
О.М. ВАСИЛЬЄВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики
(Вул. Володимирська, 60, Київ 01601; e-mail: vasiliev@univ.kiev.ua)

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЇ ГАЗУ В МЕТАЛЕВІЙ ПЛАСТИНЦІ ЗА НАЯВНОСТІ ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

УДК 539.219.3

В статті пропонується модель, яка описує дифузію газу в металевій пластинці. Модель базується на припущенні, що при проникненні газу в метал, коли концентрація газу перевищує певне критичне значення, відбувається фазове перетворення, в результаті чого властивості системи змінюються якісним чином. В рамках моделі наявність фазового перетворення враховується через зміну значення коефіцієнта дифузії газу в металі. Зокрема, розглядається система, що складається з двох фаз, які відрізняються значенням коефіцієнта дифузії, а границя поділу цих фаз рухається внаслідок дифузії газу. Також у моделі припускається, що на границі поділу фаз концентрація газу в кожній фазі фіксована і є відомою. Аналітичний розв'язок отримано в наближенні, що швидкість дифузійних процесів у металевій фазі (вихідний стан металевого зразка) значно більша за швидкість дифузійних процесів у газований фазі (виникає внаслідок фазового перетворення), а остання значно більша за швидкість руху границі поділу фаз. На основі моделі розраховано профіль просторового розподілу концентрації газу у газований фазі та отримано аналітичну залежність для закону руху границі поділу фаз.

Ключові слова: газ, метал, дифузія, фазове перетворення, рухома границя.

1. Вступ

Дана стаття присвячена проблемі дифузії газу в металі. Ця тема є цікавою і перспективною, незважаючи на досить довгу історію і наявний значний доробок. Скажімо, один з найбільш перспективних напрямків сучасних досліджень в області дифузії в твердих тілах пов'язаний із вивченням дифузії водню у чистих металах та металевих сплавах. Актуальність систем типу метал-водень зумовлена декількома чинниками, серед яких є не тільки фізичні, а й економічні. Скажімо, металевоводневі сполуки використовуються в ядерній енергетиці, при вирішенні екологічних проблем, в процесах очистки водню та при його зберіганні [1–6].

Особливість систем типу метал-водень частиною пов'язана із тою обставиною, що водень має висо-

ку дифузійну рухливість, і це дозволяє йому відносно легко поширюватися у металах. Зрозуміло, що в такому випадку можна очікувати зміни фізико-хімічних властивостей сплаву. Не є виключенням і ситуація, коли дифузія водню в металі призводить до фазових перетворень, які змінюють властивості системи на якісному рівні.

Як приклад такої системи можна навести магнієвий зразок, у якому поширюється шляхом дифузії водень. Відомо, що коли вагова частка водню у металі магнію перевищує 7,6% відбувається фазове перетворення в стан гідриду (див., наприклад, [7]). З прикладної точки зору (в плані вивчення дифузії водню) металевий стан та гідрид якісно відрізняються швидкістю дифузійних процесів: в металевому стані дифузія відбувається значно швидше, ніж у гідриду. Отже, маємо систему з двома фазами, властивості яких якісно від-

різняються. І оскільки утворення нової фази пов'язане з дифузією водню, то фактично, в подібних випадках мова йде про поширення нової фази у зразку [8–11]. Задача має давню історію (див., наприклад, [12]), але, зважаючи на її складність, вона залишається актуальною і нині. Модель, яка пропонується далі, має безпосереднє відношення до даної проблематики. На відміну від попередніх робіт, в яких основна увага приділяється отриманню числових розв'язків, ми отримуємо наближені аналітичні розв'язки, котрі можуть виявитися корисними не тільки для кількісного, а й для якісного аналізу систем з рухомою границею поділу фаз.

2. Модель

Ми будемо розглядати дифузію газу в металі. Зокрема, ми розглядаємо металеву пластинку товщини L (відповідно, просторова координата $0 \leq z \leq L$ вздовж осі, направленої перпендикулярно площині пластинки). В пластинку може проникати газ. З одного боку пластинки (при $z = L$) підтримується постійна концентрація газу C_L . З іншого боку пластинки (при $z = 0$) підтримується концентрація газу $C_0 < C_L$. Ми виходимо з того, що присутність газу в металі приводить до фазового перетворення, внаслідок чого якісно змінюються дифузійні властивості системи. Фазове перетворення відбувається за умови, що концентрація газу перевищує певне критичне значення C_s , яке вважаємо відомим. Таким чином, пластинка умовно розбивається на два прошарки: вихідна, металева фаза (координата $0 \leq z < s$), і нова газувана фаза (координата $s < z \leq L$), яка є наслідком фазового перетворення. Границя поділу фаз визначається координатою $x = s$, причому з часом ця границя переміщується, тобто $s = s(t)$. Переміщення границі поділу фаз пов'язане з поширенням нової фази від правої границі пластинки (координата $z = L$) в глибину, в напрямку лівої границі (координата $x = 0$). Ми виходимо з того, що на границі поділу фаз, з боку нової газуваної фази, концентрація газу фіксована і дорівнює C_s . В металевій фазі, на границі поділу фаз концентрація газу теж фіксована і дорівнює C_0 (така сама, як на лівій границі пластинки). Фактично це означає (враховуючи швидкість дифузійних процесів у металевій фазі), що у металевій фазі концентрація

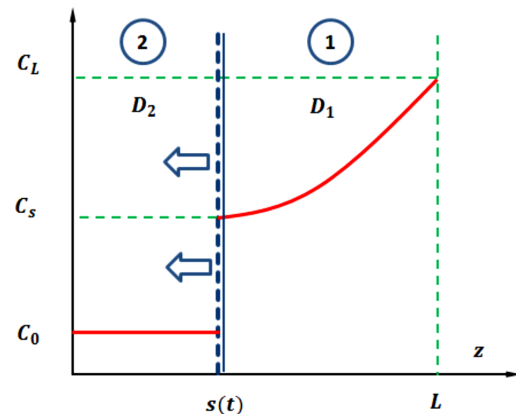


Рис. 1. На правій границі зразка концентрація газу становить величину C_L . В металевій фазі концентрація газу постійна і дорівнює C_0 . В новій газуваній фазі, на границі поділу фаз, концентрація газу дорівнює C_s . Цифрою 2 позначена область металевій фазі, а цифрою 1 позначена область пластинки з газуваною фазою (нова фаза, в яку відбувається перехід з металевій фазі)

газу стала і дорівнює C_0 . Ситуація схематично наведена на рис. 1.

В загальному випадку система описується рівняннями дифузійного типу:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \Delta C_k. \quad (1)$$

Тут $k = 1, 2$, через D_k позначений коефіцієнт дифузії в k -й фазі, а $C_k(t, x)$ є концентрацією газу в цій фазі. Дані рівняння мають бути доповнені граничними умовами. Вони, в силу зазначеного вище, такі:

$$C_2(t, 0) = C_2(t, s) = C_0, \quad (2)$$

$$C_1(t, s) = C_s, \quad (3)$$

$$C_1(t, L) = C_L. \quad (4)$$

Специфіка задачі в тому, що границя поділу фаз рухома, тому, як зазначалося раніше, слід врахувати, що $s = s(t)$. Рівняння для визначення динаміки границі поділу фаз можна отримати з рівняння балансу [7, 8]:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} \Big|_{z=s} - D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} \Big|_{z=s}}{C_1 \Big|_{z=s} - C_2 \Big|_{z=s}}. \quad (5)$$

Початкова умова для функції $s(t)$ має очевидний вигляд

$$s(0) = L, \quad (6)$$

яке фактично означає, що в початковий момент нова фаза відсутня.

Формально наведені вище рівняння мають бути доповнені початковою умовою для розподілу концентрації газу в пластинці. Разом з тим, враховуючи часову ієрархію процесів, ситуацію можна значно спростити. Так, в першу чергу будемо виходити з того, що дифузійні процеси в металевій фазі відбуваються набагато швидше, ніж в новій фазі (умова $D_2 \gg D_1$) [7]. Тому з гарним наближенням можна припустити, що в металевій фазі розподіл газу стаціонарний, а враховуючи граничні умови, вважатимемо що

$$C_2(t, z) \equiv C_0. \quad (7)$$

В цьому випадку рівняння, яке визначає динаміку границі поділу фаз, матиме такий вигляд:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} \Big|_{z=s}}{C_L - C_0}. \quad (8)$$

Просторово-часовий розподіл концентрації в новій фазі (область 1 на рис. 1) буде визначатися рівнянням дифузії (рівняння (1) для значення $k = 1$) з граничними умовами (3), (4). Нескладно збагнути, що головна технічна проблема в даному випадку пов'язана з тим, що одна з границь (границя $x = s(t)$ в умові (3)), на якій задане граничне значення концентрації газу, є рухомою – її положення змінюється з часом. Такого типу задачі мають давню історію і їх розв'язують в основному числовими методами (див. [7–13] і посилання, що містяться там). Ми підемо іншим шляхом і отримаємо наближений, але аналітичний розв'язок. Та спочатку обезрозміримо задачу.

3. Наближений аналітичний розв'язок

Для формалізації задачі введемо такі позначення: безрозмірна координата $x = z/L$, безрозмірна координата границі поділу фаз $r = s/L$, безрозмірна концентрація для газу в новій газованій фазі $\varphi = (C_1 - C_0)/(C_L - C_0)$, безрозмірний час $\tau = tD/L^2$, а також введемо у розгляд параметр $a = (C_s - C_0)/(C_L - C_0)$. В такому випадку просторово-часовий розподіл концентрації газу визначається рівнянням

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad (9)$$

а рівняння для визначення руху границі поділу фаз запишеться так:

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x=r}. \quad (10)$$

В початковий момент для залежності $r(\tau)$ маємо умову

$$r(0) = 1. \quad (11)$$

Граничні умови для функції $\varphi(\tau, x)$ матимуть вигляд

$$\varphi(\tau, x = 1) = 1, \quad (12)$$

$$\varphi(\tau, x = r) = a. \quad (13)$$

Для отримання нульового наближення $\varphi^{(0)}$ для закону руху границі поділу фаз врахуємо, що швидкість дифузійних процесів у новій фазі (область 1 на рис. 1) велика у порівнянні зі швидкістю руху границі поділу фаз. Якщо так, то ми можемо (в нульовому наближенні) вважати розподіл концентрації стаціонарним, який описується рівнянням

$$\frac{\partial^2 \varphi^{(0)}}{\partial x^2} = 0. \quad (14)$$

З урахуванням граничних умов (12) та (13) маємо розв'язок

$$\varphi^{(0)}(x) = 1 - \frac{1-a}{1-r}(1-x). \quad (15)$$

Підставивши розв'язок (15) в рівняння (10), знайдемо таке:

$$\frac{dr^{(0)}}{d\tau} = -\frac{1}{a} \frac{1-a}{1-r^{(0)}}. \quad (16)$$

Враховавши початкову умову (11), отримаємо нульове наближення для закону руху границі поділу фаз:

$$r^{(0)}(\tau) = 1 - \sqrt{2\tau\alpha}, \quad (17)$$

де параметр α визначається виразом

$$\alpha = (1-a)/a. \quad (18)$$

Слід зазначити, що отримані співвідношення добре узгоджуються з результатами інших досліджень (див., наприклад, [7, 8, 11]). Разом з тим, нульове наближення є досить грубим, і його бажано

уточнити. Зокрема, якщо підставити залежність (17) у вираз (15) для стаціонарного розв'язку, який визначає розподіл концентрації газу, то формально розподіл концентрації залежатиме від часу (через залежність від часу параметра r). Однак з фізичної точки зору такий розв'язок не можна вважати коректним. Адже в процесі його отримання ми врахували вплив розподілу газу на динаміку руху границі поділу фаз. Однак існує і "зворотний" вплив: рух границі поділу фаз впливає на розподіл концентрації газу. Щоб оцінити цей вплив, представимо функцію φ в такому вигляді:

$$\varphi = \varphi^{(0)} + \delta\varphi, \quad (19)$$

де $\delta\varphi$ є добавкою до нульового наближення. Ця добавка зумовлена рухом границі поділу фаз. Тоді (з урахуванням рівняння (14)) для $\delta\varphi$ отримаємо таке рівняння:

$$\frac{\partial \delta\varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \delta\varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial \varphi^{(0)}}{\partial r} \frac{dr}{d\tau}. \quad (20)$$

Фактично, це є "точне" рівняння. Але якщо швидкість руху границі поділу фаз є малою у порівнянні зі швидкістю релаксаційних процесів в газованій фазі, то для даного рівняння припустимо вважати границю поділу фаз нерухомою. Тоді можна обмежитись пошуком стаціонарного розв'язку, попередньо замінивши вираз для $dr/d\tau$ відповідно до співвідношення (16). В результаті отримаємо таке рівняння:

$$\frac{\partial^2 \delta\varphi}{\partial x^2} = \frac{(1-a)^2(1-x)}{a(1-r)^3}. \quad (21)$$

Враховавши граничні умови

$$\delta\varphi(1) = \delta\varphi(r) = 0, \quad (22)$$

легко знаходимо розв'язок:

$$\delta\varphi = -\frac{(1-a)^2(1-x)(x-r)(2-r-x)}{6a(1-r)^3}. \quad (23)$$

Таким чином, для профілю густини в першому наближенні отримуємо такий вираз:

$$\varphi^{(1)} = 1 - \frac{(1-a)(1-x)}{1-r} - \frac{(1-a)^2(1-x)(x-r)(2-r-x)}{6a(1-r)^3}. \quad (24)$$

Отже, перше наближення дає нелінійну поправку (для залежності від координати) в просторовому розподілі концентрації газу в новій фазі.

Якщо скористатися першим наближенням (24) для концентрації газу, то в першому наближенні рівняння для визначення руху границі поділу фаз матиме вигляд

$$\frac{dr^{(1)}}{d\tau} = \frac{(1-4a)(1-a)}{3a^2(1-r^{(1)})}. \quad (25)$$

В першому наближенні отримаємо

$$r^{(1)}(\tau) = 1 - \sqrt{2\beta\tau}, \quad (26)$$

де параметр β визначається як

$$\beta = \frac{(1-a)(4a-1)}{3a^2}. \quad (27)$$

Таким чином, як в нульовому, так і в першому наближенні залежність координати границі поділу фаз від часу (вирази (17) та (26)) має однотипний характер, однак коефіцієнти (α і β) під коренем різні. Ці параметри є важливими, оскільки визначають час T повного проникнення нової фази в металеву пластину. В нульовому наближенні

$$T^{(0)} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{a}{2(1-a)}, \quad (28)$$

в той час, як у першому наближенні

$$T^{(1)} = \frac{1}{2\beta} = \frac{3a^2}{2(1-a)(4a-1)}. \quad (29)$$

Обидва параметри (α отже, і час повного проникнення нової фази) залежать від параметра a , однак залежність ця якісно різна. Вона проілюстрована на рис. 2.

Залежність $\alpha(a)$ є монотонною, на відміну від залежності $\beta(a)$. Остання має екстремум за значення $a = 0,4$, і обертається в нуль за значень $a = 0,25$ та $a = 1$. Тому залежність часу повного проникнення нової фази в пластинку в нульовому та першому наближеннях демонструє якісно різну поведінку. Ці залежності наведені на рис. 3.

В нульовому наближенні час повного проникнення нової фази монотонно зменшується до кінцевого нульового значення за умови зменшення значення параметра a . В першому наближенні у випадку

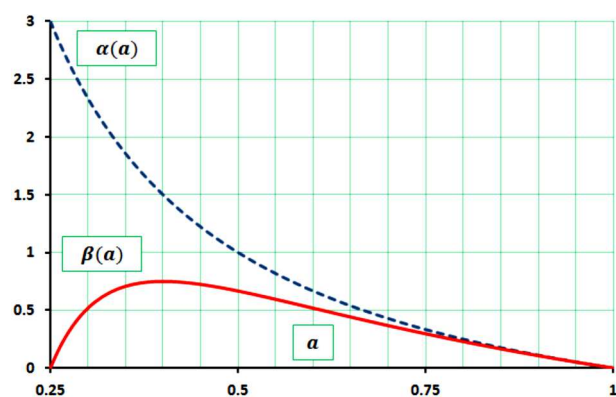


Рис. 2. Залежність параметрів α (пунктирна лінія) та β (суцільна лінія) від параметра a

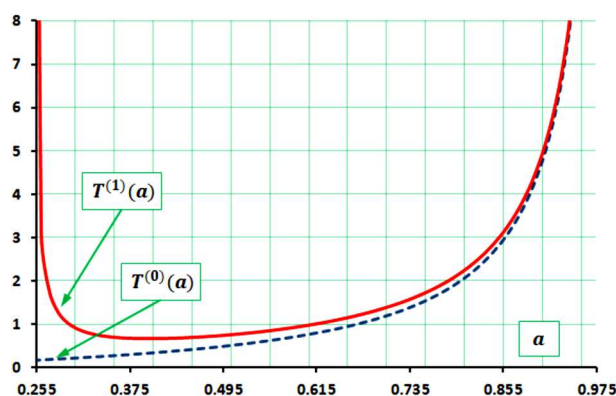


Рис. 3. Залежність часу повного проникнення нової фази від параметра a (пунктирна лінія – нульове наближення $T^{(0)}$, суцільна лінія – перше наближення $T^{(1)}$)

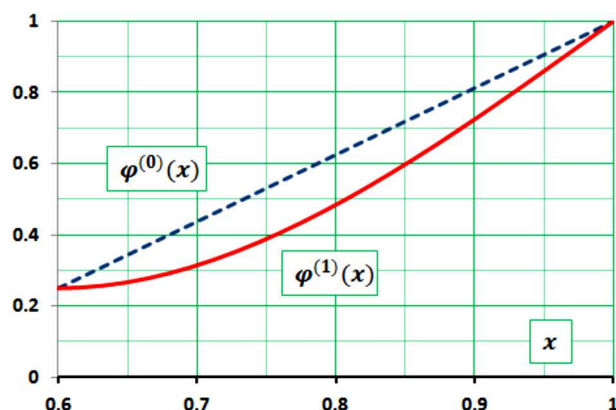


Рис. 4. Просторовий розподіл концентрації газу в новій фазі (нульове наближення $\varphi^{(0)}$ – штрихована лінія, перше наближення $\varphi^{(1)}$ – суцільна лінія). Для розрахунків використані значення $r = 0,6$ та $a = 0,25$

зменшення значення параметра a час проникнення нової фази зменшується до мінімального значення $2/3$ за значення $a = 0,4$, після чого час проникнення починає зростати (до нескінченності). Значення $a = 0,25$ є особливим (час проникнення нескінченний). Особливість цього значення пов'язана з тим, що внаслідок відхилення розподілу концентрації газу в новій фазі від лінійного потік газу через границю поділу фаз дорівнює нулю (див. співвідношення (25)). Ситуація проілюстрована на рис. 4.

Профілі розподілу концентрації газу наведені в нульовому та першому наближеннях. В розрахунках були використані значення $r = 0,6$ та $a = 0,25$. Якщо формально зменшити значення параметра a , то похідна від функції концентрації на границі змінює знак. Фактично це означає, що значення $a = 0,25$ є граничним, а модель застосовна при значеннях $0,25 < a < 1$.

4. Аналіз результатів

Далі проаналізуємо отримані результати та оцінимо область застосовності запропонованої моделі. Зокрема, використане нами наближення базувалося на припущенні, що швидкість руху границі поділу фаз набагато менша за швидкість дифузійних процесів у новій фазі. Математично це твердження зводиться до умови

$$\left| \frac{dr}{d\tau} \right| \ll 1, \quad (30)$$

що, з урахуванням виразу (10), дає таке співвідношення:

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x=r} \ll a. \quad (31)$$

Якщо ввести у розгляд параметр

$$\xi = 1 - r, \quad (32)$$

який визначає глибину проникнення нової фази в пластинку, то умову застосовності моделі можна подати як

$$\xi \gg \alpha \geq \beta. \quad (33)$$

Ця умова виконується, якщо

$$|1 - a| \ll 1. \quad (34)$$

Таким чином, параметр $|1 - a|$ в рамках використаного підходу має розглядатись як малий параметр. Тоді розподіл (24) можна інтерпретувати як розклад по малому параметру (до другого порядку). У відповідному виразі лінійний доданок (по малому параметру) відповідає наближенню, в рамках якого границя поділу фаз є нерухомою. Квадратичний доданок (по малому параметру) враховує вплив руху границі поділу фаз на розподіл концентрації газу у новій фазі.

Слід також відзначити, що запропонована модель не описує динаміку системи на початковому етапі утворення нової фази в металі. Причина в тому, що при малих значеннях глибини проникнення ξ , як це є на початку процесу, умова (33) не виконується. Це давно відома проблема. Разом з тим, якщо виконується умова (34), то область, для якої незастосовна модель, є незначною і даним ефектом можна знехтувати.

5. Висновки

Запропонований в роботі підхід дозволив отримати аналітичний наближений розв'язок для профілю концентрації газу в новій фазі. Цей розв'язок враховує як вплив потоку газу на положення границі поділу фаз, так і вплив руху границі на розподіл концентрації газу в новій фазі. Зокрема показано, що рух границі поділу фаз приводить до нелінійного розподілу концентрації в новій газованій фазі. Розраховані аналітичні залежності, як мінімум на якісному рівні, узгоджуються з наявними експериментальними даними та результатами числових розрахунків [6–8, 12]. Тому є підстави вважати, що отримані результати і загальна методологія можуть бути корисними для обробки результатів експериментів та прогнозування властивостей відповідних систем.

Автор висловлює щирі подяку А.М. Лазнику за корисні обговорення та мотивацію для проведення досліджень.

1. А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах. *Усп. физ. наук* **173** (10), 1107 (2003).
2. *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*. Edited by H. Wipf (Springer, 1997).
3. G. Douglas, D. Ivey, O. Northwood. Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy. *J. Mater. Sci.* **18**, 321 (1983).

4. J.H. Woo, C.B. Jung, J.H. Lee, K.S. Lee. Electrochemical characteristics of nanocrystalline $ZrCr_2$ and Mg_2Ni type metal hydrides prepared by mechanical alloying. *J. Alloy. Compd.* **293–295**, 556 (1999).
5. N. Cui, P. He, J.L. Luo. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials. *Electrochimica Acta* **44** (20), 3549 (1999).
6. X. Yao, C.Z. Wu, H. Wang, H.M. Cheng, G.Q. Lu. Effects of carbon nanotubes and metal catalysts on hydrogen storage in magnesium nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 494 (2006).
7. X. Yao, Z.H. Zhu, H.M. Cheng, G.Q. Lu. Hydrogen diffusion and effect of grain size on hydrogenation kinetics in magnesium hydrides. *J. Mater. Res.* **23** (2), 336 (2008).
8. C. Schuh. Modeling gas diffusion into metals with a moving-boundary phase transformation. *Metallurg. Mater. Trans. A* **31A**, 2411 (2000).
9. N. Teichman, M. Hamm, A. Pundt. Fast lateral hydrogen diffusion in magnesium-hydride films on sapphire substrates studied by electrochemical hydrogenography. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 1634 (2018).
10. Y. Zhou, T.H. North. Kinetic modelling of diffusion-controlled, two-phase moving interface problems. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 505 (1993).
11. M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *J. Alloy. Compd.* **238**, 193 (1996).
12. R.E. Pawel. Diffusion in a finite system with a moving boundary. *J. Nucl. Mater.* **49**, 281 (1973).
13. H. Basirzadeh, A.V. Kamyad. An approach for solving of a moving boundary problem. *J. Appl. Math. Comput.* **14**, 97 (2004).

Одержано 25.12.18

A.N. Vasilev

A MODEL OF GAS DIFFUSION IN A METAL PLATE WITH PHASE TRANSFORMATION

Summary

A model of gas diffusion in a metal plate has been proposed, in which a phase transformation “metal-gassed metal” takes place, when the gas concentration exceeds a certain critical value, and the properties of the system change qualitatively. The phase transformation is modeled by changing the coefficient of gas diffusion. In particular, a system of two phases with different diffusion coefficients and a moving interface between them is considered. The gas concentrations in both phases at the interface are assumed to be the known constants. An analytical solution is obtained in the approximation that the diffusion in the metal phase (the initial state of a metal layer) is much quicker than that in the gassed-metal one, with the both being much quicker than the motion of the phase interface. In the framework of this model, the spatial distribution of the gas concentration in the gassed-metal phase is calculated, and the analytic formula describing the motion of a phase interface is derived.