

## П.8. Водородопроницаемость многослойных систем

Процессы проникновения в многослойных системах были теоретически рассмотрены в [28-30]. Во всех этих работах авторы отмечали, что отношение концентраций на границе слоев равно отношению равновесных растворимостей, и на входной и выходной сторонах многослойной системы выполняются граничные условия первого рода. При таких предположениях стационарный поток через многослойную систему, состоящую из различных  $l$ -слоев, определяется выражением

$$\frac{1}{J_{cm}} = \sum_{n=1}^l \frac{1}{J_{Rn}}, \quad (\text{П.8.1})$$

где  $J_{Rn} = (D_n S_n)/\ell_n$ ; причем  $S_n$  - равновесная растворимость в слое при давлении, равном давлению над входной стороной многослойной системы.

Константа проницаемости  $\mathcal{P} = (J_{cm} \ell)/\sqrt{p}$  связана с парциальными константами проницаемости слоев соотношением

$$\frac{1}{\mathcal{P}} = \frac{\sum_{n=1}^l \frac{\ell_n}{\mathcal{P}_n}}{\sum_{n=1}^l \ell_n}; \quad (\text{П.8.2})$$

а константа растворимости

$$\Gamma = \frac{\sum_{n=1}^l \ell_n \Gamma_n}{\sum_{n=1}^l \ell_n}. \quad (\text{П.8.3})$$

Для описания процесса нестационарного переноса необходимо решить систему уравнений:

$$D_n \cdot \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} = \frac{\partial c_n}{\partial t} \quad (\text{П.8.4})$$

при начальных условиях

$$c_n \Big|_{t=0} = 0; \quad \ell_{n-1} \leq x \leq \ell_n \quad (\text{П.8.5})$$

и граничных условиях

$$D_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial x} = D_{n+1} \frac{\partial c_{n+1}(t)}{\partial x}, x = l_n; \quad (\text{П.8.6})$$

$$\left. \begin{aligned} c_1(t) &= S_1, \quad x = 0; \\ c_i(t) &= 0, \quad x = \sum_{n=1}^i l_n; \end{aligned} \right| \quad (\text{П.8.7})$$

$$\frac{c_n(t)}{c_{n+1}(t)} = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_{n+1}}, \quad x = l_n. \quad (\text{П.8.8})$$

Здесь индекс  $n$  означает номер слоя и изменяется от 1 до  $i$ , где  $i$  — полное число слоев.

Очевидно, что величина времени запаздывания в многослойной системе будет определяться диффузионными параметрами всех слоев. Согласно [28] время запаздывания для трехслойной мембраны описывается выражением

$$\begin{aligned} \tau_L = & \frac{l_1^2 \left( \frac{l_1}{6S_1D_1} + \frac{l_2}{2S_2D_2} + \frac{l_3}{2S_3D_3} \right) + \frac{l_2^2 \left( \frac{l_1}{2S_1D_1} + \frac{l_2}{6S_2D_2} + \frac{l_3}{2S_3D_3} \right)}{D_1 \left( \frac{l_1}{6S_1D_1} + \frac{l_2}{2S_2D_2} + \frac{l_3}{2S_3D_3} \right) +} \\ & \frac{l_1}{S_1D_1} + \frac{l_2}{S_2D_2} + \frac{l_3}{S_3D_3} \\ & + \frac{\frac{l_3^2 \left( \frac{l_1}{2S_1D_1} + \frac{l_2}{2D_2S_2} + \frac{l_3}{6S_3D_3} \right) + \left( \frac{S_2 l_1 l_2 l_3}{D_1 D_3 S_1 S_3} \right)}{D_3 \left( \frac{l_1}{2S_1D_1} + \frac{l_2}{2D_2S_2} + \frac{l_3}{6S_3D_3} \right) +} \quad (\text{П.8.9}) \\ & \frac{l_1}{S_1D_1} + \frac{l_2}{S_2D_2} + \frac{l_3}{S_3D_3} \end{aligned}$$

Время запаздывания не зависит от смены слоев 1 и 3, то есть от направления диффузионного потока, но существенно изменяется при смене слоев 1 и 2 или 2 и 3. Величины же стационарного потока и константы проницаемости не зависят от перестановки слоев. Эффективный коэффициент диффузии для трехслойной мембраны

$$D_{\text{эф}} = (l_1 + l_2 + l_3)^2 / 6 \tau_L. \quad (\text{П.8.10})$$

В случае слоистой системы константа растворимости, определенная по формуле

$$\Gamma = P / D_{\text{эф}}, \quad (\text{П.8.11})$$

не совпадает со значением константы растворимости, полученной в сорбционных экспериментах, которая определяется (П.8.3).

Это обстоятельство позволяет отличить слоистую среду от однородной.

Время запаздывания для двухслойной мембраны

$$\tau_L = \frac{\frac{l_1^2}{D_1} \left( \frac{l_1}{6D_1S_1} + \frac{l_2}{2D_2S_2} \right) + \frac{l_2^2}{D_2} \left( \frac{l_1}{2D_1S_1} + \frac{l_2}{6D_2S_2} \right)}{\frac{l_1}{D_1S_1} + \frac{l_2}{D_2S_2}} \quad (\text{П.8.12})$$

Из симметрии (П.8.12) следует, что величина времени запаздывания не зависит от направления потока. Перепишем это выражение в виде

$$\frac{\tau}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2}} = \frac{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \left( 3 + \sqrt{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}} G \right) + 1 + 3 \sqrt{\frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}}} G}{\left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} \right) \left( 1 + \frac{\tau_{L_1}}{\tau_{L_2}} G \right)}, \quad (\text{П.8.13})$$

где  $G = (S_2/S_1) \sqrt{D_2/D_1}$ ;  $\tau_{L_1} = l_1^2 / 6D_1$ ;  $\tau_{L_2} = l_2^2 / 6D_2$ .

Различные ситуации, возникающие в двухслойной мембране, показаны на рис.14. Для тонкого слоя I, нанесенного на подлож-

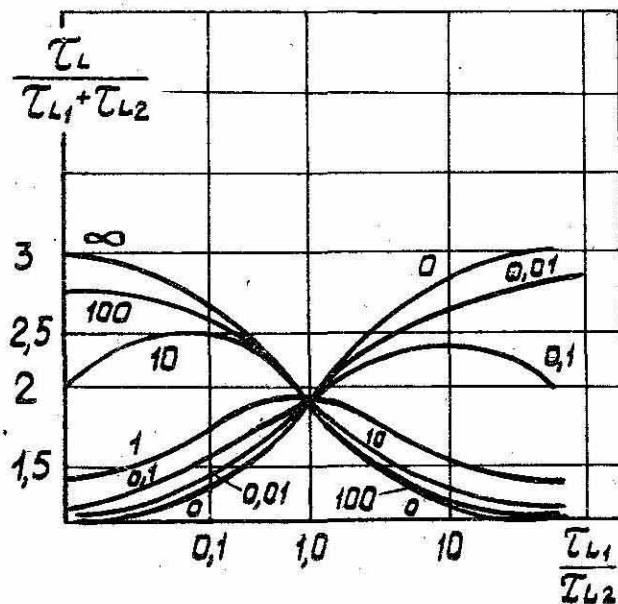


Рис.14. Время запаздывания для двухслойной мембраны (направление диффузионного потока от слоя I к слою 2 и, наоборот, от 2-го к I-му слою). Параметр  $G = \sqrt{(\Gamma_2/\Gamma_1) \cdot (D_2/D_1)}$

ку 2,  $\tau_L$  стремится к  $\tau_{L_2}$  при малых  $G$ , то есть при достаточно больших величинах коэффициента диффузии и растворимости водорода в слое I. Если же растворимость водорода в слое I мала ( $G$  велико), то  $\tau_L$  двойной мембраны существенно возрастает по сравнению с  $\tau_{L_2}$ , стремясь к значению  $3\tau_{L_2}$  при  $G \rightarrow \infty$ .

В случае многослойной системы типа I2I2I2... выражение для времени запаздывания будет [30]

$$\tau_{L_n} = \frac{v_1 D_2 + K_1 v_2 D_1}{6 D_1 D_2} \left( v_1 + \frac{v_2}{K_1} \right) \ell^2 \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{\ell^2}{n^2} \times$$

$$\times \left[ \frac{v_1^3 D_2^2 + K_1 v_2^3 D_1^2 + 3 v_1 v_2 D_1 D_2 (K_1 v_1 + v_2)}{6 D_1 D_2 (v_1 D_2 + K_1 v_2 D_1)} \right], \quad (\text{П.8.14})$$

где  $n$  - число пар слоев 12,  $v_1 = \ell_1 / (\sum \ell_n)$ ;  $v_2 = \ell_n / (\sum \ell_n)$ ;  $K_1 = S_1 / S_2$ . Если  $n$  достаточно велико,  $\tau_L$  стремится к пределу:

$$\tau_{L_\infty} = \frac{\ell^2}{6} \left( \frac{v_1 D_2 + K_1 v_2 D_1}{D_1 D_2} \right) \left( v_1 + \frac{v_2}{K_1} \right). \quad (\text{П.8.15})$$

Если  $n = 1$ ,

$$\tau_{L_1} = \frac{\ell^2}{6} \frac{v_1^3 D_2^2 + K_1 v_2^3 D_1^2 + 3 v_1 v_2 D_1 D_2 (K v_1 + v_2)}{D_1 D_2 (v_1 D_2 + K_1 v_2 D_1)}. \quad (\text{П.8.16})$$

Таким образом

$$\tau_{L_n} = \tau_{L_\infty} \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) + \tau_{L_1} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{П.8.17})$$

Экспериментальных данных по исследованию водородопроницаемости многослойных систем чрезвычайно мало. Авторы [31-33] исследовали температурные зависимости стационарного потока сквозь двухслойные мембраны из конструкционных сталей. Величина стационарного потока для исследованных систем [31-33] достаточно хорошо описывается (П.8.1).

Существенные отклонения экспериментальных значений от теоретических, рассчитанных по модели водородопроницаемости многослойных мембран, предложенной в [28-30], наблюдались только автором [34]. Автор этой работы подробно исследовал нестационарные процессы при проникновении водорода сквозь тройную мембрану Pd-Ta-Pd.

Для расчета величины времени запаздывания автор [34] пользовался выражением (П.8.9). При расчете  $\tau_L$  были использованы значения коэффициентов диффузии и растворимостей, полученных авторами [35-37]. Оказалось, что величина  $\tau_L$ , вычисленная по (П.8.9), приблизительно в четыре раза меньше экспериментальной, что авторы работы связывают с наличием дополнительных препятствий потоку на границе между слоями различных металлов.