

Ю. В. З а и к а, Н. И. Р о д ч е н к о в а (Петрозаводск, ИПМИ). **Численное моделирование ТДС-спектра дегидрирования металлов.**

В рамках задач водородной энергетики ведется интенсивный поиск материалов для эффективного решения задач хранения и транспортировки водорода. Актуальна разработка вычислительных методов, позволяющих моделировать взаимодействие водорода с твердым телом и оценивать кинетические параметры. Рассмотрим процесс дегидрирования в соответствии с экспериментальным методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Образец порошка гидрида металла помещают в камеру с последующим постоянным вакуумированием и относительно медленным нагревом. По регистрируемому с помощью масс-спектрометра десорбционному потоку водорода из образца судят о характеристиках его взаимодействия с исследуемым материалом.

Обозначения: $L(t)$ — радиус сжимающейся сферической частицы, $\rho(t)$ — радиус гидридного ядра, $c(t, r)$ — концентрация атомарного водорода, растворенного во внешней корке металла (в α -фазе) толщины $(L - \rho)$ в момент времени t ; Q — концентрация водорода в гидриде (β -фазе); $q(t)$ — концентрация атомарного водорода на поверхности частицы, связанная с объемной приповерхностной условием быстрого растворения: $c(t, L) = gq(t)$; $z(t, r)$ — концентрация водорода в ловушках (в дефектах структуры металла, в частности, в микропорах); a_1, a_2 — коэффициенты обратимого захвата; $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ — коэффициент десорбции (зависящий от температуры по закону Аррениуса); $D(T)$ — коэффициент диффузии; μ — кинетическая константа ($\mu \approx 1,46 \cdot 10^{21}$ 1/cm² s Torr); $p(t)$ — давление молекулярного водорода в камере; $s(T)$ — коэффициент прилипания водорода к поверхности (часть молекул H_2 диссоциирует на атомы); μ_{sp} — плотность потока сорбции. Плотность десорбционного потока моделируем квадратичной зависимостью от концентрации атомов водорода на поверхности: $J(t) = b(T)q^2(t)$, $b(t) = b(T(t))$.

Модель излагаем в одночастичном приближении. При численном моделировании учитывалось распределение частиц порошка по радиусам (рассматривалось 10–15 «нормально распределенных» начальных значений L_0).

При распаде рассматриваемого модельного гидрида происходит существенное увеличение плотности (уменьшение объема). Это связано с перестройкой решетки. Для некоторых гидридов эффект достигает нескольких десятков процентов. Пусть γ — коэффициент сжатия: в процессе разложения гидрида его объем с V уменьшается до значения γV ($0 < \gamma < 1$). Внешний слой металла «оседает», плотность потока водорода вдоль радиуса моделируем выражением $j(t, r) = -D(T)c_r + c(t, r)v(t, r)$, где $v(t, r) = L^2 \dot{L} r^{-2} < 0$ есть скорость движения слоя металла по радиусу ($\dot{V}(r) = \dot{V}(L)$). Размеры частиц считаем уже достаточно малыми, чтобы возникающие напряжения не приводили к дальнейшему измельчению. Обе границы подвижны: $\rho = \rho(t)$, $L = L(t)$. Уменьшение $L(t)$ инициируется «пропавшим» объемом в результате перестройки решетки на границе раздела фаз: имеем связь ρ и L в форме $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$ и, следовательно, $v(t, r) = (1 - \gamma)\rho^2 \dot{\rho} r^{-2}$.

За начальное распределение водорода в тонкой корке металла примем квазистационар $c(0, r) = A + B/r$. Такую гиперболическую аппроксимацию получаем из уравнения диффузии $c_t = D[c_{rr} + 2c_r/r]$ при $c_t/D(t) \approx 0$: до начала интенсивного распада гидрида ($t = 0$) в результате объемной десорбции происходит медленный рост начальной корки металла с равномерным прогревом. Константы A, B определяются из следующих соображений. На границе раздела фаз поддерживается равновесная концентрация $\bar{c} = \eta Q$, $\eta < 1$. У внешней границы имеем концентрацию $c_0 < \bar{c}$, которая определяется из условия мягкого старта на поверхности $\dot{\Theta}(0) = 0$ ($c(0, L_0) \equiv c_0 = g(0)q_0$).

В контексте метода ТДС прогрев частиц порошка гидрида значительно быстрее диффузии. Поэтому ищем распределение температуры в растущей корке металла с растворенным водородом в форме квазистационара: $T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t)/r$, $r \in [\rho(t), L(t)]$. Нагрев поверхности частицы в эксперименте обычно линейный: $T_L(t) \equiv$

$T(t, L) = T_0 + vt$. Коэффициенты A° и B° определяются известной температурой на поверхности и условием того, что приток тепла к границе раздела фаз соответствует теплоглощению при распаде гидрида. Представим модель, пренебрегая дефектами ($z(t, r) = 0$, $a_i = 0$).

Диффузионная модель с учетом сжатия и теплоглощения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} - c(t, r)v(t, r) \right) \right], \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L(t)), \\ c(0, r) &= \frac{L_0 c_0 - \bar{c} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + L_0 \rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{L_0 - \rho_0} \frac{1}{r}, \quad r \in [\rho_0, L_0], \quad c_0 \equiv c(0, L_0), \\ [Q - \gamma c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) &= D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0 < L_0 = L(0), \\ v(t, r) &= (1 - \gamma) \frac{\rho^2 \dot{\rho}}{r^2} = \frac{L^2 \dot{L}}{r^2}, \quad [Q - \gamma c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0, \\ c(t, \rho(t)) &= \bar{c} < Q, \quad \dot{\Theta} L^{-2} = \mu s(T_L) p - b(T_L) q^2 - D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad \Theta \equiv q L^2, \quad c(t, L) = g q(t), \\ T(t, r) &= A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L(t)], \quad (1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3, \\ A^\circ(t) + B^\circ(t) L^{-1}(t) &= T_L(t), \quad B^\circ(t) = \kappa \rho^2(t) \dot{\rho}(t), \quad T(t, L) \equiv T_L(t) = T_0 + vt. \end{aligned}$$

Кратко прокомментируем модель. В уравнении диффузии учитывается, что за счет сжатия на границе гидрид–металл внешняя корка металла «оседает» со скоростью $v(t, r)$ («пропавший» объем компенсируется внешними слоями). Начальное распределение — квазистационарно. Условие Стефана определяет закон движения границы ($\dot{\rho}(t) = \dots$). Концентрация на границе раздела фаз поддерживается на уровне равновесной. Далее приводится граничное условие на поверхности, которое представляет собой баланс потоков выхода на поверхность, растворения и диффузии, и получается после дифференцирования по t материального баланса и подстановки $\dot{\rho}$ из уравнения Стефана:

$$\begin{aligned} QV(\rho) + 4\pi \int_{\rho(t)}^{L(t)} r^2 c(t, r) dr + q(t)S(L) + \int_0^t S(L) \{ b(T_L) q^2 - \mu s(T_L) p \} d\tau &= \text{const}, \\ Q\rho^2 \dot{\rho} + \int_{\rho}^L r^2 c_t(t, r) dr + c(t, L) L^2 \dot{L} - c(t, \rho) \rho^2 \dot{\rho} + \dot{\Theta} + b(T_L) q^2 L^2 - \mu s p L^2 &= 0, \\ [Q - \gamma c(t, \rho)] \rho^2 \dot{\rho} - \rho^2 D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho} + \dot{\Theta} + b(T_L) q^2 L^2 - \mu s p L^2 + L^2 D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L &= 0. \end{aligned}$$

Диффузионная дегазация. После того, как гидридное ядро исчезнет ($\rho(t_*) = 0$), переходим к этапу остаточной дегазации без подвижных границ ($r \in [0, L_*]$, $L_* = L(\rho(t_*))$), с условием симметрии $c_r(t, 0) = 0$ и равномерным прогревом металлических частиц $T(t, r) = T_L(t) \equiv T(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D(t) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad t \in (t_*, t^*), \quad r \in (0, L_*), \quad \varphi(r) = c(t_*, r), \\ \dot{q}(t) &= \mu s(t) p - b(t) q^2(t) - D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{L_*}, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad c(t, L_*) = g q(t). \end{aligned}$$

Здесь $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$, L_* — постоянный радиус частицы после распада гидридной фазы. Начальное распределение определяется предыдущим этапом. Момент времени t^* определяется условием дегазации $J(t^*) = b(t^*) q^2(t^*) \approx 0$.

Для представленной распределенной краевой задачи был разработан неявный разностный метод на основе замены переменных $r = \rho(t) + x[L(t) - \rho(t)]$, $0 \leq x \leq 1$ («метод выпрямления фронта»), позволяющей свести краевую задачу с подвижными границами раздела фаз к задаче в фиксированной области (но с существенно нелинейно входящими в уравнения параметрами). Ввиду существенной нелинейности задачи вычислительный алгоритм носит итерационный характер, на каждом временном слое используется метод прогонки. Погрешность аппроксимации разностной схемы $O(h^2 + \tau)$. Показано, что влияние параметров десорбции, диффузии, растворения на поверхности на вид десорбционных кривых находятся в соответствии с современными физико-химическими представлениями. Приведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, предоставленными НИИ Физики им. В. А. Фока (СПбГУ). В частности, при дегидрировании ErH_3 наблюдаются два пика ТДС-спектра в соответствии с цепочкой превращений $ErH_3 \rightarrow ErH_2 \rightarrow Er$. «Восходящие» фронты первых (низкотемпературных) пиков при увеличении скорости нагрева сдвигаются вправо, а вторых (высокотемпературных) — «слипаются». Это наблюдается и в численных экспериментах, что позволяет обоснованно предположить, что первый пик лимитируют химические процессы распада и десорбции (модели с относительно быстрой диффузией), а второй — диффузия (химические процессы значительно быстрее).