

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В МАТЕРИАЛАХ ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ. 2. Феноменологическая теория проницаемости металлов с учётом сложных процессов растворения и дегазации

1. Введение

В настоящее время вакуумная аппаратура достаточно широко используется в установках водородной энергетики и термоядерного синтеза. При этом в ряде случаев происходит натекание водорода в вакуумированный объём. Решение задачи борьбы с подобными эффектами, а также создание эффективных методов дегазации конструкционных и функциональных материалов вакуумной техники невозможно без выяснения механизма переноса водорода сквозь перегородки и механизмов его выделения из различных материалов.

Как известно, феноменологическое описание проницаемости двухатомного газа, претерпевающего обратимую реакцию диссоциации-ассоциации на поверхностях мембраны, требует решения уравнения для 2-го закона Фика при граничных условиях 3-го рода [1]. Известны различные подходы, учитывающие роль одной или несколько стадий многостадийного процесса преодоления диффундирующим газом границы раздела газ-твёрдое тело [2 – 6]. К сожалению, до сих пор отсутствует математический аппарат, позволяющий учитывать влияние на кинетику водородопроницаемости металлов всей совокупности последовательности элементарных процессов, протекающих как на входной, так и выходной поверхностях мембраны.

Целью настоящей работы является развитие феноменологической теории процесса проницаемости плоских мембран диссоциирующим двухатомным газом (например, водородом). Основное внимание уделено созданию математического аппарата для обобщённых нестационарных граничных условий 3-го рода, учитывающих адсорбцию молекулярного водорода, обратимую реакцию каталитической диссоциации-рекомбинации водорода, адсорбцию атомарного водорода и процесс преодоления специфического приповерхностного слоя металла.

С учётом граничных условий 3-го рода, решены уравнения для 1-го и 2-го законов Фика и методами математического моделирования проведён анализ влияния отдельных стадий сложных процессов растворения-дегазации на кинетику водородопроницаемости металлов.

2. Процессы растворения-дегазации в ходе проницаемости.

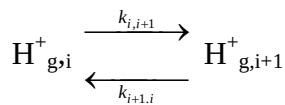
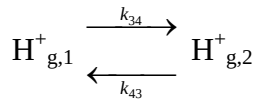
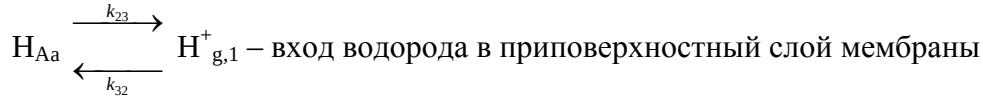
При напуске водорода на входную поверхность мембраны происходят следующие процессы:

- 1) Физическая адсорбция молекулярного водорода на поверхности мембраны.
- 2) Реакция диссоциации-рекомбинации водорода на каталитически активных центрах:
- 3) Химическая адсорбция атомарного водорода на адсорбционно-активных центрах.
- 4) Переход водорода (по-видимому, в форме протона) в объём твёрдого тела. При этом преодолевается дополнительный потенциальный барьер, возникающий из-за отличия транспортных свойств приповерхностного слоя от свойств объёма материала (поверхность можно рассматривать как своеобразный дефект металла), либо из-за наличия на поверхности мембраны какого-либо барьерного слоя – оксида, нитрида и т.п.
- 5) Проникновение водорода сквозь тонкий сильно дефектный приповерхностный слой.
- 6) Диффузия атомарного водорода по объёму материала, в той или иной степени усложнённая процессом взаимодействия водорода с дефектами структуры или реакциями образования гидридов.

Элементарные процессы, происходящие в процессе водородопроницаемости мембраны можно представить в следующем виде:



2) Диффузия водорода по сильно неоднородному приповерхностному слою металла



3) Ненарушенная диффузия по объёму металла

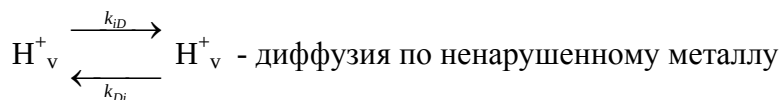
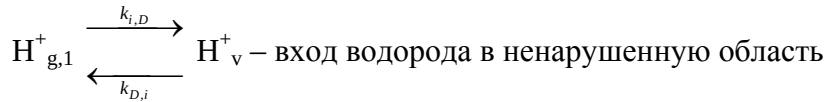


Схема энергетических состояний различных местоположений, доступных для размещения водорода на поверхности или в объёме металла, приведена на **Рис.1**. Процесс проникновения водорода в твёрдое тело рассматривается как последовательное перемещение диффундирующих атомов через потенциальные барьеры из одного местоположения в другое. Введём обозначения: S_K и S_A – местоположения (центры) на поверхности мембраны, обеспечивающие адсорбцию молекул водорода (на этих же центрах происходит каталитическая реакция диссоциации-рекомбинации молекул водорода) и адсорбцию атомов водорода, соответственно. S_M и V_M – местоположения (междоузлия или вакансии) доступные для растворения водорода в первом приповерхностном слое и в объёме металла, соответственно. $G_{\text{H}_2\text{a}}$ и G_{Ha} – свободные энергии Гиббса (глубины потенциальных ям) для адсорбции молекул и атомов водорода, G_{H^+} – энергия Гиббса для растворения водорода в объёме металла, ΔG_K – энергия активации реакции каталитического разложения водорода (высота потенциального барьера для перехода от молекулярного к атомарному водороду), ΔG_S – высота потенциального барьера для объёмной диффузии водорода, k_{ij} – константы скорости перехода из состояния i в состояние j , k_{ji} – константы скорости обратного перехода.

На выходной поверхности мембраны вновь происходят процессы 1 – 4, но в обратной последовательности. Поскольку в методе проницаемости поверхности мембраны находятся в различных условиях, химические процессы на входной и выходной сторонах образца описываются кинетическими уравнениями с различными значениями входящих в них констант. Даже при одинаковых значениях кинетических констант поверхностных реакций, вклады процессов на входе и выходе мембраны в общую кинетику нестационарной водородопроницаемости будут различными, т.к. в методе проницаемости на различных поверхностях мембраны поддерживаются различные парциальные давления водорода: p^+ и p^- .

3. Обобщённые граничные условия в задаче водородопроницаемости металлов

Рассмотрим мембрану толщиной $L = L_D + \Delta_1 + \Delta_2 \approx L_D$, где L_D – толщина ненарушенного слоя материала, по которому осуществляется объёмная диффузия, описываемая решениями уравнений Фика, Δ_1 и Δ_2 – толщины приповерхностных слоёв сильнодефектного материала на входе и выходе мембраны соответственно. Диффузия по этим слоям описывается решениями кинетических уравнений. По обе стороны мембраны находится практически недиссоциирующий чистый двухатомный газ при давлениях p^+ and p^- ($p^+ > p^-$). Считаем, что какие-либо дефекты («ловушки водорода») в объёме металла отсутствуют, атомы водорода не вступают в химические реакции, а их диффузия одноканальна, т.е. осуществляется по единственному механизму. Предполагаем также, что имеются лишь однотипные адсорбционные позиции, а элементарные площадки, занимаемые сорбированными молекулой и атомом примерно одинаковы. Приповерхностный слой состоит только из двух слоев местоположений, способных аккумулировать водород, характеристики которых отличаются от соответствующих характеристик ненарушенных местоположений в объёме металла.

При сделанных предположениях система дифференциальных уравнений для граничных условий имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= k_{\infty 1} p_0 (N_a - C_1 - C_2) - k_{1\infty} C_1 - k_{12} C_1 (N_a - C_1 - C_2) + k_{21} C_2^2 \\ \frac{dC_2}{dt} &= 2k_{12} C_1 (N_a - C_1 - C_2) - 2k_{21} C_2^2 - \frac{k_{23}}{g} C_2 (N_3 - C_3) + \frac{k_{32}}{g} C_3 (N_a - C_1 - C_2) \\ \frac{dC_3}{dt} &= k_{23} C_2 (N_3 - C_3) - k_{32} C_3 (N_a - C_1 - C_2) - \frac{k_{34}}{g} C_3 (N_4 - C_4) + \frac{k_{43}}{g} C_4 (N_3 - C_3) \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} &= \frac{k_{34}}{g} C_3 (N_4 - C_4) - \frac{k_{43}}{g} C_4 (N_3 - C_3) + D_g \frac{\partial C_4}{\partial x} \end{aligned} \quad (1)$$

где D [$\text{см}^2/\text{с}$] – коэффициент диффузии водорода, x – координата диффузии, g [см^{-1}] – размерный множитель, учитывающий переход от поверхностной концентрации к объёмной, $C_1 = C_{Ma}$ и $C_2 = C_{Aa}$ – концентрации ($1/\text{см}^2$) водорода, адсорбированного в молекулярной и атомарной форме соответственно, $C_3 = C_g$ и $C_4 = C_v$ концентрации водорода ($1/\text{см}^3$) в приповерхностном слое материала (местоположение №4 здесь рассматривается как последнее местоположение дефектного слоя, которое можно отнести к первому местоположению, с которого начинается ненарушенная объёмная диффузия. Особенность его заключается в том, что глубина потенциальной ямы здесь равна глубине потенциальной ямы ненарушенной диффузии, т.е. $G_g = G_v$, но яма №4 окружена потенциальными барьерами различной высоты ΔG_g и ΔG_D , тогда как потенциальная яма, в которой происходит растворение водорода в ненарушенном материале, окружена потенциальными барьерами одинаковой высоты ΔG_D . N_a – концентрация [см^{-2}] адсорбционно-активных мест, на которых происходит адсорбция атомов и молекул, N_3 и N_4 – концентрации мест [см^{-2}] доступных для растворения водорода в приповерхностном слое, $k_{\infty 1} \left(\frac{1}{\text{atm} \cdot \text{с}} \right)$ – константа скорости адсорбции молекул газа, ; $k_{1\infty}$ [с^{-1}] – константа

скорости десорбции молекул газа, k_{12} и k_{21} [$\text{см}^2/\text{с}$] – константы скорости растворения и обратной адсорбции атомов водорода из приповерхностного слоя, ; $k_{34} = k_D$ и k_{43} [$\text{см}^2/\text{с}$] – константы скорости прямого и обратного перехода приповерхностный слой – объём ненарушенного металла. Здесь под N_3 и N_4 понимаются концентрации доступных для атомных междоузлий в случае растворов внедрения. Учитывается, что одна и та же адсорбционная позиция не может быть одновременно занята молекулой и атомом, что при диссоциации образуются два атома, одна из двух позиций, необходимых для хемосорбции атомов, появляющихся при диссоциации молекулы, поставляются самой этой молекулой и что в приповерхностной области имеется два слоя дефектных местоположений с

ограниченной емкостью, доступных для растворения водорода. Все константы, за исключением $k_{\infty 1}$ и $k_{1\infty}$ отнесены к единице площади поверхности, т.е. их размерность $[\text{см}^2 \text{с}^{-1}]$.

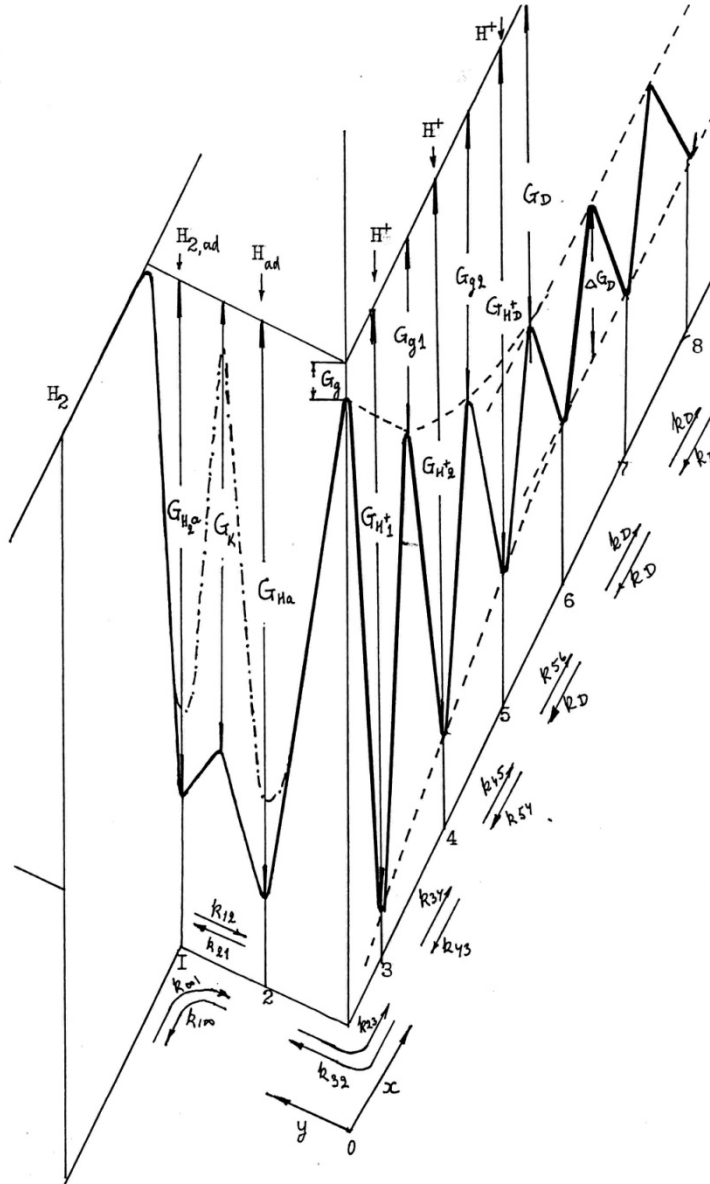


Рис. 1. Схема энергетических состояний водорода в газовой фазе и адсорбированного на поверхности мембраны (в виде молекул и атомов), а растворенных в дефектном приповерхностном слое и в объеме ненарушенного металла. (G - энергия Гиббса для растворения водорода, ΔG - высота потенциального барьера для диффузии водорода).

В безразмерном виде система (1) имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta_1}{d\tau} &= \xi_{\infty 1}(1 - \theta_1 - \theta_2) - \xi_{1\infty}\theta_1 - \xi_{12}\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + \xi_{21}\theta_2^2 \\
 \frac{d\theta_2}{d\tau} &= 2\xi_{12}\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - 2\xi_{21}\theta_2^2 - \xi_{23}\theta_2(1 - \theta_3) + \xi_{32}\theta_3(1 - \theta_1 - \theta_2) \\
 \frac{d\theta_3}{d\tau} &= \xi_{23}^*\theta_2(1 - \theta_3) - \xi_{32}^*(1 - \theta_1 - \theta_2) - \xi_{34}\theta_3(1 - \theta_4) + \xi_{43}\theta_4(1 - \theta_3) \\
 \frac{d\theta_4}{d\tau} &= \xi_{34}\theta_3(1 - \theta_4) - \xi_{43}\theta_4(1 - \theta_3) + G \frac{d\theta_4}{dX}
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $\theta_1 = \frac{C_1}{N_a}$ и $\theta_2 = \frac{C_2}{N_a}$ - степени заполнения потенциальных ям молекулами и атомами,

соответственно. $\theta_3 = \frac{C_3}{N_3}$ - степени заполнения потенциальных ям в приповерхностной

области ($N_3=N_g$), $\theta_4 = \frac{C_4}{N_4}$ - степень заполнения первой потенциальной яме в

ненарушенном материале ($N_4=N_v$).). $\xi_{\infty 1} = \frac{k_{\infty 1} p_0}{D/L^2}$; $\xi_{1\infty} = \frac{k_{1\infty}}{D/L^2}$; $\xi_{12} = \frac{k_{12} N_a}{D/L^2}$; $\xi_{21} = \frac{k_{21} N_a}{D/L^2}$;

$\xi_{23} = \frac{k_{23} N_{03}}{gD/L^2}$; $\xi_{32} = \frac{k_{32} N_3}{gD/L^2}$; $\xi_{23}^* = \frac{k_{23} N_a}{D/L^2}$; $\xi_{32}^* = \frac{k_{32} N_a}{D/L^2}$; $\xi_{34} = \frac{k_{34} N_4}{gD/L^2}$; $\xi_{43} = \frac{k_{43} N_4}{gD/L^2}$; $G=gL$;

$X=x/L$; $\tau=Dt/L^2$.

(Здесь под $L \approx L_D$ понимают толщину слоя, по которому имеет место ненарушенная диффузия).

Диффузия в объёме мембраны:

$$\frac{\partial \theta_4}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_4}{\partial X^2} \quad (3)$$

На выходе из мембраны записывается аналогичная (2) система уравнений, но вместо ξ_{ij}^0 используются параметры ξ_{ij}^L , а вместо p^+ - p^- .

Поток на выходе из мембраны:

$$J = \xi_{\infty 1}^L \theta_{1L} - \xi_{\infty 1}^L (1 - \theta_{1L} - \theta_{2L}) \quad (4)$$

$$\xi_{ij}^0 = \xi_{ij}^L,$$

Рассмотрим теперь растворимость водорода в пластине металла. Будем полагать

$p^+ = p^- = p_0$. При термодинамическом равновесии: $\frac{d\theta_1}{d\tau} = \frac{d\theta_2}{d\tau} = \frac{d\theta_3}{d\tau} = \frac{d\theta_4}{d\tau} = 0$ откуда

$$\theta_1 = \frac{K_1 p_0}{1 + \sqrt{K_1 K_2 p_0} + K_1 p_0} \text{ при } p_0 \rightarrow 0, \theta_1 \rightarrow K_1 p_0$$

$$\theta_2 = \frac{\sqrt{K_1 K_2 p_0}}{1 + \sqrt{K_1 K_2 p_0} + K_1 p_0} \text{ при } p_0 \rightarrow 0, \theta_2 \rightarrow \sqrt{K_1 K_2 p_0}$$

$$\theta_3 = \frac{K_3 \sqrt{K_1 K_2 p_0}}{1 + K_3 \sqrt{K_1 K_2 p_0}} \text{ при } p_0 \rightarrow 0, \theta_3 \rightarrow K_3 \sqrt{K_1 K_2 p_0}$$

$$\theta_4 = \frac{K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0}}{1 + K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0}} \text{ при } p_0 \rightarrow 0, \theta_4 \rightarrow K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0}$$

.....

$$\theta_i = \frac{K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0}}{1 + K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0}} \text{ при } p_0 \rightarrow 0, \theta_i \rightarrow K_3 K_4 \dots K_i \sqrt{K_1 K_2 p_0} = K_{eff} \sqrt{p_0}$$

Здесь константы равновесия: $K_1 = \frac{k_{\infty 1}}{k_{1\infty}}$; $K_2 = \frac{k_{12}}{k_{21}}$; $K_3 = \frac{k_{23}}{k_{32}}$; $K_4 = \frac{k_{34}}{k_{43}}$ (здесь мы

предполагаем, что $k_{43}=k_D$).

Следствия: При $K_1=K_2=K_3=K_4=1$, заселённости соединяющим образом зависят от парциального давления водорода на входе в мембрану:

$$\theta_1 = \frac{p_0}{1 + \sqrt{p_0} + p_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p_0}}}; \theta_2 = \frac{\sqrt{p_0}}{1 + \sqrt{p_0}} = \frac{1}{1 + \sqrt{p_0} + \frac{1}{\sqrt{p_0}}}$$

$$\theta_3 = \frac{\sqrt{p_0}}{1 + \sqrt{p_0}} = \frac{1}{1 + \sqrt{p_0}}; \quad \theta_4 = \frac{\sqrt{p_0}}{1 + \sqrt{p_0}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p_0}}}$$

θ_1 , θ_3 и θ_4 с ростом давления возрастают, стремясь к 1, θ_2 имеет минимум при $p_0=1$. При высоких давлениях имеет место классическая диффузия с граничными условиями 1-го рода. При малых давлениях $\theta_1 \ll \theta_3$, т.е. потоки водорода могут иметь аномально низкие значения.

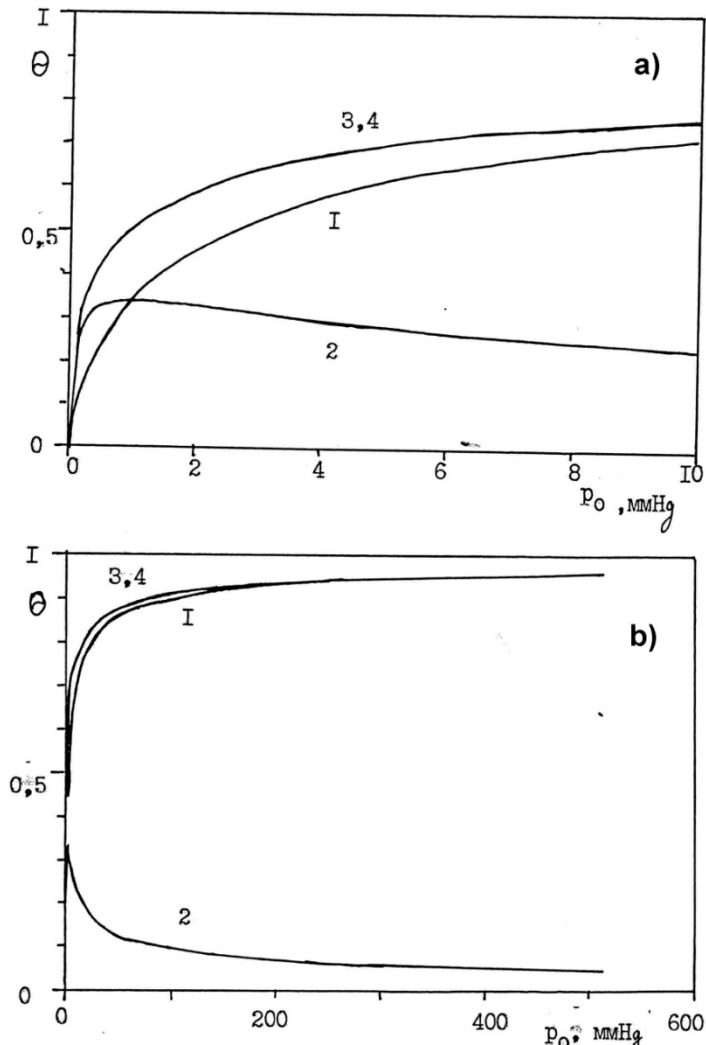


Рис. 2. Зависимость количества водорода в различного типа местоположениях от парциального давления водорода на поверхности мембраны. Равновесная сорбция: расчеты при значениях

$\frac{N_3}{gN_1} = 1, \frac{N_3}{N_1} = 1, \xi_{ij} = 10,$
 параметров: где $i=\infty, 1, 2, 3, 4; j=\infty, 1, 2, 3, 4; g_L=10; 0,2 \leq p_0 \leq 512$ ммHg, $k_{\infty 1}$ выражена в единицах $\text{с}^{-1} (\text{ммHg})^{-1}$, $\theta_1(1)$, $\theta_2(2)$, $\theta_3(3)$, $\theta_4(4)$, а – низкие давления; б – широкий интервал давлений.

Таким образом, равновесная растворимость водорода определяется не только давлением газа на входе в пластину p_0 , но и константами скорости всех поверхностных процессов. При достаточно малых давлениях $\theta_1(p_0)$ соответствуют закону Генри, а для остальных $\theta_i(p_0)$ – закону Сивертса. Наличие максимума на зависимости $\theta_2(p_0)$ объясняется тем, что значительная часть поверхности при больших p_0 оказывается занятой сорбированными молекулами и поэтому недоступной для атомов. Анализ приведённых

выражений показывает, что при высоких давлениях водорода с реакцией атомизации рекомбинации. При малых давлениях $\theta_1 \ll \theta_2$ и потоки водорода сквозь мембрану могут принимать аномально низкие значения.

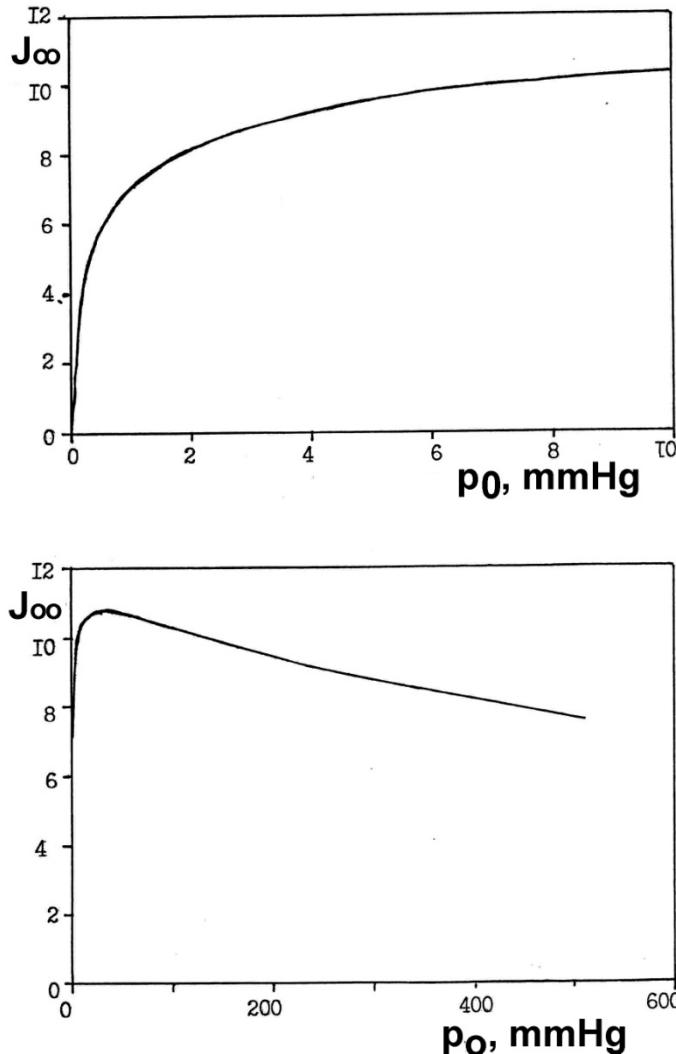


Fig. 3. Зависимость стационарного потока водорода через мембрану от парциального давления водорода на входе в мембрану ($p^+ = p_0$, $p^- = 0$): а – низкие давления б – широкий интервал давлений (параметры как на Рис.2).

4. Математическое моделирование кинетики водородопроницаемости металлов при наличии обобщенных граничных условий на поверхностях мембраны

Дифференциальные уравнения, описывающие ненарушенную диффузию при наличии сложных процессов растворения и дегазации, решали численными методами. При этом вторую производную по x в уравнении (3) заменили конечно-разностным оператором:

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} = \frac{\theta_{i-1} - 2\theta_i + \theta_{i+1}}{h^2}; \quad i = 5, 6, \dots, n-4 \quad (5)$$

где $h = 1/(n_x + 1)$ шаг сетки по координате x , n_x – число внутренних узлов этой сетки $n = n_x + 8$ – общее число дифференциальных уравнений, описывающих процесс (4 уравнения (2) для входной поверхности. 4 аналогичных уравнений для выходной поверхности и n_x – уравнений для внутренних точек сетки).

Полученную таким образом систему из n дифференциальных уравнений решали методом Кутты-Мерсона [7]. При этом рассчитывали такие «экспериментальные» кривые,

как изотермы равновесной сорбции, зависимости эффективной константы проницаемости и эффективного коэффициента диффузии от толщины мембраны и парциального давления водорода на входе в мембрану, концентрационные профили и кинетические кривые водородопроницаемости. Эффективный коэффициент диффузии вычисляли методом моментов по формуле:

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6\tau_L} \quad (6)$$

где τ_L – первый статистический момент кинетической кривой проницаемости $J(t)$, равный времени запаздывания, измеренному в интегральном варианте метода проницаемости:

$$\tau_L = \frac{1}{J_\infty} \int_0^\infty t \frac{dJ}{dt} dt = \frac{1}{J_\infty} \int_0^\infty [J_\infty - J(t)] dt$$

(J_∞ - поток водорода через мембрану в стационарном состоянии, т.е. при $t \rightarrow \infty$).

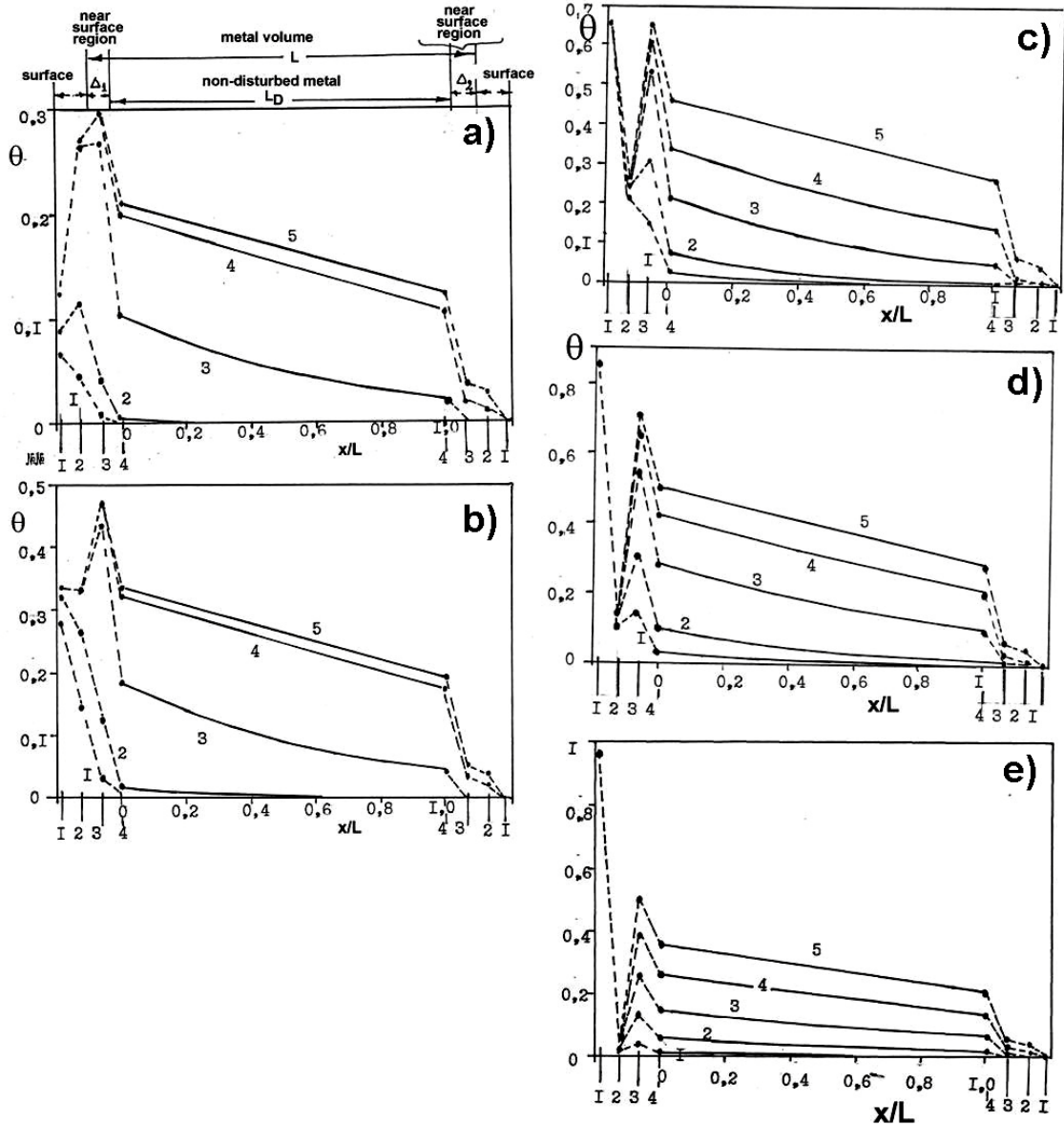


Рис. 4. Влияние парциального давления водорода на входе в мембрану на нестационарные концентрационные профили водорода (параметры, кА на рис.2): а – $p_0 = 0,2$ ммНг; $\tau = \frac{Dt}{L^2} = 0,0625$

(1); 0,125(2); 0,625(3); 3,125(4); 10(5). б – $p_0 = 1$ ммНг; $\tau = 0,125(1)$; 0,25(2); 0,625(3); 3,125(4); 10(5);
 с – p_0 , $\tau = 0,125$ (1); 0,25(2); 0,625(3); 1,25(4); 8,75 (5); д – $p_0 = 32$ мм Нг; $\tau = 0,25(1)$; 0,5(2); 1,25(3);
 2,5(4); 17,5(5) е – $p_0 = 512$ мм Нг; $\tau = 0,5(1)$; 1,25(2); 2,5(2); 5(4); 40(5).

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости равновесных концентраций водорода в различных типах энергетических состояний от парциального давления водорода ($p^+ = p^- = p_0$). Для наглядности на рис.2а изображены кривые для небольших p_0 , а на рис. 2б – в широком интервале давлений. Видно, что если θ_1 , θ_3 и θ_4 при росте давления увеличиваются и стремятся к предельному значению, то θ_2 (количество атомарного водорода, адсорбированного на поверхности мембраны) проходит через максимум. На рис.3 приведены зависимости стационарного потока водорода через мембрану от парциального давления водорода на входе в мембрану. При малых давлениях поток аномально низок, но по мере роста давления поток возрастает и создается иллюзия (рис. 3а), что он достигает предельного значения. Однако моделирование в широком интервале давлений показало (рис. 3б), что кривая $J_\infty(p_0)$ проходит через максимум.

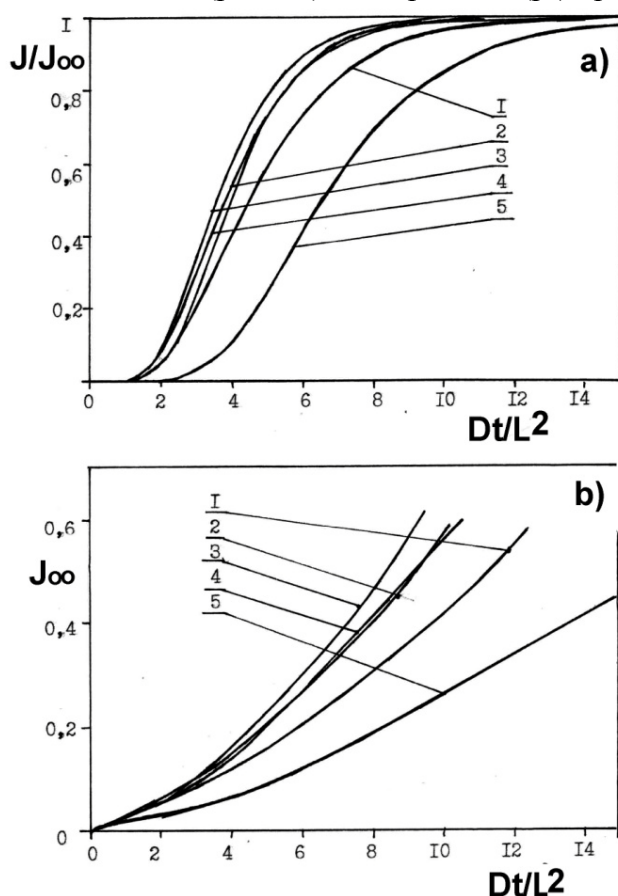


Рис. 5. Влияние парциального давления водорода на форму кинетических кривых нестационарной водородопроницаемости пластины (параметры, как на рис.2): а – обычный масштаб; б – функциональный масштаб.

Перейдём теперь к рассмотрению кинетики нестационарной проницаемости водорода сквозь металлические мембраны.

При расчете концентрационных профилей полагали, что обобщенные граничные условия 3-го рода имеют место на обеих поверхностях мембраны, а параметры $k_{ij}^0 = k_{ij}^L$, $p^+ = p_0$, $p^- = 0$.

В качестве примера на рис.4 приведены нестационарные концентрационные профили водорода, представленные в виде θ_i , т.е. как доли оккупированных водородом местоположений i -го типа (степень заполнения соответствующих мест захвата выражена в атомных долях). Рис. 4 отражает изменение во времени степени заполнения двух типов адсорбционных центров на входной поверхности мембраны (θ_1^0 и θ_2^0), в дефектных местоположениях на входе или выходе мембраны соответствен (θ_3^0 и θ_3^L), а также в

адсорбционных центрах на выходной поверхности мембраны (θ_2^L и θ_1^L). Эти же графики отражают изменение во времени распределения концентрации водорода по слою ненарушенного металла, $\theta_D(x, \tau)$. (На особые свойства местоположений №4 на входе и выходе мембраны мы уже указывали выше).

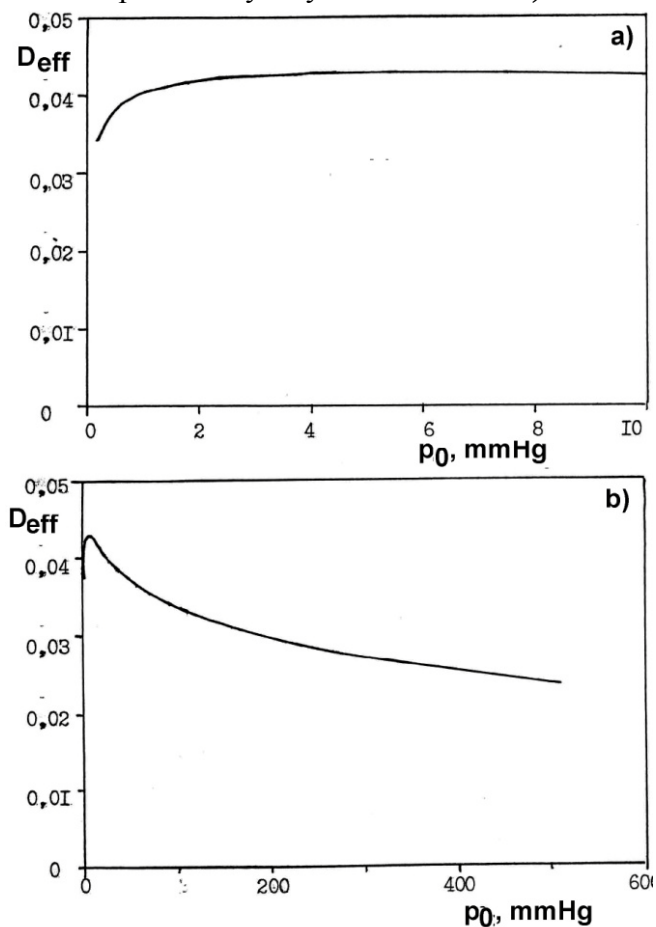


Fig. 6. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от парциального давления водорода на входе в мембрану (параметры, как на рис.1): а – низкие давления; б – широкий интервал давлений.

Видно, что в отличие от граничных условий 1-го рода концентрация водорода в первом местоположении, принадлежащем к ненарушенному металлу (№4) устанавливается отнюдь не мгновенно, а возрастает в течение достаточно длительного времени. Очевидно различие в «динамической» и «равновесной» концентрации. При стационарном режиме водородопроницаемости концентрации водорода, адсорбированного на поверхностях мембраны в молекулярной или атомарной формах, а также в дефектном приповерхностном слое с ограниченной емкостью местоположений существенным образом отличаются от концентраций водорода в объеме металла. Как и при граничных условиях 1-го рода, при больших временах по объему ненарушенного металла устанавливается прямолинейное распределение концентрации водорода, однако в данном случае градиент концентрации намного меньше, чем при граничных условиях 1-го рода (он вообще может отсутствовать).

Очевидно, что при наличии «ловушек», захватывающих молекулярный или атомарный водород, концентрации водорода на поверхности или приповерхностных слоях металла (как на входе, так и выходе мембраны) могут достигать высоких значений. Аномальное увеличение концентрации водорода в свою очередь вызывает охрупчивание приповерхностных слоев металла, а также приводят к интенсивным процессам газотделения при воздействии на водородосодержащие материалы светом или ионизирующим излучением.

Рис.5а демонстрирует влияние парциального давления водорода на входе в мембрану на кинетические кривые проницаемости, нормированные на величину стационарного потока. Видно, что по мере роста давления, время достижения стационарного состояния сначала уменьшается, а потом увеличивается. Для наглядности, на рис.5а те же кривые построены в функциональном масштабе (напомним, что при построении в таком масштабе кинетической кривой газопроницаемости, рассчитанной в рамках модели ненарушенной диффузии с граничными условиями 1-го рода, на графике возникает прямая линия, с тангенсом угла наклона $\text{tg}\phi=D/L^2$). Видно, что при нестационарных линейных граничных условиях 3-го рода, кинетические кривые, построенные в функциональном масштабе, могут иметь s-образную форму, причем по мере роста давления кривизна графика сначала увеличивается, а потом уменьшается. По мере роста давления водорода на входе в мембрану кривизна графика сначала увеличивается, а потом уменьшается.

По мере роста давления водорода на входе в мембрану, эффективный коэффициент диффузии сначала возрастает (рис. 6а), причем график похож на аналогичную зависимость для модели в среде, содержащей дисперсию точечных дефектов ограниченной емкости. Однако при больших давлениях (рис. 6б) зависимость $D_{\text{эф}}(p_0)$ достигает максимума, после которого $D_{\text{эф}}$ уменьшается.

6. Следствия феноменологической теории проницаемости двухатомного газа при обратимых нелинейных нестационарных граничных условиях 3-го рода

В рамках рассматриваемой здесь теории удалось объяснить такие известные экспериментальные факты, как выход на плато зависимости стационарного потока от обратной толщины мембраны, очень сильное влияние на проницаемость состояния поверхности мембраны, резкое понижение проницаемости при малых давлениях водорода, изменение энергии активации процесса проникновения водорода с изменением режима проведения диффузионного эксперимента (в разных вариантах метода проницаемости эта энергия по разному выражается через энергии активации элементарных процессов), несовпадение кинетических кривых, полученных в сорбционном варианте, с кривыми, измеренными в десорбционном варианте метода проницаемости, зависимость величины стационарного потока газа через мембрану, зависимость эффективного коэффициента диффузии от парциального давления водорода на входе в мембрану и др.

Отметим, что в случае, если особым свойством приповерхностного слоя можно пренебречь, предложенная нами система уравнений переходит в рассмотренную в работе [6] систему уравнений, учитывающую процессы адсорбции молекулярного водорода, реакцию диссоциации-рекомбинации водорода и адсорбцию атомарного водорода на поверхности мембраны. Если адсорбцией молекулярного водорода можно пренебречь, то получим рассмотренный в работе [2] случай нелинейных нестационарных граничных условий 3-го рода, а если можно пренебречь и адсорбцией молекулярного водорода, то имеем стационарные нелинейные граничные условия 3-го рода [3]. Наконец, если можно пренебречь реакцией атомизации-рекомбинации, то следует учесть наличие дополнительного диффузионного барьер при переходе водорода с поверхности в объем металла – линейные граничные условия 3-го рода.

Наличие на поверхностях мембраны дополнительных сопротивлений миграции водорода (линейные стационарные граничные условия 3-го рода) при уменьшении величины константы скорости поверхностного процесса приводит к увеличению времени достижения стационарного состояния диффузии и к уменьшению как величины эффективного коэффициента диффузии, так и стационарного потока проницаемости. Например, при параметре Био $Bi=3$, $D_{\text{ef}}/L^2=0,4545$, $P_{\text{ef}}=0,6$, тогда как в классической диффузии (граничные условия 1-го рода, отсутствие барьерных слоев) $Bi \rightarrow \infty$, $D_{\text{ef}}/L^2=1$, $P_{\text{ef}}=1$. Решение задачи в безразмерном виде не зависит от парциального давления водорода

на входе в мембрану. Следовательно, кинетические кривые и концентрации профили, полученные при различных давлениях, отличаются только постоянным множителем, пропорциональным давлению. Эффективный коэффициент диффузии не зависит от давления водорода на входе в мембрану. Линейные граничные условия 3-рода нельзя перевести в граничные условия 1-го рода путем изменения давления водорода. Это обстоятельство может быть использовано как критерий линейности задачи.

6. Заключение

Таким образом, предложенный нами математический аппарат диффузии двухатомного диссоциирующего газа через плоскую пластину (система водород – металл) позволяет учесть всю совокупность последовательных процессов растворения-дегазации, происходящих на входе и выходе мембраны. Будут ли эти процессы влиять на кинетику водородопроницаемости металлов, или скорость определяющим будет только какой-либо один процесс, зависит от температуры эксперимента, элементного состава поверхностного слоя исследуемого вещества, наличия, типа и концентрации поверхностных загрязнений, парциального давления водорода, толщины мембраны и других факторов.

Поскольку большинство констант, входящих в ур.6, экспоненциально увеличивается с ростом температуры, можно ожидать, что рассмотренные в рамках настоящей работы процессы на поверхностях мембраны будут существенно замедлять скорость водородопроницаемости металлических фольг при низких температурах, парциальных давлениях водорода и толщинах мембраны. Отметим, что путем увеличения парциального давления водорода на входе в мембрану можно удалить лимитирующее влияние практически всех стадий прохождения водорода сквозь фазовую границу, за исключением потенциального барьера, возникающего из-за отличия в составе и структуре приповерхностного слоя от объема металла. Рост температуры полностью переводит все стадии обобщенных граничных условий 3-рода в обычные условия 1-го рода.

Наличие загрязнений на поверхности мембраны увеличивает время выхода на стационарное состояние диффузии и уменьшает величину стационарного потока за счет увеличения высоты потенциального барьера на входе в мембрану, изменяет адсорбционную емкость по отношению к молекулярному или атомарному водороду, стимулирует процессы активации или ингибирования каталитической реакции диссоциации-рекомбинации водорода. (Изменение энергетической диаграммы при наличии на поверхности «каталитического яда» в этом случае отмечено штрих-пунктирной линией на рис.1). Сделанные выводы подчеркивают важность контроля элементного состава поверхности (например, методом оже-спектроскопии [8] в ходе процесса водородопроницаемости. С другой стороны, управляя чистотой поверхности, можно управлять производительностью мембраны.

Естественно, что при использовании атомных пучков водорода, создаваемых внешним атомизатором, стадии адсорбции молекулярного водорода и реакции диссоциации-рекомбинации на входе в мембрану исчезают (на выходе из мембраны ни остаются неизменными). Для адсорбции атомарного водорода существенным является наличие потенциальных барьеров на поверхностях мембраны, связанных с различием приповерхностных и объемных свойств материала. Увеличение высоты этих барьеров (например, за счет «отравления» поверхности) приводит в случае облучения входной поверхности мембраны атомарным водородом к эффекту «сверхпроницаемости» [9].

Рассмотренный в рамках настоящей работы математический аппарат проницаемости двухатомного газа сквозь металлическую перегородку включен в банк моделей автоматизированной системы обработки данных диффузионных экспериментов и используется для моделирования диффузионных явлений, предсказания эксплуатационных материалов вакуумной техники и выбора режима дегазации вакуумной аппаратуры.

Литература

1. Кунин Л.Л., Головин А.М., Суровой Ю.Н., Хохрин В.М. Проблемы дегазации металлов. - М.: "Наука", 1972, 324 стр.
2. Бекман И.Н., Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Лясников В.Н. Изучение проницаемости водорода в технологии производства изделий электронной техники, Обзоры по электронной технике, сер.7: Технология, организация производства и оборудование, 1985, вып.1 (1084) 1-66.
3. Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A. Surface Processes Hydrogen Permeation Through Metal Membrane. - Progress in Surface Science, Pergamon Press, New York, 17, No 2, 1984, 76p.
4. "Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1975, 357 p.
5. Reichenko A.I.- Mathematical theory in applications, Kiev, "Naukova Dumka", 1981, p. 101 (in Russian).
6. Бувевич Ю.А., Ивонин А.К. Диффузионно-кинетическая теория газопроницаемости мембран. Журнал физической химии, 1987, т. 61, No 10, 2818-2822.
7. Lukehart P. Algorithm 218 Kuttamerson. - Communications of the "ACM", 1963, v. 6, N 12, p. 737-738.
8. Beckman I.N., Tazhibaeva I.L., Shestakov V.P. A complex study of gas diffusion in vacuum technology material. I A set of equipment for studying the hydrogen permeability of metals. - Vacuum Journal (in press).
9. Livshitz A.I. Superpermeability of solid membranes and gas evacuation. Part I. Theory-Vacuum, 29, N 3, 1979, p. 103-112.
10. Beckman I.N., Shviryaev A.A., Balek V. Use of computing programmes for evacuating results of diffusion experiments. - In: Synthetic Polymeric Membranes (Bds.: Sedlazeck, J.Kohovec), 19 Walter de Gruyter, Berlin-New York, p. 63-365.