

PACS numbers: 66.30.je, 66.30.jp, 68.35.Fx, 68.43.Jk, 88.30.rd

Рушійна сила процесу наводнення металів. I. Титан йодидний

А. А. Школа

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Загальною умовою принципового здійснення процесу наводнення в прямому напрямку в закритій системі є нерівності $\Delta G_p < 0$ і $\Delta S > 0$. Спираючись на принципи термодинаміки нерівноважних процесів Онзагера, можна виділити деякі основні потенціали, що як сприяють процесу, так і затримують його. Значення цих потенціалів на різних етапах просування фронту дифузії через поверхневий шар зразка неоднакове. За даними експерименту (P , T , m_H , τ) та оціненим ефективним коефіцієнтом дифузії $D_{\text{эф}}$ і об'ємом ΔV , заповненим газом за час $\Delta \tau$, обчислено модуль стискання розчиненого газу водню $d\mu/d\rho$. Зменшення цього модуля збільшує градієнт концентрації, який установився в зразку при даних внутрішніх напруженнях; тому сили релаксації великі. Побудовано залежності $d\mu/d\rho = f(\tau, h)$ для різних станів T_i . По суті величина $d\mu/d\rho$ і градієнт пружних сил конкурують у процесі наводнення, що ілюструють залежності $d\mu/d\rho = f(h)$. Рівняння $d\mu/d\rho = kT/\rho$ створює сімейство $1/T$ -залежностей, що уможливорює оцінити енергію активації релаксації пружних сил.

Общим условием принципиального осуществления процесса наводороживания в прямом направлении в закрытой системе являются неравенства $\Delta G_p < 0$ и $\Delta S > 0$. Опираясь на принципы термодинамики неравновесных процессов Онзагера, можно выделить некоторые основные потенциалы, которые как способствуют процессу, так и сдерживают его. Значение этих потенциалов на разных этапах продвижения фронта диффузии через поверхностный слой образца неодинаковое. Из данных эксперимента (P , T , m_H , τ), оценённого эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$ и объёма ΔV , заполненного газом за время $\Delta \tau$, вычислен модуль сжатия растворённого газа водорода $d\mu/d\rho$. Уменьшение этого модуля увеличивает градиент концентрации, который установился в образце при данных внутренних напряжениях; поэтому силы релаксации — большие. Построены зависимости $d\mu/d\rho = f(\tau, h)$ для разных состояний T_i . По существу, величина $d\mu/d\rho$ и градиент упругих сил оказываются конкурирующими в процессе наводороживания, что иллюстрируют зависимости $d\mu/d\rho = f(h)$. Уравнение $d\mu/d\rho = kT/\rho$ даёт семейство $1/T$ -зависимостей, что позволяет оценить

енергію активації релаксації упругих сил.

In a closed system, the general conditions of fundamental realization of hydrogenation process in a forward direction are the following inequalities: $\Delta G_p < 0$ and $\Delta S > 0$. Based on the principles of Onsager's thermodynamics of nonequilibrium processes, it is possible to distinguish some basic potentials promoting the process or hindering it. Significance of these potentials at different stages of movement of diffusion front through the surface layer of the sample is different. Based on the experimental data (P , T , m_H , τ) and the estimated effective diffusion coefficient D_{ef} and volume ΔV_i filled by gas during the time $\Delta\tau$, the module of compression of hydrogen gas, $\partial\mu/\partial\rho$, is calculated. Reduction of this module increases the gradient of concentration, which established in the sample under the given internal stresses; so, the strength of relaxation is high. Dependences $\partial\mu/\partial\rho = f(\tau, h)$ are plotted for various states of Ti. Inherently, the quantity $\partial\mu/\partial\rho$ and gradient of elastic strengths are competitive during the hydrogenation process that is illustrated by the plot of $\partial\mu/\partial\rho = f(h)$. The equation $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ generates a family of reciprocal-temperature dependences, which allow to estimate the activation energy of elastic-strengths' relaxation.

Ключові слова: йодидний титан, наводнення металів, рушійна сила, градієнт пружних сил, модуль стискання газу.

(Отримано 18 травня 2012 р.)

1. КРИТЕРІЙ НАПРЯМКУ ТА РУШІЙНА СИЛА ПРОЦЕСУ

У хімічних процесах, подібно до механічного (гравітаційного), є свій потенціал. Подібно до механічного, він зменшується в процесах, що перебігають. Остаточна зупинка процесу означає досягнення мінімуму цього потенціалу. Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачати чи буде даний процес позитивним, чи негативним. Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості протікання реакції в прямому напрямку без витрати роботи, є нерівності:

$$\Delta G_{p,T} < 0 \text{ і } \Delta S > 0, \quad (1)$$

де $G_{p,T}$ — ізобарно-ізотермічний потенціал, S — функція стану, що виявляє основний зміст другого закону термодинаміки в існуванні та неспаданні її в ізольованій системі.

У зворотному напрямку при даних P і T реакція неможлива, тому що для протилежного процесу в даному випадку $\Delta G_{p,T} > 0$.

Отже, мірою хімічної спорідненості буде величина ΔG , яка є рушійною силою процесу в самому загальному вигляді.

Серед можливих доступних в експерименті систем і методів дослідження та аналізу перебігу взаємодії газів з твердими тілами виникає прагнення, не зважаючи на вибрані матеріали, знайти мак-

симальну універсальність, виявити найбільш загальні закономірності критерію напрямку процесу та взаємозв'язку макропараметрів, доступних у вимірах експерименту. Це і стало основною метою роботи.

2. ОБЛАДНАННЯ. АПАРАТУРА ТА МЕТОДИКА НАВОДНЕННЯ

Як об'єкти дослідження використовувались зразки з різними вихідними станами Ті (йодидний, литі електродугового та електронно-променевого переплаву, а також литі першого типу, відпалені в α - та β -області). Зразки мали форму дисків $\varnothing 10\text{--}12$ мм і заввишки 2–3 мм та кругової шайби (Ті, литий електронно-променевим способом) з розмірами $d_{\text{зн}} = 45$ мм, $d_{\text{вн}} = 30$ мм і товщиною 1 мм. Густина всіх використаних станів Ті визначалась методом гідростатичного зважування: з 4–5 вимірів брали середнє значення з чотирма цифрами після коми. В даній частині роботи (I) результати досліджень ілюструються тільки на основі йодидного титану.

Наводнення виконувалось за методикою [1]. Поверхню зразків обробляли в спеціально сконструйованому тримачі [2]. Після промивання в бензині, ацетоні, спирті і просушуванні зразки розміщувались у тиглях зі сталі 12Х18Н10Т і завантажувались у реакторний пристрій установки ВВГМ-2М [3]. Реактор у зібраному вигляді відкачувався паромасляним та сорбційним насосами до вакууму 10^{-2} Па. Попередньо нагріту до необхідної температури ($T \leq 1000$ К) відокремлену шахтну піч одягали на реактор, що надавало змогу досягати в ньому впродовж 30–40 хв. температури $\cong 390^\circ\text{C}$, необхідної для процесу поглинання водню. Водень за кімнатної температури, що пройшов термосорбційне очищення в межах установки, вводився в розігрітий реактор. Відбирання цим воднем енергії від реакторної системи досягало $\Delta W \geq 0,18$ кДж, і призводило до зниження температури і тиску в реакторі, які відновлювались через 10–15 хв. до попереднього значення.

Дослідження виконувались у режимі нагріву й ізобарно-ізотермічному режимі, що задавався типом взятого матеріалу, в межах 650–800 К і тиску водню 0,5–0,6 МПа. Тиск вимірювався манометром МО з точністю $\pm 6 \cdot 10^{-4}$ МПа, а температура зразка — хромель-алюмель-термоелементом, ізольованим від водню, з точністю до ± 5 К. Оброблення експериментальних кривих $P = f(\tau)$ і $T = f(\tau)$ надавало змогу визначати температуру початку поглинання водню $T_{\text{п}}$, час інкубаційного (індукційного) періоду $\tau_{\text{інк}}$ — час від моменту впуску газу до явного поглинання, густину потоку $J = f(\tau, C_{\text{H}})$ в зв'язку з часом τ і концентрацією водню C_{H} та кінетичну концентрацію водню (кількість поглинутого водню в певний момент часу, віднесено до всієї маси наводнюваного матеріалу).

Кількість поглинутого водню визначалась зважуванням на вагах

ВЛР-20 з точністю $1,5 \cdot 10^{-5}$ г та розраховувалась за зміною тиску в реакторній системі: маса поглинутого чи випущеного зі зразка водню Δm_{H} за певний проміжок часу Δt пропорційна зміні тиску в робочому об'ємі ΔP за той самий час. В окремих випадках вміст поглинутого водню визначався за допомогою хроматографа VH-9.

У даній частині роботи надаються результати дослідження йодидного титану.

3. РЕАКЦІЯ В СИСТЕМІ ГАЗ–МЕТАЛ. ПАРАМЕТРИ ОПИСУ МАКРОСИСТЕМИ

Взаємодія газу (H_2) з твердою речовиною (Me), хоча і не завжди є реакцією, закінчується розчиненням газу в Me. З цього, власне, і почалось всебічне вивчення приймання газів металами [4–11]. Але процес проникнення газу в метал складний, багатостадійний, і нездійснення однієї зі стадій припиняє весь процес наводнення.

Задача полягає не тільки в описі кінетики розчинення, чи в описі поведінки системи в часі, а, як зазначено вище, в прагненні вказати на причини зупинки, напрямок руху та оцінити рушійну силу процесу.

Коли процес проникнення газу здійснюється, то його можна характеризувати загалом такими величинами як ефективна енергія активації $E_{\text{еф}}$ процесу чи густина потоку газу через поверхню $J_{\text{еф}}$. До того ж увага при всіх змінах цих параметрів при перебігу процесу зміщується на самий об'єкт дослідження (дифузія, фазові перетворення). І все ж обидва ці параметри швидше засвідчують більш глибоко заховані причини, які визначають напрям ходу процесу. До того ж вивід загальних рівнянь, що описують дифузію, рух водню в металі, зроблений при спрощених допущеннях: всі властивості металу ізотропні, коефіцієнт дифузії водню в металі і напруження в ньому мовби не залежать від концентрації водню. Але при більш загальному підході виникає необхідність розглядати процеси при дослідженні потоку термодифузії як результат одночасного впливу ґradientів величин ∇C_{H} (проста дифузія) і ∇T (термічна дифузія). У початковий момент переважає перший фактор, а в міру зростання температури — другий.

Найбільший успіх у цьому напрямку пов'язаний із застосуванням термодинаміки нерівноважних (необоротних) процесів Онзагера [12–15], де обґрунтовано уявлення про те, що рушійною силою дифузійного переміщення є не ґradient концентрації (∇C), а ґradient хімічного потенціалу ($\nabla \mu$). Тоді густина потоку J через поверхню чи в об'ємі $J_i \approx L_i \nabla \mu_i$. Швидкість дифузії також залежить від цих сил.

З теорії Онзагера випливає важливий наслідок, що потік i -го компонента залежатиме від усіх можливих наявних в системі ґradientів. Отже, загальна система лінійних рівнянь має форму, яка може скласти матрицю відповідного розміру

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (2)$$

де J_i — потік частинок, L_{ik} — скалярна величина (коефіцієнт дифузії, коефіцієнт теплопереносу чи провідність за умови наявності зовнішнього електричного поля $\mathbf{E} \neq \mathbf{0}$), а X_k — рушійна сила процесу.

Коефіцієнти L_{ik} називаються феноменологічними коефіцієнтами, а діагональні коефіцієнти матриці L — власними коефіцієнтами, що можуть відповідати за явища переносу, теплопровідності, електропровідності, а також в'язкості. Коефіцієнти L_{ik} ($i \neq k$) називаються коефіцієнтами взаємності; вони описують інтерференцію між незворотними процесами, результат перехресних впливів градієнтів названих факторів. Так, якщо представити перший рядок матриці, де густина потоку одного типу частинок (атомів водню) лінійно зв'язана з силами

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \quad (3)$$

то типовими величинами X_n можуть бути проста (∇C_n) або термічна дифузія (∇T) в системі (в зразку), або обидва типи дифузії, а також градієнт деформації, що може залежати від температури. Тобто поряд з іншими потенціалами не можна нехтувати і пружними потенціалами будь-якого походження, що, на жаль, у більшості робіт не береться до уваги.

Отже, процес наводнення обумовлений певними градієнтами деякої інтенсивної змінної стану (градієнта концентрації ∇C_n в певній області температур), градієнта температури ∇T та градієнта пружного потенціалу.

Більш того, коли J є функцією n незалежних потенціалів (змінних), припустимо і таких, що не виявили помітного внеску до процесу, а можуть існувати, то сума в правій частині рівності має бути повним диференціалом цієї функції.

Аналіз коефіцієнта пропорційності (кінетичного коефіцієнта L_i) при дії декількох факторів (рушійних сил процесу) призводить до узагальнення, тобто замість феноменологічного коефіцієнта може бути застосована зовсім інша результуюча величина — так звана рухливість [швидкість/(од. сили-моль)].

Потоки при дії зовнішніх сил будуть визначатися як потоки втілених атомів водню, виміряних відносно ґратки металу-розчинника. Нехай c — концентрація водню, тобто відношення числа атомів водню до числа атомів металу-розчинника. В зв'язку з таким позначенням n буде число атомів металу-розчинника в одиничному об'ємі (тоді $nc = \rho$ — густина атомів водню). Згідно із співвідношенням Ейнштейна запишемо коефіцієнт дифузії i -го компонента в слабкому розчині, що маємо на початковому етапі процесу: $D_i = B_i kT$ [16–18]; тут B_i — рухливість частинки i -го сорту. З нагрі-

вом, крім залишкових, ще додаються температурні напруження.

Доречно зв'язати густину ρ з хімпотенціалом μ . Можна припустити, що $\rho(\partial\mu/\partial\rho) = kT$ [17]. Тоді з формули $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ для ідеального газу відтворюється сімейство співвідношень відповідно в кожному взятому матеріалі; воно має найпростіший вигляд для потоку однотипних частинок.

У випадку значних напружень у кристалі $\partial\mu/\partial\rho$ ідентифікується як істотний (невід'ємний) модуль стискання розчиненого «водневого газу». Цей модуль, тісно пов'язаний з градієнтом концентрації, є чутливим до пружних деформацій [17] і впливає на потік J_i .

Очевидно, можна стверджувати про певну результуючу рушійну силу процесу, обумовлену ∇C , ∇T і градієнтом, що пов'язується з релаксацією пружних сил у кристалі за умови відсутності електричного та магнітного полів ($\mathbf{E} = \mathbf{0}$, $\mathbf{H} = \mathbf{0}$), як в даній системі, що поглинає водень.

Тоді, повертаючись до системи лінійних рівнянь (2) можна з певністю під густиною потоку J розуміти явні три складові цієї величини, що утворюють квадратну матрицю, в даному випадку з трьох рядків і трьох стовпців. Діагональні елементи L_{ik} являють собою коефіцієнти переносу і їх визначення виходить за межі термодинамічних теорій. Співвідношення між недіагональними елементами повинні, таким чином, виявляти аналогію із співвідношеннями між термодинамічними величинами. Виходячи з всього цього можна стверджувати, що

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (4)$$

Ці рівності відомі як співвідношення взаємності Онзагера, що вказують на симетрію у взаємодії різних процесів. Наприклад, вплив сили дифузії ∇C на потік енергії і вплив теплової сили ∇T на потік речовини [14, 15].

На даному етапі постають ускладнення в розмежуванні цих трьох складових потоку. Проте, тут є вихід на експеримент: з досліду через температурно-часові залежності (T і τ) можна визначити ефективний коефіцієнт дифузії $D_{\text{еф}}$ та об'єм заповнення газом ΔV_i за час $\Delta\tau_i$, а через нього наблизитись до визначення густини водню в металі ρ і обчислити модуль стискання $\partial\mu/\partial\rho$, як ефективне термодинамічне співвідношення процесу наводнення в режимі нагріву. Цю величину можна прийняти за характеристику середнього значення рушійної сили процесу наводнення.

4. ОЦІНКА ГУСТИНИ ВОДНЮ В ДИФУЗІЙНОМУ ФРОНТІ

Визначення концентрації водню C_H виконувалось за методикою [19]. Оскільки дифузія водню в α -фазі поверхневого шару є контро-

люючою стадією процесу перетворення $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ при остаточному утворенні дигідриду в цьому шарі, то проміжки часу Δt_i для оцінки глибини проникнення водню і об'єму ΔV_i пов'язувались з коефіцієнтом дифузії D_H саме в α -фазі. За зниженням показів манометра визначалась маса Δm_i водню у відповідному об'ємному «поясі» $\Delta V_i = V_n - V_{n+1}$, в який поширюється водень за час Δt_i . Глибина проникнення водню Δh_i за час Δt_i надала змогу визначити об'єм відповідного поясу ΔV_i як різницю між попереднім і наступним об'ємами ($V_n > V_{n+1}$) і середню концентрацію водню в ньому. Концентрація визначалась з припущення, що водень зосереджується переважно у відповідному «поясі» фронту дифузії і локалізується в структурних тетра-порожнинах.

Середня густина водню в об'ємі «поясу» дорівнює $\overline{\rho_H^{(i)}} \equiv \Delta m_i^{(i)} / \Delta V_i$. З експерименту за час Δt_i брали середню температуру $\overline{T_i}$ і оцінювали рушійну силу:

$$\partial \mu / \partial p = k \overline{T_i} / \overline{\rho_i}. \quad (5)$$

Побудовані зміни цієї величини в часі чи за глибиною проникнення для всіх взятих сукупно різних вихідних станів T_i утворюють сім'ю характеристичних кривих, що надають змогу поглянути на перебіг процесу наводнення через зміну рушійного потенціалу в кожному з цих станів.

5. ПЕРЕДУМОВИ, ЩО СУПРОВОДЖУЮТЬ ПРОЦЕС НАВОДНЕННЯ. ТИТАН ЙОДИДНИЙ

Раніше в фізиці переміщення частинок зауважувалось про присутність деяких сторонніх сил, де автори, абстрагуючись, відштовхувались від класичної «сталості тертя», «сили тертя» [20, 21], пропорційній швидкості частинки і напрямленої проти її руху. Показовим є те, що навіть при описі хаотичного Броунівського руху в рівнянні Ланжевена, крім в'язких дисипативних сил уже присутня випадкова сила, що виражається тільки через статистичні величини. Та ці раніше зазначені сили тертя як гіпотетичні набувають конкретного змісту: сили пружності, що виникають при проникненні Н в метал [22, 23]. Нижче проілюстровано ці твердження на зразках титану йодидного у вигляді стружки та у формі диска.

А. Стружка. З метою усунення до мінімуму напруження в зразку при наводненні брали стружку з йодидного титану розміром $3,5 \times 1,5 \times 0,3$ мм³. Стружка наводнювалась при різній геометрії (двох статистичних умовах) досліду, взята з однаковою загальною масою 3 г у кожному варіанті: розсипалась по дну контейнера аби не мати механічного контакту між складовими стружки; з такою ж масою зсипалась у закритий сталевий тигель і, таким чином, її частинки

мали механічний і тепловий контакт.

Результати дослідів подано на рис. 1, де представлена зміна рушійної сили з глибиною проникнення $\partial\mu/\partial\rho = f(h)$.

У першому варіанті (див. таблицю та криву 1 на рис. 1) хід зміни рушійного потенціалу має стрибкуватий характер: у стружці складові відрізнялись за розміром і в наближено однакових частинках (групах) цей параметр зростає, а в інших групах спадає. Звісно, в кожній складовій, без контакту з сусідніми, всі стадії проникнення водень проходив у відокремлених частинках, даючи внесок в результуючий потік ΣJ_i від кожної складової і групи. Якщо взяти до уваги, що при малій площі поверхні (недостатність активних центрів) конкурував ще й кисень, то процес проникнення водню в цьому випадку зовсім утруднений.

Що розмір поверхні об'єкту поглинання стає критичним було підтверджено у власних дослідях. Зменшуючи кратно початкову площу поверхні $S_p = 8,859 \text{ см}^2$ у кожному наступному досліді в співвідношенні 1:1/2:1/4:1/8, в останньому значенні ($S_{1/8} = 1,2 \text{ см}^2$) абсорбція водню, фактично не реалізується у відкритому контейнері. В цьому випадку із підвищенням температури процес поглинання Н заглушується інтенсивним окисненням. Тим паче у випадку уособленої стружки, де площа поверхні складає $S_c = 0,0525 \text{ см}^2$.

На кривій 2 рис. 1 стружка знаходилась у більш «виграшному» технологічному стані.

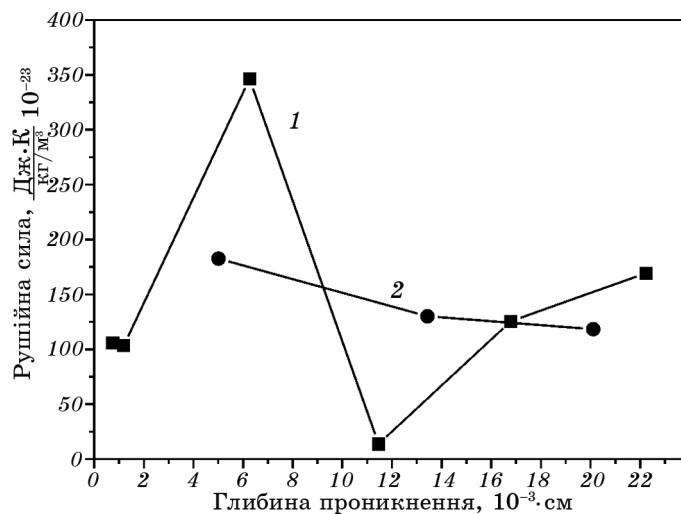


Рис. 1. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення (стружка, титан йодидний). 1 — стружку розсипано по дну контейнера, контакт між складовими відсутній; 2 — стружку зсипано в закритий тигель, де є механічний і тепловий контакт.

ТАБЛИЦЯ. Енергія активації релаксації напружень та енергія активації дифузії Н в йодидному титані.

№ досл.	Енергія активації релаксації напружень, кДж/моль		Матеріал (тип зразка)	Ефективна енергія активації дифузії водню в α -фазі	
	Зростання рушійної сили	Спадання рушійної сили		ккал/моль	кДж/моль
24	68,0 318,5 35,2	477,8	Стружка, розсипана по дну контейнера (відсутні контакти між складовими)		
25		15,68 11,067	Стружка, засипана в тигель (складові мають мех. і тепл. контакт)		
11	16,80 26,45 119,275	8,05 79,35 90,74	Диск з йодидного Ті	13,572 12,380	56,788

У випадку контакту частинок стружки її можна, до деякої міри, сприймати як суцільний об'єкт для поглинання Н, проміжною формою подачі матеріалу між стружкою з ізольованими складовими і, з іншого боку, наближеною до компактного матеріалу. Умови для дисоціації молекул H_2 сприятливіші: значно більша кількість активних центрів зазнає меншого впливу кисню, також з'являється взаємна дія в складових стружки. Наприклад, як при контакті порошку гідриду титану з поверхнею чистого титану [24], так і при утворенні тонкого шару гідриду, швидкість проникнення водню значно вища, ніж у випадку чистого титану [25]. Тобто, каталізатором стає один з продуктів реакції (автокаталіз).

Через те, що рівень пружних сил у системі знижений, то в цьому випадку виконуються фізичні умови принципового здійснення процесу: можливість перебігу реакції в прямому напрямку без витрати роботи, тобто виконується нерівність $d\mu/dr < 0$.

Отже, для умови здійснення процесу тут збігаються і ступінь хімічної спорідненості (енергія приєднання) протон-порожнина, і зниження пружного потенціалу настільки, щоб у твердому стані виконувалась умова рушійної сили процесу: $\Delta G < 0$ чи, як у даному випадку, $\Delta(d\mu/dr) < 0$.

Навпаки, у випадку розсипаної стружки виконуються ці умови тільки на ділянках спадання рушійної сили. У випадках зростання її, де переважає пружний потенціал, $\Delta(d\mu/dr) > 0$. Але окремі члени суми $\Sigma[\Delta(d\mu/dr)]$ можуть бути від'ємними (див. розділ 6), і

можна спостерігати потік J_n (слабке поглинання).

З нових дослідних даних та розрахунків були побудовані залежності типу $\ln(\partial\mu/\partial\rho)-(1/T)$ для цих, як і для всіх інших, матеріалів, що дало можливість оцінити енергії активації релаксації $\epsilon_{a,rel.}$ в процесі наводнення як при зростанні, так і в моменти спадання рушійної сили. У випадку розсіпаної (ізолюваної) стружки $\epsilon_{a,rel.}$ набуває стрибкуватих значень у дуже широких межах 35–478 кДж/моль, тоді як для стружки, складові якої були в контакті, ці величини сягають значень тільки 11–15,68 кДж/моль (див. табл.). По суті, в першому випадку процес наводнення загальмований.

Така різниця в геометрії розташування об'єктів поглинання в дослідях зі стружкою вказує на явище сполучення (комбінації) впливу енергетичного (ентальпійного) і геометричного (ентропійного) факторів [26, 27].

Б. Диск. З усіх розглянутих станів титану найбільш прозорим для проникнення водню є дископодібний зразок, але і в ньому, враховуючи залишкові, температурні напруження та напруження від фазових перетворень, спостерігаються зростання ($\partial\mu/\partial\rho > 0$) та спадання ($\partial\mu/\partial\rho < 0$) рушійного потенціалу. Цей потенціал нарощується і досягає максимуму, збігаючись з концентраційним піком у середині приповерхневого деформованого шару, після чого йде на спад.

Оскільки і стружка (паралелепіеди) і диски з йодидного титану — однорідні матеріали і при механічному обробленні набули напружень, особливо приповерхневий шар, то на залежності рушійна си-

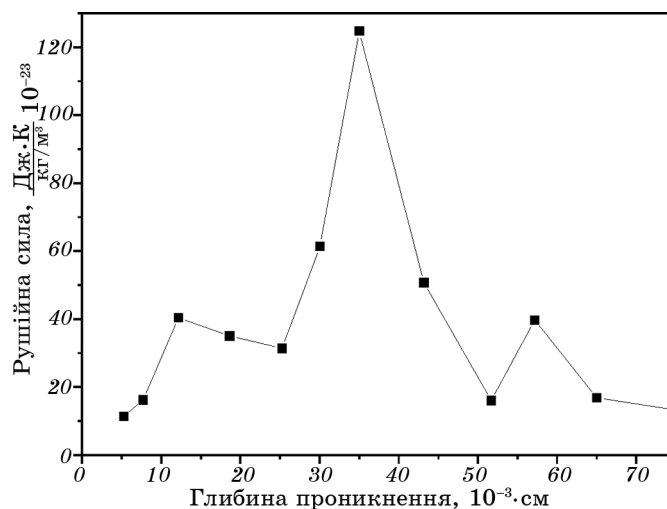


Рис. 2. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення водню з поверхні в об'єм (диск, титан йодидний).

ла–глибина (час) в диска виявляється характер обох способів розташування стружки. Якщо в безконтактній стружці несприятливий хід процесу (зростання значення рушійної сили) переважає, то в тому ж матеріалі в компактній модифікації (диск) спостерігається тенденція до симетрії в зростанні і спаданні значень рушійної сили. Це відображається на рис. 2 і підтверджується значеннями енергій $\epsilon_{a, \text{рел.}}$ (див. табл.).

6. ОБГОВОРЕННЯ

Для перебігу процесу, в якому ∇C_n і ∇T та, фактично, $\nabla \mu$ дають переважаючий внесок у густину потоку J_n , потрібно, щоб ставалася релаксація напружень, які стримували процес. Це помітно у дослідах зі стружкою: там, де відсутній контакт між складовими (рис. 1, крива 1), в окремих групах складових (і в цілому у всій масі) йде наростання відносної характеристики $\partial \mu / \partial \rho$. Тут $\mu = (\partial G / \partial N)_{S, V}$ — хімічний потенціал. Він визначає зміну внутрішньої енергії зі зміною числа частинок на одиницю при сталих значеннях S і V . Якщо мати на увазі зміну енергії всього газу в певному відповідному об'ємі об'єкта (зразка) ΔV_i , то тоді за відомим виразом Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (6)$$

де $\Delta H = U + p \Delta V$ — енергія розширеної системи внаслідок зростання температури T , тобто обидва співмножники в добутку $T \Delta S$ виражають прямування до безладу.

Наступає момент «урівноважування», коли обидва фактори компенсують один одного, і має місце рівність

$$\Delta H - T \Delta S = 0; \quad (7)$$

з цього моменту доданок $T \Delta S$ зростає, що веде до зменшення ΔG , і починається релаксація напружень та звільнення можливих шляхів (каналів) руху водню в об'ємі полікристала.

Потік триває до тих пір, поки не виникне знову перепона: зростання пружних сил, і, так само, потенціалу Гіббса (і $\partial \mu / \partial \rho$) до таких значень, коли припиняється процес.

У випадку кривої 2 (рис. 1) зазначені напруження зняті до мінімуму, і процес реалізується самовільно, тобто $\Delta G < 0$.

Необхідно ще зауважити щодо рушійної сили в даному представленні $\partial \mu / \partial \rho$. Із співвідношення видно, що хімічний потенціал тісно пов'язується з густиною атомів Н у відповідному об'ємному поясі: на перебіг процесів впливає не тільки речовина середовища, а і його концентрація [26]. Відтак, у випадку парної взаємодії [28, 29] густина характеризує ймовірність реакції атом водню–тетраедрична ва-

кансія. Який же порядок величини цієї густини? Відомо, що гранична густина, яку мав би даний газ при тиску в 1 атм., якби був ідеальним, — $\rho_0 = 0,008993 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ [30]. З даних дослідів випливає, що відносна густина у випадку йодидного титану $\rho_H/\rho_0 = 10-10^2$, що, відповідно, зменшує рушійну силу процесу наводнення порівняно з тим, якби виконувалась умова ідеального газу.

7. ВИСНОВКИ

1. При наводненні металів рушійними силами процесу є сукупність декількох внесків, що зумовлюють потік J_H з поверхні в об'єм.

2. На характер процесу наводнення впливають статистичні чинники — ступінь дисперсності об'єктів та геометрія досліду. Наприклад, у випадку стружки (йодидний титан):

стружка, складові якої не мають механічного і теплового контакту, фактично не наводнюється і заглушується інтенсивним окисненням;

та ж стружка з такою ж масою зсипана в закритому тиглі, має механічний і тепловий контакт, наводнюється як компактний матеріал і зовсім не окиснюється.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Металлофизика*, **11**, № 6: 71 (1989).
2. А. А. Школа, *Завод. лаб.*, **49**, № 1: 56 (1983).
3. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Завод. лаб.*, **56**, № 7: 41 (1990).
4. A. Sieverts und B. Krumbhaar, *Z. Phys. Chem.*, **74**, No. 1: 295 (1910).
5. A. Sieverts, W Bergner, und D. Berichte, *Deutsch. Chem. Ges.*, **45**, No. 4: 2576 (1912).
6. A. Sieverts, K. Ochme, und D. Berichte, *Deutsch. Chem. Ges.*, **46**, No. 3: 1238 (1913).
7. A. Sieverts und E. Roell, *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, **146**, No. 1: 149 (1925).
8. A. Sieverts, *Zeitschrift fur Metallkunde 21 Fahrgang*, No. 2: 37 (1929).
9. J. R. Lacher, *Proc. of the Royal Soc., Ser. A*, **161**, No. 907: 525 (1937).
10. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, No. 6: 364 (1949).
11. S. V. Ariyaratnam, N. A. Surplice, and E. H. Adem, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, No. 11: 1349 (1987).
12. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
13. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **38**: 2265 (1931).
14. К. Денбиг, *Термодинамика стационарных необратимых процессов* (Москва: ИЛ: 1954).
15. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
16. Б. С. Бокштейн, С. Э. Бокштейн, *Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах* (Москва: Металлургия: 1974).
17. J. Völkl, *Berichte Bunsen-Gesellschaft Physikalische Chemie*, **76**, No. 8: 797 (1972).
18. Н. Н. Туницкий, В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев, *Методы физико-химической кинетики* (Москва: Химия: 1972).
19. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1667 (2008).
20. J. A. Christiansen, *Z. Phys. Chem.*, **33**, No. 1: 145 (1936).

21. H. A. Kramers, *Physica VII*, No. 4: 284 (1940).
22. А. А. Школа, *Особливості поглинання водню полікристалічним титаном та сплавами Ti–Al* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Інститут металознавства ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 1994).
23. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 837 (2006).
24. Р. Висволл, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2.
25. R. Mullenbach and M. Givon, *J. Less-Common Metals*, **92**, No. 2: 339 (1983).
26. М. Х. Карапетьянц, *Введение в теорию химических процессов* (Москва: Высшая школа: 1970).
27. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, *Химическая кинетика и катализ* (Москва: Химия: 1985).
28. A. Winkler, G. Alsmeyer, O. Rubner, and A. Hener, *Phys. Rev. E*, **82**, No. 2–1: 021502 (2010).
29. R. V. McQuistan and J. L. Hock, *J. Math. Phys.*, **33**, No. 8: 2877 (1992).
30. Дж. Кэй, Т. Лэби, *Таблицы физических и химических постоянных* (Москва: Физматгиз: 1962).