

Ю. В. Заика, Е. К. Костикова (Петрозаводск, ИПМИ КарНЦ РАН). **Оценка коэффициента рекомбинации в модели термодесорбции водорода.**

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер: энергетика, защита металлов от водородной коррозии, проектирование химических реакторов, ракетостроение. В частности, поскольку в термоядерных реакторах (пока в отдаленной перспективе) предполагается использование трития, возникает проблема возможных его диффузионных утечек и накопления в конструкционных материалах. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике. Остановимся на экспериментальном методе термодесорбции (ТДС), учитывая лишь лимитирующие факторы.

К р а е в а я з а д а ч а. Рассмотрим перенос водорода в образце тестируемого металла или сплава (пластине толщины ℓ). Считаем, что нагрев медленный, практически равномерный, так что диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Примем стандартную модель диффузии:

$$\partial_t c(t, x) = D(T) \partial_x^2 c(t, x), \quad (t, x) \in Q_{t_*},$$

где t — время, $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$; $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего водорода (атомарного); D — коэффициент диффузии. Для определенности полагаем, что D зависит от температуры $T(t)$ по закону Аррениуса с предэкспоненциальным множителем D_0 и энергией активации E_D (R — универсальная газовая постоянная): $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}$. Начальные данные $c(0, x) = \varphi(x)$, $x \in [0, \ell]$, уточним позже. В качестве граничных условий примем уравнения

$$\mu s(T) p_{0,\ell}(t) - b(T) c_{0,\ell}^2(t) = \mp D(T) \partial_x c|_{0,\ell},$$

$c_{0,\ell} \equiv c(t, x)|_{x=0,\ell}$. Здесь μ — кинетический коэффициент; $s(T)$ — коэффициент, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» молекулярного водорода окажется в форме атомов на поверхности (будем называть s коэффициентом прилипания, имея однако в виду, что он характеризует итог общего процесса физадсорбции-диссоциации-хемосорбции молекулярного газа в атомы на поверхности); $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ — давления газа (H_2) с соответствующих сторон мембраны. С учетом «усреднения» многостадийного процесса коэффициент *объемной десорбции* b является *эффективным коэффициентом рекомбинации*. В равновесии (все производные равны нулю) получаем $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$, что соответствует диапазону адекватности закона Сивертса.

Остановимся подробнее на ТДС-эксперименте. В камеру с тонкой пластиной из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом постоянном давлении \bar{p} . Пластина нагрета электрическим током до температуры $\bar{T} = \text{const}$ с целью увеличения скорости сорбции. После того как образец поглотит достаточное количество водорода (до состояния равновесного насыщения), он быстро охлаждается (отключается ток нагрева). При этом резко падают скорости физико-химических процессов и значительное количество водорода остается в

образце. В режиме последующего вакуумирования камеры лента снова нагревается ($t_0 = 0$, $t \geq 0$). Ограничиваемся такими скоростями нагрева, чтобы практически $T(t, x) = T(t)$, $D = D(T)$. С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбцией с поверхности (плотность потока десорбции $J(t) \equiv b(t)c_{0,\ell}^2(t)$):

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} d\tau.$$

Для упрощения обозначений примем $b(t) \equiv b(T(t))$, $D(t) \equiv D(T(t))$, $s(t) \equiv s(T(t))$. Имеет место симметрия: $p(t) = p_0(t) = p_\ell(t)$, $c_0(t) = c_\ell(t)$, $D(t)\partial_x c|_0 = -D(t)\partial_x c|_\ell$, $\varphi(x) = \varphi(\ell - x)$. Константы θ_i определяются характеристиками экспериментальной установки. В дифференциальной форме $J(t) = (p(t)/\theta_0 + \dot{p}(t))/\theta_1$. При медленном нагреве обычно пренебрегают производной давления $\dot{p}(t)$: $J(t) = \eta p(t)$, $\eta \equiv 1/(\theta_0\theta_1)$.

Если дождаться равновесного насыщения водородом, то в начальный момент времени ($t = 0$, начало нагрева в вакууме) имеем $c(0, x) = \bar{c} = \text{const}$, $x \in [0, \ell]$. Время t_* окончания эксперимента определим условием $p(t) = 0$, $t \geq t_*$, $c(t_*, x) = 0$ (нули в относительном масштабе). Далее считаем вакуумную систему достаточно мощной, чтобы пренебречь ресорбцией при дегазации ($t \geq 0 \Rightarrow \mu sp = 0$).

Граничное условие $Dc_x(t, 0) = bc_0^2(t)$ в пределе ($t \rightarrow +0$) формально противоречит равномерному начальному распределению $c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c}$. В алгоритме идентификации $\varphi(x)$ будет использоваться интегрально, так что искажением можно пренебречь. К тому же нас интересует отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ в окрестности пика десорбции, когда «соизмеримы» объемные и поверхностные процессы.

П о с т а н о в к а з а д а ч и. Техника определения равновесных концентраций в диапазоне $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \propto \sqrt{\bar{p}}$ (закон Сивертса) отработана. Коэффициент диффузии при фиксированной температуре достаточно надежно определяется методом проницаемости, когда за счет большого перепада давлений на входной и выходной сторонах мембраны при относительно высоких температурах и не слишком малых ℓ достигается диффузионный режим проницаемости. По времени запаздывания t_0 (точка пересечения с осью t асимптоты графика количества N , проникшего сквозь мембрану) находят $D = \ell^2/(6t_0)$ (Daines–Berrer method). При этом не обязательно достижение входной концентрацией уровня $c_0 \approx \bar{c}$ — главное, чтобы переходные процессы на входе относительно быстро приводили к установлению $c_0(t) \approx c_0 = \text{const}$, $t > \varepsilon$ ($\varepsilon \ll t_*$).

Гораздо сложнее определять параметры поверхностных процессов, поскольку SLR (surface limited regime) характерен для относительно невысоких температур и давлений. При этом градиент концентрации мал, модель упрощается (в классе обыкновенных дифференциальных уравнений), но резко падает точность измерений. В ТДС-эксперименте (обычно $T_0 = T(0)$ — комнатная температура) по мере нагрева SLR плавно переходит в DLR. Самое интересное (окрестность пика потока) происходит на этапе активного «соизмеримого» взаимодействия диффузии и десорбции. По этим причинам рассматриваем распределенную модель.

Считаем, что помимо ТДС-кривой $J(t)$ (ТДС-спектра $J(T)$) известна равновесная концентрация \bar{c} при заданных условиях насыщения \bar{p} , \bar{T} . Значение \bar{c} можно определить по итогам дегазации и объему образца. Параметры поверхностных процессов существенно зависят от трудноконтролируемых внешних условий: окислы, примеси, шероховатость ... В этом одна из причин разброса оценок. Изменение свойств поверхности может быть и целенаправленным: например, напыление защитного (микро)нанослоя. Объемные же параметры \bar{c} , D «старого» конструкционного материала могут быть известными из справочной литературы. Следует только иметь в виду, что обычно значение коэффициента D вычислялось по модели, когда концентрация на границе с вакуумом считалась нулевой. В принятой модели диффузия и десорбция совместно «решают», какой будет текущая концентрация на границе.

Оценка коэффициента десорбции. Пусть коэффициент диффузии $D(T)$ известен. Оценке подлежит «трудноконтролируемый» параметр поверхностных процессов $b(T)$. Граничные условия $D\partial_x c|_{0,\ell} = \pm bc_{0,\ell}^2$ нелинейны. Но по постановке обратной задачи функция $J(t) = bc_{0,\ell}^2$ известна. Поэтому формально (без учета погрешностей эксперимента и обработки измерений) можем рассмотреть линейную краевую задачу, заменив $bc_{0,\ell}^2$ на плотность десорбции $J(t)$. Сделаем замену $t' = \int_0^t D(s) ds$ и после преобразований оставим прежнее обозначение t :

$$\begin{aligned} \partial_t c &= \partial_x^2 c, \quad \partial_x c|_{x=0} = \tilde{J}(t), \quad \partial_x c|_{x=\ell} = -\tilde{J}(t), \\ \tilde{J}(t) &= D^{-1}(t)J(t), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t) = b(t)c_\ell^2(t). \end{aligned}$$

По постановке ТДС-эксперимента в режиме «быстрое охлаждение — медленный нагрев» имеем $J(0) \approx 0$ ($J(0) \ll J_{\max}$). Решение $c = c(t, x)$ краевой задачи (обобщенное, с начальным условием $\varphi = \bar{c}$) имеет вид

$$\begin{aligned} c &= \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; \ell, \tau)\} d\tau, \\ G(x, t; y, \tau) &= \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2}(\tau - t)\right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell}, \end{aligned}$$

где G — функция Грина (функция источника). Явное представление $c_0 = c_0(t)$:

$$c_0(t) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) K(t - \tau) d\tau, \quad K(s) \equiv \frac{2}{\ell} \left[1 + 2 \sum_{n=2m}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} s\right\} \right].$$

В исходном времени $t - \tau$ заменится интегралом $\int_\tau^t D(s) ds$, а вместо $\tilde{J}(\tau)$ будет $J(\tau)$. Выражение $c_0(t)$ следует подставить в равенство $J(t) = b(t)c_0^2(t)$ (в $\sqrt{J} = c_0\sqrt{b}$). Функция $J(t)$ известна, поэтому получаем семейство уравнений

$$\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Формально можно считать, что обратная задача параметрической идентификации существенно упрощена: осталось подобрать константы в явной формуле. Но коэффициент диффузии D входит в выражение под символами интеграла и ряда. Ограничиваясь частичной суммой ряда, можно вычислять интегралы типа свертки

$$J_n(t) = \int_0^t J(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D ds\right\} d\tau = O(n^{-2})$$

($n = 2m, m \in \mathbf{N}$) как решения линейных начальных задач

$$\frac{d}{dt} J_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} D(t) J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0.$$

Перейдем к формулировке вычислительного алгоритма.

1°. Фиксируем отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, соответствующий пику ТДС-спектра $J(T(t))$. По информации $T(t)$, $J(t)$, $D(t) \equiv D(T(t))$ определим функции $J_n(t)$. Авторы пользовались свободно распространяемый пакет Scilab для численного интегрирования линейных дифференциальных уравнений (нормированных на J_{\max}).

2°. Суммируя достаточное количество J_n (процесс установления вычислений зависит от материала и условий эксперимента), находим концентрацию

$$c_0(t) \approx \bar{c} - 2\ell^{-1}S - 4\ell^{-1}\{J_2(t) + \dots + J_{2k}(t)\}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau.$$

3°. Идентификация модели сводится к подбору параметров b_0 , E_b из условия $J(t) = b_0 \exp \{-E_b/[RT]\} c_0^2(t)$, $t \in [t_1, t_2]$. Ориентируясь для определенности на значения E_b в несколько десятков кДж, представим экспоненту в нормированной форме $u^\nu(t)$, где $u(t) \equiv \exp \{-10^3/[RT(t)]\}$, ($E_b = \nu$ кДж). После логарифмирования приходим к линейному по $\ln b_0$ и ν соотношению:

$$\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t)c_0^{-2}(t)\} = \ln b_0 + \nu \ln u(t) = \ln b_0 - \nu 10^3 [RT(t)]^{-1}.$$

На плоскости $\{x, y\} \equiv \{10^3 T^{-1}, \Lambda\}$ имеем отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат $\{\bar{x}, \bar{y}\}$ находим значения $\ln b_0 = \bar{y}$, $\nu = R\bar{y}/\bar{x}$ (а значит и b_0, E_b). Аппроксимацию данных прямой можно строить и в координатах $\{T, \Lambda T\}$.

Алгоритм апробирован на экспериментальных данных по никелю и вольфраму.