

УДК 519.63:539.219.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТАЦИОНАРНОГО ПОТОКА В ЗАДАЧЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

*Е. П. Борматова*

Петрозаводский государственный университет,  
185640, Петрозаводск, пр-т Ленина, 33.

E-mail: bormat@psu.karelia.ru

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

**Ключевые слова:** водородопроницаемость, математическое моделирование, температурная зависимость.

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

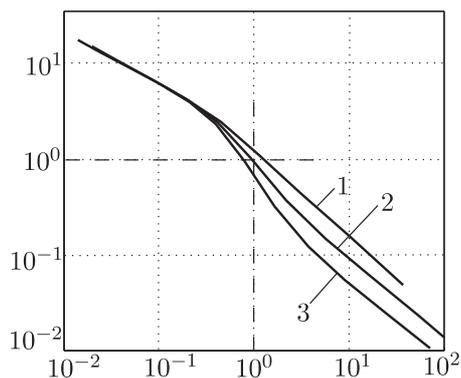


Рис. 1. Зависимости  $\xi/\tilde{t}_0$  от  $v^{\text{III}}/v^{\text{II}}$ :  
1)  $E_b = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $E_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $E_b = 1,7 \cdot 10^{-4}$

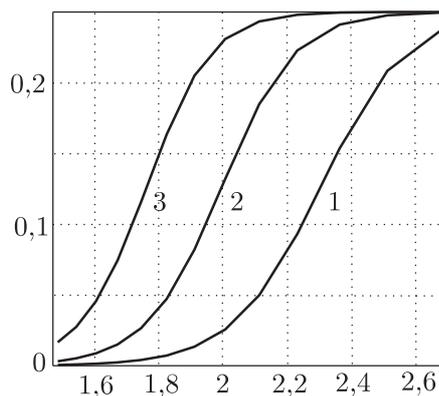


Рис. 2. Зависимости  $\eta(T)$ : 1)  $E_b = 1,3 \times 10^{-4}$ ; 2)  $E_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $E_b = 1,7 \cdot 10^{-4}$

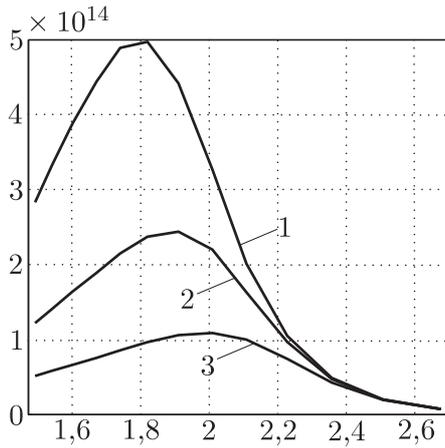


Рис. 3. Влияние  $E_b$  на форму пиков:  
1)  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $1,6 \cdot 10^{-4}$

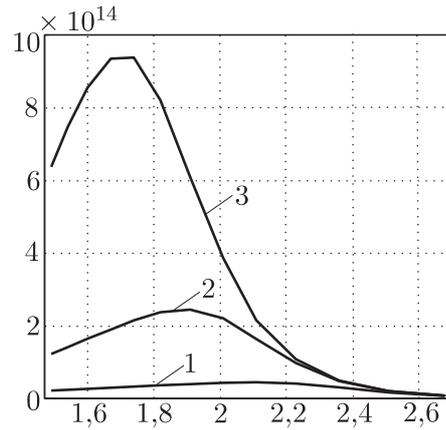


Рис. 4. Влияние  $E_D$  на форму пиков:  
1)  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $1,5 \cdot 10^{-4}$

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

**3. Интерполяция стационарного потока.** В диапазоне изменения  $\eta$  аппроксимируем левую часть (5) сплайном:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

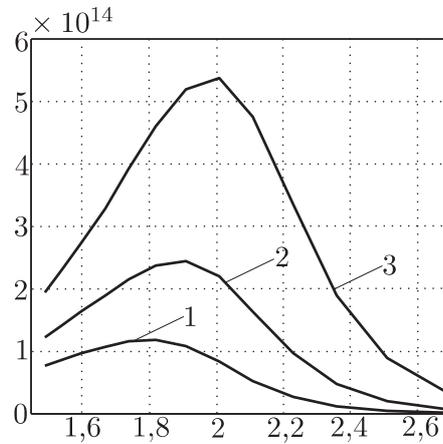


Рис. 5. Влияние  $E_s$  на форму пиков:  
1)  $5,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $4,5 \cdot 10^{-4}$

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

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

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

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

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

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

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

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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

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

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

MSC: 76R50; 65M99

## MODELING OF TEMPERATURE DEPENDENCIES IN THE PROBLEM OF HYDROGEN PERMEABILITY

*E. P. Bormatova*

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

E-mail: bormat@psu.karelia.ru

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

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

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