Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Е. П. Борматова, Моделирование температурных зависимостей в задаче водородопроницаемости, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2011, выпуск 2(), 272–277

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu866>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.90.164.192

26 апреля 2023 г., 15:46:48

УДК 519.63:539.219.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТАЦИОНАРНОГО ПОТОКА В ЗАДАЧЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

*Е. П. Борматова*Петрозаводский государственный университет,
185640, Петрозаводск, пр-т Ленина, 33.

E-mail: bormat@psu.karelia.ru

Рассматривается проникновение водорода через мембрану при наличии десорбции. Моделируются зависимости коэффициента пропускной способности и выходного десорбционного потока от температуры, базирующиеся на соотношениях между скоростями поверхностных процессов и диффузии.

Ключевые слова: водородопроницаемость, математическое моделирование, температурная зависимость.

Введение. Моделирование в области водородного материаловедения связано с задачами водородной энергетики, в частности, с проблемой диффузионных утечек изотопов водорода, а также с задачами защиты металлов от водородной коррозии [1, 2]. Экспериментальные данные показывают, что зависимости стационарного выходного потока от температуры могут иметь качественно различный характер. Например, для рекристаллизованных образцов сплава, исследованного в [3], этот поток монотонно растёт с ростом температуры, а для аморфных сначала возрастает, а затем демонстрирует аномальное падение. В работе анализируются соотношения между параметрами диффузии и десорбции, приводящие к появлению указанных зависимостей.

1. Постановка задачи. Моделируется эксперимент по методу проницаемости, состоящий в следующем [4]. Пластина толщины l , имеющая фиксированную температуру T , является перегородкой вакуумной камеры. С входной стороны пластины, начиная с момента $t = 0$, поддерживается постоянное давление p молекулярного водорода. С обратной стороны в условиях вакуумирования измеряется функция $J(t)$ — плотность выходного потока H_2 , t — время.

Как наиболее общая рассматривается модель с поверхностной десорбцией [5], называемая далее модель I:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in (0, t_*) \times (0, l), \quad c(0, x) = 0, \quad x \in [0, l], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dq_0}{dt} &= P - bq_0^2(t) + D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad P \equiv \mu sp, \\ \frac{dq_l}{dt} &= -bq_l^2(t) - D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l}, \quad t \in [0, t_*], \\ c(t, 0) &\equiv c_0 = gq_0(t), \quad c(t, l) \equiv c_l = gq_l(t). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $c(t, x)$ — концентрация атомарного водорода, D — коэффициент диффузии, $q_{0,l}(t)$ — поверхностные концентрации, μ — кинетическая константа, s —

Борматова Елена Павловна (к.т.н., доцент), доцент, каф. математического моделирования систем управления.

коэффициент прилипания молекулярного водорода к поверхности, b — коэффициент десорбции, g — параметр соответствия поверхностной и приповерхностной объёмной концентраций. Граничное условие на входе (первое уравнение в (2)) означает, что накопление атомов Н на единичной поверхности (левая часть) вызвано дисбалансом падающего P , десорбционного $bq_0^2(t)$ и проникающего $D \frac{\partial c}{\partial x} \big|_{x=0}$ потоков. Квадратичный закон десорбции характерен для двухатомных газов [4]. Условие на выходе аналогично, но возвратом H_2 на выходную поверхность пренебрегаем (вакуумная система достаточно мощная). Выходной поток обусловлен десорбцией: $J(t) = bq_l^2(t)$.

При относительно быстром насыщении поверхности достаточно рассмотреть модель с объёмной десорбцией [4], или модель II, в которой динамические краевые условия (2) заменяются на нелинейные:

$$P - \tilde{b}c_0^2(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \bigg|_{x=0}, \quad \tilde{b}c_l^2(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \bigg|_{x=l}, \quad (3)$$

где $\tilde{b}$ — коэффициент объёмной десорбции, $J(t) = \tilde{b}c_l^2(t)$.

Если процессы на поверхности много быстрее диффузии, обе модели вырождаются в стандартную с фиксированными поверхностными концентрациями (модель III):

$$c(t, 0) = \bar{c}_0 = \text{const}, \quad c(t, l) = 0, \quad (4)$$

где $\bar{c}_0$ равно установившейся концентрации c_0 в модели I или II. В этом случае $J(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \big|_{x=l}$. Вырождение моделей понимаем как совпадение (с точностью до экспериментальной погрешности) графиков выходных потоков $J(t)$, полученных при решении задач (1), (2) или (1), (3) и (1), (4). Численные соотношения между параметрами, приводящие к вырождению I→II, I→III, II→III приведены в [6].

Параметры D , b , g , s , $\tilde{b}$ зависят от температуры по закону Аррениуса, например, $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$.

В линейной модели III стационарный выходной поток $\bar{J}$ монотонно растёт с ростом T в соответствии с $D(T)$. Следовательно, появление пика на графике $\bar{J}(T)$ возможно только в моделях I и II, когда нельзя пренебречь процессами на поверхности. Аналитическое решение для моделей I и II отсутствует.

Цель работы — построение зависимостей $\bar{J}(T)$ и пропускной способности пластины для моделей I и II, а также интерпретация результатов в терминах скоростных характеристик процессов диффузии и десорбции.

2. Скоростные характеристики. Приравнявая в (1) производную по времени к нулю и учитывая (3), получаем уравнение для коэффициента пропускной способности пластины $\eta \equiv \bar{J}P^{-1}$ ($\bar{J}$ — стационарный поток) в модели II:

$$\sqrt{1 - \eta} - \sqrt{\eta} = \eta l \sqrt{\tilde{b}PD}^{-1}, \quad \eta \in (0; 0,5). \quad (5)$$

Соответствующее уравнение для модели I совпадает с (5) при $\tilde{b} = bg^{-2}$, поэтому будем исследовать стационарные потоки по уравнению (5). Проанализируем смысл произведения $l\sqrt{\tilde{b}PD}^{-1}$.

В [6] было получено характеристическое время диффузии $\xi = l^2/2D$. Это же значение возникает и при анализе диффузии в терминах теории вероятностей [7, гл. V]. Отсюда «средняя скорость» диффузии (скорость процесса

в модели III): $v^{\text{III}} = 2D/l$. Получим аналогичную величину для «скорости» процессов на поверхности в модели II.

Одной из интегральных характеристик графика $J(t)$ является время запаздывания t_0 — точка пересечения асимптоты графика $S(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau$ с осью t . В модели III оно вычисляется аналитически: $t_0^{\text{III}} = l^2/(6D)$ [4]. Поэтому разность $\tilde{t}_0 = t_0 - t_0^{\text{III}}$ характеризует задержку установления выходного потока, вызванную поверхностными процессами. При фиксированных D и l значение $\tilde{t}_0$ с высокой точностью зависит только от произведения $\tilde{b}P$ при любой комбинации сомножителей — чем оно меньше, тем больше $\tilde{t}_0$ [8]. Поэтому примем за «скорость» поверхностных процессов в модели II величину $v^{\text{II}} \equiv \sqrt{\tilde{b}P/2}$, имеющую размерность скорости. Значение константы обособим следующим образом. Обозначим за Θ величину, аналогичную $\tilde{t}_0$ для потока атомов, проникающих вглубь мембраны с внешней стороны. Сумма $\Theta + \tilde{t}_0$ характеризует нелинейность всего процесса переноса, причём для модели II $\tilde{t}_0 + \Theta = l[\bar{J}b]^{-1/2}$ [6]. Когда $t_0 \gg t_0^{\text{III}}$ (модель II «далека» от III), то $\bar{J} \approx P/2$. В этом случае $v^{\text{II}} \cdot (\tilde{t}_0 + \Theta) = l$, по аналогии с $v^{\text{III}} \cdot \xi = l$.

Рис. 1 иллюстрирует справедливость такого определения v^{II} . Точки на графиках соответствуют различным значениям T , при которых численно решалась задача (1), (3) и вычислялось значение $\tilde{t}_0$. Видно, что при $v^{\text{II}}/v^{\text{III}} \approx 1$ время задержки приближённо равно диффузионному времени, $\tilde{t}_0/\xi \approx 1$. Для приведённых ниже значений параметров поверхностные процессы активизируются быстрее диффузии, поэтому с ростом T основным фактором становится диффузия (модель II вырождается в III) и происходит наложение графиков, соответствующих разным значениям E_b .

Для рис. 1–5: $D_0 = 10^{-5}$ м²/с, $\tilde{b}_0 = 10^{-9}$ м⁴/с, $s_0 = 0,1$. Интервал изменения $1000/T$ для рис. 1 приведён на рис. 2–5. Для рис. 1–3: $E_D = 2,5 \times 10^4$ Дж/моль, $E_s = 5 \cdot 10^4$ Дж/моль.

Отметим принципиальное различие между v^{II} и v^{III} . Диффузионное время ξ не зависит от «внешних» параметров P и b , а время задержки $\tilde{t}_0$ при одинаковых P и b зависит от D . Это связано с тем, что задержка на поверхности определяется не только параметрами десорбции, но и скоростью

Рис. 1. Зависимости $\xi/\tilde{t}_0$ от $v^{\text{III}}/v^{\text{II}}$: 1) $E_b = 1,3 \cdot 10^{-4}$; 2) $E_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$; 3) $E_b = 1,7 \cdot 10^{-4}$

Рис. 2. Зависимости $\eta(T)$: 1) $E_b = 1,3 \times 10^{-4}$; 2) $E_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$; 3) $E_b = 1,7 \cdot 10^{-4}$

Рис. 3. Влияние E_b на форму пиков:
1) $1,4 \cdot 10^{-4}$; 2) $1,5 \cdot 10^{-4}$; 3) $1,6 \cdot 10^{-4}$

Рис. 4. Влияние E_D на форму пиков:
1) $3,5 \cdot 10^{-4}$; 2) $2,5 \cdot 10^{-4}$; 3) $1,5 \cdot 10^{-4}$

проникновения в объём. Поэтому более точное выражение для v^{II} должно содержать D .

3. Интерполяция стационарного потока. В диапазоне изменения η аппроксимируем левую часть (5) сплайном:

$$\sqrt{1-\eta} - \sqrt{\eta} = 1 - 2\eta - \varepsilon(\eta), \quad (6)$$

$$0 < \varepsilon(\eta) < 0,1684.$$

Подставив (6) в (5) и обозначив $\nu \equiv l\sqrt{bPD}^{-1} = 2\sqrt{2}v^{\text{II}}/v^{\text{III}}$, получим

$$\eta(T) = \frac{1 - \varepsilon(T)}{\nu(T) + 2}, \quad (7)$$

откуда $\eta'_T = -\nu'_T(1 - \varepsilon(T))(\nu(T) + \varepsilon'_\eta + 2)^{-1}$.

Так как на рассматриваемом интервале $-0,586 < \varepsilon'_\eta < \infty$, знак η'_T противоположен знаку ν'_T . Следовательно, $\eta(T)$ монотонно возрастает или убывает вместе с отношением $v^{\text{III}}/v^{\text{II}}$. Рис. 2 демонстрирует падение $\eta(T)$ от предельного значения $\eta(T) \approx 0,5$ к нулю с ростом T одновременно с вырождением $\text{II} \rightarrow \text{III}$.

Если $P(T) = \text{const}$, то из (7) следует, что $\bar{J}(T)$ — монотонная функция (далее черту сверху опускаем). В случае аррениусовских зависимостей для $D(T)$ и $b(T)$ величина $J(T)$ возрастает при $2E_D > E_b$, убывает при $2E_D < E_b$, при $2E_D = E_b$ стационарный поток не зависит от T . Таким образом, появление пика на графике $J(T)$ возможно только при изменяющемся $P(T)$.

Из (7) получаем оценку для стационарного потока $J(T)$:

$$\frac{0,831P}{2(\nu(T) + 1)} \leq J(T) \leq \frac{P}{2(\nu(T) + 1)}. \quad (8)$$

Рис. 5. Влияние E_s на форму пиков:
1) $5,5 \cdot 10^{-4}$; 2) $5,0 \cdot 10^{-4}$; 3) $4,5 \cdot 10^{-4}$

Поскольку разность между верхним и нижним ограничениями в (8) не превосходит погрешности эксперимента, оцениваемой в 20%, для аппроксимации стационарного потока далее пользуемся верхним ограничением. Согласно (2), P может уменьшаться за счёт $\mu(T)$ (обратно пропорционально $\sqrt{T}$) и увеличиваться за счёт $s(T)$. Так как экспонента растёт быстрее, первую возможность не рассматриваем. Подставив в (8) аррениусовские зависимости, получим:

$$J(T) = \frac{\mu s_0 p \exp(-\frac{E_s}{RT})}{l D_0^{-1} \sqrt{b_0 \mu s_0 p} \exp(\frac{2E_D - E_b - E_s}{2RT}) + 2}.$$

Если первое слагаемое в знаменателе больше двух (оно возрастает при $E_b + E_s > 2E_D$), то определяющей является величина $E^* \equiv 2E_D - E_b + E_s$: при $E^* \geq 0$ функция $J(T)$ убывает для всех T , в противном случае $J'(T)$ меняет знак, и точка максимума может попасть в исследуемый диапазон T . Рис. 3–5 демонстрируют влияние энергий активации E_D , E_b и E_s на форму пиков графика $J(T)$.

4. Модель I. В модели I при фиксированных D и l пропускная способность определяется величиной $v^I \equiv \sqrt{bP/g}$. Но при этом время задержки t_0 для модели I зависит не только от v^I , но и от g [6]. Поэтому v^I нельзя трактовать как скорость поверхностных процессов. Например, для пластины с параметрами $l = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м, $D = 10^{-10}$ м²/с, $P = 1,46 \cdot 10^{19}$ м²/с для модели II при $\tilde{b} = 10^{-30}$ м⁴/с получили: $\eta = 0,3$, $t_0 = 5$ с. При этом в модели I при тех же l , D , P и $b = 10^{-28}$ м²/с, $g = 10$ м⁻¹, $(bg^{-2} = \tilde{b})$ время запаздывания больше на четыре порядка ($t_0 \sim 4 \cdot 10^4$ с). Чтобы получить $t_0 \sim 10$ с при указанных значениях b и g , должно быть $P \sim 10^{32}$, при этом $\eta \sim 10^{-7}$.

Таким образом, в модели I возможно как $\bar{J} \approx P/2$ (малые P , большие t_0), так и $\bar{J} \ll P$ (большие P).

Все приведённые результаты получены численным решением задач (1), (3) и (1), (2) на шеститочечном шаблоне методом Кранка—Николсон с итерациями на границе, схемы решения приведены в [6, 8].

Заключение. Для рассмотренных моделей коэффициент пропускной способности монотонно зависит от температуры. В случае объёмной десорбции характер монотонности определяется отношением скоростей поверхностных процессов и диффузии. Появление пика на графике $J(T)$ возможно только при изменяющемся входном потоке и определяется соотношением энергий активации E_D , E_b , и E_s .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Водород в металлах. Т. 1 / ред. Г. Алефельд, В. Фёлькль. М.: Мир, 1981. 506 с. [Hydrogen in metals. Vol. 1 / eds. G. Alefeld, I. Felkl. Moscow: Mir, 1981. 506 pp.]
2. Водород в металлах. Т. 2 / ред. Г. Алефельд, В. Фёлькль. М.: Мир, 1981. 430 с. [Hydrogen in metals. Vol. 2 / eds. G. Alefeld, I. Felkl. Moscow: Mir, 1981. 430 pp.]
3. Евард Е. А., Сидоров Н. И., Габис И. Е. Водородопроницаемость аморфного и рекристаллизованного сплавов на основе железа // ЖТФ, 2000. Т. 70, №3. С. 90–92; англ. пер.: Evard E. A., Sidorov N. I., Gabis I. E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // Techn. Phys., 2000. Vol. 45, no. 3. Pp. 377–379.
4. Кунин Л. Л., Головин Ю. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука, 1972. 324 с. [Kunin L. L., Golovin Yu. I., Surovoy Yu. I., Hohrin V. M. Problems of degassing metals. Moscow: Nauka, 1972. 324 pp.]

5. Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. Поверхностные процессы и проникновение водорода сквозь металлы / В сб.: *Взаимодействие водорода с металлами*; ред. А.П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 177–206. [*Gabis I.E., Kompaniets T.N. Kurdyumov A.A. Surface processes and the penetration of hydrogen through metals* / In: *Interaction of hydrogen with metals*; ed. A.P. Zakharov. Moscow: Nauka, 1987. Pp. 177–206].
6. Заика Ю.В., Борматова Е.П. Параметрическая идентификация модели водородопроницаемости по временам запаздывания // *ЖТФ*, 2010. Т. 80, №3. С. 31–39; англ. пер.: *Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Time lag parametric identification of a hydrogen permeability model* // *Techn. Phys.*, 2010. Vol. 55, no. 3. Pp. 347–356.
7. Зельдович Я.Б., Мишкис А.Д. Элементы математической физики: среда из невзаимодействующих частиц. М.: Наука, 1973. 352 с. [*Zeldovich Ya. B., Myshkis A. D. Principles of mathematical physics: the medium of noninteracting particles*. Moscow: Nauka, 1973. 352 pp.]
8. *Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Algorithms of parameters estimation of hydrogen permeability model* / In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* / NATO Science for Peace and Security Series (C); eds. B. Baranowski, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, V. V. Skorokhod, A. Veziroglu. Dordrecht: Springer, 2008. Pp. 403–414.

Поступила в редакцию 20/XII/2010;
в окончательном варианте — 26/V/2011.

MSC: 76R50; 65M99

MODELING OF TEMPERATURE DEPENDENCIES IN THE PROBLEM OF HYDROGEN PERMEABILITY

E. P. Bormatova

Petrozavodsk State University,
33, pr-t Lenina, Petrozavodsk, 185640, Russia.

E-mail: bormat@psu.karelia.ru

Processes of hydrogen transfer through the membrane with a presence of desorption are considered. The temperature dependencies of outlet flux and permeability factor, that are based on the relations between the rates of diffusion and surface processes, are modelled.

Key words: *hydrogen permeability, mathematical modeling, temperature dependence.*

Original article submitted 20/XII/2010;
revision submitted 26/V/2011.