

DIFFUSION OF HYDROGEN IN AMORPHOUS AND HIGH DEFORMED ALLOYS

Timofeyev N.I.*, **Rudenko V.K.**, **Kondratyev V.V.⁽¹⁾**, **Gapontsev A.V.⁽¹⁾**, **Voloshinskii A.N.⁽¹⁾**

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

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

Introduction

Hydrogen diffusion is an effective technique for structural investigation of amorphous and nanocrystalline alloys. This requires analytical models for mass transport in disordered materials taking into account the specificity of their structure at atomic and mesoscopic scales. The aim of theory is development of such models. We propose the approach [1] to obtain the expression of hydrogen diffusivity with minima of free parameters allowing for atomic (chemical) disorder in an alloy.

The following peculiarities of hydrogen behavior in disordered systems are outlined in review papers [2-4]: increased hydrogen solubility (compared to polycrystalline specimens), strong concentration dependence of its diffusion coefficient, and violation of Arrhenius law. These features are explained by existence of a great variety of sites for hydrogen atom disposition in materials with crystalline disorder. The notable role in nanocrystalline systems is played with grain boundaries forming interpenetrating network of high diffusivity paths. The analysis of whole experimental situation carried out in paper [3] allowed its author to attain the conclusion that mass transport in amorphous alloys is closer to diffusion in imperfect crystals than in liquids. Therefore, one can utilize the notions of short-range order while describing hydrogen diffusion, e.g. use the term “quasiinterstices” for its atom positions in amorphous alloys.

All aforementioned features are taken into account in consistent theory of hydrogen diffusion in systems with crystalline disorder [5]. The main problems are the form of hydrogen atom potential relief and its connection to other structural characteristics of disordered media.

The model

One should carry out the summation over all possible site configurations defined with types of hydrogen atom metallic neighbors during the

calculation of hydrogen diffusion coefficient in atomically disordered alloy [1].

Quasiinterstices of an amorphous alloy should be characterized with two parameters: hydrogen atom neighborhood type i and local dilatation α , which shows relative change of a pore volume with respect to interstice volume in a perfect crystal. One can easily generalize the equation for hydrogen diffusion coefficient [1] neglecting the correlation between type and dilatation distributions of pores [5]:

$$D = \frac{g x_0^2 \sum_{i,j} m_i P_{ij} \langle \langle S_{ij}(\alpha, \alpha') \exp(-V_{ij}(\alpha, \alpha')/kT) \rangle \rangle}{\tau_0 \sum_i m_i \langle v_i(\alpha) q_i(\alpha) \rangle},$$

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

where x_0 is the mean distance of atomic jump, g - geometric factor with the order of unity, τ_0 - period of hydrogen atom thermal vibrations, 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 , $V_{ij}(\alpha, \alpha')$ - activation energy of the jump $(i, \alpha) \rightarrow (j, \alpha')$, double angular brackets $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ implies averaging with twofold distribution function $W(\alpha, \alpha')$, single brackets - with “one-particle” function $W(\alpha) = \int W(\alpha, \alpha') da'$, $q = 1 - v$, populations $v_i(\alpha)$ are related to concentration C and chemical potential μ with equations

$$v_i(\alpha) = 1 / \{ 1 + \exp[(\varepsilon_i(\alpha) - \mu)/kT] \},$$

$$\sum_i m_i \langle v_i(\alpha) \rangle = C,$$

where $\varepsilon_i(\alpha)$ is hydrogen atom energy at a pore of kind (i, α) .

Hydrogen atom potential relief:

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

$$\begin{aligned}
V_{ij}(\alpha, \alpha') &= -\varepsilon_i(\alpha) + E(\alpha, \alpha'), \\
E(\alpha, \alpha') &= E_0 - \omega(\alpha + \alpha'), \\
\varepsilon_i(\alpha) &= \varepsilon_{i0} + \gamma_i \alpha + \delta_i \alpha^2,
\end{aligned}$$

where quantities with zero subscript meet the non-distorted (crystalline) state of an alloy and $\delta_i > 0$, γ_i and $\omega > 0$ - theory parameters. It is taken into account here that saddle point energy does not depend on pore types [1] and expansion facilitates transfer of hydrogen atom via the pass.

Double dilatation distribution function in amorphous alloys may be a) approximated with gaussian distribution

$$W(\alpha, \alpha') = \sqrt{P^2 - Q^2} / \pi \cdot \exp\{-P(\alpha^2 + \alpha'^2) - 2Q\alpha\alpha'\}$$

and b) connected to many-particle correlation function of host metal atomic shifts.

In two-component media, where pore dilatation can have only two magnitudes $\alpha = 0$ and $\alpha = \alpha_0$, double distribution function may be written in general case as

$$\begin{aligned}
W(\alpha, \alpha') &= \{(1-V)^2 - F\} \delta(\alpha) \delta(\alpha') + \\
&\{V(1-V) + F\} [\delta(\alpha) \delta(\alpha' - \alpha_0) + \delta(\alpha') \delta(\alpha - \alpha_0)] + \\
&\{V^2 - F\} \delta(\alpha - \alpha_0) \delta(\alpha' - \alpha_0),
\end{aligned}$$

where $\delta(x)$ is Dirac delta-function, V - volume fraction of "distorted" component and F - correlation parameter.

Conclusions

The approach is proposed for description of hydrogen diffusion in amorphous metals and alloys and two-component systems.

The specificity of amorphous state is taken into account with introduction of local dilatation – homogeneous distortion of pores (interstices), which reflects the existence of static fluctuations of a free volume in such systems.

General expressions for hydrogen chemical diffusion coefficient in amorphous metals and alloys with fcc-like short-range order are obtained.

The relationship between diffusivity and mean square of host metal atom's static shifts in the neighborhood of a pore is established. This average can be expressed via pair radial distribution function of metal atoms.

It is demonstrated that crystalline disorder tends to amplification of hydrogen diffusivity concentration dependence. Diffusion coefficient grows up linearly with hydrogen content opposite to crystalline systems.

The effect of neighbor pore correlations on hydrogen diffusivity in amorphous metals and alloys is investigated. One can show that allowance for pore correlation tends to substantial increase of

hydrogen diffusivity with growth of its content provided the energy in saddle points depends upon distortion of pores and there exists "attraction" of these (quasi) interstices. This corresponds to the case of a short-range order in pore subsystem when the neighborhood of pores with the same sign of dilatation is preferred.

It is shown that parameters of pore dilatations distribution function are connected not only to radial but to angle distribution of amorphous metal atoms.

The model proposed describes temperature behavior of hydrogen diffusivity in amorphous alloys. It can be reduced in some limiting cases to one developed by Kirchheim [2].

Hydrogen chemical diffusion in media similar to nanocrystalline metals and highly deformed metals can be investigated in the framework of the same theory. Such a medium is considered to be heterogeneous mixture of two structural components with different hydrogen penetrability. The expression of diffusion coefficient valid at any hydrogen concentration is obtained.

It is shown that diffusivity, temperature and concentration dependence of hydrogen diffusion coefficient are determined not only with component volume fractions but with the geometry of their mutual arrangement. Estimations demonstrate that no one can discover experimentally in the regime of quasivolume diffusion the effect of nanocrystalline state structural parameters other than volume fractions of boundaries.

References

1. 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)
2. Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals. *Acta Met* 1982;30(2):1069-1078.
3. Larikov LN. Diffusion in metallic amorphous alloys. *Metallofizika* 1993;15(4):54-78. *Ibid*;15(8):3-31. (in Russian)
4. Larikov LN. Diffusion processes in nanocrystalline materials. *Metallofizika i nov tekhn* 1995;17(1):3-29. (in Russian)
5. Kondratyev VV, Gapontsev AV, Voloshinskii AN, Obukhov AG, Timofeyev NI. The hydrogen diffusion in disordered systems. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:819-824.

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В АМОΡФНЫХ И СИЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВАХ

Тимофеев Н.И.*., Руденко В.К., Кондратьев В.В.⁽¹⁾, Гапонцев А.В.⁽¹⁾, Волошинский А.Н.⁽¹⁾

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,

пр. Ленина 8, Екатеринбург, 620014 Россия

⁽¹⁾Институт физики металлов УрО РАН,

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

Введение

Диффузия водорода является эффективным способом исследования микроструктуры аморфных и нанокристаллических сплавов. При этом требуются аналитические модели переноса в неупорядоченных материалах, включающие в себя особенности их структуры на атомном и мезоскопическом уровнях, что составляет задачу теории. В работе [1] нами был предложен подход, позволяющий получить выражение коэффициента диффузии с минимумом свободных параметров, учитывая атомный беспорядок.

В обзорах по диффузии в неупорядоченных системах [2-4] отмечаются следующие особенности поведения водорода: повышенная по сравнению с поликристаллами растворимость его атомов, сильная концентрационная зависимость его коэффициента диффузии и отклонение от аррениусовской зависимости. Эти особенности объясняются большим разнообразием позиций для размещения атомов водорода в кристаллически неупорядоченных материалах. В нанокристаллических системах большую роль играют границы зерен, образующие взаимопересекающую сетку путей легкой диффузии. В работе [3] на основе анализа всей экспериментальной ситуации сделан вывод, что массоперенос в аморфных сплавах ближе к диффузии в несовершенных кристаллах, чем в жидкостях. Следовательно, при описании диффузии водорода можно пользоваться понятиями ближнего порядка, в частности, места для размещения его атомов в аморфных сплавах называть «квазимеждоузлиями».

Все перечисленные особенности были учтены при построении последовательной теории диффузии водорода в системах с кристаллическим беспорядком [5]. При этом главной проблемой явился вопрос о форме потенциального рельефа атомов водорода и ее связи со структурными характеристиками материала.

Модель

При вычислении коэффициента диффузии в [1] проводилось суммирование по всем возможным сортовым конфигурациям междоузлий, определявшимся ближайшим окружением атома водорода.

Квазимеждоузлия в аморфном сплаве следует характеризовать двумя параметрами: сортовым окружением атома водорода i и дилатацией α - относительным изменением объема поры по сравнению с междоузлием кристалла. В пренебрежении корреляцией дилатационного и сортового распределений пор легко обобщить выражение для коэффициента диффузии [5]:

$$D = \frac{g x_0^2}{\tau_0} \frac{\sum_{i,j} m_i P_{ij} \langle \langle S_{ij}(\alpha, \alpha') \exp(-V_{ij}(\alpha, \alpha')/kT) \rangle \rangle}{\sum_i m_i \langle v_i(\alpha) q_i(\alpha) \rangle},$$

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

где x_0 - длина диффузионного прыжка атома водорода, g - фактор порядка единицы, τ_0 - период колебаний атомов водорода, m_i - вероятность найти междоузлие типа i , P_{ij} - условная вероятность нахождения междоузлия сорта j рядом с порой типа i , $V_{ij}(\alpha, \alpha')$ - энергия активации прыжка $(i, \alpha) \rightarrow (j, \alpha')$, двойные скобки $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ означают усреднение с парной функцией распределения пор $W(\alpha, \alpha')$, а одинарные - с одинарной функцией $W(\alpha) = \int W(\alpha, \alpha') da'$, $q = 1 - v$, заселенности пор $v_i(\alpha)$ связаны с концентрацией C и химическим потенциалом μ

$$v_i(\alpha) = 1 / \left\{ 1 + \exp \left[(\varepsilon_i(\alpha) - \mu) / kT \right] \right\},$$

$$\sum_i m_i \langle v_i(\alpha) \rangle = C,$$

где $\varepsilon_i(\alpha)$ - энергия атома водорода в

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

междоузлия (i, α).

Потенциальный рельеф атома водорода

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

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

$$\varepsilon_i(\alpha) = \varepsilon_{i0} + \gamma_i \alpha + \delta_i \alpha^2,$$

где величины с индексом 0 отвечают неискаженному (кристаллическому) состоянию сплава и $\delta_i > 0, \gamma_i$ и $\omega > 0$ - параметры теории. Здесь учтено, что энергия в перевальной точке не зависит от сортов пор [1] и растяжение облегчает переход атома водорода через нее.

Парная функция распределения дилатаций в аморфных сплавах может быть а) описана распределением Гаусса

$$W(\alpha, \alpha') = \sqrt{P^2 - Q^2} / \pi \cdot \exp\{-P(\alpha^2 + \alpha'^2) - 2Q\alpha\alpha'\}$$

и б) связана с многочастичной корреляционной функцией смещений атомов матрицы.

В двухкомпонентных системах, где присутствуют поры только с дилатациями $\alpha = 0$ и $\alpha = \alpha_0$, парная функция распределения пор записывается в общем виде

$$W(\alpha, \alpha') = \{(1-V)^2 - F\} \delta(\alpha) \delta(\alpha') + \\ \{V(1-V) + F\} [\delta(\alpha) \delta(\alpha' - \alpha_0) + \delta(\alpha') \delta(\alpha - \alpha_0)] + \\ \{V^2 - F\} \delta(\alpha - \alpha_0) \delta(\alpha' - \alpha_0),$$

где $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака, V - объемная доля искаженной компоненты и F - параметр корреляции.

Выводы

Предложен теоретический подход для описания диффузии водорода в аморфных металлах и сплавах и двухкомпонентных системах.

Специфика аморфного состояния учтена введением локальной дилатации - однородного искажения пор, отражающей наличие статических флуктуаций свободного объема в таких системах.

Получены общие выражения коэффициента химической диффузии водорода в аморфных металлах и сплавах, имеющих ближний порядок по типу ГЦК решетки.

Установлена связь коэффициента диффузии со средним квадратом статических смещений атомов в окрестности поры, который выражается через парную радиальную функцию распределения атомов.

Кристаллический беспорядок приводит к усилению зависимости коэффициента диффузии от концентрации водорода, причем в отличие от кристаллов он линейно растет с концентрацией.

Изучено влияние корреляции соседних пор на коэффициент химической диффузии водорода. Ее учет приводит к существенному увеличению коэффициента диффузии с ростом концентрации водорода при условиях зависимости энергий седловых точек от искажений пор и их "притяжения". Это соответствует установлению в системе пор ближнего порядка, когда соседство квазимеждоузлий с одним знаком дилатации является предпочтительным.

Показано, что параметры, входящие в функцию распределения дилатаций пор, связаны не только с радиальным, но и с угловым разбросом атомов аморфного металла.

Данная модель описывает температурный ход коэффициента диффузии водорода в аморфных сплавах. В частных случаях она приводит к выражениям, полученным ранее Киркхеймом [2].

Изучена химическая диффузия водорода в средах, подобных нанокристаллическим металлам и сильно деформированным сплавам. Они рассматриваются как гетерогенная смесь двух структурных компонент с различной проницаемостью. Получено общее выражение для коэффициента диффузии водорода.

Показано, что диффузионная проницаемость и ее температурная и концентрационная зависимости определяются не только долями структурных компонент, но и геометрией их взаимного расположения. При квазиобъемной химической диффузии водорода невозможно на эксперименте обнаружить влияние отличных от объемной доли границ структурных параметров нанокристаллического состояния.

Литература

1. Кондратьев ВВ, Волошинский АН, Обухов АГ. Коэффициент диффузии водорода в неупорядоченных бинарных сплавах. ФММ 1996;81(2):15-25.
2. Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals. Acta Met 1982;30(2):1069-1078.
3. Лариков ЛН. Диффузия в аморфных металлических сплавах. Металлофизика 1993;15(4):54-78. Ibid;15(8):3-31.
4. Лариков ЛН. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах. Металлофизика и нов техн 1995;17(1):3-29.
5. Kondratyev VV, Gapontsev AV, Voloshinskii AN, Obukhov AG, Timofeyev NI. The hydrogen diffusion in disordered systems. Int J Hydrogen Energy 1999;24:819-824.