

УДК: 51-73

Математическая модель гидридного фазового перехода в частице порошка симметричной формы

С. В. Маничева^{1,a}, И. А. Чернов^{2,b}

¹Карельская государственная педагогическая академия,
Россия, 185035, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 17

²Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН,
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

E-mail: ^a elishahor@gmail.com, ^b IACHernov@yandex.ru

Получено 30 апреля 2012 г.

В статье предложена математическая модель фазового перехода на примере гидрирования/дегидрирования порошка металла. Рассматривается одна частица, форма которой обладает некоторой симметрией. Шар, цилиндр и плоская пластина являются частными случаями симметричных форм. Модель описывает как сценарий «сжимающегося ядра» (формирование слоя новой фазы на поверхности частицы с его последующим утолщением), так и сценарий «образования и роста зародышей», при которых сплошной слой не формируется до полного исчезновения старой фазы. Модель представляет собой неклассическую диффузионную краевую задачу со свободной границей и нелинейными граничными условиями III рода. Предположения симметрии позволяют свести задачу к одной пространственной переменной. Модель апробирована на серии экспериментальных данных. Показано, что влияние формы частиц на кинетику несущественно. Также показано, что ансамбль частиц различных форм с распределением по размерам может быть аппроксимирован одной частицей «среднего» размера простой формы, что оправдывает использование в моделях упрощающих предположений.

Ключевые слова: гидрирование, дегидрирование, фазовый переход, математическое моделирование, симметрия формы

Работа выполнена при поддержке гранта №11.38.68.2012 Санкт-Петербургского государственного университета.

Mathematical model of hydride phase change in a symmetrical powder particle

S. V. Manicheva¹, I. A. Chernov²

¹*Karelian State Pedagogical Academy, 17 Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185035, Russia*

²*Institute of Applied Math Research, 11 Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185910, Russia*

Abstract. — In the paper we construct the model of phase change. Process of hydriding / dehydriding is taken as an example. A single powder particle is considered under the assumption about its symmetry. A ball, a cylinder, and a flat plate are examples of such symmetrical shapes. The model describes both the "shrinking core" (when the skin of the new phase appears on the surface of the particle) and the "nucleation and growth" (when the skin does not appear till complete vanishing of the old phase) scenarios. The model is the non-classical boundary-value problem with the free boundary and nonlinear Neumann boundary condition. The symmetry assumptions allow to reduce the problem to the single spatial variable. The model was tested on the series of experimental data. We show that the particle shape's influence on the kinetics is insignificant. We also show that a set of particles of different shapes with size distribution can be approximated by the single particle of the "average" size and of a simple shape; this justifies using single particle approximation and simple shapes in mathematical models.

Keywords: hydriding, dehydriding, phase change, mathematical modelling, shape symmetry

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 569–584 (Russian).

Введение

Интерес к кинетике формирования и распада гидридов связан с перспективами водородной энергетики [Sakintuna et al., 2007; Biniwale et al., 2008; Тарасов и др., 2006]. Для мобильных устройств существенны компактность и высокие скорости поглощения и выделения водорода. Например, требования Министерства энергетики США предполагают к 2015 году скорость заправки бака автомобиля водородом в течение 2.5 минут [Satyapal et al., 2007]. Преимущества металлгидридных систем, по сравнению с баллонами высокого давления или криосистемами, связаны с компактностью и высоким уровнем пожаробезопасности [Тарасов и др., 2006].

Существующая литература (см. обзоры [Mintz, Zeiri, 1994] и [Bloch, Mintz, 1997], содержащие обширную библиографию) не дает однозначной картины поглощения и выделения водорода металлами. С другой стороны, экспериментальные данные для близких к изотермичным условий (методы Сивертса, термоциклирования и т.п.) позволяют детально исследовать кинетику формирования и разложения гидридов металлов (в дальнейшем — гидридного фазового перехода) и построить математическую модель этого явления.

Формирование и разложение гидридов — сложные физико-химические процессы, кинетика которых определяется взаимодействием нескольких элементарных процессов, таких как проникновение водорода через поверхность образца, образование и развитие зародышей новой фазы, формирование сплошного слоя новой фазы на поверхности образца (сценарий «сжимающегося ядра») и его рост, диффузия водорода в образце [Bloch, Mintz, 1997]. Кроме того, возможно растворение водорода в фазе гидрида (насыщение) и формирование высших гидридов. В разрабатываемой модели мы пренебрегаем поверхностными эффектами (что оправдано для активированных материалов) и рассматриваем только одну, высшую фазу гидрида. Эти допущения справедливы для экспериментальных данных, на которых основана модель (формирование/распад гидридов с ионно-ковалентным типом связи, таких как UH_3 , MgH_2 , YH_3). Процесс гидридного фазового перехода считаем состоящим из следующих (всех или некоторых) стадий: начальное насыщение (дегазация), появление зародышей новой фазы, формирование сплошного слоя новой фазы на поверхности образца, рост слоя новой фазы, финальное насыщение (дегазация).

Вследствие существенного изменения плотности при гидридном фазовом переходе после нескольких первых циклов гидрирования–дегидрирования образец растрескивается и представляет собой мелкий порошок; поэтому всюду далее подразумевается гидрирование металлического порошка и дегидрирование порошка гидрида.

Встает практически важный и интересный вопрос о влиянии формы и распределения размеров частиц порошка на кинетику. Малые размеры частиц порошка и высокая теплопроводность позволяют пренебречь градиентами температуры в объеме частиц и связанными с ними эффектами. Распределение большого числа частиц по формам и размерам дает основание изучать одну частицу простой формы.

Модель формирования гидридов применительно к изотермическим условиям предложена и апробирована на экспериментальных данных в [Chernov et al., 2008] применительно к частицам симметричных форм — шаров и длинных тонких цилиндров; более общая модель, учитывающая выделение теплоты при гидрировании, построена в [Чернов, 2010a]. В [Mintz, Zeiri, 1994; Chernov et al., 2010] исследован вопрос о влиянии формы частиц на кинетику гидрирования. Модели дегидрирования разработаны, например, в [Zaika, Rodchenkova, 2009; Castro, Meyer, 2002].

В настоящей работе мы развиваем модель [Chernov et al., 2008], описывая единообразно формирование и распад гидридной фазы. В модели учтен радиальный рост формирующегося слоя новой фазы на поверхности частицы. В частности, модель может описывать сценарий «зарождение и рост зародышей», альтернативный сценарию «сжимающегося ядра», описанного

выше. В этом сценарии сплошной слой новой фазы не формируется вплоть до исчезновения одной из фаз. Кроме того, мы обобщаем предположения симметрии частиц на более широкий класс форм. Это позволяет обобщить модель, сохраняя ее простоту и вычислительную эффективность одномерной диффузионной краевой задачи, а также распространить выводы о слабом влиянии формы частиц на кинетику гидридного фазового перехода на более общий случай. Класс симметричных тел достаточно подробно изучен.

Численными экспериментами мы показываем, что кинетические кривые для частиц разных форм, а также порошков с различными распределениями частиц по размерам могут быть аппроксимированы кривыми для одной частицы простейших форм. Эти аргументы обосновывают одночастичное приближение и аппроксимацию формы частиц порошка простейшими, а также ставят под сомнение целесообразность детального описания формы частиц и разработку трехмерных моделей и численных методов их расчета.

Предположения симметрии

Рассматриваем частицу порошка симметричной формы. Под симметричной формой подразумеваем компактное множество $V \subset R^3$, имеющее внутренние точки, со следующими свойствами:

- 1) существует $C \subset V$ без внутренних точек такое, что $V \setminus C$ представимо в виде объединения непересекающихся двусторонних гладких поверхностей конечной площади; совокупность этих поверхностей обозначим Π ;
- 2) одна из поверхностей из Π является границей V или ее частью (в последнем случае часть границы, не входящую в Γ , обозначим $\bar{\Pi}(L)$);
- 3) существует семейство спрямляемых кривых R , целиком лежащих в V , причем каждая кривая из R пересекается с каждой поверхностью из Π ровно один раз, кривые из R ортогональны поверхностям из Π в точках пересечения, и через каждую точку каждой поверхности из Π проходит ровно одна кривая из R ;
- 4) пусть r — натуральный параметр кривых $\gamma(r) \in R$; тогда множество точек $\gamma(0)$ для всех $\gamma \in R$ совпадает с C , а $\gamma(r) \notin C$ при $r > 0$ для любой $\gamma \in R$;
- 5) точки пересечения всех кривых из R с данной поверхностью из Π отвечают одному значению параметра (длины) r , зависящему только от поверхности;
- 6) если две кривые из R пересекаются, то точка пересечения принадлежит C .

Класс таких множеств (тел) обозначим Γ . Предположения о связности V не сделано, хотя по физическому смыслу частица порошка связна. Несвязные множества отвечают порошку (компоненты связности — отдельные частицы).

При соблюдении этих условий любое $V \in \Gamma$ разбивается на эквидистантные поверхности из Π , которые однозначно определяются параметром r . Поверхность из Π , отвечающую параметру r , обозначим $\Pi(r)$. Значению $r = 0$ отвечает вырожденная поверхность — «центральное» множество C , то есть $\Pi(0) = C$. Поверхность тела V (или ее часть, в этом случае эту часть считаем физической поверхностью тела) отвечает некоторому значению $r = L$, то есть $\partial V = \Pi(L)$. Условимся обозначать поверхность и ее площадь одним символом (аналогично — тела и их объемы). Нормаль к поверхности $\Pi(r)$ в некоторой точке считаем положительно направленной, если она направлена внутрь V . Аналогично, касательная плоскость делит пространство на положительное и отрицательное полупространство, а главную кривизну в точке считаем положительной, если ее центр лежит в положительном полупространстве.

Докажем, что линии из R — прямые (точнее, отрезки прямых). Выберем произвольно поверхность $\Pi(r)$ и бесконечно близкую к ней $\Pi(r + dr)$. На первой из них выберем произвольную точку A_1 и две (A_2 и A_3) бесконечно близких к ней. Рассмотрим касательные векторы $d\vec{r}(A_i)$ длины dr к кривым из R , проходящим через эти точки. Они все ортогональны к $\Pi(r)$, а следовательно — к касательным плоскостям к этой поверхности в соответствующих точках. Поскольку нормаль меняется гладко, угол между векторами и касательной плоскостью в точке A_1 бесконечно мал — сравним с расстоянием между точками. Плоскость, построенная на концах векторов, параллельной оказывается касательной плоскости к $\Pi(r)$ в точке A_1 с точностью до бесконечно малых, то есть угол между плоскостями сравним с расстоянием между точками и не зависит от dr . Эта плоскость, с точностью до бесконечно малых, совпадает с касательной плоскостью к $\Pi(r + dr)$ в точке $A_1 + d\vec{r}(A_1)$. Следовательно, угол между касательными плоскостями в точках, через которые проходит выбранная кривая из R , бесконечно мал по сравнению с dr (в этом легко убедиться, устремляя A_2 и A_3 к A_1). Поэтому бесконечно мал по сравнению с dr и угол между нормальными к касательным плоскостям.

Выберем теперь пару поверхностей $\Pi(r)$ и $\Pi(r + \Delta r)$; разбивая отрезок $[r, r + \Delta r]$ на бесконечно малые участки, получаем, что угол между нормальными к этим поверхностям в точках, через которые проходит выбранная кривая из R , стремится к нулю при $dr \rightarrow 0$, то есть равен нулю. Это и означает, что касательный вектор к любой кривой из R имеет одно и то же направление, то есть это прямые.

Доказанный результат означает, что поверхности $\Pi(r)$ параллельны друг другу [Сокольников, 1971], то есть для любых r_1 и r_2 поверхность $\Pi(r_1)$ состоит из концов векторов одинаковой длины, отложенных от точек поверхности $\Pi(r_2)$ и ортогональных к ней. Более того, поверхности $\Pi(r)$ взаимно параллельны. Формулы (73.14) из [Сокольников, 1971] связывают гауссову и среднюю кривизны параллельных поверхностей:

$$\bar{K} = \frac{K}{1 - 2hH + h^2K}, \quad \bar{H} = \frac{H - hK}{1 - 2hH + h^2K},$$

где H и K — средняя и гауссова кривизны исходной поверхности, \bar{H} и \bar{K} — параллельной, h — расстояние между поверхностями. Отсюда следует, что радиусы $R_1(r+h)$ и $R_2(r+h)$ главных кривизн поверхностей $\Pi(r+h)$ связаны соотношением $R_i(r+h) = R_i(r) + h$. Поэтому, если $R_2(r) \geq R_1(r) > 0$, на поверхности $\Pi(r-h)$ радиус кривизны обратится в нуль, что означает нарушение гладкости. Это также может быть получено из анализа знаменателя формул, приведенных выше: квадратное уравнение $h^2K - 2hH + 1 = 0$ имеет, с учетом определения кривизн H и K , два вещественных корня: $R_i(r)$, $i = 1, 2$. Обращение в нуль знаменателя означает появление сингулярной кривизны и, следовательно, нарушение гладкости. Случай развертывающихся поверхностей, у которых $R_2 = \infty$, рассматривается аналогично. Особняком стоит не рассмотренный случай плоского участка поверхности $\Pi(r)$, параллельные к которому тоже плоские. В этом случае потери гладкости не происходит. В случае кривизн разных знаков у поверхности $\Pi(L)$ в некоторой точке в бесконечность обращается положительная кривизна — рассуждения аналогичны. Если имеются точки, обе главные кривизны в которых отрицательны, они будут расти по абсолютной величине, и сингулярного перехода не происходит. Однако при некотором h предположения могут нарушиться из-за пересечения (или совпадения) двух или более поверхностей.

Тело V полностью определяется поверхностью $\Pi(L)$, но не всякая поверхность определяет тело из G . Достаточным условием является постоянство большей из главных кривизн на поверхности при условии, что она положительна. В самом деле, в этом случае меньший из радиусов кривизны в каждой точке один и тот же и монотонно растет с ростом h , а потому при некотором h меньший из радиусов кривизны поверхности $\Pi(L-h)$ обратится в ноль во всех точках. Предположения выше означают, что $h = L$. При этом линии кривизны — окружности, а S состоит из их центров и, очевидно, не может содержать внутренних точек.

Однако тело может содержать плоские участки, у которых обе главные кривизны равны нулю, а также участки с одной или обеими отрицательными главными кривизнами. Достаточным условием является наличие пары (или нескольких пар) параллельных конгруэнтных таких участков, расстояние между которыми $2L$, где L — меньший из радиусов кривизны других участков, постоянный во всех точках. Примеры приведены ниже.

Функция площади $\Pi(r)$ может быть выражена через $\Pi(L)$ для любого r . В самом деле, бесконечно малый касательный вектор к поверхности $\Pi(L)$ в направлении главной кривизны в некоторой точке отображается в параллельный вектор поверхности $\Pi(L-h)$, причем длина умножается на множитель $1-h/R$ (здесь R — радиус кривизны). Произведение длин пары таких векторов есть элемент площади; таким образом, площадь поверхности $\Pi(r)$ есть

$$\int_{\Pi(L)} \left(1 - \frac{h}{R_1}\right) \left(1 - \frac{h}{R_2}\right) dS = \int_{\Pi(L)} (1 - 2Hh + h^2K) dS = \Pi(L) - 2h \int_{\Pi(L)} H dS + h^2 \int_{\Pi(L)} K dS.$$

Иными словами, функция $\Pi(r)$ есть многочлен от $h = L - r$ степени не выше второй.

Если ввести ортогональные координаты на поверхности $\Pi(L)$, то получим ортогональную систему координат в V : точки $V \setminus C$ однозначно определяются поверхностными координатами (φ, ψ) и параметром r ; точки C определяются не обязательно однозначно, но все исчерпываются парами (φ, ψ) при $r = 0$. Тело V инвариантно к группе невырожденных взаимно-однозначных изометричных преобразований поверхностных координат (φ, ψ) , поэтому называем тела этого класса Γ симметричными; в дальнейшем предположения симметрии (начального распределения, формы зародышей и т.п.) понимаются относительно этой системы координат. В частности, будем допускать к рассмотрению только подмножества V , ограниченные поверхностями из Π , поверхностями, целиком состоящими из кривых из R , и поверхностями $\bar{\Pi}$. Такие области в дальнейшем называем допустимыми.

К классу Γ относятся шары (центральное множество C — центр шара, Π состоит из концентрических сфер, R — из радиусов), цилиндры (C — ось, $\Pi(r)$ состоит из соосных цилиндров радиуса $r \leq L$, R — из радиусов сечений, ортогональных C , $\bar{\Pi}(r)$ — это торцы) и пластины, то есть цилиндрические тела с параллельными основаниями произвольной формы ($\Pi(L)$) R состоит из общих перпендикуляров к основаниям, боковая поверхность составляет $\bar{\Pi}$, перпендикулярное сечение в середине образующей составляет C . Это подмножество Γ назовем тривиальным; в Γ существуют и нетривиальные множества. Примером является тор, получаемый вращением круга радиуса L вокруг прямой, лежащей в плоскости круга на расстоянии $\ell > L$ от его центра: при этом C — окружность, полученная при вращении центра окружности, Π состоит из торов вращения концентрических окружностей меньшего радиуса, R — из отрезков, соединяющих C с точками поверхности тора и ортогональных к ней. Выпуклая оболочка тора тоже попадает в класс Γ . Еще один пример — тело, представляющее собой объединение двух шаров и цилиндра, образующие которого являются общими касательными к шарам (C — ось цилиндра, Π — поверхности тел той же структуры, но с меньшим радиусом шаров, R — множество радиусов шаров и цилиндра). Вообще, из цилиндров, шаров и фрагментов торов одного радиуса (под радиусом тора подразумевается радиус образующей окружности), а также участков плоскостей можно «сконструировать» много тел из Γ . Тор доставляет пример поверхности, имеющей точки с главными кривизнами разных знаков. Другим примером является тело, ограниченное бесконечным цилиндром и парой концентрических сфер с радиусами $R-L$ и $R+L$, причем цилиндр в Π не входит. Части всевозможных сфер с радиусами между $R-L$ и $R+L$, высекаемые цилиндром, образуют Π , причем участок сферы радиуса R играет роль C . У границы этого тела есть точки с отрицательными главными кривизнами.

Возможность исключить часть поверхности позволяет охватить тела, имеющие физический смысл: цилиндр конечной высоты h и т.п. При этом пренебрегаемая часть поверхности

должна (с точки зрения физического смысла) быть пренебрежимо малой; примером являются длинные тонкие цилиндры [Bloch, 2003]. Отметим, что цилиндр конечной высоты в рамках модели эквивалентен тору.

Рассмотрим допустимую область $\Omega \subset V$, а также $\Omega_t = \Omega \times [0, \infty)$. Пусть $\partial\Omega_t$ — граница Ω_t (состоящая из $\Omega \times \{t = 0\}$ и $\partial\Omega \times [0, \infty)$). В Ω_t зададим скалярное поле $c(t, r, \varphi, \psi)$, причем начальное распределение $c(t, r, \varphi, \psi)$ и значения $c(t, r, \varphi, \psi)$ на $\partial\Omega_t$ не зависят от (φ, ψ) , а на внутренности Ω_t поле c подчинено уравнению диффузии $\partial_t c = D\Delta c$. Очевидно, $c(t, r, \varphi, \psi)$ не зависит от φ и ψ в Ω_t . Это следует из того факта, что частные производные по φ и ψ сами удовлетворяют уравнению диффузии и нулевым краевым условиям. В силу единственности решения первой краевой задачи получаем тождественно нулевые производные по φ и ψ .

В силу этого градиент c всюду ортогонален поверхностям из Π и является касательным вектором к линиям из R . В частности, производная $\partial_n c(t, r, \varphi, \psi)$ по внутренней нормали к поверхности из $\Pi(r)$ равна $-\partial_r c(t, r)$. Уравнение диффузии в координатах (φ, ψ, r) внутри Ω_t с учетом симметрии примет вид

$$\partial_t c(t, r) = D \left(\partial_r^2 c + \frac{\Pi'(r)}{\Pi(r)} \partial_r c \right) \quad (1)$$

с одной пространственной переменной.

Модель гидридного фазового перехода

Аппроксимируем форму частицы порошка некоторым телом $V \in \Gamma$. Пусть в момент времени t некоторая допустимая область $\Omega(t) \subset V$ занята новой фазой (гидридом при гидрировании, металлом с растворенным водородом при дегидрировании), а $\Omega'(t) = V \setminus \Omega(t)$ — старой фазой. Полагаем, что часть границы $\Omega(t)$ лежит на $\Pi(L)$ (то есть новая фаза занимает долю $S(t)$ поверхности частицы).

В $\Omega'(t)$ распределение концентрации считаем при любом t постоянным: $c(t, r, \varphi, \psi) = c' = \text{const}$ в $\Omega'(t)$. Скалярное поле концентрации $c(t, r, \varphi, \psi) = c(t, r)$ при $(r, \varphi, \psi) \in \Omega(t)$ симметрично и подчинено уравнению диффузии (1).

Уравнение диффузии требует задания начальных и граничных условий; граница $\Omega(t)$ при любом t состоит из: части поверхности частицы $\Pi(L)$; части поверхности $\Pi(\rho(t))$; кривых из R . На поверхности $\Pi(\rho(t))$ (граница раздела фаз) зададим условие I рода:

$$c(t, \rho(t)) = \bar{c} = \text{const}. \quad (2)$$

В случае гидрирования это стехиометрическая концентрация на границе раздела фаз, что физически можно интерпретировать как быстрое гидридообразование: сверхстехиометрическое количество водорода мгновенно расходуется на формирование гидрида, то есть смещение границы. В случае дегидрирования это условие интерпретируется как поддержание равновесной концентрации для заданных условий, что также отвечает быстрому распаду. Граничное условие (2), очевидно, симметрично. Оно выполнено при $\rho > 0$, то есть при сосуществовании двух фаз, поскольку задано на границе раздела фаз.

На внешней поверхности $\Pi(L)$ ставим условие баланса потоков:

$$J = J_{\text{ads}}(P(t)) - d(c(t, L, \varphi, \psi)) = -D\partial_n c(t, L, \varphi, \psi).$$

Здесь J_{ads} — плотность потока адсорбции поверхностью новой фазы, зависящая от давления $P(t)$, которое может меняться во времени; $d(c)$ — плотность потока десорбции, нелинейно в общем случае зависящая от приповерхностной концентрации (зависимость считаем гладкой); в правой части — нормальная компонента плотности диффузионного потока через $\Pi(L)$. Физический

смысл условия: разность между адсорбцией и десорбцией уносится диффузией в объем — нет накопления на поверхности. В предположении симметрии и с учетом сказанного о нормальных производных имеем

$$J = J_{\text{ads}}(P(t)) - d(c(t, L)) = D\partial_r c(t, L). \quad (3)$$

Локальный закон сохранения на фазовой границе выражает нормальную скорость движения границы в данной точке через разность между нормальной компонентой плотности диффузионного потока в этой точке и плотностью потока в старую фазу j .

$$(c' - \bar{c})v_n = -D\partial_n c(t, \rho, \varphi, \psi) - j.$$

Сделаем упрощающее предположение, что $j = -\alpha D\partial_n c$, то есть в старую фазу уходит постоянная доля диффузионно доставляемого водорода. Множитель $\alpha \in [0, 1]$.

В предположении симметрии и с учетом того факта, что смещение точек поверхности по нормали на бесконечно малое расстояние $d\rho$ переводит поверхность $\Pi(\rho)$ в $\Pi(\rho + d\rho)$, имеем условие типа Стефана:

$$(c' - \bar{c})\dot{\rho} = (1 - \alpha)D\partial_r c(t, \rho). \quad (4)$$

Это уравнение имеет смысл при $\rho > 0$; если же $\rho = 0$, то имеется только одна фаза, поэтому условия (2), (4) заменяем на $\rho \equiv 0$ и условие $\partial_r c(t, 0) = 0$, вытекающее из симметрии. Начальное значение $\rho(0) = \rho_0$ задано.

Начальное распределение (в $\Omega(0)$) считаем стационарным и, разумеется, симметричным; его задает решение уравнения

$$\partial_r^2 c + \frac{\Pi'(r)}{\Pi(r)}\partial_r c = 0 \quad (5)$$

с (2) и (3) в качестве граничных условий. Общее решение уравнения задается квадратурой

$$c(0, r) = \bar{c} + B \int_0^r \frac{d\zeta}{\Pi(\zeta)}. \quad (6)$$

Константа B определяется из условия (3) при $t = 0$, которое сводится к нелинейному, вообще говоря, алгебраическому уравнению

$$J_{\text{ads}}(P(0)) - d\left(\bar{c} + B \int_0^L \frac{d\zeta}{\Pi(\zeta)}\right) - \frac{DB}{\Pi(L)} = 0. \quad (7)$$

Из физического смысла функции $d(c)$ следует, что ее монотонность и положительность при $c \geq 0$; этого достаточно для существования решения (при естественных предположениях о непрерывности J_{ads} и ограниченности P). В самом деле, в случае $J_{\text{ads}}(P) \geq d(\bar{c})$ (случай, отвечающий гидрированию, — адсорбция превышает десорбцию при стехиометрическом составе) непрерывная левая часть уравнения положительна при $B = 0$ и отрицательна при достаточно большом $B > 0$; следовательно, существует положительный корень. Если корень не единственный, выбирать следует наименьший из соображений непрерывности: если $J_{\text{ads}}(P) = d(\bar{c})$, то $B = 0$. Дегидрированию отвечает случай $J_{\text{ads}}(P) \leq d(\bar{c})$, рассматриваемый аналогично: получается отрицательный корень, в случае неединственности выбирать следует также ближайший к нулю.

Если имеется участок поверхности $\Omega(t)$, целиком состоящий из кривых из R , то требуется еще одно условие. Получим его несколько позже из глобального закона сохранения количества вещества. А пока предположим, что поверхности $\Pi(L)$ и $\Pi(\rho(t))$ исчерпывают границу области $\Omega(t)$. Краевая задача (1), (2), (3), (4) и (6) в предположении (имеющем достаточный характер) $\Pi'(r) > 0$, $\Pi''(r)\Pi(r) < (\Pi'(r))^2$ имеет решение [Чернов, 2010б; Чернов, 2011], не зависящее от φ, ψ . Соответствующее пространственное распределение $c(t, r, \varphi, \psi)$ симметрично (не зависит от φ, ψ), поэтому сделанные предположения инвариантности выполнены и поле $c(t, r)$ и семейство $\Pi(\rho(t))$ удовлетворяют приведенным выше общим трехмерным краевым условиям (и уравнению диффузии).

Рассмотрим формирование корки новой фазы на поверхности частицы, то есть ситуацию, когда ненулевой (в смысле площади) участок границы $\Omega(t)$ целиком состоит из кривых из R . Напомним, что часть $S(t)$ поверхности частицы покрыта коркой новой фазы, а доля $S' = 1 - S$ поверхности частицы еще относится к старой фазе. Вычислим количество вещества в частице:

$$a(t) = S(t) \int_{\rho(t)}^L c(t, r)\Pi(r)dr + S'(t) \int_{\rho(t)}^L c'\Pi(r)dr + \\ + S_{\Pi} \int_0^{\rho(t)} c'\Pi(r)dr = S(t) \int_{\rho(t)}^L (c(t, r) - c')\Pi(r)dr + Vc'.$$

Обозначим интеграл при S через $W(t, \rho)$. Он отражает геометрию формируемой корки и распределение вещества в ней. С учетом (4) имеем

$$\frac{d}{dt}W(t, \rho) = \int_{\rho}^L \partial_t c(t, r)\Pi(r)dr - (c(t, \rho) - c')\Pi(\rho)\dot{\rho} = \\ = D(\partial_r c(t, L)\Pi(L) - \partial_r c(t, \rho)\Pi(\rho)) + D(1 - \alpha)\partial_r c(t, \rho)\Pi(\rho) = \\ = D(\Pi(L)\partial_r c(t, L) - \alpha\Pi(\rho)\partial_r c(t, \rho)).$$

Приращение полного количества водорода в силу закона сохранения обусловлено поглощением на поверхности:

$$\dot{W}S + W\dot{S} = \Pi(L)(JS + J'S').$$

Здесь $J' = J'_{\text{ads}}(P(t)) - d'(c(t, L))$ — плотность потока сорбции старой фазой. С учетом полученной формулы и граничного условия (3) это соотношение принимает вид

$$W\dot{S}(t) = \alpha D\Pi(\rho)\partial_r c(t, \rho)S + (J'_{\text{ads}}(P) - d'(c'))\Pi(L)(1 - S). \quad (8)$$

Это уравнение с начальным условием $S(0) = 0$ описывает эволюцию площади новой фазы S и замыкает краевую задачу.

Рассмотрим два предельных случая: $\alpha = 1$ и $\alpha = 0$. В первом случае $\rho(t) \equiv \rho_0$, то есть слой новой фазы не растет вглубь; диффузионный поток на границе раздела фаз уходит в старую фазу и перераспределяется, приводя к росту площади новой фазы на поверхности частицы. В условиях постоянной температуры и давления решение останется стационарным; при этом поток постоянен, так что $\Pi(\rho)\partial_r c(t, \rho) = \Pi(L)\partial_r c(t, L)$ и уравнение упрощается:

$$W\dot{S}(t) = \Pi(L)JS + J'\Pi(L)(1 - S).$$

Это линейное дифференциальное уравнение; его решение с учетом начальных данных $S(0) = 0$ имеет следующий вид

$$S(t) = \frac{J'}{J' - J} \left(1 - \exp\left(-\frac{J' - J}{W} \Pi(L)t\right) \right).$$

Время формирования корки ($S(\hat{t}) = 1$) конечно при условии $J' > 0$, $J > 0$ и равно

$$\hat{t} = \frac{W}{\Pi(L)} \cdot \frac{\ln(J') - \ln(J)}{J' - J}.$$

В этот момент имеем переключение с модели формирования сплошного слоя новой фазы на поверхности (поток на границе раздела фаз перераспределяется быстрой диффузией в старой фазе) на модель сжимающегося ядра (сформирован сплошной слой, и перераспределять вещество некуда, так что $\alpha = 0$ при $t > \hat{t}$). Именно разрыв параметра $\alpha(t)$ и дает основания называть момент \hat{t} «переключением». Аналогичная ситуация при значениях $\alpha \in (0, 1]$.

В случае $\alpha = 0$, напротив, поток на границе раздела фаз полностью обусловлен распадом старой фазы; при этом корка растет вглубь, а увеличение S обусловлено сорбцией поверхностью старой фазы. Последняя стремится к нулю, то есть корка формируется асимптотически. Уравнение (8) интегрируется в квадратурах. Поскольку величина W ограничена сверху и снизу положительными константами W^- и W^+ , то можно оценить решение $S(t)$ уравнения (8) (в предположении постоянного давления и, следовательно, $J' = \text{const}$):

$$1 - \exp\left(-\frac{J'}{W^+}t\right) \leq S(t) \leq 1 - \exp\left(-\frac{J'}{W^-}t\right).$$

Для переменного J' оценка аналогична. Получается, что корка формируется бесконечно долго, но площадь старой фазы S' экспоненциально убывает, так что быстро становится пренебрежимо малой. Возможна ситуация, при которой S' становится равно нулю в пределах вычислительной погрешности при $\rho > 0$; далее автоматически имеем модель сжимающегося ядра, момент переключения как таковой отсутствует (поскольку $\alpha = \text{const}$). Возможна иная ситуация: $\rho(t)$ обращается в ноль, причем $S' > 0$. Это сценарий зарождения и роста зародышей, альтернативный сценарию «сжимающегося ядра»; в этом случае дальнейший рост новой фазы описывается теми же уравнениями при $\rho \equiv 0$. Когда S' обращается в нуль (в пределах погрешности), частица уже однофазна. Приведем уравнения модели компактно:

$$\begin{aligned} \partial_t c(t, r) &= D \left(\partial_r^2 c + \frac{\Pi'(r)}{\Pi(r)} \partial_r c \right), \quad t > 0, \quad r \in (\rho(t), L), \\ J_{\text{ads}}(P(t)) - d(c(t, L)) &= D \partial_r c(t, L), \quad t \geq 0, \\ c(t, \rho(t)) &= \bar{c}, \quad \text{если } \rho(t) > 0, \quad t \geq 0, \\ \partial_r c(t, 0) &= 0, \quad \text{если } \rho(t) = 0, \quad t \geq 0, \\ (c' - \bar{c})\dot{\rho} &= (1 - \hat{\alpha}(S)) D \partial_r c(t, \rho), \quad t > 0, \\ \hat{\alpha}(S) &= \begin{cases} \alpha \in [0, 1], & \text{если } S < 1, \\ 0, & \text{если } S = 1, \end{cases} \\ W\dot{S}(t) &= \hat{\alpha}(S) \Pi(\rho) D \partial_r c(t, \rho) S + (J'_{\text{ads}}(P) - d'(c')) \Pi(L) (1 - S), \\ c(0, r) &= \bar{c} + B \int_0^r \frac{d\zeta}{S(\zeta)}, \quad \rho(0) = \rho_0 < L, \quad S(0) = 0, \\ J_{\text{ads}}(P(0)) - d \left(\bar{c} + B \int_0^L \frac{d\zeta}{\Pi(\zeta)} \right) &= \frac{DB}{\Pi(L)}. \end{aligned}$$

Решением является тройка $(\rho(t), S(t), c(t, r))$ при $r \in [\rho(t), L]$ для любого $t \geq 0$. Вопросы построения и сходимости разностных схем, а также существования решения для подобных задач рассмотрены в [Чернов, 2010б; Чернов, 2011].

Обобщение модели

Обобщим модель, приняв во внимание следующие факторы: меняющуюся во времени постоянную по пространству температуру образца, от которой зависят параметры модели, и переменную в пространстве концентрацию в старой фазе. Уравнение диффузии (1) то же, но теперь коэффициент диффузии $D = D(T(t))$ зависит от температуры. Плотности потоков адсорбции для двух фаз $J_{\text{ads}}(P, T)$ и $J'_{\text{ads}}(T, P)$ также нелинейно зависят от температуры, как и плотности потоков десорбции $d(c(t, L), T(t))$, $d'(c(t, L), T(t))$.

От температуры также зависит концентрация на границе раздела фаз $\bar{c}(T)$, а концентрация в старой фазе — еще и от пространственной переменной (предположение симметрии, разумеется, остается): $c'(T, r)$. Физический смысл таков: при гидрировании старая фаза — металл, диффузия там быстрая, поэтому концентрация постоянна в пространстве и равна равновесной, но может зависеть от температуры; при дегидрировании диффузия, напротив, медленная (полагаем ее нулевой) и распределение концентрации зависит от r , но постоянно во времени.

Граничные условия (2), (3) и (4) с учетом вышесказанного сохраняют свой вид. Последнее перепишем так:

$$(c'(T, \rho) - \bar{c}(T))\dot{\rho} = \begin{cases} D(1 - \alpha)\partial_r\varphi(t, \rho), & \text{если } \rho > 0, \\ 0, & \text{если } \rho = 0. \end{cases}$$

Начальное распределение также прежнее. Общее количество водорода в частице, как и ранее:

$$a(t) = S(t) \int_{\rho(t)}^L (c(t, r) - c')\Pi(r)dr + \hat{S} \int_0^L c'(T, r)\Pi(r)dr.$$

Обозначим интеграл при S через $W(t, \rho)$. Он отражает геометрию и распределение. Второе слагаемое обозначим w ; оно описывает распределение в старой фазе. Приращение полного количества водорода в силу закона сохранения обусловлено поглощением на поверхности:

$$\dot{W}S + W\dot{S} + \dot{w} = JS + J'(1 - S), \quad S(0) = 0. \quad (9)$$

Вычислим производную от коэффициента W :

$$\frac{dW}{dt}(t, \rho(t)) = D(\Pi(L)\partial_r\varphi(t, L) - \alpha\Pi(\rho)\partial_r\varphi(t, \rho)) - \dot{T} \int_{\rho}^L \partial_T c'(T, r)\Pi(r)dr.$$

И уравнение (9) обретает, с учетом (3), вид

$$W\dot{S}(t) = S \left(\alpha D\Pi(\rho)\partial_r c(t, \rho) + \dot{T} \int_{\rho}^L \partial_T c'(T, r)\Pi(r)dr \right) + (J'_{\text{ads}}(T, P) - d'(T, c'(T)))(1 - S(t)) - \dot{T} \int_0^L \partial_T c'(T, r)\Pi(r)dr.$$

Это линейное дифференциальное уравнение. Отметим, что в случае $c' = c'(r)$ производная температуры в уравнение не входит. Если же c' зависит от T , то погрешности, неизбежные при дифференцировании измерений, сглаживаются в силу линейности уравнения (при записи решения в квадратурах \dot{T} всюду оказываются под знаком интеграла).

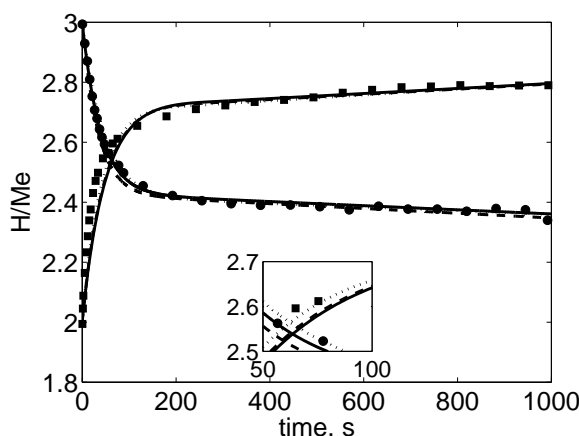


Рис. 1. Модельные кривые одного цикла гидрирования (квадратики) и дегидрирования (кружки) и аппроксимирующие их модельные кривые для шара (сплошная линия), цилиндра (прерывистая) и плоской пластины (пунктирная)

Апробация модели

Построенная математическая модель была применена к экспериментальным результатам по изотермическому гидрированию и дегидрированию иттрия (переход $YH_2 \rightarrow YH_3$ и обратный переход), полученным на физическом факультете СПбГУ под руководством проф. И. Е. Габиса [Voigt et al., 2010]. В случае гидрирования полагали $\alpha = 1$, а дегидрирования — $\alpha = 0$, то есть при гидрировании радиальный рост корки отсутствует. Для описания десорбции приняли формулу $d(c) = bc^2$, аналогично d' .

Методом наименьших квадратов минимизировалась квадратичная невязка модельной и экспериментальной кривых зависимости количества водорода в образце от времени для серии кривых. Вычисления проводились в Грид-сегменте ЦКП КарНЦ РАН [ЦКП КарНЦ РАН]. В качестве формы частицы принимались простейшие: шар, бесконечный цилиндр и плоская пластина (заметим, что тор и конечный цилиндр равнозначны бесконечному цилиндру для данной модели). Оценки кинетических параметров одинаковы для различных форм (различны только L и ρ_0), а различие между циклами не превосходит допустимой погрешности, обусловленной погрешностями эксперимента. Пример аппроксимации экспериментальных кривых гидрирования и дегидрирования (шар, цилиндр и пластина, сплошная, прерывистая и пунктирная линии соответственно) приведен на рис. 1. На врезке показан увеличенный фрагмент. По оси абсцисс — время в секундах, по оси ординат — атомное отношение водород–иттрий. Отметим, что качество аппроксимации экспериментальных кривых модельными для различных форм достаточно высокое, причем трудно отдать предпочтение одной из форм.

В качестве более сложной формы был рассмотрен цилиндр длины ℓ и радиуса L , к торцам которого присоединены полушария радиуса R . При малом отношении ℓ/L результаты совпадают с результатами для шара радиуса L , а при большом значении отношения — для цилиндра того же радиуса. Если же ℓ и L сравнимы, кривая лежит между кривыми, полученными для шара и цилиндра. Пример (аппроксимация экспериментальной кривой) приведен на рис. 2. Экспериментальную кривую (отличную от приведенной на рисунке 1, кружки) аппроксимируют кривые для частицы указанной формы ($\ell = 4 \cdot 10^{-6}$ см, $L = 3.41 \cdot 10^{-6}$ см, $\rho_0 = 0.1L$, сплошная линия), шара ($L = 4.26 \cdot 10^{-6}$ см, $\rho_0 = 0.2L$, прерывистая линия), цилиндра ($L = 2.96 \cdot 10^{-6}$ см, $\rho_0 = 0.1L$, пунктир) и пластины ($L = 1.54 \cdot 10^{-6}$ см, $\rho_0 = 0.0049L$, штрихпунктир). На врезке — увеличенный фрагмент. Кинетические параметры для всех форм совпадают (и близки, с учетом разницы

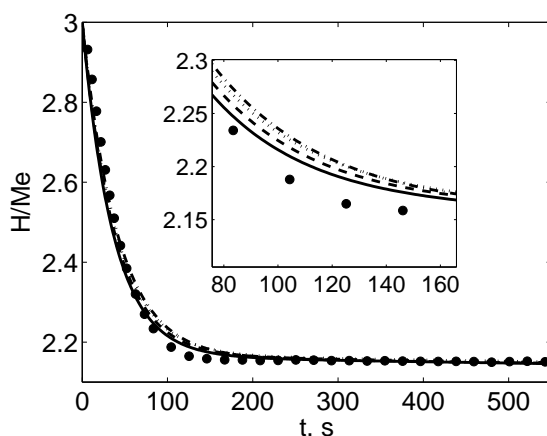


Рис. 2. Модельные кривые одного цикла дегидрирования (кружки) и аппроксимирующие их модельные кривые для частицы сложной формы (сплошная линия), шара (прерывистая), цилиндра (пунктирная) и плоской пластины (штрихпунктирная)

температур, для разных экспериментальных кривых). Качество аппроксимации опять одинаково высокое, новая форма дает те же результаты, что и простейшие.

Динамика движения свободной границы $\rho(t)/L$ раздела фаз и площади новой фазы $S(t)$ на поверхности для соответствующих форм показана на рис. 3. С целью масштабирования безразмерная величина $\rho(t)/L$ умножена на 5. Очевидно, убывающие кривые соответствуют границе раздела фаз, а возрастающие — площади. Следует отметить, что динамика площади новой фазы на поверхности сходна для различных форм, что еще раз подтверждает незначительность влияния формы частицы на кинетику. А именно, уравнения модели выведены из законов сохранения, и потому кинетические процессы полностью определяются процессами на поверхности.

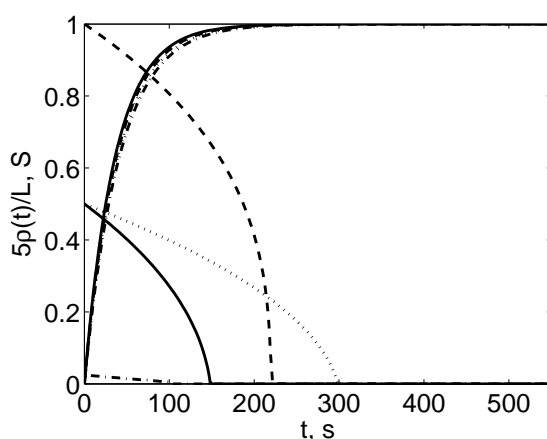


Рис. 3. Динамика границы раздела фаз и площади новой фазы на поверхности для частицы сложной формы (сплошные линии), шара (прерывистые), цилиндра (пунктирные) и плоской пластины (штрихпунктирные)

Отметим еще, что зависимость объема ядра старой фазы от времени почти линейная (на этапе свободной границы, то есть пока $\rho(t) > 0$), причем скорость одинакова для разных форм (рис. 4). Напомним, что в случае дегидрирования рост новой фазы (металла) происходит одновременно вглубь (движение границы раздела фаз ρ) и вширь (разрастание корки, занимающей

долю S площади поверхности). Это видно из рис. 3. Полный объем старой фазы больше, чем приведенная на рис. 4 величина.

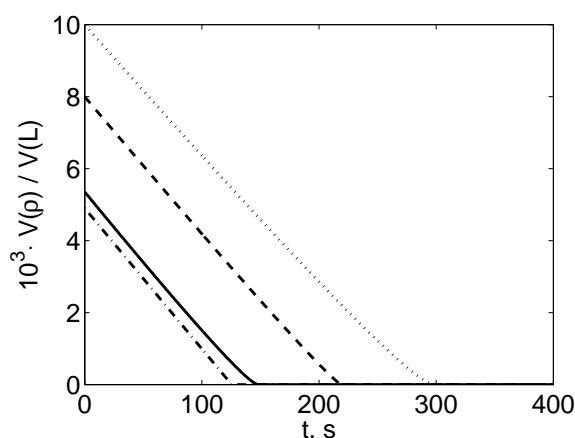


Рис. 4. Динамика объема ядра старой фазы в частице сложной формы (сплошные линии), шара (прерывистые) цилиндра (пунктирные) и плоской пластины (штрихпунктирные)

Реальные порошки содержат частицы различных форм и размеров; мы показали, что форма не оказывает существенного влияния на кинетику, поэтому оправдано допущение о частице простейшей формы, например шара. Размер, напротив, оказывает весьма существенное влияние. Изменение L можно считать формальной заменой единицы длины; тогда соответствующее изменение кинетических параметров по формулам $\tilde{L} = \gamma L$, $\tilde{D} = \gamma^2 D$, $\tilde{s} = \gamma s$, $\tilde{b} = \gamma b$, $\tilde{s}' = \gamma s'$, $\tilde{b}' = \gamma b'$ приведет к эквивалентной модели, дающей тождественные результаты. Поскольку реальные частицы имеют не в точности шарообразную форму, измерение L затруднено или невозможно; этим обстоятельством можно пользоваться, чтобы согласовать кинетические параметры для различных экспериментальных кривых. Вместе с тем теперь очевидно, что наборы параметров, отличающиеся только размером частиц, эквивалентны наборам существенно разных кинетических параметров при одинаковом размере и потому описывают различную кинетику.

Однако возникает вопрос о возможности аппроксимации кривых для порошка (то есть усредненных по ансамблю частиц порошка) кривой для одной частицы некоторого «среднего» размера. На рис. 5 приведены кривые для трех модельных порошков и соответствующие аппроксимации в одночастичном приближении.

Первая пара кривых (наиболее быстро убывающие) отвечает нормальному распределению радиусов сферических частиц со средним $L = 4.26 \cdot 10^{-6}$ см и среднеквадратическим отклонением $\sigma = 0.2L$. Одночастичное сферическое приближение характеризуется радиусом $\bar{L} = 4.26 \cdot 10^{-6}$ см (совпадает с L).

Следующая пара кривых — равномерное распределение радиусов сферических частиц на $[0.2L, 1.8L]$. Радиус одночастичного сферического приближения $\bar{L} = 5.96 \cdot 10^{-6}$ см ($\bar{L} > L$).

Последняя пара кривых соответствует порошку сферических частиц с плотностью распределения радиусов

$$f(r) = \left(\pi \sqrt{(r - 0.2L)(1.8L - r)} \right)^{-1}, \quad r \in (0.2L, 1.8L).$$

Плотность неограничена, что интерпретируется как преобладание в порошке частиц с размерами, близкими к экстремальным. Радиус одночастичного приближения $\bar{L} = 7.16 \cdot 10^{-6}$ см.

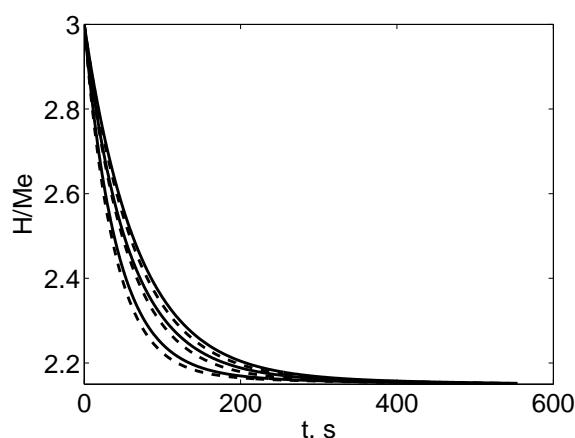


Рис. 5. Кривые выделения водорода для трех порошков (сплошные линии) и соответствующие одночастичные приближения (прерывистые линии)

Приведенные результаты показывают, что порошки с частицами различных форм и размеров могут быть эффективно описаны моделью одночастичного приближения, причем для простейшей формы. Это подводит базу под предположения о форме частицы и собственно одночастичное приближение. Детальное описание формы частиц и распределения размеров частиц порошка выглядит нецелесообразным. Определяемый размер частицы \bar{L} следует трактовать как некоторый статистический параметр порошка. Отметим, что в общем случае он не совпадает с математическим ожиданием размера по распределению. Независимость кинетики гидрирования от формы для более простой модели проверена в работе [Chernov et al., 2010] на экспериментальных данных по гидрированию магния и урана. В настоящей работе мы расширяем класс допустимых форм, распространяем сделанный вывод на дегидрирование и подтверждаем его на серии экспериментальных данных для иттрия.

Заключение

Предложена математическая модель гидрирования/дегидрирования частицы порошка. Форма частицы предполагается принадлежащей достаточно широкому классу симметричных тел, допускающих сведение модели к одной пространственной переменной. Модель апробирована на серии экспериментальных данных. Показано, что влияние формы и распределения размеров частиц на кинетику несущественно и что порошок может быть эффективно описан одной частицей простой формы.

Список литературы

- Сокольников И. С. Тензорный анализ. — М.: Наука, 1971. — 376 с.
- Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // Российский химический журнал. — 2006. — Т. 50, № 6. — С. 34–48.
- ЦКП КарНЦ РАН «Центр высокопроизводительной обработки данных» [электронный ресурс]. ИПМИ КарНЦ РАН. URL: <http://cluster.krc.karelia.ru>.
- Чернов И. А. Математическая модель экзотермического формирования гидрида // Математическое моделирование. — 2010а. — Т. 22, №1. — С. 3–16.

- Чернов И. А. Классическое решение одномерной параболической краевой задачи с нелинейными граничными условиями и подвижной границей // Дифференциальные уравнения. — 2010б. — Т. 46, №7. — С. 1044–1052.
- Чернов И. А. Обобщенное решение одномерной квазилинейной краевой задачи типа гидрирования с нелинейными граничными условиями и эволюцией состояния // Дифференциальные уравнения. — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 584–591.
- Biniwale R. B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply // International Journal of Hydrogen Energy. — Elsevier, 2008. — V. 33. — P. 360–365.
- Bloch J., Mintz M. H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation — a review // Journal of Alloys and Compounds. — Elsevier, 1997. — V. 253–254. — P. 529–541.
- Bloch J. The hydriding kinetics of activated uranium powder under low (near equilibrium) hydrogen pressure // Journal of Alloys and Compounds. — Elsevier, 2003. — V. 361. — P. 130–137.
- Castro F. J., Meyer G. Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) Method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects // Journal of Alloys and Compounds. — Elsevier, 2002. — V. 330–332. — P. 59–63.
- Chernov I. A., Bloch J., Gabis I. E. Mathematical modelling of UH_3 formation // Journal of Alloys and Compounds. — Elsevier, 2008. — V. 33. — P. 5589–5595.
- Chernov I. A., Bloch J., Voit A. P., Gabis I. E. Influence of metal powder particle's shape on the kinetics of hydriding // International Journal of Hydrogen Energy. — Elsevier, 2010. — V. 35. — P. 253–258.
- Mintz M. H., Zeiri Y. Hydriding kinetics of powders // Journal of Alloys and Compounds. — Elsevier, 1994. — V. 216. — P. 159–175.
- Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., Dogan B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review // International Journal of Hydrogen Energy. — Elsevier, 2007. — V. 32(9). — P. 1121–1140.
- Satyapal S., Petrovic J., Read C., Thomas G., Ordaz G. The U.S. Department of Energy's National hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements // Catalysis Today. — 2007. — V. 120. — P. 246–256.
- Voyt A., Evard E., Vinogradskaya V., Gabis I. Thermocycling and Isothermal Studies of Kinetics of Yttrium Hydrides Transformation $YH_3 \leftrightarrow YH_2$ // Book of Abstracts, International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications». — М.: MGU, 2010. — P. 405.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: Diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // Applied Mathematical Modelling. — Elsevier, 2009. — V. 33, №10. — P. 3776–3791.