

# DIFFUSION OF HYDROGEN IN BINARY AND TERNARY DISORDERED ALLOYS

**Timofeyev N.I.\***, **Rudenko V.K.**, **Kondratyev V.V.<sup>(1)</sup>**, **Gapontsev A.V.<sup>(1)</sup>**, **Voloshinskii A.N.<sup>(1)</sup>**

OAS «Ekaterinburg plant on non-ferrous metals working»,  
Lenin av. 8, Ekaterinburg, 620014 Russia

<sup>(1)</sup>Institute of metal physics UD RAS,  
S.Kovalevskoy str. 18, Ekaterinburg, 620219 GSP-170 Russia

## Introduction

There exists a variety of publications devoted to experimental and theoretical investigation of hydrogen diffusion in metals [1]. The mechanism of it's transport is atomic jumps from one interstice to another neighboring pore. These transitions take place between tetrahedral sites in bcc metals and octahedral ones in fcc metals.

The notable peculiarity of hydrogen diffusion in alloys is that the same interstices can have different configurations of neighboring metal atoms. Such configurations may vary due to both differences of metal atom types and symmetry of their disposition. This tends to variations of interstitial atom site energies as well as differences in activation energy from site to another one.

In case of e.g. binary A-B systems one can designate 5 different pore configurations in bcc and 7 configurations in fcc lattice only within the first coordination sphere and ignoring the symmetry of metal atom types arrangement. This defines the change of site subsystem population with variation of temperature  $T$  and hydrogen concentration  $C$ . It is also necessary to take into account the fact that concentration of diffusing atoms is not usually infinitesimal.

We propose the approach [2], which permits to obtain the expression for hydrogen diffusivity in disordered alloys containing minima of free parameters, because their determination requires extra experiments.

## The model

The beginning stage of analysis is Fick's law:

$$J_x = -DM \frac{dC}{dx},$$

where  $J_x$  is the density of impurity atom macroscopic flux in  $Ox$  axis direction,  $D$  - hydrogen diffusivity,  $M$  - number of sites in unit volume,  $C$  - relative concentration of interstitial atoms.

The possibility of atomic jump from one site to another is defined with formula

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_0} \exp(-V/kT),$$

where  $V$  is the height of potential barrier between them and  $\tau_0^{-1}$  - frequency of local thermal vibrations of interstitial hydrogen atom.

One can write out the expression for net impurity flux in  $Ox$  axis direction using the picture of hydrogen atom diffusion jumps and allowing for site non-equality in an alloy

$$J_x = -\frac{gMx_0^2}{kT\tau_0} \frac{d\mu}{dx} \sum_{i,j} m_i P_{ij} \exp\left(-\frac{V_{ij}}{kT}\right) v_i q_j [q_i + v_j],$$

where  $x_0$  is the mean jump distance,  $g$  - geometric factor with the order of unity,  $m_i$  is the probability to find site of  $i$  type,  $P_{ij}$  - conditional probability to find  $j$  - type site near pore of kind  $i$ ,  $q_i = 1 - v_i$  and site populations  $v_i$  are connected to concentration and chemical potential  $\mu$  within the approximation of local equilibrium [3]

$$v_i = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right\}}; \quad \sum_i m_i v_i = C.$$

Here  $\varepsilon_i$  is the energy of hydrogen atom at site  $i$ . Written equations allow one to obtain hydrogen diffusivity in an alloy vs. temperature and hydrogen concentration provided it's potential relief and probabilities  $m_i, P_{ij}$  are known.

Activation energy of diffusion jump is written in the form

$$V_{ij} = -\varepsilon_i + E_0,$$

where it is assumed that saddle point energy  $E_0$  in alloys is constant according to computer simulation results [4].

Let the number of metal atoms in the proximity of hydrogen atom be  $h$ , then neglecting directions of hydrogen bonds and allowing for it's interaction only with nearest neighbors one have to take the

\* Fax: 7 (3432) 637596 E-mail: ocm@mail.ur.ru

number  $a$  of  $A$  metal atoms constituting a pore as the index  $i$  in binary alloys  $A_x B_{1-x}$ ; it is meaningful to introduce double index  $i \rightarrow ab$  in ternary alloys  $A_x B_y C_{1-x-y}$  according to numbers  $a$  and  $b$  of  $A$ -type and  $B$ -type metal atoms in the nearest neighborhood of hydrogen atom, respectively. One can write using the approximation of pair metal-hydrogen interaction

$$\varepsilon_a = \frac{1}{h} [a\varepsilon_A + (h-a)\varepsilon_B];$$

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

where energies  $\varepsilon_{A,B,C}$  are connected to diffusion coefficients in pure metals

$$D_{A,B,C} = \frac{gx_0^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_0 - \varepsilon_{A,B,C}}{kT}\right).$$

Probabilities  $m_a$ ,  $m_{ab}$  obey the binomial distribution in ideal solid solutions

$$m_a = \frac{h!}{a!(h-a)!} x^a (1-x)^{h-a};$$

$$m_{ab} = \frac{h!}{a!b!(h-a-b)!} x^a y^b (1-x-y)^{h-a-b}.$$

Determination of conditional probabilities  $P_{aa'}$ ,  $P_{ab,a'b'}$  offers the problem related to sorting different two nearest sites configurations taking into account that 3 (bcc) or 2 (fcc) metal atoms are common. Let us give for example values of  $P_{aa'}$  coefficients in binary bcc alloys ( $h = 4$ ):

$$P_{aa'} = \frac{1}{4} \left[ x(a\delta_{a,a'} + (4-a)\delta_{a,a'+1}) + (1-x)(a\delta_{a,a'-1} + (4-a)\delta_{a,a'}) \right].$$

The problem of site types distribution determination in case of non-ideal solutions is solved in the framework of regular solid solutions theory [5].

## Conclusions

The approach is proposed for calculation of hydrogen chemical diffusion coefficient in binary and ternary atomically disordered alloys. It is based on summation over different pore (site)

configurations in order to find impurity flux and on the hypothesis of local equilibrium.

It is shown that within the approximation of pair metal-hydrogen interaction and absence of hydrogen-hydrogen interaction one can calculate hydrogen diffusion coefficient in the given alloy provided it's counterparts in pure metals and degree of order in alloy are known. As a result he can easily describe temperature, concentration and composition behavior of hydrogen chemical diffusion coefficient.

The comparison of theoretically predicted and experimentally obtained composition dependencies of diffusion coefficient in binary fcc Pd-Pt and Pd-Rh, bcc Nb-V and Nb-Ta alloys is carried out. The agreement of theory and experiment is found to be rather good for Pd-Pt and Nb-Ta systems which better correspond to original assumptions of the theory.

Composition dependencies of hydrogen diffusion coefficient in ternary disordered bcc V-Ta-Nb alloys and fcc Pd-Ag-Pt alloys are also calculated. Hydrogen permeability of ternary alloys varies nonlinearly with respect to their composition.

The effect of short-range order (which can be taken into account in terms of regular solid solutions theory) on hydrogen diffusivity in binary and ternary alloys is found to be fairly weak.

## References

1. Fukai Y, Sugimoto Y. Diffusion of hydrogen in metals. *Adv Phys* 1985;34(2):263-324.
2. Kondratyev VV, Voloshinskii AN, Obukhov AG. The coefficient of hydrogen diffusion in disordered binary alloys. *Phys Met Metallog* 1996;81(2):15-25. (in Russian)
3. Khachatryan AG. Theory of phase transformations and structure of solid solutions. M.: Nauka, 1974. (in Russian)
4. Kirchheim R. Monte-Carlo simulations of interstitial diffusion and trapping. *Acta Met* 1987;35(2):271-291.
5. Voloshinskii AN, Kondratyev VV, Obukhov AG, Timofeyev NI. The coefficient of hydrogen diffusion in binary and ternary alloys. *Phys Met Metallog* 1998;85(3):125-133. (in Russian)

# ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ

Тимофеев Н.И.\*., Руденко В.К., Кондратьев В.В.<sup>(1)</sup>, Гапонцев А.В.<sup>(1)</sup>, Волошинский А.Н.<sup>(1)</sup>

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,

пр. Ленина 8, Екатеринбург, 620014 Россия

<sup>(1)</sup>Институт физики металлов УрО РАН,

ул. С.Ковалевской 18, Екатеринбург, 620219 ГСП-170 Россия

## Введение

Диффузии водорода в металлах посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ [1]. Механизм перемещения его атомов является их переход из одних междоузлий (пор) в соседние. В металлах с ОЦК решеткой такие переходы осуществляются между тетрапорами, а в ГЦК-металлах атомы водорода переходят между октапорами.

Особенностью диффузии водорода в сплавах является то, что однотипные междоузлия имеют разные конфигурации окружающих их атомов и отличаются как числом атомов одного сорта, так и симметрией их расположения. Это приводит к тому, что энергии атомов внедрения в междоузлиях и энергии активации диффузии от узла к узлу будут различными.

Так в случае двойных систем А-В в пределах первой координационной сферы возможны 5 различных конфигураций междоузлий в ОЦК решетке и 7 в ГЦК решетке (без учета симметрии окружения поры). Это определяет изменение населенности системы междоузлий при изменении температуры  $T$  и концентрации водорода  $C$ . Необходимо также учитывать эффект конечной концентрации диффундирующих атомов.

Нами был предложен подход [2], который позволил получить выражение для коэффициента диффузии, содержащее минимум свободных параметров, так как их определение требует привлечения дополнительных экспериментов.

## Модель

Исходным выражением является закон Фика

$$J_x = -DM \frac{dC}{dx},$$

где  $J_x$  - плотность макроскопического потока атомов примеси в направлении оси  $Ox$ ,  $D$  - коэффициент химической диффузии,  $M$  -

число междоузлий в единице объема,  $C$  - относительная концентрация атомов внедрения.

Вероятность единичного перескока атома из одного междоузлия в соседнее определяется формулой

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_0} \exp(-V/kT),$$

где  $V$  - высота потенциального барьера между ними и  $\tau_0^{-1}$  - локальная частота колебаний внедренного атома.

Используя картину диффузионных перескоков атомов водорода и учитывая неэквивалентность междоузлий в сплаве, суммарный поток атомов примеси вдоль оси  $Ox$  записывается в виде

$$J_x = -\frac{gMx_0^2}{kT\tau_0} \frac{d\mu}{dx} \sum_{i,j} m_i P_{ij} \exp\left(-\frac{V_{ij}}{kT}\right) v_i q_j [q_i + v_j],$$

где  $x_0$  - длина диффузионного прыжка атома водорода,  $g$  - геометрический фактор порядка единицы,  $m_i$  - вероятность найти междоузлие типа  $i$ ,  $P_{ij}$  - условная вероятность нахождения междоузлия сорта  $j$  рядом с порой типа  $i$ ,  $q_i = 1 - v_i$  и заселенности пор  $v_i$  связаны в приближении локального равновесия [3] с концентрацией и химическим потенциалом  $\mu$

$$v_i = \frac{1}{1 + \exp\{(\varepsilon_i - \mu)/kT\}}; \quad \sum_i m_i v_i = C.$$

Здесь  $\varepsilon_i$  - энергия атома водорода в междоузлии  $i$ . Записанные выше выражения позволяют найти коэффициент диффузии в сплаве как функцию температуры и концентрации водорода при условии, что известен его потенциальный рельеф и вероятности  $m_i, P_{ij}$ .

Энергия активации диффузионного прыжка записывается в виде

$$V_{ij} = -\varepsilon_i + E_0,$$

\* Факс: 7 (3432) 637596 E-mail: ocm@mail.ur.ru

где в соответствии с результатами моделирования [4] принято, что энергия в перевальной точке  $E_0$  для сплавов постоянна.

Пусть число атомов металла в ближайшем окружении атома водорода равно  $h$ , тогда в пренебрежении направленностью связей водорода и при учете его взаимодействия только с ближайшими соседями в качестве индекса  $i$  в двойных сплавах  $A_xB_{1-x}$  следует взять число  $a$  атомов сорта  $A$ , составляющих пору; в тройных сплавах  $A_xB_yC_{1-x-y}$  имеет смысл перейти к двойному индексу  $i \rightarrow ab$  по числу атомов сортов  $A$  и  $B$  в ближайшем окружении атома водорода. В приближении парного взаимодействия водород-металл легко записать

$$\varepsilon_a = \frac{1}{h} [a\varepsilon_A + (h-a)\varepsilon_B];$$

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

где энергии  $\varepsilon_{A,B,C}$  связаны с коэффициентами диффузии в чистых металлах

$$D_{A,B,C} = \frac{g x_0^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_0 - \varepsilon_{A,B,C}}{kT}\right).$$

Для идеальных твердых растворов вероятности  $m_a$ ,  $m_{ab}$  подчиняются биномиальному распределению

$$m_a = \frac{h!}{a!(h-a)!} x^a (1-x)^{h-a};$$

$$m_{ab} = \frac{h!}{a!b!(h-a-b)!} x^a y^b (1-x-y)^{h-a-b}.$$

Нахождение условных вероятностей  $P_{aa'}$ ,  $P_{ab,a'b'}$  представляет задачу, связанную с перебором всевозможных конфигурации двух соседних междоузлий при учете того, что 3 (ОЦК) или 2 (ГЦК) атома металла являются для них общими. Приведем для примера значения коэффициентов  $P_{aa'}$  для двойных сплавов с ОЦК решеткой ( $h = 4$ ):

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

В случае неидеальных растворов задача нахождения сортового распределения междоузлий сплава была решена в рамках теории регулярных твердых растворов [5].

## Выводы

Предложен 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.

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. В результате легко описываются зависимости коэффициента химической диффузии водорода от состава сплава, концентрации водорода и температуры.

Проведено 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. Согласие теории с экспериментом оказалось хорошим для систем Pd-Pt и Nb-Ta, которые лучше удовлетворяют исходным предпосылкам теории.

Рассчитаны зависимости коэффициента диффузии водорода от состава тройных неупорядоченных сплавов V-Ta-Nb с ОЦК решеткой и Pd-Ag-Pt с ГЦК решеткой. Коэффициент диффузии в тройных сплавах нелинейно меняется при изменении их состава.

Учет ближнего порядка в рамках теории регулярных твердых растворов слабо влияет на коэффициент диффузии как в двойных, так и в тройных сплавах.

## Литература

1. Fukai Y, Sugimoto Y. Diffusion of hydrogen in metals. Adv Phys 1985;34(2):263-324.
2. Кондратьев ВВ, Волошинский АН, Обухов АГ. Коэффициент диффузии водорода в неупорядоченных бинарных сплавах. ФММ 1996;81(2):15-25.
3. Хачатурян АГ. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
4. Kirchheim R. Monte-Carlo simulations of interstitial diffusion and trapping. Acta Met 1987;35(2):271-291.
5. Волошинский АН, Кондратьев ВВ, Обухов АГ, Тимофеев НИ. Коэффициент диффузии водорода в двойных и тройных сплавах. ФММ 1998;85(3):125-133.