

Е. К. Костикова (Петрозаводск, ИПМИ КарНЦ РАН). **Численное моделирование ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями.**

Водород рассматривается как один из перспективных энергоносителей. Кроме того, безопасность систем транспортировки и переработки углеводородного сырья во многом определяется защитой конструкционных материалов от водородной коррозии. Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС): пластина толщины ℓ из металла или сплава, нагретая до температуры $T = \bar{T}$, находится в камере с H_2 под давлением \bar{p} ; после насыщения растворенным H образец быстро охлаждается (отключается ток нагрева); камера вакуумируется, и в условиях медленного нагрева при помощи масс-спектрометра определяется десорбционный поток. Краевая задача ТДС-дегазации:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \sum_{\nu=1}^m \left(a_{\nu}^{-} [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^{+} z_{\nu}(t, x) \right), \quad Z_{\nu} \equiv \frac{z_{\nu}(t, x)}{z_{\max}^{\nu}}, \\ \frac{\partial z_{\nu}}{\partial t} &= a_{\nu}^{-}(T) [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^{+}(T) z_{\nu}(t, x), \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, \ell), \\ c(0, x) &= \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad z_{\nu}(0, x) = \psi_{\nu}(x) = \psi_{\nu}(\ell - x), \quad x \in [0, \ell], \\ \frac{dq}{dt} &= \mu s(T) p(t) - J(t) \pm D(T) \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{0, \ell}, \quad J(t) \equiv b(T) q^2(t), \\ c_0(t) &= c_{\ell}(t) = g(T) q(t), \quad t \in [0, t_*], \quad p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp \left\{ \frac{\tau - t}{\theta_0} \right\} d\tau. \end{aligned}$$

Здесь $c(t, x)$ — концентрация H внутри пластины, $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_{\ell}(t) \equiv c(t, \ell)$; $z_{\nu}(t, x)$ — концентрация H , захваченного дефектами (например, в микрополостях); a_i — коэффициенты поглощения и выделения H ловушками; $q(t)$ — поверхностная концентрация; D, b, g — коэффициенты диффузии, десорбции и быстрого растворения; μ — кинетическая константа ($\mu \approx 1,46 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ торр}^{-1}$); s — коэффициент прилипания водорода в газовой фазе к поверхности; $J(t)$ — плотность десорбции (торцами пластины пренебрегаем); $p(t)$ — давление H_2 в вакуумной камере. Если дефект не микрополость, а включения гидридной фазы, то соответствующий коэффициент $a_j^{-} = 0$, $a_j^{+} > 0$ лишь при $T(t) \geq T_{crit}$, а $\psi_j(x)$ обычно задается постоянной. Константы θ_0, θ_1 — характеристики вакуумной установки. Параметры D, b, g, s, a_i зависят от температуры T : $D(t) \equiv D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$, $D_0, E_D, R = \text{const}$, и т. д.

Более точная модель растворения определяется балансом потоков:

$$k^{+}(T) c_{0, \ell}(t) [1 - q(t) q_{\max}^{-1}] - k^{-}(T) q(t) [1 - c_{0, \ell}(t) c_{\max}^{-1}] = \pm D(T) c_x \Big|_{0, \ell}.$$

Но когда диффузия значительно медленнее проницаемости поверхности ($D(T) c_x \approx 0$) и концентрации малы, получаем условие быстрой растворимости $c_{0, \ell} \approx gq$, где $g = k^{-}/k^{+}$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k^{-}} \approx E_{k^{+}}$), то g слабо зависит от T .

Уточним начальные данные. Равновесная концентрация насыщения \bar{c} удовлетворяет соотношению $\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 / g^2$, $T = \bar{T}$, модель соответствует диапазону $\bar{c} \sim \sqrt{\bar{p}}$. При непродолжительном начальном этапе ТДС-эксперимента (охлаждение и вакуумирование) практически $\varphi(x) = \bar{c}$. Для ловушки с обратимым захватом $\bar{z}_{\nu} = \psi_{\nu}(x)$ определяется в силу $\partial/\partial t = 0$, $T = \bar{T}$: $a_{\nu}^{-}(\bar{T}) [1 - \bar{z}_{\nu} / z_{\max}^{\nu}] \bar{c} - a_{\nu}^{+}(\bar{T}) \bar{z}_{\nu} = 0$. Концентрация H симметрична относительно середины пластины. Для уточнения начальных данных разумно принять $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $A > 0$, $2\ell_0 = \ell$. Константа A определяется подстановкой $\varphi(x)$ в условие «мягкого старта» $\dot{q}(0) = 0$. Функции $\psi_{\nu}(x)$: $a_{\nu}^{-}(T_0) [1 - \psi_{\nu} / z_{\max}^{\nu}] \varphi - a_{\nu}^{+}(T_0) \psi_{\nu} = 0$. Для дефекта типа включения гидридной фазы значения $\bar{z}_{\nu} \equiv \psi_{\nu}(x)$, T_{crit} , a_{ν}^{+} задаются по информации о составе гидрида.

Разработан вычислительный алгоритм (разностная схема) для моделирования плотности десорбции $J(t) = b(T(t)) q^2(t)$, $t \in [0, t_*]$ ($J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-01-00439.