

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 Ta₇₇Nb₂₃.

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 обобщений 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 Сиверта ($\bar{c} + z_{max} \propto \sqrt{\bar{p}}$), 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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x),$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x),$$

$$c(0, x) = 0, \quad z(0, x) = 0,$$

$$\mu(T)s(T)p_{0,l}(t) - b(T)c_{0,l}^2(t) = \mp D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0,l},$$

$$\frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} = - [\mu(T)s(T)p_{0,l}(t) - b(T)c_{0,l}^2(t)] S,$$

$$Q_{\text{in,out}} = \alpha p_{0,l}(t) V_{\text{in,out}} T^{-1}.$$

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:

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

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \tilde{a} \left[1 - \frac{v}{v_{\max}} \right] u,$$

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

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

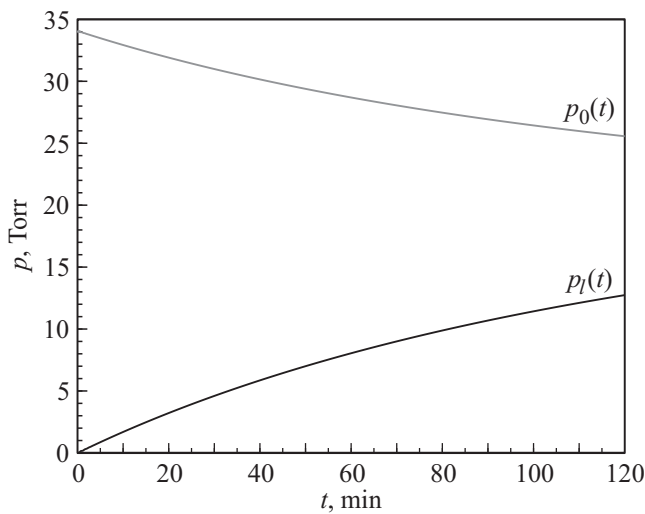


Рис. 1. Аппроксимация давлений, $T = 400^\circ\text{C}$. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 9.55 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Phi = D\Gamma = 8.8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

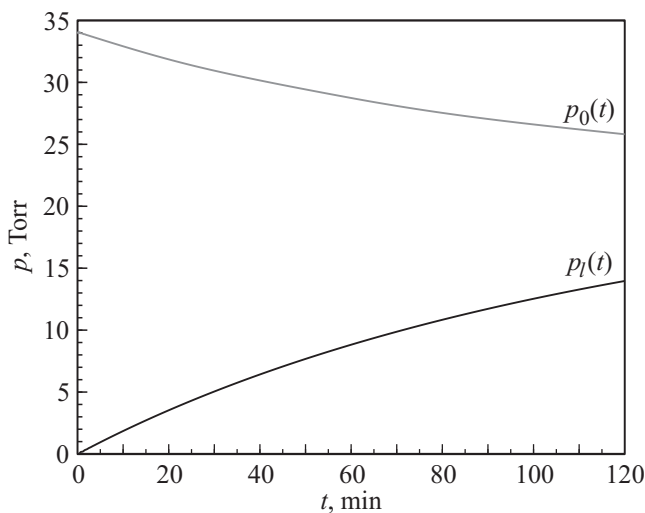


Рис. 2. Давления в случае $z_{\max} = 10\bar{c}$. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $a = 0.1$, $\sigma = 10$, $z_{\max} = 10\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{20}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} = \Gamma(1 + \sigma)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

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 $l, S \ll 1$).

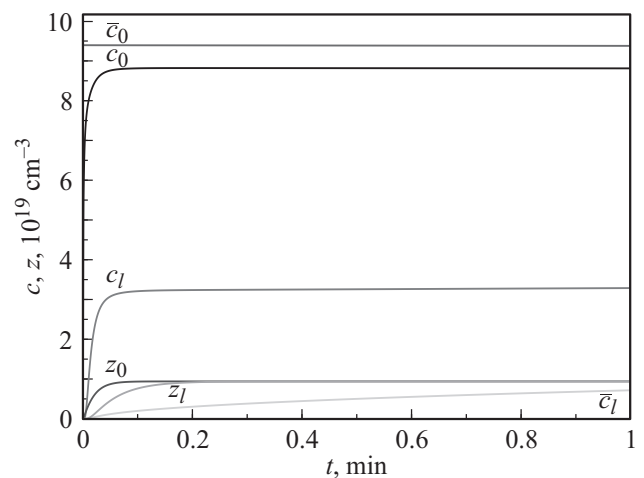


Рис. 3. Приповерхностные концентрации, 1 min. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max}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

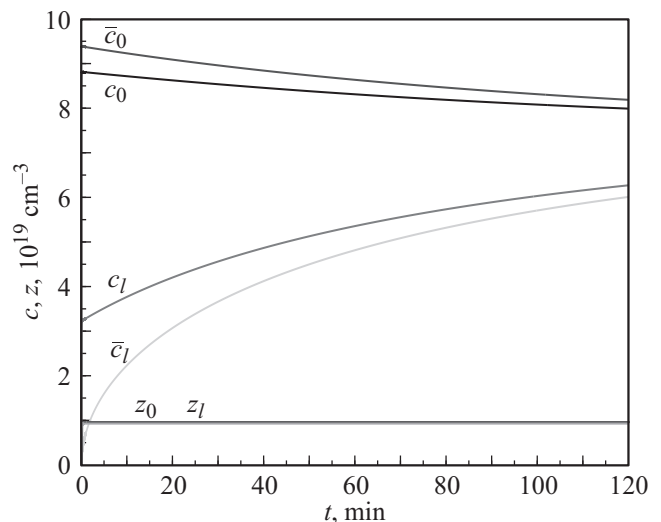


Рис. 4. Приповерхностные концентрации, 120 min. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $\sigma = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max}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

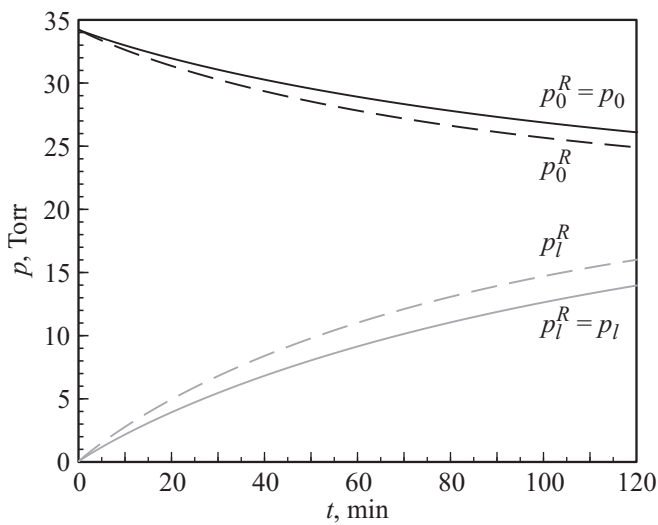


Рис. 5. Квазиравновесная модель, $T = 400^\circ\text{C}$. $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, штриховые кривые — $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Phi = D\Gamma = 8.8 \cdot 10^{14}$, сплошные кривые — $\Gamma = 1.2 \cdot 10^{19}$, $\Phi = 6.6 \cdot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

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 $\bar{c}_{0,l} = \Gamma \sqrt{p_{0,l}(t)}$ ($z = z_{\max}$).

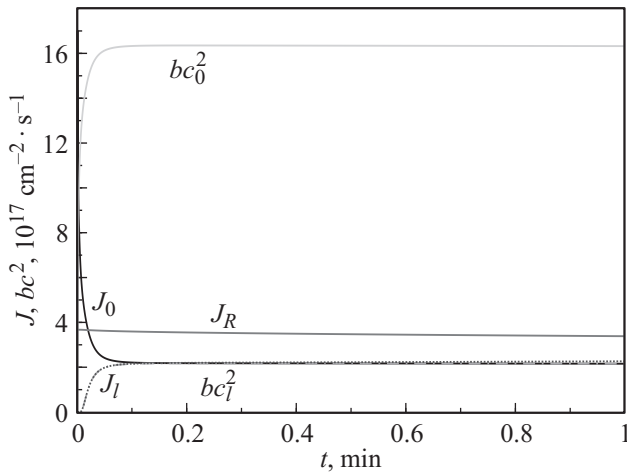


Рис. 6. Динамика потоков, 1 min. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max} =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

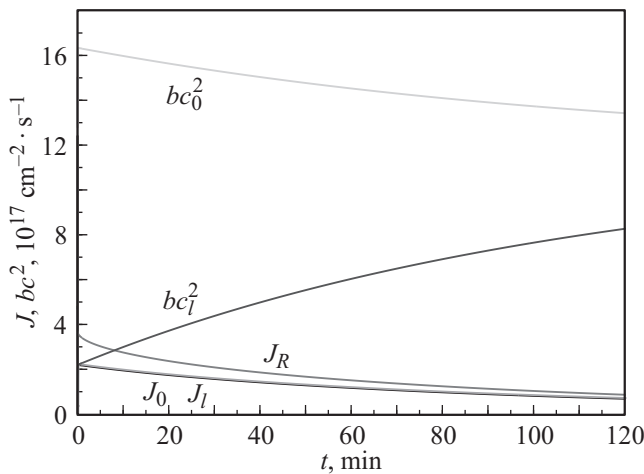


Рис. 7. Динамика потоков, 120 min. $T = 400^\circ\text{C}$, $D = 5.5 \cdot 10^{-5}$, $b = 2.1 \cdot 10^{-22}$, $s = 5.7 \cdot 10^{-5}$, $\bar{p}_0 = 34.1$, $\mu = 9.54 \cdot 10^{20}$, $a = 0.1$, $z_{\max} = 0.1\bar{c} = 9.4 \cdot 10^{18}$, $\Gamma = \sqrt{\mu s/b} = 1.6 \cdot 10^{19}$, $\Gamma_{\max}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

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 DG . 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. Фёлькиля. 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.