

УДК 519.6

## Моделирование влияния азота на проникновение водорода в металлы

В. В. Попов

*В связи с перспективами водородной энергетики в последние годы большое внимание уделяется изучению взаимодействия водорода с различными материалами. В моделях обычно учитывается наличие одного газа, взаимодействие с которым рассматривается. Реально же в экспериментах всегда присутствуют примеси других газов, в частности азота, которыми пренебрегают. В данной работе предлагается модель, учитывающая наличие нескольких газов. Исследование модели показывает, что наличие в небольших количествах других газов способно значительно влиять на протекание физико-химических процессов взаимодействия водорода с материалами.*

В настоящее время в мире водород рассматривается в качестве перспективного энергоносителя в рамках концепции водородной энергетики, поэтому большое внимание уделяется изучению взаимодействия водорода с различными материалами [1]. Важную роль во взаимодействии водорода с материалами играют физико-химические процессы на поверхности [2]. В математических моделях диффузии водорода через мембраны [3], а также в моделях гидрирования [4] и дегидрирования [5] обычно учитывается наличие одного газа, взаимодействие с которым рассматривается. Реально же в экспериментах всегда присутствуют примеси других газов, в частности азота, которыми пренебрегают. В данной работе предлагается модель, учитывающая наличие нескольких газов. Исследование модели показывает, что наличие в небольших количествах других газов способно значительно влиять на протекание физико-химических процессов взаимодействия водорода с материалами. Модель и полученные результаты носят общий характер и могут быть применены к различным экспериментам и техническим системам.

Будем ориентироваться на эксперименты по термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [6]. Первой частью таких экспериментов обычно является насыщение образцов водородом. В связи с этим в дальнейшем рассматриваем сферические образцы металла радиусом  $R$ , помещенные в камеру с водородом и другим газом (для определенности будем считать его азотом). Учтем процессы адсорбции, десорбции на поверхности и диффузии в объеме.

Согласно работе [7], рассмотрим доли поверхности, занятые каждым газом  $q_1(t)$ ,  $q_2(t)$  ( $0 \leq q_1(t) + q_2(t) \leq 1$ ), и запишем систему дифференциальных уравнений, описывающих физико-химические процессы на поверхности

$$\begin{cases} \dot{q}_1(t) = s_1 n_1 (1 - q_1(t) - q_2(t)) - b_1(q_1) q_1(t) - D_1(q_1) q_1(t); \\ \dot{q}_2(t) = s_2 n_2 (1 - q_1(t) - q_2(t)) - b_2(q_2) q_2(t) - D_2(q_2) q_2(t). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $s_1, s_2$  – коэффициенты адсорбции;  $b_1(q_1), b_2(q_1)$  – коэффициенты десорбции, в общем случае могут быть некоторыми функциями от ряда величин, в частности от доли поверхности;  $D_1(q_1), D_2(q_1)$  – функции, описывающие диффузию и содержащие диффузионные потоки от по-

верхности в объем (из объема к поверхности);  $n_1, n_2$  – концентрация газов в объеме камеры. Первое слагаемое в правой части любого из уравнений отвечает за адсорбцию, которая предполагается пропорциональной свободной поверхности [7] (точнее, количеству свободных активных центров). Второе и третье слагаемые отвечают за десорбцию и диффузию. Для удобства исследования протекания поверхностных процессов эти два слагаемых записаны в линейном виде. Система (1), как это будет показано ниже, может быть получена из уравнений, описывающих физико-химические процессы на поверхности при взаимодействии водорода с некоторым материалом в присутствии других газов. Отметим также, что в общем случае  $b_1(q_1), b_2(q_2), D_1(q_1), D_2(q_2)$  зависят не только от соответствующих долей, но и от ряда других величин.

Систему (1) можно переписать в виде

$$\begin{cases} \dot{q}_1 = a_{11}q_1 + a_{12}q_2 + f_1; & a_{11} = -s_1n_1 - b_1(q_1) - D_1(q_1); \quad a_{12} = -s_1n_1, \quad f_1 = s_1n_1; \\ \dot{q}_2 = a_{21}q_1 + a_{22}q_2 + f_2; & a_{21} = -s_2n_2; \quad a_{22} = -s_2n_2 - b_2(q_2) - D_2(q_2), \quad f_2 = s_2n_2. \end{cases} \quad (2)$$

В случае, когда коэффициенты  $b_1(q_1), b_2(q_2), D_1(q_1), D_2(q_2)$  являются константами (мало изменяются в рассматриваемый интервал времени), имеем неоднородную систему дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, которую легко исследовать [8]. Исследование системы дифференциальных уравнений позволяет определить:

- положение равновесия, к которому стремится данная система, т. е. найти значения долей поверхности  $q_1, q_2$ , которые будут заняты соответствующими газами;
- динамику достижения положения равновесия, т. е. определить, как с течением времени будут изменяться доли поверхности  $q_1(t), q_2(t)$ , занятые газами;
- устойчивость положения равновесия, т. е. ответить на вопрос будут ли доли поверхности, занятые газами, при малых отклонениях от положения равновесия возвращаться в положение равновесия или стремиться от него.

Исследуем неоднородную систему дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

1. Положение равновесия может быть определено следующим образом. Положению равновесия соответствует случай, когда доли поверхности, занятые газами, с течением времени не изменяются, т. е. производные по времени  $\dot{q}_1(t), \dot{q}_2(t)$  равны нулю. Подставляя нулевые значения производных в систему (2), получаем систему линейных уравнений, решением которой являются величины

$$\bar{q}_1 = (f_2a_{12} - f_1a_{22})[a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}]^{-1}; \quad \bar{q}_2 = (f_1a_{21} - f_2a_{11})[a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}]^{-1}.$$

2. В случае системы дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (2) всегда существует аналитическое решение, которое может быть найдено в виде [8]

$$\begin{aligned} q_1(t) &= C_1\gamma_{11}e^{\lambda_1 t} + C_2\gamma_{12}e^{\lambda_2 t}; \\ q_2(t) &= C_1\gamma_{21}e^{\lambda_1 t} + C_2\gamma_{22}e^{\lambda_2 t}. \end{aligned}$$

Здесь  $\lambda_1, \lambda_2$  – собственные числа системы (2);  $\gamma_{11}, \gamma_{12}, \gamma_{21}, \gamma_{22}$  – компоненты собственных векторов, соответствующие собственным числам;  $C_1, C_2$  – константы в случае однородной системы ( $f_1 = f_2 = 0$ ) и функции от времени в случае неоднородной системы.

3. Сделав замену  $w_1 = q_1 + \bar{q}_1, w_2 = q_2 + \bar{q}_2$ , можем перейти к однородной системе (в новой системе  $f_1 = f_2 = 0$ ) и исследовать нулевое положение, которое соответствует положению равно-

весья исходной системы (2). В случае, если величины  $D_1(q_1)$ ,  $D_2(q_2)$  положительны (диффузионные потоки направлены от поверхности в объем), положение равновесия имеет тип "устойчивый узел" и траектории из любого начального положения стремятся к положению равновесия (рис. 1). При знакопеременных или отрицательных величинах  $D_1(q_1)$ ,  $D_2(q_2)$  (диффузионные потоки из объема к поверхности) возможен случай, когда положение равновесия имеет тип "неустойчивый узел" и траектории из любого начального положения стремятся выйти за пределы области, определенной естественным отграничением  $0 \leq q_1 + q_2 \leq 1$ . На рис. 1 видна асимптота, к которой стремятся траектории. Направление асимптоты определяется собственным вектором, соответствующим наименьшему по модулю собственному числу.

Соответствующие траекториям на рис. 1 графики решений, полученные для некоторых значений коэффициентов, показаны на рис. 2.

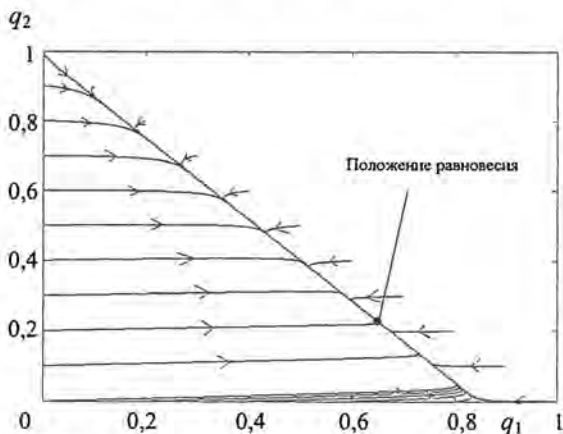


Рис. 1. Фазовая диаграмма (положительные  $D_1(q_1)$ ,  $D_2(q_2)$ )

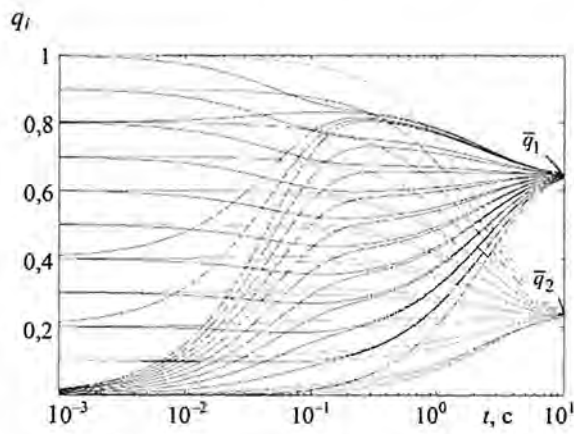


Рис. 2. Графики изменения долей поверхности

Таким образом, коэффициенты системы (2) определяют стационарные значения долей поверхности, занятых газами, и динамику установления стационарного режима. Система (2) была получена из системы (1) в допущении постоянства коэффициентов на некотором интервале времени. В исходной системе (1) с течением времени меняются коэффициенты ввиду их зависимости от различных факторов (в том числе и от долей занятой поверхности), как следствие, с течением времени будет существенно меняться положение равновесия, к которому стремятся доли поверхности, занятые газами, и скорость достижения их. Поскольку при принятом допущении интересующий нас газ адсорбируется на незанятую поверхность (свободные активные центры), то присутствие других газов в системе может вызывать лимитирование адсорбции путем временного пассивирования поверхности (временного занятия части активных центров).

Результаты, полученные при исследовании смещения положения равновесия при изменении коэффициентов системы (2), показаны на рис. 3. Факторами, которые увеличивают долю, занимаемую рассматриваемым газом, являются: увеличение концентрации газа в камере; увеличение коэффициента адсорбции; уменьшение десорбции газа с поверхности и уменьшение диффузионного потока. Одновременное пропорциональное уменьшение концентраций газов в камере приводит к смещению положения равновесия ближе к нулю. Если один из газов только адсорбируется на поверхность, то наблюдается постепенное вытеснение другого газа со всей поверхности, т. е. поверхность пассивируется полностью.

Система, аналогичная системе уравнений (2), может быть построена в случае нескольких газов. Результаты, полученные при исследовании системы (2), обобщаются и остаются справедливыми в этом случае.

Система (1) получается при рассмотрении математической модели взаимодействия водорода с металлами в присутствии некоторого примесного газа (модель предполагает этап насыщения водородом сферических образцов радиусом  $R$  в экспериментах по методу ТДС; при рассмотрении модели проницаемости водорода через мембраны система уравнений будет похожая – изменится уравнение диффузии (7) и добавится уравнение, аналогичное уравнению (3), для описания процессов на выходной поверхности):

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_H}} C_H s_1 \left( 1 - \sum_{i=1}^2 q_i(t) \right) - b_1 c_1^2(t) - D_1 \frac{\partial z(t, R)}{\partial r}; \quad (3)$$

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_N}} C_N s_2 \left( 1 - \sum_{i=1}^2 q_i(t) \right) - b_2 c_2(t); \quad (4)$$

$$q_1(t)m = c_1(t), \quad q_2(t)m = c_2(t); \quad (5)$$

$$z(t, R) = c_1(t)g, \quad g = \frac{z_{\max}}{m}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial z(t, r)}{\partial t} = D_1 \left[ \frac{\partial^2 z(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial z(t, r)}{\partial r} \right]; \quad r \in (0, R), \quad t \in (0, t^*]; \quad (7)$$

$$\frac{\partial z(t, 0)}{\partial r} = 0; \quad z(0, r) = z_0. \quad (8)$$

Здесь  $c_1(t)$ ,  $c_2(t)$  – поверхностные концентрации водорода и примесного газа;  $z(t, r)$  – концентрация водорода в объеме;  $C_H$ ,  $C_N$  – концентрации газов в объеме камеры;  $\mu_H$ ,  $\mu_N$  – молекулярные массы газов;  $m$  – количество активных центров на поверхности;  $z_{\max}$  – максимальная концентрация водорода в объеме материала. Система вида (1) получается из модели подстановкой в уравнения (3), (4) выражений (5), (6). Коэффициенты полученной системы вида (1) с течением времени будут меняться, как следствие, будут изменяться положение равновесия и доли поверхности, занятые газами. Типичные графики, полученные при наличии и отсутствии примесного газа (газ 2 на рис. 4–6), для модели (3)–(8) изображены на рис. 4–6.

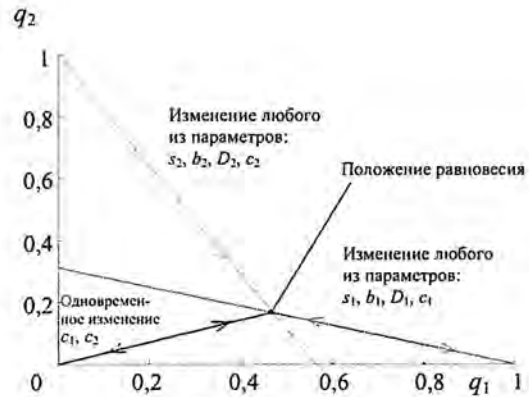


Рис. 3. Смещение положения равновесия при изменении коэффициентов системы

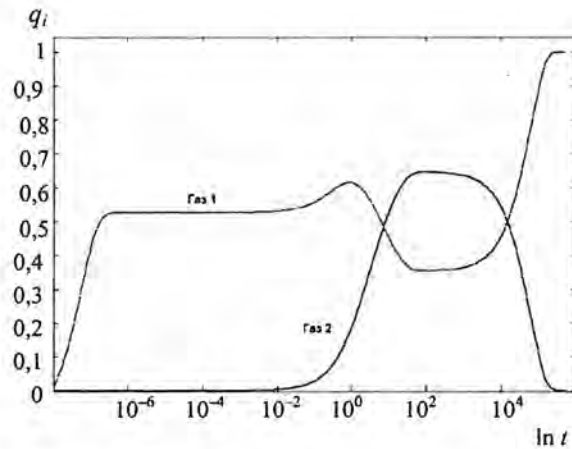


Рис. 4. График изменения долей поверхности для модели (3)–(8) при наличии примесного газа (газ 2)

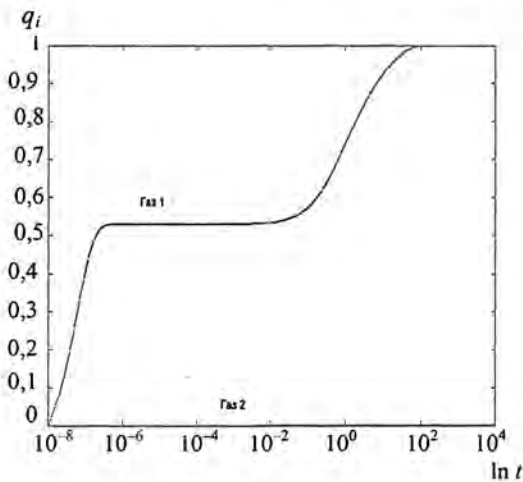


Рис. 5. График изменения долей поверхности для модели (3)–(8) при отсутствии примесного газа

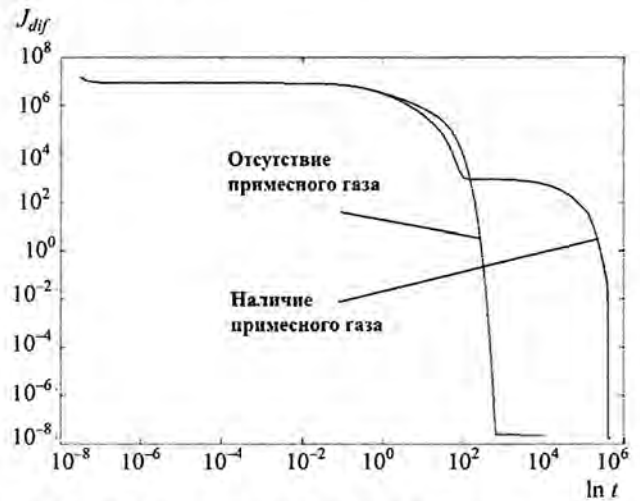


Рис. 6. Диффузионные потоки, соответствующие рис. 4, 5

Прокомментируем графики на рис. 4–6, полученные при некоторых коэффициентах системы (3)–(8). Коэффициенты брали таким образом, что газ 1 (соответствующий водороду в модели) по сравнению с примесным газом 2 обладал более высоким коэффициентом адсорбции на поверхность, более низким коэффициентом десорбции с поверхности. Концентрацию примесного газа 2 в камере брали в 1000 раз меньшей, чем концентрация газа 1. Коэффициенты адсорбции, десорбции подбирали так, чтобы показать характерную картину лимитирования адсорбцией диффузии ввиду наличия примесного газа в камере и временного занятия им значительной части свободных активных центров. Отметим, что коэффициенты адсорбции, десорбции примесного газа такие, что примесный газ может занимать существенную долю поверхности. В случае использования в модели значений коэффициентов, соответствующих взаимодействию реальных газов с конкретным материалом, подобную картину, исходя из модели, можно будет наблюдать при другом отношении концентраций газов в камере. В этом случае выбором радиуса (толщины об-

разца и концентрации в выходной камере в случае рассмотрения мембраны) можно регулировать диффузионный поток, также влияющий на рассматриваемые процессы.

На рис. 4 показано распределение долей поверхности, занятых различными газами с течением времени. На графике видно, что вначале в силу большей концентрации и активности (выше коэффициент адсорбции и ниже коэффициент десорбции) газ 1 быстро занимает значительную долю поверхности, но далее диффундирует в объем материала, освобождая поверхность. При этом количество примесного газа (газ 2) на поверхности медленно возрастает. С течением времени доля свободной поверхности уменьшается, при этом уменьшается и количество вновь адсорбированного газа 1, что ведет к уменьшению диффузионного потока. Указанное уменьшение диффузионного потока и насыщение образца газом 1 (что ведет к еще большему уменьшению диффузионного потока) позволяет большему количеству газа 1 оставаться на поверхности, что в силу большей концентрации в камере и большей активности приводит к вытеснению с поверхности примесного газа. В случае отсутствия примесного газа при таких же коэффициентах адсорбции, десорбции и диффузии газа 1 получается качественно другая картина (рис. 5). На графике видно, что вначале газ 1 быстро занимает значительную долю поверхности (но не всю), поскольку большая часть адсорбированного газа диффундирует в объем. С течением времени в силу насыщения образца диффузионный поток уменьшается, и, как следствие, доля занимаемой поверхности увеличивается, достигая единицы при полном насыщении образца. Графики изменения диффузионных потоков для случаев наличия и отсутствия примесного газа приведены на рис. 6. В случае отсутствия примесного газа диффузионный поток прекращается при насыщении образца, а в случае наличия примесного газа диффузионный поток уменьшается задолго до полного насыщения, поскольку процессы на поверхности лимитируют, при этом время насыщения возрастает.

Недостатком условий (5), (6) является зависимость достигаемой в объеме концентрации от занятой доли поверхности, которая выражается соотношением  $z(t, R) = q_1(t)z_{\max}$ , получаемым из указанных условий. Более корректным условием является условие вида

$$k_1(t)c_1(t) - k_2(t)z(t, R) = D_1 \frac{\partial z(t, R)}{\partial r}.$$

Величины  $k_1$ ,  $k_2$  задают эффективность обмена атомами водорода между поверхностью и приповерхностным объемом, имеют величину порядка  $10^{-8} - 1$  и могут быть вычислены более точно в зависимости от концентрации, характеристик материала и других факторов с помощью методов статистической физики [9].

При реализации моделей вида (3)–(8) отдельной проблемой является выбор численных методов интегрирования системы дифференциальных уравнений, соответствующей поверхностным процессам (3)–(4), ввиду свойства жесткости подобных систем. Жесткость системы (3)–(4) приводит к проблемам с устойчивостью, точностью, размером шага интегрирования (требуется очень маленький шаг). Подходы к преодолению данных трудностей и численные методы интегрирования жестких систем дифференциальных уравнений, использованные при реализации модели (3)–(8), изложены в [10].

## Выводы

Рассмотрение других газов в традиционных моделях взаимодействия водорода с твердым телом и других подобных моделях выявило эффект лимитирования адсорбцией диффузии, который является следствием наличия в системе других газов. Полученные результаты моделирования позволяют объяснить влияние примесей в различных экспериментах. Модели и результаты легко обобщаются на случай содержания в газовой смеси  $N$  газов и могут быть широко использованы при моделировании, в частности работы диффузионных фильтров и металлгидридных аккумуляторов водорода. Также модель можно использовать для учета влияния на рассматриваемые процессы сегрегации примесей в конструкционных материалах у поверхности, добавив уравнение, описывающее динамику изменения количества активных центров. Следует отметить, что при известных параметрах адсорбции, десорбции, диффузии одного газа, модель позволяет оценивать параметры адсорбции, десорбции другого газа по результатам различных экспериментов.

## Список литературы

1. Book of abstracts of International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Krakow, Poland, September, 2004.
2. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ // Под ред. В. М. Грязнова. М.: Мир, 1981.
3. Заика Ю. В. Управление и алгоритмы наблюдения и идентификации. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2001.
4. Чернов И. А., Габис И. Е., Блох Дж. Определение кинетических параметров изотермичного формирования гидроксида урана // II Междунар. школа молодых ученых и специалистов "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: методы исследования". СПбГУ. 2006. С. 87–90.
5. Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Математическое моделирование. 2006. Т. 18, № 4. С. 100–112.
6. Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 59–63.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
8. Понтрягин Л. С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1974.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1964.
10. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноуцкий И. Г. Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1979.

## **The Modelling of Nitrogen Influence on Hydrogen Penetration Into Metals**

V. V. Popov

*Taking into account the aspects of the hydrogen energy development during the last years much attention is devoted to the investigation of the hydrogen interaction with different solids. Only one gas interaction is considered in the models as the regular one. The ignored dirt of the other gases, as nitrogen for example, is present in the real experiments. The model that takes into account the presence of some gases is considered in this work. The research of this model shows that the presence of little quantity of different gases can influence considerably the physical-chemical processes of hydrogen interaction with solids.*