III.3. Нестационарные задачи с нелинейными нестационарными граничными условиями

Известно, что нестационарная нелинейная задача с граничными условиями 3-го рода аналитического решения не имеет. Сделать математически корректную и физически оправданную линеаризацию граничных условий при большом диапазоне изменения концентрации водорода в металле также не удается. Однако это возможно, если ставится задача, описывающая малые изменения давления и концентрации растворенного водорода. В частности, одно из преимуществ МОД заключается именно в том, что возможно корректное решение задачи 3-го рода, описывающей этот метод, и, таким образом, создание теоретической основы метода измерения коэффициента диффузии, свободного от ограничений на толщину образца и давление водорода со стороны малых значений. Разработка таких методов представляет большой интерес с точки зрения выполнения комплексного эксперимента для определения максимального числа параметров взаимодействия водорода с металлами. Поскольку ранее эта задача нигде не описывалась, рассмотрим ее более подробно. Будем решать диффузионное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 \leqslant x \leqslant \ell$$

с граничными условиями

$$\frac{1}{g}\frac{\partial c_\ell}{\partial t} = s\mu p_\ell - \frac{b}{g^2}c_\ell^2(t) - D\frac{\partial c(t)}{\partial x}, \quad x=\ell;$$

$$\frac{1}{g}\frac{\partial c_\ell}{\partial t} = D\frac{\partial c(t)}{\partial x} - \frac{b}{g^2}\cdot c_\ell^2(t), \quad x=0.$$

Пусть вначале давление p_ℓ постоянно и равно p_{cm}. При этом для стационарного потока $J_{cm} = D(\partial c_{cm}/\partial x)$ имеем граничные условия

$$s\mu p_{cm} - \frac{b}{g^2}c_\ell^2 - D\frac{d\,c_{cm}}{dx} = 0, \quad x=\ell; \qquad (\text{III}.3.1)$$

$$D\frac{d\,c_{cm}}{dx} - \frac{b}{g^2}c_o = 0, \quad x=0, \qquad (\text{III}.3.2)$$

где C_ℓ и C_o - стационарные значения концентрации водорода при $x=\ell$ и $x=0$ соответственно.

Пусть затем давление p_ℓ будет зависеть от времени по закону

$$p_\ell = p_{cm} + \Delta p\exp(i\omega t), \quad (\Delta p/p_{cm}) \ll 1. \qquad (\text{III}.3.3)$$

Будем искать концентрацию в виде

$$c(x,t) = c_{cm}(x) + \Delta c(x) exp(i\omega t), \qquad (\text{Ш}.3.4)$$

где $c_{cm}(x) = c_o + \frac{c_\ell - c_o}{\ell} x$ – стационарное распределение концентрации водорода по толщине мембраны. Поскольку $\Delta\rho/\rho_{cm} \ll I$, то очевидно, что и $\Delta c/c_{cm} \ll I$.

Найдем уравнение и граничные условия для Δc. Подставляя (Ш.3.6) во второе уравнение Фика, получим обыкновенное дифференциальное уравнение для Δc:

$$i\omega\Delta c = D\,\frac{d^2\Delta c}{dx^2}, \quad 0 \leqslant x \leqslant \ell. \qquad (\text{Ш}.3.5)$$

Подстановка выражения (Ш.3.4) в граничные условия (I.I2) и (I.I3) дает с учетом (Ш.3.I) и (Ш.3.2) с точностью до членов, содержащих Δc^2,

$$\frac{\Delta c}{q^2}(2b\bar{c} + i\omega q) + D\,\frac{d\Delta c}{dx} = s\mu\Delta p, \; x = \ell; \qquad (\text{Ш}.3.6)$$

$$\frac{\Delta c}{q^2}(2b\bar{c} - i\omega q) - D\,\frac{d\Delta c}{dx} = 0, \quad x = 0. \qquad (\text{Ш}.3.7)$$

Таким образом, используя в данной задаче факт малости $\Delta\rho/\rho_{cm}$ и соответственно $\Delta c/c_{cm}$, мы получили вместо нелинейных граничных условий общего вида (I.I2),(I,I3) линейные граничные условия (Ш.3.6), (Ш.3.7) к уравнению (Ш.3.5). Эта задача уже поддается аналитическому решению без каких бы то ни было дополнительных предположений и допущений.

Решением (Ш.3.5) является функция вида

$$\Delta c(x) = A\,exp(\gamma x) + B\,exp(-\gamma x), \qquad (\text{Ш}.3.8)$$

где

$$\gamma = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}, \qquad (\text{Ш}.3.9)$$

а A и B – коэффициенты, которые находятся из граничных условий (Ш.3.6) и (Ш.3.7).

Отыскивая коэффициенты A и B путем подстановки (Ш.3.8) в (Ш.3.6) и (Ш.3.7) после проведения необходимых преобразований, получим

$$\Delta c = \frac{P}{z}\left[D\gamma ch\,\gamma x + (X\bar{c}_o + i\Omega) sh\,\gamma x\right], \qquad (Ш.3.10)$$

где $P = s\mu\Delta p$; $\Omega = \omega/q$; $X = 2b/q^2$,

$$z = \left[X(c_\ell + c_o) + i2\Omega\right] D\gamma ch(\gamma\ell) +$$

$$+ \left[(Xc_\ell + i\Omega)(Xc_o + i\Omega) + (D\gamma)^2\right] sh(\gamma\ell). \qquad (Ш.3.11)$$

Выходящий из мембраны поток

$$J = J + |\Delta J| \exp i(\omega t - \varphi), \qquad (Ш.3.12)$$

где φ – интересующее нас запаздывание фазы осциллирующей части выходного потока

$$\Delta J = D\,\frac{d(\Delta c)}{dx}, \quad x = 0 \qquad (Ш.3.13)$$

относительно колебаний давления водорода.

Подставляя в (Ш.3.13) выражение для Δc (Ш.3.10), получим

$$\Delta J = \frac{\gamma P(Xc_o + i\Omega)}{z}, \quad x = 0. \qquad (Ш.3.14)$$

Вид выражения для ΔJ представляется достаточно сложным. Не удается также получить достаточно простые и наглядные аналитические зависимости $|\Delta J|$ и φ от ω. Поэтому на рис.16 приведены графики этих зависимостей, построенные на ЭВМ. Параметром се-

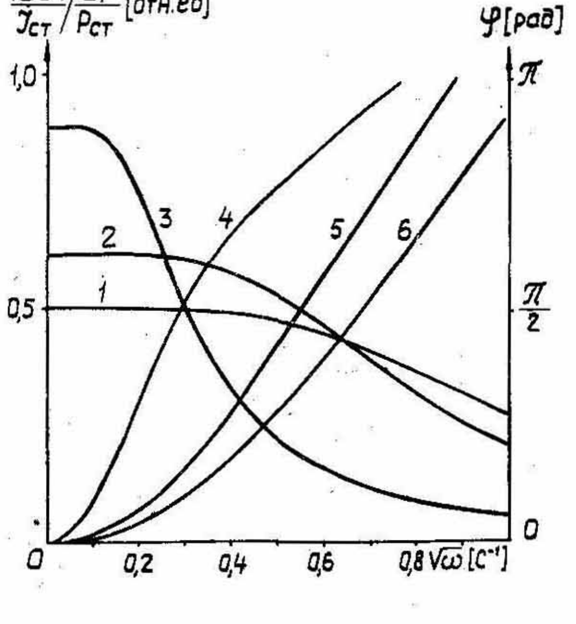

Рис.16. Зависимость относительной амплитуды и запаздывания по фазе в МОД от частоты: $D = 3\cdot10^{-5}$ см^2/с; $q = 10^3$ см$^{-1}$; $\ell = 0{,}02$ см. Величина параметра χ: 1,6 – 1000; 2,5 – 10; 3,4 – 2,5

рии является величина $\chi = \dfrac{s\mu p_{cm}}{J_{cm}}$, характеризующая соизмеримость стационарных потоков адсорбции и проницаемости, то есть степень влияния скорости адсорбции на проницаемость. Из (Ш.2.9) ясно, что $\chi > 2$.

Из анализа графиков на рис.I6 следует, что амплитуда осциллирующей части проникающего потока $|\Delta J|$ не превосходит величины $J_{cm}(\Delta p / p_{cm})$, то есть мала по сравнению со стационарной составляющей потока и быстро затухает с увеличением ω. Поскольку для сохранения корректности метода необходимо $\Delta p / p_{cm} \leq 0{,}I$, спад амплитуды колебаний делает затруднительной регистрацию запаздывания фазы. Поэтому практически важной для экспериментатора является область малых ω. Будем считать малыми такие значения ω, для которых в алгебраических выражениях можно пренебречь членами, содержащими ω^2, по сравнению с членами, не содержащими ω.

Учитывая, что величина Ω линейно связана с ω, приведем выражение (Ш.3.II) к виду

$$z = \left[X(\bar{c}_\ell + \bar{c}_o) + 2i\Omega\right] D\gamma \operatorname{ch}(\gamma\ell) + \left[X^2 \bar{c}_\ell \bar{c}_o + i\Omega X(\bar{c}_\ell + \bar{c}_o) + (D\gamma)^2\right] \operatorname{sh}(\gamma\ell). \qquad (Ш.3.I5)$$

Разложим гиперболические синус и косинус в ряды, ограничившись для каждого двумя членами. Пренебрегая также членами, содержащими ω^2, получим

$$z = \gamma\left(VD + iV\frac{\omega\ell^2}{2} + i\frac{2\omega}{q}D + W\ell + i\frac{\omega}{q}V\ell + iW\frac{\omega\ell^3}{6D} + i\omega D\ell\right), \qquad (Ш.3.I6)$$

где $V = X(c_\ell + c_o)$ и $W = X^2 c_\ell c_o$.

Подставляя это выражение в (Ш.3.I4), получим

$$\Delta J = \frac{P\left(Xc_o + \dfrac{i\omega}{q}\right)}{W\ell + VD + \dfrac{i\omega\ell^2}{6D}\left(W\ell + 3VD + \dfrac{12D^2}{q\ell^2} + \dfrac{6DV}{q\ell} + \dfrac{6D^2}{\ell}\right)} \cdot \qquad (Ш.3.I7)$$

Поскольку при малых ω мало φ , можно считать $tg\,\varphi \approx \varphi$ и сдвиг фазы можно представить в виде

$$\varphi = \frac{\omega l^2}{6D}\left(1 + L\right), \qquad (Ш.3.18)$$

где

$$L = \frac{1}{gl}\,\frac{2\,\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}}\,gl + 3\sqrt{\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}} - 1} - gl - 3}{2\,\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}}\sqrt{\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}} - 1} - 3\,\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}} + 2}\,. \qquad (Ш.3.19)$$

График функциональной зависимости $L(s\mu P_{cm}/J_{cm})$ для четырех значений параметра gl (0,I;I;I0;I00) приведен на рис.I7.

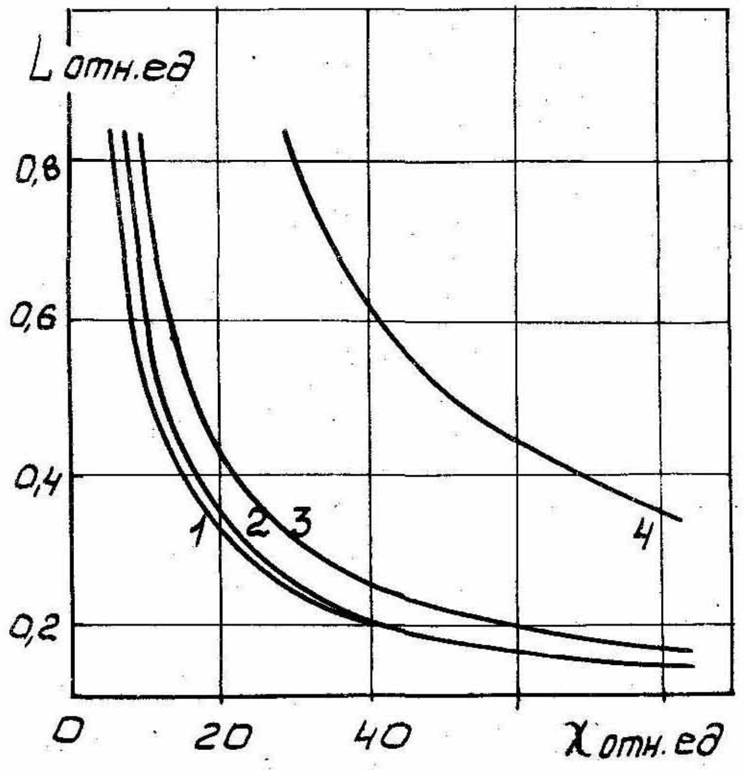

Рис.I7. Зависимость L от параметра $\chi = SMP_{cT}/J_{cT}$ в МОД. Величина параметра gl : I - I00; 2 - I0; 3 - I; 4 - 0,I

Из графика видно, что при $gl \geqslant 100$ значение этого произведения перестает сказываться на величине добавки L . В этом случае связь сдвига фазы φ с коэффициентом диффузии определяется соотношением

$$\varphi = \frac{\omega l^2}{6D}\left[1 + \frac{2\,\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}} - 1}{2\,\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}}\sqrt{\dfrac{s\mu P_{cm}}{J_{cm}} - 1} - \dfrac{3\,s\mu P_{cm}}{J_{cm}} + 2}\right] \qquad (Ш.3.20)$$

Из выражения (Ш.3.I9) следует, что при $(S\mu P_{cm}/J_{cm}) \to \infty$ (соответствует переходу к граничным условиям I-го рода) $L \to 0$ и для сдвига фазы получается соотношение

$$\varphi = \frac{\omega \ell^2}{6D} ,$$

совпадающее с (П.2.8). Выражение (Ш.3.I8) дает экспериментальный критерий "малости" величины ω : частоту ω можно считать малой до тех пор, пока не перестает выполняться зависимость $\varphi \sim \omega$.

Таким образом, (Ш.3.I8), (Ш.3.20) позволяют, измерив φ, независимо от соотношения потоков адсорбции и проницаемости определить D, то есть решение уравнения (I.2) с граничными условиями (I.I2), (I.I3) для случая малых колебаний открывает возможности для реализации метода измерений D, свободного от ограничений на давление водорода и толщину образца со стороны малых значений.

Для измерения коэффициента диффузии можно использовать и "метод малой добавки" давления водорода. С точки зрения формальной записи задачи этот метод может быть сведен к МОД с нулевой частотой [см.(Ш.3.3)]. При этом, однако, измеряется не сдвиг фазы, а новое время задержки

$$\tau_L^* = \frac{\ell^2}{6D}(1+L) . \qquad (Ш.3.2I)$$