

ДИФФУЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ: ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

Стандартное уравнение диффузии в гетерогенных средах оказывается неполным. Обычно считается, что влияние неоднородности на диффузию, вызвано только пространственными вариациями коэффициента диффузии, в то время как пространственное различие в потенциальной энергии диффундирующих частиц из-за их взаимодействия с неоднородной средой не принимается во внимание. Возможность новых явлений переноса в гетерогенных средах следует из дополненного уравнения. В частности, значительное увеличение водородо-проницаемости мембран из металлических сплавов оказалось возможным за счет оптимизации пространственного распределения состава сплава.

Введение

В простейшем случае, когда рассматривается диффузия в разбавленных растворах, температура не изменяется в пространстве и во времени и нет внешнего силового поля, стандартное одномерное уравнение диффузии в неоднородной среде имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right] = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (1)$$

где C – концентрация диффузанта, D – коэффициент диффузии, x – координата и t – время. Покажем на простом примере, что в общем случае, уравнение (1) неверно даже в указанных условиях.

Металлы диссоциативно растворяют водород [1]:



Равновесная концентрация абсорбированных атомов водорода C_{eq} находится как

$$C_{eq} = K\sqrt{P}, \quad (3)$$

где P – давление водорода, а K – константа равновесия для реакции (2), определяющая способность металла или сплава к растворению водорода. Значением K можно управлять с помощью легирования (это продемонстрировано, например, в работах [1–5]). Рис. 1 иллюстрирует это на примере легирования ванадия палладием. Представим далее образец простейшего однофазного

сплава (например, неупорядоченного сплава замещения V-Pd), в котором концентрация легирующего элемента (Pd), изменяется в направлении x . Тогда K и, следовательно, C_{eq} будут функциями от x . Физически пространственное непостоянство C_{eq} обусловлено разницей в потенциальной энергии U , которой растворённые атомы обладают в разных местах неоднородного сплава (более точно, U есть потенциальная энергия абсорбированных атомов в их стабильных позициях в междоузлиях металла решетки). U связана с K как (рис. 1) [4]:

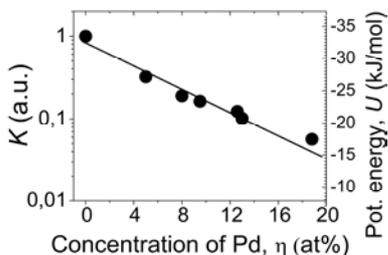


Рис. 1. Константа растворимости водорода, K , (левая ось) и потенциальная энергия растворенных атомов H, U , (правая ось) в сплавах V-Pd в зависимости от концентрации Pd в сплаве, η , [4]. U измеряется от уровня потенциальной энергии атома водорода в молекуле H_2 . Константа K представлена для 400 °C

Если состав сплава изменяется по x плавно, диффузия абсорбированных атомов водорода может быть описана дифференциальным уравнением, которое должно давать эти очевидные результаты. Дает ли их стандартное уравнение (1)?

Выражение в квадратных скобках уравнения (1) дает плотность диффузионного потока:

$$j(x,t) = -D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}. \quad (6)$$

При равновесии $j = 0$ и согласно уравнению (6) C_{eq} не может зависеть от x . Таким образом, стандартное уравнение (1) дает неправильный результат даже в рассматриваемом простейшем случае неоднородной среды.

Отметим, что уравнения, отличающиеся от уравнения (1), были предложены для некоторых частных случаев [6–8]. Эти уравнения отличаются порядком дифференцирования $D(x)$, например, вторым вместо первого [6, 7]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x)C(x,t)] = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t}, \quad (7)$$

или промежуточным между первым и вторым (так называемые «гибридные» уравнения диффузии) [6, 7]). Только Чжан и Лю [8] указали на то, что в неоднородной среде может возникать дополнительная «движущая сила» диффузии из-за

$$K(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{RT}\right]. \quad (4)$$

Таким образом, для равновесной концентрации атомов H в образце сплава, состав которого изменяется по x , можно написать

$$C_{eq}(x) \propto K(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{RT}\right], \quad (5)$$

Следовательно

А. $C \neq \text{Const}$ в условиях равновесия (при том, что нет внешнего силового поля);

В. Если $C = \text{Const}$, поток растворенных атомов H будет идти в направлении, противоположном предписанному законом Фика (до тех пор, пока распределение $C(x)$, соответствующее уравнению (5), не будет достигнуто).

различной способности элементов среды к удержанию (связыванию) диффундирующих частиц. В частности, Чжан и Лю рассмотрели диффузию в двухфазных средах, где отношение фаз ϕ зависит от координаты x . Они нашли, что возможна специфическая «движущая сила» диффузии, пропорциональная $d\phi/dx$.

Дополненное уравнение диффузии в неоднородных средах, потенциальная диффузия

Продолжим рассмотрение диффузии атомов Н в однофазном сплаве, состав которого изменяется в направлении x , и найдем уравнение диффузии на этом примере. Раствор водорода будем считать разбавленным. Растворенные атомы водорода расположены в междоузлиях кристаллической решетки и двигаются скачками из одного такого устойчивого положения в другое через диффузионный барьер. Длина скачка масштаба постоянной решетки λ . Диаграмма потенциальной энергии представлена на рис. 2. Для определенности энергия атома водорода в молекуле H_2 в газовой фазе принимается в качестве нулевого уровня энергии. В этом случае потенциальная энергия растворенных атомов в их устойчивых положениях, U , приблизительно равна энтальпии диссоциативной абсорбции водорода ΔH (рис. 1, 2). Энергия активации диффузии $E_D = E_a - U$, где E_a – потенциальная энергия в перевальной позиции (рис 2.), E_d – потенциальная энергия свободного атома Н, а E_b – энергия связи растворенных атомов Н в кристаллической решетке металла.

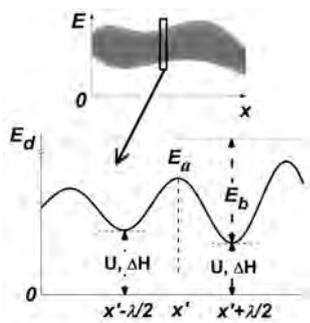


Рис. 2. Диаграмма потенциальной энергии для атома водорода в металлическом сплаве с неоднородным составом

Для того чтобы получить искомое уравнение диффузии, найдем плотность потока атомов Н, j в направлении x через барьер E_a с координатой x' (рис. 2). j находится из разности плотности потока атомов Н из позиции $x' - \lambda/2$ направо и из позиции $x' + \lambda/2$ налево. Количества атомов водорода в слоях $x' - \lambda/2$ и $x' + \lambda/2$ на единицу площади есть $C(x' - \lambda/2)\lambda$ и $C(x' + \lambda/2)\lambda$, соответственно. Плотность потока из позиции справа находится как

$$C(x' - \lambda/2, t)\lambda v \exp\left[-\frac{E_a(x') - U(x' - \lambda/2)}{RT}\right],$$

где v есть частота попыток преодолеть барьер. Аналогичным образом плотность потока из положения слева

$$C(x' + \lambda/2, t)\lambda v \exp\left[-\frac{E_a(x') - U(x' + \lambda/2)}{RT}\right].$$

В результате плотность потока $j(x', t)$ через барьер $E_a(x')$

$$j(x', t) = \exp\left[-\frac{E_a(x')}{RT}\right] \lambda^2 v \times \\ \times \frac{1}{\lambda} \left\{ C(x' - \lambda/2, t) \exp\left[\frac{U(x' - \lambda/2)}{RT}\right] - C(x' + \lambda/2, t) \exp\left[\frac{U(x' + \lambda/2)}{RT}\right] \right\}. \quad (8)$$

Если состав сплава изменяется по x настолько плавно, что значения функций $U(x)$ и $E_a(x)$ лишь немного изменяются на длине λ , уравнение (8) можно записать в дифференциальной форме

$$j(x, t) = -\exp\left[-\frac{E_a(x)}{RT}\right] \lambda^2 v \frac{d}{dx} \left\{ C(x, t) \exp\left[\frac{U(x)}{RT}\right] \right\}. \quad (9)$$

С учетом того, что коэффициент диффузии, D , выражается в виде (рис. 2)

$$D = \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \lambda^2 v = \exp\left(-\frac{E_a - U}{RT}\right) \lambda^2 v, \quad (10)$$

уравнение (9) может быть преобразовано в

$$j(x, t) = -D(x) \left[\frac{dC(x, t)}{dx} + \frac{C(x, t)}{RT} \frac{dU(x)}{dx} \right]. \quad (11)$$

С учетом уравнения (4), уравнение (11) можно записать в виде

$$j(x, t) = -D(x) K(x) \frac{d}{dx} \left[\frac{C(x, t)}{K(x)} \right]. \quad (12)$$

Поскольку $-\partial j(x, t)/\partial x = \partial C(x, t)/\partial t$ уравнения (11) и (12) приводят к уравнениям диффузии для $C(x, t)$ в двух эквивалентных формах (сравните со стандартным уравнением (1))

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{C(x, t)}{RT} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right] \right\} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) K(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C(x, t)}{K(x)} \right] \right\} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}. \quad (14)$$

В случае, когда $U = \text{const}$ (и, следовательно, $K = \text{const}$), только E_D зависит от x (рис. 3,а), и из уравнений (13) и (14) вытекает стандартное уравнение (1). В случае, когда $E_a(x) = U(x) + E_D(x) = \text{const}$ (рис. 3б), уравнение (13) с учетом уравнения (10) дает уравнение (7). Следует отметить, что в последнем случае только вариации U ответственны за изменения E_D (рис. 3,б) и, следовательно, за отличие уравнения (7) от стандартного уравнения (1). Таким образом, уравнение (13) и эквивалентное уравнение (14) описывают диффузию в средах с произвольным потенциальным рельефом (рис. 2), и, соответственно, включают в себя уравнения (1) и (7), тогда как последние действительны лишь в указанных частных случаях (рис. 3,а и б).

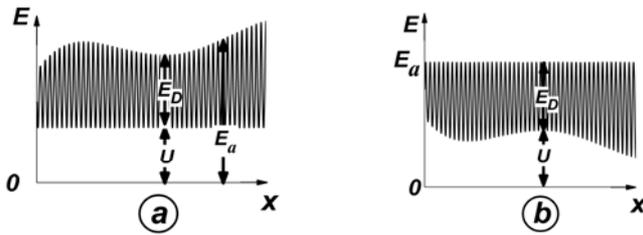


Рис. 3. Потенциальные диаграммы для примеси в неоднородной среде, где (a) $U = \text{const}$ и (b) $E_a = U(x) + E_D(x) = \text{const}$

В случае равновесия, когда $\partial C(x)/\partial t = 0$ и $j = 0$, уравнения (11) и (13) приводят к ожидаемому распределению (5) для $C_{eq}(x)$.

Кроме того, в соответствии с уравнениями (11) – (12), еще одна «движущая сила» диффузии, $-DC/(RT)dU/dx$ или, что эквивалентно, $-DC/K dK/dx$ появляется в дополнение к стандартной $(-DdC/dx)$. В результате поток может иметь место, когда $C = \text{const}$, а, если C является функцией x , поток может проходить в направлении $\text{grad } C$ (а не только против $\text{grad } C$, как это предписывает закон Фика). Так как дополнительная «движущая сила» возникает из-за изменения потенциальной энергии U диффундирующих частиц в их стабильных позициях (рис. 2 и 3,б), диффузия, определяемая этим фактором, названа здесь «потенциальной диффузией». Заметим также, что понятие неоднородности по отношению к диффузии требует пересмотра, поскольку, в соответствии с уравнениями (11) – (14), не только пространственное изменение D , но и U (или K) делает диффузионную среду гетерогенной. В частности, в отличие от уравнений (1) и (7), среда может быть диффузионно-неоднородной, когда $D = \text{const}$ (пример такого случая будет рассмотрен ниже).

Обратите внимание, что уравнения (11) и (13) выглядят так же, как уравнение диффузии во внешнем силовом поле $U(x)$. Соответственно можно говорить о псевдо-силе, $-dU/dx$, вызванной градиентом потенциальной энергии диффундирующих частиц в их стабильных позициях, который наложен на периодический потенциальный рельеф примеси в решетке (рис. 2 и 3,б). Механизм действия этой «силы» является статистическим: он состоит в неравенстве вероятностей перепрыгнуть через барьер E_a за одну попытку (за время $1/\nu$) из стабильных позиций, расположенных справа и слева от барьера (рис.2).

Одномерные уравнения диффузии в виде (13) и (14) можно обобщить для трехмерного случая:

$$\nabla \left[D \left(\nabla C + \frac{C}{RT} \nabla U \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (15)$$

$$\nabla \left(DK \nabla \frac{C}{K} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (16)$$

Хотя для конкретности уравнения (13) – (16) были получены на примере диффузии водорода в металлическом сплаве, никакая специфика этого примера

не была использована, и, соответственно, уравнения (13) – (17) справедливы и для общего случая диффузии примеси в неоднородных однофазных средах.

Кроме того, нетрудно показать, что уравнение (16) справедливо и в более общем случае, когда не только потенциальная энергия (энтальпия растворения), но и пространственная энтропия диффундирующей примеси меняется в пространстве. В этом случае константа равновесия K выражается через разность потенциалов Гиббса ΔG (сравните с уравнением (4))

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (17)$$

и уравнение (16) можно записать в виде

$$\nabla\left[D\left(\nabla C + \frac{C}{RT}\nabla G\right)\right] = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (18)$$

из которого уравнение (15) следует как частный случай.

Проникновение водорода через мембрану из сплава переменного состава

Рассмотрим в качестве примера установившийся поток водорода через мембрану из металлического сплава (например, из V-Pd, рис. 1), состав которого варьируется в поперечном направлении. В этом случае в уравнение (14) следует решать при $\partial C/\partial t = 0$

$$-D(x)K(x)\frac{d}{dx}\left[\frac{C(x)}{K(x)}\right] = \text{const} \quad (19)$$

с граничными условиями

$$x=0, \quad C=C_0, \quad x=L, \quad C=C_L. \quad (20)$$

где толщина мембраны, L , должна быть достаточно большой, чтобы приграничную концентрацию растворенных атомов H можно было считать равновесной, то есть в соответствии с законом Сивертса считать, что (уравнение (3))

$$C_0 = K(0)\sqrt{P_{\text{in}}}, \quad C_L = K(L)\sqrt{P_{\text{out}}}, \quad (21)$$

где P_{in} и P_{out} давления водорода на входной и выходной поверхностях мембраны соответственно. С учетом уравнения (12), решением задачи является

$$j = \frac{\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}}{\int_0^L \frac{1}{D(x)K(x)} dx}. \quad (22)$$

Заметим, что хотя поперечное распределение легирующего элемента, $\eta(x)$, является произвольным и, в частности, отнюдь не обязательно симметричным относительно поверхностей мембраны, проникающие потоки справа налево и слева направо равны (в соответствии с уравнением (22), инверсия P_{in} и P_{out} изменяет только направление потока, но не его величину).

Интересным вопросом является, возможно ли увеличение проникающего потока, j , за счет оптимизации распределения K по x , (с помощью надлежащего легирования)? Мы будем решать эту проблему при следующих условиях.

1) Концентрация растворенных атомов водорода, C , не должна превышать максимально допустимое значение, C_m . Например, C не должна превышать $C_m = (H/Me)_m \approx 0,2$ для мембран на основе ванадия для предотвращения перехода из пластичного состояния в хрупкое [9]. Для того, чтобы выполнить это условие константа растворимости водорода, K , должна быть снижена легированием ванадия (например, палладием, рис. 1). Это снижение K может быть различным по толщине мембраны, и распределение K по x может быть оптимизировано таким образом, чтобы получить максимальный проникающий поток при заданных P_{in} и P_{out} .

2) Изменение η сказывается только на K (т. е. на U , смотри уравнение (4)), в то время как D (т. е. E_D) остается постоянным (рис. 4). Это упрощающее предположение близко к реальности, когда легирующий элемент замещает атомы хозяина без изменения типа решетки (как в случае легирования ванадия палладием, рассмотренном выше [4, 5]). К тому же, случай, когда $D = \text{const}$ дает пример «чистой» потенциальной диффузии.

Затем, в соответствии с уравнением (22), j будет максимальным, если K имеет максимальное допустимое значение при всех x . Это максимальное значение $K(x)$ должно быть найдено из условия, что $K(x)$ обеспечивает максимально допустимую концентрацию атомов H, C_m , для любых x при заданных P_{in} и P_{out} . Поэтому, во-первых, мы приходим к выводу, что, вопреки стандартному уравнению (1), постоянный поток через мембрану не только возможен, когда $\text{grad}C = 0$, но плотность проникающего потока достигает своего максимума, именно когда $C = \text{const} = C_m$.

Далее, принимая $C = \text{const} = C_m$ и решая уравнение (14) относительно $K(x)$ для стационарного случая с граничными условиями (см уравнения (20) и (21))

$$x = 0, \quad K = C_m / \sqrt{P_{in}}, \quad x = L, \quad K = C_m / \sqrt{P_{out}} \quad (23)$$

мы получаем оптимальное распределение K от x :

$$K(x) = \frac{C_m}{\sqrt{P_{in}}} \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right)^{\frac{x}{2L}}, \quad (24)$$

С учетом уравнения (4), оптимальное распределение потенциальной энергии, U оказывается линейным (рис. 4.):

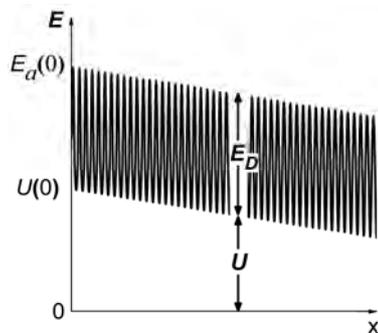


Рис. 4. Диаграмма потенциальной энергии для примеси в неоднородных средах, где изменяется только U (линейно), тогда как E_D остается постоянным

$$U = U(0) - \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_{\text{in}}}{P_{\text{out}}} \right) \frac{x}{L}. \quad (25)$$

Найденное оптимальное распределение $K(x)$ обеспечивает максимальный проникающий поток, j_m , через *неоднородную* мембрану

$$j_m = D \frac{C_m}{2L} \ln \left(\frac{P_{\text{in}}}{P_{\text{out}}} \right), \quad (26)$$

который превышает максимальный проникающий поток через *однородную* мембрану в n раз

$$n = \frac{\ln(P_{\text{in}}/P_{\text{out}})}{2(1 - \sqrt{P_{\text{out}}/P_{\text{in}}})} \quad (27)$$

(заметим, что в случае однородной мембраны максимально допустимая концентрация растворенных атомов H, C_m , достигается только на входной поверхности). Например, $P_{\text{in}}/P_{\text{out}} = 20$, когда $n \approx 2$.

Заключение

Стандартное уравнение диффузии в гетерогенных средах является неполным, и в результате неверным даже в некоторых простейших случаях изотермических однофазных сред. Причина заключается в том, что роль неоднородности среды в диффузионных явлениях связывается только с пространственными вариациями коэффициента диффузии, в то время как пространственные изменения потенциальной энергии диффундирующих частиц, вызванные их взаимодействием с неоднородной средой, не принимаются во внимание. Скорректированное уравнение указывает на наличие дополнительной движущей силы, которая делает возможным диффузию в направлении, противоположном тому, которое предписывается законом Фика даже в изотермической среде, когда нет каких-либо внешних силовых полей. Показано, что водородопроницаемость мембраны из металлического сплава может быть значительно увеличена, если легирующий элемент распределяется оптимальным образом.

Автор благодарит д-ра В. Алимова за его любезное содействие в подготовке статьи, а также профессору Л. Баскину за его интерес к работе.

Список литературы

1. Fromm E. and Gebhardt E. Gase und Kohlenstoff in Metallen (Berlin: Springer; 1976).
2. Fukai Y. The metal-hydrogen system (Springer; 2nd ed., 2005).
3. Flanagan T., Sakamoto Y. Platinum Metals Rev. **37** (1), 26 (1993).
4. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Int. J. Hydrog. Energy, **39**, 19682 (2014).

5. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu. and Livshits A. I. *J. Membr. Sci.* **48**, 154 (2015).
6. Kampen van N. G. J. *Phys. Chem. Solid*, **49**, 673 (1988).
7. Christensen M. and Pedersen J. J. *Chem. Phys.* **119**, 5171 (2003).
8. Zhang Y. and Liu L. *American J. Sci.* **312**, 1028 (2012).
9. Yukawa H., Nambu T. and Matsumoto Y. *J. Alloys and Compounds*, **509**, 881 (2011).

THE EFFECT OF SPATIAL VARIATION IN POTENTIAL ENERGY ON THE DIFFUSION IN HETEROGENEOUS MEDIA

A. I. Livshits

Bonch-Bruевич Saint-Petersburg State University, 22/1 prospekt Bolshevikov,
St. Petersburg 193232, Russia

The standard equation of diffusion in heterogeneous media is found to be incomplete. The effect of heterogeneity on diffusion phenomena is commonly considered to be caused by only spatial variations of diffusion coefficient while the spatial difference in the potential energy of diffusing particles due to their interactions with the inhomogeneous medium is not taken into consideration. The possibility of new transport phenomena in heterogeneous media follows from the corrected equation. In particular the great increase of hydrogen permeability through the membranes of metallic alloy is turned out possible due to an optimization of spatial distribution of the alloy composition.