

1. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ В ЗАДАЧАХ О ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛОСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Основными уравнениями, описывающими массоперенос, являются уравнения Фика. Первое из этих уравнений, имеющее в одномерном случае вид

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (I.1)$$

связывает величину потока J через единичную поверхность с градиентом концентрации $\partial c / \partial x$ и с коэффициентом диффузии D водорода в металле. Мы будем считать, что D не зависит от координаты и концентрации водорода.

Второе уравнение имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (I.2)$$

и описывает изменение концентрации водорода в некоторой плоскости, перпендикулярной направлению диффузии, как функцию времени.

Для математического описания процесса проникновения необходимо сформулировать к уравнениям Фика начальные и граничные условия. Обычно полагают, что в начальный момент времени во-

дород распределен по мембране равномерно:

$$c|_{t=0} = c(0); 0 \leq x \leq l, \quad (I.3)$$

или концентрация его равна нулю, где l - толщина мембраны.

В общем случае начальная концентрация может быть некоторой произвольной функцией координаты:

$$c|_{t=0} = f(x), 0 \leq x \leq l.$$

В задачах о водородопроницаемости (ВП) металлических мембран из газовой фазы встречаются граничные условия нескольких типов:

1. Концентрация водорода в приповерхностных слоях мембраны задается как функция давления в газовой фазе. В этом случае обычно полагают, что концентрация $c(t)$ в приповерхностных слоях равна равновесной растворимости S_H , и, следовательно, в соответствии с законом Сиверса

$$\begin{aligned} c_0(t) &= \Gamma \sqrt{p_0} = S_H, \quad x = 0; \\ c_l(t) &= \Gamma \sqrt{p_l} = S_H, \quad x = l, \end{aligned} \quad (I.4)$$

где Γ - константа растворимости, а p_l и p_0 - давление водорода над входной и выходной сторонами мембраны соответственно. Такие граничные условия называются граничными условиями первого рода. Они справедливы в том случае, когда скорость диффузии в толще мембраны пренебрежимо мала по сравнению со скоростью всех межфазовых процессов, иными словами, скорость проникновения лимитируется скоростью диффузии.

2. Концентрация водорода в приповерхностных слоях мембраны задается как функция потока сквозь мембрану и функция давления. Такие граничные условия называются граничными условиями третьего рода и могут быть записаны несколькими способами.

При постановке задач с граничными условиями 3-го рода часто отвлекаются от конкретного характера процессов на поверхности и в приповерхностных слоях мембраны и вводят обобщенные константы k_H и k_g процессов насыщения и дегазации [5]. В этом случае линейные и нелинейные условия третьего рода будут выглядеть соответственно

$$\begin{cases} -k_H p_0 + k_g c_0(t) = J_0(t), \quad x = 0; \\ -k_g c_l(t) + k_H p_l = J_l(t), \quad x = l; \end{cases} \quad (I.5)$$

$$\begin{cases} k_g c_0^2(t) - k_H p_0 = J_0(t), & x = 0; \\ k_H p_l - k_g c_l^2(t) = J_l(t), & x = l. \end{cases} \quad (I.6)$$

Если учесть, что реальный процесс на границе состоит из диссоциативной адсорбции, десорбции второго порядка, перехода из адсорбированного в абсорбированное состояние и обратного выхода, то граничные условия третьего рода можно записать в виде системы уравнений, описывающих баланс потоков на поверхностях мембраны и в приповерхностных слоях. При этом будем рассматривать процессы, скорости которых описываются следующими выражениями:

а) диссоциативная адсорбция водорода на поверхности мембраны. При условии, что все центры адсорбции эквивалентны:

$$v_{агс} = s\mu p \left(1 - \frac{N(t)}{N^*}\right)^2, \quad (I.7)$$

где s - коэффициент прилипания; μ - кинетический коэффициент, а N - концентрация водорода на поверхности; N^* - концентрация мест адсорбции;

б) ассоциативная десорбция. В рамках тех же предположений

$$v_d = b N^2(t), \quad (I.8)$$

где b - константа скорости десорбции;

в) растворение, то есть переход атомов из адсорбированного в абсорбированное состояние:

$$v_p = \alpha N(t) \left(1 - \frac{c(t)}{c^*}\right), \quad (I.9)$$

где α - константа скорости, а c^* - концентрация мест растворения;

г) выход атомов из объема на поверхность:

$$v_{вых} = \eta c(t) \left(1 - \frac{N(t)}{N^*}\right), \quad (I.10)$$

где η - константа скорости.

Следует сразу же отметить, что при записи уравнений (I.9), (I.10) не учитывается специфика приповерхностных слоев мембраны, а считается, что поверхность есть обрыв идеальной решетки. Это серьезное упрощение модели, которое в общем случае

безусловно несправедливо. Однако в настоящее время не ясно, как учесть деформацию приповерхностных слоев, в первую очередь потому, что еще недостаточно экспериментальных данных о процессах в этих слоях. Поэтому на данном этапе вводится некоторый обобщенный процесс перехода с поверхности в объем, не учитывающий искажения решетки и особенности взаимодействия примесного атома с решеткой на протяжении нескольких приповерхностных слоев металла. Тем не менее, переход от обобщенных констант насыщения и дегазации к константам и процессам, имеющим реальный физический смысл, безусловно целесообразен, поскольку позволяет в принципе решать задачу определения физических параметров, характеризующих не только диффузионные, но и адсорбционно-десорбционные процессы.

В итоге граничные условия 3-го рода в данном рассмотрении будут выглядеть следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} s\mu\rho_e \left(1 - \frac{N_e(t)}{N^*}\right)^2 - bN_e^2(t) = J_e(t), x = l; \\ \alpha N_e(t) \left(1 - \frac{c_e(t)}{c^*}\right) - \eta c_e(t) \left(1 - \frac{N_e(t)}{N^*}\right) = J_e(t), x = l; \\ s\mu\rho_0 \left(1 - \frac{N_0(t)}{N^*}\right)^2 - bN_0^2(t) = -J_0(t), x = 0; \\ \alpha N_0(t) \left(1 - \frac{c_0(t)}{c^*}\right) - \eta c_0(t) \left(1 - \frac{N_0(t)}{N^*}\right) = -J_0(t), x = 0. \end{array} \right. \quad (I.II)$$

Граничные условия 3-го рода (I.5), (I.6), (I.II) учитывают отклонения концентрации в приповерхностных слоях от равновесной в стационарном режиме и влияние конечного времени установления концентрации в этих слоях на общее время установления потока в нестационарном режиме.

Если же мы решаем нестационарную задачу, в которой необходимо учесть влияние времени установления концентрации на поверхности на общий процесс установления потока, то следует рассматривать граничные условия более общего вида [7]:

$$\frac{1}{g} \frac{\partial c_e}{\partial t} = s\mu\rho_e - \frac{b}{g^2} c_e^2(t) - D \frac{\partial c(t)}{\partial x}, x = l; \quad (I.I2)$$

$$\frac{1}{g} \frac{\partial c_0}{\partial t} = s \mu p_a - \frac{b}{g^2} c_0^2(t) + D \frac{\partial c(t)}{\partial x}, \quad x=0. \quad (I.13)$$

При записи этих граничных условий предполагается, что концентрации водорода на поверхности и в объеме малы и что скорости процессов обмена между адсорбированным и абсорбированным водородом достаточно велики, так что в любой момент времени поверхностная и объемная концентрации связаны соотношением

$$c_{0,e}(t) = g N_{0,e}(t), \quad (I.14)$$

где g — константа равновесия объем-поверхность, зависящая от температуры.