равновесных объемов 1 и 2 имеет вид:

$$J = 2 \sum_{i_1, i_2} \left[\frac{v_{i_1}(\mu_1) q_{i_2}(\mu_2)}{\tau_{i_1}} f_{i_1 i_2} \exp(-\beta V_{i_1 i_2}) - \frac{v_{i_2}(\mu_2) q_{i_1}(\mu_1)}{\tau_{i_2}} f_{i_2 i_1} \exp(-\beta V_{i_2 i_1}) \right], \quad (4.1)$$

где $\mu_{1(2)}$ — химический потенциал в 1-м и 2-м локально равновесном объеме, соответственно; $\tau_{i_{1(2)}}$ — периоды тепловых колебаний атомов водорода в порах, которые далее считаются равными некоторому среднему значению $\bar{\tau}$; $q_{i_{1(2)}}$ — вероятность того, что в поре $i_{1(2)}$ нет атома водорода; $f_{i_1 i_2}$ — вероятность того, что прыжок, начинающийся в поре i_1 , окончится в поре i_2 (эту величину можно считать равной примерно $1/\bar{z}$, где \bar{z} — среднее первое координационное число в подрешетке междоузлий; $V_{i_1 i_2}$ — энергия активации перехода $i_1 \rightarrow i_2$; и скобка над суммой означает, что суммирование ведется на единичной площадке только по тем (квази)междоузлиям, между которыми возможен перескок атома водорода.

Если аппроксимировать изменение химического потенциала между локально равновесными объемами линейной зависимостью

$$\mu_2 = \mu_1 + l \frac{d\mu}{dx}, \quad (4.2)$$

где l — характерный масштаб локально равновесного объема, который обычно полагается равным длине

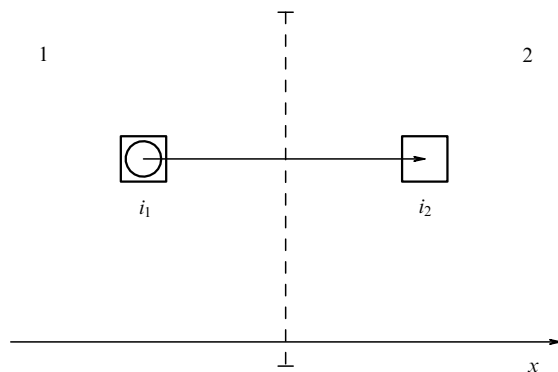


Рис. 4. Два локально равновесных объема, разделенные плоской границей.

диффузионного прыжка атома водорода [17], то

$$J = -\frac{2\beta l}{\bar{\tau} \bar{z}} \frac{d\mu}{dx} \sum_{i_1, i_2} [v_{i_1} v_{i_2} q_{i_2} \exp(-\beta V_{i_1 i_2}) - q_{i_1} q_{i_2} v_{i_2} \exp(-\beta V_{i_2 i_1})]. \quad (4.3)$$

Это выражение, справедливое только для статистически однородной среды, представляет собой частный случай кинетического уравнения неравновесной термодинамики — соотношения между макроскопическим потоком и градиентом потенциала [33], а коэффициент перед $d\mu/dx$ имеет смысл коэффициента переноса.

Пусть квазимеждоузлия характеризуются признаком (или дискретным набором признаков, детализация которых будет сделана ниже), причем энергия активации прыжка $i_1(\chi) \rightarrow i_2(\chi')$ зависит *только* от типов пор i_1 и i_2 , а потенциальная энергия атома водорода $\varepsilon_{i_1}(\chi)$ — *только* от χ . Тогда в (4.3) можно ввести усреднение по всем типам пор, которое запишется в виде суммы:

$$J = -\frac{2Al\beta}{\bar{\tau} \bar{z}} \frac{d\mu}{dx} \sum_{\chi, \chi'} f(\chi, \chi') v_\chi q_{\chi'} [q_\chi + v_{\chi'}] \times \exp\{-\beta V(\chi, \chi')\}, \quad (4.4)$$

где A — среднее число "сообщающихся" пар квазимеждоузлий на единице площади поперечного сечения образца; $f(\chi, \chi')$ — парная функция распределения типов пор, обладающая свойствами

$$f(\chi, \chi') = f(\chi', \chi), \quad \sum_{\chi, \chi'} f(\chi, \chi') = 1. \quad (4.5)$$

Относительная концентрация $C = c/M$ (M — число пор в единице объема) определяется выражением

$$C = \sum_{\chi} f(\chi) v_\chi, \quad f(\chi) = \sum_{\chi'} f(\chi, \chi'), \quad (4.6)$$

а выражение для заселенностей пор (3.9) в этом случае имеет вид:

$$v_\chi = \frac{1}{1 + \exp\{\beta(\varepsilon_\chi - \mu)\}}. \quad (4.7)$$

Выражение (4.4) с учетом (4.6), (4.7) сводится к первому закону Фика (2.1), откуда следует общее выражение для коэффициента диффузии:

$$D_{\text{ch}} = \frac{2Al}{\bar{\tau} \bar{z} M} \frac{\sum_{\chi, \chi'} f(\chi, \chi') \exp\{-\beta V(\chi, \chi')\} v_\chi q_{\chi'} [v_{\chi'} + q_\chi]}{\sum_{\chi} f(\chi) v_\chi q_\chi}, \quad (4.8)$$

в котором вся информация о структуре материала содержится в функции $f(\chi, \chi')$, а о потенциальном рельефе — в величинах ε_χ и $V(\chi, \chi')$.

Вычисление коэффициента диффузии (4.8) требует знания энергетических параметров ε_χ и $V(\chi, \chi')$ (рис. 5). Точное значение предэкспоненциального множителя, его концентрационная зависимость при $kT < V(\chi, \chi')$ не имеет столь принципиального значения. Остальные величины можно определить из дополнительных экспериментов, как это было сделано, например, в работе [61]. Однако расшифровка этих экспериментов сама по себе требует привлечения достаточно грубых модельных предположений. В рамках тех же предположений оказывается возможным выразить энергетические параметры

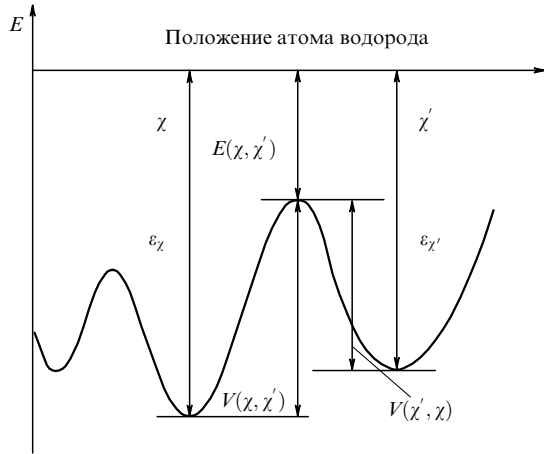


Рис. 5. Потенциальный рельеф атома водорода.

задачи через соответствующие параметры компонентов сплава. Так, энергии $V(\chi, \chi')$ (рис. 5) можно представить

$$V(\chi, \chi') = -\varepsilon_\chi + E(\chi, \chi'), \quad (4.9)$$

где $E(\chi, \chi')$ — значение энергии в перевальной точке, разделяющей конфигурации с номерами χ и χ' . Вычисленные энергии $E(\chi, \chi')$ представляет собой весьма сложную задачу. Однако компьютерные расчеты [80, 81] показывают, что с хорошей степенью точности можно считать значение энергии в седловой точке константой, не зависящей от концентрации, т.е. $E(\chi, \chi') = E_0$. Конкретизируем далее задачу для различных типов беспорядка.

Кристаллические неупорядоченные сплавы. Рассмотрим бинарный сплав A_xB_{1-x} (A_xB_y), имеющий неограниченную область растворимости. Пусть конфигурация типа χ характеризуется a атомами А и $b = h - a$ атомами В ($h = 4$ для тетрапоры и $h = 6$ для октапоры). В качестве χ возьмем a ($0 \leq a \leq h$). Тогда представляется возможность выразить коэффициент диффузии (4.8) через коэффициенты диффузии в чистых металлах

$$D_L = \frac{2Al}{\bar{z}zM} \exp(-\beta E_0) \exp(\beta \varepsilon_L), \quad L = A, B, \quad (4.10)$$

так как в приближении парного взаимодействия атома водорода с ближайшими атомами сплава величины ε_a имеют простую связь с энергиями ε_L в чистых металлах:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{h}(a\varepsilon_A + b\varepsilon_B). \quad (4.11)$$

Тогда выражение (4.8) можно представить в виде конфигурационной суммы

$$D_{ch}(C) = D_B \frac{\sum_{a,a'=0}^h m_a P_{aa'} (D_A/D_B)^{a/h} v_a q_{a'} (q_a + v_{a'})}{\sum_{a=0}^h m_a v_a q_a}, \quad (4.12)$$

где m_a есть вероятность найти пору типа a ; $P_{aa'}$ — условная вероятность найти междузвье вида a' рядом с порой типа a ; v_a — заселенности междузвьев (4.7), определяемые выражением

$$v_a = \frac{1}{1 + \exp(-\beta \mu') (D_A/D_B)^{a/h}}, \quad (4.13)$$

где μ' — перенормированный на постоянный множитель химический потенциал. Для выделения в правой части (4.12) зависимости от концентрации водорода следует учесть условия нормировки, позволяющие определить величину μ' :

$$\sum_{a=0}^h m_a v_a = C, \quad \sum_{a=0}^h m_a = 1. \quad (4.14)$$

Зависимость от состава сплава x находится особенно просто в приближении идеального твердого раствора. Тогда величины m_a подчиняются биномиальному распределению:

$$m_a = C_h^a x^a (1-x)^{h-a}, \quad (4.15)$$

а нахождение условных вероятностей $P_{aa'}$ связано с перебором всевозможных конфигураций двух соседних междузвьев при учете, что 3 (ОЦК) или 2 (ГЦК) узла являются общими для обоих междузвьев (обычно полагают $P_{aa'} = m_{a'}$ [27], что неверно). Из рисунка 6, например, видно, что $P_{60} = 0$, т.е. соседние междузвья не могут быть окружены шестью атомами одного и шестью атомами другого элемента. В еще большей мере корреляция соседних междузвьев имеет место для тетрапор в ОЦК решетке (рис. 7). Вычисленные в [72] значения $P_{aa'}$ для ОЦК и ГЦК решеток равны

$$P_{aa'}^{bcc} = \frac{1}{4} [x(a\delta_{a,a'} + b\delta_{a,a'+1}) + y(a\delta_{a,a'-1} + b\delta_{a,a'})],$$

$$P_{aa'}^{fcc} = \frac{4}{5} \frac{x^{a'-2} y^{a-2}}{a!(6-a)!} [aa'(a-1)(a'-1)y^2 + 2aa'(6-a)(6-a')xy + (6-a)(6-a')(5-a)(5-a')x^2]. \quad (4.16)$$

Система выражений (4.12)–(4.16) является полной для определения коэффициента диффузии в неупорядоченном бинарном сплаве A_xB_y , его температурной и концентрационных зависимостей, причем в качестве

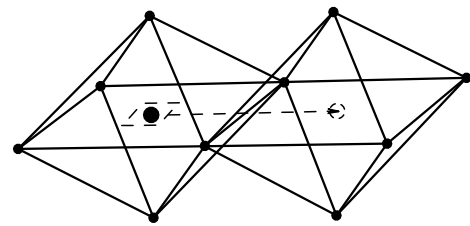


Рис. 6. Конфигурация двух соседних октапор в ГЦК решетке.

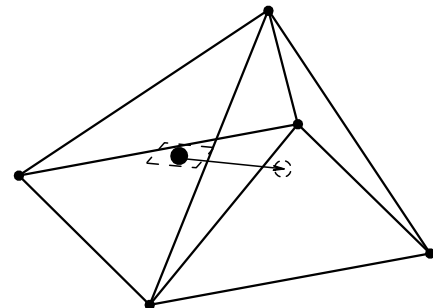


Рис. 7. Конфигурация двух соседних тетрапор в ОЦК решетке.

параметров задачи выступают коэффициенты диффузии в чистых металлах.

Изложенный подход был обобщен на тройные неупорядоченные сплавы $A_xB_yC_z$ ($z = 1 - x - y$) [73, 74]. Для них традиционный метод вычисления коэффициента диффузии водорода становится практически непригодным в силу большого числа неизвестных параметров, поэтому данный подход является единственно применимым способом, позволяющим провести анализ концентрационных зависимостей коэффициента диффузии водорода.

В этом случае удобно перейти к двухиндексной системе обозначений по следующему правилу: $\chi \rightarrow ab$ ($0 \leq a \leq h, 0 \leq b \leq h - a$). Учитывая, что

$$\varepsilon_{ab} = \frac{1}{h} [a\varepsilon_A + b\varepsilon_B + (h - a - b)\varepsilon_C], \quad (4.17)$$

выражение (4.8) можно записать в виде конфигурационной суммы:

$$D_{ch}(C) = D_C \left\{ \left[\sum_{a=0}^h \sum_{b=0}^{h-a} \left(\frac{D_A}{D_C} \right)^{a/h} \left(\frac{D_B}{D_C} \right)^{b/h} m_{ab} v_{ab} \times \right. \right. \\ \left. \times \sum_{a'=0}^h \sum_{b'=0}^{h-a'} P_{ab, a'b'} q_{a'b'} (q_{ab} + v_{a'b'}) \right] \times \\ \left. \times \left[\sum_{a=0}^h \sum_{b=0}^{h-a} m_{ab} v_{ab} q_{ab} \right]^{-1} \right\}, \quad (4.18)$$

где

$$v_{ab} = \frac{1}{1 + \exp(-\beta\mu') (D_A/D_C)^{a/h} (D_B/D_C)^{b/h}}. \quad (4.19)$$

Концентрационные зависимости $D(C; x, y, z)$ будут входить через величины

$$m_{ab} = \frac{h!}{a!b!c!} x^a y^b z^c, \quad (4.20)$$

и условные вероятности $P_{ab, a'b'}$ [73]:

$$P_{ab, ac'b'}^{bcc} = \frac{1}{4} [x(a\delta_{a',a-1}\delta_{b'b} + b\delta_{a',a+1}\delta_{b',b-1} + c\delta_{a',a+1}\delta_{b'b}) + \\ + y(a\delta_{a',a-1}\delta_{b'b} + b\delta_{a',a}\delta_{b'b} + c\delta_{a',a}\delta_{b',b+1}) + \\ + z(a\delta_{a',a-1}\delta_{b'b} + b\delta_{a',a}\delta_{b',b-1} + c\delta_{a',a}\delta_{b'b})], \\ P_{ab, a'b'}^{fcc} = \frac{4}{5} \frac{1}{a!b!c!} [aa'(a-1)(a'-1)x^{a'-2}y^{b'}z^{c'} + \\ + bb'(b-1)(b'-1)x^a y^{b'-2}z^{c'} + \\ + cc'(c-1)(c'-1)x^a y^{b'}z^{c'-2} + \\ + 2aba'b'x^{a'-1}y^{b'-1}z^{c'} + 2cc'bb'x^a y^{b'-1}z^{c'-1} + \\ + 2cc'aa'x^{a'-1}y^{b'}z^{c'-1}]. \quad (4.21)$$

Выражения (4.18)–(4.21) полностью определяют коэффициент диффузии водорода и его концентрационные зависимости в тройных неупорядоченных сплавах с ОЦК и ГЦК решеткой. Задача в этом случае оказывается принципиально не сложнее, чем для двойных систем.

Учет ближнего порядка в сплаве. Изложенный подход в рамках теории регулярных твердых растворов [82] позволяет учесть ближний порядок в сплавах. Так, для бинарных сплавов учет ближнего порядка сводится к

переопределению вероятностных величин $m_a, P_{aa'}$, при этом общее выражение (4.12) остается без изменения. Процедура вычисления этих величин изложена в [74]. Они в конечном счете выражаются через корреляционные множители G_{LM} :

$$G_{AA} = 1 - 2(1-x)^2\lambda, \quad G_{BB} = 1 - 2x^2\lambda, \\ G_{AB} = 1 + 2x(1-x)\lambda, \\ \lambda = \frac{W}{kT}, \quad W = \left[\frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB} \right], \quad (4.22)$$

где W — энергия смешения в сплаве; V_{LM} — энергии парного взаимодействия ближайших атомов сорта L и M. В этом приближении доля междоузлий, имеющих в своей окрестности a атомов сорта А и $b = h - a$ атомов сорта В, равна

$$m_a = \frac{(h-2)!}{a!b!} \mu_a x^a y^b, \quad \mu_a = \mu_a^{(1)} + \mu_a^{(2)}, \\ \mu_a^{(1)} = a(a-1)G_{AA}^{a-2}G_{AB}^b + abG_{AA}^{a-1}G_{AB}^{b-1}, \\ \mu_a^{(2)} = b(b-1)G_{BB}^{b-2}G_{AB}^a + abG_{BB}^{b-1}G_{AB}^{a-1}. \quad (4.23)$$

Для нахождения условной вероятности $P_{aa'}$ был проведен статистический расчет отдельно для окта- и тетрапор. В результате для тетрапор в ОЦК решетке сплава было получено выражение

$$P_{aa'}^{bcc} = \frac{\mu_a^{(1)}(x\delta_{a,a'} + y\delta_{a,a'+1}) + \mu_a^{(2)}(y\delta_{a,a'} + x\delta_{a,a'-1})}{\mu_a}. \quad (4.24)$$

Аналогичное выражение для октапор в ГЦК решетке имеет более сложный вид:

$$P_{aa'}^{fcc} = \frac{3x^{a'-2}y^{b'-2}}{2a!b!c!\mu_a} \left\{ a(a-1)a'(a'-1)(1-x)^2 G_{AA}^{(a+a'-5)} \times \right. \\ \times G_{AB}^{(b+b'-2)} [bG_{AA} + (a-2)G_{AB}] \times \\ \times [b'G_{AA} + (a'-2)G_{AB}] + aba'b'x(1-x) \times \\ \times [G_{AA}^{(a+a'-4)} G_{AB}^{(b+b'-3)} ((b-1)G_{AA} + (a-1)G_{AB}) \times \\ \times ((b'-1)G_{AA} + (a'-1)G_{AB}) + G_{BB}^{(b+b'-4)} G_{AB}^{(a+a'-3)} \times \\ \times ((a-1)G_{BB} + (b-1)G_{AB}) \times \\ \times ((a'-1)G_{BB} + (b'-1)G_{AB})] + \\ \left. + b(b-1)b'(b'-1)x^2 G_{BB}^{(b+b'-5)} G_{AB}^{(a+a'-2)} \times \right. \\ \left. \times (aG_{BB} + (b-2)G_{AB})(a'G_{BB} + (b'-2)G_{AB}) \right\}. \quad (4.25)$$

Легко убедиться, что при отсутствии корреляции формулы (4.23)–(4.25) переходят в (4.15), (4.16).

Сравнение с экспериментом. Обычно при анализе диффузионной подвижности атомов водорода в сплаве используют выражение типа (4.8), как это было сделано, например, в работе [61], в которой изучалась температурная зависимость коэффициента диффузии в ОЦК сплавах $Nb_{1-y}V_y$. При таком подходе необходимо знать

большое число параметров задачи, некоторые из которых получают из дополнительных экспериментов, выполненных для данной серии сплавов, а для других используют, как правило, линейную интерполяцию диффузионных данных, полученных для чистых металлов. Так, значения энергий ε_a и доли конфигураций m_a получаются из анализа изотерм $P-C$ при использовании приближения ближайших соседей по взаимодействию водорода с атомами сплава [83]. Энергию взаимодействия атомов водорода друг с другом и величину предэкспоненциального фактора определяют, считая их линейно зависящими от концентрации компонентов сплава. Существуют специальные методики определения распределения энергий активации в магнитных сплавах типа Fe-Pd [84].

Нами было показано, что фактически в тех же приближениях, которые были использованы в [61], коэффициент диффузии в двойных сплавах удается выразить через коэффициенты диффузии чистых компонентов и связанную с ними некоторую конфигурационную сумму. Такой расчет был выполнен для концентрированных сплавов палладия с платиной [72], коэффициенты диффузии для которых экспериментально определены в [85].

На рисунке 8 приведены расчетная и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода от содержания платины в сплавах Pd-Pt при низкой его концентрации ($\beta\mu'(C) \ll 1$). Отсюда следует, что выражение (4.13) довольно хорошо описывает экспериментальные данные.

Зависимость коэффициента диффузии от содержания родия в палладии, представленная на рис. 9, описывается теорией значительно хуже. Это, по-видимому, связано с тем, что в выражении (4.13) не учтено взаимодействие атомов водорода друг с другом и его изменение с ростом концентрации родия. Так, если в формуле (4.7) учесть взаимодействие атомов водорода между собой как некоторый подгоночный параметр, то согласие теории и данных эксперимента, как видно из рис. 9, становится хорошим.

Были рассчитаны также зависимости коэффициента диффузии водорода от состава для ОЦК сплавов Nb-Ta

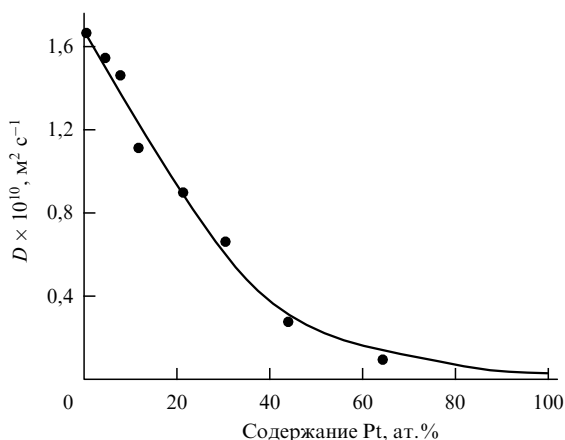


Рис. 8. Расчетная и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода от содержания платины в сплавах Pd-Pt при $T = 357$ К. Сплошная линия — расчет при $\mu = 0$, точки — данные эксперимента [85].

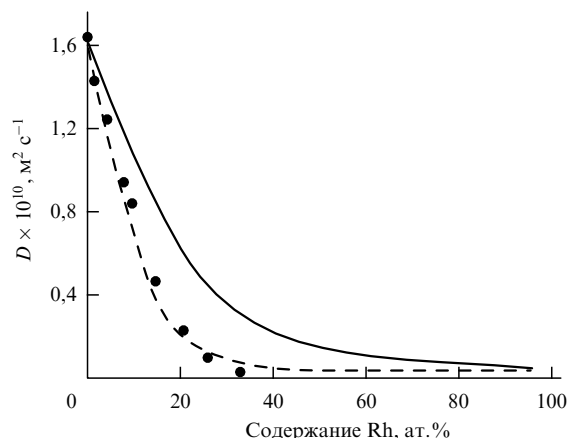


Рис. 9. Расчетные и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода от содержания родия в сплаве Pd-Rh при $T = 357$ К. Сплошная линия — расчет при $\mu = 0$; штриховая — расчет при учете взаимодействия атомов водорода друг с другом в виде $\beta f = 0,3 + 12(1 - y)$; точки — данные эксперимента [85].

(рис. 10) и Nb-V (рис. 11). Экспериментальные значения взяты из работ [86, 87]. В то время как для сплавов Nb-Ta получено довольно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений $D(C)$, для сплавов Nb-V эксперимент дает более низкие значения коэффициента диффузии в широкой области концентраций ванадия. Это может быть связано с зависимостью предэкспоненциального фактора для данных сплавов от их химического состава, что не принималось во внимание.

Следует заметить, что в рамках подхода [75] не учитывается возможное изменение электронной структуры базового металла при легировании. Между тем, в работе [36] на примере широкого класса двойных сплавов палладия (Pd-Ag, Pd-Au, Pd-In, Pd-Cd, Pd-Y, Pd-Ti и т.д.) убедительно показано, что существует корреляция между величиной коэффициента диффузии водорода и концентрацией валентных электронов легирующего элемента. Этот эффект ярко проявляется именно для сплавов на основе палладия из-за малой ширины d зоны [11, т. 2, гл. 3].

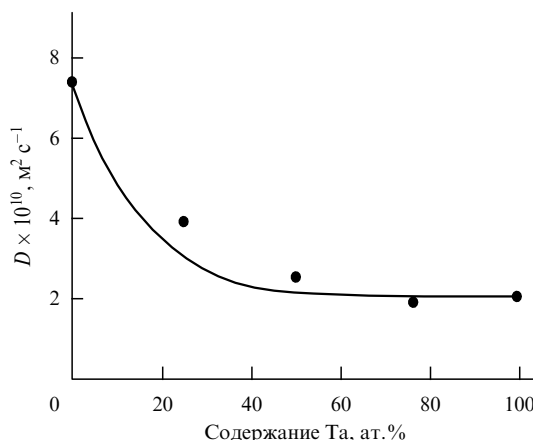


Рис. 10. Расчетная и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода от содержания тантала в сплавах Nb-Ta при $T = 296$ К. Сплошная линия — расчет, точки — данные эксперимента [87].

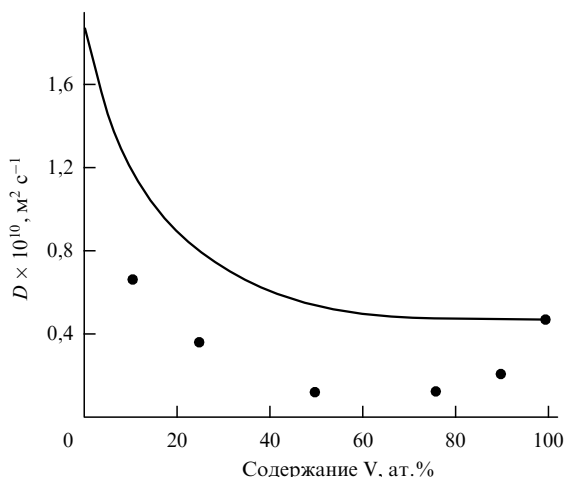


Рис. 11. Расчетная и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода от содержания ванадия в сплавах Nb–V при $T = 296$ К. Сплошная линия — расчет при $\mu = 0$, точки — данные эксперимента [87].

Были рассчитаны зависимости коэффициента диффузии водорода от состава тройных неупорядоченных сплавов $V_xTa_yNb_{1-x-y}$ с ОЦК решеткой и $Pd_xAg_yPt_{1-x-y}$ с ГЦК решеткой [74].

Результаты расчетов приведены на рис. 12, 13. Видно, что коэффициент диффузии в тройных сплавах нелинейно меняется при изменении их состава. Как показали соответствующие расчеты, учет ближнего порядка в принятом приближении довольно слабо влияет на коэффициент диффузии как двойного, так и тройного сплава. Диффузионные данные для чистых компонентов были взяты из [88].

Аморфные сплавы. Кристаллически разупорядоченные системы, к числу которых относятся аморфные сплавы, характеризуются таким понятием как свободный объем. Это означает, что средний атомный объем в аморфном материале может быть несколько больше, чем в кристалле [89]. Свободный объем в аморфных образцах распределен в виде статических локальных искажений кристаллической решетки. Это позволяет

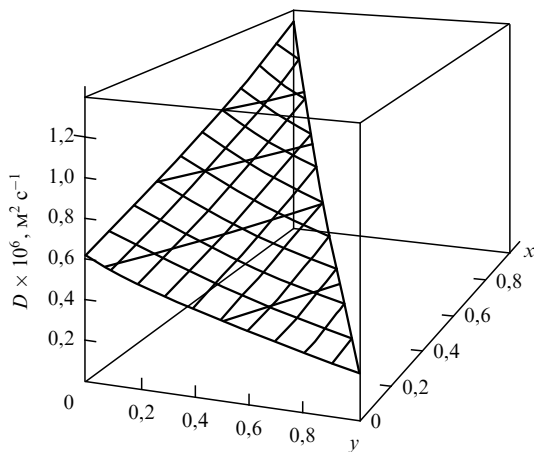


Рис. 12. Коэффициент диффузии водорода в сплавах с объемноцентрированной кубической решеткой $V_xTa_yNb_{1-x-y}$ при $T = 600$ К.

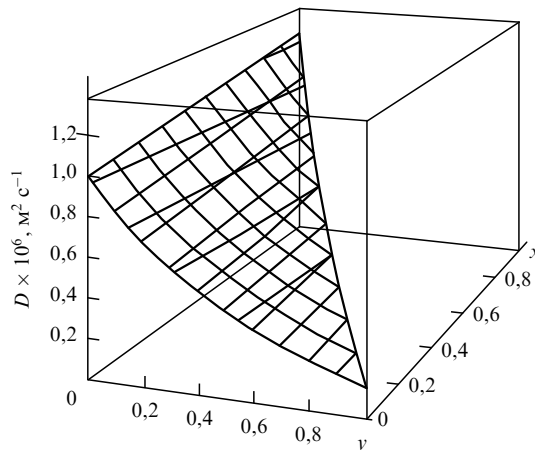


Рис. 13. Коэффициент диффузии водорода в сплавах с гранцентрированной кубической решеткой $Pd_xAu_yPt_{1-x-y}$ при $T = 800$ К.

охарактеризовать квазимеждоузлия двумя параметрами: первый определяет сортовое (химическое) окружение атома водорода атомами матрицы, второй показывает степень искажения поры по сравнению с междоузлем правильного кристалла. В работах [76, 77] в качестве второго параметра квазимеждоузлий была взята микроскопическая дилатация α — относительное изменение объема поры по сравнению с междоузлем кристалла. Аналогичная идея использовалась ранее в [65] для расчета распределения энергий активации диффузии примеси внедрения в аморфных металлах.

В выражениях (4.5)–(4.8) была сделана замена $\chi \rightarrow (i, \alpha)$. Суммирование по всем возможным типам пор i в них теперь следует понимать как суммирование по химическим конфигурациям пор, к которому добавляется интегрирование по дилатациям α .

В пренебрежении корреляцией между дилатацией поры и типом ее окружения

$$f(\chi, \chi') = f_{ij}(\alpha, \alpha') = W(\alpha, \alpha') m_i P_{ij},$$

$$f(\chi) = f_i(\alpha) = W(\alpha) m_i, \tag{4.26}$$

где $W(\alpha, \alpha')$ — парная функция распределения пор; $W(\alpha)$ — одинарная функция распределения пор; m_i, P_{ij} — аналоги m_a и $P_{aa'}$. Введенные величины обладают следующими свойствами:

$$W(\alpha, \alpha') = W(\alpha', \alpha), \quad m_i P_{ij} = m_j P_{ji},$$

$$\int W(\alpha, \alpha') d\alpha' = W(\alpha), \quad \sum_i m_i P_{ij} = m_j, \tag{4.27}$$

$$\iint W(\alpha, \alpha') d\alpha d\alpha' = 1, \quad \sum_{i,j} m_i P_{ij} = 1.$$

Значения m_i, P_{ij} для двойных сплавов определяются выражениями (4.15), (4.16).

Предполагалось, что функция $W(\alpha)$ имеет вид распределения Гаусса:

$$W(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2p}\right), \tag{4.28}$$

где положено $\langle \alpha \rangle = 0$, так как эта величина в аморфных системах порядка нескольких процентов [89].

Парная функция распределения пор $W(\alpha, \alpha')$ несет дополнительно информацию о корреляции соседних

пор. При ее отсутствии $W(\alpha, \alpha') = W(\alpha)W(\alpha')$. При учете корреляции пор

$$W(\alpha, \alpha') \cong W(\alpha)W(\alpha')(1 - 2Q\alpha\alpha'), \quad (4.29)$$

где Q — фактор корреляции. Если $Q < 0$, поры, имеющие дилатации одинаковых знаков, будут "притягиваться" друг к другу, формируя структуру путей диффузии. Значение $Q > 0$ соответствует "перемешиванию" пор с дилатациями разных знаков. При этом аморфный материал будет однородным на мезоскопическом масштабе. Предполагая, что распределение (4.28) достаточно узкое, можно от выражения (4.29) перейти к обобщенному распределению Гаусса:

$$W(\alpha, \alpha') = \frac{\sqrt{P^2 - Q^2}}{\pi} \exp \left\{ -P[(\alpha)^2 + (\alpha')^2] - 2Q\alpha\alpha' \right\}, \quad (4.30)$$

причем $p = P/2(P^2 - Q^2)$.

В работах [75, 76] была установлена связь одинарной функции распределения для аморфного сплава с решеткой на основе ГЦК с параметрами функции радиального распределения атомов $g(r)$, определяемой из рентгеновских и нейтронных экспериментов [90]:

$$\begin{aligned} W(x) &= \frac{d}{Z_1 Z_2} \int_{u^*(x)}^{u^{**}(x)} du_1 g(r_1 + u_1) g(r_2 + \alpha d - 2\sqrt{2}u_1), \\ u^* &= \max \left(-r_1, \frac{d(1 + \alpha) - r^{**}}{\sqrt{2}} \right), \\ u^{**} &= \min \left(r^* - r_1, \frac{d(1 + \alpha) - r^*}{2\sqrt{2}} \right), \\ \int_0^{r^*} dr g(r) &= Z_1, \quad \int_{r^*}^{r^{**}} dr g(r) = Z_2, \end{aligned} \quad (4.31)$$

где $Z_1 = 12$, $Z_2 = 6$ — первое и второе координационные числа; d — постоянная решетки; r_1 и r_2 — радиусы первой и второй координационной сферы, соответственно. При аппроксимации $g(r)$ гауссианом для одинарной функции распределения получается выражение (4.28) с параметром

$$p = \frac{8\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{d^2}, \quad (4.32)$$

где σ_1 и σ_2 — полуширины первого и второго пиков радиальной функции распределения.

Отметим, что более общее рассмотрение [77], базирующееся на решеточных представлениях [91], показывает, что величины P и Q связаны с характеристиками не только радиального, но и углового распределения атомов аморфной матрицы.

Для вычисления коэффициента диффузии было принято (см. рис. 5)

$$V_{ij}(\alpha, \alpha') = -\varepsilon_i(\alpha) + E(\alpha, \alpha'), \quad (4.33)$$

где в пренебрежении изменением объема поры при помещении в нее атома водорода и $\alpha \ll 1$

$$\varepsilon_i(\alpha) = \varepsilon_{i0} + \delta_i \alpha^2. \quad (4.34)$$

В перевальной точке энергии атом водорода расталкивает ближайшие к нему атомы металла, поэтому сжатие приводит к возрастанию энергии, а растяжение — к ее

уменьшению. Величины α и α' должны входить в выражение для $E(\alpha, \alpha')$ симметричным образом, так как исходная пара междоузлий симметрична относительно седловой точки. Отсюда следует

$$E(\alpha, \alpha') = E_0 - \omega(\alpha + \alpha'), \quad (4.35)$$

где δ_i , $\omega > 0$ — параметры теории; а величины ε_{i0} , E_0 относятся к неискаженному (кристаллическому) состоянию сплава.

В результате коэффициент диффузии (4.8) представляется как

$$\begin{aligned} D_{\text{ch}} &= \frac{2Al}{\bar{v}zM} \times \\ &\times \left\{ \left[\sum_{i,j} m_i P_{ij} \langle \langle S_{ij}(\alpha, \alpha') \exp[\beta(\omega(\alpha + \alpha') + \delta_i \alpha^2)] \rangle \rangle \right] \times \right. \\ &\times \exp[\beta(\varepsilon_{i0} - E_0)] \left. \left[\sum_i m_i \langle v_i(\alpha) q_i(\alpha) \rangle \right]^{-1} \right\}, \quad (4.36) \end{aligned}$$

$$S_{ij}(\alpha, \alpha') = v_i(\alpha) q_j(\alpha') [q_i(\alpha) + v_j(\alpha')],$$

где двойные скобки $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ означают усреднение с парной функцией распределения пор $W(\alpha, \alpha')$, а одинарные $\langle \dots \rangle$ — с одинарной функцией $W(\alpha)$. Формула для заселенностей пор (4.7) модифицируется к виду

$$v_i(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp\{\beta(\varepsilon_{i0} + \delta_i \alpha^2 - \mu)\}}, \quad (4.37)$$

а уравнение (4.6), связывающее химический потенциал и концентрацию атомов водорода, имеет следующую форму:

$$C = \sum_i m_i \langle v_i(\alpha) \rangle. \quad (4.38)$$

Использование распределений Гаусса (4.28), (4.30) для функций $W(\alpha)$ и $W(\alpha, \alpha')$ позволяет получить аналитическое выражение для коэффициента диффузии водорода в сплавах [77]. При малых концентрациях C с точностью до C^2 оно имеет простой вид (эффекты корреляции пор сказываются особенно заметно, начиная с квадратичных по концентрации членов):

$$\begin{aligned} D_{\text{ch}} &= \frac{2Al}{\bar{v}zM} \frac{\exp[-\beta E_0 + (1/2)\Omega(1 - \vartheta)]}{H_1} \times \\ &\times \left\{ 1 + 2 \frac{C}{H_1} \left(\frac{H_2}{H_1} - \Phi_1 \right) + \right. \\ &\left. + \frac{C^2}{H_1^2} \left[\frac{5H_2}{H_1} \left(\frac{H_2}{H_1} - \Phi_1 \right) + 2\Phi_2 - \frac{3H_3}{H_1} + \kappa \right] \right\}, \quad (4.39) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} H_x &= \sum_i \frac{m_i}{(y_i)^x \sqrt{1 + x\Delta_i}}, \\ \Phi_x &= \sum_j \frac{m_j}{(y_j)^x \sqrt{1 + x\Delta_j}} \exp\left(-\frac{1}{4}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{x\Delta_j}{1 + x\Delta_j}\right), \\ \kappa &= \sum_{i,j} \frac{m_i P_{ij}}{y_i y_j \sqrt{(1 + \Delta_i)(1 + \Delta_j) - \vartheta^2 \Delta_i \Delta_j}} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{4}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{\Delta_i + \Delta_j + 2(1 + \vartheta)\Delta_i \Delta_j}{(1 + \Delta_i)(1 + \Delta_j) - \vartheta^2 \Delta_i \Delta_j}\right], \end{aligned}$$

$\Omega = 2\beta^2 \omega^2 p$, $\Delta_i = 2\beta \delta_i p$, $y_i = \exp(\beta \varepsilon_{i0})$ и $\vartheta = Q/P$ — степень корреляции пор.

Проанализируем температурную зависимость коэффициента D_{ch} . При условии, что разброс энергий атомов водорода в различных междоузлиях мал $\beta \max|\varepsilon_{i,0} - \bar{\varepsilon}| < 1$, где $\bar{\varepsilon}$ — средняя энергия атома водорода в поре, температурная зависимость D_{ch} определяется в основном нулевым по концентрации членом в (4.39). Можно ввести эффективную энергию активации химической диффузии водорода в аморфном сплаве, которая равна

$$Q_{eff} = -\frac{d \ln D_{ch}}{d\beta} \approx Q - 2\beta\omega^2 p(1 - \vartheta), \quad (4.40)$$

где $Q = E_0 - \bar{\varepsilon} - 2\omega\langle\alpha\rangle$. Отметим, что и из выражения (3.4), полученного методом случайных блужданий, следует, что эффективная энергия активации диффузии в аморфных материалах, в отличие от кристаллических, должна линейно меняться с обратной температурой. Скорость этого изменения определяется параметром ω , характеризующим беспорядок энергий седловых точек. Q_{eff} зависит также от степени корреляции пор: стремление пор с дилатациями одного знака группироваться ($\vartheta < 0$) усиливает зависимость эффективной энергии активации от температуры, перемешивание пор с дилатациями разных знаков ($\vartheta > 0$) ослабляет ее.

На рисунке 14 приведен график эффективной энергии активации диффузии водорода в металлическом стекле $(TiCu)H_{1,3-1,35}$, взятый из обзора [19]. Последние три точки хорошо укладываются на прямую $Q_{eff} \approx (28 - 3100/T(K))$ кДж моль⁻¹ (выпадение первой точки из прямой следует отнести, по-видимому, к эффекту структурной релаксации). Сравнение ее характеристик с выражением (4.40) дает $Q \approx 0,3$ эВ и $\omega\sqrt{p} \approx 0,04$ эВ (при $\vartheta = 0$).

Энергия активации диффузии водорода в кристаллическом сплаве $(CuTi)H_{0,94}$ равна $\approx 0,8$ эВ [92]. Отсюда следует вывод, что это рассмотрение при разумных значениях параметров способно объяснить температурное поведение коэффициента диффузии водорода в аморфных сплавах.

Необходимо отметить, что в случае большого "конфигурационного" разброса энергий атомов водо-

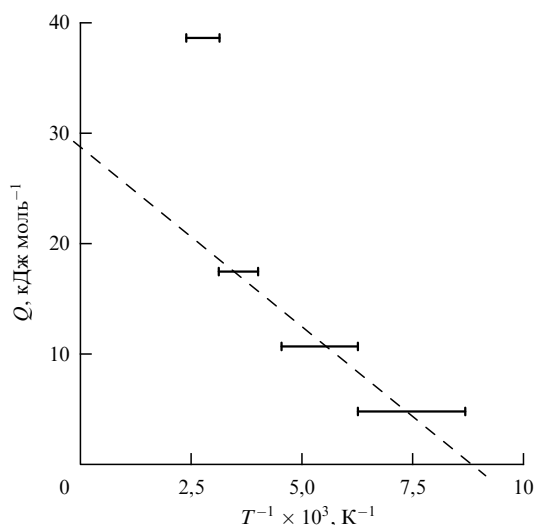


Рис. 14. Зависимость энергии активации диффузии водорода в аморфном сплаве $(TiCu)H_{1,3-1,35}$ от температуры [19].

рода в положениях равновесия, когда выражение (4.40) несправедливо (о существовании подобных ситуаций свидетельствуют данные [32, гл. 3]), зависимость коэффициента диффузии от температуры оказывается более сложной. В этом случае она будет определяться членами, зависящими от концентрации атомов водорода.

Концентрационную зависимость D_{ch} (4.39) наиболее просто проанализировать в случае металла. Тогда

$$D_{ch} = D(1 + LC + SC^2), \quad (4.41)$$

где

$$D = \frac{2Al}{\bar{\varepsilon}zM} \exp \left\{ -\beta(E_0 - \varepsilon_0) + \frac{1}{2}\Omega(1 - \vartheta) \right\} \sqrt{1 + \Delta}, \quad (4.42)$$

а коэффициенты разложения имеют вид:

$$\begin{aligned} L &= 2 \left\{ \frac{1 + \Delta}{\sqrt{1 + 2\Delta}} - \exp \left[-\frac{1}{4}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{\Delta}{1 + \Delta} \right] \right\}, \\ S &= \frac{6(1 + \Delta)}{\sqrt{1 + 2\Delta}} \left\{ \frac{1 + \Delta}{\sqrt{1 + 2\Delta}} - \exp \left[-\frac{1}{4}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{\Delta}{1 + \Delta} \right] \right\} + \\ &+ \frac{2(1 + \Delta)}{\sqrt{1 + 2\Delta}} \exp \left[-\frac{1}{2}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{\Delta}{1 + 2\Delta} \right] - 3 \frac{(1 + \Delta)^{3/2}}{\sqrt{1 + 3\Delta}} + \\ &+ \frac{1 + \Delta}{\sqrt{(1 + \Delta)^2 - \vartheta^2 \Delta^2}} \exp \left[-\frac{1}{2}\Omega(1 - \vartheta)^2 \frac{\Delta}{1 + \Delta(1 - \vartheta)} \right]. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Из (4.41) видно, что переход к аморфному состоянию приводит к увеличению коэффициента диффузии и появлению в нем дополнительной зависимости от концентрации. Для металлов это означает появление положительных первой и второй производных коэффициента диффузии по концентрации в окрестности $C = 0$. В случае аморфных сплавов поведение будет то же самое: коэффициент диффузии возрастает с увеличением концентрации примеси ($dD_{ch}/dC > 0$, $d^2D_{ch}/dC^2 > 0$). Дополнительный анализ коэффициентов L и S в (4.41) показывает, что эффект "притяжения" пор с дилатациями одного знака приводит к существенному увеличению коэффициента диффузии с ростом концентрации водорода; хаотическое распределение пор с дилатациями разных знаков уменьшает диффузионную проницаемость аморфного материала и ослабляет ее зависимость от концентрации водорода.

Сравнение с теорией Киркхейма. Проведем сравнение изложенного в этом разделе подхода с теорией Киркхейма [27], приводящей к выражению (3.13) для коэффициента диффузии. С этой целью перепишем выражение (4.36) через усредненные характеристики:

$$\begin{aligned} D_{ch} &= D_{hyp} \beta \exp [\beta(\mu - \bar{\varepsilon})] \times \\ &\times \sum_{i,j} m_i P_{ij} \langle \langle [1 - v_i(\alpha)][1 - v_j(\alpha')] \rangle \rangle \times \\ &\times \exp [\beta\omega(\alpha + \alpha' - 2\langle\alpha\rangle)] \frac{\partial \mu}{\partial C}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

где

$$D_{hyp} = \frac{2Al}{\bar{\varepsilon}zM} \exp(-\beta Q)$$

имеет тот же смысл, что и в выражении (3.13); а v_i , μ определяются из уравнений (4.37), (4.38). В рамках

теории Киркхейма (неизменность энергии седловой точки $\omega = 0$, пренебрежение корреляцией сортов атомов $P_{ij} = m_j$ и дилатаций пор: $W(\alpha, \alpha') = W(\alpha)W(\alpha')$) выражение (4.44) примет вид:

$$D_{ch} = D_{hyp} \beta \exp \{ \beta(\mu - \bar{\varepsilon}) \} (1 - C)^2 \frac{\partial \mu}{\partial C}. \quad (4.45)$$

Формула (4.45) без множителя $(1 - C)^2$ получена в работе [27] для аморфных металлов в случае малых концентраций водорода. В предположении, что решеточный газ атомов водорода вырожден, она переходит в (3.13) при условии $C \ll 1$. Аналогичным способом в рамках обсуждаемого здесь подхода можно получить при $C \ll 1$ ($\mu < \varepsilon_0$) простое выражение

$$\begin{aligned} D_{ch} &= D_{hyp} \exp(-\beta\delta p) \sqrt{1 + 2\beta\delta p} (1 - C)^2 = \\ &= \frac{2Al}{\bar{z}z_{cmax}} \exp[-\beta(E_0 - \varepsilon_0)] \sqrt{1 + 2\beta\delta p} (1 - C)^2. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Различие формул (3.13) и (4.46) объясняется тем, что Киркхейм в своей работе использовал распределение Гаусса по энергиям (3.3) с дисперсией σ , определяемой выражением (3.14), а если применить распределение Гаусса для дилатаций (4.28) при учете (4.34), это приведет к следующему виду эффективного распределения потенциальных энергий атомов водорода в квазимеждоузлиях:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2p\delta\pi(\varepsilon - \varepsilon_0)}} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2p\delta} \right\}, \quad \varepsilon \in (\varepsilon_0; +\infty), \quad (4.47)$$

где дисперсия $\langle (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2 \rangle^{1/2}$ равна $\sqrt{2p\delta}$, а p для сплавов с решеткой на основе ГЦК дается выражением (4.32).

Таким образом, обсуждаемая в этом разделе модель в состоянии объяснить температурную и концентрационную зависимости коэффициента диффузии водорода в аморфных металлах и сплавах. Как следует из эксперимента, параметры теории имеют вполне разумные значения.

5. Заключение

В настоящем обзоре проведено обсуждение экспериментальных данных и методов, а также теоретических подходов к проблеме диффузии водорода в атомно и кристаллически неупорядоченных металлах и сплавах. По нашему мнению, удобным для анализа концентрационных зависимостей коэффициента диффузии является исследование химической диффузии. Конечно, для получения полной картины диффузии атомов внедрения в неупорядоченных материалах необходимо комбинировать различные (равновесные и неравновесные) методики изучения переноса водорода в этих системах. Следует отметить отличительную особенность методов исследования диффузии водорода, а именно: невозможность определения профиля концентрации его атомов в данный момент времени. Ключевыми проблемами при изучении диффузии водорода являются:

а) вопрос о форме потенциального рельефа, по которому перемещаются атомы водорода, и ее связи с характеристиками материала, получаемыми из других (не диффузионных) экспериментов;

б) вопрос о связи микроскопических параметров движения атомов примеси (частот переходов и т.п.) с наблюдаемыми диффузионными данными;

в) сравнение данных экспериментов по диффузии водорода, поставленных с использованием различных методик ее изучения.

Главной особенностью диффузии водорода в неупорядоченных материалах, отличающей их от чистых металлов и упорядоченных сплавов, является большое разнообразие энергий позиций, которые могут занимать атомы водорода в этих системах. Для сплавов с атомным беспорядком — это междоузлия с различным сортовым окружением атома водорода атомами металлов, для систем с кристаллическим беспорядком — это квазимеждоузлия с различным сортовым окружением атома водорода и флуктуирующими от узла к узлу межатомными расстояниями. В силу сложности квантовомеханической задачи о нахождении эффективного потенциала взаимодействия металл-водород общим для большинства работ по диффузии в сплавах с атомным беспорядком является разработка модельных предположений о виде этого потенциала, на основании которых вычисляются энергии атомов водорода в междоузлиях и перевальных точках. Так, в работе [64] применялся потенциал Морзе, в работе [61] использовался полуэмпирический подход (часть параметров потенциального рельефа прямо определялась из сторонних экспериментов, часть экстраполировалась из-за отсутствия экспериментальных данных), другой полуэмпирический метод применялся и авторами [62]. Для материалов с кристаллическим беспорядком положение еще больше усложняется из-за появления дополнительного распределения энергий атомов водорода, которое связано с имеющимися в них флуктуациями межатомных расстояний. Такое распределение впервые было учтено для случая аморфных металлов в работе Киркхейма [27], при этом приводилась аргументация, что его полуширина связана с полушириной первого пика радиальной функции распределения металла. В настоящее время принято считать, что каждый "сортовой" пик в распределении энергий атомов примеси в аморфном сплаве размыт в колоколообразную кривую, возникшую вследствие нарушения дальнего порядка. Вопрос о том, перекрываются ли такие размытые пики, следует решать отдельно для каждого конкретного неупорядоченного материала [32]. Анализ Ричардса [65] показал, что параметры распределения энергий посадки атомов водорода в аморфном металле в общем случае могут быть достаточно просто связаны с характеристиками его радиальной функции распределения; в то же время для нахождения величины разброса энергий в перевальной точке требуется прибегать к дополнительным предположениям о виде потенциала взаимодействия металл-водород в такой системе.

В обзоре отмечено, что целью большинства теоретических работ по диффузии атомов в неупорядоченных материалах является получение на основе микроскопических представлений о структуре среды соотношений, подобных соотношению Эйнштейна или эмпирическому первому закону Фика. Их параметры отождествляются с экспериментально измеряемыми коэффициентами диффузии меченых атомов и химической диффузии. Это наиболее надежный и прямой метод сравнения теории с экспериментом. Однако при исследовании систем со сложной структурой, таких как нанокристаллические

материалы, его реализация встречает большие технические трудности. Существующие феноменологические подходы [69] позволяют достаточно просто учесть наличие в неупорядоченном материале развитой микроструктуры и определить ее влияние на транспортные свойства среды. Приоритетной задачей теории является, по нашему мнению, синтез феноменологии с надежным микроскопическим подходом. Одним из первых шагов в этом направлении стала работа [53], где предложена модель для вычисления коэффициента эйнштейновской диффузии в двухкомпонентном материале, состоящем из неупорядоченной матрицы и кристаллитных внедрений правильной формы. По мнению авторов, выдвинутая в [53] модель применима для определения коэффициента диффузии в произвольной статистически изотропной двухкомпонентной системе. В то же время для подтверждения адекватности своих построений, авторы [53] вынуждены прибегать к компьютерному моделированию, т.е. их подход все еще предполагает использование не обоснованной микроскопически феноменологии.

Одной из нерешенных проблем является также задача о связи данных, получаемых различными экспериментальными методиками, и, в частности, вопрос о соотношении эйнштейновского коэффициента диффузии и коэффициента химической диффузии атомов водорода в металлах и сплавах с кристаллическим беспорядком. Эта задача весьма актуальна, так как существующие в настоящее время модели беспорядка, призванные объяснить данные экспериментов ЯМР и квазиупругого рассеяния нейтронов в некоторых аморфных сплавах (α -Zr₃RhH_{3,5}, Pd_{1-y}Si_yH_x) и данные электрохимических исследований, зачастую противоречат друг другу [32, гл. 3].

В обзоре представлен предложенный нами в работах [72–74] подход к вычислению коэффициента химической диффузии водорода в двойных и тройных сплавах с атомным беспорядком. Он основан на суммировании по сортовым конфигурациям пор для определения потока атомов примеси и гипотезе о локальном равновесии, что, фактически, представляет собой развитие теории Смирнова [17]. С формальной стороны он может рассматриваться как обобщение работы [61]. Показано, что в приближении парного взаимодействия водород–металл и в отсутствие взаимодействия атомов водорода друг с другом, для нахождения коэффициента диффузии в сплаве достаточно знать лишь коэффициенты диффузии водорода в чистых металлах и степень химического беспорядка в сплаве. Подход позволяет описать зависимости коэффициента химической диффузии водорода от состава сплава, концентрации водорода и температуры.

Приведено сравнение вычисленных и экспериментально полученных зависимостей коэффициента диффузии от состава бинарных ГЦК сплавов Pd–Pt и Pd–Rh, и ОЦК сплавов Nb–V и Nb–Ta. К сожалению, нам неизвестны сколько-нибудь систематические исследования коэффициента диффузии в тройных сплавах, в связи с чем было бы желательно проведение диффузионных экспериментов в квазибинарных сплавах на основе палладия.

Изложенный в обзоре подход позволяет обобщить теорию для вычисления коэффициента диффузии водорода в аморфных материалах, специфика которых учитывается путем введения локальной дилатации, отражающей эффект статических флуктуаций объема квази-

междоузлий [76, 77]. В рамках такого обобщения энергии атомов водорода в квазимеждоузлиях и перевальных точках однозначно связаны с сортовым окружением атомами металлов сплава и дилатациями пор, по которым при диффузионном акте перемещаются атомы водорода. В результате диффузионная проницаемость зависит от коэффициентов диффузии в чистых металлах и парной функции распределения объемов ближайших квазимеждоузлий. Эта функция может быть аппроксимирована обобщенным распределением Гаусса или связана с многочастичной корреляционной функцией статических смещений атомов аморфной матрицы. Использование обобщенного распределения Гаусса позволило получить явные выражения для коэффициента диффузии водорода в аморфных металлах и сплавах с точностью до квадратичных по его концентрации членов, и проанализировать влияние корреляции соседних пор на транспортные свойства аморфных материалов. Полученные нами выражения удовлетворительно объясняют концентрационную и температурную зависимости коэффициента диффузии. Показано, что при отсутствии пространственной корреляции объемов квазимеждоузлий и в пренебрежении изменением энергии перевальной точки в аморфных металлах найденное нами выражение для коэффициента диффузии переходит в соответствующее выражение, полученное ранее Киркхеймом [27].

В перспективе предполагается обобщить данный подход с тем, чтобы описать перенос водорода в неупорядоченных системах с развитой микроструктурой, например, частично кристаллических и нанокристаллических сплавах. Важнейшими шагами в этом направлении могут быть: рассмотрение много-, а не однопрыжкового процесса как элементарного акта диффузии и отказ от гипотезы о существовании локального равновесия, что позволит описать различные нестационарные режимы диффузии в неупорядоченных системах. Возможность теоретической интерпретации нестационарных диффузионных экспериментов в нанокристаллических материалах позволит получать дополнительные данные об их микро- и мезоструктуре. По нашему мнению, именно здесь пролегает путь к синтезу феноменологических и микроскопических представлений о диффузии атомов внедрения в неупорядоченных материалах.

Авторы выражают признательность Р.А. Андриевскому за ценные замечания, высказанные при обсуждении вопросов, затронутых в обзоре. Мы также благодарим фонд МНТЦ (грант 2398), оказавший частичную финансовую поддержку.

Список литературы

- Schlapbach L et al. *Appl. Phys. A* **72** 245 (2001)
- Андриевский Р А *Усп. химии* **66** (1) 57 (1997)
- Тарасов Б П, Гольдшлегер Н Ф, Моравский А П *Усп. химии* **70** (2) 149 (2001)
- Гидриды металлов* (Под ред. В М Мюллера) (М.: Атомиздат, 1973)
- Wipf H (Ed.) *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 73) (Berlin: Springer, 1997)
- Патент США № 3148031 (1964); № 3116170 (1963)
- Гольцов В А и др. *Физико-химическая механика материалов* **9** (5) 50 (1973)
- Douglas G, Ivey D, Northwood O *J. Mater. Sci.* **18** 321 (1983)
- Jung Hoon et al. *J. Alloys Compounds* **293–295** 556 (1999)
- Cui N, He P, Luo J L *Electrochim. Acta* **44** 3549 (1999)

11. Alefeld G, Völkl J (Eds) *Hydrogen in Metals* Vol. 1, 2 (Topics in Applied Physics, Vol. 28 (Berlin: Springer-Verlag, 1978)
12. Eliaz N, Fuks D, Eliezer D *Acta Mater.* **47** 2981 (1999)
13. Mössinger J, Hirscher M, Kronmüller H *Philos. Mag. B* **73** 503 (1996)
14. Fukai Y, Sugimoto H *Adv. Phys.* **34** 263 (1985)
15. Андриевский Р А, Уманский Я С *Фазы внедрения* (М.: Наука, 1977)
16. Андриевский Р А *Материаловедение гидридов* (М.: Металлургия, 1986)
17. Смирнов А А *Теория сплавов внедрения* (М.: Наука, 1979)
18. Kirchheim R et al. *Mater. Sci. Eng.* **99** 457 (1988)
19. Лариков Л Н *Металлофизика* **15** (4) 54 (1993); **15** (8) 3 (1993)
20. Eliaz N, Eliezer D *Adv. Perform. Mater.* **6** 5 (1999)
21. Horvath J *Def. Diffus. Forum* **66–69** 207 (1989)
22. Клоцман С М *ФММ* **75** (4) 5 (1993)
23. Лариков Л Н *Металлофиз. и новейшие технологии* **17** (1) 3 (1995)
24. Jaggy F, Kieninger W, Kirchheim R, in *Metal-Hydrogen Systems* Vol. 1 (München: R. Oldenbourg-Verlag, 1988) p. 431
25. Stuhr U et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 219 (1995)
26. Mütschele T, Kirchheim R *Scripta Metall.* **21** (2) 135 (1987)
27. Kirchheim R *Acta Metall.* **30** 1069 (1982)
28. Андриевский Р А, Глезер А М *ФММ* **88** (1) 50 (1999)
29. Andrievski R A, Glezer A M *Scripta Mater.* **44** 1621 (2001)
30. Hirscher M, Mössinger J, Kronmüller H *Nanostruct. Mater.* **6** 635 (1995)
31. Marte C, Kirchheim R *Scripta Metall.* **37** 1171 (1997)
32. Schlapbach L (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds* Vol. 2 (Topics in Applied Physics, Vol. 67) (Berlin: Springer-Verlag, 1992)
33. Дьярмати И *Неравновесная термодинамика* (М.: Мир, 1974)
34. Vouchaud J-P, Georges A *Phys. Rep.* **195** 131 (1990)
35. Выходец В Б, Гольцов В А, Гельд П В *Труды УПИ* (167) 114 (1968)
36. Тимофеев Н И, Дис. ... канд. техн. наук (Свердловск – Донецк: УПИ, 1974)
37. Birnbaum N K, Wert C A *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* **76** 806 (1972)
38. Züchner H, Boes N *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* **76** 783 (1972)
39. Kirchheim R, McLellan R B *J. Electrochem. Soc.* **127** 2419 (1980)
40. Kirchheim R, Sommer F, Schluckebier G *Acta Metall.* **30** 1058 (1982)
41. Roué L, Guay D, Schulz R *J. Electroanal. Chem.* **480** 64 (2000)
42. Völkl J *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* **76** 797 (1972)
43. Cotts R M *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* **76** 760 (1972)
44. Slichter C *Principles of Magnetic Resonance* (Berlin: Springer-Verlag, 1978)
45. Sibirtsev D S et al. *Solid State Commun.* **108** 583 (1998)
46. Orimo S, Kimmerle F, Majer G *Phys. Rev. B* **63** 094307 (2001)
47. Gissler W *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* **76** 770 (1972)
48. Wichmann T, Kehr K W *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 717 (1995)
49. Kehr K W, Wichmann T, in *Proc. of the Intern. Seminar on Current Developments in Disordered Materials*, Kurukshetra University, India, 22–24 Jan. 1996; cond-mat/9602121
50. Mussawaide K, Wichmann T, Kehr K W *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 1181 (1997)
51. Limoge Y, Bocquet J L *Def. Diffus. Forum* **66–69** 269 (1989)
52. Limoge Y, in *Diffusion in Materials* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 179, Eds A L Laskar et al.) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990) p. 601
53. Herrmann A et al. *Appl. Phys. A* **72** 197 (2001)
54. Дивинский С В, Лариков Л Н *Металлофизика* **17** (6) 63 (1995)
55. Havlin S, Ben-Avraham D *Adv. Phys.* **36** 695 (1987)
56. Lu Hua, Titman J M, Havill R L *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 7501 (1995)
57. Lu Hua, Xiaohong Zhang, Titman J M *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 9097 (1997)
58. Lu Hua, Xiaohong Zhang, Titman J M *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2379 (2000)
59. McNabb A, Foster P K *Trans. Metall. Soc. AIME* **227** 618 (1963)
60. Leblond J B, Dubois D *Acta Metall.* **31** 1459 (1983)
61. Brower R C, Salomons E, Griessen R *Phys. Rev. B* **38** 10217 (1988)
62. Biscarini A, Coluzzi B, Mazzolai F M *Def. Diffus. Forum* **165–166** 1 (1999); *Acta Mater.* **47** 3447 (1999)
63. Кривоглаз М А, Смирнов А А *ЖЭТФ* **24** 409 (1953)
64. Выходец В Б, Гольцов В А, Гельд П В *ФТТ* **12** 2692 (1970)
65. Richards P M *Phys. Rev. B* **27** 2059 (1983)
66. Белашенко Д К *УФН* **169** 361 (1999)
67. Harris J H, Curtin W A, Tenhover M A *Phys. Rev. B* **36** 5784 (1987)
68. Гринченко А Б, Белашенко Д К, Косов И Н *ФММ* **71** (2) 57 (1991)
69. Aifantis E C *Acta Metall.* **27** 683 (1979)
70. Konstantinidis D A, Eleftheriadis I E, Aifantis E C *Scripta Metall.* **38** 573 (1998)
71. Konstantinidis D A, Aifantis E C *Acta Metall.* **40** 1235 (1999)
72. Кондратьев В В, Волошинский А Н, Обухов А Г *ФММ* **81** (2) 15 (1996)
73. Тимофеев Н И и др., в сб. *Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов* (Екатеринбург: УрО РАН, 1997) с. 172
74. Волошинский А Н и др. *ФММ* **85** (3) 125 (1998)
75. Kondratyev V V et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **24** 819 (1999)
76. Кондратьев В В, Гапонцев А В *ФММ* **87** (5) 5 (1999)
77. Кондратьев В В, Гапонцев А В *ФММ* **89** (2) 18 (2000)
78. Френкель Я И *Статистическая физика* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948)
79. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
80. Kirchheim R *Acta Metall.* **35** 271 (1987)
81. McLellan R B, Yoshinara M *J. Phys. Chem. Solids* **48** 661 (1987)
82. *Процессы взаимной диффузии в сплавах* (Под ред. К П Гурова) (М.: Наука, 1973)
83. Brouwer R C, Griessen R, Feenstra R Z. *Phys. Chem. Neue Folge* **164** 765 (1989)
84. Maier C V, Hirscher M, Kronmüller H Z. *Phys. Chem. Neue Folge* **164** 785 (1989)
85. Yoshihara M, McLellan R B *Acta Metall.* **34** 1359 (1986)
86. Peterson P T, Herro H M *Metall. Trans. A* **17** 645 (1986)
87. Peterson P T, Jensen C L *Metall. Trans. A* **11** 627 (1980)
88. Mehrer H (Ed.) *Landolt-Börnstein. New Series. Group III* Vol. 26 *Diffusion in Solid Metals and Alloys* (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
89. Klinger M I *Phys. Rep.* **165** 275 (1988)
90. *Металлические стекла: атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства* (Под ред. Г Бека, Г Гюнтеродта) (М.: Мир, 1986)
91. Лейбфрнд Г *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.-Л.: Физматгиз, 1963)
92. Libowitz G G, Maeland A J J. *Less-Common Met.* **101** 131 (1984)

Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys

A.V. Gapontsev, V.V. Kondrat'ev

*Institute of Metal Physics, Ural Division, Russian Academy of Sciences
ul. S. Kovalevskoi 18, GSP-170, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (3432) 78-35 26
E-mail: avg@imp.uran.ru, kondratyev@imp.uran.ru*

The state of the art of research into the diffusion of hydrogen in metallic systems with chemical and crystalline disorder is reviewed. The physical principles and capabilities of existing experimental methods for studying hydrogen diffusion in equilibrium and nonequilibrium conditions are discussed. The current theoretical understanding of and approaches to the problem are critically analyzed. Based on the authors' original research, a quite general formalism is proposed for describing hydrogen diffusion on disordered media, which allows the analytical solution of the problem and — very important — enables diffusion and structural data to be used to identify the structure of amorphous and nanocrystalline alloys.

PACS numbers: 61.43.Dq, 66.30.Dn, 66.30.Jt
Bibliography — 92 references

Received 22 April 2003