

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Н. И. Родченкова<sup>2</sup>, Ю. В. Заика<sup>1</sup>

Институт прикладных математических исследований  
Карельского научного центра РАН, Петрозаводск  
<sup>1</sup>zaika@krc.karelia.ru, <sup>2</sup>nirodchenkova@krc.karelia.ru

*Производство высокочистого водорода необходимо для экологически чистой энергетики и различных химико-технологических процессов. Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Требуется оценить параметры диффузии и сорбции с тем, 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, разностная схема решения краевой задачи и результаты моделирования.*

### Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–10]. 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. На обратимом легировании металлов водородом основаны процессы пластифицирования и термоводородной обработки титановых сплавов. Некоторые частные задачи материаловедения исследованы в [11–15]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [7]. 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 статье остановимся на моделировании водородопроницаемости, учитывая лишь лимитирующие факторы и ограниченную информацию, содержащуюся в измерениях рассматриваемого эксперимента. Основой для проведенных исследований послужила работа [16], содержащая данные по водородопроницаемости сплава  $Ta_{77}Nb_{23}$ .

## Модель водородопроницаемости

Вначале кратко опишем эксперимент. Образец исследуемого материала, нагретого до фиксированной температуры, является перегородкой вакуумной камеры. Предварительно проведена дегазация. В начальный момент времени на входной стороне создается давление молекулярного водорода. Измеряется падающее давление на входе и растущее давление водорода в выходной изолированной емкости. Информативность результатов эксперимента ограничена, поэтому в модели водородопроницаемости будем учитывать только основные факторы для прикладной задачи мембранной фильтрации.

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец материала (пластину толщины  $l$  и площади  $S$ ). Температура  $T$  постоянна в течение эксперимента. Часть атомов Н взаимодействует с ловушками (микродефекты различной природы), 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

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

где  $c(t, x)$  – концентрация диффундирующего водорода (атомарного);  $z(t, x)$  – концентрация захваченного ловушками диффузанта;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\alpha \equiv \alpha_{\text{in}}$  и  $\alpha_{\text{out}}$  – коэффициенты поглощения и высвобождения атомов Н ловушками. Знак тождества часто используем в смысле равенства по определению. Величину  $z_{\max}$  считаем малой (материал достаточно однородный), захват носит характер поправки и не требует более детального моделирования. Для конструкционных материалов в рабочем диапазоне температур в процессе насыщения и проницаемости обычно  $\alpha_{\text{out}} \ll \alpha_{\text{in}}$ , поэтому нет необходимости усложнять модель. Далее полагаем  $\alpha_{\text{out}} = 0$ , подразумевая, что  $\alpha_{\text{out}} > 0$ , когда речь идет о полной дегазации. Величины  $D$ ,  $\alpha$  зависят от температуры  $T$  образца по закону Аррениуса с предэкспоненциальными множителями  $D_0$ ,  $\alpha_0$  и энергиями активации  $E_D$ ,  $E_a$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная):  $D = D_0 \exp \{ -E_D / [RT(t)] \}$ ,  $\alpha = \alpha_0 \exp \{ -E_a / [RT(t)] \}$ .

Начальные данные: в силу предварительной дегазации  $c(0, x) = 0$ ,  $z(0, x) = 0$ ,  $x \in [0, l]$ . Из баланса потоков получаем следующие нелинейные граничные условия:

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

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

Здесь  $Q_{\text{in}}(t)$ ,  $Q_{\text{out}}(t)$  – количества атомов водорода во входной емкости объема  $V_{\text{in}}$  и выходной емкости объема  $V_{\text{out}}$ ,  $c_0(t) \equiv c(t, 0)$ ,  $c_\ell(t) \equiv c(t, l)$ . 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 контексте рассматриваемой методики эксперимента удобно в качестве единиц измерений выбрать  $[l] = \text{см}$ ,  $[p] = \text{торр}$ . Тогда численно получаем зависимость  $J_p = \mu p$ ,  $\mu(T) \approx 2.474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$  ( $[\mu] = 1_{\text{H}_2}/(\text{торр см}^2 \text{ с})$ ,  $[T] = \text{К}$ ). Лишь малая часть «налетающих» атомов Н окажется в абсорбированном состоянии в объеме. Это отражается множителем  $s$ . Итак,  $\mu s p$  – результирующий поток атомов в объем сквозь поверхность без разделения на более элементарные стадии. По контексту слово плотность обычно опускаем. Можно вместо  $s$  написать  $2s$  и интерпретировать безразмерный вероятностный множитель  $s$  как долю абсорбируемых атомов Н.

Далее,  $bcs_{0,x}^2 [1_{\text{H}}/(\text{см}^2 \text{ с})]$  – плотности потоков десорбции из образца,  $b$  – коэффициент десорбции. 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  $\bar{p}$  молекулярного водорода при  $T = \text{const}$ , то в итоге установится равновесная концентрация  $\bar{c}$  растворенного атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (2), (3), приравнивая производные к нулю, получаем  $\bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$ ,  $\Gamma \equiv \sqrt{\mu s/b}$ . Таким образом, модель соответствует диапазону адекватности закона Сиверса ( $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$ ).

Уточним экспериментальные условия. Объемы  $V_{\text{in,out}}$  – несколько литров, толщина мембраны  $l$  меньше мм, площадь  $S$  – около  $\text{см}^2$ , давление напуска  $p_0(0)$  – несколько десятков торр. Диапазон  $[p_{\text{min}}, p_{\text{max}}]$  невелик, ограничимся  $z_{\text{max}} = \sigma c$ ,  $\sigma \leq 0.1$ . Это не приведет к нарушению закона Сиверса ( $\bar{c} + z_{\text{max}} \propto \sqrt{\bar{p}}$ ), причем  $\bar{c} + z_{\text{max}} \approx \bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$  в пределах экспериментальной точности. Остается определить величины  $Q_{\text{in}}, Q_{\text{out}}$ . 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  $[p] = \text{Па}$ ,  $[V] = \text{м}^3$ ,  $[k] = \text{Дж/К}$ ). С учетом соотношений  $\text{торр} = 133,32 \text{ Па}$ ,  $\text{Па} = \text{Дж/м}^3$  (формально), получаем для соответствующих давлений и объемов в граничных условиях (2), (3)  $Q = 2N = apV/T$ ,  $\alpha \approx 1.931 \cdot 10^{19}$ . Здесь  $p, V, T$  означают численные значения в единицах торр,  $\text{см}^3$ , К.

Величину  $z_{\text{max}}$  можно считать независимым параметром модели. Связь  $z_{\text{max}} = \sigma c$  принята по следующим соображениям. Значение  $z_{\text{max}}$  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 указанных условиях эксперимента эту связь монотонной, принимаем пропорцию  $z_{\max} = \sigma \bar{c}$  ( $\sigma \ll 1$ ) с учетом того, что материал однороден и захват невелик. Общая растворимость определяется концентрацией  $\bar{c} + z_{\max} \ll \bar{p}$ . Это согласуется с известным мнением [17]: «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.

Модель (1)–(3) будем считать *базовой*. При необходимости можно учесть емкость поверхности как «удерживающей силы». 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. 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. Простейший вариант (без учета напряжений и деформаций) – считать значения  $s$ ,  $b$  различными при  $x = 0, l$ . При такой детализации образуется «снежный ком» параметров с неизвестными априори значениями.

### Безразмерная форма краевой задачи

Представим компактно базовую модель:

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

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

$$\frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} = -[\mu(T)s(T)p_{0,f}(t) - b(T)c_{0,f}^2(t)]S, \quad Q_{\text{in,out}} = \alpha p_{0,f}(t)V_{\text{in,out}}T^{-1}.$$

Выберем соответствующие 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  $\bar{Q}_{\text{in}} = \alpha\bar{p}_0V_{\text{in}}/T$ ,  $\bar{Q}_{\text{out}} = \alpha\bar{p}_0V_{\text{out}}/T$ . Перейдем к безразмерным координате  $y = x/l$ , концентрациям  $u = c/\bar{c}$ ,  $v = z/\bar{c}$  ( $z_{\max} = \sigma\bar{c}$ ) и времени  $\tau$ :  $t = D^{-1}l^2\tau$  ( $[D] = \text{см}^2/\text{с}$ ). Получаем следующую краевую задачу:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \tilde{a} \left[ 1 - \frac{v}{v_m} \right] u, \quad \frac{\partial v}{\partial \tau} = \tilde{a} \left[ 1 - \frac{v}{v_m} \right] u, \quad u, v \in [0, 1], \quad y \in (0, 1), \quad \tau > 0, \quad v_m \equiv v_{\max}$$

$$u(0, y) = 0, \quad v(0, y) = 0, \quad y \in [0, 1], \quad \tilde{a}(T) = \alpha l^2 D^{-1}, \quad u_{0,1}(\tau) \equiv u(\tau, y)|_{y=0,1}$$

$$\bar{p}_{0,1}(\tau) \equiv p_{0,f}(t)\bar{p}_0^{-1}, \quad \bar{P}_0 \equiv \mu s \bar{p}_0, \quad W(T) \equiv b \bar{c} l^2 D^{-1} = \bar{P}_0 l [D \bar{c}]^{-1},$$

$$W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2] = -\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0}, \quad W[\bar{p}_1 - \alpha_1^2] = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=1}, \quad \bar{Q}_m = S f \bar{c} = V_m \bar{c},$$

$$\bar{Q}_{in} \frac{d\bar{p}_0}{dt} = -\bar{Q}_m W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2], \quad \bar{p}_0(0) = 1, \quad \bar{Q}_{in} = \alpha V_{in} \bar{p}_0 T^{-1},$$

$$\bar{Q}_{out} \frac{d\bar{p}_1}{dt} = -\bar{Q}_m W[\bar{p}_1 - \alpha_1^2], \quad \bar{p}_1(0) = 0, \quad \bar{Q}_{out} = \alpha V_{out} \bar{p}_0 T^{-1}.$$

«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  $W$  [3] играет определяющую роль при анализе варианта метода проницаемости, когда на выходе производится постоянное вакуумирование (метод прорыва).

*Замечание.* Формально нулевые начальные и граничное условие  $W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2] = -\left. \frac{\partial_y u}{\partial y} \right|_{y=0}$  не согласованы при  $t \rightarrow +0$  ( $\bar{p}_0(0) = 1$ ,  $\alpha_0(0) = 0$ ,  $\partial_y u(0,0) = 0$ ). 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.

### Модель квазистационарной проницаемости

Для приемлемого времени установления равновесия или стационара в экспериментальной практике используются тонкие мембраны (доли миллиметра). Материал для газоразделения подбирается с высокой водородопроницаемостью. По этим причинам быстро устанавливается квазистационарный режим, когда распределение атомов водорода практически линейное с относительно медленным дрейфом. В такой ситуации нерационально решать на каждой итерации идентификации модели нелинейные краевые задачи при текущих приближениях параметров. Изложим квазистационарную модель водородопроницаемости.

Экспериментально фиксируется время  $t_0 \ll t^*$ , когда в выходной камере начинается заметный рост давления молекулярного водорода,  $\bar{p}_1(t_0) > 0$ . Подразумеваются масштабы давления превышения шума и времени установления проницаемости  $t^*$ . За время заполняются ловушки малой емкости ( $z_{max} \ll \bar{c}$ ) и устанавливается линейный квазистационар:  $c(t_0, x) \approx \bar{c}(t_0, x) = A(t_0)x + B(t_0)$  ( $B \approx c_0$ ,  $A < 0$ ). Выходной поток еще незаметен:  $\bar{c}(t_0, \ell) = A(t_0)\ell + B(t_0) = 0$ . По падению давления во входной камере вычисляем количество «пропавших» атомов  $\bar{Q}_{in} = \alpha V_{in} p(t_0)/T$ . Захвачено  $S f z_{max}$  атомов водорода, остаток равен  $S \int_0^\ell [A(t_0)x + B(t_0)] dx = S [B(t_0)\ell + A(t_0)\ell^2/2]$ . Это позволяет при фиксированном  $z_{max}$  определить значения  $A(t_0)$  и  $B(t_0)$ . При  $t = t_0$  приближенно имеем

$$\alpha V_{\text{out}} T^{-1} \dot{p}_f(t_0) = \frac{dQ_{\text{out}}}{dt} = -SD \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=f} = -SDA(t_0) > 0.$$

Это соотношение дает принципиальную возможность оценки  $D$ . Измерения давления зашумлены, операция дифференцирования вычислительно некорректна, момент  $t_0$  и наклон графика  $p_f(t)$  достаточно условны, так что имеется в виду лишь начальная грубая оценка.

Дальнейшие выкладки проведем уже для безразмерной модели. Поскольку ловушки уже заполнены, то  $f = 0$  и квазистационаром ( $\partial_t u \approx 0$ ) является линейное распределение

$$u(x, y) \approx \bar{A}(\tau)y + \bar{B}(\tau), \quad \tau \geq \tau_0 \equiv D\ell^{-2}t_0, \quad \bar{A}(\tau_0) = A(t_0)\ell\bar{c}^{-1}, \quad \bar{B}(\tau_0) = B(t_0)\bar{c}^{-1}.$$

Остается определить  $\bar{A}(\tau)$ ,  $\bar{B}(\tau)$  ( $\tau > \tau_0$ ). Из граничных условий с учетом  $\partial_y u = \bar{A}$ :

$$W[\bar{\beta}_0 - \bar{B}^2] = -\bar{A}, \quad W[\bar{\beta}_1 - [\bar{A} + \bar{B}]^2] = \bar{A}, \quad \beta_0 \frac{d\bar{\beta}_0}{d\tau} = \bar{A}, \quad \beta_1 \frac{d\bar{\beta}_1}{d\tau} = -\bar{A}, \quad \beta_{0,1} \equiv \bar{Q}_{\text{in,out}} \bar{Q}_m^{-1}.$$

Из последних двух уравнений получаем  $\gamma d\bar{\beta}_0/d\tau = -d\bar{\beta}_1/d\tau$ , где  $\gamma \equiv \beta_0/\beta_1 = V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$ . Условие согласования наклонов  $\gamma \dot{\bar{\beta}}_0(t) = -\dot{p}_f(t)$  ( $t \geq t_0$ ) означает равенство потоков на входе и выходе мембраны и может считаться критерием выхода на квазистационарный режим проницаемости. Разумеется, подобные асимптотические равенства проверяются с большой погрешностью и носят скорее вспомогательный качественный характер. Интегрируя с учетом  $\bar{\beta}_1(\tau_0) = 0$ , имеем простую связь давлений  $\bar{\beta}_1(\tau) = \gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0(\tau)]$ ,  $\tau \geq \tau_0$ .

Остается определить входное давление  $\bar{\beta}_0$ . Заменяем в первом уравнении  $\bar{A} - \beta_0 \dot{\bar{\beta}}_0$  ( $\dot{\bar{\beta}}_0 = d\bar{\beta}_0/d\tau$ ) и выражаем  $\bar{B} - [\bar{\beta}_0 + \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0]^{1/2}$ . В силу неравенств  $\dot{\bar{\beta}}_0 < 0$  и  $\beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0 = -\bar{\beta}_0 + u_0^2 > -\bar{\beta}_0$  под корнем положительное число. Заменяя во втором уравнении  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  полученными выражениями, приходим к соотношению

$$\gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0] - [\beta_0 \dot{\bar{\beta}}_0 + \{\bar{\beta}_0 + \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0\}^{1/2}]^2 = \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0, \quad \bar{\beta}_0 = \bar{\beta}_0(\tau), \quad \tau \geq \tau_0. \quad (4)$$

Это обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, неразрешенное относительно производной. Не будем искать выражение  $d\bar{\beta}_0/d\tau = F(\bar{\beta}_0)$  с целью последующего интегрирования, а рассмотрим (4) как алгебраическое уравнение относительно производной.

Удобно ввести нормированную переменную  $Z(\tau) = -\beta_0 W^{-1} d\bar{\beta}_0/d\tau \in (0, 1)$ , которая монотонно убывает и удовлетворяет соотношению вида  $Z = F(Z)$ :

$$\gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0(\tau)] - [\sqrt{\bar{\beta}_0(\tau) - Z(\tau)} - WZ(\tau)]^2 = -Z(\tau), \quad \tau \geq \tau_0. \quad (5)$$

Начинаем с  $\tau = \tau_0$ . Начальное приближение  $Z(\tau_0) = -\bar{\beta}_0(\tau_0)\beta_0\beta^2/(W\bar{\beta}_0 D)$  можно найти грубо по начальному наклону графика  $p_f(t)$  ( $\dot{p}_f(t_0) = -\gamma \dot{\bar{\beta}}_0(t_0)$ ). Для поиска неподвижной точки  $Z = F(Z)$  применяем метод последовательных приближений  $Z_{k+1} = F(Z_k)$ . По  $Z(\tau_0)$  вычисляем  $d\bar{\beta}_0/d\tau \equiv \dot{\bar{\beta}}_0 = -Z(\tau_0)W/\beta_0$  и  $\bar{\beta}_0(\tau_0 + \delta\tau) \approx \bar{\beta}_0(\tau_0) + \dot{\bar{\beta}}_0 \delta\tau$  с малым шагом  $\delta\tau$ .

Далее смещаемся в точку  $\tau = \tau_0 + \delta\tau$  и снова решаем уравнение (5) относительно величины  $Z(\tau_0 + \delta\tau)$ . Итерационный процесс описан. Он не связан с решением краевых задач.

Отметим, что формально в уравнение (5) входит только параметр  $W$ . Напомним, что  $W = b\bar{c}\ell D^{-1} = \bar{P}_0 \ell [D\bar{c}]^{-1}$ ,  $\bar{P}_0 = \mu s \bar{p}_0$ ,  $\bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}_0}$ ,  $\Gamma = [\mu s b^{-1}]^{1/2}$ ,  $t = D^{-1} \ell^2 \tau$ . Поэтому в исходных переменных расчет модельных давлений  $p_0(\tau)$ ,  $p_s(\tau)$  потребует текущих приближений  $D$ ,  $b$ ,  $s$  (помимо входных данных  $l$ ,  $S$ ,  $V_{in,out}$ ,  $T$ ,  $\bar{p}_0 = p_0(0)$ ,  $t_0$ ).

Представляет интерес сравнение квазистационарного приближения с квазиравновесным, когда плотность потока водородопроницаемости сквозь мембрану моделируется формулой Ричардсона  $J_R = -D\Gamma[\sqrt{p_s(\tau)} - \sqrt{p_0(\tau)}]/\ell$ . Она получается, если в выражении  $J_{diff} = -D\partial_x c$  градиент концентрации заменить разностным отношением  $(c_s - c_0)/\ell$  с подстановкой равновесной зависимости  $c = \Gamma\sqrt{p}$ . Учет общей концентрации  $c + z_{max}$  не изменит  $J_R$ . Насколько такие приближения правомерны может показать (в рамках принятой модели) решение исходной краевой задачи, включающей и начальный (во многом определяющий) этап водородопроницаемости.

### Вычислительный алгоритм

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

$$\frac{U_m^{n+1} - U_m^n}{h_\tau} = \frac{U_m^{n+1} - 2U_m^{n+1} + U_{m+1}^{n+1}}{h_y^2} - \bar{a} [1 - \varphi_m^{n+1}] U_m^{n+1}, \quad \varphi_m^n = v_{max}^{-1} V_m^n. \quad (6)$$

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

$$\frac{\varphi_m^{n+1} - \varphi_m^n}{h_\tau} = \bar{a} v_{max}^{-1} [1 - \varphi_m^{n+1}] U_m^n, \quad \varphi_m^{n+1} = \frac{\varphi_m^n + h_\tau \bar{a} v_{max}^{-1} U_m^n}{1 + h_\tau \bar{a} v_{max}^{-1} U_m^n}. \quad (7)$$

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

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

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

Значения в начальный момент известны:  $U_m^0 - \varphi_m^0 = 0$  ( $0 \leq m \leq M$ ). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки

на  $(n + 1)$ -м слое в виде  $U_m^{n+1} = \alpha_{m+1} U_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}$ ,  $m = 0, \dots, M - 1$ . Прогночные коэффициенты ( $m: 1, \dots, M - 1$ ):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + s - \alpha_m + \bar{a} h_y^2 [1 - \vartheta_m^{n+1}]}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + s U_m^n}{2 + s - \alpha_m + \bar{a} h_y^2 [1 - \vartheta_m^{n+1}]} \quad (8)$$

Для нахождения начальных коэффициентов  $\alpha_1, \beta_1$  воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения  $U_{1,2}^{n+1}$  по явной разностной схеме (в равенстве (6) 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  $W[\bar{\beta}_0 - u_0^2] = -\partial_y u|_{y=0}$ . Выражение величины  $\bar{\beta}_0^{n+1}$  для подстановки в левую часть берем из аппроксимации

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{in} \frac{d\bar{\beta}_0}{dt} &= -\bar{Q}_m W[\bar{\beta}_0 - u_0^2] \Rightarrow \bar{Q}_{in} \frac{\bar{\beta}_0^{n+1} - \bar{\beta}_0^n}{h_x} = (\approx) -\bar{Q}_m W[\bar{\beta}_0^{n+1} - (U_0^{n+1})^2] \\ &\Rightarrow \bar{\beta}_0^{n+1} = \frac{\bar{\beta}_0^n + A_1 (U_0^{n+1})^2}{1 + A_1}, \quad A_1 = \frac{h_x \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_m} \end{aligned}$$

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

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

Зная выражение  $U_0^{n+1} = \alpha_1 U_1^{n+1} + \beta_1$  и значение  $U_0^{n+1}$ , 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. Предварительно подсчитываем  $U_{M-2,M-1}^{n+1}$  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  $\partial_y u|_{y=1} \approx [U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1} + 3U_M^{n+1}]/2h_y$ :

$$B_2 \equiv \frac{1 + A_2}{2h_y W}, \quad A_2 \equiv \frac{h_x \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_{out}}, \quad U_M^{n+1} = 0.5 \times \left[ -3B_2 + \sqrt{9B_2^2 - 4B_2(U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1}) + 4\bar{\beta}_M^n} \right]$$

Следующий этап: с текущими приближениями  $U_0^{n+1}, U_M^{n+1}$  решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных 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  $\vartheta^{n+1}$ , заменяя  $U_m^n$  в (7) на текущие приближения  $U_m^{n+1}$ , и значения коэффициентов (8) (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 вычисле-



ния, возвращаясь к предыдущему абзацу, до установления граничных значений  $U_{0,N}^{n+1}$  (обычно 2–3 итерации). Заключительный этап: переходим к следующему слою по  $\tau$ , вычислив  $\tilde{p}_{0,1}$  по формулам

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

### Результаты моделирования

Для определенности ориентируемся на экспериментальные условия и данные по сплаву Ta<sub>77</sub>Nb<sub>23</sub> [16]. По результатам вычислительных экспериментов  $\sigma = 0,1$ , причем параметр скорости захвата в широком диапазоне  $\alpha \leq 0,1$  практически не влияет на проникающий поток, поскольку ловушки быстро насыщаются. Фиксируем  $l = 0,014$  см,  $S = 0,785$  см<sup>2</sup>,  $V_{in} = 3000$  см<sup>3</sup>,  $V_{out} = 1750$  см<sup>3</sup>,  $T = 400$  °С. Модельные кривые давлений, аппроксимирующие графики из [16], представлены на рис. 1. Варьировались параметры  $D$ ,  $b$ ,  $s$ .

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  $\Gamma = \sqrt{\mu s/b}$  – коэффициент растворимости. Но следует иметь в виду, что это относится к диффузионно подвижному растворенному атомарному водороду. При непродолжительной дегазации выделится именно он. В принятой модели по результатам полной дегазации образца ( $\alpha_{out} > 0$ ,  $\alpha_{in} \bar{c} \gg \alpha_{out} z_{max}$ ) общая растворимость имеет другое значение:  $\bar{c} + z_{max} = \Gamma_{max}\sqrt{p}$ , где  $\Gamma_{max} = \Gamma[1 + \sigma]$  (с сохранением закона Сивертса  $\bar{c} + z_{max} \propto \sqrt{p}$ ). 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  $c_0 = \bar{c}_0 = \Gamma\sqrt{p}$ ,  $c_f = 0$  имеем  $J = \Phi\sqrt{p}/l$ ,  $\Phi = D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$ . Если же коэффициент проницаемости  $\Phi$  вычислять по имеющимся значениям коэффициентов диффузии и общей растворимости, то получим  $D\Gamma_{max}$ . По-видимому, это одна из причин разброса данных по растворимости и проницаемости. Проблема в том, что на малых по объему образцах ( $l, S \ll 1$ ) 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). С целью повышения точности параметрической идентификации желательнее дополнительно провести эксперименты насыщения-дегазации или проницаемости более массивного образца ( $l \sim$  мм), чтобы заметнее проявились объемные характеристики материала на фоне поверхностных. Визуальным критерием сопоставимости влияния поверхности и объема можно считать заметную несимметричность графиков давлений  $p_{0,f}(t)$  (с поправкой на различие объемов  $V_{in,out}$ ).

По сравнению с рис. 1 на рис. 2 с гипотетическим значением  $z_{\max} = 50 \bar{c}$  (пунктир) отражена общая растворимость в 46 с лишним раз больше. Для иллюстрации влияния объемов принят симметричный вариант  $V_{\text{in}} = V_{\text{out}} = 1500 \text{ см}^3$ . Какой предостерегающий вывод следует из рис. 2? Два материала демонстрируют практически одинаковую пропускную способность: давления не различаются в пределах шума измерений в 1 торр на фоне десятков торр. Величины  $D$  и  $\Gamma$  у них равны. По независимым «экспериментальным» данным  $D$  и  $\Gamma_{\max}$  (диффузии и растворимости) мы хотим оценить водородопроницаемость (коэффициент  $\Phi$  в условиях, когда формула  $J = \Phi \sqrt{p}/l$  достаточно точна). Для первого материала, соответствующего сплошной линии, получим практически верный результат, перемножив  $D$  и  $\Gamma_{\max}$ . Для второго материала водородопроницаемость будет завышена более чем в 46 раз ( $\Phi \ll D\Gamma_{\max}$ ). Если же взять, например,  $z_{\max} = 10 \bar{c}$ ,  $\alpha = 0.1$ , то ошибка составляет порядок, в то время как соответствующая пунктирная линия неотличима на рисунке от сплошной.

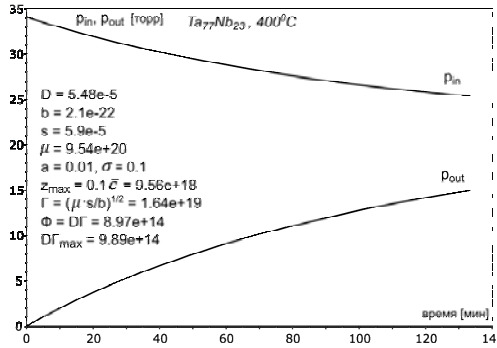
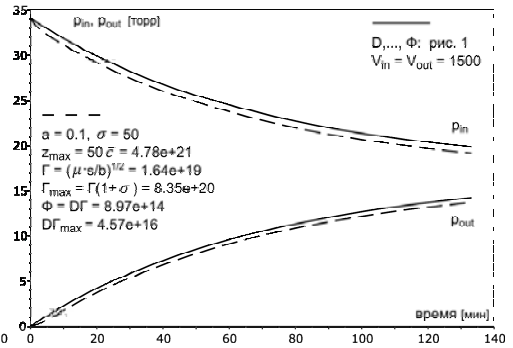


Рис. 1. Динамика давлений

Рис. 2. Аппроксимация при  $z_{\max} = 50 \bar{c}$ 

Перейдем к анализу динамики объемных концентраций в рассматриваемом эксперименте «сообщающихся сосудов» (параметры указаны в начале раздела и на рис. 1). Начнем с приповерхностных ( $x = 0, l$ ) – рис. 3, 4. В течение минуты происходит практически полное заполнение ловушек:  $z_0 \approx z_f \approx z_{\max}$ . Концентрации  $c_0(t) = c(t, 0)$ ,  $c_f(t) = c(t, l)$  быстро стабилизируются, но, как видно в масштабе двух часов (рис. 4), это локально: происходит смена переходного режима всплеска на медленный тренд. Сравнимое время локальной стабилизации  $c_l$  (по отношению к  $c_0$ , когда на входе скачком создается давление в десятки торр) объясняется большой водородопроницаемостью сплава и  $l \ll 1$ . Высокая скорость переходных процессов ожидаема, поскольку характеристическое время диффузии  $l^2/D$  (с коэффициентом  $D \approx 10^{-5}$  на расстояние  $l \approx 0,014$ ) составляет всего несколько секунд. Общая концентрация определяется суммой  $c + z$ . Квазиравновесные (сивертсовские) концентрации растворенного диффундирующего водорода  $\bar{c}_{0,f}(t) \propto \sqrt{p_{0,f}}$  (графики  $\sqrt{\text{bar } c_{0,f}}$ ) определяются по давлениям молекулярного водорода соот-

ношениями  $\mu s p_{0,t} = (\infty) h c_{0,t}^2: \bar{c}_{2,t}(t) - \Gamma \sqrt{p_{0,t}}$ . С учетом захвата следует оперировать суммами  $\bar{c}_{0,t}(t) + z_{\max}$  и  $c_{0,t}(t) + z_{0,t}(t)$ . По рис. 4 можно оценить, насколько рассогласование концентраций  $c_f - \bar{c}_f$  на выходе больше входного  $\bar{c}_0 - c_0$ . Лишь асимптотически (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  $[c_f(t) - c_0(t)]/l$  ухудшается переходом к квазиравновесным оценкам как на входе ( $\bar{c}_0 > c_0$ ), так и на выходе ( $\bar{c}_f < c_f$ ).

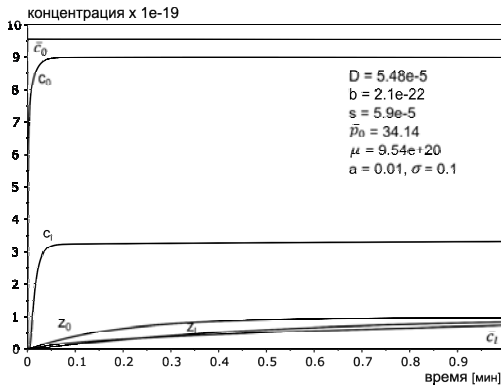


Рис. 3. Приповерхностные концентрации, 1 мин

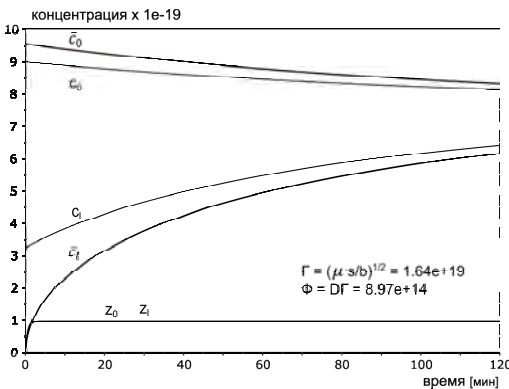


Рис. 4. Приповерхностные концентрации, 120 мин

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):

$$\frac{dq_{in,out}}{dt} = \pm SD(T) \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0,t} = \pm SD(T) \frac{c_f(t) - c_0(t)}{l} = \pm SD(T) \Gamma(T) \frac{\sqrt{p_f(t)} - \sqrt{p_0(t)}}{l}$$

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

Решая численно систему двух дифференциальных уравнений для  $p_{0,f}(t)$  с начальными данными  $p_0(0) = \bar{p}_0$ ,  $p_f(0) = 0$ , получаем приближение (пунктир на рис. 5). Достаточно интегрировать одно уравнение:  $\dot{p}_f(t) = -V_{in} V_{out}^{-1} \dot{p}_0(t) \Rightarrow p_f(t) = V_{in} V_{out}^{-1} [\bar{p}_0 - p_0(t)]$ .

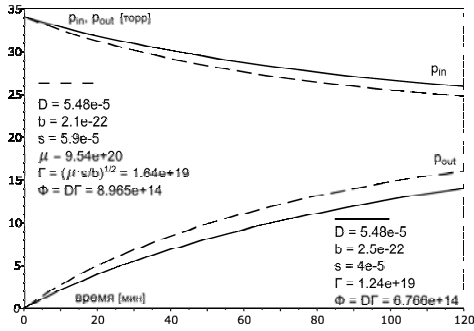


Рис. 5. Квазиравновесная модель

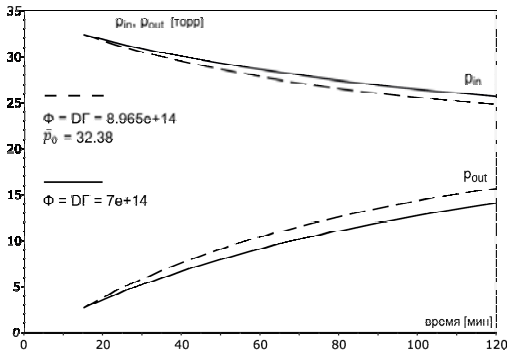


Рис. 6. Квазиравновесная модель,  $t_0 = 15$  мин

Результат неудовлетворителен, если сравнить с базовой моделью (рис. 1). Но ценою вариации «истинных» значений параметров можно добиться хорошего приближения (сплошные модельные линии на рис. 5). Это одна из причин разброса оценок: нужно следить, по какой модели «измеренный» коэффициент на самом деле вычислялся. Разумеется, каждая модель – всего лишь модель, но при сравнении мы за «начало отсчета» берем принятую базовую модель, поскольку квазистационарное приближение является ее дальнейшим и существенным упрощением. «Истинный» коэффициент проницаемости (данные приведены на рис. 5) равен  $\Phi = D\Gamma \approx 8,965 \cdot 10^{14}$ . При подгонке по квазиравновесностационарной модели получается  $6,766 \cdot 10^{14}$ , т. е. на 30 % заниженное значение. Сравнивая с разностным отношением  $[c_0 - c_f]/[c_0 - c_f] \approx 1.3$  (рис. 4), заключаем, что значительно более точной была бы квазистационарная модель  $\dot{p}_{0,f}(t) = \pm SD [\alpha V_{in,out} T]^{-1} T [c_f(t) - c_0(t)]$ . Но информации о граничных концентрациях нет и «вынужденная сивертсов-

ская» подстановка  $c_{0,x} - \Gamma\sqrt{p_{0,x}}$  занижает коэффициент проницаемости. Формально можно принять модель

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

но об априорном множителе  $\eta$  нет информации (кроме  $\eta \rightarrow 1$  с ростом момента  $t_0$ ). Ясно, что по мере стремления к равновесию (не обязательно реализовывать подгонку с момента времени  $t_0 = 0$ , лучше пропустить начальный переходный процесс) поправочный коэффициент  $\eta$  будет расти ( $\eta \rightarrow 1$ ). Эта динамика проиллюстрирована на рис. 6 ( $t_0 = 15$  мин). Пунктиру соответствует квазиравновесная модель с исходными данными на рис. 1, а сплошные линии получены подгонкой за счет искажения коэффициента проницаемости  $\Phi$ .

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  $\Phi$ , модельные графики давлений не изменятся. Для тонких мембран с большой водородпроницаемостью ситуация практически квазистационарна (линейные распределения концентрации), но отлична от квазиравновесной (из-за отличий  $c_{0,x}$  от  $\bar{c}_{0,x}$ ). С ростом времени квазистационары все ближе к квазиравновесным распределениям. Это означает, что обратная задача параметрической идентификации исходной базовой модели будет плохообусловлена (в смысле слабой чувствительности модельных давлений к вариациям параметров, сохраняющих значение  $\Phi$ ). Как показано на рис. 7 (параметры указаны в соответствии с аппроксимацией при  $l = 0,014$  см, 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 эксперимент насыщения-дегазации более массивного образца. Это даст информацию о коэффициенте растворимости  $\Gamma$ , что позволит «отделить» поверхностные параметры  $b$ ,  $s$  от объемного  $D$ . Если емкость ловушек значительна, то желательно попытаться отделить всплеск десорбции диффузионно подвижного водорода и длительный этап высвобождения из ловушек (для оценки  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\max}(z_{\max})$ ).

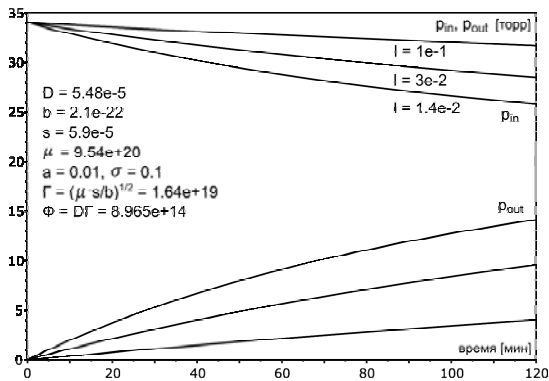


Рис. 7. Зависимость давлений от толщины  $l$

В объеме 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 графиков, спадающему к  $x = l$  лишь на этапе насыщения ловушек (при  $z = z_{\max}$  сдвиг параллельный). Вначале градиент растет (по абсолютному значению), а затем концентрация на входе начинает падать, на выходе – продолжает расти. В середине пластины формируется точка перегиба. Граничные концентрации квазистационаров существенно отличаются от квазиравновесных. 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  $c_{0,t}(t)$  на «сивертсовские» концентрации  $\bar{c}_{0,t} = \Gamma \sqrt{p_{0,t}(t)}$  ( $z = z_{\max}$ ).

Завершим обсуждение численного моделирования анализом динамики потоков (их плотностей). Вследствие скачкообразного напуска водорода (под достаточно большим давлением) на входе происходит быстрый переходный процесс (рис. 8). Резкий всплеск (плотности) входного диффузионного потока  $J_0(t) = -D \partial_x c(t, 0)$  (материал вначале «пуст») сменяется спадом и стабилизацией. На выходе поток  $J_x(t) = -D \partial_x c(t, l)$  практически совпадает с десорбционным, поскольку давление в выходном объеме еще пренебрежимо мало для регистрации заметной ресорбции  $\mu(T) s(T) p_x(t)$ . «Слипание»  $J_0(t)$ ,  $J_l(t)$  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 обозначен как  $J_R$ :

$$J_R = -D [\bar{c}_x(t) - \bar{c}_0(t)] l^{-1} = -D \Gamma [\sqrt{p_x(t)} - \sqrt{p_0(t)}] l^{-1} (J_R \gg J_{0,t}).$$

Локальная стабилизация потоков (рис. 8) выглядит в масштабе двух часов (рис. 9) лишь переходом к длительным монотонным трендам. Потоки  $\mu s p_{0,t}$  не отражены в силу баланса  $\mu s p_{0,t} - b c_{0,t} = \pm J_{0,t}$ . Заметна ошибка превышения  $J_R$  над «истинным» уровнем проницаемости  $J_0 = J_l$ . Качественные рассуждения понятны из физических соображений, здесь важны количественные характеристики.

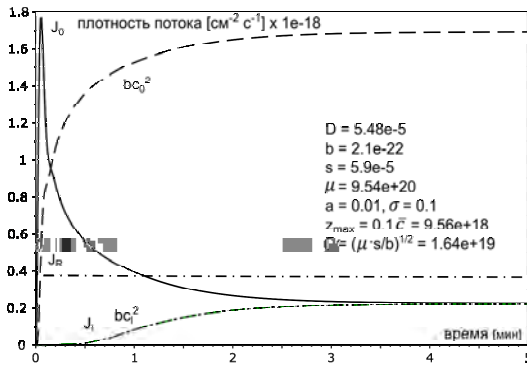


Рис. 8. Динамика потоков, ~5 с

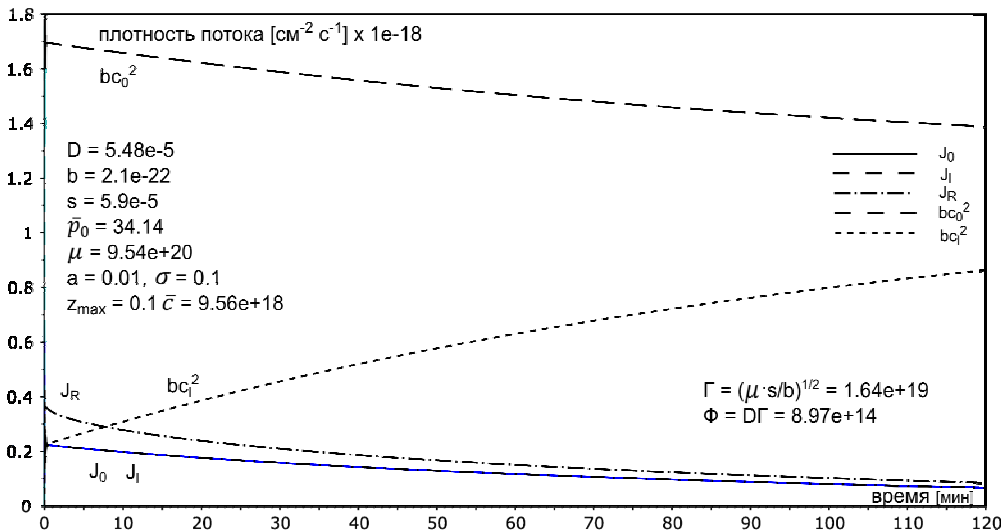


Рис. 9. Динамика потоков, ~ 120 мин

### Заключение

Модель ориентирована на прикладную задачу выбора материалов для мембранной технологии выделения особоочистого водорода. Физико-технический характер задачи предполагает оценку основных интегральных показателей водородопроницаемости. Параметров не должно быть слишком много, учитывая ограниченную информативность эксперимента. В частности, 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. Представлен вычислительный алгоритм моделирования.

Результаты вычислительных экспериментов демонстрируют способность принятой модели удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные кривые (авторы ориентировались на работу [16]). Результаты соответствуют физическим представлениям качественного характера, но позволяют дополнить

их информацией о «производных» выходных данных по отношению к вариациям параметров водородопроницаемости материала. Кроме того, появляется возможность анализировать динамику концентраций и потоков, недоступных прямому экспериментальному измерению. Что касается обратной задачи идентификации модели, то однозначность определения значений параметров нельзя гарантировать без дополнительных физически оправданных предположений о монотонном росте с увеличением температуры в рассматриваемом «рабочем» диапазоне. Целесообразно априори ориентироваться на аррениусовские зависимости  $D(T)$ ,  $b(T)$ ,  $s(T)$ .

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  $\Phi$ . «Подгоночное» значение  $\Phi$  (при аппроксимации плотности проникающего потока формулой  $J = -\Phi[\sqrt{p_1(O)} - \sqrt{p_0(O)}]/l$ ) будет существенно ниже «истинного» значения  $\Phi = D\Gamma$ .

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

### Список литературы

1. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир. 1981. Т. 1,2 – 506.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987.
3. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.
4. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008.
5. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
6. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York. 2009.
7. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press. 2009.
8. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH. 2010.
9. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // Technical Physics. 1999. Vol. 44, No. 1. P. 90–94.
10. Lototsky 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.
11. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. P. 295–304.
12. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from  $MgH_2$ : experimental studies, mechanism and modeling // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 9060–9069.



13. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // *Applied Mathematical Modelling*. Elsevier. 2009. Vol. 33, No. 10, P. 3776–3791.

14. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, No. 1. P. 1295–1305.

15. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface. *Mathematical Modelling*. Nova Sci. Publishers. 2013. P. 269–302.

16. Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I. and Arinov B. Alloys based on group 5 metals for hydrogen purification membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645, Supp. 1. P. S36–S40.

17. Даркен Л. С., Гурри Р. В. *Физическая химия металлов*. М.: Металлургиздат, 1960.

## **MODELLING OF HYDROGEN PERMEABILITY OF ALLOYS FOR GAS SEPARATION MEMBRANES**

*N. I. Rodchenkova, Y. V. Zaika*

Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk  
nirodchenkova@krc.karelia.ru, zaika@krc.karelia.ru

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 and its separation from other hydrocarbon gases not involved in energy production. 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). Experimental experience shows that physical-chemical phenomena at the surface are limiting factors along with the diffusion processes inside the metal. Transport parameters also depend on the specific technology of the material manufacturing. Therefore, it is not reasonable to target at ‘tabular data’. Instead, effective algorithms for processing experimental curves are necessary.

The mathematical model matches the experimental method of hydrogen permeability and takes into account only the main limiting factors ((de)sorption, diffusion, capture of diffusing hydrogen by different types of defects) and informative capabilities of the experiment (the resources of the experimental equipment). This mathematical research is based on the data on the hydrogen permeability of some promising alloys [1, 2]. The experimental technique was employed [3], and experimental

data on alloys of vanadium and nickel, tantalum and niobium, which were obtained from the Institute of Metallurgy, Ural Branch RAS, were used to test the model.

This paper presents a nonlinear model of hydrogen permeability in accordance with the specifics of the experiment, the iterative method for solving the boundary-value problem based on implicit difference schemes, and the results of computational experiments.

1. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // *J. of Membrane Science*. 2010. Vol. 362. P. 12–28.

2. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>.

3. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>.