

Моделирование быстрой водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения

© Ю.В. Заика, Н.И. Родченкова

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН,
185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: zaika@krc.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 27 июля 2016 г.)

Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Представлены нелинейная краевая задача водородопроницаемости в соответствии со спецификой эксперимента и ее модификации с учетом высокой скорости переноса. Обсуждено существенное отличие от квазиравновесной модели (приближение Ричардсона в предположении равновесного закона Сивертса в приповерхностном объеме). Модель апробирована на опубликованных экспериментальных данных по сплаву $Ta_{77}Nb_{23}$.

DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44435.2014

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер [1–12]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы использования водородных аккумуляторов без сверхвысоких давлений и низких температур. На обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Некоторые частные задачи водородного материаловедения, близкие теме работы, исследованы в [13–15]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [7].

Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач и обобщения необходимы математические модели взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами и методы их идентификации. Экспериментальный опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузионные процессы, но и физико-химические явления на поверхности [1,2]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на получение „табличных данных“, нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных кривых. В настоящей работе остановимся на методе проницаемости, учитывая лишь основные факторы и информативность эксперимента. Основой для проведенных исследований послужили работа [16] и данные по водородопроницаемости некоторых перспективных сплавов [17,18].

1. Математическая модель переноса

1.1. Динамические граничные условия

Вначале кратко опишем эксперимент. Образец материала, нагретого до фиксированной температуры, явля-

ется перегородкой вакуумной камеры. Предварительно проведена дегазация. В начальный момент времени на входной стороне скачкообразно создается давление молекулярного водорода. Измеряются падающее давление на входе и растущее давление водорода в выходной емкости. Информативность эксперимента ограничена, поэтому в модели водородопроницаемости учитываем только основные факторы для задачи фильтрации.

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец (пластину толщины l и площади S). Температура T постоянна в течение эксперимента. Концентрация растворенного водорода (в атомарном состоянии) относительно мала, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Часть атомов Н взаимодействует с ловушками (микродфекты различной природы, включая микрополости), которые могут удерживать водород. Ориентируясь на прикладной смысл задачи и возможности метода проницаемости, ограничимся представлением об „ограниченном стоке“ без дополнительной детализации. В качестве модели диффузии с ограниченным захватом в объеме примем нелинейную систему уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - f(T, z, c), \quad \frac{\partial z}{\partial t} = f(T, z, c), \quad (1)$$

$$f \equiv a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x) - a_{\text{out}}(T) z(t, x),$$

где $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего водорода (атомарного), $z(t, x)$ — концентрация захваченного диффузанта, D — коэффициент диффузии, $a \equiv a_{\text{in}}$ и a_{out} — коэффициенты поглощения и высвобождения атомов Н ловушками. Знак тождества часто будем использовать в смысле равенства по определению. Величину z_{\max} считаем достаточно малой (рассматривается металлический сплав с высокой водородопроницаемостью), захват носит характер поправки и не требует более детального моделирования. В рабочем

диапазоне температур $T \in [400, 900]$ К слагаемое $a_{out}z$ несущественно. В масштабе установления режима стационарной проницаемости относительно тонких мембран ловушки быстро насыщаются и не оказывают заметного влияния на проникающий поток. Поэтому, чтобы не „плодить“ второстепенные параметры модели, далее полагаем $a_{out} = 0$. Этот коэффициент существен в экспериментах по полной дегазации при высоких температурах, и задание значения $a_{out} > 0$ технически не усложняет численное решение краевой задачи. Величины D , a зависят от температуры T образца по закону Аррениуса с предэкспоненциальными множителями D_0 , a_0 и энергиями активации E_D , E_a (R — универсальная газовая постоянная):

$$D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\},$$

$$a = a_0 \exp\{-E_a/[RT(t)]\}.$$

Начальные данные: в силу предварительной дегазации образца $c(0, x) = 0$, $z(0, x) = 0$, $x \in [0, l]$.

Из материального баланса потоков получаем следующие нелинейные граничные условия:

$$-\frac{dQ_{in}}{dt} = [\mu(T)s(T)p_0(t) - b(T)c_0^2(t)]S = -SD \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

$$-\frac{dQ_{out}}{dt} = [\mu(T)s(T)p_l(t) - b(T)c_l^2(t)]S = SD \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l}. \quad (3)$$

Здесь $Q_{in}(t)$, $Q_{out}(t)$ — количества атомов водорода во входной емкости объема V_{in} и выходной емкости объема V_{out} , $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_l(t) \equiv c(t, l)$. Газообразный водород находится в молекулярной форме, но для единообразия, поскольку сквозь металлическую мембрану диффундирует атомарный водород, подсчет ведем в атомах. Согласно кинетической теории газов, плотность J_p падающего на поверхность потока частиц, связана с давлением p по формуле Герца–Кнудсена: $J_p = p/\sqrt{2\pi mkT}$ (k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы водорода). В масштабе рассматриваемых далее экспериментальных данных удобно в качестве единиц измерений выбрать $[l] = \text{см}$, $[p] = \text{Торг}$, откуда численно получаем зависимость $J_p = \mu p$, $\mu(T) \approx 2.474 \cdot 10^{22}/\sqrt{T}$ ($[\mu] = 1_{\text{H}_2}/(\text{Торг см}^2\text{с})$, $[T] = \text{К}$, под знаком корня численное значение T). На поверхности происходят процессы физической адсорбции, хемосорбции, диссоциации молекул на атомы, растворения. Лишь малая часть „налетающих“ атомов Н окажется в абсорбированном состоянии в объеме мембраны. Это отражается множителем s . Таким образом, $\mu s p$ — результирующий поток атомов в объем сквозь поверхность без разделения на более элементарные стадии. Вместо s можно написать $2s$ и интерпретировать s как долю абсорбируемых атомов Н.

Далее, $J_{0,l} = bc_{0,l}^2$ — это плотности потоков десорбции из образца (отклонение от квадратичности существенно лишь при экстремальных температурах), b — коэффициент десорбции, $[b] = \text{см}^4/\text{с}$. По контексту

слово „плотность“ часто будем опускать. Для s и b также предполагаем аррениусовскую зависимость от температуры. По крайней мере формально, в экспоненте „энергия активации“ E_s может оказаться и отрицательной величиной как линейная комбинация энергий активаций и теплот поверхностных процессов на пути „из газа в раствор“. Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянное давление насыщения \bar{p} молекулярного водорода при постоянной температуре T , то в итоге установится равновесная концентрация \bar{c} растворенного атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (2), (3), приравнявая производные к нулю, получаем $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$: $\bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$, $\Gamma \equiv \sqrt{\mu s/b}$.

Уточним экспериментальные условия. Объемы $V_{in,out}$ — несколько литров, толщина мембраны l меньше 1 мм, площадь S — около 1 см², давление напуска $p_0(0)$ — несколько десятков Торг. Диапазон $[p_{min}, p_{max}]$ невелик, ограничимся $z_{max} = \sigma\bar{c}$, $\sigma \leq 0.1$. Это не приведет к нарушению закона Сиверкса ($\bar{c} + z_{max} \propto \sqrt{\bar{p}}$), причем $\bar{c} + z_{max} \approx \bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$ в пределах экспериментальной точности. Остается определить величины Q_{in} , Q_{out} . В масштабе времени переноса газ находится в термодинамическом квазиравновесии с поверхностью, поэтому воспользуемся формулой $N = pV/(kT)$. Здесь N — количество частиц газа, занимаемого объем V при температуре T_V и давлении p (в системе СИ $[p] = \text{Па}$, $[V] = \text{м}^3$, $[k] = \text{Дж/К}$). С учетом соотношений Торг = 133.322 Па, Па = Дж/м³ (формально) получаем для соответствующих давлений и объемов в граничных условиях (2), (3) $Q = 2N = \alpha pV/T$, $\alpha \approx 1.931 \cdot 10^{19}$. Здесь p , V , T означают численные значения в выбранных единицах (Торг, см³, К).

1.2. Функция стока и возможные модификации

Остановимся подробнее на функции стока $f(T, z, c) = a[1 - zz_{max}^{-1}]c$ ($[a] = 1/\text{с}$). Скорость поглощения атомов Н увеличивается с ростом концентрации диффузанта и уменьшается по мере заполнения ловушек. В принципе величину z_{max} в физически разумном диапазоне можно считать независимым параметром модели. Пропорция $z_{max} = \sigma\bar{c}$ принята с учетом того, что материал для мембранного газоразделения достаточно однороден и захват носит характер малой поправки. Общая растворимость определяется концентрацией $\bar{c} + z_{max} \propto \bar{p}$. Это согласуется с известным мнением [19, с. 512]: „... часть водорода прочно удерживается дефектами решетки и поэтому не должна учитываться при определении концентрации, градиент которой входит в уравнение закона Фика, т. е. часть водорода является полуинертной примесью. Закон Фика применим только к оставшейся части“. Итак, эффект захвата учтен без дополнительных параметров в соответствии с ограниченной информативностью метода проницаемости. Другое дело, например, пористый вольфрам [3], когда микропоры достаточно велики для рекомбинации атомов водорода в молекулы. Это уже требует по существу более детального моделирования захвата.

При необходимости можно учесть емкость поверхности. Кроме того, могут образовываться заметные оксидная пленка и гидридная фаза (по существу слой другого материала), что существенно сказывается на водородопроницаемости. В принципе можно считать мембрану трехслойной и учесть динамическое накопление в приповерхностных слоях, в том числе и за счет гидридообразования. Появятся дополнительные коэффициент диффузии и коэффициенты в условиях сопряжения на стыках слоев (равенство диффузионных потоков, но скачки концентраций)... Далее, при большом перепаде давлений мембрана испытывает изгиб (на входе сжатие, на выходе растяжение). Простейший вариант (без учета напряжений и деформаций) — считать значения s , b независимыми и различными при $x = 0, l$. При такой детализации образуется „снежный ком“ параметров с неизвестными *a priori* значениями. Поскольку задача связана с совершенствованием технологий газоразделения, основной смысл имеет оценка „интегральных“ показателей, фиксируемых в экспериментах проницаемости. Кроме того, водород является чрезвычайно подвижной фазой внедрения и измерения с высокой точностью затруднительны. В этом контексте остановимся на принятой модели, учитывающей лишь лимитирующие факторы.

1.3. Безразмерная краевая задача

Приведем модель в компактной форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x), \\ \frac{\partial z}{\partial t} &= a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x), \\ c(0, x) &= 0, \quad z(0, x) = 0, \\ \mu(T)s(T)p_{0,l}(t) - b(T)c_{0,l}^2(t) &= \mp D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0,l}, \\ \frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} &= - [\mu(T)s(T)p_{0,l}(t) - b(T)c_{0,l}^2(t)] S, \\ Q_{\text{in,out}} &= \alpha p_{0,l}(t) V_{\text{in,out}} T^{-1}. \end{aligned}$$

Выберем нормировки. Температура T фиксирована. По максимальному давлению $\bar{p}_0 = p_0(0)$ определим соответствующие равновесную концентрацию диффундирующего водорода $\bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}_0}$ и количества атомов $\bar{Q}_{\text{in}} = \alpha \bar{p}_0 V_{\text{in}} / T$, $\bar{Q}_{\text{out}} = \alpha \bar{p}_0 V_{\text{out}} / T$. Перейдем к безразмерным координате $y = x/l$, концентрациям $u = c/\bar{c}$, $v = z/\bar{c}$ ($z_{\max} = \sigma \bar{c} \ll \bar{c}$) и времени τ : $t = D^{-1} l^2 \tau$ ($[D] = \text{cm}^2/\text{s}$). Получаем следующую краевую задачу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \tilde{a} \left[1 - \frac{v}{v_{\max}} \right] u, \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= \tilde{a} \left[1 - \frac{v}{v_{\max}} \right] u, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u, v &\in [0, 1], \quad y \in (0, 1), \\ u(0, y) &= 0, \quad v(0, y) = 0, \quad y \in [0, 1], \\ \tilde{a}(T) &\equiv a l^2 D^{-1}, \quad u_{0,1}(\tau) \equiv u(\tau, y)|_{y=0,1}, \\ \tilde{p}_{0,1}(\tau) &\equiv p_{0,l}(t) \bar{p}_0^{-1}, \\ W(T) &\equiv b \bar{c} l D^{-1} = \bar{P}_0 l [D \bar{c}]^{-1}, \quad \bar{P}_0 \equiv \mu s \bar{p}_0, \\ W[\tilde{p}_0 - u_0^2] &= - \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=0}, \quad W[\tilde{p}_1 - u_1^2] = \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=1}, \\ \bar{Q}_m &\equiv S l \bar{c} \equiv V_m \bar{c}, \\ \bar{Q}_{\text{in}} \frac{d\tilde{p}_0}{d\tau} &= - \bar{Q}_m W[\tilde{p}_0 - u_0^2], \quad \tilde{p}_0(0) = 1, \\ \bar{Q}_{\text{in}} &\equiv \alpha V_{\text{in}} \bar{p}_0 T^{-1}, \\ \bar{Q}_{\text{out}} \frac{d\tilde{p}_1}{d\tau} &= - \bar{Q}_m W[\tilde{p}_1 - u_1^2], \quad \tilde{p}_1(0) = 0, \\ \bar{Q}_{\text{out}} &\equiv \alpha V_{\text{out}} \bar{p}_0 T^{-1}. \end{aligned}$$

Величина \bar{Q}_m равна количеству атомов водорода (диффузионно подвижного) в образце в режиме равновесного насыщения при давлении $\bar{p}_0 = p_0(0)$ и температуре T . Отметим, что транспортный параметр W [3] играет определяющую роль при анализе варианта метода проницаемости, когда на выходе производится постоянное вакуумирование (метод прорыва).

Замечание 1. Формально нулевые начальные и граничное условие баланса $W[\tilde{p}_0 - u_0^2] = -\partial_y u|_{y=0}$ не согласованы при $t \rightarrow +0$ ($\tilde{p}_0(0) = 1$, $u_0(0) = 0$, $\partial_y u(0, 0) = 0$). На самом деле „мгновенный“ напуск водорода на входе длится некоторое время, пусть и пренебрежимо малое. В алгоритме решения краевой задачи, изложение которого мы здесь опускаем, это фактически учтено. Математически, безотносительно к вычислительному алгоритму, следует вести речь в терминах теории обобщенных решений.

2. Результаты численного моделирования

Входные величины: $T = 400^\circ\text{C}$, $l = 0.014 \text{ cm}$, $S = 0.785 \text{ cm}^2$, $V_{\text{in}} = 3000 \text{ cm}^3$, $V_{\text{out}} = 1750 \text{ cm}^3$. Результат аппроксимации экспериментальных данных по сплаву $\text{Ta}_{77}\text{Nb}_{23}$ [16] (рис. 1) модельными кривыми (входного и выходного давлений молекулярного водорода) представлен на рис. 1. Прокомментируем рис. 2. Согласно принятой модели равновесная концентрация \bar{c} при условиях насыщения $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ определяется (после приравнивая к нулю производных) как $\bar{c} = \Gamma \sqrt{p}$, где $\Gamma \equiv \sqrt{\mu s / b}$ — коэффициент растворимости. Но следует помнить, что учтен только диффузионно подвижный растворенный атомарный водород. Полная дегазация определяется концентрацией $\bar{c} + z_{\max} = \Gamma_{\max} \sqrt{p}$. В принятой модели $\Gamma_{\max} = \Gamma [1 + \sigma]$ при сохранении закона Сиверта $\bar{c} + z_{\max} \propto \sqrt{p}$. По сравнению с рис. 1 на

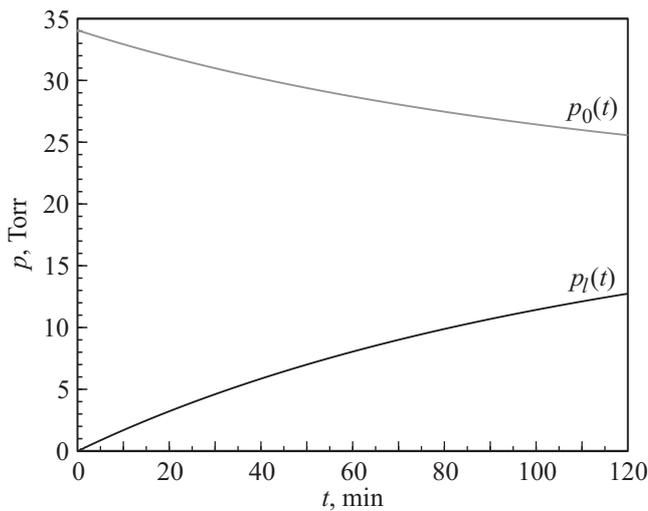


Рис. 1. Аппроксимация давлений, $T = 400^\circ\text{C}$. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 9.55 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Phi = D\Gamma = 8.8 \cdot 10^{14}$, $D\Gamma_{\max} = 9.7 \cdot 10^{14}$.

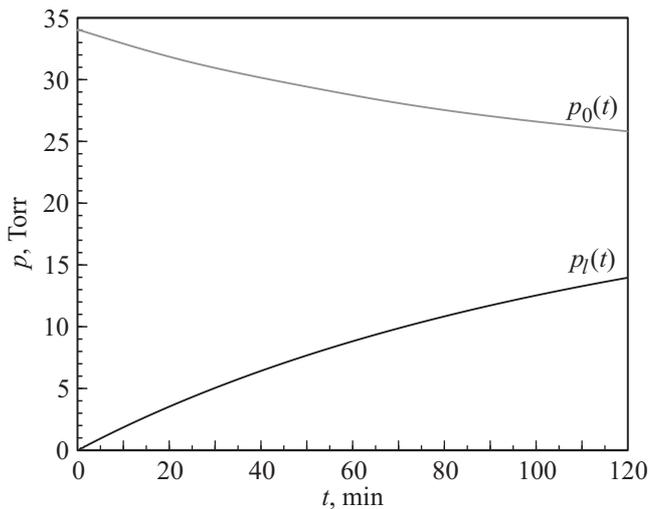


Рис. 2. Давления в случае $z_{\max} = 10\bar{c}$. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $a = 0.1$, $\sigma = 10$, $z_{\max} = 10\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{20}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + \sigma) = 1.76 \cdot 10^{20}$, $\Phi = D\Gamma = 8.8 \cdot 10^{14}$, $D\Gamma_{\max} = 9.7 \cdot 10^{15}$.

рис. 2 с гипотетическим значением $z_{\max} = 10\bar{c}$ фиксирована общая растворимость на порядок больше. Если регистрировать установившийся поток водородопроницаемости $J = -D\partial_x c$ в эксперименте прорыва, когда $p_0(t) = p = \text{const}$, а на выходе вакуумирование, то в предположениях $c_0 = \bar{c}_0 = \Gamma\sqrt{p}$, $c_l = 0$ имеем $J = \Phi\sqrt{p}/l$, $\Phi \equiv D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$. Если в серии экспериментов ($T = \text{const}$, варьируется p) с приемлемой точностью регистрируется пропорциональность $J \propto \sqrt{p}$, то по значениям p , J определяют так называемый коэффициент водородопроницаемости Φ (исходя из формулы $J = \Phi\sqrt{p}/l$ безотносительно к принятой модели и

информации о значениях D , Γ). Проницаемость определяется диффундирующим водородом (в модели $\Phi = D\Gamma$). Если же проницаемость Φ вычислять по имеющимся независимым значениям коэффициентов диффузии и растворимости (эксперименты различны и растворимость общая, с учетом захваченного водорода), то можем получить $D\Gamma_{\max} \gg D\Gamma$. По-видимому, это одна из причин разброса данных по растворимости и проницаемости. Проблема в том, что на тонких мембранах в режиме проницаемости трудно обнаружить „пропажу“ водорода в ловушках даже при большой их емкости, существенно влияющей на общую растворимость в материале (при пересчете на cm^3 и m^3 в условиях $l, S \ll 1$).

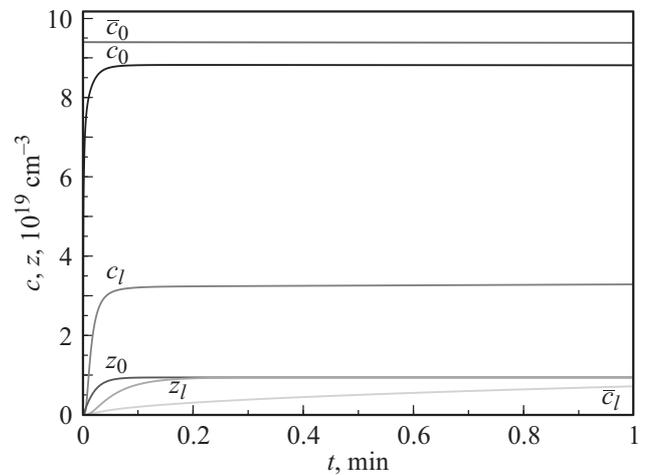


Рис. 3. Приповерхностные концентрации, 1 min. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + 0.1) = 1.77 \cdot 10^{19}$.

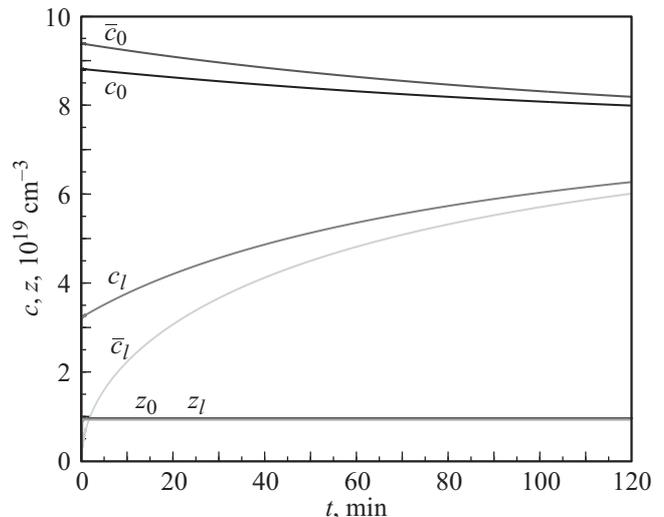


Рис. 4. Приповерхностные концентрации, 120 min. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + 0.1) = 1.77 \cdot 10^{19}$.

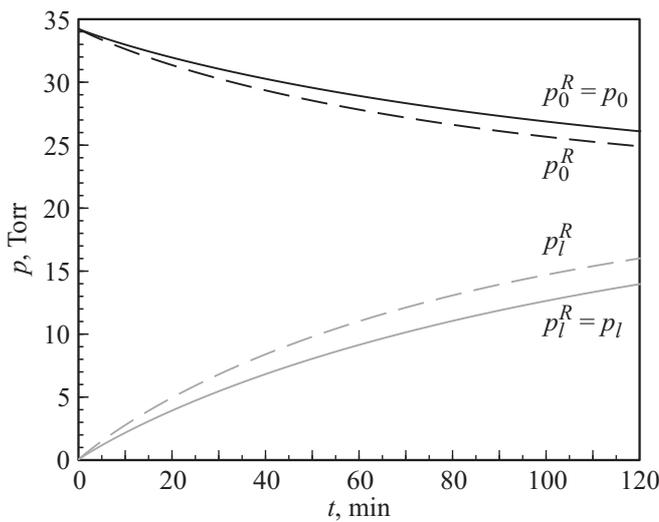


Рис. 5. Квазиравновесная модель, $T = 400^\circ\text{C}$. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, штриховые кривые — $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Phi = D\Gamma = 8.8 \cdot 10^{14}$, сплошные кривые — $\Gamma = 1.2 \cdot 10^{19}$, $\Phi = 6.6 \cdot 10^{14}$.

Перейдем к анализу динамики объемных концентраций в рассматриваемом эксперименте „сообщающихся сосудов“. Начнем с приповерхностных концентраций ($x = 0, l$) (рис. 3, 4). В течение минуты происходит заполнение ловушек: $z_0 \approx z_l \approx z_{\max}$. Концентрации $c_0(t) = c(t, 0)$, $c_l(t) = c(t, l)$ быстро стабилизируются, но, как видно в масштабе двух часов, это локально: происходит смена переходного режима всплеска на медленный тренд. Сравнимое время стабилизации c_l (по отношению к c_0) объясняется быстрой водородопроницаемостью сплава и $l \ll 1$. Высокая скорость переходных процессов ожидаема, поскольку характеристическое время диффузии l^2/D ($D \sim 10^{-5}$) в пределах 10 s. Общая концентрация определяется суммой $c + z$. Квазиравновесные (сивертсовские) концентрации диффундирующего водорода $\bar{c}_{0,l} \propto \sqrt{p_{0,l}}$ определяются по давлениям молекулярного водорода соотношениями $\mu s p_{0,l} = b c_{0,l}^2$: $\bar{c}_{0,l}(t) = \Gamma \sqrt{p_{0,l}(t)}$. С учетом захвата следует оперировать суммами $\bar{c}_{0,l}(t) + z_{\max}$ и $c_{0,l}(t) + z_{0,l}(t)$. По рис. 4 можно оценить, насколько рассогласование концентраций $c_l - \bar{c}_l$ на выходе существенно больше входного $\bar{c}_0 - c_0$. Лишь асимптотически (по мере приближения к равновесию) происходит сближение этих величин. В контексте задачи газоразделения нас в первую очередь интересует проникающий поток. Но аппроксимация градиента $\partial_x c$ разностным отношением $[c_l(t) - c_0(t)]/l$ ухудшается переходом к квазиравновесным оценкам как на входе ($\bar{c}_0 > c_0$), так и на выходе ($\bar{c}_l < c_l$).

Проиллюстрируем текущие рассуждения. Примем базовую модель за „начало отсчета“ (разд. 1.3) и упростим ее в предположении квазиравновесности приповерхностных концентраций и линейного распределения в объеме

(приближение Ричардсона для проникающего потока):

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} &= \pm SD(T) \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0,l} = \pm SD \frac{c_l(t) - c_0(t)}{l} \\ &= \pm SD\Gamma \frac{\sqrt{p_l(t)} - \sqrt{p_0(t)}}{l}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{in,out}} &= \alpha p_{0,l} V_{\text{in,out}} T^{-1} \Rightarrow \frac{dp_{0,l}}{dt} \\ &= \pm SD\Gamma [\alpha V_{\text{in,out}} l]^{-1} T \left[\sqrt{p_l(t)} - \sqrt{p_0(t)} \right]. \end{aligned}$$

Решая численно систему дифференциальных уравнений для $p_{0,l}(t)$ с начальными данными $p_0(0) = \bar{p}_0$, $p_l(0) = 0$, получаем аппроксимацию (штриховые линии на рис. 5) экспериментальных давлений. Достаточно интегрировать одно уравнение в силу

$$\begin{aligned} \dot{p}_l(t) &= -V_{\text{in}} V_{\text{out}}^{-1} \dot{p}_0(t) \Rightarrow p_l(t) \\ &= V_{\text{in}} V_{\text{out}}^{-1} [\bar{p}_0 - p_0(t)]. \end{aligned}$$

Результат неудовлетворителен, если сравнить с аппроксимацией базовой моделью (рис. 1 и рис. из [16]). Но ценою существенной вариации „истинных“ значений параметров можно добиться хорошего приближения (сплошные модельные линии на рис. 5). Коэффициент проницаемости (данные приведены на рис. 5) равен $\Phi = D\Gamma \approx 8.812 \cdot 10^{14}$. При подгонке по квазиравновесной модели получается $6.639 \cdot 10^{14}$. Сравнивая с отношением $[\bar{c}_0 - \bar{c}_l]/[c_0 - c_l] \approx 1.3$ (рис. 4), заключаем, что значительно более точной была бы квазистационарная модель $\dot{p}_{0,l}(t) = \pm SD[\alpha V_{\text{in,out}} l]^{-1} T [c_l(t) - c_0(t)]$. Но информации о граничных концентрациях нет, и вынужденная „сивертсовская“ подстановка $c_{0,l} = \Gamma \sqrt{p_{0,l}}$ занижает коэффициент проницаемости при аппроксимации давлений.

Замечание 2. В квазиравновесную модель входит только комплекс параметров переноса $\Phi = D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$. При вариациях значений D, b, s , сохраняющих коэффициент проницаемости Φ , модельные графики давлений не изменятся. Для тонких мембран с большой водородопроницаемостью ситуация практически квазистационарна (линейные распределения концентрации), но отлична от квазиравновесной (из-за $c_{0,l} \neq \bar{c}_{0,l}$). С ростом времени квазистационары все ближе к квазиравновесным распределениям. Это означает, что обратная задача параметрической идентификации плохо обусловлена (в смысле слабой чувствительности модельных давлений к вариациям параметров, сохраняющих значение Φ).

Подчеркнем, что под квазистационаром мы понимаем практически линейный по x профиль концентрации $c(t, x)$ с насыщенными ловушками, который относительно медленно меняется со временем. Квазиравновесным считаем такой квазистационар, который характеризуется заменой $c_{0,l}(t)$ на „сивертсовские“ концентрации $\bar{c}_{0,l} = \Gamma \sqrt{p_{0,l}(t)}$ ($z = z_{\max}$).

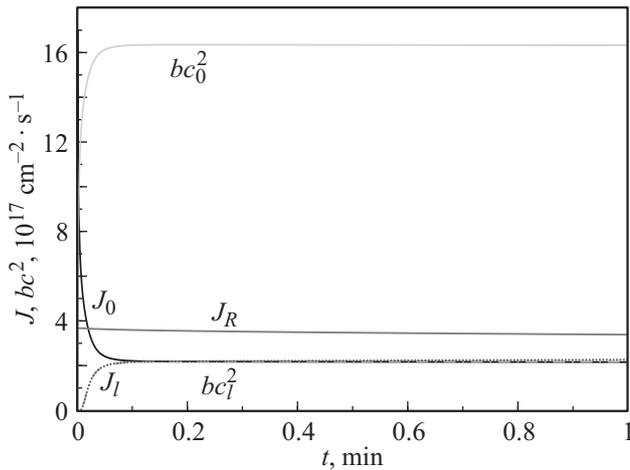


Рис. 6. Динамика потоков, 1 min. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + 0.1) = 1.77 \cdot 10^{19}$.

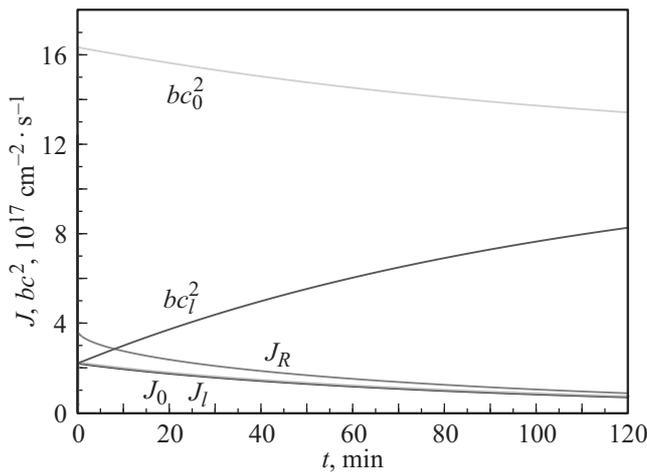


Рис. 7. Динамика потоков, 120 min. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + 0.1) = 1.77 \cdot 10^{19}$.

Проанализируем динамику потоков. Вследствие скачкообразного напуска водорода (под достаточно большим давлением) на входе происходит быстрый переходный процесс (рис. 6). Всплеск (плотности) потока $J_0(t) = -D\partial_x c(t, 0)$ (материал вначале „пуст“) сменяется спадом и стабилизацией. На выходе поток диффузии $J_1(t) = -D\partial_x c(t, l)$ вначале практически совпадает с десорбционным, поскольку давление в выходном объеме еще пренебрежимо мало для регистрации заметной ресорбции $\mu s p_l$. „Слипание“ $J_0(t)$, $J_1(t)$ говорит о том, что наступил квазистационарный режим: распределение в объеме линейное. Поток водородопроницаемости в приближении Ричардсона $D[\bar{c}_0(t) - \bar{c}_l(t)]/l = DG[\sqrt{p_0(t)} - \sqrt{p_l(t)}]/l$ обозначен

как J_R . Локальная стабилизация потоков в масштабе 2 h (рис. 7) выглядит лишь переходом к длительным монотонным трендам. Потоки $\mu s p_{0,l}$ не отражены в силу баланса $\mu s p_{0,l} - bc_{0,l}^2 = \pm J_{0,l}$. Заметна ошибка превышения J_R над „истинным“ уровнем проницаемости $J_0 = J_1$.

3. Модель быстрой водородопроницаемости

Приближение Ричардсона в квазистационарном режиме (когда распределение диффундирующего водорода в объеме линейное)

$$J(t) = -D\partial_x c = Dl^{-1}[c_0(t) - c_l(t)] \approx J_R(t) = DGl^{-1} [\sqrt{p_0(t)} - \sqrt{p_l(t)}]$$

часто используется при анализе водородопроницаемости (см., в частности, [16,17,20,21]). Выше показано, что в условиях, когда мембрана очень тонкая, а сплав подбирается с целью быстрой проницаемости, подстановка равновесных концентраций приводит к заметной погрешности. Поставим задачу моделирования концентраций $c_{0,l}$ по давлениям $p_{0,l}$ (что представляет и самостоятельный интерес) без квазиравновесного упрощения $c(t) = \Gamma\sqrt{p(t)}$.

За короткое в масштабе эксперимента время t_0 наступает квазистационарный режим (ловушки насыщены и $\partial_x c = -[c_0(t) - c_l(t)]/l$):

$$\dot{p}_{0,l}(t) = \mp\beta_{0,l}[c_0(t) - c_l(t)], \tag{4}$$

$$\beta_{0,l} \equiv SD[\alpha V_{in,out}l]^{-1}T,$$

$$\mu s p_{0,l}(t) - bc_{0,l}^2(t) = \pm Dl^{-1}[c_0(t) - c_l(t)], \tag{5} \quad t \geq t_0 > 0.$$

Поскольку $\dot{p}_l(t) = -V_{in}V_{out}^{-1}\dot{p}_0(t) \Rightarrow p_l(t) = p_l(t_0) + V_{in}V_{out}^{-1} \times [p_0(t_0) - p_0(t)]$, достаточно из граничных условий (5) выразить $c_{0,l}(t) = c_{0,l}(p_0(t))$ и подставить в первое уравнение (4) (выбор знаков соответствует порядку индексов 0, l).

Для численного моделирования удобны безразмерные переменные

$$X_{0,l}(t) = 1 + 2lc_{0,l}(t)bd^{-1}, \tag{6}$$

$$a_{0,l}(t) = 4l^2\Gamma^2 p_{0,l}(t)b^2D^{-2} - 1.$$

При этом система уравнений (5) компактно записывается в симметричном виде $a_0 + 2X_l = X_0^2$, $a_l + 2X_0 = X_l^2$. Для переменной $X \equiv X_l$ получаем неполное уравнение четвертой степени $[X^2 - a_l]^2 = 4[2X + a_0]$, которое решается в радикалах (нас интересует положительный корень). Правда, явное выражение несколько громоздко и все равно придется численно интегрировать первое уравнение (4) вида $\dot{p}_0 = f(p_0)$. Поэтому нацелимся на вывод дифференциальных уравнений для $X_{0,l}$, поскольку

информация о динамике граничных концентраций $c_{0,l}$ представляет и самостоятельный интерес.

Продифференцируем по времени уравнения (5) и подставим производные давлений из (4). В переменных $X_{0,l}$ получим систему

$$\dot{X}_0(t) = -sM_0[X_0 - X_l] \cdot \frac{X_l - V_{in}V_{out}^{-1}}{X_0X_l - 1}, \quad (7)$$

$$M_0 \equiv \frac{\mu ST}{\alpha V_{in}},$$

$$\dot{X}_l(t) = sM_l[X_0 - X_l] \cdot \frac{X_0 - V_{in}^{-1}V_{out}}{X_0X_l - 1}, \quad (8)$$

$$M_l \equiv \frac{\mu ST}{\alpha V_{out}}.$$

Сформулируем теперь поэтапно алгоритм численного моделирования при текущих значениях параметров D , b , s (авторы пользовались свободно распространяемым пакетом Scilab-5.5.2). Ориентируемся на „обычные“ экспериментальные условия [16–18,20,21], включая параметры p , T , l , V , S .

1. Фиксируем $t = t_0$: пропускаем быстрые переходные процессы (в примере выше — десяток секунд в масштабе часов эксперимента). Для переменной $X \equiv X_l$ численно решаем неполное уравнение четвертой степени $[X^2 - a_l(t_0)]^2 = 4[2X + a_0(t_0)]$. Упомянутый математический пакет, естественно, представит четыре корня, выбираем положительный. Ошибиться трудно, поскольку графически уравнение $X = F(X)$ „прозрачно“: ищем пересечение графика элементарной функции с прямой в положительном ортанте. Для уточнений графического приближения (или даже более грубого $X[\bar{c}(t_0)]$) можно воспользоваться простыми итерациями $X_{k+1} = F(X_k)$. Из системы уравнений $a_0 + 2X_l = X_0^2$, $a_l + 2X_0 = X_l^2$ ($t = t_0$) находим недостающее значение $X_0(t_0)$. Формально достаточно и одного уравнения, но учитываем усредняющие процедуры, включая определение значений $p_{0,l}(t_0)$.

2. С полученными начальными данными численно интегрируем систему (7),(8) ($t \geq t_0$). Это элементарная операция для математических пакетов. Предостережение: данные нужно переопределить как вещественные, иначе начнет накапливаться „мнимая“ составляющая концентрации.

3. Замена переменных (6) определяет концентрации $c_{0,l}(t)$, по которым из уравнений (5) вычисляются модельные давления $p_{0,l}(t)$.

Вычислительные эксперименты показывают, что модельные кривые уже практически неотличимы (при $t \geq t_0$) от тех, которые генерируются исходной принятой моделью 1.3 — нелинейной распределенной краевой задачей.

Отметим принципиальное отличие от квазиравновесной модели (приближения Ричардсона), где единственным параметром для аппроксимации экспериментальных давлений является комплекс ДГ. При реализации описанного выше алгоритма существенными являются все

варьируемые параметры исходной модели, влияющие на проницаемость: D , b , s . Тем самым упрощенная модель быстрой водородопроницаемости не теряет информацию о рассматриваемых параметрах переноса.

Заключение

Модель водородопроницаемости ориентирована на задачу выбора материалов для мембранной технологии выделения особо чистого водорода. Физико-технический характер задачи предполагает оценку основных интегральных показателей переноса с учетом ограниченной информативности эксперимента. В частности, параметр максимальной емкости стока z_{max} не детализирует многообразие ловушек. Мембраны в установках газоразделения относительно тонкие, материал достаточно однороден, с высокой водородопроницаемостью, так что захват носит характер малой поправки.

Итерационное решение нелинейной распределенной краевой задачи для аппроксимации экспериментальных данных (с целью оценки параметров переноса) требует специализированного программного обеспечения. С другой стороны, для тонких мембран с высокой водородопроницаемостью приближение Ричардсона (когда граничные концентрации растворенного водорода считаются квазиравновесными, соответствующими закону Сивертса) позволяет лишь оценить порядок коэффициента проницаемости.

В работе предложена модель быстрой водородопроницаемости в форме системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений, которая (за вычетом начального переходного процесса) эквивалентна исходной краевой задаче. Это позволяет быстро и в широком диапазоне „сканировать“ материал: после параметрической идентификации на основе ограниченной экспериментальной информации можно варьировать условия эксплуатации материала вплоть до экстремальных. Разумеется, речь о математическом моделировании с целью оценок параметров переноса, планирования и повышения эффективности необходимых экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-01-00744).

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, В. Фёлькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 506 с.; Т. 2. 430 с.
- [2] Взаимодействие водорода с металлами /Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [3] Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярко С.С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
- [4] Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.

- [5] Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. А.А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.
- [6] *Gabis I.E.* // Techn. Phys. 1999. Vol. 44. P. 90–94.
- [7] The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press, 2009. 646 p.
- [8] *Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, 2009. 338 p.
- [9] Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley-VCH, 2010. 353 p.
- [10] *Indeitsev D.A., Semenov B.N.* // Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. P. 295–304.
- [11] *Evard E., Gabis I., Yartys V.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 9060–9069.
- [12] *Lototskiy M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C. Jr.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 5818–5851.
- [13] *Zaika Yu.V., Bormatova E.P.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 1295–1305.
- [14] *Zaika Yu.V., Rodchenkova N.I.* // Appl. Math. Modelling. 2009. Vol. 33. P. 3776–3791.
- [15] *Zaika Yu.V., Rodchenkova N.I.* // Math. Modelling. 2012. P. 269–302.
- [16] *Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B.* // J. Alloys and Compounds. 2015. P. S36–S40.
- [17] *Dolan M.D.* // J. Membrane Science. 2010. Vol. 362. P. 12–28.
- [18] *Song G., Dolan M.D., Kellam M.E., Liang D., Zambelli S.* // J. Alloys and Compounds. 2015. P. 9322–9328.
- [19] *Даркен Л.С., Гурру Р.В.* Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1960. 585 с.
- [20] *Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R.* // J. Nuclear Materials. 2010. Vol. 397. P. 61–68.
- [21] *Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C.* // J. Membrane Science. 2006. Vol. 269. P. 60–65.