

П.3. Сравнительный анализ корректности МУП и МОД с граничными условиями I-го рода

Оба эти метода основаны на решении нестационарного уравнения Фика с граничными условиями I-го рода (см. П.1 и П.2). Практически применение методов корректно, если концентрация водорода в приповерхностном слое входной стороны образца описывается законом Сивертса и безынерционно следует за изменением давления водорода. В этом случае существует характеристическое время $\ell^2/6D$, которое отражает чисто объемные процессы и может быть использовано для нахождения коэффициента диффузии. В МУП непосредственно измеряется время задержки $\tau_L = \ell^2/6D$, а в МОД — сдвиг фазы φ между колебаниями давления на входе и потока на выходе, причем в случаях малых ω $\varphi = \omega \ell^2/6D$.

Практически процесс установления концентрации занимает конечное время τ_y из-за конечной скорости процессов адсорбции, десорбции и растворения. Вследствие этого МОД кажется более корректным, поскольку не требует мгновенного скачка входной и, следовательно, поверхностной концентрации от нуля до стационарной величины, а требует лишь безынерционности малых и достаточно медленных отклонений концентрации от некоторого стационарного состояния.

Известно, что критериальным признаком корректности применения (П.1.12) и (П.3.1) является выполнение канонической зависимости величины стационарного потока J_{cm} от толщины образца и давления водорода: $J_{cm} \sim \ell^{-1} p^{1/2}$. Кроме того, необходимо одновременное выполнение соотношения [7]

$$\tau_y \ll \tau_L \quad (\text{П.3.1})$$

Рассмотрим, какие ограничения на применение с граничными условиями первого рода накладывает соотношение (П.3.1).

При оценке величины τ_y будем считать:

1. Концентрации водорода N на поверхности и s в приповерхностных слоях малы.
2. Скорость диффузионного отвода в любой момент времени пренебрежимо мала по сравнению со скоростью адсорбции.
3. Существует равновесие между водородом в адслое и приповерхностном слое металла.

При таких условиях уравнение баланса на входной поверхности будет иметь вид

$$\frac{dN_e}{dt} = s\mu p_e - bN_e^2(t); \quad x = \ell, \quad (\text{П.3.2})$$

где S — коэффициент прилипания, μ — кинетический коэффициент, b — константа скорости десорбции.

Метод установления потока.

Используя МУП, начальное условие к уравнению (П.3.2) будет

$$N_e |_{t=0} = 0 \quad . \quad (П.3.3)$$

Интегрируя (П.3.2) с начальным условием (П.3.3), получим

$$N_e(t) = \frac{\sqrt{s \mu p_e l}}{\sqrt{b}} \operatorname{th}(t \sqrt{s \mu p_e b}) \quad . \quad (П.3.4)$$

Поскольку в опытах по проницаемости точность обычно не превышает 10%, можно считать, что в пределах погрешности эксперимента покрытие достигает стационарного значения, когда $\operatorname{th}(t \sqrt{s \mu p_e b}) = 0,9$. Из этого условия имеем

$$\tau_y \cong \frac{1,2}{\sqrt{s \mu p_e b}} \quad . \quad (П.3.5)$$

С учетом этого выражения применительно к МУП условие (П.3.1) приобретает вид

$$\frac{l^2}{6D} \gg \frac{1,2}{\sqrt{s \mu p_e b}} \quad . \quad (П.3.6)$$

Следует заметить, что эта оценка весьма условна, так как времена τ_y и τ_L не аддитивны.

Метод осцилляции давления. Будем рассматривать лишь случай малых частот ω , когда $\varphi = l^2 \omega / 6D$. Во-первых, область малых частот наиболее полезна в экспериментальном плане, так как при этом имеет место наименьшее затухание амплитуды колебания выходящего потока. Во-вторых, чем меньше ω , тем меньше сдвиг фазы $\varphi_{\text{нов}}$ между осцилляциями давления и поверхностной концентрации.

Применительно к МОД условие (П.3.1) имеет вид

$$\varphi_{\text{нов}} \ll \varphi \quad . \quad (П.3.7)$$

Оценим величину $\varphi_{\text{нов}}$, исходя из тех же предположений, что и раньше.

В МОД давление водорода меняется по закону

$$p_e(t) = p_{cm} + \Delta p \exp(i\omega t); \quad \Delta p \ll p_{cm} \quad , \quad (П.3.8)$$

где p_{cm} - постоянный уровень давления, относительно которого происходят колебания, и уравнение (П.3.2) принимает вид

$$\frac{d N_{\ell}}{d t} = s \mu \left(p_{\text{cm}} + \Delta p \exp [i \omega t] \right) - b N_{\ell}^2(t) . \quad (\text{П.3.9})$$

Можно показать, что решением, удовлетворяющим уравнению (П.3.9) с точностью до членов второго порядка малости, является

$$N_{\ell}(t) = N_{\text{cm}} + |\Delta N| \exp i (\omega t - \varphi_{\text{нов}}) , \quad (\text{П.3.10})$$

где N_{cm} - равновесная концентрация, соответствующая давлению водорода p_{cm} ; ΔN - установившаяся амплитуда изменения концентрации при изменении давления по (П.3.8); $\varphi_{\text{нов}} = \arctg(\omega/2b\bar{N})$, а с учетом $N_{\text{cm}} = \sqrt{s\mu p_{\text{cm}}/b}$ и малости величины ω

$$\varphi_{\text{нов}} = \frac{\omega}{2\sqrt{s\mu p_{\text{cm}}b}} . \quad (\text{П.3.11})$$

Таким образом, условие (П.3.7) приобретает вид

$$\frac{\ell^2}{6D} = \frac{0,5}{\sqrt{s\mu p_{\text{cm}}b}} . \quad (\text{П.3.12})$$

В данном случае оценка достаточно строгая, поскольку фазы аддитивны.

Сравнивая условия (П.3.6) и (П.3.12), ограничивающие снизу величины толщины образца и давления водорода в МУП и МОД, нетрудно видеть, что они отличаются лишь численным множителем. Из этого ясно, что МОД с граничным условием первого рода не имеет никаких принципиальных преимуществ перед классическим вариантом МУП. Однако МОД, равно как и любой другой метод, основанный на малых отклонениях от стационарного состояния, имеет преимущество, заключающееся в возможности корректной линеаризации граничных условий третьего рода. Иными словами, используя измерение на малых отклонениях, можно создать способы измерения коэффициента диффузии в опытах по проницаемости, свободные от ограничений на толщину образца и давление водорода.

Практически же оценка ограничений (П.3.6), (П.3.12) на толщину образца и давление водорода показывает, что для большинства переходных металлов и их сплавов они укладываются в рамки требований на проведение измерений D , изложенных в [12]. Однако в опытах с металлами I группы и конструкционными материалами, имеющими естественное загрязнение поверхности, требования, изложенные в [12], могут оказаться недостаточными.