Гибридная модель термодесорбции водорода из конструкционных материалов

© Ю.В. Заика, Е.К. Костикова

[1] Федеральный исследовательский центр „Карельский научный центр РАН“,
185000 Петрозаводск, Россия
e-mail: zaika@krc.karelia.ru, kostikova@krc.karelia.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2024 г.
В окончательной редакции 25 мая 2024 г.
Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Одним из эффективных методов исследования взаимодействия конструкционных материалов с изотопами водорода является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец (рассматриваем тонкую пластину из материала с металлическими свойствами), предварительно насыщенный растворенным водородом, медленно нагревается в вакуумной камере. С помощью масс-спектрометра регистрируется поток дегазации. Анализу подлежит ТДС спектр — зависимость плотности десорбционного потока от текущей температуры. Представлена новая гибридная модель термодесорбции, оперирующая как усредненными по объему концентрациями, так и поверхностной концентрацией, динамика которой определяется нелинейными динамическими граничными условиями.

Ключевые слова: термодесорбция водорода, численное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2024.12.59233.390-24

Введение

Во многих прикладных задачах достаточно оперировать усредненными по объему концентрациями водорода. Это достаточно адекватно для „пористых“, порошкообразных материалов, когда геометрические характеристики образца несущественны. Для конструкционных материалов с металлическими свойствами характерно существенное влияние поверхностных процессов адсорбции, десорбции, растворения и атомарной диффузии в объеме. Это приводит к необходимости рассматривать более детализированные модели, в частности, для описания динамики поверхностных концентраций. Уточненная модель позволяет после параметрической идентификации по экспериментальным данным прогнозировать поведение материала в водородосодержащей среде (особенно это касается дейтерия и трития), в том числе и в экстремальных условиях эксплуатации материала.

Цель настоящей работы — представить гибридную модель термодесорбции, сочетающую в себе модель в терминах усредненной по объему концентрации с более детализированной моделью в форме уравнения диффузии с нелинейными динамическими граничными условиями, отражающими процессы на поверхности. В итоге приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (системе ОДУ относительно невысокого порядка). Такая модель не требует разработки специализированного программного обеспечения. Можно в любом математическом пакете (авторы пользовались *Scilab*) без существенных затрат машинного времени численно моделировать различные ситуации и условия эксплуатации материала.

В соответствии с целью и номинацией „расширенные тезисы“ по ходу сжатого изложения в стандартных обозначениях приводятся лишь самые необходимые ссылки.

1. Лимитирование диффузией

Обозначим ℓ — толщина пластины, коэффициент диффузии $D = D(T(t)) \equiv D[t]$, т. е. нагрев медленный и равномерный (T не зависит от x). Обычно используют линейный нагрев: $T(t) = T_0 + \beta t$. По достижении $T_{\max}$ нагрев прекращается.

Для усредненной по объему концентрации $X(t) \approx \frac{1}{\ell}\int_0^\ell c(t,x)dx \big(= \overline{c}(t)\big)$ часто используют линейную модель (подробнее см. [1]): $\dot{X}(t) = -K(T)X(t)$, $X(0) = c_0$, $K(T) = \pi^2\ell^{-2}D(T)$, $T = T(t)(T_0 + \beta t)$. Величина $X(t)$ имеет смысл усредненной по объему концентрации растворенного водорода, оставшейся в образце при $t > 0$. Модель работоспособна, когда температура достаточно высокая и нас интересует интегральный поток дегазации. При этом кинетический коэффициент $K(T)$ пропорционален $D(T)$.

Замечание 1

Можно дополнительно нормировать на начальную концентрацию: $\tilde{X} = \frac{X}{c_0}$, $\tilde{X}(0) = 1$. Уравнение останется неизменным (линейным однородным), но безразмерная переменная $\tilde{X}(t)$ уже будет иметь смысл оставшейся доли от c_0. Можно оперировать десорбировавшейся долей $Y(t) = 1 - \tilde{X}(t)$ и тогда $\dot{Y}(t) = K(T)\big(1 - Y(t)\big)$, $Y(0) = 0$. Отметим, что такая простейшая модель, когда строго лимитирует только диффузия, не реагирует на c_0, но реагирует на геометрический параметр ℓ: $K(T) = K(T;\ell)$.

В нелинейных моделях не будем нормировать на c_0 (в отличие от [1]).

2. Лимитирование десорбцией

При строгом лимитировании десорбцией в объеме практически равномерная концентрация: $c(t,x) \approx c(t) \Rightarrow X(t) \approx c(t)$. Тогда из соображений материального баланса можно записать $\ell \dot{X} = -2b(T)X^2$, $X(0) = c_0$, и считать $b(T)$ эффективным коэффициентом рекомбинации [2].

Для единообразия усредненный поток дегазации считаем в атомах водорода: $1\,\mathrm{H}/(\mathrm{cm}^3\mathrm{s})$.

Замечание 2

Это второй рассматриваемый крайний случай, когда диффузия относительно быстрая и строго лимитирует только десорбция. Здесь кинетический коэффициент $K(T) = \frac{2b(T)}{\ell}$. Вместо $D(T)$ естественно появляется $b(T)$ и остается зависимость от ℓ. Если перейти к долям $\tilde{X} = \frac{X}{c_0}$, то $\frac{d\tilde{X}}{dt} = -\tilde{K}(T)\tilde{X}^2$, $\tilde{X}(0) = 1$, $\tilde{K}(T;\ell,c_0) = \frac{2b(T)c_0}{\ell}$. Появляется дополнительная зависимость от начального насыщения. Для металлов и сплавов это нужно учитывать. Тогда можно записать уравнение реакции второго порядка $\frac{d\tilde{X}}{dt} = -\tilde{b}(T)\tilde{X}^2$, интерпретируя $\tilde{b}(T)$ как коэффициент объемной десорбции. Поэтому в качестве переменной оставим усредненную концентрацию $X(t)$, а c_0 оставим в начальных данных: $X(0) = c_0$.

3. Усреднение по процессам диффузии и десорбции

В широком диапазоне условий эксперимента диффузия и десорбция существенно взаимозависимы (динамика процессов на поверхности диктует граничные условия для уравнения диффузии). С учетом $T = T(t) = T_0 + \beta t$, $dT = \beta dt$, $t \leftrightarrow T \in [T_0, T_*]$ можно вместо $X(t)$ записать $X(T)\big(\approx \bar{c}(T)\big)$ и

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1}K(T)X^{\alpha}(T), \quad X(T_0) = c_0, \quad \alpha \in [1,2],$$

$$K(T) = K_0 \exp\{-Q[RT]^{-1}\}.$$

Параметр $\alpha \in [1,2]$ позволяет учитывать степень участия лимитирующих факторов. Применяем усреднение не только по концентрации, но и по процессам диффузии и рекомбинации. Коэффициент $K(T)$ косвенно зависит от α: при $\alpha \sim 1$ ориентируемся на $\pi^2\ell^{-2}D(T)$, а при $\alpha \sim 2$ — на $2b(T)/\ell$. В [1] аналитически проанализирована эта модель (только там рассматривалась дополнительно нормировка $X \to X/c_0 \in (0,1)$, $t > 0$, и $K = K(T)$).

Замечание 3

В работе [3] представлен спектр моделей $\dot{X} = K(T)f(X)$, где $X(t)$ — прореагировавшая фракция (reacted fraction). В сравнении с обозначениями выше в [3] принято $X = 1 - X/c_0$, где справа X — усредненная концентрация по объему. В [4] изучено влияние начального насыщения. Работа [5] содержит подробное описание предложенной модели и обширный список литературы. Отметим также обстоятельный обзор [6].

4. Модель с динамическими граничными условиями

Перейдем к более детализированной модели, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя [7]). Краевая задача ТДС дегазации примет следующий вид:

$$\partial_t c(t,x) = D(T)\partial_x^2 c(t,x), \quad t \in (0,t_*), \quad x \in (0,\ell),$$

$$c(0,x) = c_0, \quad x \in [0,\ell], \quad c_{0,\ell}(t) = g(T)q(t),$$

$$\frac{dq}{dt} \equiv \dot{q}(t) = -b(T)b(T)q^2(t) + D(T)\partial_x c(t,0),$$

$$J(t) = b(T)q^2(t), \quad T(t) = T_0 + \beta t, \quad \beta > 0.$$

Здесь $c(t,x)$ — объемная концентрация ($1\mathrm{H}/\mathrm{cm}^3$); $q(t)$ — поверхностная концентрация ($1\mathrm{H}/\mathrm{cm}^2$); D, b, g — (аррениусовские по температуре) коэффициенты диффузии, десорбции, быстрого растворения, размерности соответственно cm^2/s, cm^2/s, $1/\mathrm{cm}$; $J(t)$ — плотность потока десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы), $[J] = 1/\mathrm{cm}^2\mathrm{s}$, 1 обозначает один атом H. В силу $t \leftrightarrow T$ можно выразить $J = J(T)$. В рамках такой модели график $\big(T, J(T)\big)$ и составляет ТДС спектр. Десорбция отнесена к единичной (cm^2) части двухсторонней поверхности, $q_{0,\ell}(t) = q(t)$. Для упрощения записи $D(t) \equiv D\big(T(t)\big)$, $g(t) \equiv g\big(T(t)\big)$, $b(t) \equiv b\big(T(t)\big)$. В работе [8] реализован трехстадийный эксперимент „прорыв–перетекание–термодесорбция“, что существенно повышает его информативность.

Усложним уравнение диффузии с учетом обратимого захвата в ловушки различных типов (практически равномерно распределенных в объеме):

$$\partial_t c = D\partial_x^2 c - \Sigma_{\nu=1}^{m}[a_\nu^-[1 - Z_\nu]c(t,x) - a_\nu^+ z_\nu(t,x)],$$

$$\partial_t z_\nu = a_\nu^-(T)[1 - Z_\nu]c(t,x) - a_\nu^+(T)z_\nu(t,x),$$

где $z_\nu(t,x)$ — концентрации $\mathrm{H}\,(1/\mathrm{cm}^3)$, захваченного дефектами (микротрещины, границы зерен,…); $a_\nu^{\mp}$ — коэффициенты поглощения и выделения H; $Z_\nu \equiv z_\nu(t,x)/\max z_\nu$.

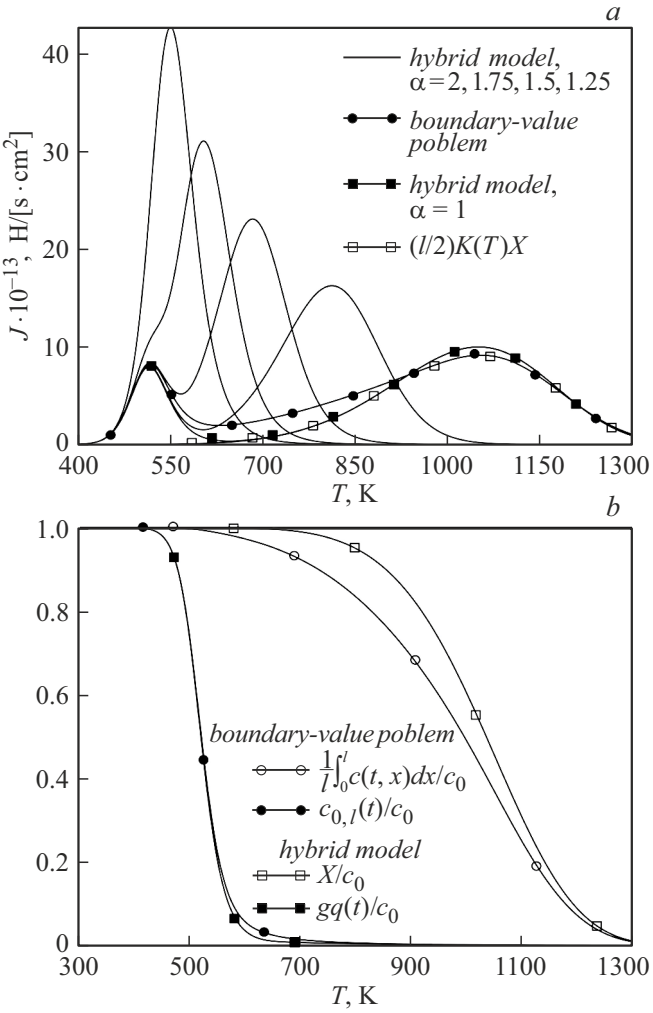


Рис. 1. Сравнение моделей: краевая задача и гибридная модель; *a* — потоки термодесорбции, *b* — сравнение относительных концентраций.

5. Гибридная модель термодесорбции

Перейдем к основному содержанию настоящей работы. Поставим задачу объединения рассмотренных двух классов моделей. Чтобы не загромождать выкладки, ограничимся одним типом ловушек (например, границы зерен). Запишем уравнение диффузии в форме $\partial_t c + \partial_t z = D(T)\partial_x^2 c$, $T = T(t)$. Изменение общей концентрации $c + z$ определяется плотностью диффузионного потока $J_d = -D\partial_x c$. Уравнение неразрывности: $\partial_t(c + z) = -\partial_x J_d$. Проинтегрируем уравнение по x:

$$\int_0^\ell \frac{\partial c}{\partial t}dx + \int_0^\ell \frac{\partial z}{\partial t}dx = \frac{d}{dt}\int_0^\ell c(t,x)dx$$

$$+ \frac{d}{dt}\int_0^\ell z(t,x)dx = D(T)\left[\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_\ell - \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_0\right].$$

Введем усредненные по объему концентрации $X(t) = \frac{1}{\ell}\int_0^\ell c(t,x)dx$, $Y(t) = \frac{1}{\ell}\int_0^\ell z(t,x)dx$. В силу симметрии $\partial_x c(t,0) = -\partial_x c(t,\ell)$ получаем $\dot X(t) + \dot Y(t) = -2D(T)\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_0 \cdot \ell^{-1}$. Подставляем выражение для $D\partial_x c|_0$ в уравнение для поверхностной концентрации:

$$\frac{dq}{dt} \equiv \dot q(t) = -b(T)q^2(t) - \frac{\ell}{2}[\dot X(t) + \dot Y(t)].$$

А для X, Y примем усредненные модели. Для X:

$$\dot X(t) = -K(T)X^\alpha(t), \quad X(0) = c_0,$$

$$K(T) \equiv K(T;\ell,\alpha) = K_0\ell^{\alpha-3}\exp\{-Q/[RT]\}.$$

Проинтегрируем по $x \in [0,\ell]$ уравнение для z:

$$\partial_t z = a^-(T)c(t,x) - a^+(T)z(t,x), \quad z(0,x) = z_0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}Y(t) = a^-(T)X(t) - a^+(T)Y(t), \quad Y(0) = z_0.$$

Запишем теперь модель в компактной форме. Динамика концентраций:

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = -b(T)q^2(t) + \frac{\ell}{2}[K(T)X^\alpha(t) - a^-X + a^+Y], \\ \frac{d}{dt}X(t) = -K(T)X^\alpha(t), \\ \frac{d}{dt}Y(t) = a^-(T)X(t) - a^+(T)Y(t). \end{cases}$$

Начальные данные (при равномерном равновесном начальном насыщении образца):

$$q(0) = q_0, \quad X(0) = c_0, \quad c_0 = g(T_0)q_0,$$

$$Y(0) = z_0, \quad a^-(T_0)c_0 - a^+(T_0)z_0 = 0.$$

Отметим, что начальные значения c_0, q_0, z_0 зависимы. Нас интересует плотность потока десорбции $J(t) = b\big(T(t)\big)q^2(t)$. В осях (T, J) имеем ТДС спектр (график $J(T)$, $t \leftrightarrow T(t)\big)$.

Имеем систему из трех ОДУ. Но на самом деле она численно интегрируется последовательно. Сначала вычисляем $X(t)$ по второму уравнению. Подставляя в третье, получаем линейное ОДУ для $Y(t)$. При известных $X(t)$, $Y(t)$ остается численно проинтегрировать первое уравнение для $q(t)$.

6. Результаты численного моделирования

Ориентируемся на данные по вольфраму [9]. Оценки параметров существенно зависят от условий эксперимента и подготовки образцов, так что значения воспринимаем как модельные (по порядку). Принятые значения параметров модели: $b_0 = 3.2\cdot10^{-7}\,\mathrm{cm^2/s}$, $[E] = \mathrm{kJ/mol}$, $E_b = 100$, $D_0 = 4.1\cdot10^{-3}\,\mathrm{cm^2/s}$, $E_D = 62$, $g_0 = 200\,\mathrm{cm^{-1}}$, $E_g = 0$, $c_0 = 6.567\cdot10^{17}\,\mathrm{cm^{-3}}$, $\ell = 0.05\,\mathrm{cm}$, $T_0 = 300\,\mathrm{K}$, $\dot T = \beta = 2\,\mathrm{K/s}$.

На рис. 1 представлены спектры и концентрации с применением модели в форме краевой задачи и гибридной модели. Получены двухпиковые кривые, пики

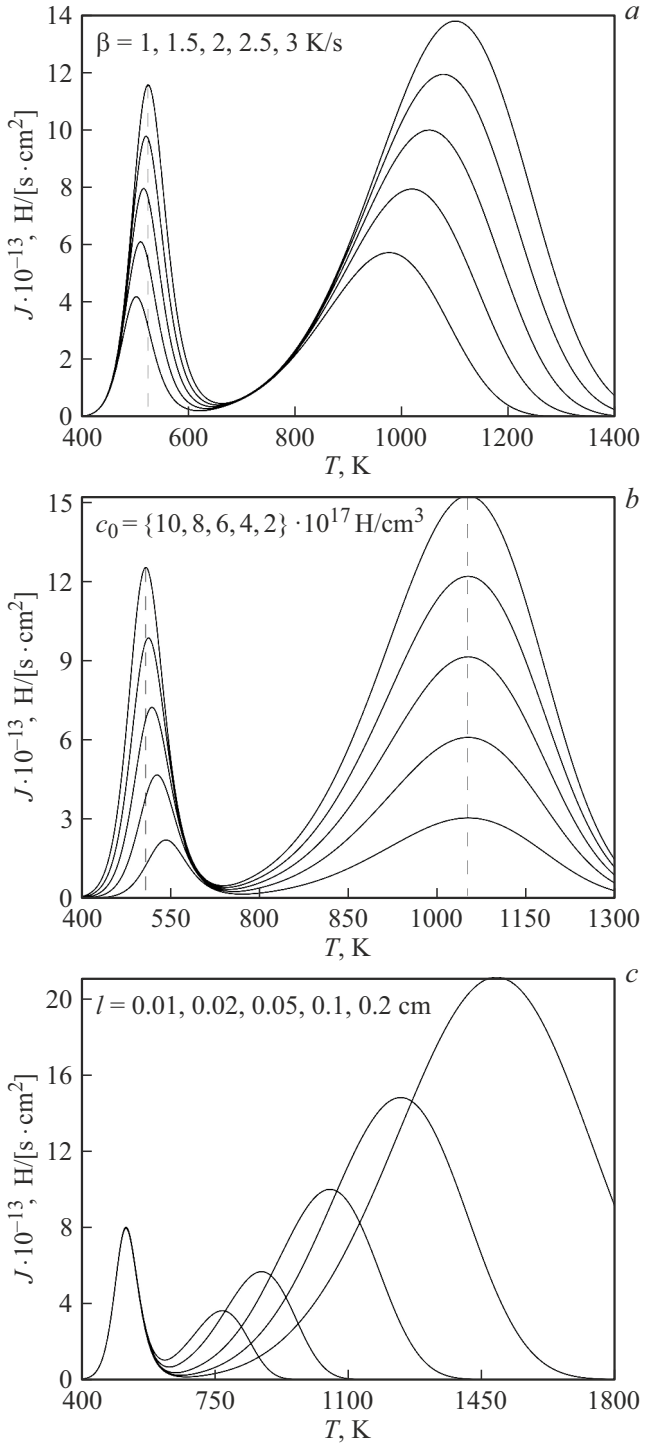


Рис. 2. Гибридная модель. Чувствительность спектров к вариации параметров.

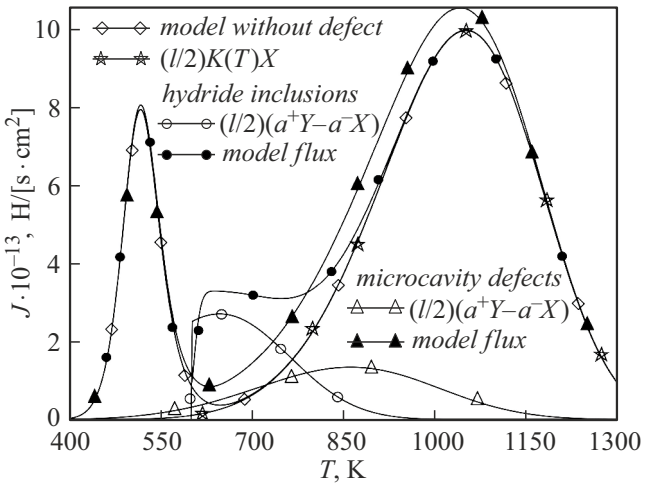


Рис. 3. Гибридная модель. Влияние дефектов.

сравнительно изолированы. С ростом порядка реакции $\alpha = 2$ высокотемпературный пик сдвигается в сторону низкотемпературного. При $\alpha = 2$ имеем спектр с одним пиком. Далее на рисунках $\alpha = 1$. На рис. 2 проиллюстрировано влияние параметров, которые может варьировать экспериментатор. На рис. 3 представлены численные спектры при учете различных дефектов. Кривые с учетом дефектов „типа микрополость“ ($a^- = 10^{-5}$, $E_{a^-} \equiv 10$, $a^+ = 1.5$, $E_{a^+} = 35$, $z_{\max} = 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$). Начальная концентрация в дефектах определяется из условий равновесия. Здесь же на рис. 3 иллюстрируется влияние дефектов „типа включения гидрида“. Разложение гидрида начинается при $T = 600$ K, $a^+ = 1.5$, $E_{a^+} = 25$, $z_0 = 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Общий вывод по результатам численного моделирования состоит в следующем. Гибридная модель показала адекватную физическим представлениям состоятельность как на качественном, так и на количественном уровнях. Можно оценивать степень влияния („производные“) на поток дегазации вариаций параметров модели и условий эксперимента. Если необходимо выявить качественные различия на уровне „захват в объеме или динамика с учетом поверхности“, то наиболее информативны эксперименты с образцами разной толщины (рис. 2, *c*).

Финансирование работы

Финансирование исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт прикладных математических исследований).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Ю.В. Заика, Е.К. Костикова, Ю.С. Нечаев. ЖТФ, **91** (2), 222 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50355.208-20 [Y.V. Zaika, E.K. Kostikova, Y.S. Nechaev. Tech. Phys., **66** (2), 210 (2021). https://doi.org/10.1134/S1063784221020250]

[2] А.А. Писарев, И.В. Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко. *Проницаемость водорода через металлы* (МИФИ, М., 2008), 144 с.

[3] M. Lototskyy, R. Denys, S.N. Nyamsi, I. Bessarabskaia, V. Yartys. Materials Today: Proceed., **5**, 10440–49 (2018).
[4] A. Díaz, I.I. Cuesta, E.M. Martínez-Pañeda, J.M. Alegre Calderon. Int. J. Hydrogen Energy, **45** (43), 23704–20 (2020).
[5] V. Polyanskiy, D. Arseniev, A. Chevrychkina, Yu. Yakovlev. Part Advanced Structured Materials book series (STRUCTMAT, **196**). Progress in Continuum Mechanics. 377–410. https://doi.org/10.1007/978-3-031-43736-6_22
[6] A. Lider, V. Kudiiarov, N. Kurdyumov, J. Lyu, M. Koptsev, N. Travitzky, D. Hotza. Int. J. Hydrogen Energy, **48**, 28390–411 (2023).
[7] *Взаимодействие водорода с металлами*, ред. А.П. Захаров (Наука, М.,1987), 296 с.
[8] Yu.V. Zaika, N.I. Sidorov, O.V. Fomkina. Int. J. Hydrogen Energy, **45**, 7433–43 (2020).
[9] *Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования*, ред. А.А. Юхимчук (РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2009), 697 с.