

П.5. Реакционная диффузия

В рамках классического механизма диффузии предполагается, что диффузионная среда не оказывает какого-либо влияния на диффузانت, а просто служит системой координат, относительно которой рассматривается процесс диффузии. Между тем среда может взаимодействовать с диффузантом. Водород может реагировать с металлом с образованием гидридов, при этом формальная кинетика описывается химической реакцией (обратимой или необратимой) первого или второго порядка. Возникновение взаимодействия связано также с существованием в твердом теле ловушек, которые улавливают диффундирующий водород и либо некоторое время препятствуют его миграции, либо вообще выводят его из диффузионного процесса. Такими ловушками (стоками) могут быть микропоры, газовые пузырьки, границы зерен, включения инородных фаз и т.п.

Прежде всего рассмотрим диффузию при наличии необратимой химической реакции I-го порядка. На практике такая кинетика встречается при диффузии с образованием гидридов, диффузии с постоянным захватом в неравновесных дефектах, диффузии с радиоактивным распадом и т.п. В этом случае процесс диффузии будет описываться уравнением вида [15]

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} - kc, \quad (\text{П.5.1})$$

где k — константа скорости реакции взаимодействия водорода с металлом. Интегрируя (П.5.1) при краевых условиях (П.1.7), получим для зависимости потока от времени [16]

$$J_0(t) = J_{cm} \left\{ 1 + \frac{2 \operatorname{sh} \ell \sqrt{\frac{k}{D}}}{\ell \sqrt{\frac{k}{D}}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n n^2}{n^2 + \frac{\ell^2}{\pi^2} \frac{k}{D}} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[- \frac{\pi^2 D}{\ell^2} \left(n^2 + \frac{\ell^2}{\pi^2} \frac{k}{D} \right) t \right] \right\}. \quad (\text{П.5.2})$$

Очевидно, что присутствие химической реакции искажает форму кинетической кривой проницаемости, причем значение стационарного потока уменьшается:

$$j_{\text{ст}} = \frac{Dc_e}{\ell} \frac{e\sqrt{\frac{k}{D}}}{\text{sh} e\sqrt{\frac{k}{D}}} \quad (\text{П.5.3})$$

Время запаздывания при постоянном захвате также уменьшается:

$$\tau_L = \frac{\ell^2}{6D} \frac{3}{e\sqrt{\frac{k}{D}}} \left(\text{cth} e\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{e\sqrt{\frac{k}{D}}} \right) \quad (\text{П.5.4})$$

Зависимость τ_L от k приведена на рис.6; влияние химической реакции на кривую "прорыва" отражено на рис.7.

Диффузия при наличии необратимой химической реакции 2-го порядка встречается при некоторых процессах гидридообразования или ограниченной емкости ловушек. Аналитически данная задача не может быть решена [17], однако, в частном случае, когда скорость реакции много меньше скорости диффузии, задачу можно свести к проблеме Стефана [18].

Проницаемость при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка рассмотрим на примере диффузии с временным удержанием (модель Херста-Гаусса) [19,20] (рис.8). Простейший вариант модели дефектных сред описывает диффузию при наличии точечных изолированных дефектов (ловушек), которые равномерно

Рис.6. Влияние необратимой химической реакции 1-го порядка на диффузионное время запаздывания (1) и стационарный поток проницаемости (2):
 $\ell = 0,1 \text{ см}; D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

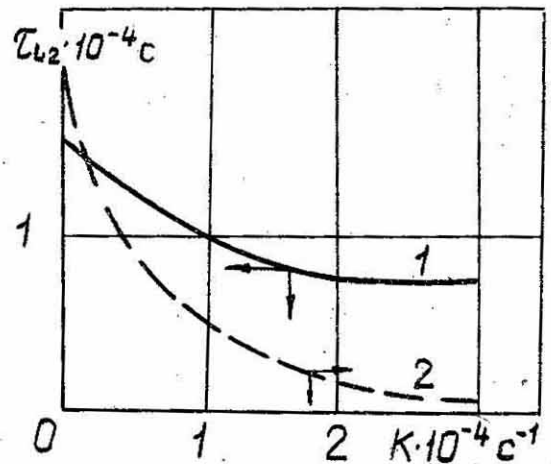
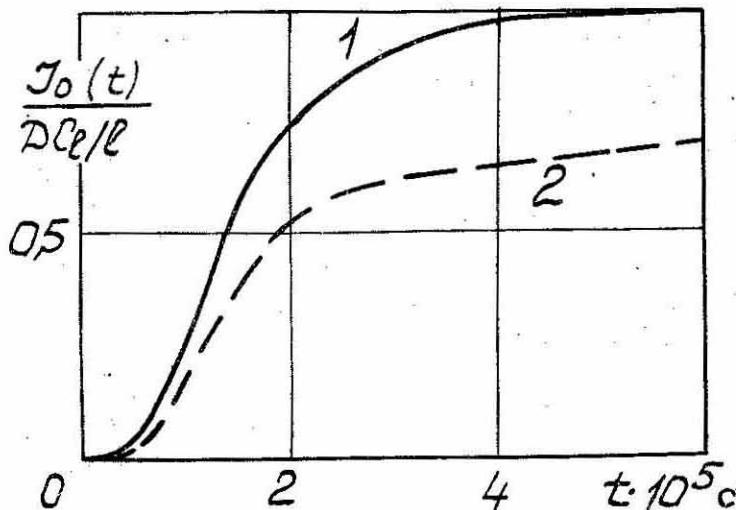
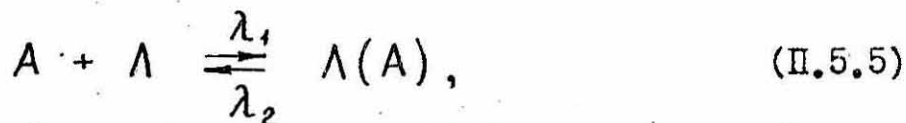


Рис.7. Влияние необратимой химической реакции 1-го порядка на форму кривой установления потока ($D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}; k = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}, \ell = 0,1 \text{ см}$): 1 - классическая диффузия; 2 - диффузия при наличии необратимой химической реакции 1-го порядка

распределены по объему образца (рис.8а). Атом диффузанта, мигрирующий через вещество в ходе случайного блуждания, захватывается дефектом и затем после некоторого среднего времени пребывания в нем вновь выделяется в диффузионную зону. Реакцию обратимого захвата можно представить в виде



где A – подвижный атом, Λ – ловушка, $\Lambda(A)$ – атом в ловушке, λ_1 – константа скорости перехода атома диффузанта в ловушку, λ_2 – константа скорости выхода из ловушки.

Константа равновесия реакции захвата

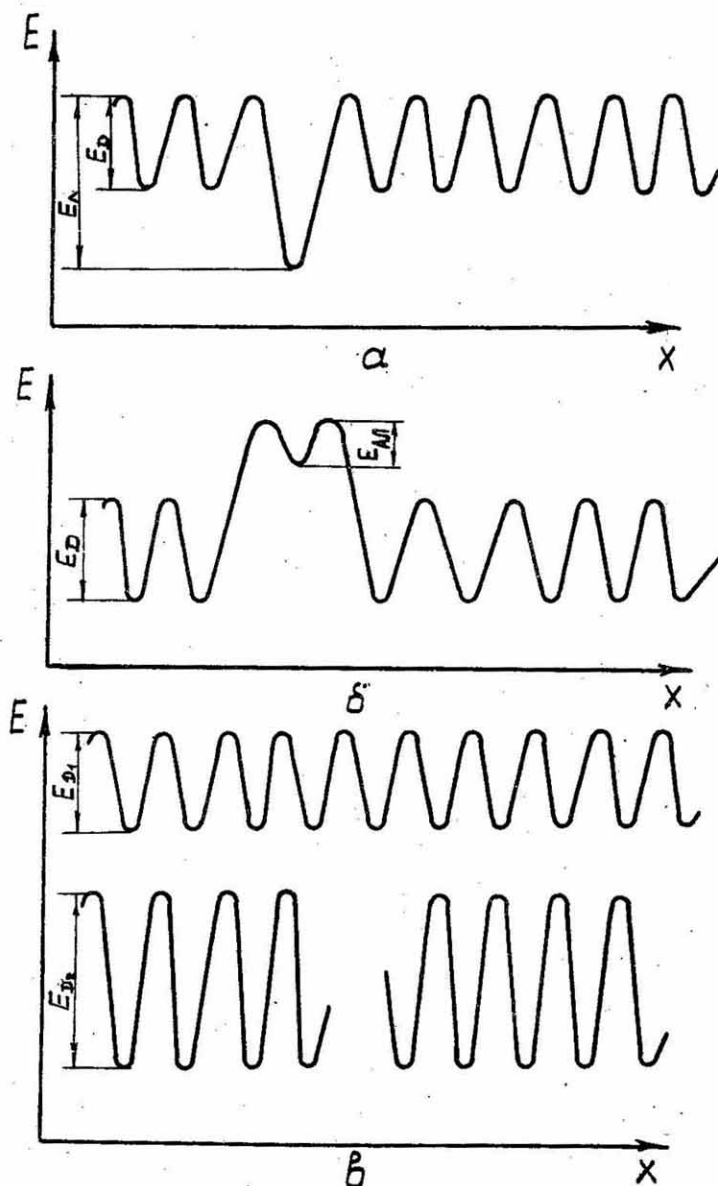


Рис.8. Схематическое представление потенциальных барьеров в рамках различных моделей диффузии в дефектных средах: а – ловушки (модель Херста-Гаусса или Мак-Набба и Фостера), E_D – энергия активации диффузии, E_Λ – энергия активации выхода из ловушки; б – "антиловушки", E_D – энергия активации диффузии, $E_{\alpha\Lambda}$ – энергия активации выхода из "антиловушки"; в – диссоциативная диффузия, E_{D1} , E_{D2} – энергии активации диффузии

$$K = \frac{m(c^* - c)}{c(m^* - m)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad (\text{П.5.6})$$

где c и m — концентрация подвижных и неподвижных атомов диффузанта соответственно; m^* — концентрация ловушек; c^* — концентрация мест растворения подвижного водорода. Если $c^* \gg c$ и $m^* \gg m$, то [21, 22]

$$K = \frac{m c^*}{c m^*}. \quad (\text{П.5.7})$$

В модели Херста-Гаусса предполагается, что емкость ловушки неограничена, то есть занятая ловушка продолжает оставаться активной, или концентрация ловушек значительно превышает концентрацию диффузанта и поэтому не зависит от времени.

В рамках модели Херста-Гаусса система дифференциальных уравнений массопереноса имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1 c + k_2 m; & (\text{П.5.8}) \\ \frac{\partial m}{\partial t} = k_1 c - k_2 m, & (\text{П.5.9}) \end{cases}$$

где $k_1 = \lambda_1 m^*$, $k_2 = \lambda_2 c^*$.

Просуммируем (П.5.8) и (П.5.9):

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

При наличии локального равновесия $(\partial m / \partial t) = 0$; $k_1 c = k_2 m$; $m = (k_1 / k_2) c$ или $\partial c / \partial t = [D / (1 + K_x)] \times [\partial^2 c / \partial x^2] = D_{\text{эф}} (\partial^2 c / \partial x^2)$, где $K = k_1 / k_2$.

Эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{эф}} = \frac{D}{1 + K_x}. \quad (\text{П.5.10})$$

Таким образом, при наличии локального равновесия кинетика диффузии описывается классическим уравнением Фика, но с эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эф}}$.

Очевидно, что в стационарном случае $(\partial c / \partial t = 0)$ наличие ловушек (обратимой химической реакции I-го порядка) не влияет на величину стационарного диффузионного потока.

Перейдем теперь к нестационарному переносу через мембрану при отсутствии локального равновесия. Будем решать систему (П.5.8), (П.5.9) при достаточно общих краевых условиях:

начальные условия

$$c|_{t=0} = c_{\text{нач}}(x), 0 \leq x \leq \ell;$$

$$m|_{t=0} = m_{\text{нач}}(x), 0 \leq x \leq \ell;$$

граничные условия

$$c(t) = c_0, x = 0;$$

$$c(t) = c_\ell, x = \ell.$$

Распределение концентрации подвижного вида по толщине мембраны

$$c(x, t) = u_{\text{см}} + u(x, t), \quad (\text{П.5.II})$$

$$\text{где } u_{\text{см}} = c_0 + \frac{x}{\ell}(c_\ell - c_0); u(x, t) = [A_1 \exp(-\alpha_1 t) + A_2 \exp(-\alpha_2 t)] \sin \frac{n\pi}{\ell} x;$$

$$A_1 = \frac{\Psi_1(-\alpha_1 + k_2) + k_2 \Psi_2}{2A}; \quad A_2 = \frac{\Psi_1(\alpha_2 - k_2) - k_2 \Psi_2}{2A}$$

$$\Psi_1 = \frac{2}{\ell} \int_0^\ell u(x, 0) \sin \frac{n\pi}{\ell} x dx; \quad \Psi_2 = \frac{2}{\ell} \int_0^\ell \mu(x, 0) \sin \frac{n\pi}{\ell} x dx;$$

$$u(x, 0) = c_{\text{нач}}(x) - c_0 - \frac{x}{\ell}(c_\ell - c_0);$$

$$\mu(x, 0) = m_{\text{нач}}(x) - \left[c_0 - (c_\ell - c_0) \frac{x}{\ell} \right] \frac{k_1}{k_2};$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left(k_1 + k_2 + D \frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \right) - A; \quad \alpha_2 = \frac{1}{2} \left(k_1 + k_2 + D \frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \right) + A;$$

$$A = \sqrt{k_1 k_2 + \frac{1}{4} \left(k_1 - k_2 + D \frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \right)^2}.$$

Распределение концентрации диффузанта, находящегося в ловушках, найдем из

$$m(x, t) = m_{\text{нач}}(x) \exp(-k_2 t) + k_1 \exp(-k_2 t) \int_0^t c(x, \tau) \exp k_2 \tau d\tau. \quad (\text{П.5.I2})$$

Пользуясь приведенными формулами, легко получить выражения, необходимые для обработки результатов различных типов диффузионных экспериментов. Остановимся на некоторых примерах.

I. Поток в методе проницаемости (кривая "прорыва").

Краевые условия:

$$\left. \begin{aligned} c \Big|_{t=0} &= 0, & 0 \leq x \leq \ell; \\ c(t) &= c_0, & x = 0; \\ c(t) &= 0, & x = \ell. \end{aligned} \right\} \quad (\text{П.5.13})$$

$$J_2(t) = \frac{c_0 D}{\ell} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left[(d_1 - k_1 - k_2) \exp(-d_1 t) - (d_2 - k_1 - k_2) \exp(-d_2 t) \right] \right\}. \quad (\text{П.5.13a})$$

2. Кривая "откачки" в методе проницаемости.

Краевые условия:

$$\left. \begin{aligned} c \Big|_{t=0} &= c_0 \left(1 - \frac{x}{\ell} \right), & 0 \leq x \leq \ell; \\ c(t) &= 0, & x = 0; \\ c(t) &= 0, & x = \ell. \end{aligned} \right\} \quad (\text{П.5.14})$$

$$J_{\text{отк}}(t) = \frac{c_0 D}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{A} \left[(-d_1 + k_1 + k_2) \exp(-d_1 t) + (d_2 - k_1 - k_2) \exp(-d_2 t) \right], \quad (\text{П.5.14a})$$

то есть как и в случае классической диффузии формы кривых "прорыва" и "откачки" одинаковы. Наличие временного удержания существенно искажает форму кинетической кривой (рис.9). Очевидно, что в эксперименте может создаваться иллюзия достижения

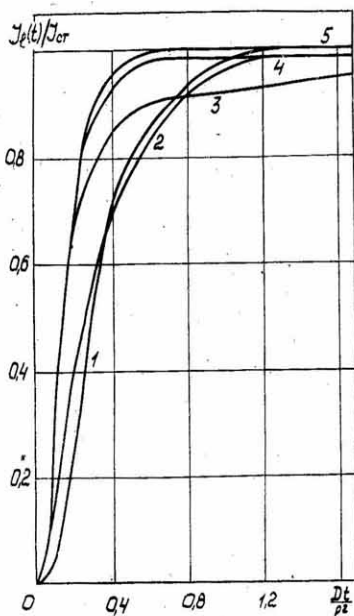


Рис.9. Кинетические кривые проницаемости при наличии обратимой химической реакции I-го порядка (дефектные среды, модель Херста-Гаусса) $D/\ell^2 = 1$; $K_1 = K_2 = 1$; $K_1 = K_2 = 100(1), 10(2), 1(3), 0,1(4), 0,01(5)$.

стационарного потока J_{cm} за время $2-3(\ell^2/6D)$, хотя до истинного стационарного состояния проницаемости необходимо время $\sim 200(\ell^2/6D)$. При определенном соотношении значений K_1 и K_2 возможно появление стадии запаздывания, за которой следует резкое ускорение процесса диффузии. Чем толще мембрана и чем меньше коэффициент диффузии (ниже температура), тем сильнее проявляются эффекты захвата.

Время запаздывания $\tau_L = (\ell^2/6D)(1+K_x)$ линейно увеличивается с ростом K_x : в этом проявляется существенное отличие обратимой химической реакции от случая необратимой химической реакции, при которой, как мы уже показали, τ уменьшается при увеличении K_1 .

Проницаемость при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка также будем рассматривать на примере диффузии в дефектных средах. Например, в модели Мак-Набба и Фостера [23] учитывается ограниченная емкость ловушек и их уменьшение в ходе диффузии, что объясняет такие экспериментальные факты, как повышенное количество диффузанта в мембране при стационарном состоянии проницаемости, отсутствие прямой пропорциональности между J_{cm} и c_0 , нарушение симметрии процессов сорбции и десорбции, несовпадение форм кривых "прорыва" и "откачки" и т.п. Система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - K_1 \left(1 - \frac{m}{m^*}\right) c - K_2 m; \quad (\text{П.5.15})$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K_1 \left(1 - \frac{m}{m^*}\right) c - K_2 m, \quad (\text{П.5.16})$$

где m^* - концентрация ловушек,
или

$$\frac{\partial (c + m)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

При наличии локального равновесия $K_1 \left(1 - \frac{m}{m^*}\right) c = K_2 m$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1 + \frac{K_x (m^*)^2}{(m^* + K_x c)^2}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

следовательно, кинетика диффузии описывается классическим уравнением Фика, но с эффективным коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации диффузанта:

$$D_{эф} = \frac{D}{1 + \frac{K_x (m^*)^2}{(m^* + K_x c)^2}} \quad (\text{П.5.17})$$

При малых концентрациях диффузанта проницаемость описывается механизмом Херста с $D_{эф} = D/(1+K_x)$, но по мере роста парциального давления водорода на входе в мембрану $D_{эф}$ увеличивается и при больших концентрациях диффузанта диффузия переходит в режим, описываемый классическим коэффициентом диффузии. Таким образом, наличие захвата может быть обнаружено только при очень малых парциальных давлениях водорода и низких температурах.

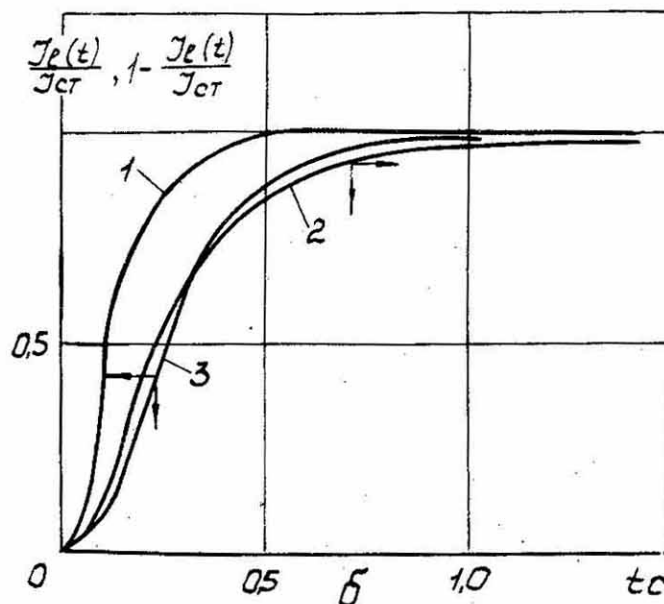
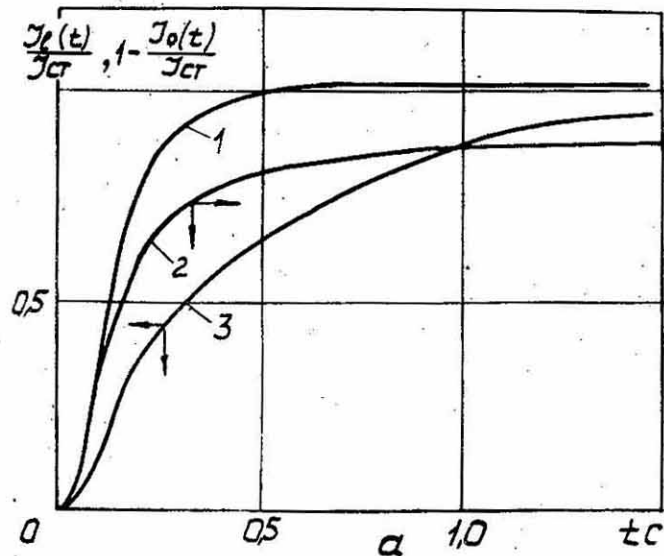


Рис.10. Кинетические кривые проницаемости при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка (дефектная среда, модель Мак-Набба и Фостера) $\ell^2/D = 1$: а - $m^* = C_0$; $\lambda = (k_1 \ell^2)/D = 10$, $M = (k_2 \ell^2)/D = 1$, $\gamma = (C_0 k_1 \ell^2)/m^* D = 10$; б - $m^* = 10C_0$, $\lambda = 100$, $M = 100$, $\gamma = 10$; 1 - классическая диффузия; 2 - кривая "откачки"; 3 - кривая "прорыва"

Для описания нестационарного переноса через мембрану при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка необходимо решить систему (П.5.15), (П.5.16) при краевых условиях (П.5.13). Так как система (П.5.15), (П.5.16) является нелинейной, для нее не существует аналитического решения и поэтому все решения проводятся методами конечных разностей. Влияние захвата на форму кинетической кривой в рамках модели Мак-Набба и Фостера иллюстрирует рис.10. Данная модель является промежуточной между моделью Херста-Гаусса и классической диффузией: если, заполняя ловушки, диффузانت тем самым выводит их из участия в диффузионном процессе, то влияние дефектов будет сравнительно небольшим.

На рис.11 приведено изменение концентрационного профиля водорода при его диффузии через мембрану. Видно, что распределение подвижной формы аналогично классической диффузии, тог-

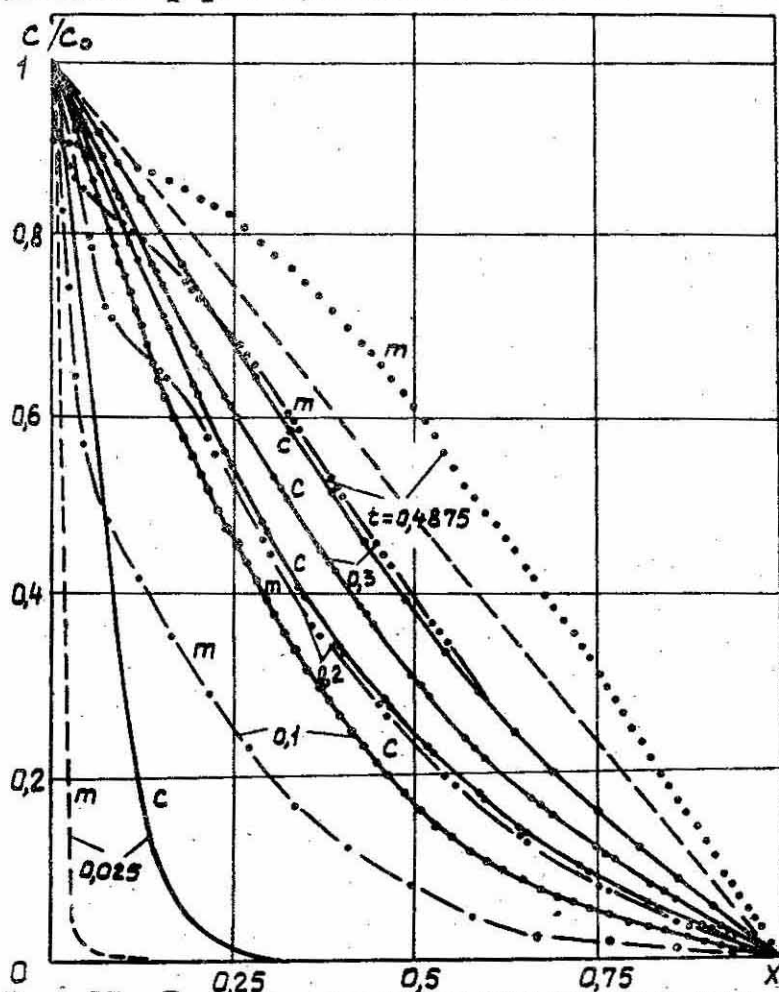


Рис.11. Распределение концентрации подвижного и прореагированного водорода по толщине мембраны при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка (в случае дефектных сред - модель Мак-Набба и Фостера). Равномерное распределение центров захвата при $\lambda = 10$, $M = 1$, $\nu = 10$, $m^* = c_0$, $\ell^2 / D = 1$

да как распределение неподвижной формы постепенно изгибается относительно оси координат. Причем, если при малых временах

кривая $m(x)$ отставала от кривой $c(x)$, то при больших временах кривые меняются местами. Модельные расчеты показывают (см. рис.12), что кривая проницаемости при наличии обратимой хими-

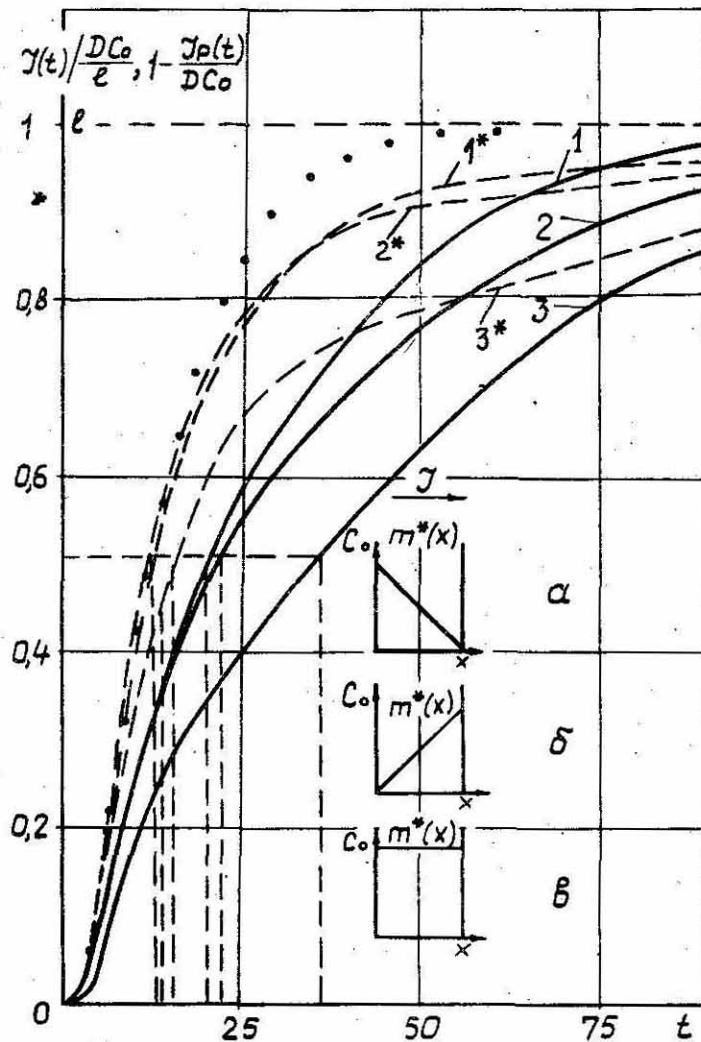


Рис.12. Влияние функции распределения концентрации центров реакции (или ловушек) по толщине мембраны на форму кинетических кривых проницаемости (диффузия при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка; в случае дефектных сред - модель Мак-Набба и Фостера): $\lambda = 10, M = 1, \nu = 10, \ell^2/D = 100, m^* = C_0, \dots$ - классическая диффузия; 1, 2, 3 - кривые "прорыва" при распределении плотности ловушек по толщине мембраны (в соответствии с а, б, в); 1*, 2*, 3* - кривые "откачки" при тех же условиях

ческой реакции 2-го порядка идет значительно ниже классической диффузии, причем кривые "прорыва" и "откачки" не совпадают друг с другом. Рис.12 иллюстрирует также влияние различных распределений плотности ловушек по толщине мембраны на кинетические кривые. Отметим, что наибольшее влияние ловушек будет при их равномерном распределении.