

УДК: 519.6:539.2

Моделирование водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения

Ю. В. Заика^{1,a}, Н. И. Родченкова^{1,b}, Н. И. Сидоров^{2,c}

¹Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН,
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

²Институт металлургии УрО РАН,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

E-mail: ^a zaika@krc.karelia.ru, ^b nirodchenkova@krc.karelia.ru, ^c nik@imet.mplik.ru

Получено 20 апреля 2015 г.

Производство высокочистого водорода необходимо для экологически чистой энергетики и различных химико-технологических процессов. Значительная часть водорода будет производиться за счет конверсии метана. Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Требуется оценить параметры диффузии и сорбции, чтобы иметь возможность численно моделировать различные сценарии и условия эксплуатации материала (включая экстремальные), выделять лимитирующие факторы. В статье представлены нелинейная модель водородопроницаемости в соответствии со спецификой эксперимента, численный метод решения краевой задачи и результаты параметрической идентификации модели для сплава $V_{85}Ni_{15}$.

Ключевые слова: взаимодействие водорода с твердым телом, поверхностные процессы, нелинейные краевые задачи, численное моделирование

Modeling of H₂-permeability of alloys for gas separation membranes

Yu. V. Zaika¹, N. I. Rodchenkova¹, N. I. Sidorov²

¹*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Science, 11 Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910, Russia*

²*Institute of Metallurgy, Russian Academy of Science, 101 Amundsen st., Ekaterinburg, 620016, Russia*

Abstract. — High-purity hydrogen is required for clean energy and a variety of chemical technology processes. A considerable part of hydrogen is to be obtained by methane conversion. Different alloys, which may be well-suited for use in gas-separation plants, were investigated by measuring specific hydrogen permeability. One had to estimate the parameters of diffusion and sorption to numerically model the different scenarios and experimental conditions of the material usage (including extreme ones), and identify the limiting factors. This paper presents a nonlinear model of hydrogen permeability in accordance with the specifics of the experiment, the numerical method for solving the boundary-value problem, and the results of parametric identification for the alloy $V_{85}Ni_{15}$.

Keywords: hydrogen interaction with solids, surface processes, boundary-value problems, numerical simulation

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2016, vol. 8, no. 1, pp. 121–135 (Russian).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 15-01-00744.

Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными конструкционными материалами носит многоплановый характер [Алефельд, Фёлькль, 1978; Захаров, 1987; Писарев и др., 2008; Черданцев и др., 2008; Юхимчук, 2009; Varin et al., 2009; Ball, Wietschel, 2009; Hirscher, 2010; Gabis, 1999; Lototskyu et al., 2014]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы водородных аккумуляторов и двигателей с высоким уровнем безопасности: без высоких давлений и низких температур. На обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Некоторые частные задачи материаловедения исследованы в [Indeitsev, Semenov, 2008; Evard et al., 2010; Zaika, Rodchenkova, 2009; Zaika, Bormatova, 2011; Zaika, Rodchenkova, 2012]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [Ball, Wietschel, 2009].

Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач и обобщений необходимы математические модели взаимодействия 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 [Алефельд, Фёлькль, 1978; Захаров, 1987]. 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 статье остановимся на методе проницаемости, учитывая лишь основные факторы и информационные возможности эксперимента. Основой для проведенных математических исследований послужили работа [Kojakhmetov et al., 2015] и данные по водородопроницаемости некоторых перспективных сплавов [Dolan, 2010; Song et al., 2011]. Статья ориентирована на экспериментальную методику [Kojakhmetov et al., 2015], для апробации модели использовались данные по сплаву $V_{85}Ni_{15}$, полученные в Институте металлургии УрО РАН.

Модель водородопроницаемости

Вначале кратко опишем эксперимент. Образец материала, нагретого до фиксированной температуры, является 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. Информационные возможности эксперимента ограничены, поэтому в модели водородопроницаемости будем учитывать только основные факторы для задачи фильтрации.

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец (пластину толщины ℓ и площади S). Температура T постоянна в течение одного эксперимента. Концентрация растворенного водорода (в атомарном состоянии) относительно мала, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Часть атомов Н взаимодействует с ловушками (микродефекты 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

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

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 используем в смысле равенства по определению. Величину z_{\max} считаем достаточно малой, захват носит характер поправки и не требует более детального моделирования. Для конструкционных материалов (рассматривается металлический сплав) в рабочем диапазоне температур $T \in [500, 800]$ К, как правило, $a_{\text{out}} \ll a_{\text{in}}$ и в процессе насыщения (проницаемости) нет необходимости усложнять модель (далее полагаем $a_{\text{out}} = 0$). 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 $c(0, x) = 0$, $z(0, x) = 0$, $x \in [0, \ell]$.

Из материального баланса потоков получаем следующие нелинейные граничные условия:

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

$$-\frac{dQ_{\text{out}}}{dt} = [\mu(T)s(T)p_\ell(t) - b(T)c_\ell^2(t)]S = SD\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{x=\ell}. \quad (3)$$

Здесь $Q_{\text{in}}(t)$, $Q_{\text{out}}(t)$ — количество атомов водорода во входной емкости объема V_{in} и выходной емкости объема V_{out} , $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$. Газообразный водород в рассматриваемом «рабочем» диапазоне температур 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 $[\ell] = \text{cm}$, $[p] = \text{Torr}$, откуда численно получаем зависимость $J_p = \mu p$, $\mu(T) \approx 2.474 \cdot 10^{22}/\sqrt{T}$ ($[\mu] = 1_{\text{H}_2}/(\text{Torr cm}^2 \text{s})$, $[T] = \text{K}$). 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, μsp — 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 водорода.

Далее, $J_{0,\ell} = bc_{0,\ell}^2$ — это плотности потоков десорбции из образца (квадратичность является следствием соединения двух атомов водорода в молекулу), b — коэффициент десорбции. 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».

Отметим следующее. Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянное давление насыщения \bar{p} молекулярного водорода при постоянной температуре T , то через некоторое время установится равновесная концентрация \bar{c} растворенного атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (2), (3), приравняв производные к нулю, получаем $\bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$, $\Gamma \equiv \sqrt{\mu s/b}$. Таким образом, модель соответствует диапазону адекватности закона Сивертса ($\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$).

Уточним экспериментальные условия. Объемы $V_{\text{in, out}}$ — несколько литров, толщина мембраны ℓ меньше mm , площадь S — около cm^2 , давление напуска $p_0(0)$ — несколько десятков Torr . Диапазон $[p_{\text{min}}, p_{\text{max}}]$ невелик, ограничимся $z_{\max} = \sigma\bar{c}$, $\sigma \leq 0.1$. Это не приведет к нарушению закона Сивертса ($\bar{c} + z_{\max} \propto \sqrt{\bar{p}}$), 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 установления диффузии газ находится в термодинамическом квазиравновесии с поверхностью, поэтому воспользуемся формулой $N = pV/(kT)$. Здесь N — количество частиц газа, занимаемого объем V при температуре T и давлении p (в системе СИ $[p] = \text{Pa}$, $[V] = \text{m}^3$, $[k] = \text{J/K}$). С учетом соотношений

$Torr = 133.322 Pa$, $Pa = J/m^3$ (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 ($Torr$, cm^3 , K).

Функция стока

Остановимся более подробно на функции стока $f(T, z, c) = a \left[1 - zz_{\max}^{-1} \right] c$ ($[a] = 1/s$). Скорость поглощения атомов Н увеличивается с ростом концентрации диффузанта и уменьшается по мере заполнения ловушек. Уравнение диффузии обладает неограниченной скоростью передачи возмущения, но переход к модификации уравнения «с конечной скоростью» не представляется целесообразным. Более разумно учесть захват части атомов неоднородностями структуры материала. Косвенным подтверждением являются трудности полной дегазации — процесс требует высоких температур, глубокого вакуумирования и длительного времени. Диффундирующий растворенный водород относительно быстро десорбируется, а «оторвать» захваченные атомы Н значительно труднее. Как уже упоминалось, учесть возможность полной дегазации можно введением дополнительного параметра: $f = a_{\text{in}} \left[1 - zz_{\max}^{-1} \right] c - a_{\text{out}}z$.

В принципе величину z_{\max} в физически разумном диапазоне можно считать независимым параметром модели. Соотношение $z_{\max} = \sigma \bar{c}$ принято по следующим соображениям. Значение z_{\max} зависит от материала и внешних условий, что «коррелирует» с равновесной растворимостью диффузионно подвижного водорода. В рамках модели $\bar{c} = \bar{c}(s, b, \bar{p}, T)$. Полагая в указанном диапазоне температур и давлений эту связь монотонной, принимаем пропорцию $z_{\max} = \sigma \bar{c}$ ($\sigma \ll 1$) с учетом того, что исследуемый материал достаточно однороден и захват носит характер малой поправки. Общая растворимость определяется концентрацией $\bar{c} + z_{\max} \propto \bar{p}$. Это согласуется с известным мнением [Даркен, Гурри, 1960, с. 512]: «Правильнее, по всей вероятности, считать, что 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 [Писарев и др., 2008], когда микропоры достаточно велики для рекомбинации атомов водорода в молекулы. Это уже требует, по существу, более детального моделирования захвата.

Возможные модификации

Представленную модель будем считать *базовой*. При необходимости можно учесть емкость поверхности как дополнительной «удерживающей силы». Кроме того, на поверхности могут образовываться заметные оксидная пленка и гидридная фаза (по существу, слой другого материала), что существенно сказывается на водородопроницаемости. За счет химических связей в гидриде значительно больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода. 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 существенно различными при $x = 0, \ell$. При такой детализации образуется «снежный ком» параметров с неизвестными априори значениями.

Поскольку задача связана с совершенствованием технологий газоразделения, то основной смысл имеет оценка «интегральных» показателей, фиксируемых в экспериментах проницаемости. Кроме того, водород является чрезвычайно подвижной фазой внедрения, и измерения с высокой точностью весьма затруднительны. В этом контексте остановимся на принятой модели.

Безразмерная форма краевой задачи

Приведем математическую модель в компактной форме:

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

Выберем соответствующие нормировки. Температура T фиксирована. По максимальному давлению $\bar{p}_0 = p_0(0)$ определим соответствующую 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 координатам $y = x/\ell$, концентрациям $u = c/\bar{c}$, $v = z/\bar{c}$ ($z_{\max} = \sigma \bar{c} \ll \bar{c}$) и времени τ : $t = D^{-1} \ell^2 \tau$ ($[D] = \text{cm}^2/\text{s}$). Получаем следующую краевую задачу:

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

«Емкость» \bar{Q}_m равна количеству атомов водорода в образце в режиме равновесного насыщения при давлении $\bar{p}_0 = p_0(0)$ и температуре T . Отметим, что *транспортный параметр* W [Писарев и др., 2008] играет определяющую роль при анализе варианта метода проницаемости, когда на выходе производится постоянное вакуумирование (метод прорыва).

ЗАМЕЧАНИЕ. Формально нулевые начальные условия и граничное условие $W[\bar{p}_0 - u_0^2] = -\partial_y u|_{y=0}$ не согласованы при $t \rightarrow +0$ ($\bar{p}_0(0) = 1$, $u_0(0) = 0$, $\partial_y u(0, 0) = 0$). На самом деле «мгновенный» напуск водорода на входе длится некоторое время, пусть и пренебрежимо малое. В вычислительном алгоритме решения краевой задачи это фактически учтено. В принципе дискретную аппроксимацию можно считать моделью «в атомах», а краевую задачу — ее компактным представлением, «континуальным замыканием». Иначе следует вести речь в терминах теории обобщенных решений.

Вычислительный алгоритм

Следуя технике разностных схем, введем сетку $\Omega = \{y_m = m h_y, m = 0, 1, \dots, M\}$ ($h_y = 1/M$) по пространственной переменной и сетку по времени $\omega = \{\tau_n = n h_\tau, n = 0, 1, \dots\}$. Обозначим через $\{U_m^n\}$, $\{V_m^n\}$ приближенные значения концентраций в объеме ($u(\tau_n, y_m)$) и ловушках ($v(\tau_n, y_m)$). Для уравнения диффузии в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему

$$\frac{U_m^{n+1} - U_m^n}{h_\tau} = \frac{U_{m-1}^{n+1} - 2U_m^{n+1} + U_{m+1}^{n+1}}{h_y^2} - \tilde{a} \left[1 - \hat{V}_m^{n+1} \right] U_m^{n+1}, \quad \hat{V}_m^n \equiv v_{\max}^{-1} V_m^n. \quad (4)$$

Здесь, на начальном этапе, чтобы иметь возможность использовать алгоритм прогонки, величину \hat{V}_m^{n+1} предварительно вычисляем из неявной схемы по \hat{V} , сохраняя значение U_m^n :

$$\frac{\hat{V}_m^{n+1} - \hat{V}_m^n}{h_\tau} = \tilde{a}v_{\max}^{-1}[1 - \hat{V}_m^{n+1}]U_m^n, \quad \hat{V}_m^{n+1} = \frac{\hat{V}_m^n + h_\tau \tilde{a}v_{\max}^{-1}U_m^n}{1 + h_\tau \tilde{a}v_{\max}^{-1}U_m^n}. \quad (5)$$

Это соответствует и последовательности во времени захвата диффундирующего атома. Данные соотношения рассматриваются во внутренних узлах сетки ($m = 1, \dots, M-1$).

Рассмотрим уравнения перехода с n -го на $(n+1)$ -й слой по τ ($n \geq 0, 0 < m < M$):

$$U_{m-1}^{n+1} - [s + 2 + \tilde{a}h_y^2(1 - \hat{V}_m^{n+1})]U_m^{n+1} + U_{m+1}^{n+1} + sU_m^n = 0, \quad s \equiv h_y^2 h_\tau^{-1}.$$

Значения в начальный момент времени известны: $U_m^0 = \hat{V}_m^0 = 0$ ($0 \leq m \leq M$). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(n+1)$ -м слое в виде

$$U_m^{n+1} = \alpha_{m+1}U_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}, \quad m = 0, \dots, M-1.$$

Прогоночные коэффициенты ($m = 1, 2, \dots, M-1$):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + s - \alpha_m + \tilde{a}h_y^2[1 - \hat{V}_m^{n+1}]}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + sU_m^n}{2 + s - \alpha_m + \tilde{a}h_y^2[1 - \hat{V}_m^{n+1}]}. \quad (6)$$

Для нахождения начальных коэффициентов α_1, β_1 воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения $U_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (4) справа заменяем $n+1$ на n). На $(n+1)$ -м слое по времени аппроксимируем производную $\partial_y u|_{y=0} \approx [-3U_0^{n+1} + 4U_1^{n+1} - U_2^{n+1}]/2h_y$ и подставим в граничное условие $W[\tilde{p}_0 - u_0^2] = -\partial_y u|_{y=0}$. Выражение величины \tilde{p}_0^{n+1} для подстановки в левую часть берем из аппроксимации

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{\text{in}} \frac{d\tilde{p}_0}{d\tau} &= -\bar{Q}_m W[\tilde{p}_0 - u_0^2] \Rightarrow \bar{Q}_{\text{in}} \frac{\tilde{p}_0^{n+1} - \tilde{p}_0^n}{h_\tau} = (\approx) -\bar{Q}_m W[\tilde{p}_0^{n+1} - (U_0^{n+1})^2] \Rightarrow \\ \Rightarrow \tilde{p}_0^{n+1} &= \frac{\tilde{p}_0^n + A_1(U_0^{n+1})^2}{1 + A_1}, \quad A_1 \equiv \frac{h_\tau \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_{\text{in}}}. \end{aligned}$$

В итоге получаем $U_0^{n+1} = f_0(U_1^{n+1}, U_2^{n+1})$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$U_0^{n+1} = 0.5 \left[-3B_1 + \sqrt{9B_1^2 - 4B_1(U_2^{n+1} - 4U_1^{n+1}) + 4\tilde{p}_0^n} \right], \quad B_1 \equiv \frac{1 + A_1}{2h_y W}.$$

Зная выражения U_0^{n+1} и $U_0^{n+1} = \alpha_1 U_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0, \beta_1 = U_0^{n+1}$.

Поскольку при $t = 0$ в континуальной модели имеем формально скачок на входе, то проверим корректность вычисления U_0^1 на начальном этапе: $U_1^1 = U_2^1 = 0 \Rightarrow U_0^1 \in (0, 1) \forall B_1 > 0$.

Ближайшая цель — найти значение U_M^{n+1} , необходимое для реализации прогонки. Аналогичным образом предварительно подсчитываем значения $U_{M-2, M-1}^{n+1}$ по явной разностной схеме. Далее определяем зависимость $U_M^{n+1} = f_M(U_{M-1}^{n+1}, U_{M-2}^{n+1})$ из граничных условий при $y = 1$, используя аппроксимацию $\partial_y u|_{y=1} \approx [U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1} + 3U_M^{n+1}]/2h_y$:

$$U_M^{n+1} = 0.5 \left[-3B_2 + \sqrt{9B_2^2 - 4B_2(U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1}) + 4\tilde{p}_1^n} \right], \quad B_2 \equiv \frac{1 + A_2}{2h_y W}, \quad A_2 \equiv \frac{h_\tau \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_{\text{out}}}.$$

Следующий этап: с текущими приближениями значений U_0^{n+1}, U_M^{n+1} решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $U_{1,2}^{n+1}, U_{M-2, M-1}^{n+1}$ (и остальные значения U_m^{n+1} для $m = 3, \dots, M-3$).

После этого корректируем значения \hat{V}^{n+1} , заменяя U_m^n в формуле (5) на текущие приближения U_m^{n+1} , и значения прогоночных коэффициентов (6) (выражения $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = U_0^{n+1}$ остаются). Далее снова пользуемся формулами $U_0^{n+1} = f_0(U_1^{n+1}, U_2^{n+1})$, $U_M^{n+1} = f_M(U_{M-1}^{n+1}, U_{M-2}^{n+1})$ и повторяем вычисления, возвращаясь к предыдущему абзацу, до установления граничных значений $U_{0,M}^{n+1}$ (обычно 2-3 итерации). Заключительный этап: переходим к следующему слою по τ , вычислив

$$\bar{p}_0^{n+1} = \frac{\bar{p}_0^n + A_1(U_0^{n+1})^2}{1 + A_1}, \quad \bar{p}_1^{n+1} = \frac{\bar{p}_1^n + A_2(U_M^{n+1})^2}{1 + A_2}.$$

Результаты численного моделирования

Напомним основные положения модели. Она ориентирована на прикладную задачу выбора материалов для мембранной технологии выделения особо чистого водорода. С одной стороны, требуется оценить основные интегральные показатели водородопроницаемости. С другой стороны, параметров не должно быть слишком много, учитывая ограниченную информативность эксперимента. Акцент сделан на вопрос «сколько», а не «как и почему». В частности, введен параметр максимальной емкости стока z_{\max} без детализации многообразия ловушек: расширение решетки, границы зерен, микрополости, другие возможные дефекты структуры. Величина z_{\max} , характеризующая материал в целом, «привязана» к равновесной растворимости диффундирующего атомарного водорода \bar{c} пропорцией $z_{\max} = \sigma\bar{c}$. Мембраны в установках газоразделения тонкие, материал достаточно однороден, с высокой водородопроницаемостью, так что захват носит характер малой поправки. Для исследуемого сплава $V_{85}Ni_{15}$ по результатам вычислительных экспериментов $\sigma = 0.1$, причем параметр скорости захвата в широком диапазоне $a \leq 0.1$ практически не влияет на проникающий поток, поскольку ловушки быстро насыщаются. Входные числовые величины: $\ell = 0.019$ см, $S = 0.58$ см², $V_{\text{in}} = 1510$ см³, $V_{\text{out}} = 1520$ см³.

Результаты аппроксимации экспериментальных (зашумленных незначительно в относительном масштабе) входного и выходного давлений молекулярного водорода модельными кривыми представлены на рис. 1–4. Скорость убывания «просвета» между кривыми ($p_{\text{in}}(t) - p_{\text{out}}(t)$) указывает на рост проницаемости с увеличением температуры в рассматриваемом диапазоне. При $T = 550$ С точность приближения несколько хуже (в пределах экспериментальной погрешности), что связано с естественным накоплением «возмущений», не учитываемых моделью: повторное использование образца приводит, строго говоря, к изменению структуры поверхности.

На рис. 5–7 представлены зависимости оценок коэффициентов диффузии, десорбции (эффективной рекомбинации), прилипания (на пути из молекулярного водорода в растворенный атомарный) и проницаемости $\Phi \equiv DG = D\sqrt{\mu s/b}$ от температуры. С учетом уже упоминавшегося «дрейфа» самого материала (помимо экспериментальных условий) аппроксимация законом Аррениуса удовлетворительна. Зависимость $\mu \propto 1/\sqrt{T}$ незначительна на фоне экспонент. Отметим следующее. В [Бокштейн, 1978, с. 196] обсуждается связь между эффективным коэффициентом диффузии в двухфазной системе и коэффициентами диффузии в каждой из фаз. Приведен анализ возможных моделей. Конечно, в нашем случае нельзя вести речь о разных фазах, но тем не менее обнаружено соответствие «модели независимых потоков»: $D_{V_{85}Ni_{15}} \approx 0.85D_V + 0.15D_{Ni}$. Погрешность существенно зависит от температурного диапазона, в данном исследовании он достаточно узок ([400, 550] С) по технологическим соображениям. Данные по ванадию (D_V) почерпнуты из публикации [Алимов и др., 2014], по никелю — из [Юхимчук, 2009, с. 403].

Численное моделирование проводилось на вычислительном кластере КарНЦ РАН (0.8 TFlops), что позволило «просканировать» широкий физически разумный диапазон значений D_0 , E_D , b_0 , E_b , s_0 , E_s , z_{\max} , a . Обнаружено, что даже этого «минимального» набора интегральных параметров достаточно, чтобы формально (без дополнительных физических соображений)

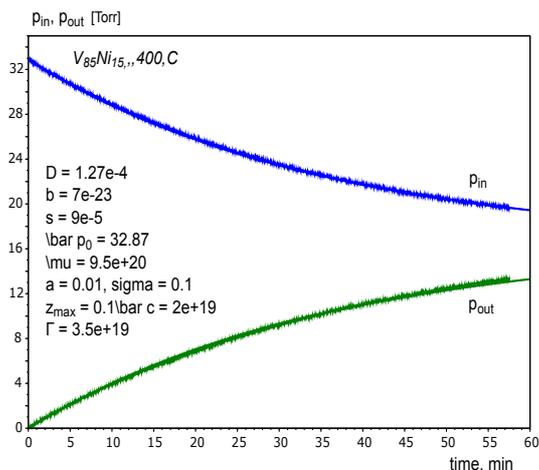


Рис. 1. Аппроксимация давлений, 400 С

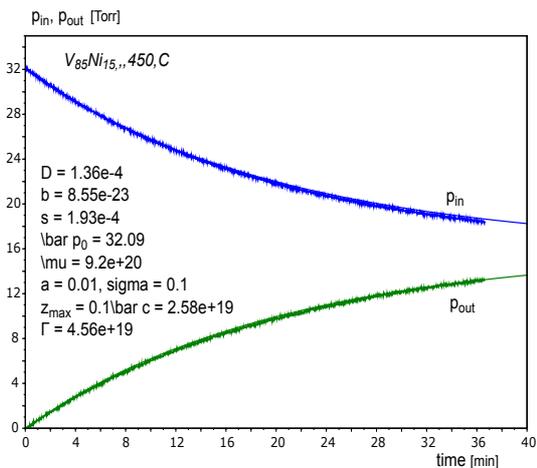


Рис. 2. Аппроксимация давлений, 450 С

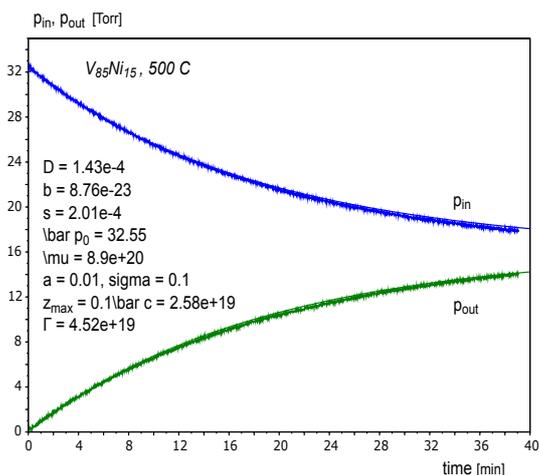


Рис. 3. Аппроксимация давлений, 500 С

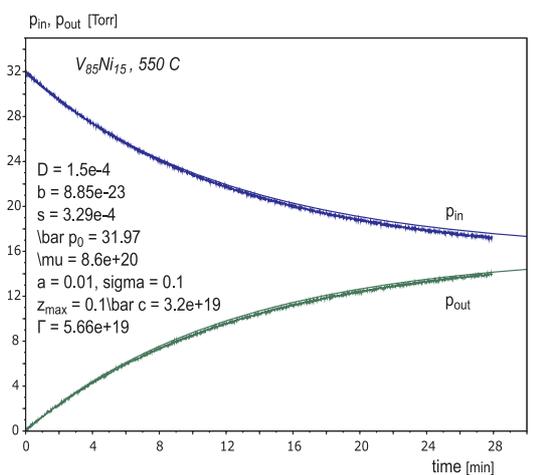


Рис. 4. Аппроксимация давлений, 550 С

аппроксимировать давления $p_{0,\ell}(t)$ неединственным образом. «Спасает» ограничение монотонности с ростом температуры, что соответствует наблюдаемому росту водородопроницаемости (рис. 1–4) и ориентировано на аррениусовскую зависимость физико-химических параметров переноса. Тут возникает некоторая опасность. Для определенности остановимся на коэффициенте объемной десорбции (эффективном коэффициенте рекомбинации) $b = b_{vol}$. Рассмотрим более детализированный баланс потоков, учитывая поверхность как потенциальный барьер (см. [Захаров, 1987, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]):

$$\dot{q}_{0,\ell}(t) = \mu(T)s(T)p_{0,\ell}(t)[1 - \theta_{0,\ell}(t)]^2 - b_{surf}(T)q_{0,\ell}^2(t) \pm D(T)\partial_x c|_{0,\ell},$$

$$k^-(T)[1 - c_{0,\ell}(t)c_{max}^{-1}]q_{0,\ell}(t) - k^+(T)[1 - \theta_{0,\ell}(t)]c_{0,\ell}(t) = \mp D(T)c_x|_{x=0,\ell},$$

где q [$1/(cm^2)$] — поверхностная концентрация, $\theta(t) \equiv q(t)/q_{max}$ — степень заполнения поверхности, множитель $[1 - \theta]^2$ учитывает необходимость двух сорбционных центров для диссоциации

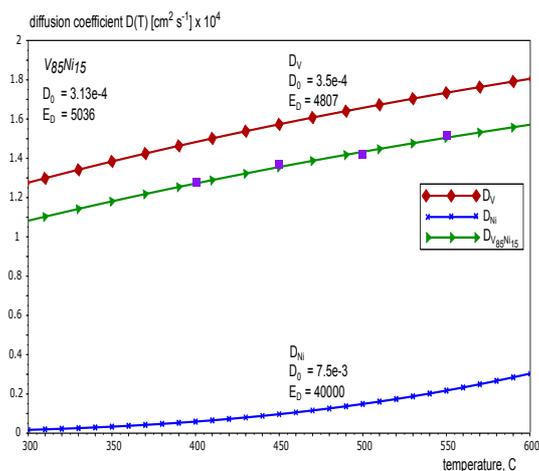


Рис. 5. Аррениусовская аппроксимация D

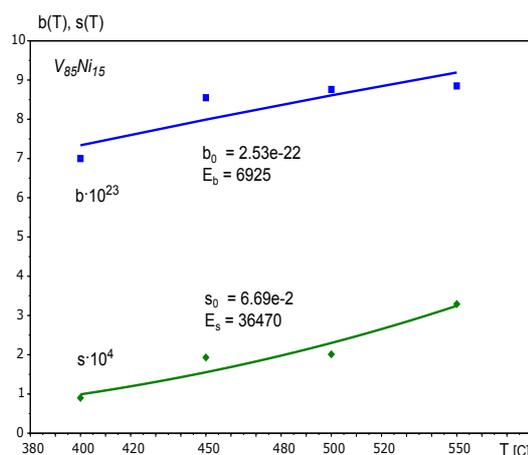


Рис. 6. Аррениусовская аппроксимация b, s

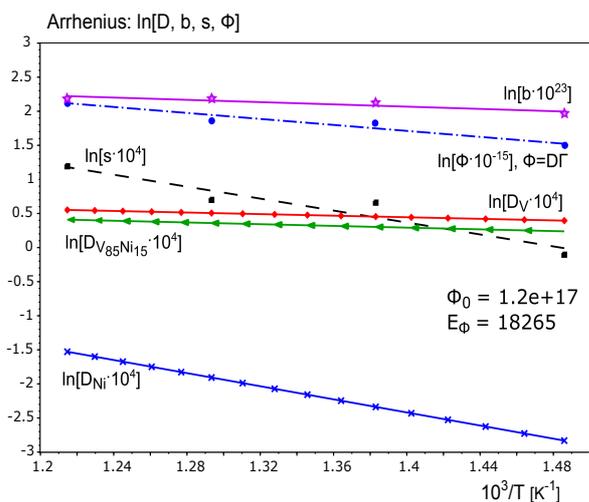


Рис. 7. Аррениусовские зависимости $(\ln -10^3/T)$

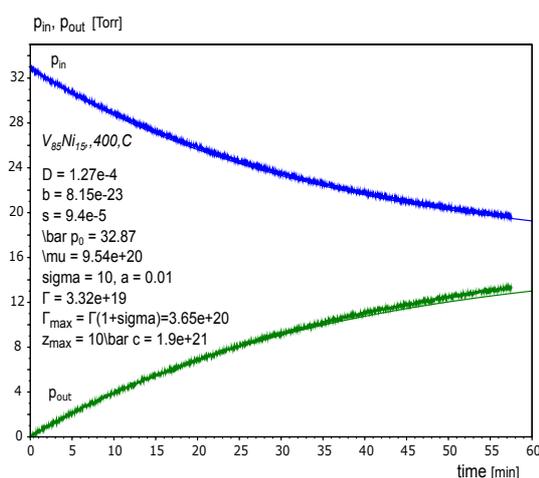


Рис. 8. Аппроксимация при $z_{\max} = 10 \bar{c}, 400 \text{ C}$

молекулы водорода на атомы. Величина $q_{\max} \sim 10^{15}$ лимитируется монослоем атомов водорода на поверхности. Первое уравнение читается так: рассогласование потоков адсорбции, десорбции и диффузии (справа) идет на накопление атомов Н на поверхности. Второе уравнение согласовывает потоки растворения и выхода из объема на поверхность. При малых концентрациях и накоплении ($\theta \ll 1, cq \ll c_{\max}, \dot{q} \approx 0$), относительно медленной диффузии по сравнению с растворением на поверхности, имеем в пределе $c = gq, g \equiv k^-/k^+$ и $b \equiv b_{\text{vol}} = b_{\text{surf}}/g^2$. Косвенно эти рассуждения фиксируют достаточно высокие температуры адекватности модели. Предполагая $b_{\text{surf}}, k^-, k^+$ аррениусовскими, можем в принципе получить «отрицательную энергию активации» E_b . Ориентируясь, однако, на широкий спектр исследований конструкционных материалов [Писарев и др., 2008; Юхимчук, 2009], мы постулировали монотонный рост b по T .

Еще одну опасность продемонстрируем на рис. 8. Согласно принятой модели равновесная концентрация \bar{c} при условиях насыщения $p = \text{const}, T = \text{const}$ определяется (после приравнивая к нулю всех 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 водород. При непродолжительной дегазации выделится именно он. Если нацеливаться на полную дегазацию, то растворимость другая: $\bar{c} + z_{\max} = \Gamma_{\max} \sqrt{p}$. В принятой модели $\Gamma_{\max} = \Gamma[1 + \sigma]$ при сохранении закона Сивертса $\bar{c} + z_{\max} \propto \sqrt{p}$. По сравнению с рис. 1 на рис. 8 с гипотетическим значением $z_{\max} = 10\bar{c}$ фиксирована общая растворимость на порядок больше. Если фиксировать 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 $c_0 = \bar{c}_0 = \Gamma\sqrt{p}$, $c_\ell = 0$ имеем $J = \Phi\sqrt{p}$, $\Phi \equiv D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$. Если же коэффициент проницаемости Φ вычислять по имеющимся значениям коэффициентов диффузии и растворимости, то можем получить $D\Gamma_{\max}$. По-видимому, это одна из причин разброса литературных данных по растворимости и проницаемости. Проблема в том, что на очень 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 кубические см и м в условиях $\ell, S \ll 1$). С целью повышения точности параметрической идентификации следует дополнительно провести эксперименты насыщения-дегазации или проницаемости более массивного образца ($\ell \sim \text{mm}$), чтобы заметнее проявились объемные характеристики материала на фоне поверхностных. Визуальным критерием сопоставимости влияния поверхности и объема можно считать заметную несимметричность графиков давлений $p_{0,\ell}(t)$ (с поправкой на различие объемов $V_{\text{in, out}}$).

Перейдем к анализу динамики объемных концентраций в рассматриваемом эксперименте «сообщающихся сосудов». Для определенности далее ограничимся $T = 400 \text{ C}$, поскольку качественная картина остается неизменной и при других температурах в рассматриваемом диапазоне. Начнем с приповерхностных ($x = 0, \ell$) — рис. 9, 10. В течение минуты происходит практически полное заполнение ловушек: $z_0 \approx z_\ell \approx z_{\max}$. Концентрации $c_0(t) = c(t, 0)$, $c_\ell(t) = c(t, \ell)$ быстро стабилизируются, но, как видно в масштабе часа, это локально: происходит смена переходного режима всплеска на медленный тренд. Сравнимое время стабилизации c_ℓ (по отношению к c_0 , когда на входе скачком создается давление в десятки Torr) объясняется большой водородопроницаемостью сплава и $\ell \ll 1$. Высокая скорость переходных процессов ожидаема, поскольку характеристическое время диффузии ℓ^2/D (с коэффициентом $D \sim 10^{-4}$ на расстояние $\ell \sim 0.02$) составляет всего несколько секунд. Общая концентрация определяется суммой $c + z$. Квазиравновесные (сивертсовские) концентрации растворенного диффундирующего водорода $\bar{c}_{0,\ell}(t) \propto \sqrt{p_{0,\ell}}$ (графики $\text{bar } c_{0,\ell}$) определяются по давлениям молекулярного водорода соотношениями $\mu s p_{0,\ell} = (\approx) b c_{0,\ell}^2$: $\bar{c}_{0,\ell}(t) = \Gamma \sqrt{p_{0,\ell}}$. С учетом захвата следует оперировать суммами $\bar{c}_{0,\ell}(t) + z_{\max}$ и $c_{0,\ell}(t) + z_{0,\ell}(t)$. По рис. 10 можно оценить, насколько рассогласование концентраций $c_\ell - \bar{c}_\ell$ на выходе существенно больше входного $\bar{c}_0 - c_0$. Лишь в асимптотическом смысле (по мере приближения к истинному равновесию) происходит сближение этих величин. Конечно, с точки зрения газоразделения нас в первую очередь интересует проникающий поток. Но аппроксимация градиента концентрации $\partial_x c$ разностным отношением $[c_\ell(t) - c_0(t)]/\ell$ ухудшается переходом к квазиравновесным оценкам как на входе ($\bar{c}_0 > c_0$), так и на выходе ($\bar{c}_\ell < c_\ell$).

Проиллюстрируем последние рассуждения. Примем базовую модель за «начало отсчета» и упростим ее в предположении квазиравновесности приповерхностных концентраций и линейного распределения в объеме (приближение Ричардсона для потока проницаемости):

$$\frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} = \pm S D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0,\ell} = \pm S D(T) \frac{c_\ell(t) - c_0(t)}{\ell} = \pm S D(T) \Gamma \frac{\sqrt{p_\ell(t)} - \sqrt{p_0(t)}}{\ell},$$

$$Q_{\text{in,out}} = \alpha p_{0,\ell}(t) V_{\text{in,out}} T^{-1} \Rightarrow \frac{dp_{0,\ell}}{dt} = \pm S D \Gamma [\alpha V_{\text{in,out}} \ell]^{-1} T [\sqrt{p_\ell(t)} - \sqrt{p_0(t)}].$$

Решая численно систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений для $p_{0,\ell}(t)$ с начальными данными $p_0(0) = \bar{p}_0$, $p_\ell(0) = 0$, получаем аппроксимацию (пунктирные линии на рис. 11)

экспериментальных давлений. Достаточно интегрировать одно уравнение в силу

$$\dot{p}_\ell(t) = -V_{\text{in}} V_{\text{out}}^{-1} \dot{p}_0(t) \Rightarrow p_\ell(t) = V_{\text{in}} V_{\text{out}}^{-1} [\bar{p}_0 - p_0(t)].$$

Результат неудовлетворителен, если сравнить с аппроксимацией базовой моделью (рис. 1). Но ценою существенной вариации «истинных» значений параметров можно добиться хорошего приближения (сплошные модельные линии). Это одна из причин разброса оценок: читая в литературе об «измеренном» коэффициенте, нужно следить, по какой модели его значение на самом деле вычислялось. Разумеется, каждая модель — это всего лишь модель, но при сравнении мы за «начало отсчета» берем принятую модель, поскольку квазистационарное приближение является ее дальнейшим и существенным упрощением. «Истинный» коэффициент проницаемости (данные приведены на рис. 11) равен $\Phi = D\Gamma \approx 4.438 \cdot 10^{15}$. При подгонке по квазиравновесностационарной модели получается $2.453 \cdot 10^{15}$, то есть почти в два раза заниженное значение. Сравнивая с отношением $[\bar{c}_0 - \bar{c}_\ell]/[c_0 - c_\ell] \approx 2$ (рис. 10), заключаем, что значительно более точной была бы квазистационарная модель $\dot{p}_{0,\ell}(t) = \pm S D [\alpha V_{\text{in,out}} \ell]^{-1} T [c_\ell(t) - c_0(t)]$. Но информации о граничных концентрациях нет, и «вынужденная сивертсовская» подстановка $c_{0,\ell} = \Gamma \sqrt{p_{0,\ell}}$ занижает коэффициент проницаемости при аппроксимации давлений. Формально можно принять модель

$$\frac{dp_{0,\ell}}{dt} = \pm S D \Gamma [\alpha V_{\text{in,out}} \ell]^{-1} T \eta [\sqrt{p_\ell(t)} - \sqrt{p_0(t)}], \quad p_\ell(t) = V_{\text{in}} V_{\text{out}}^{-1} [\bar{p}_0 - p_0(t)], \quad \eta \in (0, 1), \quad t_0 \geq 0,$$

но об априорном множителе η нет информации (кроме $\eta \rightarrow 1$ с ростом начального момента t_0).

Полученная оценка проницаемости $\Phi = 4.44 \cdot 10^{15}$ при переходе от $1_{\text{H}}/(\text{s cm Torr}^{1/2})$ к $\text{mol}_{\text{H}_2}/(\text{s m Pa}^{1/2})$ принимает значение $\approx 3.2 \cdot 10^{-8}$ (400 C), что согласуется с данными $3 \cdot 10^{-8}$ [Dolan, 2010]. Ясно, что по мере стремления к равновесию (не обязательно реализовывать подгонку с момента времени $t_0 = 0$, лучше пропустить начальный переходный процесс) и с повышением температуры поправочный коэффициент η будет расти ($\eta \rightarrow 1$). Эта динамика проиллюстрирована на рис. 12 ($t_0 = 5 \text{ min}$). Пунктиру соответствует квазиравновесная модель с исходными данными на рис. 3, а сплошные линии получены за счет искажения Φ .

Отметим также следующее обстоятельство. 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 отличий $c_{0,\ell}$ от $\bar{c}_{0,\ell}$). С ростом времени квазистационары все ближе к квазиравновесным распределениям. Это означает, что обратная задача параметрической идентификации исходной базовой модели будет плохо обусловлена (в смысле слабой чувствительности модельных давлений к вариациям параметров, сохраняющих значение Φ). Как показано на рис. 13 (параметры указаны в соответствии с аппроксимацией при $\ell = 0.019 \text{ cm}$, рис. 1), увеличение толщины мембраны в разы кардинально не решит проблему: качественно картина сохраняется, а изменение уровней давлений происходит в значительно меньшем масштабе. Для «раскачки» комплекса $D\Gamma$ целесообразно провести эксперименты насыщения-дегазации (хотя бы при нескольких температурах) более массивного образца. Это дало бы информацию о коэффициенте растворимости Γ , что позволит «отделить» поверхностные параметры b , s от объемного D . Если емкость ловушек значительна, то следует фиксировать начальный всплеск десорбции диффузионно подвижного водорода и последующий длительный этап высвобождения из ловушек (для оценки Γ и $\Gamma_{\text{max}}(z_{\text{max}})$).

Перейдем к представлению распределений концентрации водорода в объеме, по толщине мембраны ($x \in [0, \ell]$) — рис. 14–16. Очень быстро устанавливается квазистационарный режим проницаемости, характеризуемый практически линейным распределением $c(t, x)$. Характеристическое время диффузии ℓ^2/D — несколько секунд. Учет захвата приводит к вертикальному сдвигу

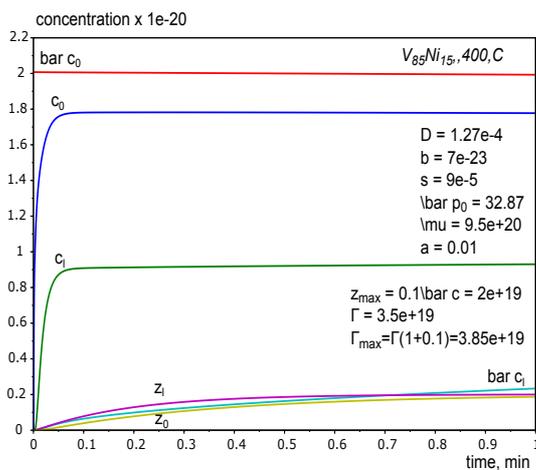


Рис. 9. Приповерхностные концентрации, 1 min

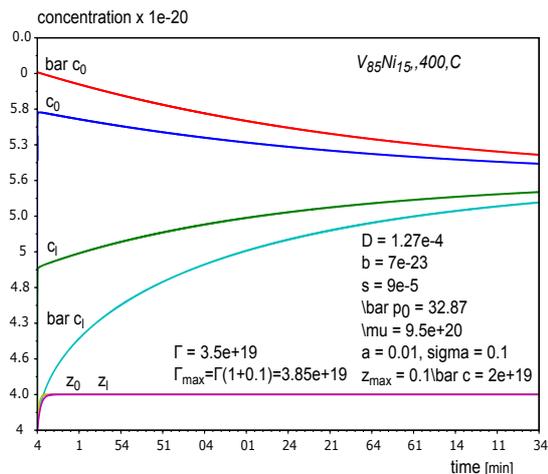


Рис. 10. Приповерхностные концентрации, 60 min

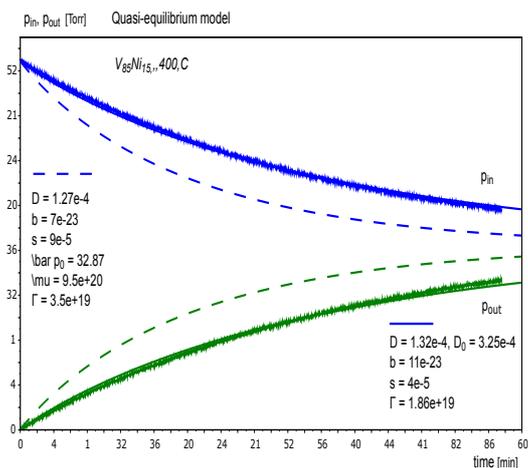


Рис. 11. Квазиравновесная модель, 400 C

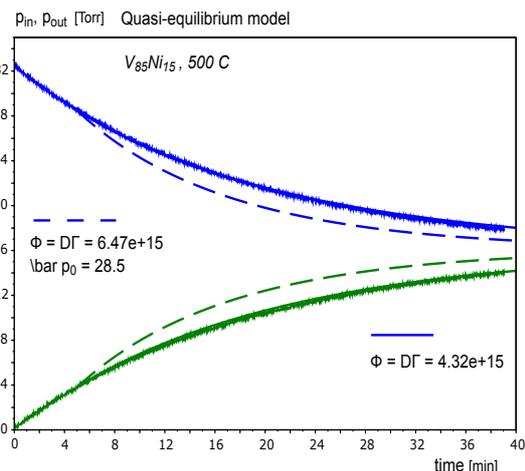


Рис. 12. Квазиравновесная модель, 500 C

графиков, спадающему к $x = \ell$ лишь на этапе насыщения ловушек (при $z = z_{\max}$ сдвиг параллельный). В течение полминуты градиент растет (по абсолютному значению), а затем концентрация на входе начинает падать, на выходе — продолжает расти. В середине пластины формируется точка перегиба, что отчетливо видно при относительно больших временах (рис. 15). Рис. 16 иллюстрирует динамику различий квазистационарных и квазиравновесных (пунктиром) распределений. Подчеркнем, что под квазистационаром мы понимаем практически линейный по x профиль концентрации $c(t, x)$ с насыщенными ловушками (как при установлении стационарной проницаемости), который относительно медленно меняется со временем. Квазиравновесным считаем такой квазистационар, который характеризуется заменой $c_{0,\ell}(t)$ на «сивертсовские» концентрации $\bar{c}_{0,\ell} = \Gamma \sqrt{p_{0,\ell}(t)}$ ($z = z_{\max}$).

Завершим обсуждение численного моделирования анализом динамики потоков. Вследствие скачкообразного напуска водорода (под достаточно большим давлением) на входе происходит быстрый переходный процесс (рис. 17). Резкий всплеск (плотности) входного диффузи-

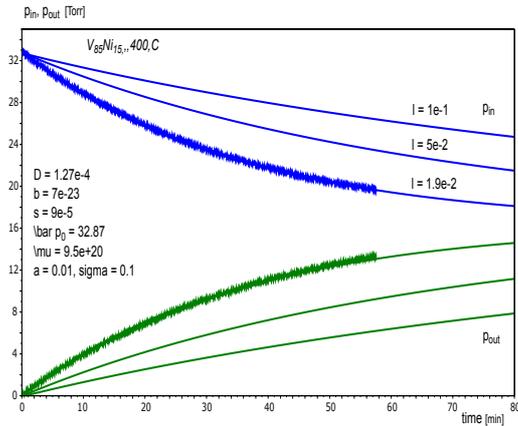


Рис. 13. Зависимость давлений от толщины l

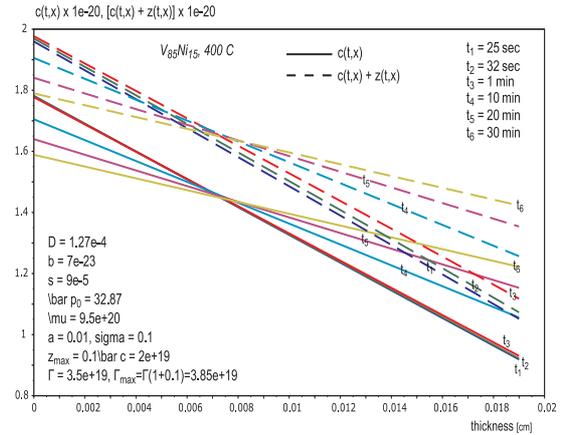


Рис. 14. Распределения концентрации, ~ 30 min

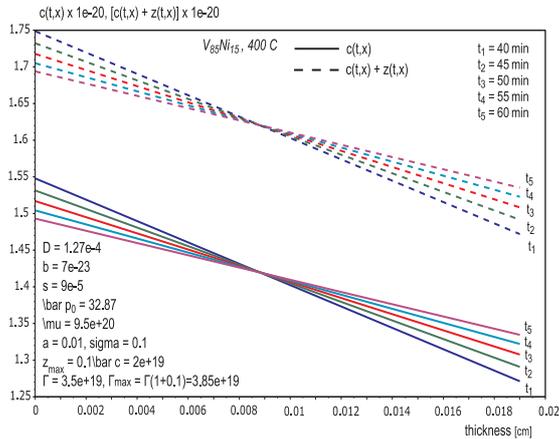


Рис. 15. Распределение концентрации, ~ 60 min

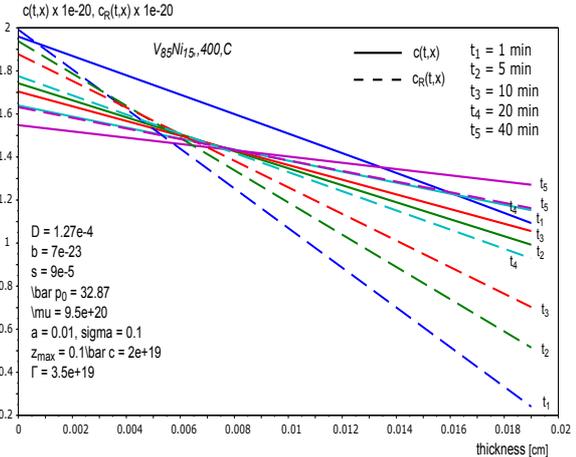


Рис. 16. Сравнение с приближением Ричардсона

онного потока $J_0(t) = -D\partial_x c(t, 0)$ (материал вначале «пуст») сменяется спадом и стабилизацией. На выходе поток диффузии $J_\ell(t) = -D\partial_x c(t, \ell)$ практически совпадает с десорбционным, поскольку давление в выходном объеме еще пренебрежимо мало для регистрации заметной ресорбции $\mu(T)s(T)p_\ell(t)$. «Слипание» $J_0(t), J_\ell(t)$ говорит о том, что наступил квазистационарный режим: сколько вошло атомов водорода в единицу времени в образец, столько и вышло, распределение в объеме линейное. Поток водородопроницаемости в приближении Ричардсона $-D[\bar{c}_\ell(t) - \bar{c}_0(t)]/\ell = -D\Gamma[\sqrt{p_\ell(t)} - \sqrt{p_0(t)}]/\ell$ обозначен как J_R . Локальная стабилизация потоков в масштабе часа (рис. 18) выглядит лишь переходом к длительным монотонным трендам. Потоки $\mu s p_{0,\ell}$ не отражены в силу баланса $\mu s p_{0,\ell} - bc_{0,\ell} = \pm J_{0,\ell}$. Заметна ошибка превышения J_R над «истинным» уровнем проницаемости $J_0 = J_\ell$.

Заключение

Модель ориентирована на задачу выбора материалов для мембранной технологии выделения особо чистого водорода. Физико-технический характер задачи предполагает оценку основ-

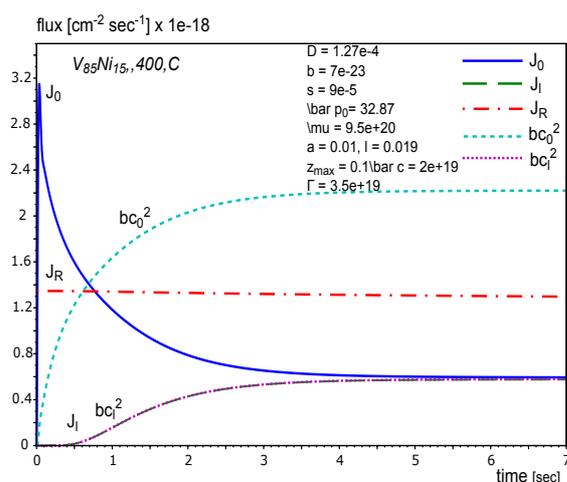


Рис. 17. Динамика потоков, ~ 10 sec

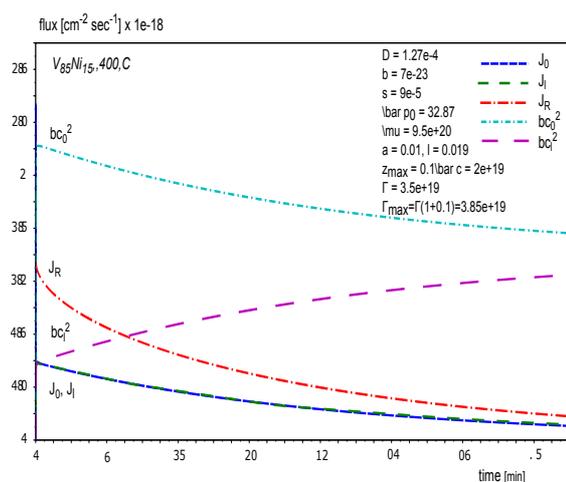


Рис. 18. Динамика потоков, ~ 60 min

ных интегральных показателей с учетом ограниченной информативности эксперимента. Введен параметр максимальной емкости стока z_{\max} без детализации многообразия ловушек. Мембраны в установках газоразделения тонкие, материал достаточно однороден, с высокой водородопроницаемостью, так что захват носит характер малой поправки. Что касается диффузии, то обнаружено соответствие «модели независимых потоков»: $D_{V_{85}Ni_{15}} \approx 0.85D_V + 0.15D_{Ni}$.

Результаты вычислительных экспериментов демонстрируют способность принятой модели аппроксимировать данные измерений в пределах экспериментальных погрешностей. Результаты моделирования соответствуют физическим представлениям качественного характера, но позволяют дополнить их информацией о «производных» выходных данных по отношению к вариациям параметров водородопроницаемости материала. Однозначность определения значений параметров нельзя гарантировать без дополнительных физически оправданных предположений о монотонном росте с увеличением температуры в рассматриваемом «рабочем» диапазоне.

При относительно высоких давлениях напуска комплекс параметров $D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$ является определяющим для тонких мембран с высокой водородопроницаемостью, что требует разработки специального математического аппарата при решении обратной задачи параметрической идентификации. В частности, с высокой точностью невозможно оценить емкость ловушек, чей вклад в общую растворимость в объеме материала может оказаться значительным. Целесообразно, наряду с проницаемостью, проводить оценку растворимости методом насыщения-дегазации. Это позволит «разделить» влияние объемных и поверхностных процессов.

Показано, что для очень тонких мембран с высокой водородопроницаемостью пользоваться приближением Ричардсона («сивертсовские» концентрации в приповерхностном объеме) можно лишь с целью оценки порядка коэффициента проницаемости.

Список литературы

- Алимов В. Н., Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Лившиц А. И. Перенос водорода металлами 5-й группы: достижение максимальной плотности потока сквозь ванадиевую мембрану // Письма в ЖТФ. — 2014. — Т. 40, Вып. 5. — С. 88–93.
- Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. — М.: Металлургия, 1978. — 248 с.
- Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. — М.: Наука, 1987. — 296 с.
- Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд и В. Фёлькль. — Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981. — 506, 430 с.
- Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. — М., 1960. — 585 с.

- Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. — Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. — 697 с.
- Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С. Проницаемость водорода через металлы. — М.: МИФИ, 2008. — 144 с.
- Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем «металл-водород». — Томск: ТПУ, 2008. — 286 с.
- Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // *J. of Membrane Science*. — 2010. — Vol. 362. — P. 12–28.
- Evard E., Gabis I., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modelling // *Int. J. of Hydrogen Energy*. — 2010. — Vol. 35. — P. 9060–9069.
- Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // *Technical Physics*. — 1999. — Vol. 44. — P. 90–94.
- Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. — Wiley-VCH, 2010. — 353 p.
- Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // *Acta Mechanica*. — 2008. — Vol. 195. — P. 295–304.
- Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., and Arinov B. Alloys based on 5 group metals for hydrogen purification membranes // *J. of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 645, Supplement 1. — P. S36–S40. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>.
- Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr. Metal hydride hydrogen compressors: a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — Vol. 39. — P. 5818–5851.
- Song G., Dolan M. D., Kellam M. E., Liang D., Zambelli S. V-Ni-Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. of Alloys and Compounds*, 2015. — Vol. 509, Iss. 38. — P. 9322–9328. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>.
- The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. — Cambridge University Press, 2009. — 646 p.
- Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. — Springer, 2009. — 338 p.
- Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *Int. J. of Hydrogen Energy*. — 2011. — Vol. 36. — P. 1295–1305.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydrating // *Applied Mathematical Modelling*. — Vol. 33. — 2009. — P. 3776–3791.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // *Mathematical Modelling*. — New York: Nova Sci. Publishers, 2012. — P. 269–302.