

### Ш.4. Многослойные мембраны с граничными условиями 3-го рода на границе металл-металл

При рассмотрении слоистых систем в разделе П.8 мы предполагали, что отношение концентраций на границе металлов равно отношению равновесных растворимостей. Это условие предполагает бесконечно большую скорость массопереноса на границе слоев, то есть граничные условия (П.8.8) есть ни что иное, как условия первого рода. Поскольку механизм и кинетика проникновения водорода через границу металл-металл практически не изучены, нет никаких оснований априорно предполагать справедливость соотношений типа (П.8.8).

Более общие граничные условия на переходе металл-металл можно сформулировать по аналогии с граничными условиями 3-го рода. В этом случае скачок концентрации на границе металл-металл определяется не соотношением растворимостей, а балансом потоков (рис.18):

$$\rho_1 c_1(t) - \rho_2 c_2(t) = J(t); \quad x = l_1, \quad (\text{Ш.4.1})$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  - константы скорости перехода из первого металла во второй и обратно соответственно. При такой записи гранич-

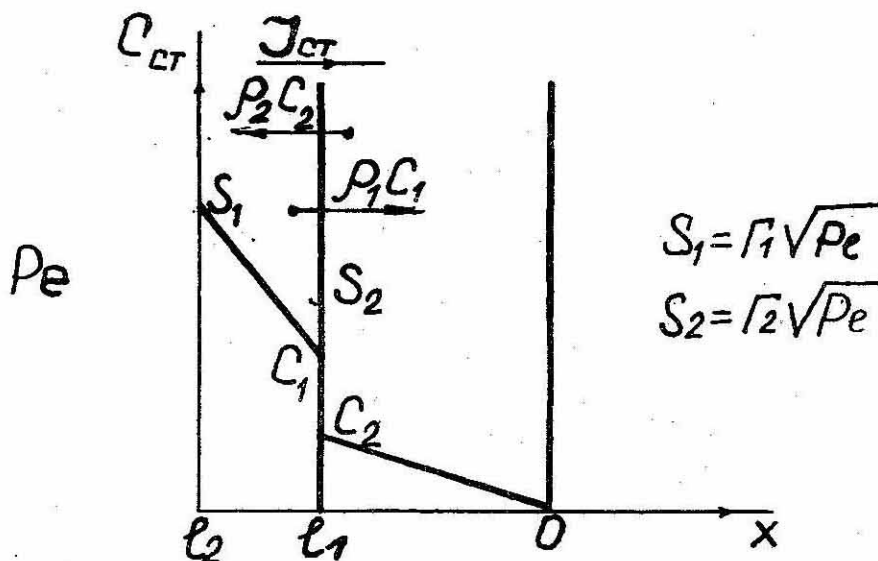


Рис.18. Схема к постановке задачи о ВП двух-  
слойной мембраны с граничным условием 3-го  
рода на переходе металл-металл. Стационарный  
случай

ных условий мы предполагаем, что вероятностью столкновения диффундирующей частицы с занятым каналом диффузии можно пренебречь, то есть концентрация растворенного водорода в обоих металлах достаточно мала.

Если на границе слоев выполняются условия типа (Ш.4.1), а на входной и выходной сторонах справедливы граничные условия I-го рода, то величина стационарного потока сквозь биметаллическую мембрану определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{J_{cm}} = \frac{1}{\rho_1 S_1} + \frac{\ell_1}{S_1 D_1} + \frac{\rho_2 \ell_2}{\rho_1 S_1 D_2}. \quad (\text{Ш.4.2})$$

Отношение констант скоростей процессов перехода из одного металла в другой равно отношению равновесных растворимостей

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{S_2}{S_1}, \quad (\text{Ш.4.3})$$

так как в условиях равновесия встречные потоки должны быть равны ( $\rho_1 S_1 = \rho_2 S_2$ ). И, следовательно, для величины стационарного потока сквозь биметаллическую систему получим

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_{R_1}} + \frac{1}{J_{R_2}} + \frac{1}{S_2 \rho_2}, \quad (\text{Ш.4.4})$$

где  $J_{R_1} = (D_1 S_1) / \ell_1$ ;  $J_{R_2} = (D_2 S_2) / \ell_2$  — квазиравновесные проницаемости каждого из металлов. Очевидно, что (Ш.4.4) переходит в (П.8.1) при  $\rho_2 \rightarrow \infty$ , то есть при бесконечно большой скорости массопереноса на границе.

Наличие дополнительного диффузионного сопротивления на границе металл-металл должно приводить также к увеличению времени запаздывания в установлении стационарного потока по сравнению с временем, рассчитанным по (П.8.12).

Чтобы получить выражение для  $\tau_L$  с учетом сопротивления переходного слоя, надо решить нестационарные уравнения диффузии

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (\text{Ш.4.5})$$

с граничными условиями (Ш.4.1), (П.8.6), (П.8.7) и нулевыми начальными условиями. Эта задача легко решается способом, описанным в разделе Ш.1.

Проведя необходимые преобразования, получим

$$\tau_L = \tau_{L_2} \left\{ 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} + 2 \frac{\frac{J_{R_2}}{J_{R_1}} + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} + \frac{J_{R_2}}{\rho S_2} \left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \right)}{1 + \frac{J_{R_2}}{J_{R_1}} + \frac{J_{R_2}}{\rho S_2}} \right\}. \quad (\text{III.4.6})$$

Ясно, что при  $\rho_2 \rightarrow \infty$  (III.4.6) переходит в (II.8.I2).

Перепишем (III.4.6) в виде

$$\begin{aligned} & G \sqrt{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}} + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} + \\ & + \frac{\sqrt{\beta G \sqrt{\tau_{L_1}/\tau_{L_2}}}}{\alpha} \left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.4.7})$$

$$\frac{\tau_L}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2}} = 1 + 2 \frac{\left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \right) \left( 1 + G \sqrt{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}} + \frac{\sqrt{\beta G \sqrt{\tau_{L_1}/\tau_{L_2}}}}{\alpha} \right)}{\left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \right) \left( 1 + G \sqrt{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}} + \frac{\sqrt{\beta G \sqrt{\tau_{L_1}/\tau_{L_2}}}}{\alpha} \right)},$$

где

$$G = \frac{S_2}{S_1} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} ;$$

$$\beta = J_{R_1} \cdot J_{R_2} ; \quad \alpha = \rho_2 S_2 = \rho_1 S_1 ;$$

$$\tau_{L_1} = \frac{l_1^2}{6 D_1} ; \quad \tau_{L_2} = \frac{l_2^2}{6 D_2} .$$

На рис. 19 приведены графики зависимости  $\frac{\tau_L}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2}}$  от  $\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}$  при разных значениях параметров  $G$  и  $\sqrt{\beta}/\alpha$ . Видно, что наибольшее относительное увеличение времени запаздывания следует ожидать для тех пар металлов, у которых велико  $\beta$  и сильно отличаются времена запаздывания в установлении стационарного потока  $\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \gg 1$  или  $\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \ll 1$ .

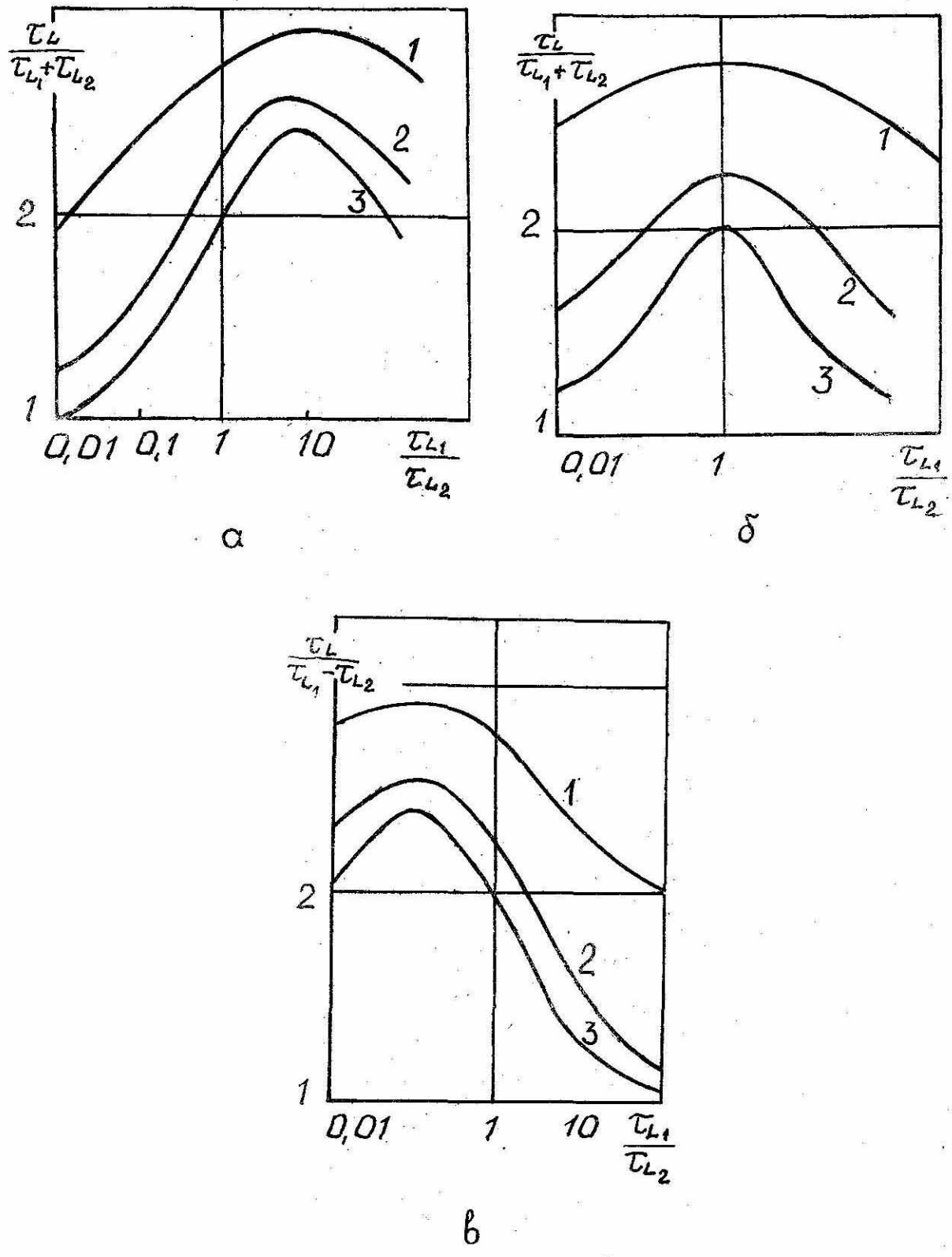


Рис. 19. Зависимость времени запаздывания для двухслойной мембраны от  $\tau_{L_1}/\tau_{L_2}$ : а -  $G = 10$ ; б -  $G = 1$ ; в -  $G = 0,1$ ; 1 -  $\sqrt{\beta}/\alpha = 0$ , 2 -  $\sqrt{\beta}/\alpha = 1$ , 3 -  $\sqrt{\beta}/\alpha = 10$