

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В МАТЕРИАЛАХ ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ.

### 3. Феноменологическая теория водородопроницаемости металлов при наличии процессов очистки или загрязнения поверхностей мембраны

Предложена феноменологическая теория водородопроницаемости металлов при наличии процессов очистки и загрязнения поверхностей мембраны. Рассмотрено влияние на процесс водородопроницаемости мембран таких факторов, как неоднородный элементный состав поверхности, остающийся постоянным в ходе диффузии или изменяющийся из-за миграции примесных элементов, или из-за наличия химических реакций водорода с поверхностными загрязнениями. Предполагали, что загрязнения на различных поверхностях мембраны могут иметь различную природу, однородный или неоднородный химический состав, быть химически активными или пассивными по отношению к водороду, покрывать всю или лишь часть поверхности образца в виде монослоя или полислоев. Методами математического моделирования показано, что химические реакции водорода с примесными элементами на поверхности или в тонком приповерхностном слое металла приводит к таким следствиям, как искажение формы кинетической кривой проницаемости, возникновение изломов, минимумов и максимумов на температурных зависимостях эффективного коэффициента диффузии или константы проницаемости, появление зависимости эффективного коэффициента диффузии газа от толщины мембраны или парциального давления водорода на входе в мембрану и др. Предложены способы оценки параметров взаимодействия водорода с поверхностными загрязнениями исходя из диффузионных данных, измеренных методом проницаемости.

#### 1. Введение

Как известно, молекулярный водород на поверхности мембраны претерпевает обратимую химическую реакцию диссоциации-ассоциации [1, 2]. Кроме того, поскольку водород является химически активным элементом, то в ходе диффузии сквозь металлические фольги он вступает в химические реакции с матрицей твердого тела с образованием гидридов, а также в реакции с примесными элементами, приводящими к образованию летучих и нелетучих продуктов. Наличие сложных химических реакций с участием водорода существенным образом искажает форму кинетической кривой проницаемости, приводит к возникновению изломов, минимумов и максимумов на температурных зависимостях эффективного коэффициента диффузии или константы проницаемости, построенных в аррениусовских координатах, к зависимости эффективного коэффициента диффузии от толщины мембраны и парциального давления водорода на входе в мембрану. С другой стороны, химические реакции можно целенаправленно использовать для управления процессами дегазации материалов вакуумной техники.

Целью настоящей работы является рассмотрение математического аппарата диффузии, сопровождающейся различными химическими реакциями газа с исследуемым материалом, в свою очередь приводящие к очистке или загрязнению поверхностей мембраны в ходе водородопроницаемости. Основное внимание уделено анализу следствий феноменологической теории диффузии активных газов и способам оценки параметров взаимодействия водорода с примесными элементами на поверхности или в приповерхностном слое мембраны, исходя из диффузионных данных, полученных методом проницаемости.

#### 2. Химические реакции на границах раздела фаз в ходе водородопроницаемости металлов

При водородопроницаемости чистого металла, неспособного вступать в химические реакции с водородом, основной реакцией, протекающей на поверхностях мембраны является обратимая реакция диссоциации-рекомбинации:



При этом реакция диссоциации описывается формальной кинетикой химической реакции 1-го порядка, а реакция рекомбинации - кинетикой реакции 2-го порядка. Последний факт приводит к возникновению нелинейных граничных условий 3-го рода. Процесс перехода водорода из газовой фазы в твердую состоит из нескольких последовательных стадий: адсорбция молекулярного водорода, реакция диссоциации-рекомбинации, адсорбция атомарного водорода и переход ионизированного водорода в объем твердого тела (при этом преодолевается дополнительный потенциальный барьер, связанный с отличием свойств приповерхностного слоя от объема материала). На выходной стороне мембраны такие процессы протекают в обратном порядке. Поскольку в методе проницаемости, входная и выходная стороны мембраны экспонируются при различных парциальных давлениях водорода, процессы растворения и дегазации в условиях конкретного эксперимента могут включать различное число лимитирующих стадий, причем

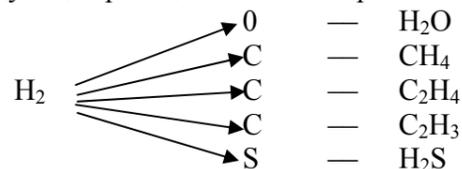
параметры, определяющие параметры одной и той же стадии на входе и выходе из мембраны, различаются по величине. В целом, описание процессов водородопроницаемости в соответствии с реакцией (1) требует решения диффузионных уравнений при обобщенных нелинейных нестационарных граничных условиях 3-го рода [2]. При наличии на поверхности мембраны или в объеме материала примесей, ситуация существенно усложняется. Элементарная неоднородность состава поверхности требует введения в формальную кинетику водородопроницаемости понятия спектра центров адсорбции и катализа, реакции (1) и, следовательно, понятия спектров коэффициентов прилипания и других параметров, описывающих скорости обмена атомами диффузанта между различными местоположениями, ответственными за захват водорода. Наличие загрязнений может существенно изменить скорости протекания практически всех стадий растворения-дегазации водорода в металле. Например, наличие примеси палладия на никеле, сдвигает реакцию (1) в сторону образования атомарного водорода - эффект спилловера; наличие на поверхности серы (каталитического яда) способно полностью блокировать протекание реакции (1) и, следовательно, прекратить проникновение водорода сквозь никелевую мембрану. Некоторые поверхностные загрязнения играют роль ловушек: количество водорода на поверхностях металла увеличивается, а поток водорода, проникшего сквозь мембрану, уменьшается. Кроме того, примеси на поверхности мембраны способны образовывать полислои, что не только существенным образом изменяет число и тип адсорбционно- и каталитически активных центров, но и приводит к возникновению дополнительного диффузионного сопротивления (в некоторых случаях для описания водородопроницаемости приходится использовать модель диффузии в слоистых средах).

Важнейшим обстоятельством является возможность изменения структуры и состава приповерхностных слоев мембраны в ходе водородопроницаемости. Действительно, при высоких температурах водород вступает в химические реакции с примесями, сопровождающиеся образованием газообразных и твердых продуктов, например, согласно уравнению:



где R - некоторый элемент (O, C, S и т.п.)

Например, возможны следующие реакции обычных примесей в никеле с водородом:



и другие. В зависимости от примесного состава, температуры, давления водорода протекают все или превалирует какая-либо одна химическая реакция. Очевидно, что при наличии интенсивной реакции водорода с примесями, потока молекулярного водорода на выходе из мембраны наблюдаться не будет, вне зависимости от величины коэффициента диффузии и толщины мембраны.

Протекание сложных химических реакций с примесями на поверхности металла приводит к следующим следствиям:

- 1) Химические реакции удаляют водород из диффузионного процесса, что снижает его поток на выходе мембраны и задерживает достижение стационарного состояния диффузии.
- 2) В ходе химических реакций с поверхностными загрязнениями, поверхность либо очищается (увеличивается число центров, доступных для адсорбции водорода; увеличивается число каталитически-активных центров), либо загрязняется (отложение на поверхности мембраны нелетучих продуктов).
- 3) Химические реакции водорода с полислоями примесей приводят к травлению этих слоев, причем до окончания этого процесса водород в образец не поступает. Реакции с полислоями на выходе из мембраны задерживают дегазацию. Лишь после появления несплошностей в слоях примесных загрязнений, начинается развитие процесса водородопроницаемости. В этом случае время достижения стационарного состояния увеличивается, причем о завершении нестационарного режима можно говорить только после прекращения всех реакций как на входной, так и выходной поверхностях мембраны.
- 4) Поскольку энергии активации различных реакций с участием водорода существенно отличаются друг от друга, то по мере роста температуры в химические процессы вовлекаются новые реакции, а старые теряют свое значение ввиду исчерпания одного из компонентов реакции (примесного элемента). Поэтому можно ожидать, что химические реакции будут весьма сложным образом отражаться на форме кинетических кривых водородопроницаемости.

В объеме металла также могут протекать различные реакции взаимодействия водорода с примесными элементами (например, реакция с кислородом, приводящая к восстановлению приповерхностного оксида), с образованием газообразных или малолетучих продуктов реакции.

Продукты реакции, диффундируя по объему металла и агрегируя на поверхности, вступают в новые многостадийные химические реакции с водородом.

Отметим, что элементный состав поверхности и объема материала может изменяться в ходе диффузионного эксперимента не только из-за химических реакций с водородом. Пространственно-временное изменение состава происходит в ходе фазовых переходов в металле (полиморфные превращения, переходы типа порядок-беспорядок и др.) или как результат внешних воздействий на образец, изменяющих структуру материала.

Очевидно, что фазово-граничные процессы оказывают существенное влияние на кинетику водородопроницаемости и дегазации металлов и их следует учитывать при создании материалов вакуумной техники и при разработке вакуумных установок.

### 3. Обобщенные нестационарные нелинейные граничные условия 3-го рода в задаче описания водородопроницаемости мембраны с неоднородным элементным составом поверхности.

Пусть на выходной поверхности мембраны имеется  $n$ -типов адсорбционно- или каталитически активных центров (Примером может служить никель, поверхность которого имеет состав: никель, углерод, сера, т.е.  $n = 3$ ). Доля заполнения поверхности  $i$ -ми типами центров равна  $N_{i,a}$  ( $\sum_{i=1}^n N_{i,a} = 1$ ).

Будем полагать, что на каждом типе загрязнений происходят следующие процессы; адсорбция молекулярного водорода, реакция диссоциации-рекомбинации (1), адсорбция молекулярного водорода (2) и переход водорода через приповерхностный слой с особыми свойствами в объем металла (3). Пусть далее в объеме мембраны осуществляется ненарушенная междуузельная диффузия водорода. Тогда, для описания кинетики водородопроницаемости мембраны необходимо решить диффузионное уравнение:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

при граничных условиях на входе в мембрану:

$$N_{i,a} \frac{d\theta_i}{dt} = k_{i,1\infty} P_0 (1 - \theta_i - v_i) - k_{i,1\infty} \theta_i - k_{i,12} \theta_i (1 - \theta_i - v_i) + k_{i,21} v_i^2 \quad (4a)$$

$$N_{i,a} \frac{dv_i}{dt} = 2k_{i,12} \theta_i (1 - \theta_i - v_i) - 2k_{i,21} v_i^2 + k_{i,32} (1 - \theta_i - v_i) - k_{i,23} v_i (1 - \omega_i) \quad (4б)$$

$$N_{i,s} \frac{d\omega_i}{dt} = -k_{i,32} \omega_i (1 - \theta_i - v_i) + k_{i,23} v_i (1 - \omega_i) + k_{i,34} \omega_i (1 - \chi_{i0}) + k_{i,43} v_i \chi_{i0} (1 - \omega_i) \quad (4в)$$

$$\pm J|_{x=0} = C_{m,i} D \frac{\partial \chi}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_{34} \omega_i (1 - \chi_{i0}) - k_{43} (1 - \omega_0) \quad (4г)$$

$$\text{Здесь: } \theta = \frac{C_{H_2,a}}{N_{a,H_2}}; v = \frac{C_{H,a}}{N_{a,H}}; \omega = \frac{C_{H^+,s}}{N_s}; \chi = \frac{C_{H^+,v}}{N_v}$$

$N_{H_2,a}$  - концентрация центров для адсорбции молекул и атомов водорода на поверхности мембраны, соответственно (при составлении системы полагали  $N_{H_2,a} = N_{H,a}$ ).  $N_s$  - концентрация местоположений, доступных для размещения водорода в первом приграничном слое вакансий,  $N_v$  - концентрация вакансий в объеме металла, доступная для растворения водорода,  $C_{H_2}$  и  $C_H$  - концентрации молекул и атомов водорода, адсорбированных на поверхности мембраны,  $C_{H^+,s}$ ,  $C_{H^+,v}$  - концентрация атомов водорода, растворенных в первом приповерхностном слое вакансий и в объемных вакансиях ( $\theta$  и  $v$  - степени заполнения поверхности молекулами и атомами водорода,  $\omega$  и  $\chi$  - степени заполнения поверхностного слоя и объемных вакансий),  $C_M$  - максимальная концентрация водорода в объеме металла,  $N_m$  - число местоположений, доступных для растворения водорода (если одно местоположение может вместить один атом водорода, то  $N_m = C_M$ ).

Аналогичную систему уравнений можно записать для выходной поверхности мембраны.

При наличии локального равновесия, нестационарные граничные условия (4) переходят в стационарные. Тогда процесс растворения и диффузии будет контролироваться константами равновесия соответствующих реакций  $K_{H_2,a} = \frac{k_{\infty,1}}{k_{1,\infty}}$ ;  $K_{H,a} = \frac{k_{12}}{k_{21}}$ ;  $K_s = \frac{k_{23}}{k_{32}}$ ;  $K_v = \frac{k_{34}}{k_{43}}$ ; где  $k_D$  -

константа скорости диффузии,  $k_D = D/d^2$ ,  $d$  - постоянная решетки,  $D$  - коэффициент диффузии водорода (в виде протона) по объему металла.

Температурная зависимость кинетических констант химических реакций на поверхности может быть выражена формулой:

$$k_i = k_{i0} \exp(E_i/RT) \quad (5)$$

где энергия активации  $E_i$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (6)$$

Если концентрация адсорбционных, каталитических и абсорбционных центров не зависит от температуры, изменение вклада конкретного типа примеси в суммарный процесс трансмембранного переноса (увеличение или уменьшение) по мере роста температуры диффузионного эксперимента будет определяться величинами предэкспоненциального множителя и энергии активации констант скоростей соответствующих химических реакций и коэффициента диффузии.

Диффузия примеси в металл или из металла приводит к изменению концентрации адсорбционных центров по экспоненциальному (увеличивающемуся или уменьшающемуся) закону. При наличии фазовых переходов (1-го или 2-го рода), переходов типа порядок-беспорядок примесь может вытесняться или тонуть в металле (в зависимости от изменений параметров решетки при переходе и от диаметра атома примеси). В результате зависимость  $N_a(T)$  имеет S-образный характер или форму пика. Такое изменение элементного состава поверхности и приповерхностного слоя может привести к кардинальному изменению кинетики водородопроницаемости. Из сказанного очевидно насколько важным является осуществление контроля за элементным составом поверхности мембраны в ходе экспериментов по изучению диффузии газов в твердых телах.

#### 4. Кинетика водородопроницаемости металлов в ходе изменения элементного состава поверхностей мембраны.

Как уже упоминалось, водород является химически активным элементом и в ходе своей диффузии может взаимодействовать с поверхностными загрязнениями, изменяя элементный состав поверхности. В результате вывода водорода из диффузионного процесса, форма кинетической кривой проницаемости может быть существенно искажена. Рассмотрим математический аппарат кинетики водородопроницаемости металлической мембраны, поверхность которой загрязнена примесью, способной вступать в химическую реакцию с водородом. Будем полагать, что обратимая химическая реакция определяется формулой (2), причем продукт ее может быть высоколетучим и удаляется с поверхности мембраны, тем самым очищая ее, или быть нелетучим, что приводит к усилению степени загрязнения поверхности.

Пусть  $F(t)$  описывает изменение во времени концентрации водорода, включенного в процесс водородопроницаемости, происходящее в результате химической реакции, протекающей на входе или выходе мембраны:

$$F(t) = (C_s - C_{s,\infty}) / (C_{s,0} - C_{s,\infty}) \quad (7)$$

где  $C_s(t)$  - текущая динамическая концентрация водорода в приповерхностном слое мембраны в момент времени  $t$ ,  $C_{s,0}$  - начальная концентрация водорода в момент времени  $t = 0$ ,  $C_{s,\infty}$  - концентрация водорода на поверхности мембраны при достижении стационарного течения водорода через мембрану, т.е. после окончания всех процессов очистки (загрязнения) поверхностей мембраны и окончания нестационарных диффузионных процессов в объеме металла. Отметим, что с физической входной точки зрения функция  $F(t)$  для стороны мембраны определена с начала диффузионного эксперимента, а для выходной - с момента достижения водорода выходной стороны образца.

Поскольку полагаем, что концентрация водорода на поверхности мембраны зависит от количества содержащейся на ней примеси, то функцию  $F(t)$  можно рассматривать как функцию изменения загрязнения в ходе водородопроницаемости. Для количественной характеристики степени чистоты поверхности введем параметр

$$\alpha = \frac{C_{s,\infty} - C_{s,0}}{C_{s,\infty}} \quad (8)$$

Если в ходе водородопроницаемости поверхность мембраны очищается, то  $C_{s,\infty} > C_{s,0}$  и  $\alpha > 0$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ). В случае загрязнения поверхности,  $C_{s,\infty} < C_{s,0}$  и  $\alpha < 0$  ( $-1 \leq \alpha \leq 0$ ).

Если химическая реакция с участием водорода проходит на входной поверхности мембраны (на выходе мембраны граничные условия 1-го рода), а ее изучение проводится по измерению потока водорода на выходе из мембраны, то искажение кинетики реакции из-за медленного процесса диффузии водорода по объему металла имеет вид (уравнение типа свертки):

$$J(t) = C_{s,\infty} Q(t) + \int_0^t (C_{s,0} - C_{s,\infty}) \frac{\partial F}{\partial t} Q(t - \tau) d\tau \quad (9)$$

или в нормированном виде

$$\bar{J}(t) = Q(t) - \alpha \int_0^t \frac{\partial F}{\partial t} Q(t - \tau) d\tau \quad (9a)$$

где  $J(t)$  - изменение во времени потока молекулярного водорода на выходе из мембраны

(кинетическая кривая водородопроницаемости металлической мембраны при наличии химической реакции на входной поверхности мембраны с участием водорода).  $Q(t)$  - кинетическая кривая водородопроницаемости при наличии граничных условий 1-го рода на входе в мембрану. Эта функция определяется механизмом диффузии водорода по объему металла и с учетом реального строения материала мембраны находится путем решения исходных дифференциальных уравнений, описывающих диффузию в однородных средах, диффузию в дефектных средах, диффузию в слоистых средах и т.п. В ходе математического моделирования мы полагали, что  $Q(t)$  находится из решения ур.(3),  $\frac{\partial F}{\partial t}$  - скорость какого-либо поверхностного процесса на входной поверхности мембраны, приводящего к изменению концентрации водорода в приповерхностных слоях металла (например, реакция взаимодействия водорода с углеродом).

Отметим, что если механизм объемной диффузии водорода известен, то, решив уравнение Фредгольма 1-го рода (9) относительно  $\frac{\partial F}{\partial t}$ , можно по форме кинетической кривой водородопроницаемости определить кинетику поверхностных реакций.

Для анализа следствия предложенной модели было проведено математическое моделирование. Расчеты проводили в предположении, что на входной поверхности образца протекает процесс, формально описываемый кинетикой химической реакции 1-го порядка. В нормированном виде:

$$F(t) = \exp(-k_{эфф}t) \quad (10)$$

где  $k_{эфф}$  - некоторая эффективная константа скорости поверхностного процесса. На выходе из мембраны имеет место граничное условие 1-го рода:  $C(L, t) = 0$ , где  $L$  - толщина мембраны. Кроме того, полагали, что диффузия водорода проходит по однородной среде, т.е. кинетика водородопроницаемости описывается уравнением проницаемости однородной среды при граничных условиях 1-го рода. Тогда:

$$Q(t) = Q_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi D t}{L^2}\right) \right] \quad (11)$$

Отметим, что в данном случае мы полагали, что изменение во времени концентрации водорода на загрязненной входной поверхности мембраны описывается уравнением:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_{эфф}(C - C_{\infty}) \Big|_{x=0} \quad (12)$$

Легко видеть, что это выражение совпадает с линейными граничными условиями 3-го рода [2]. Действительно, в безразмерном виде:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Bi(1 - u) \quad (13)$$

где  $Bi = \frac{K_s L}{D}$  - критерий Био, а  $u = C/C_{\infty}$ . Решение этого уравнения:

$$\left(1 - \frac{C(t)}{C_{\infty}}\right) = \left(1 - \frac{C_0}{C_{\infty}}\right) \exp(-k_s t) \quad (14)$$

Однако, если при обычной форме записи линейных стационарных граничных условий 3-го рода нормировку  $C(t)$  ведут на начальную концентрацию водорода,  $C_{s,0}$  то в данном случае нормировка осуществляется на стационарное значение концентрации водорода на входе в мембрану,  $C_{s,\infty}$ . Поэтому уравнение (9) с учетом (11) и (12) описывает кинетику водородопроницаемости как при очистке, так и загрязнении входной поверхности мембраны. Например, если поверхность мембраны была покрыта монослоем химически активной примеси, то концентрация водорода на поверхности мембраны будет возрастать во времени:

$$C_s = S_{s,0} [1 - \exp(-k_s t)] \quad (15)$$

Наоборот, если поверхность в первый момент была абсолютно чиста, а затем начала загрязняться, то

$$C_{\infty} = S_{s,0} \exp(-k_s t) \quad (16)$$

В ходе математического моделирования исследовали влияние абсолютной величины параметра  $\alpha$ , его знака и величины константы скорости химической реакции 1-го порядка на входе в мембрану на форму кинетической кривой водородопроницаемости. Анализ формы кинетической кривой проводили методом функциональных масштабов [4, 5]. С этой целью в рамках механизма однородной диффузии при обычных граничных условиях метода проницаемости (условия 1-го рода) рассчитывали диаграммные бумаги. При этом масштаб на оси ординат подбирали таким образом, чтобы при выполнении классического механизма диффузии экспериментальная кривая водородопроницаемости представляла собой прямую линию, выходящую из начала координат,

тангенс угла наклона которой определяется исключительно величиной параметра  $D/L^2$ . Если присутствие химической реакции искажает форму кинетической кривой водородопроницаемости, то при ее построении в функциональном масштабе будет наблюдаться отклонение от прямолинейной зависимости, причем характер и величина отклонения позволяет создать набор критериальных признаков наличия химического процесса.

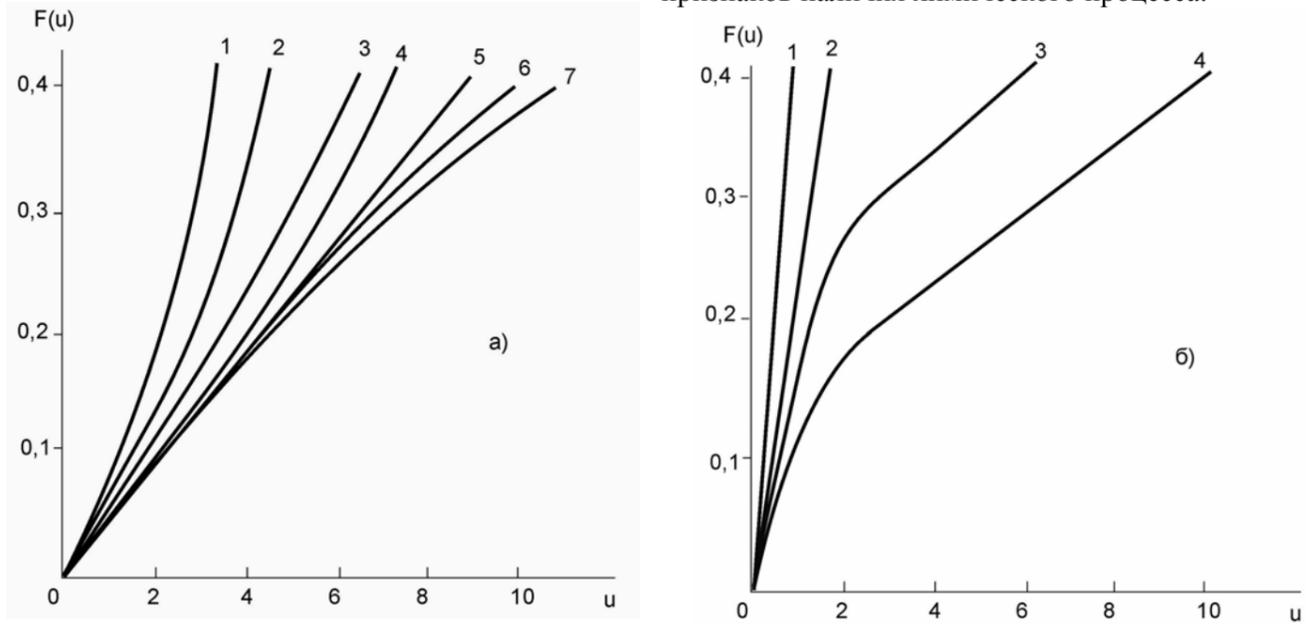


Рис.1. Влияние степени изменения в ходе диффузионного эксперимента величины загрязнения поверхности мембраны примесями (т.е. величины параметра  $\alpha$  на форму кинетических кривых водородопроницаемости металлов,  $J/J_\infty$  построенных в функциональном масштабе  $F(u)$ , где  $u = Dt/L^2$ ). а)

Параметр  $Bi = \frac{k_{эфф} L^2}{D} = 5$

№	$\alpha$	
1	-10	
2	-5	
3	-1	
4	-0,5	
5	0	- ненарушенная диффузия
6	0,2	
7	0,5	

б) Параметр  $Bi = \frac{k_{эфф} L^2}{D} = 1$

№	$\alpha$	
1	-0,5	
2	0	- ненарушенная диффузия
3	0,2	
4	0,5	

В качестве примера на рис. 1 представлено влияние параметра  $\alpha$  на форму кинетических кривых водородопроницаемости, построенных в функциональном масштабе. Видно, что при малых временах диффузии химическая реакция практически не влияет на форму кривой и, следовательно, по начальному участку можно определить коэффициент объемной диффузии ( $D = L^2 \text{tg}(\varphi)$ ). При ( $\alpha > 0$ ) поверхность загрязняется и при больших временах поток уменьшается, при ( $\alpha < 0$ ) поверхность очищается и при больших временах поток быстрее стремится к стационарному значению, чем в классической диффузии. При очистке поверхности, эффективный коэффициент диффузии, рассчитанный с помощью линейного варианта метода наименьших квадратов по всему набору экспериментальных данных или определенный по времени запаздывания, будет меньше, чем истинный коэффициент диффузии водорода по объему материала. И, наоборот, если поверхность загрязняется, то линейный МНК дает завышенное значение эффективного коэффициента диффузии.

Сравнение рис. 1а и 1б показывает, что чем меньше скорость поверхностных реакций (меньше  $k_{эфф}$ ), тем большее влияние оказывает поверхностная реакция на форму кинетической кривой. При одном и том же абсолютном значении величины  $\alpha$  процесс очистки сильнее влияет на форму кинетической кривой, чем загрязнение.

Сравнение критериальных признаков рассмотренной здесь модели с критериальными признаками других моделей показывает, что при  $\alpha < 0$  настоящая модель переходит в класс моделей диффузии с необратимой химической реакцией 1-го порядка (типа диффузии при наличии радиоактивного распада диффузанта), а при  $\alpha > 0$  - в класс моделей параллельной или диссоциативной диффузии. По форме кинетической кривой разделить модели в пределах одного класса практически невозможно и для выяснения механизма процесса следует привлекать данные других физико-химических методов анализа.

Рассмотрим теперь случай, когда на входе и выходе из мембраны протекает химическая реакция 1-го порядка между примесью и водородом, причем константы скоростей реакции на входе ( $k_1$ ) и выходе ( $k_2$ ) - различны. Пусть на входе в мембрану скорость реакции  $f_1 = \frac{\partial F_1}{\partial t}$  и изменение концентрации водорода  $f_1 = \frac{1}{k_1} \exp(-k_1 t)$ ; на выходе из мембраны:  $f_2 = \frac{\partial F_2}{\partial t}$  и  $f_2 = \frac{1}{k_2} \exp(-k_2 t)$  тогда для описания нормированного потока на выходе из мембраны уравнение свертки следует применять дважды: сначала найдем искажение кинетики реакции, возникшее из-за диффузионного запаздывания:

$$\tilde{J}_t^* = \int_0^t f_1(\tau) K_1(t - \tau) d\tau \quad (17)$$

где ядро уравнения  $K_1$  строится на решении задачи диффузии в однородной среде при обычных граничных условиях метода проницаемости. Уравнение в этом смысле полностью аналогично ур. (9). Затем учтем искажение диффузии и реакции на входе, возникшее из-за наличия химической реакции на выходе из мембраны:

$$\tilde{J}_t^* = \int_0^t f_2(\tau) K_2(t - \tau) d\tau \quad (18)$$

где ядро уравнения  $K_2$  строится на основе функции  $\tilde{J}_t^*$ .

В целом, решение задачи водородопроницаемости с химической реакцией 1-го порядка на входе и выходе из мембраны может быть сведена к диффузионной задаче проницаемости плоской мембраны с неоднородными граничными условиями 3-го рода. Тогда в качестве критериев Био следует выбрать  $Bi_1 = \frac{k_1 L}{D}$  и  $Bi_2 = \frac{k_2 L}{D}$ . Как уже упоминалось, различие между традиционным подходом и предлагаемым в настоящей работе состоит в выборе в качестве нормирующего множителя концентрации водорода на поверхности мембраны в стационарном состоянии. В результате решение будет описывать водородопроницаемость при наличии процессов загрязнения и очистки входной и/или выходной поверхности мембраны.

##### 5. Участие водорода в топохимических реакциях на поверхности мембраны

Выше мы рассмотрели случай, когда примесь распределена по поверхности мембраны в виде монослоя или закрывает только часть поверхности. В реальных условиях возможно существование полислоевых покрытий. Водород, взаимодействуя с покрытием (например, с углеродом) с образованием газообразного продукта реакции, осуществляет травление слоя, постепенно уменьшая его толщину (т.е. водород стимулирует поверхностную топохимическую реакцию, которую в химии твердого тела называют «реакцией стягивающейся пластины»).

Пусть поверхность металла покрыта полислоевым покрытием углерода толщиной  $d = m\Delta$ , где  $m$  - число монослоев,  $\Delta$  - толщина одного монослоя. Энергетическая диаграмма растворения и диффузии водорода в такой мембране приведена на рис. 2. Будем считать, что водород практически нерастворим в слое загрязнений, т.е. водородопроницаемость мембраны полностью подавлена до тех пор, пока поверхность не очистится. Пусть далее водород с постоянной скоростью взаимодействует с углеродом и толщина слоя уменьшается с постоянной скоростью  $v$ . Тогда время исчезновения полислоевых покрытий поверхности  $t = \frac{m\Delta}{v}$ . Если травление последнего монослоя происходит

«мгновенно», то граничные условия:

$$\begin{aligned} F &= 0 & \text{при} & \quad t < t^* \\ F &= C_0 & \text{при} & \quad t > t^* \end{aligned}$$

Если травление последнего монослоя развивается во времени по механизму, рассмотренному в §4

данной работы, то граничные условия:

$$F = 0 \quad \text{при} \quad t < t^*$$

$$\text{или } F \sim C_0^*, \text{ где } C_0^* \text{ определяется растворимостью водорода в углероде } F = \frac{C_\infty - C_0}{C_\infty} \exp(-k_{эфф}t)$$

при  $t > t^*$  где  $t$  - время диффузионного эксперимента.

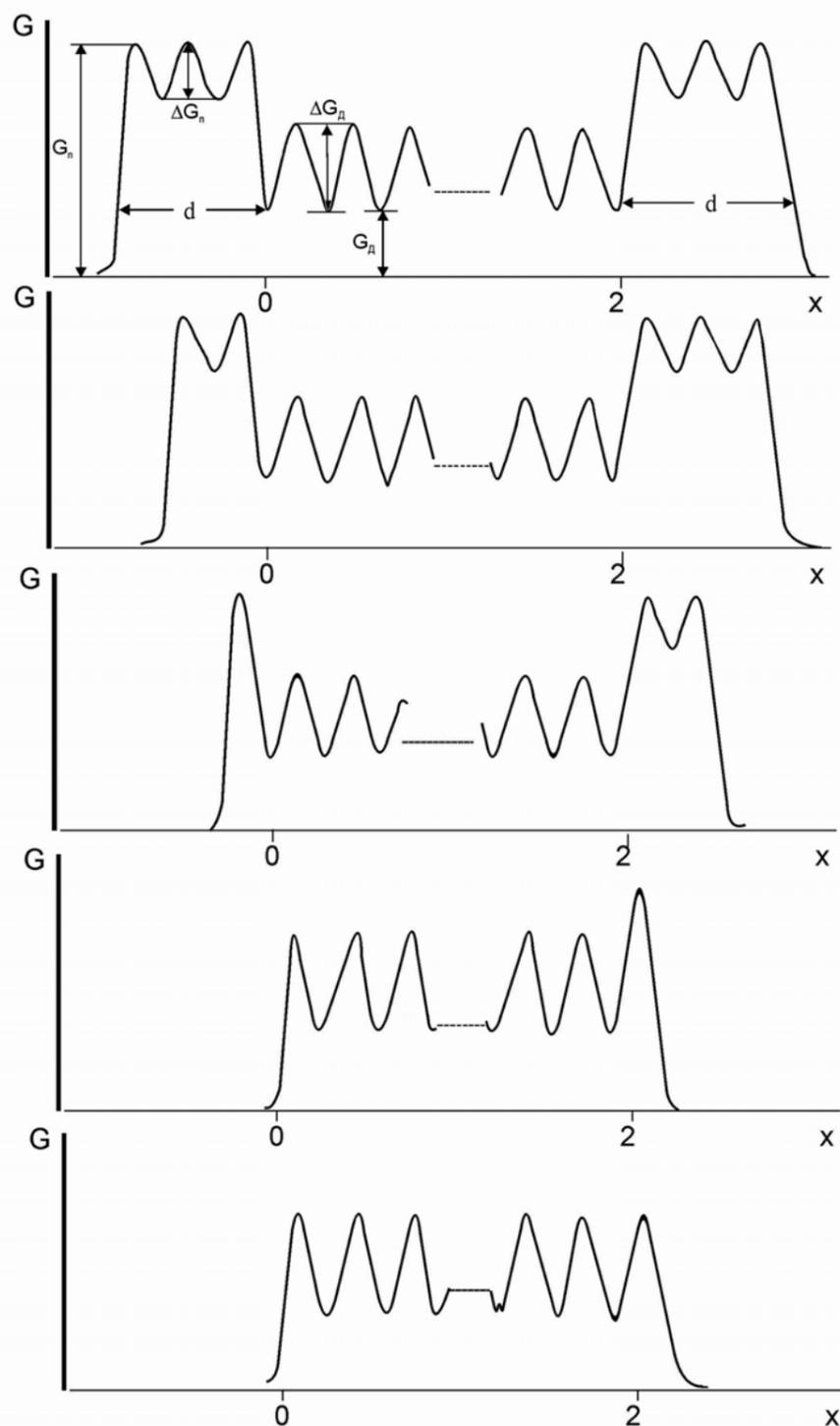
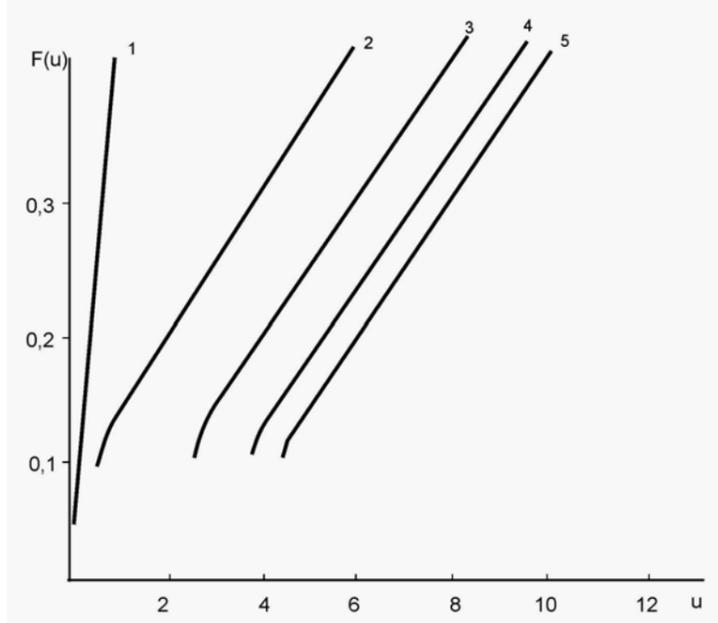


Рис. 2. Энергетическая диаграмма поперечного среза мембраны, поверхности которой покрыты однородными полимолекулярными слоями ( $G$  - свободная энергия Гибса,  $x$  - координата,  $\Delta G_p$  и  $\Delta G_d$  величины потенциального барьера для диффузии водорода по поверхностному загрязнению и по объему металла, соответственно,  $G_p$  и  $G_d$  - свободные энергии растворения водорода в поверхностном слое загрязнений и в металле) а—д - различные времена диффузии ( $0 \leq t \leq \infty$ ).

В первом случае кривые  $J(t)$ , построенные в функциональном масштабе, будут представлять собой прямые с тангенсом угла наклона, определяемым величиной коэффициента объемной диффузии, но смещенные в сторону больших времен на отрезок времени  $t^*$  (смещение тем больше, чем толще покрытие), см. рис. 3. Во втором случае графики будут иметь криволинейную форму, но также смещены на  $t^*$  в сторону больших времен.

Рассмотрим теперь водородопроницаемость мембраны, отдельные участки поверхности

которой покрыты полислоями химически активной примеси, а остальная часть поверхности является абсолютно чистой. Данный механизм можно формализовать в рамках модели трансмембранного переноса по двум независимым каналам. Коэффициенты диффузии в каждом канале одинаковы, но если в одном канале (его вклад определяется долей чистой поверхности  $S_1/S$ ) имеет место ненарушенная диффузия с граничными условиями 1-го рода, то во втором канале (его вклад  $S_2/S$ ;  $S_1+S_2=S$ ,  $S$  - площадь поверхности мембраны) на входе имеется полислоистое покрытие, способное к химической реакции с водородом с образованием летучего продукта. На всей выходной поверхности мембраны имеют место граничные условия 1-го рода.



№	m	$S_i/S$	
1	0	1	- чистая входная поверхность
2	1	0,5	
3	2	0,5	
4	3	0,5	
5	4	1	однородное полислоистое покрытие поверхности

Рис. 3. Влияние толщины поверхностных однородных полислоистых загрязнений на поверхности мембраны,  $\alpha$ , на форму кинетических кривых водородопроницаемости мембраны, построенных в функциональном масштабе ( $\frac{k_{эфф}L^2}{D} = 1$ , где  $k_{эфф}$  эффективная константа скорости процесса разрушения последнего слоя примеси,  $m$  - число монослоев)

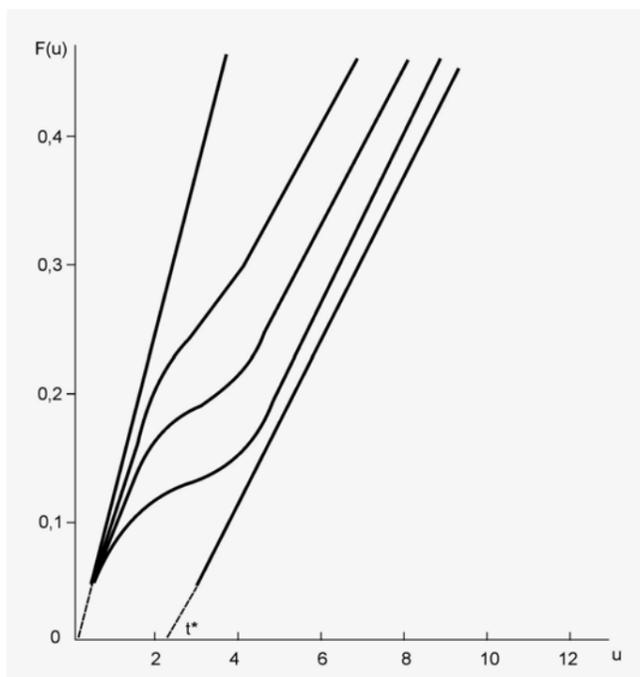


Рис. 4. Влияние толщины поверхностных островковых полислоистых загрязнений на поверхности мембраны на форму кинетических кривых водородопроницаемости мембраны, построенных в функциональном масштабе (мгновенное травление последнего слоя).

№	m
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4

В качестве примера на рис.4 представлены кинетические кривые водородопроницаемости, построенные в функциональном (линеаризованном) масштабе. Они рассчитаны в рамках модели трансмембранного переноса по двум каналам (вклад каждого канала в суммарный поток 50%), в одном из которых имеет место механизм ненарушенной диффузии, а в другом - реакция травления "толстых" слоев загрязнений с последующей очисткой поверхности. Видно, что при увеличении толщины покрытия на загрязненных участках, форма кинетических кривых искажается сильнее, причем зависимости  $J(t)$ , построенные в функциональном масштабе,

приобретают S-образную форму. При малых временах сохраняется прямолинейный участок, по тангенсу угла наклона которого можно оценить коэффициент ненарушенной диффузии. Этот участок описывает кинетику диффузии водорода по чистому каналу. Сравнительно быстро диффузионный процесс по этому каналу достигает стационарного состояния. Дальнейшее увеличение потока становится возможным только после окончания очистки загрязненных участков. Возрастание потока при больших временах вновь описывается  $D$  для классического механизма. Экстраполяция этого прямолинейного участка на ось времен дает значение времени окончания травления.

Подобные формы кинетических кривых наблюдали при изучении водородопроницаемости никеля при высоких температурах.

#### **6. Заключение.**

В рамках настоящей работы мы рассмотрели математический аппарат некоторых моделей, включенных в автоматизированную систему обработки результатов диффузионных экспериментов DIGS, входящую в состав комплекса программ, обеспечивающих работу гибкого экспериментального комплекса ДОМ-1. Основное внимание уделено развитию класса моделей, учитывающих влияние приповерхностных примесей на кинетику водородопроницаемости металлов. Проведен анализ таких физически реальных ситуаций, как неоднородный элементный состав поверхности, остающийся постоянным в ходе диффузии, или изменяющийся из-за диффузии примесных элементов, фазовых переходов в объеме металла или из-за наличия химических реакций водорода с поверхностными загрязнениями. Загрязнения на различных поверхностях мембраны могут иметь однородный или неоднородный химический состав, быть химически активными или пассивными по отношению к водороду, покрывать всю или только часть поверхности в виде монослоя или полислоев.

Различные физические ситуации приводят к различному математическому аппарату диффузии, однако могут быть объединены в рамках единого методологического подхода. Методами математического моделирования показано, что неоднородность поверхности, наличие пассивных или активных примесей приводит к искажению формы кинетических кривых водородопроницаемости. Особенно наглядно характер искажений проявляется при построении кинетических кривых водородопроницаемости в функциональном масштабе. Показано, что в ряде случаев метод проницаемости может быть использован для определения типа и расчета параметров сложных поверхностных реакций. В зависимости от направленности поверхностной реакции на очистку или загрязнение поверхности, форма кривых водородопроницаемости лежит в рамках двух предельных случаев: параллельная диффузия и диффузия при наличии необратимой химической реакции водорода с металлом. В ряде случаев дискриминация моделей по кинетической кривой водородопроницаемости невозможна и для определения истинного механизма переноса следует прибегать к исследованию зависимости параметров диффузии от температуры, парциального давления водорода, толщины мембраны, а также прибегать к различным методам контроля за элементным составом поверхности, например, к методу оже-электронной спектроскопии [7]. Результаты моделирования показывают, что в отличие от реакции атомизации-ассоциации водорода, лимитирующей процесс водородопроницаемости при низких температурах, химические реакции водорода с такими примесями, как углерод, кислород, сера становятся доминирующими именно при высоких температурах. В некоторых условиях процесс химической конверсии может стать настолько интенсивным, что проникновение водорода через мембрану в приемник полностью прекратится.

#### **Литература**

1. Kompaniets T.N., Kurdymov A.A. Surface processes hydrogen permeation through metal membranes (progress in Surface Science) //Pergamon Press, New York, 1984, v.17, №2, 76 p.
2. Бекман И.Н. Комплексное изучение диффузии газов в материалах вакуумной техники. 2. Феноменологическая теория проницаемости металлов с учетом сложных процессов растворения и дегазации. // (В печати).
3. Бувевич Ю.А., Ивонин А.К. Диффузионно-кинетическая теория газопроницаемости мембран. //1987, т.61, № 10, с.2818-2822.
4. Швыряев А.А., Бекман И.Н. Диаграммные бумаги для обработки результатов диффузионных экспериментов. //Вестник МГУ, серия 2; химия, 1981, т.22, № 5, с.517.
5. Shviryaev A.A., Beckman I.N., Balek V. Theory of Emanation thermal analysis. 5. Functional scales evaluating the parameters of inert gas diffusion in solids. //Thermochem. Acta, 1987, v.111, p 215 – 232.
6. Beckman I.N., Shviryaev A.A., Balek V. Use of computing programmers for evaluating results of diffusion experiments. //In: Synthetic polymeric membranes (Eds: B. Sedlezek, J. Kohovec), 1987, Walter de Grytger, Berlin – N.Y., p.363 – 365.
7. Шестаков В.П., Тажибаева И.Л., Романенко О.Г. Установка для изучения водородопроницаемости металлов с одновременной диагностикой поверхности методом оже-спектроскопии, - ФХММ, 1987, № I, 114-115.