



**Józef Lewandowski**

**WPŁYW GRADIENTU TEMPERATURY  
I NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH  
NA DYFUZJĘ WODORU  
W CIELE STAŁYM**

**23/1972**

**WARSZAWA**



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 180 egz. Ark. wyd.0,9. Ark. druk.1,5.  
Oddano do drukarni w marcu 1972 r.  
Nr zamówienia 295/0/72 A-83.

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul.Śniadeckich 8

Józef Lewandowski  
Zakład Mechaniki Cieczy i Gazów

## WPLYW GRADIENTU TEMPERATURY I NAPRĘŻEN CIEPLNYCH NA DYFUZJĘ WODORU W CIELE STAŁYM

### 1. Wstęp

W związku z podejmowanym w r. 1970 w Zakładzie Mechaniki Cieczy i Gazów próbami dynamicznego wprowadzania wodoru do metali przy pomocy elektromagnetycznej rury uderzeniowej stało się celowe przeanalizowanie wpływu powstawania i rozchodzenia się gradientów temperatury i naprężeń cieplnych w ciele stałym na proces dyfuzji wodoru. Wykonanie takiej analizy efektów krzyżowych w procesie dyfuzji wodoru jest celem niniejszej pracy.

Dyfuzją gazu w ciele stałym w obecności gradientów temperatury i naprężeń /termodyfuzją/ zajął się ostatnio W. Nowacki [1]. Zasadniczym rezultatem jego pracy jest wyprowadzenie - na bazie liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych - podstawowych związków i równań teorii termodyfuzji. Teoria rozwinięta przez W. Nowackiego [1] była dla autora niniejszej pracy narzędziem w badaniu udziału efektów krzyżowych w procesie transportu wodoru w ciele stałym. Zjawisko termodyfuzji wodoru w ciele stałym analizowano w niniejszej pracy w oparciu o równania różniczkowe termodyfuzji, wyprowadzone m.in. w pracy [1]; warunki początkowe i brzegowe do tych równań sformułowano tak, aby odpowiadały one warunkom, jakie wytworzą się w ciele stałym, gdy jego powierzchnia jest nagrzewana wskutek oddziaływania z gorącym wodorem pod ciśnieniem ok. 1 at, a na powierzchni ciała stałego utrzymuje się wodorowy film adsorpcyjny. Przy pewnych założeniach upraszczających równania termodyfuzji dają się scałkować analitycznie, dzięki czemu znaleziono rozwiązania analityczne problemu, tj. rozkład temperatury

i koncentracji wodoru w ciele stałym. Rozwiązania te znaleziono w klasie funkcji, dla których są stosowalne przekształcenia sinusowe Fouriera ze względu na współrzędną przestrzenną /problem jednowymiarowy/ oraz przekształcenia Laplace'a. Rozpatrywano również przypadek bardziej uproszczony, dla którego znaleziono rozwiązanie w klasie funkcji, dla których są stosowalne tylko przekształcenia Laplace'a.

Opracowanie numeryczne rozpatrywanego tutaj problemu jest niestety niekompletne. Powodem tego jest nieznaną wartość liczbowych współczynników fenomenologicznych Onsagera, występujących w równaniach opisujących interesujące nas efekty krzyżowe. Teoretyczne wyznaczenie wartości wspomnianych współczynników jest problemem bardzo trudnym, nie dającym się rozwiązać w ramach teorii opartej na liniowej termodynamice procesów nieodwracalnych i mogło by stanowić temat interesujących poszukiwań zaplanowanych na dłuższy okres czasu. Wyniki numeryczne, choć niekompletne i uproszczone, wykazują jednak, że problem wchodzenia wodoru do ciała stałego wskutek oddziaływania z falą uderzeniową w atmosferze wodoru należy rozpatrywać w oparciu o inne mechanizmy niż mechanizm adsorpcja - dyfuzja. Przenikanie bowiem wodoru do ciała stałego mechanizmem adsorpcja - dyfuzja jest procesem bardzo powolnym w porównaniu z czasem charakterystycznym dla fali uderzeniowej.

## 2. Równania termodyfuzji

Podamy teraz podstawowe równania termodyfuzji szkicując ich wyprowadzenie zawarte w pracy [1]. Przy zapisie równań będziemy stosowali konwencję sumowania po powtarzających się wskaźnikach.

Rozpatrujemy izotropowe i jednorodne, sprężyste ciało stałe, którego stan jest określony przez składowe tensora deformacji  $\epsilon_{ij}$ , entropię  $S$  i koncentrację  $C$  rozpuszczonego w nim gazu. O polu naprężeń zakładamy, że nie wykracza ona

poza obszar odkształceń elastycznych, a więc zaniedbujemy źródła entropii wynikające z możliwych odkształceń nieodwracalnych.

Dla energii wewnętrznej  $U = U(\varepsilon_{ij}, S, C)$  odniesionej do jednostki objętości zachodzi związek

$$\frac{dU}{dt} = \sigma_{ij} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} - \text{div} \vec{q} \quad (1)$$

gdzie  $\sigma_{ij}$  jest tensorem naprężenia, a  $\vec{q}$  jest wektorem przepływu ciepła.

Uwzględniając związki

$$\text{div} \vec{q} = -\hat{\mu} \frac{dC}{dt} - T \frac{dS}{dt}, \quad (2)$$

gdzie  $T$  jest temperaturą bezwzględną ciała stałego,  $\hat{\mu}$  jest potencjałem chemicznym,

oraz

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{dS}{dt} + \frac{\partial U}{\partial C} \frac{dC}{dt} \quad (3)$$

otrzymujemy przez porównanie odpowiednich wyrażeń następujące relacje

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad (4a)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad (4b)$$

$$\hat{\mu} = \frac{\partial U}{\partial C}. \quad (4c)$$

Rozpatrzmy z kolei energię swobodną  $F$ . Wykorzystując fakt, że  $dF$  jest różniczką zupełną obliczmy  $\frac{dF}{dt}$  różniczkując obie strony zależności funkcyjnej

$$F(\varepsilon_{ij}, T, C) = U - ST \quad (5)$$

Po zróżniczkowaniu otrzymujemy

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \frac{\partial F}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial F}{\partial C} \frac{dC}{dt} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \frac{\partial U}{\partial C} \frac{dC}{dt} - S \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Porównując ze sobą odpowiednie wyrażenia i wykorzystując związki (4a-c) otrzymujemy

$$\sigma_{ji} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad (7a)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (7b)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial C}. \quad (7c)$$

Aby otrzymać wyrażenia na pochodne  $\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}$ ,  $\frac{\partial F}{\partial T}$  oraz  $\frac{\partial F}{\partial C}$ , rozwijamy energię swobodną  $F(\varepsilon_{ij}, T, C)$  w szereg Taylora w otoczeniu stanu naturalnego ( $\varepsilon_{ij} = 0$ ,  $T = T_0$ ,  $C = C_0$ ), a następnie różniczkując otrzymane rozwinięcie obliczamy interesujące nas pochodne cząstkowe (7a) - (7c). Rozwijając energię swobodną w szereg Taylora postulujemy liniowe związki między  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ , przyrostem temperatury  $\Theta = T - T_0$  oraz przyrostem koncentracji  $c = C - C_0$ . Przyjmujemy również, że  $F(0, T_0, C_0) = 0$  oraz uwzględniamy, że dla  $\varepsilon_{ij} = 0$ ,  $T = T_0$  i  $C = C_0$  winno być  $\sigma_{ji} = 0$ ,  $S = 0$ ,  $\mu = 0$ . W ten sposób otrzymujemy równania konstytutywne

$$\sigma_{ji} = \lambda_c \mu \varepsilon_{ij} + (\lambda_{\varepsilon_{kk}} - \nu_T \Theta - \delta_c c) \delta_{ij}, \quad (8a)$$

$$S = \nu_T \varepsilon_{kk} + f_c c + m \Theta, \quad (8b)$$

$$\hat{u} = -\gamma_C \varepsilon_{kk} - f \theta + s c, \quad (8c)$$

gdzie  $\mu$  i  $\lambda$  są stałymi Lamé oraz

$$\gamma_T = - \frac{\partial^2 F(\varepsilon_{ij}, T, C)}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\substack{\varepsilon_{ij} = 0 \\ T = T_0 \\ C = C_0}} \quad (8d)$$

$$\gamma_C = - \frac{\partial^2 F(\varepsilon_{ij}, T, C)}{\partial C \partial \varepsilon_{ij}} \Big|_{\substack{\varepsilon_{ij} = 0 \\ T = T_0 \\ C = C_0}} \quad (8e)$$

$$f = - \frac{\partial^2 F(\varepsilon_{ij}, T, C)}{\partial T \partial C} \Big|_{\substack{\varepsilon_{ij} = 0 \\ T = T_0 \\ C = C_0}} \quad (8f)$$

$$m = - \frac{\partial^2 F(\varepsilon_{ij}, T, C)}{\partial T^2} \Big|_{\substack{\varepsilon_{ij} = 0 \\ T = T_0 \\ C = C_0}} \quad (8g)$$

$$s = \frac{\partial^2 F(\varepsilon_{ij}, T, C)}{\partial C^2} \Big|_{\substack{\varepsilon_{ij} = 0 \\ T = T_0 \\ C = C_0}} \quad (8h)$$

Z rozważań nad ciepłem właściwym wynika, że  $m = \frac{C_{\varepsilon, C}}{T_0}$ , gdzie  $C_{\varepsilon, C}$  jest ciepłem właściwym ciała stałego przy zachowaniu stałego odkształcenia i stałej koncentracji domieszek. Związek ten wykorzystujemy w dalszych rozważaniach.

Zgodnie z założeniem Onsagera przepływy termodynamiczne ciepła /wektor  $\vec{q}$ / i masy dyfundowanej do ciała sprężystego /wektor  $\vec{\gamma}$ / są funkcjami liniowymi bodźców termodynamicznych /sił termodynamicznych/  $\vec{X}^{(q)}$  i  $\vec{X}^{(\gamma)}$  sprzężonych z tymi przepływami, a więc procesy przewodnictwa cieplnego i

dyfuzji powinny opisywać odpowiednio następujące równania fenomenologiczne

$$\vec{q} = L_{qq} \vec{X}^{(q)} + L_{q\eta} \vec{X}^{(\eta)}, \quad (9a)$$

$$\vec{\eta} = L_{\eta q} \vec{X}^{(q)} + L_{\eta\eta} \vec{X}^{(\eta)}. \quad (9b)$$

$L_{qq}$ ,  $L_{q\eta}$ ,  $L_{\eta q}$ ,  $L_{\eta\eta}$  są współczynnikami fenomenologicznymi spełniającymi relację Onsagera

$$L_{q\eta} = L_{\eta q}.$$

Aby otrzymać wyrażenia na bodźce termodynamiczne  $\vec{X}^{(q)}$  i  $\vec{X}^{(\eta)}$ , wykorzystamy prawo zachowania masy

$$\frac{dC}{dt} = -\text{div } \vec{\eta} \quad (10)$$

i równanie (2). Z (2) i (10) otrzymujemy

$$\frac{dS}{dt} = -\text{div} \left( \frac{\vec{q}}{T} \right) + \text{div} \left( \frac{\dot{u} \vec{\eta}}{T} \right) + \Theta, \quad (11)$$

gdzie

$$\Theta = \frac{1}{T} [\vec{q} \cdot \vec{X}^{(q)} + \vec{\eta} \cdot \vec{X}^{(\eta)}] \geq 0 \quad (11a)$$

jest źródłem entropii. Tutaj

$$\vec{X}^{(q)} = -\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad (11b)$$

$$\vec{X}^{(\eta)} = -T \text{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right) \quad (11c)$$

są bodźcami termodynamicznymi sprzężonymi odpowiednio z przepływami  $\vec{q}$  i  $\vec{\eta}$ .

Równania (9a) i (9b) przyjmą teraz postać



$$\vec{q} = -\frac{1}{T} L_{qq} \text{grad} T - L_{q\eta} T \text{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right), \quad (12a)$$

$$\vec{\eta} = -\frac{1}{T} L_{\eta q} \text{grad} T - L_{\eta\eta} T \text{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right). \quad (12b)$$

Z równań (2), (8a-c), (10), (12a-b) oraz z równania ruchu

$$\frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} = \rho \frac{d^2 u_i}{dt^2}, \quad (13)$$

gdzie  $\vec{u}$  jest wektorem przemieszczenia, a  $\rho$  - gęstością ciała stałego, otrzymuje się równania różniczkowe termody - fuzji:

Wstawiając do równań (13) naprężenia  $\sigma_{ji}$  z równań (8a) otrzymujemy równanie przemieszczeniowe teorii sprężystości

$$\mu \nabla^2 \vec{u} + (\lambda + \mu) \text{grad} \text{div} \vec{u} = \rho \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + \rho_T \text{grad} \theta + \rho_c \text{grad} c - \vec{X} \quad (14)$$

$\vec{X}$  oznacza tutaj źródła sił masowych.

Wstawiając do równania (2)  $\frac{dc}{dt}$  z równania (10), entropię  $S$  z równania (8b) oraz związek  $\vec{q} = \vec{q}(\text{grad} T, \vec{\eta}, \frac{\mu}{T})$ , jaki uzyskuje się eliminując z (12a-b) wielkość  $T \text{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right)$ , otrzymujemy po linearyzacji równanie różniczkowe przewodnictwa cieplnego

$$\alpha \nabla^2 \theta - c_{\varepsilon c} \frac{\partial \theta}{\partial t} - T_0 \left( \rho_T \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial t} + \rho \frac{\partial c}{\partial t} \right) = -W, \quad (15)$$

gdzie

$$\alpha = \frac{1}{T} \left( \frac{L_{qq} L_{\eta\eta} - L_{q\eta}^2}{L_{\eta\eta}} \right) > 0 \quad (15a)$$

natomiast  $W$  oznacza źródła ciepła.

Z równań (10), (12b) i (8c) otrzymuje się po linearyzacji równanie dyfuzyjne

$$D \nabla^2 c - \frac{\partial c}{\partial t} + D_\varepsilon \nabla_\varepsilon^2 \varepsilon_{kk} + D_T \nabla^2 \theta = -\tau, \quad (16)$$

gdzie

$$D = L_{\eta\eta} S, \quad (16a)$$

$$D_\varepsilon = -\chi_c L_{\eta\eta}, \quad (16b)$$

$$D_T = -L_{\eta\eta} f + \frac{1}{T} L_{\eta q}. \quad (16c)$$

$\tau$  oznacza źródła masy dyfundowanej.

### 3. Całkowanie równań termodyfuzji

Rozpatrujemy proces dyfuzji wodoru z fazy gazowej do ciała stałego /metal/, a następnie - w półograniczonym ciele stałym ( $0 < z < +\infty$ ) blisko ( $0 < z < 2cm$ ) jego powierzchni  $z = 0$ , która jest jedyną powierzchnią ciała stałego przewodzącą ciepło, w obecności gradientów temperatury i naprężeń.

Zjawisko dyfuzji wodoru do ciała stałego musi koniecznie poprzedzać chemisorpcja; wodór zawarty w filmie chemisorpcyjnym dyfunduje następnie do ciała stałego. Oznacza to, że rozważania dotyczące przenikania wodoru do ciała stałego mechanizmem adsorpcja - dyfuzja mają sens tylko dla dostatecznie niskich temperatur ( $< \sim 800^\circ K$ ), w których tworzy się jeszcze film adsorpcyjny. W wyższych temperaturach i przy energiach wodoru mniejszych od powierzchniowej bariery potencjału, przenikanie wodoru do ciała stałego należy rozpatrywać jako kwantowy efekt tunelowy.

Interesujący nas proces adsorpcja dyfuzja analizujemy w oparciu o równania różniczkowe termodyfuzji (14), (15) i (16). Warunki brzegowe i początkowe dla tych równań sformułowano tak, aby odpowiadały one warunkom, jakie wytworzą się w rozpatrywanym ciele stałym, gdy jego powierzchnia  $\alpha=0$  o początkowej temperaturze  $T_0 = 293^{\circ}\text{K}$  jest przez okres czasu  $\Delta t$  ogrzewana o  $\Delta T = 10^{\circ}\text{K}$  wskutek oddziaływania z wodorem pod ciśnieniem  $p \sim 1$  at, a na powierzchni ciała stałego utrzymuje się wodorowy film adsorpcyjny (chemisorpcja) o koncentracji  $C_0$ . Uwzględniamy dwa krańcowo różne przypadki, gdy  $\Delta t$  jest bardzo krótkie ( $\Delta t = 10^{-6}$  sek) oraz gdy  $\Delta t$  jest bardzo długie ( $\Delta t = 10^8$  sek). Czas tworzenia się filmu adsorpcyjnego ( $< 10^{-10}$  sek) jest zaniedbywalnie krótki nawet w porównaniu z  $\Delta t = 10^{-6}$  sek. Przypadek pierwszy ( $\Delta t = 10^{-6}$  sek,  $\Delta T = 10^{\circ}\text{K}$ ) odpowiada oddziaływaniu ciała stałego umieszczonego w klasycznej rurze uderzeniowej z gorącym wodorem, w którym przeszła fala uderzeniowa. Rozważań tych nie można jednak przenosić do przypadku ciała stałego umieszczonego w elektromagnetycznej rurze uderzeniowej, ponieważ w tym przypadku powierzchnia ciała stałego ogrzewa się do temperatury  $\sim 1000^{\circ}\text{K}$ .

W równaniach termodyfuzji (14), (15) i (16) pominięto:

a/ w równaniu przemieszczeniowym (14) - człon bezwładnościowy  $\rho \frac{d^2 u}{dt^2}$ , źródła sił masowych  $\vec{X}$  (założono brak pól zewnętrznych) oraz siły -  $\chi \text{grad} C$  wynikające z istnienia gradientu koncentracji gazu w ciele stałym;

b/ w równaniu przewodnictwa cieplnego (15) - źródła ciepła (w rozpatrywanym problemie nie istnieją);

c/ w równaniu dyfuzyjnym (16) - źródła masy dyfundowanej (w rozpatrywanym problemie również nie istnieją).

Ze względu na małą wartość  $\Delta T$  założono ponadto, że współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\kappa$ , współczynniki równania dyfuzyjnego  $D$ ,  $D_E$  i  $D_T$  oraz ciepło właściwe ciała stałego przy stałej deformacji i koncentracji wodoru nie zależą od temperatury.

Tak więc rozpatrywano równania termodyfuzji postaci

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} (\operatorname{div} \vec{u}) - \frac{\gamma \pi}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0, \quad (17)$$

$$x \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - c_{i,c} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \gamma \pi T_0 \frac{\partial}{\partial t} (\operatorname{div} \vec{u}^*) - \gamma \pi_0 \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (18)$$

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial t} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\operatorname{div} \vec{u}) + D \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0, \quad (19)$$

z warunkami brzegowymi

$$\frac{\partial}{\partial z} (\operatorname{div} \vec{u}) \Big|_{\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0} = \frac{\partial}{\partial z} (\operatorname{div} \vec{u}) \Big|_{z = \infty} = 0, \quad (17a)$$

$$\theta(z, t) \Big|_{z=0} = \Delta T \quad (18a)$$

$$c(z, t) \Big|_{z=0} = c_0 \quad (19a)$$

i początkowymi

$$\theta(z, t) \Big|_{t=0} = 0, \quad (18b)$$

$$c(z, t) \Big|_{t=0} = 0. \quad (19b)$$

W rozpatrywanym problemie  $C_0$  występujące w definicji  $c$

( $c = C - C_0$ ) jest równe zero. Warunek brzegowy (17a) wynika z założenia, że prędkość rozchodzenia się gradientu  $\frac{\partial \theta}{\partial z}$  jest nie mniejsza od prędkości rozchodzenia się gradientu deformacji  $\frac{\partial}{\partial z} (\operatorname{div} \vec{u})$ .

Całkując równanie (17) przy warunku brzegowym (17a) otrzymujemy

$$\operatorname{div} \vec{u} = \frac{\gamma T}{\lambda + 2\mu} \Theta \quad (20)$$

Podstawiając (20) do równań (18) i (19) otrzymujemy

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\alpha}{c_{\epsilon c} + \frac{\gamma^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} - \frac{f T_0}{c_{\epsilon c} + \frac{\gamma^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \left( \frac{\gamma T D_{\epsilon}}{\lambda + 2\mu} + D_{\gamma T} \right) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2}. \quad (22)$$

Równania te całkujemy metodą, jaką podał  $\mathcal{U}_{\epsilon\sigma}$  [2]. W ten sposób znajdujemy rozwiązania analityczne układu równań (21), (22) z warunkami brzegowymi (18a), (19a) i początkowymi (18b), (19b). Rozwiązania te, znalezione w klasie funkcji, dla których są stosowalne sinusowe przekształcenie Fouriera ze względu na współrzędną przestrzenną z oraz przekształcenie Laplace'a ze względu na czas, mają postać:

$$\Theta(z, t) = \Delta T + A_{\theta} \operatorname{Erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}}\right) + B_{\theta} \operatorname{Erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\beta t}}\right), \quad (23)$$

$$c(z, t) = c_0 + A_c \operatorname{Erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}}\right) + B_c \operatorname{Erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\beta t}}\right), \quad (24)$$

gdzie

$$\begin{aligned} A_{\theta} &= \frac{\left( c_{\epsilon c} + \frac{\gamma^2 T_0}{\lambda + 2\mu} \right)^{-1} \left\{ D \alpha c_0 - \frac{a}{b} \left[ \alpha \Delta T - T_0 D c_0 - T_0 \Delta T f \left( \frac{\gamma T D_{\epsilon}}{\lambda + 2\mu} + D_{\gamma T} \right) \right] \right\}}{a \cdot (a - b)} \\ B_{\theta} &= \end{aligned} \quad (23a)$$

$$\frac{A_c}{B_c} = \frac{\frac{Dx c_0}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} - \frac{a_f}{b} [Dc_0 + (\frac{\delta T D_E}{\lambda + 2\mu} + D_T) \Delta T]}{\frac{a}{b} (a-b)}, \quad (24a)$$

$$a = \frac{1}{2} \left[ D + \frac{x}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} - (\frac{\delta T D_E}{\lambda + 2\mu} + D_T) \frac{f T_0}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} \right] + \quad (25)$$

$$+ \frac{1}{2} \left\{ \left[ D + \frac{x}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} - (\frac{\delta T D_E}{\lambda + 2\mu} + D_T) \frac{f T_0}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} \right]^2 - 4 \frac{Dx}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} \right\}^{1/2},$$

$$E_T f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

W ramach niniejszej pracy rezygnujemy z analizowania dość skomplikowanych rozwiązań (23), (24) i scałkujemy ponownie układ równań (21), (22) pomijający przedtem człon

$$- \frac{f T_0}{\lambda + 2\mu} (c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu})^{-1} \frac{\partial c}{\partial t}, \quad \text{sprzęgający równanie (21) z rów-}$$

naniem (22). Rozwiązania uproszczonego w ten sposób układu równań, spełniające warunki brzegowe (18a), (19a) i początkowe (18b), (19b) znajdujemy w nieco szerszej klasie funkcji, dla których są stosowalne tylko przekształcenia Laplace'a ze względu na czas. Rozwiązania te mają postać:

$$\theta(z,t) = \Delta T \cdot E_T f\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{z}{c_{\varepsilon,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} t}\right), \quad (26)$$

$$C(z,t) = C^0(z,t) + \delta C(z,t), \quad (27)$$

gdzie

$$C^0(z,t) = C_0 E_T f\left(\frac{1}{2} \sqrt{D t} \frac{z}{\sqrt{D t}}\right) \quad (27a)$$

jest rozkładem koncentracji gazu w ciele stałym w przypadku dyfuzji statycznej, tj. w nieobecności gradientów temperatury i naprężeń cieplnych, natomiast

$$S_C(z,t) = \frac{\Delta T \cdot A_D}{D - \frac{\alpha}{c_{\xi,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}}} \cdot \left[ \operatorname{Erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{z}{\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{Erfc} \left( \frac{1}{2} \frac{z}{\sqrt{\frac{\alpha}{c_{\xi,c} + \frac{\delta T^2 T_0}{\lambda + 2\mu}} t}} \right) \right] \quad (27b)$$

jest poprawką do rozkładu koncentracji wynikającą z rozpatrywanych efektów krzyżowych. Tutaj

$$A_D = \frac{\delta T}{\lambda + 2\mu} D_{\xi} + D_T, \quad (28)$$

$$\operatorname{Erfc}(x) = 1 - \operatorname{Erf}(x).$$

Zgodnie z wzorami (16b), (16c)  $A_D$  wyraża się w prosty sposób poprzez współczynniki Onsagera  $L_{\eta\eta}$  i  $L_{\eta\theta}$ . Ponieważ nie mamy żadnych informacji co do wartości liczbowych tych współczynników, zatem w dalszych rozważaniach będziemy rozpatrywali w związku z wzorem (27) wielkości  $c^o(z,t)$ ,  $\frac{c^o(z,t)}{c_0}$  i  $\frac{\delta c(z,t)}{A_D}$ .

Aby uzyskać możliwość wyliczenia wartości liczbowych  $c^o(z,t)$  i  $\frac{\delta c(z,t)}{A_D}$  dla  $N_i$ , gdy  $T_0 = 293^\circ\text{K}$ ,  $\Delta T = 10^\circ\text{K}$  oraz  $t = 10^{-6}$  sek i  $10^8$  sek, przyjęto [3]:

$$a/ \quad \alpha = 6,7 \cdot 10^{-1} \frac{\text{erg}}{\text{cm} \cdot \text{stop}},$$

$$b/ \quad c_{\xi,c} = 5,88 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \cdot \text{stop}},$$

$$c/ \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

gdzie

$$D_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$$

$$E_a = 3,977 \cdot 10^{11} \frac{\text{erg}}{\text{gramocząsteczka}}$$

$$R = 8,377 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gramocząsteczka} \cdot \text{stop}}$$

d/ moduł Younga

$$E = 1,96 \cdot 10^{12} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

e/ liczba Poissona

$$\nu = 0,32,$$

f/ współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej

$$\alpha_t = 1,32 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{stop}}$$

Korzystano ponadto z następującej zależności wynikającej z podstawowych związków teorii termosprężystości [4]

$$\frac{\nu^2 T_0}{\lambda + 2\mu} = \frac{E(1+\nu)}{(1-2\nu)(1-\nu)} (\alpha_t)^2. \quad (29)$$

Zgodnie z [5] przyjęto również, że

$$\begin{aligned} c_0 &= 3,357 \cdot 10 \frac{\text{cm}^3 \text{H}}{100 \text{gN}_1} \\ &= 1,6 \cdot 10^{19} \frac{\text{atomów H}}{\text{cm}^3 \text{N}_1} \end{aligned}$$

gdy  $T_0 + \Delta T = 303^0\text{K}$  oraz  $p = 600 \text{ mm Hg}$  ( $p$  oznacza ciśnienie gazu).

Otrzymane w oparciu o powyższe dane liczbowe wykresy funkcji  $c^o(z,t)$ ,  $\frac{c^o(z,t)}{c_0}$  i  $\frac{\delta c(z,t)}{A_D}$  dla niklu przedstawiono na rys.1. Ponieważ  $z$  jest odległością od powierzchni ciała stałego, zatem w przypadku  $t = 10^{-6}$  sek należy rozpatrywać tylko tę część krzywej  $\frac{c^o(z,t)}{c_0}$ , która odpowiada  $z > \sim 10^{-8}$  cm. Krzywa  $\frac{c^o(z,t)}{c_0}$  podaje równocześnie wartości



ci dwóch funkcji, tj. funkcji  $\frac{c^o(z,t)}{c_0}$  i  $c^o(z,t)$ , odpowiednio do dwóch skal osi rzędnych.  $N_H$  oznacza ilość atomów H.

#### 4. Dyskusja podstawowych założeń

Rozważymy teraz warunki zaniedbywalności członów  $- \gamma_c^o$  gradc oraz  $- f^o \frac{\partial c}{\partial t}$  odpowiednio w równaniach (14) i (15). Przedstawiona tutaj analiza polega nie na porównywaniu ze sobą poszczególnych członów równań (14) i (15), lecz sięga do równań konstytutywnych (8a), (8b), w oparciu o które uzyskano równania (14) i (15). Nie pojawienie się w równaniach (14) i (15) interesujących nas członów traktuje się tutaj jako uprzednie zaniedbanie określonych członów w równaniach konstytutywnych (8a), (8b).

Wróćmy do równania konstytutywnego (8a). Rozwiązując to równanie względem  $\epsilon_{ij}$  i korzystając z niektórych podstawowych związków teorii termosprężystości [4] oraz wprowadzając przez analogię do  $\alpha_t$  współczynnik rozszerzalności domieszkowej  $\alpha_c$  [1] zgodnie z wzorem

$$\alpha_c = \frac{a_{1c \neq 0} - a_{1c=0}}{a_{1c=0} \cdot c} = \frac{\Delta a}{a_{1c=0} \cdot c}, \quad (30)$$

gdzie a jest stałą sieci, otrzymujemy relację równoważną:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \sigma_{kk} \delta_{ij}) + (\alpha_t \theta + \alpha_c c) \delta_{ij}. \quad (31)$$

Tak więc zaniedbanie w równaniu (14) członów  $- \gamma_c^o$  gradc, które jest równoważne pominięciem w równaniu (8a) członu

$- \gamma_c^o \delta_{ij}^o = \frac{E}{1-2\nu} \alpha_c c \delta_{ij}$ , oznacza stosowanie - zamiast równania (31) - relacji Duhamela-Neumanna:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \sigma_{kk} \delta_{ij}) + \alpha_t \theta \delta_{ij}, \quad (32)$$

którą otrzymuje się rozpatrując deformację ciała stałego w przypadku  $c = 0$ . Problem warunków zaniedbywalności członu  $\chi_c$  gradc w równaniu (14) sprowadza się zatem do zagadnienia granic stosowalności relacji Duhamela-Neumanna w przypadku  $c \neq 0$ . Warunki stosowalności relacji (32) można wyrazić za pomocą dwóch następujących nierówności, które powinny być spełnione równocześnie:

$$10\alpha_c \leq \frac{1+\nu}{E} (\bar{\sigma}_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \bar{\sigma}_{kk}), \quad i=j \quad (33a)$$

$$10\alpha_c \leq \alpha_t \theta. \quad (33b)$$

W granicach koncentracji wodoru, jakie mogą występować w procesie adsorpcja-dyfuzja ( $c < c_0$ ), nierówność (33a) jest zawsze spełniona, ponieważ przy tych koncentracjach wodoru nie obserwuje się żadnej zmiany stałej sieci ( $\alpha_c = 0$ ), wykrywalnej za pomocą rentgenograficznej techniki pomiarowej [5]. Tak więc zaniedbywalność członu  $\chi_c$  gradc w równaniu (14) jest całkowicie uzasadniona.

Rozpatrzmy z kolei sprawę zaniedbywania w równaniu (15) członu  $f T_0 \frac{\partial c}{\partial t}$ . Zaniedbanie tego członu jest równo - ważne pominięciu w równaniu (8b) członu  $f c$ . Z równania

(8b) otrzymujemy, że  $f$  jest równe  $\frac{2S}{\alpha c}$ , a więc  $f$  jest produkcją entropii przypadającą na jednostkę koncentracji wodoru w ciele stałym. Wodór dyfunduje w ciele stałym metalu tzw. mechanizmem międzywęzłowym. Dyfuzja mechanizmem międzywęzłowym polega na przeskakiwaniu atomu domieszkowego z jednego położenia międzywęzłowego w sieci krystalicznej na takie samo położenie sąsiednie. Atom domieszkowy znajdujący się w położeniu międzywęzłowym tworzy tzw. defekt międzywęzłowy. Zgodnie z [6] produkcja entropii związana z pojawieniem się defektów międzywęzłowych wynosi  $0,8 k$  ( $k$  jest stałą Boltzmana) na każdy taki defekt. Wykorzystując (20) oraz niektóre podstawowe wiązki teorii termosprężystości [4]

przepiszemy teraz równanie (8b) w postaci

$$S = \frac{3E}{1-2\nu} (\alpha_t)^2 \theta + 0,8kc + \frac{c_{t,c}}{T_0} \theta. \quad (34)$$

Ponieważ

$$\frac{3E}{1-2\nu} (\alpha_t)^2 < \frac{c_{t,c}}{T_0},$$

zatem warunkiem pominięcia w powyższym równaniu członu  $0,8 \cdot kc$ , czyli - w konsekwencji - zaniedbania w równaniu (15) członu  $-f T_0 \frac{\partial c}{\partial t}$  jest spełnienie następującej nierówności

$$\frac{3E}{1-2\nu} (\alpha_t)^2 \theta \geq 8kc \quad (35)$$

czyli dla  $N_1$

$$\theta \geq 1,6 \cdot 10^{-18} c. \quad (35a)$$

Nierówność ta nie pozwala stosować omawianego przybliżenia w odległościach zbyt małych od powierzchni  $z = 0$ . Przyjmując  $c(z,t) \approx c^0(z,t)$  otrzymujemy z rys.1 i na podstawie wzoru (26) warunek zaniedbywalności członu  $-f T_0 \frac{\partial c}{\partial t}$  w równaniu (15) dla  $N_1$  i  $\Delta T = 10^0 K$ ,  $T_0 = 293^0 K$  w postaci nierówności

$$z \geq 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{dla} \quad \Delta t = 10^{-6} \text{ sek},$$

$$z \geq 5 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \quad \text{dla} \quad \Delta t = 10^8 \text{ sek}.$$

Warunki zaniedbywalności członu  $\rho \frac{d^2 u}{dt^2}$  w równaniu (14) są omówione np. w [4].

## 5. Uwagi końcowe

Rozwiązanie (27), chociaż jest rozwiązaniem o ograniczonym zakresie stosowalności, nie jest jednak pozbawione prak-

tycznego znaczenia. Tak np. można nim opisywać rozkład koncentracji wodoru w ścianie zbiornika (w określonej odległości minimalnej od jej powierzchni), w którym znajduje się wodór lub jakaś substancja chemiczna pozostająca w równowadze z wodorem w fazie gazowej.

Zaletą przybliżonego rozwiązania (27) jest - w porównaniu do dokładniejszego rozwiązania (24) - jego prosta postać, a przede wszystkim to, że przyczynk  $\delta c(z, t)$  do całkowitej koncentracji wodoru, wynikający z udziału efektów krzyżowych w procesie transportu wodoru, jest wyodrębniony w postaci osobnego członu. Dzięki temu wzór (27b) stwarza, przynajmniej teoretycznie, możliwość doświadczalnego wyznaczenia współczynników Onsagera  $L_{qq}$ ,  $L_{\eta\eta}$ ,  $L_{\eta q}$ , występujących we wzorach (16a-c) oraz (28). Znając bowiem z obliczeń teoretycznych  $S$  i  $\frac{\delta c(z, t)}{D_0}$ , a z doświadczenia -  $\delta c(z, t)$ ,  $D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right)^{AD}$  oraz  $\alpha$ , możemy trzy niewiadome  $L_{qq}$ ,  $L_{\eta\eta}$  i  $L_{\eta q}$  wyznaczyć z następującego układu trzech równań:

$$\alpha = \frac{1}{T_0} \left( \frac{L_{qq} L_{\eta\eta} - L_{\eta q}^2}{L_{\eta\eta}} \right),$$

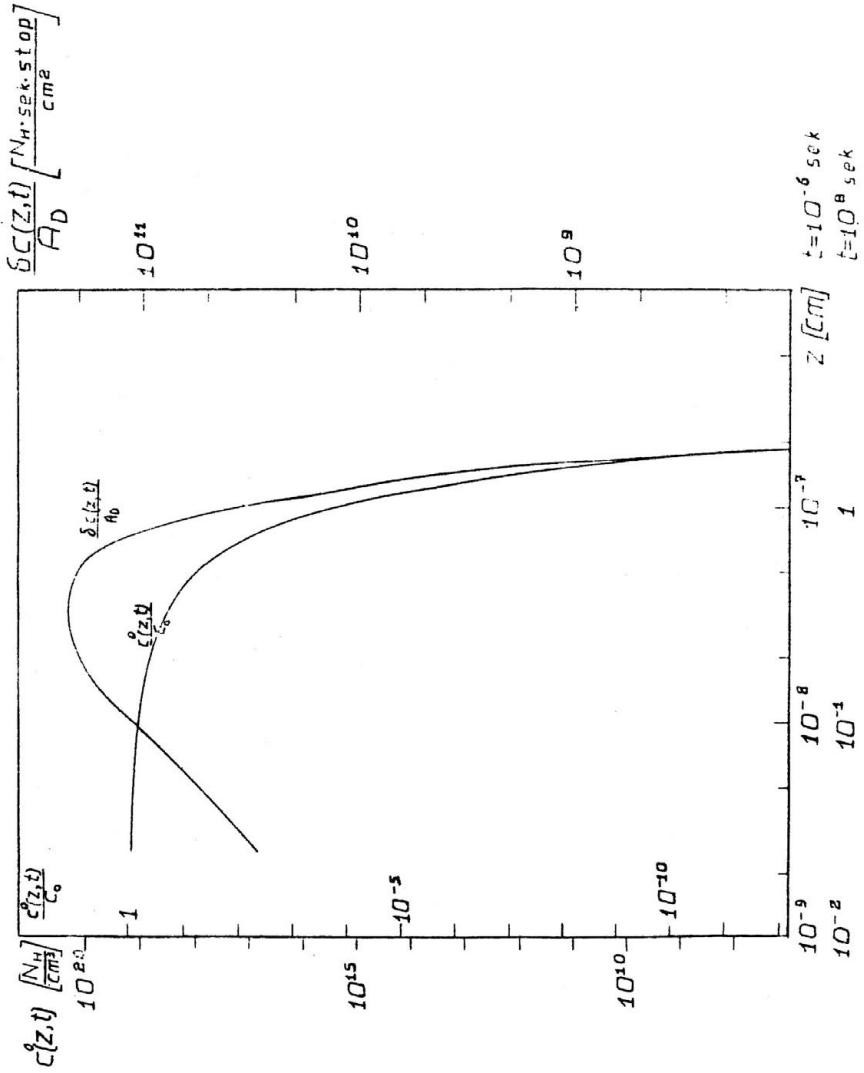
$$D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right) = L_{\eta\eta} S, \quad (16a)$$

$$\delta c(z, t) = \left(-L_{\eta\eta} f + \frac{1}{T_0} L_{\eta q}\right) \frac{\delta c(z, t)}{A_D}.$$

Czynnik  $\left(-L_{\eta\eta} f + \frac{1}{T_0} L_{\eta q}\right)$  wynika z wzorów (28), (16b), (16c) i z założenia, że w zakresie koncentracji  $c < c_0$ , występujących w procesie adsorpcja-dyfuzja,  $\alpha_c \cong 0$ , a więc również  $\beta_c \cong 0$ .

Podziękowanie.

Autor pragnie wyrazić podziękowanie Panu Prof. Dr W. Fiszdonowi za skierowanie uwagi na problematykę niniejszej pracy oraz cenne dyskusje.



Rysunek 1

## 6. Literatura

- [1] W. Nowacki, praca dotychczas nie publikowana.
  - [2] П. В. Цой, "Тепло- и массоперенос", т. V, str. 166, Minsk 1963r.
  - [3] Г. В. Салмонов, "Физико-химические свойства элементов", Kijów 1965r.
  - [4] W. Nowacki, "Teoria sprężystości", PWN, 1970 r.
  - [5] Н. А. Талактионова, "Водород в металлах", Moskwa 1967r.
- 6 H.B. Huntington, G.A. Shirn, A.S. Wajda, Phys. Rev., 99, 4 (1955) , 1085.

**Spis treści**

	<b>str.</b>
<b>1. Wstęp</b>	<b>3</b>
<b>2. Równania termodyfuzji</b>	<b>4</b>
<b>3. Całkowanie równań termodyfuzji</b>	<b>10</b>
<b>4. Dyskusja podstawowych założeń</b>	<b>17</b>
<b>5. Uwagi końcowe</b>	<b>19</b>
<b>6. Literatura</b>	<b>22</b>