

П.6. Многоканальная диффузия с обратимым обменом

Экспериментальные исследования диффузии водорода в металлах показали возможность существования различных механизмов переноса, функционирующих одновременно. Взаимодействие между диффузионными потоками (обмен атомами водорода) может быть описано в рамках модели химической кинетики. Математическая модель, описывающая перенос по сети дефектов, пронизывающей идеальную решетку, не совсем удачно называется моделью диссоциативной диффузии [24].

Подробно вопросы диссоциативной диффузии рассмотрены в [25]. Ниже мы рассмотрим лишь частичный случай — диффузию по двум взаимосвязанным каналам (например, по идеальной решетке и сети дефектов), между которыми происходит обмен диффундирующими атомами, формально описываемый обратимой химической реакцией I-го порядка (см. рис. 8в). Тогда система уравнений в обычных обозначениях имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1 c + k_2 m ; \\ \frac{\partial m}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} + k_1 c - k_2 m , \end{aligned} \right| \quad (\text{П.6.I})$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии по идеальной решетке и дефектам соответственно.

Приведем решение системы (П.6.I) для метода проникаемости:

$$c \Big|_{t=0} = 0, \quad 0 < x < l ;$$

$$m \Big|_{t=0} = 0, \quad 0 < x < l ;$$

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

$$c(t) = 0, \quad x = l ;$$

$$m(t) = m_0, \quad x = 0 ;$$

$$m(t) = 0, \quad x = l .$$

Распределение концентрации можно записать так:

$$\begin{aligned}
c(x,t) = c_0 & \left[1 - \frac{x}{l} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi A} \left\{ \left(-\alpha_1 + D_2 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} + k_1 + k_2 \right) \exp(-\alpha_1 t) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \left(\alpha_2 - D_2 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_2 t) \right\} \sin \frac{n\pi}{l} x \right]; \\
m(x,t) = m_0 & \left[1 - \frac{x}{l} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi A} \left\{ \left(-\alpha_1 + D_1 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} + k_1 + k_2 \right) \exp(-\alpha_1 t) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \left(\alpha_2 - D_1 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_2 t) \right\} \sin \frac{n\pi}{l} x \right]. \quad (\text{II.6.2})
\end{aligned}$$

Потоки:

$$\begin{aligned}
J_c(t) = \frac{D_1 c_0}{l} & \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left[\left(\alpha_1 - D_2 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_1 t) - \right. \right. \\
& \left. \left. - \left(\alpha_2 - D_2 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_2 t) \right] \right\}; \\
J_m(t) = \frac{D_2 m_0}{l} & \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left[\left(\alpha_1 - D_1 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_1 t) - \right. \right. \\
& \left. \left. - \left(\alpha_2 - D_1 \frac{n^2 \pi^2}{l^2} - k_1 - k_2 \right) \exp(-\alpha_2 t) \right] \right\}, \quad (\text{II.6.3})
\end{aligned}$$

где

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[(D_1 + D_2) \frac{n^2 \pi^2}{l^2} + k_1 + k_2 \right] - A;$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 + 2A;$$

$$A = \frac{1}{2} \left[(D_1 - D_2)^2 \frac{n^4 \pi^4}{l^4} + 2(D_1 - D_2)(k_1 - k_2) \frac{n^2 \pi^2}{l^2} + (k_1 + k_2)^2 \right]^{1/2}.$$

Время запаздывания (рис. 13 а, б) для потока $J(t) = J_m(t) + J_c(t)$

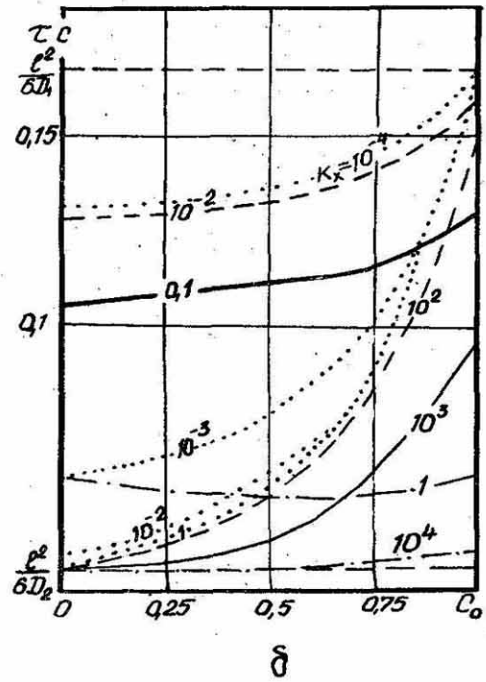
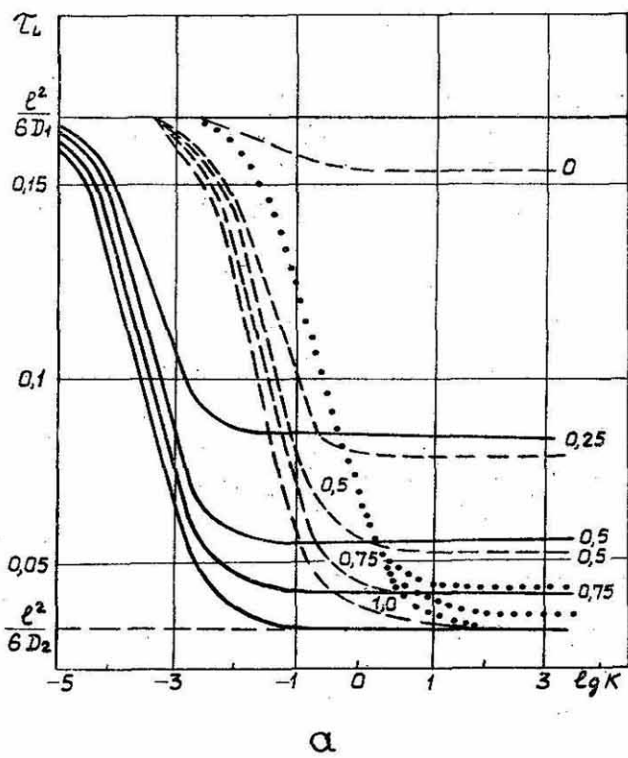


Рис. 13. Зависимость времени запаздывания при диссоциативной диффузии ($D_1/l^2 = 1$, $D_2/l^2 = 5$) от константы скорости реакции между каналами при различных значениях растворимости во втором канале (m_0), K_1 [с⁻¹]: — — — — 10^{-2} ; - - - - - 1; ... - 100 (а) и растворимости в первом канале (б) при различных значениях вероятности перехода во второй канал и от константы реакции обратимого обмена K_x [с⁻¹]: — — — — 10^{-2} ; - - - - - 1; — — — — 10; ... - 100

$$\tau_L = \frac{l^2(k_1 + k_2)}{6(D_1 k_2 + D_2 k_1)} + \frac{(k_1 c_0 - k_2 m_0)(D_2 - D_1) D_2 D_1}{(D_1 c_0 + D_2 m_0)(D_1 k_2 + D_2 k_1)^2} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{l \sqrt{\frac{D_1 k_2 + D_2 k_1}{D_1 D_2}}}{\text{sh} l \sqrt{\frac{D_1 k_2 + D_2 k_1}{D_1 D_2}}} \right\} \quad (\text{П.6.4})$$

Отметим, что при $D_2 = 0$ система уравнений (П.6.1) переходит в выражения для модели Херста-Гаусса, при $k_2 = 0$ — в диффузию, сопровождающуюся необратимой химической реакцией I-го порядка. Если $k_1 = k_2 = 0$, а $D_1 \neq D_2$, то имеем дело с параллельной диффузией по двум независимым каналам, в более общем случае (при наличии многих каналов) такая модель называется полихромной диффузией.

Эффективный коэффициент диффузии при наличии локального равновесия

$$D_{\text{эф}} = \frac{D_1 k_2 + D_2 k_1}{k_1 + k_2} = \frac{D_1 + D_2 K_x}{1 + K_x} \quad (\text{П.6.5})$$

Очевидно, что в зависимости от соотношения D_1/D_2 эффективный коэффициент диффузии может быть как меньше, так и больше коэффициента диффузии по идеальной решетке.