

УДК: 519.6:539.2

Моделирование термодесорбции и водородопроницаемости

Ю. В. Заика^а, Е. К. Костикова^б

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

E-mail: ^а zaika@krc.karelia.ru, ^б fedorova@krc.karelia.ru

Получено 9 июня 2014 г.,
после доработки 22 октября 2014 г.

В контексте проблем водородной и термоядерной энергетики ведутся интенсивные исследования свойств изотопов водорода. Математические модели позволяют уточнять физико-химические представления о взаимодействии водорода с конструкционными материалами, выделять лимитирующие факторы. Классических моделей диффузии часто недостаточно. Статья посвящена моделям и численному решению краевых задач термодесорбции и водородопроницаемости с учетом динамики нелинейных сорбционно-десорбционных процессов на поверхности и обратимого захвата атомов водорода в объеме. Алгоритмы основаны на разностных аппроксимациях. Представлены результаты компьютерного моделирования потока водорода из конструкционного материала.

Ключевые слова: взаимодействие водорода с твердым телом, поверхностные процессы, нелинейные динамические краевые задачи, численное моделирование

Modeling of thermal desorption and hydrogen permeability

Yu. V. Zaika, E. K. Kostikova

*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Science,
11 Pushkinskaya str., Petrozavodsk, 185910, Russia*

Abstract. — In the context of problems of hydrogen and thermonuclear power engineering intensive research of the hydrogen isotopes properties is being conducted. Mathematical models help to specify physical-chemical ideas about the interaction of hydrogen isotopes with structural materials, to discover the limiting factors. Classical diffusion models are often insufficient. The paper is devoted to the models and numerical solution of the boundary-value problems of hydrogen thermodesorption and permeability taking into account nonlinear sorption-desorption dynamics on the surface and reversible capture of hydrogen atoms in the bulk. Algorithms based on difference approximations. The results of computer simulation of the hydrogen flux from a structural material sample are presented.

Keywords: hydrogen interaction with solids, surface processes, nonlinear dynamical boundary-value problems, numerical simulation

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2014, vol. 6, no. 5, pp. 679–703 (Russian).

Работа выполнена при поддержке Программы 3 фундаментальных исследований ОМН РАН.

Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными материалами носит многоплановый характер [Кунин и др., 1972; Алефельд, Фёлькль, 1978; Захаров, 1987; Писарев и др., 2008; Юхимчук, 2009; Varin et al., 2009; Ball, Wietschel, 2009; Hirscher, 2010; Gabis, 1999; Castro, Meyer, 2002; Lototsky et al., 2014]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. В частности, поскольку в термоядерных реакторах (пока в отдаленной перспективе) предполагается использование радиоактивного изотопа водорода — трития, возникает проблема возможных диффузионных утечек трития и его накопления в конструкционных материалах. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы водородных аккумуляторов и двигателей с относительно высоким уровнем безопасности: без высоких давлений и низких температур. На обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Некоторые частные задачи материаловедения исследованы в [Indeitsev, Semenov, 2008; Evard et al., 2010; Zajec, 2011; Zaika, Rodchenkova, 2009; Zaika, Bormatova, 2011; Zaika, Rodchenkova, 2012]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [Ball, Wietschel, 2009].

Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач и обобщений необходимы математические модели взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами и методы их параметрической идентификации. Экспериментальный опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузионные процессы внутри металла, но и физико-химические явления на поверхности [Алефельд, Фёлькль, 1978; Захаров, 1987]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на получение «табличных данных», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных кривых. Адсорбция, растворение, диффузия, ... являются предметом теоретических и экспериментальных исследований. Но каждый дополнительный коэффициент приводит к скачку уровня сложности обратной задачи параметрической идентификации. В статье остановимся на методах термодесорбции и проницаемости, учитывая лишь лимитирующие факторы и информационные возможности рассматриваемых экспериментов. Ограничимся лишь прямой задачей численного моделирования потока водорода из образца материала с целью выявления качественных особенностей взаимодействия процессов на поверхности и в объеме.

Модель водородопроницаемости

Диффузия с обратимым захватом и (де)сорбция

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец тестируемого металла (пластину толщиной ℓ). Физико-химическую терминологию используем в минимально необходимом объеме. Кратко говорим о металлической мембране, хотя это может быть многокомпонентный сплав, интерметаллид. Считаем, что нагрев относительно медленный, практически равномерный, так что градиент температуры пренебрежимо мал ($T = T(t)$, t — время) и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Концентрация растворенного водорода (в атомарном состоянии) мала, и часть его взаимодействует с ловушками. Здесь под ловушками понимаем микродефекты материала, которые могут удерживать водород. В качестве модели диффузии с обратимым захватом в объеме примем систему дифференциальных уравнений

$$\partial_t c(t, x) = D(T) \partial_x^2 c(t, x) - [1 - z(t, x) z_{\max}^{-1}] a_1(T) c(t, x) + a_2(T) z(t, x), \quad (1)$$

$$\partial_t z(t, x) = [1 - z(t, x) z_{\max}^{-1}] a_1(T) c(t, x) - a_2(T) z(t, x), \quad (t, x) \in Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell), \quad (2)$$

где $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего водорода (атомарного); $z(t, x)$ — концентрация захваченного ловушками диффузанта; D — коэффициент диффузии; a_1, a_2 — коэффициенты поглощения и выделения атомов H ловушками. Величины D, a_i зависят от температуры $T(t)$ по закону Аррениуса с предэкспоненциальными множителями D_0, a_{0i} и энергиями активации E_D, E_i (R — универсальная газовая постоянная): $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}$, $a_i = a_{0i} \exp\{-E_i/[RT(t)]\}$.

Информационная ограниченность рассматриваемых экспериментальных методов термодесорбции (ТДС), проницаемости и макроуровень модели в соответствии с конкретной прикладной направленностью работы не позволяют детализировать принятое обобщенное понятие ловушек (границы зерен, дислокации, микропоры и микротрещины . . .). Взаимодействие с определенным типом дефектов имеет особенности и является предметом специальных исследований. В принятой макромодели учитывается общая емкость ловушек (максимальная концентрация z_{\max}). Множитель $[1 - z/z_{\max}]$ отражает вероятностный характер захвата: сток диффундирующего водорода растет с повышением его концентрации, но падает по мере заполнения ловушек.

Определенные трудности численного моделирования связаны с нелинейными динамическими граничными условиями. Пусть поверхность пластины контактирует с газообразным водородом. С учетом сорбционных процессов краевые условия моделируются следующим образом [Захаров, 1987, с. 177–206 (Габис, Компаниец, Курдюмов)]:

$$c(0, x) = \bar{c}(x), \quad z(0, x) = \bar{z}(x), \quad x \in [0, \ell], \quad c_0 = g(T)q_0(t), \quad c_\ell = g(T)q_\ell(t), \quad t \in [0, t_*], \quad (3)$$

$$\frac{dq_0}{dt} = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T)\partial_x c(t, 0), \quad \frac{dq_\ell}{dt} = \mu s(T)p_\ell(t) - b(T)q_\ell^2(t) - D(T)\partial_x c(t, \ell), \quad (4)$$

$b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$, $s(T) = s_0 \exp\{-E_s/[RT]\}$. Здесь $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ — граничные объемные концентрации диффундирующего атомарного водорода; $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ — концентрации на поверхностях ($x = 0, \ell$); $g(T)$ — параметр локального равновесия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме; μ — кинетический коэффициент; $s(T)$ — коэффициент, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» 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); $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ — давление газа (H_2) с соответствующих сторон пластины; $b(T)$ — коэффициент десорбции. Соотношения $c_{0,\ell} = gq_{0,\ell}$ означают, что объемные приповерхностные концентрации $c_0(t)$, $c_\ell(t)$ пропорционально «отслеживают» текущие концентрации $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ на поверхности, скорость растворения относительно велика. В балансе потоков (4) учитывается возможность накопления H на поверхности. В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет будем вести в атомах: $[c] = 1/\text{см}^3$, $[q] = 1/\text{см}^2$, $[D\partial_x c] = [J] = 1/\text{см}^2\text{с}$ ($J \equiv bq^2$). В терминах кинетической теории газов величина μp определяет число частиц (в данном случае молекул H_2), соударяющихся с единичной площадкой поверхности в единицу времени. Но за счет безразмерного множителя s удобно в дальнейшем воспринимать $\mu s p$ как плотность потока атомов, оседающих на поверхности. Это интегральный показатель, без разделения процесса на различные стадии. Показатели E в экспонентах называем энергиями активации, хотя они могут быть линейными комбинациями энергий активаций и теплот более элементарных стадий процессов и иметь разный знак.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Модель быстрого растворения (локального равновесия) на поверхности получается из более общих соотношений баланса потоков:

$$k^-(T)q_0(t) - k^+(T)c_0(t) = -D(T)\partial_x c(t, 0), \quad k^-(T)q_\ell(t) - k^+(T)c_\ell(t) = D(T)\partial_x c(t, \ell).$$

Коэффициенты k^-, k^+ характеризуют интенсивность процессов растворения в объеме и выхода на поверхность. Если эти процессы в рассматриваемом диапазоне температур существенно быстрее диффузии ($D\partial_x c \approx 0$), то получаем соотношения (3), где $g = k^-/k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле

$E_{k^-} \approx E_{k^+}$), то $g(T)$ слабо зависит от температуры. Формально можно записать аррениусовскую зависимость $g(T) = g_0 \exp\{-E_g/[RT]\}$, $E_g = E_{k^-} - E_{k^+}$, но «энергия активации» E_g не обязательно положительна. Дополнительно можно учитывать степени заполнения поверхности и насыщенности объема:

$$k^-(T)[1 - c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}]q_{0,\ell}(t) - k^+(T)[1 - q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1}]c_{0,\ell}(t) = \mp D(T)\partial_x c|_{x=0,\ell}.$$

Величина $\theta(t) = q(t)/q_{\max}$ характеризует степень заполнения поверхности. В уравнениях (4) можно моделировать плотность потока адсорбции атомов H (диссоциативной хемосорбции водорода на поверхности) выражением $\mu s(T)p(t)(1 - \theta(t))^2$. В диапазоне малых концентраций $\theta \ll 1$, что согласовано с квадратичной десорбцией и $D \neq D(c)$. Зависимостью кинетической константы от температуры ($\mu \propto 1/\sqrt{T}$) обычно пренебрегают на фоне экспоненты в $s(T)$. Формально можно объединить «всю зависимость» от T в $s(T)$.

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Не всегда поверхность играет особую роль. Часто достаточно рассматривать граничные условия III рода

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

при малой ($\dot{q} \approx 0$) скорости накопления на поверхности. Коэффициент десорбции обозначается одной буквой, хотя здесь и в (4) это разные величины (включая размерность). С учетом «усреднения» многостадийного процесса коэффициент *объемной десорбции* b является *эффективным коэффициентом рекомбинации* [Писарев и др., 2008].

Модель нацелена на задачи, в которых необходимо учесть поверхностные процессы: защитные покрытия, или даже стенки, когда для больших промежутков времени желательно меньше писать нулей в граничных условиях (при вакуумировании).

Термодесорбционная спектрометрия (ТДС)

В камеру с лентой из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом давлении. Лента нагревается электрическим током 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. Закон нагрева $T(t)$ может варьироваться в широких пределах (обычно линейный). С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбционным потоком с поверхности (плотность потока десорбции обозначим через $J(t)$):

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\left\{-\frac{\tau - t}{\theta_0}\right\} d\tau, \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

Для упрощения обозначений примем $b(t) \equiv b(T(t))$, $g(t) \equiv g(T(t))$, $D(t) \equiv D(T(t)) \dots$. Для ТДС выполнены условия симметрии: $p(t) = p_0 = p_\ell$, $q(t) = q_0 = q_\ell$, $c_0 = c_\ell$, $D(t)\partial_x c|_0 = -D(t)\partial_x c|_\ell$, $\bar{c}(x) = \bar{c}(\ell - x)$, $\bar{z}(x) = \bar{z}(\ell - x)$. Константа θ_1 зависит от площади поверхности ленты S ($\theta_1 = S\theta_2$), θ_0 и θ_2 определяются характеристиками экспериментальной установки, в частности объемом камеры V и скоростью откачки вакуумной системы v ($\theta_0 = V/v$). Уравнение для $p(t)$ является классическим в теории измерений. Специфику задачи отражает функция $J(t)$. В дифференциальной форме $J(t) = (p(t)/\theta_0 + \dot{p}(t))/\theta_1$. Если дождаться равновесного насыщения, то в начальный момент времени ($t = 0$), определяемый повторным нагревом, в (3) $c(0, x) = \bar{c} = \text{const}$, $z(0, x) = \bar{z} = \text{const}$, $x \in [0, \ell]$. Значения \bar{c} , \bar{z} априори неизвестны. Но в силу уравнений диффузии с обратимым захватом (1), (2) они при $t = 0$ ($T = T(0)$) связаны соотношением $[1 - \bar{z}/z_{\max}]a_1\bar{c} = a_2\bar{z}$. Время t_* окончания эксперимента определим условием $p(t) = 0$ (≈ 0), $t \geq t_*$, $c(t_*, x) = z(t_*, x) = 0$.

Численное моделирование ТДС-дегазации

Рассмотрим симметричную по постановке эксперимента систему уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \sum_{\nu=1}^m [a_{\nu}^{-} [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^{+} z_{\nu}(t, x)], \quad Z_{\nu} \equiv \frac{z_{\nu}(t, x)}{z_{\max}^{\nu}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial z_{\nu}}{\partial t} = a_{\nu}^{-}(T) [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^{+}(T) z_{\nu}(t, x), \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, \ell), \quad (6)$$

$$c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad z_{\nu}(0, x) = \psi_{\nu}(x) = \psi_{\nu}(\ell - x), \quad (7)$$

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(T) p(t) - J(t) \pm D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0, \ell}, \quad J(t) \equiv b(T) q^2(t), \quad (8)$$

$$c_0(t) = c_{\ell}(t) = g(T) q(t), \quad t \in [0, t_*], \quad p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\left\{\frac{\tau - t}{\theta_0}\right\} d\tau.$$

Здесь $z_{\nu}(t, x)$ — концентрации атомов водорода в дефектах различных типов ($z_{\max}^{\nu} = \max z_{\nu}$); a_{ν}^{\mp} — коэффициенты поглощения и выделения Н ловушками. Для практических целей захват учтен в «интегральной» форме. Если дефект не микрополости, а, например, включения гидридной фазы, то $a_{\nu}^{-}(T) \equiv 0$, а значение $a_{\nu}^{+}(T)$ положительно лишь после достижения критической температуры: $T(t) \geq T_{\text{crit}}$. При этом начальное распределение $\psi_{\nu}(x)$ обычно считается равномерным. Коэффициенты диффузии, десорбции и прилипания D , b , s зависят от температуры T по закону Аррениуса; а значения g , $a_{\nu} \approx \text{const}$ в рассматриваемом диапазоне $T \in [T^{-}, T^{+}]$. Нагрев практически равномерный и линейный: $T(t) = T_0 + \nu t$, $\nu > 0$.

Уточним начальные данные. Равновесная концентрация насыщения \bar{c} удовлетворяет соотношению $\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 / g^2$ при $T = \bar{T}$ (производные в граничном условии (8) равны нулю). Модель соответствует диапазону $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$ (закон Сивертса). При больших давлениях в s включаем и фактор насыщения поверхности. При непродолжительном начальном этапе ТДС-эксперимента (охлаждение и вакуумирование) имеем практически равномерное начальное распределение $\varphi(x) = \bar{c}$. Для ловушки с обратимым захватом константа $\psi_{\nu}(x) = \bar{z}_{\nu}$ определяется в силу (6):

$$\partial_t = 0, \quad T = \bar{T} \Rightarrow a_{\nu}^{-}(\bar{T}) [1 - \bar{z}_{\nu} (z_{\max}^{\nu})^{-1}] \bar{c} - a_{\nu}^{+}(\bar{T}) \bar{z}_{\nu} = 0.$$

Если после насыщения и началом повторного нагрева ($t = 0$) прошло значительное время, то 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» $\dot{q}(0) = 0$ (равенство относительное: начальная температура T_0 и скорость нагрева ν достаточно малы). Функцию $\psi_{\nu}(x)$ фиксируем соотношением $a_{\nu}^{-}(T_0) [1 - \psi_{\nu} / z_{\max}^{\nu}] \varphi - a_{\nu}^{+}(T_0) \psi_{\nu} = 0$. Для дефекта типа включения гидридной фазы входные данные задачи $\bar{z}_{\nu} \equiv \psi_{\nu}(x)$, T_{crit} , a_{ν}^{+} задаются по информации о конкретном химическом составе гидрида. Без принципиальных изменений используются и более высокие степени для представления начального распределения $c(0, x) = \varphi(x)$.

Цель состоит в численном моделировании плотности десорбции $J(t) = b(t) q^2(t)$, $t \in [0, t_*]$ ($J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$). Эта функция определяется из эксперимента, так что модельный поток $J(t)$ необходим для качественных оценок, для обоснования и тестирования методов параметрической идентификации. В частности, необходима информация о степени влияния вариаций объемных и поверхностных параметров на динамику термодесорбции водорода из конструкционных материалов в нестационарных условиях нагрева.

Разностная схема

Введем сетку $\bar{\omega}_h^\tau$ с шагами τ , h по переменным t , x в замкнутой области $\bar{\Omega} = [0, t_*] \times [0, \ell]$. Обозначим через c_i^k приближенные значения концентрации $c(t_k, x_i)$; $z_{i,v}^k \approx z_v(t_k, x_i)$; $k \in \{0, \dots, M\}$, $i \in \{0, \dots, N\}$; $\tau = t_*/M$, $h = \ell/N$. Рассмотрим схему с весами: $D = D(\xi_k)$, $a_v = a_v(\xi_k)$, $\xi_k \in [t_k, t_{k+1}]$,

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\tau} &= (1 - \sigma) \left[D \frac{c_{i+1}^k - 2c_i^k + c_{i-1}^k}{h^2} - \sum_{v=1}^m (a_v^- [1 - Z_{i,v}^k] c_i^k - a_v^+ z_{i,v}^k) \right] + \\ &+ \sigma \left[D \frac{c_{i+1}^{k+1} - 2c_i^{k+1} + c_{i-1}^{k+1}}{h^2} - \sum_{v=1}^m (a_v^- [1 - \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}] c_i^{k+1} - a_v^+ z_{i,v}^{k+1}) \right], \\ \frac{z_{i,v}^{k+1} - z_{i,v}^k}{\tau} &= (1 - \sigma) [a_v^- [1 - Z_{i,v}^k] c_i^k - a_v^+ z_{i,v}^k] + \sigma [a_v^- [1 - \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}] c_i^{k+1} - a_v^+ z_{i,v}^{k+1}]. \end{aligned}$$

Здесь, чтобы использовать алгоритм прогонки на $(k+1)$ -ом слое по времени, неизвестную величину $Z_{i,v}^{k+1}$ заменяем ее аппроксимацией из линейного по $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1}$ разностного уравнения

$$\tilde{Z}_{i,v}^{k+1} = Z_{i,v}^k + 0.5\tau [a_v^-(t_k) [1 - Z_{i,v}^k] c_i^k (z_{\max}^v)^{-1} - a_v^+(t_k) Z_{i,v}^k + a_v^-(t_{k+1}) [1 - \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}] c_i^k (z_{\max}^v)^{-1} - a_v^+(t_{k+1}) \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}].$$

В обозначениях $\dot{y} = f(t, y)$ эта формула является неявной схемой $y_{n+1} = y_n + 0.5\tau [f_n + f_{n+1}]$ для нормированного на z_{\max}^v дифференциального уравнения (6) с фиксированной по времени функцией $c = c(t_k, x)$. Итерационную процедуру уточнения значений $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1}$ укажем позже.

Далее полагаем $\sigma = 1/2$, $\xi_k = t_k + \tau/2$. Погрешность аппроксимации есть $O(\tau^2 + h^2)$. Обозначим $D(t_k + \tau/2) \equiv \hat{D}_k$, $a_j(t_k + \tau/2) \equiv \hat{a}_{k,j}$, выразим $z_{i,v}^{k+1}$ из второго уравнения разностной схемы и подставим в первое. В обозначениях

$$V_i^k = \sum_{v=1}^m \frac{\hat{a}_{k,v}^- [1 - Z_{i,v}^k]}{\hat{a}_{k,v}^+ + 2\tau^{-1}}, \quad \tilde{V}_i^{k+1} = \sum_{v=1}^m \frac{\hat{a}_{k,v}^- [1 - \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}]}{\hat{a}_{k,v}^+ + 2\tau^{-1}}, \quad W_i^k = \sum_{v=1}^m \frac{\hat{a}_{k,v}^+ z_{i,v}^k}{\hat{a}_{k,v}^+ + 2\tau^{-1}},$$

$$Q_i^{k+1} = 2 + \kappa \hat{D}_k^{-1} (1 + \tilde{V}_i^{k+1}), \quad F_i^k = c_{i-1}^k - [2 - \kappa \hat{D}_k^{-1} (1 - V_i^k)] c_i^k + c_{i+1}^k + 2\kappa \hat{D}_k^{-1} W_i^k, \quad \kappa = 2h^2 \tau^{-1},$$

получаем

$$c_{i-1}^{k+1} - Q_i^{k+1} c_i^{k+1} + c_{i+1}^{k+1} + F_i^k = 0, \quad k \geq 0. \quad (9)$$

Значения при $t = 0$ (на нулевом слое) известны: $c_i^0 = \varphi(x_i)$. Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(k+1)$ -ом слое по времени в виде

$$c_i^{k+1} = \alpha_i c_{i+1}^{k+1} + \beta_i + \gamma_i c_0^{k+1}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad k \geq 0. \quad (10)$$

Прогоночные коэффициенты вычисляются по следующим формулам:

$$\alpha_i = [Q_i^{k+1} - \alpha_{i-1}]^{-1}, \quad \beta_i = \alpha_i (\beta_{i-1} + F_i^k), \quad \gamma_i = \gamma_{i-1} \alpha_i, \quad i = 2, \dots, N-1.$$

Записав соотношение (9) для $i = 1$, получаем коэффициенты $\alpha_1 = \gamma_1 = 1/Q_1^{k+1}$, $\beta_1 = F_1^k/Q_1^{k+1}$.

Ближайшая цель — найти значения c_0^{k+1} , c_N^{k+1} , необходимые для реализации обратного хода прогонки. Подставим функцию $p(t)$ в граничное условие (8):

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(T) \theta_1 \int_0^t J(\eta) \exp\left\{\frac{\eta-t}{\theta_0}\right\} d\eta - b(T) q^2(t) \pm D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0,\ell}.$$

Запишем разностную аппроксимацию ($x = \ell$): $k \geq 0$, $p_k \equiv p(t_k)$, $D_k \equiv D(t_k)$,

$$\frac{q_{k+1} - q_k}{\tau} = 0.5[\mu s_k p_k - b_k q_k^2 - D_k \partial_x c(t_k, \ell) + \mu s_{k+1} p_{k+1} - b_{k+1} q_{k+1}^2 - D_{k+1} \partial_x c(t_{k+1}, \ell)]. \quad (11)$$

Интеграл приближенно вычисляем, используя формулу трапеций:

$$p_{k+1} = \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\}p_k + \theta_1 \int_{t_k}^{t_{k+1}} \dots d\eta \approx \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\}p_k + 0.5\tau\theta_1[J_{k+1} + \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\}J_k], \quad p_0 = 0. \quad (12)$$

Второй вариант. Воспользуемся для уравнения $\dot{p} = -p/\theta_0 + \theta_1 J$ неявной схемой, указанной выше для скалярного уравнения $\dot{y} = f(t, y)$: $p_{k+1} = [(2\theta_0 - \tau)p_k + \theta_0\theta_1\tau(J_k + J_{k+1})][2\theta_0 + \tau]^{-1}$.

В граничном узле аппроксимируем $2h\partial_x c(t_j, \ell) \approx c_{N-2}^j - 4c_{N-1}^j + 3c_N^j$, $j = k, k + 1$, с точностью до $O(h^3)$. Значения концентрации на k -ом слое уже известны. Для $(k + 1)$ -го слоя по времени, подставляя значения c_{N-2}^{k+1} и c_{N-1}^{k+1} из соотношения (10), получаем

$$\partial_x c(t_{k+1}, \ell) \approx \frac{1}{2h}[(3 + \alpha_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4))c_N^{k+1} + (\gamma_{N-2} + \gamma_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4))c_0^{k+1} + (\beta_{N-2} + \beta_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4))].$$

В силу симметрии начальных данных граничные концентрации равны, поэтому решение задачи ищем при условии $c_0^{k+1} = c_N^{k+1}$. Аппроксимацию $\partial_x c(t_{k+1}, \ell)$ запишем в компактной форме:

$$2h\partial_x c(t_{k+1}, \ell) \approx (H + G)c_N^{k+1} + B, \quad H \equiv 3 + \alpha_{N-1}\zeta, \quad (13)$$

$$G \equiv \gamma_{N-2} + \gamma_{N-1}\zeta, \quad B \equiv \beta_{N-2} + \beta_{N-1}\zeta, \quad \zeta \equiv \alpha_{N-2} - 4.$$

Соотношения (12), (13) подставляем в (11), обозначив $c_N^{k+1} = y$:

$$\left[\frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2}\left(1 - \frac{\mu\theta_1\tau}{2}s_{k+1}\right)\right]y^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1}} + \frac{D_{k+1}}{2h}(G + H)\right]y + \Gamma = 0,$$

$$\Gamma \equiv \frac{b_k}{g_k^2}\left(1 - \frac{\mu\theta_1\tau}{2}\exp\{-\tau\theta_0^{-1}\}s_{k+1}\right)(c_N^k)^2 + \left(\frac{3D_k}{2h} - \frac{2}{\tau g_k}\right)c_N^k +$$

$$+ \frac{1}{2h}(D_{k+1}B + D_k(c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k)) - \mu p_k(\exp\{-\tau\theta_0^{-1}\}s_{k+1} + s_k).$$

Для второго варианта определения значения давления p_{k+1} имеем

$$\left[\frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2}\left(1 - \frac{\mu\theta_0\theta_1\tau}{2\theta_0 + \tau}s_{k+1}\right)\right]y^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1}} + \frac{D_{k+1}}{2h}(G + H)\right]y + \Gamma = 0,$$

$$\Gamma \equiv \frac{b_k}{g_k^2}\left(1 - \frac{\mu\theta_0\theta_1\tau}{2\theta_0 + \tau}s_{k+1}\right)(c_N^k)^2 + \left(\frac{3D_k}{2h} - \frac{2}{\tau g_k}\right)c_N^k +$$

$$+ (2h)^{-1}(D_{k+1}B + D_k(c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k)) - \mu p_k\left(\frac{2\theta_0 - \tau}{2\theta_0 + \tau}s_{k+1} + s_k\right).$$

По физическому смыслу выбираем положительный корень квадратного уравнения по y . Погрешность аппроксимации граничного условия $O(h^2 + \tau^2)$, что согласуется со схемой в объеме.

Изложим поэтапно алгоритм вычислений. Фиксируем входные значения ℓ , D_0 , E_D , b_0 , E_b , s_0 , E_s , g , $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T})$, T_0 , v . В случае параболического модельного распределения $\varphi(x)$ находим $A > 0$, подставляя распределение $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$ в условие мягкого старта $\dot{q}(0) = 0$:

$$A = \ell_0^{-2}[\bar{c} + \ell_0^{-1}Dg^2b^{-1}(1 - (\bar{c}\ell bD^{-1}g^{-2} + 1)^{1/2})] \Big|_{T_0}.$$

Задаем типы дефектов, коэффициенты a_ν и начальные распределения $\psi_\nu(x)$.

1. Вычисляем по слою времени значения $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1}$ в силу уравнения (6).
2. В соответствии с соотношениями (9), (10) вычисляем наборы коэффициентов α, β, γ .
3. Значения концентрации в граничных узлах определяем, решая квадратное уравнение относительно переменной $y = c_N^{k+1} = c_0^{k+1} > 0$.
4. Обратным ходом прогонки по формуле (10) находим концентрацию во внутренних узлах.
5. Вычисляем давление p_{k+1} и значения концентрации в дефектах из второго уравнения разностной схемы в объеме, используя формулу

$$z_{i,v}^{k+1} = z_{i,v}^k + \frac{\hat{a}_{k,v}^- [(1 - Z_{i,v}^k) c_i^k + (1 - \tilde{Z}_{i,v}^{k+1}) c_i^{k+1}] - 2\hat{a}_{k,v}^+ z_{i,v}^k}{\hat{a}_{k,v}^+ + 2\tau^{-1}}.$$

6. Коррекция значений $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1}$ состоит в том, что теперь можно положить $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1} = z_{i,v}^{k+1} / z_{\max}^v$ и повторить вычисления в соответствии с пп. 2–5 до установления $\tilde{Z}_{i,v}^{k+1} \approx Z_{i,v}^{k+1}$.

Плотность термодесорбции водорода определяется как функция $J(t_k) = b(T(t_k))(c_{0,N}^k)^2 / g^2(T(t_k))$. В экспериментальной практике принято также строить зависимость $J = J(T)$ (ТДС-спектр).

Результаты вычислительных экспериментов

При реализации вычислений, помимо физических соображений, в качестве показателя правильности счета принят материальный баланс:

$$\int_0^\ell [\varphi + \sum \psi_v] dx + 2q(0) = \int_0^\ell [c(t, x) + \sum z_v(t, x)] dx + 2q(t) + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau.$$

Из-за большого разброса порядков величин проводилось масштабирование: $x = \ell \hat{x}$, $\hat{x} \in [0, 1]$, $\hat{c} = c/\bar{c} \in [0, 1]$, $\hat{z} = z/\bar{c}$, $\hat{q} = \hat{c}_{0,1}/(g\ell)$, $\hat{D} = D/\ell^2$, $\hat{J} = \hat{b}\hat{q}^2$, $\hat{b} = b\bar{c}\ell$, $\hat{\mu} = \mu/(\bar{c}\ell)$. В экспериментальной практике ℓ обычно в пределах $10^{-2} - 10^{-1}$ см. Ограничимся концентрациями $\bar{c} \sim 10^{15} - 10^{19}$ см $^{-3}$, $\bar{z} \sim 10^{14} - 10^{21}$ см $^{-3}$. Ловушки двух типов: с обратимым захватом и включение гидридной фазы. Границы аррениусовских параметров приведены в таблице 1. В качестве базовых параметров для численных экспериментов использовались данные по вольфраму [Писарев и др., 2008]:

$$\bar{c} = S(T) \sqrt{\bar{p}}, \quad \bar{p} = 670 \text{ Торр}, \quad \bar{T} = 1300 \text{ К} \quad (\bar{c} = 5.08 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}),$$

$$S(T) = 2.113 \cdot 10^{18} \exp\{-100.344 \text{ кДж}/[RT]\} \text{ см}^{-3} \text{ Торр}^{-1/2},$$

$$b_{\text{vol}}(T) = 6 \cdot 10^{-12} \exp\{-39.559 \text{ кДж}/[RT]\} \text{ см}^4 \text{ с}^{-1},$$

$$D(T) = 4.1 \cdot 10^{-3} \exp\{-37.629 \text{ кДж}/[RT]\} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

Здесь $b = b_{\text{vol}}$ соответствует модели с объемной десорбцией (эффективный коэффициент рекомбинации). В рассматриваемой модели с поверхностной десорбцией (8) $b = b_{\text{surf}} = g^2 b_{\text{vol}}$. Общие значения параметров для различных кривых на рисунках соответствуют данным по вольфраму. В дополнение к ним фиксируем следующие опорные значения: $\ell = 10^{-1}$, $T_0 = 300$, $\dot{T} = 0.4$, $g_0 = 10^2$, $E_g = 0$, $b_0 = 6 \cdot 10^{-8}$, $\theta_0 = 20$, $\theta_1 = 2$, $a = 0$ (когда ловушки незначительны).

В рамках модели в равновесии $\mu s \bar{p} = b_{\text{vol}} \bar{c}^2$, что согласуется с законом Сивертса $\bar{c} = S \sqrt{\bar{p}}$. При этом $s(T) = b_{\text{vol}}(T) S^2(T) / \mu$. В приведенных вычислительных экспериментах зависимость $s(T)$ для определенности фиксирована в соответствии с данными b_{vol} , S для вольфрама и $\mu = 1.46 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ Торр}^{-1}$. Значения $s(T)$ находились в пределах $10^{-12} - 10^{-4}$. Следует иметь в виду, что в модели $s(T)$ является интегральным показателем и при больших давлениях напуска включает в себя и влияние степени заполнения входной поверхности.

Поскольку внешний поток $\mu s \bar{p}$ фиксирован, то при варьировании b_{vol} (b_{surf} и g) соответственно менялась равновесная концентрация \bar{c} ($T = \bar{T}$). Если образовывалась гидридная фаза (равномерно распределенная), то это значение концентрации считалось общим (суммой в растворе и в гидриде). Аналогично для случая обратимого захвата. Начальное (после охлаждения и вакуумирования) распределение растворенного водорода фиксировалось параболическим (за исключением пунктирных кривых на первом рисунке). В случае обратимого захвата начальная концентрация $\psi(x)$ вычислялась в соответствии с соотношением $a^-(T_0)[1 - \psi/z_{\text{max}}]\varphi - a^+(T_0)\psi = 0$.

Варьируемые коэффициенты приводятся в порядке следования максимумов слева направо или по их убыванию. За счет $E_b \gg E_D$ по мере нагрева ТДС-дегазация из области определяющего влияния поверхностных процессов переходит в режим лимитирования диффузией. Широкий диапазон динамического сканирования материала является существенным преимуществом ТДС-метода по сравнению с методами анализа водородопроницаемости при фиксированных температурах. Современные вакуумные установки достаточно мощные, чтобы на этапе дегазации пренебречь ресорбцией (возвратом части десорбированного водорода обратно на поверхность): $\mu s p = 0$. В рассматриваемом физически оправданном диапазоне и при указанных характеристиках θ_0, θ_1 данное утверждение проверено численно.

В [Писарев и др., 2008] при анализе водородопроницаемости для постоянной температуры (с входной стороны мембраны поддерживается постоянное давление $p = \bar{p}$, а на выходе вакуум), при объемной десорбции ($b = b_{\text{vol}} = b_{\text{surf}}/g^2$) и при отсутствии дефектов используется так называемый транспортный параметр $W = \ell b_{\text{vol}} D^{-1} S \sqrt{\bar{p}}$, где $S = \sqrt{\mu s / b_{\text{vol}}}$ — растворимость ($\bar{c} = S \sqrt{\bar{p}}$). Он появляется в результате перехода к безразмерной задаче (добавим к указанным выше нормировкам замену $\hat{t} = Dt/\ell^2$). Показано, что на уровне экспериментальных погрешностей можно считать, что при $W < 10^{-2}$ лимитируют поверхностные процессы, а при $W > 10^4$ — диффузия. Будем ориентироваться на диапазон $(10^{-2}, 10^4)$ параметра

$$W = b\ell D^{-1} g^{-1} \bar{q} \quad (\bar{c} = q\bar{q} = S \sqrt{\bar{p}}, \quad S = g \sqrt{\mu s \bar{p} b^{-1}}, \quad b = b_{\text{surf}})$$

и для динамических граничных условий (4), (8) в условиях нагрева $T(t)$.

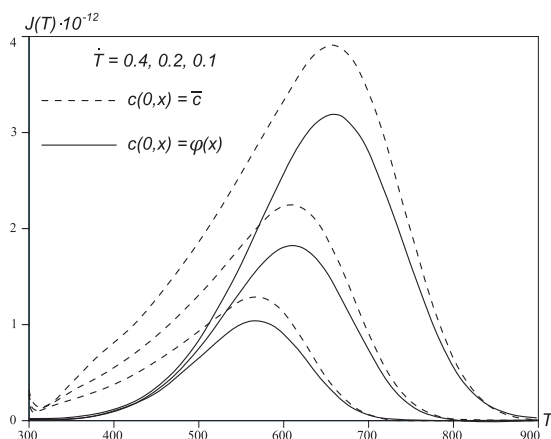


Рис. 1. ТДС-спектр

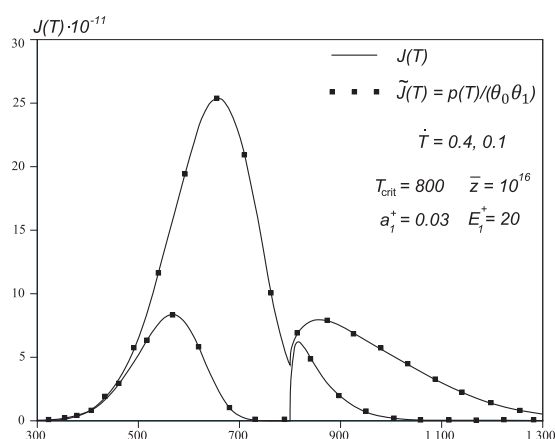
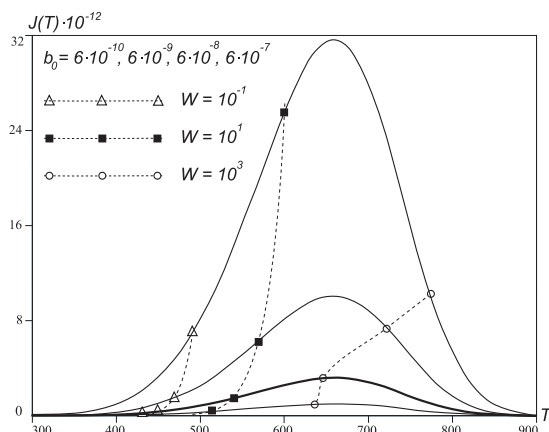
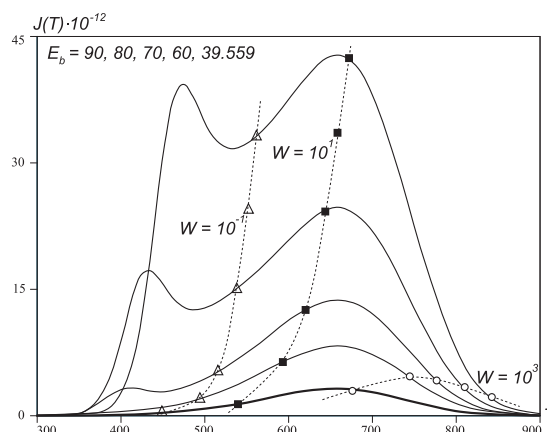


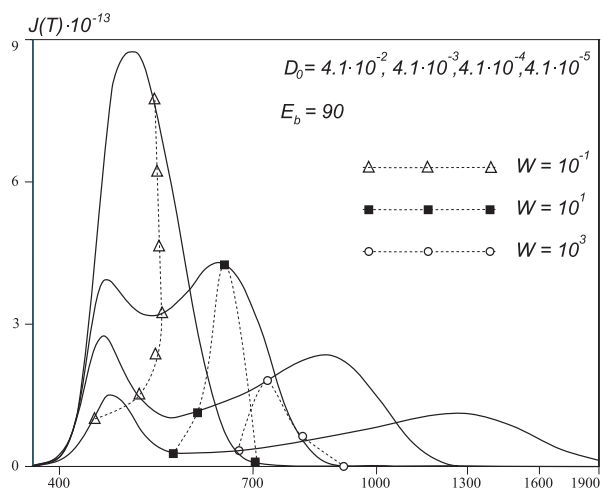
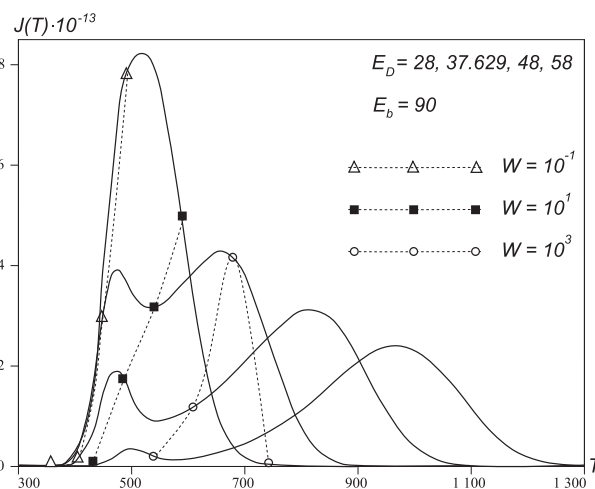
Рис. 2. Влияние гидридного включения

На рисунке 1 показано, что если пропустить значительное время до повторного нагрева ($c(0, x) = \bar{c} \rightarrow c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$), то уменьшение потока более существенно на восходящей части. Общий объем поглощенного газа тоже, естественно, меньше. Заметна тенденция к слипанию начальных восходящих фронтов, что наблюдается в экспериментах, когда диффузия играет существенную роль наряду с поверхностными процессами. Следует учесть, что при

меньшей скорости нагрева изображающая точка графика движется дольше с меньшим значением потока. На рисунке 2 показано, что для вольфрама и скоростях нагрева v порядка десятых долей К/с можно не учитывать производную давления \dot{p} и пренебречь ресорбцией. При $T = 800$ К показан всплеск выброса водорода из ловушки типа гидридных включений. Поскольку в ТДС-спектре по оси абсцисс T , то более низкий график ($v = 0.1$) соответствует эксперименту большей продолжительности: материальный баланс при подсчете на оси t сохраняется.

Рис. 3. Влияние параметра b_0 Рис. 4. Влияние параметра E_b

На рисунках 3, 4 кривым с большей насыщенностью линий соответствуют параметры по вольфраму. С уменьшением предэкспоненты b_0 и ростом энергии активации E_b растет выходной десорбционный поток: это объясняется ростом равновесной концентрации насыщения \bar{c} в силу $\mu s \bar{p} = b_{\text{vol}} \bar{c}^2$ ($T = \bar{T}$). Аналогична ситуация с влиянием g_0 ($b_{\text{vol}} = b_{\text{surf}}/g^2$). На рисунке 4 заметно, что с ростом E_b появляется двухпиковая структура. Обычно в экспериментальных работах появление нового пика связывают с высвобождением дополнительного водорода из ловушек с большей энергией связи (сравните с рис. 2 и 8). Но рисунок 4 ($a = 0$) четко показывает, что этот эффект может быть обусловлен лишь «игрой» энергий активации диффузии и десорбции. Сначала десорбция быстро «срывает» приповерхностный водород, что дает первый всплеск. Более низкий уровень $c_{0,\ell}$ дает снижение десорбции. Но это же приводит к установлению большо-

Рис. 5. Влияние параметра D_0 Рис. 6. Влияние параметра E_D

го градиента концентрации в объеме, что инициирует возрастающую диффузионную подкачку. Аналогичное явление прослеживается и при варьировании других параметров (рис. 5–7). На рисунке 5 по T логарифмическая шкала, поскольку параметр D_0 сильно влияет на продолжительность дегазации. Рисунок 7 демонстрирует, что для коэффициента быстрого растворения g значение $E_g = 0$ (когда поверхность ведет себя изотропно: $E_{k^-} \approx E_{k^+}$) является своеобразной точкой перегиба. На рисунке 8 показано влияние дефектов на десорбцию: кривая 1 — влияние включений гидрида; кривая 2 — дефект с обратимым захватом; кривая 3 — без дефектов.

Таблица 1. Диапазон значений основных параметров модели

Параметр	Диапазон	Предэкспонента	E , кДж/моль
D , cm^2/s	$10^{-10} - 10^{-4}$	$10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	4 – 40
b , cm^2/s	$10^{-26} - 10^{-17}$	$10^{-10} - 10^{-7}$	35 – 100
g , cm^{-1}	1 – 10^4	1 – 10^4	-20 – 20
a , 1/s	$10^{-6} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	0 – 20

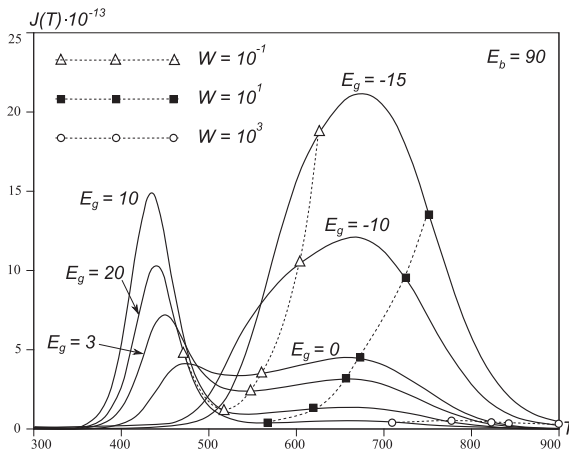


Рис. 7. Влияние параметра E_g

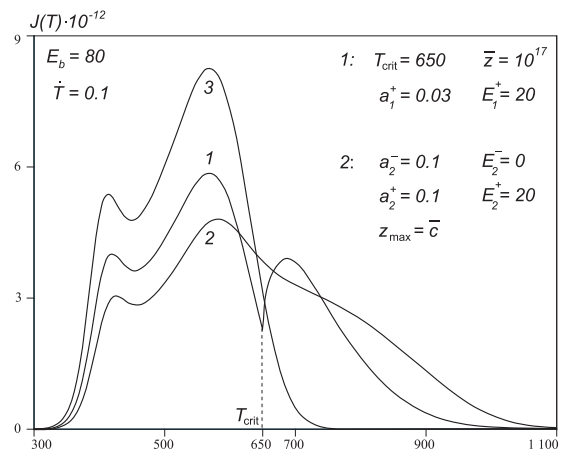


Рис. 8. Влияние дефектов

Водородопроницаемость при наличии дефекта защитного покрытия

Снижение проникновения изотопов водорода сквозь конструкционные материалы является одной из задач при решении проблем хранения и транспортировки водорода, защиты от водородного охрупчивания, контроля содержания трития в защитных системах реакторов (проект ITER). Конструкция из металла или сплава обеспечивает механическую прочность, а нанесенное защитное покрытие должно препятствовать миграции атомов водорода. Дефекты защитной пленки могут подвергать соответствующую область конструкционного материала прямому воздействию водорода. Исследование влияния на водородопроницаемость геометрических факторов на поверхности (шероховатости, трещин) и в объеме (дефектов кристаллической структуры, пор) представлено в [Писарев и др., 2008]. В статье [Zajec, 2011] анализируется модель водородопроницаемости цилиндрического образца (перегородки трубопровода), когда диффузия является единственным лимитирующим процессом. На входной поверхности $z = 0$, покрытой тонкой защитной пленкой, присутствует дефект покрытия (pinhole) малого радиуса $r_0 < L$ (L — радиус основания цилиндра), через который проникает водород. Остальная часть входной поверхности водородонепроницаема, как и боковая поверхность. На выходной стороне $z = H$ (H — высота

цилиндра) поддерживается вакуум. В начальный момент времени $t = 0$ образец обезводорожен. Затем на входной стороне скачкообразно повышается давление молекулярного водорода до уровня p . Если пренебречь относительно быстрым (это зависит от p , материала и размеров образца) переходным процессом, то можно считать, что концентрация растворенного водорода под дефектом поддерживается на постоянном уровне \bar{c} (находится в равновесии с газообразной фазой по закону Сиверкса, $\bar{c} \propto \sqrt{p}$). Растворенный (атомарный) водород диффундирует к выходной поверхности, рекомбинирует в молекулы и десорбируется. С помощью масс-спектрометра регистрируется проникающий поток. Аналитический анализ соответствующей краевой задачи проведен лишь для случая «бесконечной пластины» ($L \rightarrow +\infty$). Основным недостатком является то, что динамика поверхностных процессов, которым в последнее время уделяется повышенное внимание, в модели [Zajec, 2011] не учитывается.

Диффузионная модель

Рассмотрим сначала краевую задачу водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия, когда лимитирующим фактором является диффузия в объеме [Zajec, 2011]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad r \in (0, L), \quad z \in (0, H), \quad t \in (0, t_*), \quad (14)$$

$$c(0, r, z) = 0, \quad r \in [0, L], \quad z \in [0, H], \quad c(t, r, 0) = c_0, \quad r \in [0, r_0], \quad (15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(t, r, 0) = 0, \quad r \in (r_0, L], \quad c(t, r, H) = 0, \quad r \in [0, L], \quad t \geq 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t, L, z) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r}(t, +0, z) = 0, \quad z \in [0, H], \quad t \geq 0. \quad (17)$$

Здесь $c(t, r, z)$ — концентрация атомарного водорода; $c_0 = \text{const}$ (для определенности считаем $c_0 = \bar{c}$). Эксперимент проводится при постоянной температуре $T = \bar{T}$, материал практически однороден, так что c_0, D — константы. Линейные размеры дефекта относительно малы, считаем его круговым и расположенным в центре (что не является принципиальным ограничением для численного моделирования). Момент времени t_* определяется выходом проникающего потока $J(t)$ на стационарное значение. Следует отметить, что установление носит асимптотический характер: $J(t) \approx \text{const}, t \geq t_*$. Время t_* не следует выбирать слишком большим, чтобы переходные процессы «не потерялись» на фоне стационара. Граничное условие $c(t, r, 0) = c_0$ в (15) соответствует быстрому (в масштабе t_*) установлению локального равновесия на входной стороне. Условие $\partial_r c(t, +0, z) = 0$ следует из пространственной симметрии распределения $c(t, r, z)$.

Уточнение постановки задачи. Цель состоит в разработке алгоритма численного моделирования потока водорода с выходной поверхности цилиндрического образца. В рамках модели (14)–(17): $J(t) = -D \int_0^L \partial_z c(t, r, H) 2\pi r dr$. Изменения выражения $J(t)$ и модели в целом с учетом рекомбинации атомов водорода в молекулы на поверхности (в приповерхностном объеме) приведены в последующих разделах. Численное моделирование позволяет выявить особенности диффузионной кинетики и оценить влияние соотношений размеров образца и дефекта.

ЗАМЕЧАНИЕ 3. Формально нулевые начальные данные не согласованы с мгновенным скачком концентрации под дефектом покрытия. С математической точки зрения решение краевой задачи следует понимать в рамках теории обобщенных решений. При численном моделировании учтен реальный быстрый переходный процесс. Скачок можно считать краткой формальной записью этого начального этапа.

Разностная аппроксимация

Рассматривая диффузионную модель (14)–(17) как базовую для последующего развития с целью учета поверхностных процессов, изложение будем вести достаточно подробно, указав

затем необходимые модификации. Следуя стандартной технике [Самарский, Гулин, 1989], введем сетку

$$\Omega_h = \left\{ (r_i, z_j) \mid \begin{array}{l} r_i = i h_r, \quad 0 < i < N_1, \quad h_r = L/N_1 \\ z_j = j h_z, \quad 0 < j < N_2, \quad h_z = H/N_2 \end{array} \right\}, \quad \omega_\tau = \{t_k = k\tau, \quad 0 < k < K, \quad \tau = t_*/K\}.$$

Обозначим через $c_{i,j}^k$ приближенные значения $c(t_k, r_i, z_j)$. Для упрощения опускаем номер слоя:

$$c_{i,j} = c_{i,j}^k, \quad \bar{c}_{i,j} = c_{i,j}^{k+1/2}, \quad \hat{c}_{i,j} = c_{i,j}^{k+1}, \quad (r_i, z_j) \in \Omega_h, \quad t_k \in \omega_\tau.$$

Для уравнения (14) используем неявную разностную схему метода переменных направлений, называемую продольно-поперечной. Переход от слоя k к слою $(k+1)$ по времени осуществляется в два этапа. На первом этапе определяются промежуточные значения $\bar{c}_{i,j}$ из соотношений

$$\frac{\bar{c}_{i,j} - c_{i,j}}{0,5 \tau D} = \frac{c_{i,j-1} - 2c_{i,j} + c_{i,j+1}}{h_z^2} + \frac{\bar{c}_{i-1,j} - 2\bar{c}_{i,j} + \bar{c}_{i+1,j}}{h_r^2} + \frac{\bar{c}_{i+1,j} - \bar{c}_{i-1,j}}{2 r_i h_r}.$$

На втором этапе, пользуясь уже известными $\bar{c}_{i,j}$, находим $\hat{c}_{i,j}$ из

$$\frac{\hat{c}_{i,j} - \bar{c}_{i,j}}{0,5 \tau D} = \frac{\hat{c}_{i,j-1} - 2\hat{c}_{i,j} + \hat{c}_{i,j+1}}{h_z^2} + \frac{\bar{c}_{i-1,j} - 2\bar{c}_{i,j} + \bar{c}_{i+1,j}}{h_r^2} + \frac{\bar{c}_{i+1,j} - \bar{c}_{i-1,j}}{2 r_i h_r}. \quad (18)$$

Данные соотношения (для первого и второго этапов) рассматриваются во внутренних узлах сетки ($i = 1, \dots, N_1 - 1, j = 1, \dots, N_2 - 1$). Погрешность аппроксимации есть $O(\tau^2 + h_r^2 + h_z^2)$.

ПРОГОНКА ПО РАДИУСУ. Рассмотрим переход с k -го на $(k+1/2)$ -й слой. В обозначениях

$$A_i = \frac{1 - [2i]^{-1}}{\varkappa}, \quad B_i = \frac{1 + [2i]^{-1}}{\varkappa}, \quad \varkappa = 2 \left[1 + \frac{h_r^2}{D\tau} \right], \quad F_{i,j} = \left(\frac{h_r}{h_z} \right)^2 \frac{c_{i,j-1} - 2c_{i,j} + c_{i,j+1}}{\varkappa} + \left[1 - \frac{2}{\varkappa} \right] c_{i,j}$$

($i = r_i/h_r, k \geq 0$) при каждом фиксированном $j = 1, 2, \dots, N_2 - 1$ получаем

$$A_i \bar{c}_{i-1,j} - \bar{c}_{i,j} + B_i \bar{c}_{i+1,j} + F_{i,j} = 0 \quad (0 < i < N_1). \quad (19)$$

В начальный момент времени (на нулевом слое) $c_{i,j}^0 = 0$. Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(k+1/2)$ -м слое ($k \geq 0$) в виде

$$\bar{c}_{i,j} = \alpha_{i+1,j} \bar{c}_{i+1,j} + \beta_{i+1,j} \quad (0 \leq i < N_1). \quad (20)$$

Прогоночные коэффициенты ($i = 2, 3, \dots, N_1$):

$$\alpha_{i,j} = \frac{B_{i-1}}{1 - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}}, \quad \beta_{i,j} = \frac{F_{i-1,j} + A_{i-1} \beta_{i-1,j}}{1 - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}}. \quad (21)$$

Варианты нахождения начальных коэффициентов следующие.

1. Запишем соотношение (19) для $i = 1$:

$$\frac{1}{2\varkappa} \bar{c}_{0,j} - \bar{c}_{1,j} + \frac{3}{2\varkappa} \bar{c}_{2,j} + F_{1,j} = 0. \quad (22)$$

Используя второе из граничных условий (17) ($\partial_r c|_{+0} = 0$), с точностью до $O(h_r^3)$ имеем

$$0 = 2h_r \partial_r c(t_{k+1/2}, +0, z_j) \approx -\bar{c}_{2,j} + 4\bar{c}_{1,j} - 3\bar{c}_{0,j}. \quad (23)$$

Учитывая (22) и (23), находим $\alpha_{1,j} = (6 - \varkappa)/4, \beta_{1,j} = F_{1,j} \varkappa/4$.

2. При $r \rightarrow +0$ имеем $\partial_r c/r = (\partial_r c(t, r, z) - \partial_r c(t, +0, z))/r \approx \partial_{rr}^2 c$. Начальные коэффициенты $\alpha_{1,j}$, $\beta_{1,j}$ находим из аппроксимации уравнения $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$ на $(k + 1/2)$ -м слое при $i = 1$ (при $i > 1$ аппроксимируем уравнение (14)) и условия $\partial_r c|_{+0} = 0$:

$$2(\bar{c}_{0,j} + \bar{c}_{2,j})\kappa^{-1} - \bar{c}_{1,j}(2\kappa^{-1} + 1) + F_{1,j} = 0, \quad \bar{c}_{2,j} = 4\bar{c}_{1,j} - 3\bar{c}_{0,j},$$

откуда $\alpha_{1,j} = (6 - \kappa)/4$, $\beta_{1,j} = F_{1,j}\kappa/4$. Получили те же выражения.

3. Для нахождения начальных прогоночных коэффициентов воспользуемся осевой симметрией распределения концентрации. Значению $r = 0$ соответствует ось цилиндра. Пространственную область $[0, L] \times [0, H]$ можно рассматривать как половину осевого сечения цилиндра. Формально добавим симметричный узел ($i = -1$) и положим

$$\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j} \quad (\bar{c}_{-1,j} \approx c(t_{k+1/2}, -h_r, z_j) = c(t_{k+1/2}, h_r, z_j)).$$

Продолжая действовать формально, запишем (19) для $i = 0$ ($r \approx 0$), учитывая симметрию:

$$\frac{\bar{c}_{-1,j}}{\kappa} \left[1 - \frac{h_r}{2r} \right] - \bar{c}_{0,j} + \frac{\bar{c}_{1,j}}{\kappa} \left[1 + \frac{h_r}{2r} \right] + F_{0,j} = 0, \quad \bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}.$$

Особенность (деление на $r \approx 0$) при условии $\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}$ «сокращается», и отсюда получаем $\alpha_{1,j} = 2/\kappa$, $\beta_{1,j} = F_{0,j}$. Отметим, что при $h_r^2/[D\tau] \approx 1$, $h_r \ll 1$ ($c_{0,j} \approx c_{1,j}$) имеем $\kappa \approx 4$, $F_{0,j} \approx F_{1,j}$ и практически те же значения $\alpha_{1,j}$, $\beta_{1,j}$. Сравнимости $h_r^2/[D\tau] \sim 1$ целесообразно придерживаться из соображений сравнимости ошибок аппроксимации производных.

4. Продолжим функцию симметрично: $c(t, r, z) = c(t, -r, z)$ ($r < 0$), т. е. допустим $r \in [-L, L]$, оставив то же уравнение диффузии. Непосредственно при $r = 0$ имеем за счет $\partial_r c|_{+0} = 0$ разрешимую особенность: $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$, $r = \pm 0$. Формально «склеим» уравнения диффузии на $[-L, L]$. Получаем $2(\bar{c}_{-1,j} + \bar{c}_{1,j})/\kappa - \bar{c}_{0,j}(1 + 2/\kappa) + F_{0,j} = 0$. Положив $\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}$, находим $\alpha_{1,j} = 4/(2 + \kappa)$, $\beta_{1,j} = F_{0,j}\kappa/(2 + \kappa)$.

Численные эксперименты показали, что варианты нахождения начальных прогоночных коэффициентов при расчете на мелкой сетке приводят к практически одинаковым результатам.

После выполнения прямого хода прогонки (вычисления $\alpha_{i,j}$, $\beta_{i,j}$) ближайшая цель — найти значение $\bar{c}_{N_1,j}$, необходимое для реализации обратного хода прогонки. Запишем аппроксимацию первого из граничных условий (17) при $r = L$ ($\partial_r c(t, L, z) = 0$). В граничном узле имеем $2h_r \partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) \approx \bar{c}_{N_1-2,j} - 4\bar{c}_{N_1-1,j} + 3\bar{c}_{N_1,j}$ с точностью до $O(h_r^3)$. Подставляя выражения концентраций $\bar{c}_{N_1-2,j}$, $\bar{c}_{N_1-1,j}$ из соотношения (20), находим

$$\bar{c}_{N_1,j} = [\beta_{N_1,j}(4 - \alpha_{N_1-1,j}) - \beta_{N_1-1,j}][3 + \alpha_{N_1,j}(\alpha_{N_1-1,j} - 4)]^{-1}.$$

По формуле (20) определяем искомые значения $\bar{c}_{i,j}$ ($0 \leq i < N_1$, $0 < j < N_2$).

Теперь найдем оставшиеся $\bar{c}_{i,j}$ при $j = 0$ и $j = N_2$, $0 \leq i \leq N_1$. Согласно граничному условию при $z = H$ ($c(t, r, H) = 0$) имеем $\bar{c}_{i,N_2} = 0$. Обозначим $i_0 = \max\{i: r_i \leq r_0\}$. Тогда из условий при $z = 0$ получаем $\bar{c}_{i,0} = c_0$, $0 \leq i \leq i_0$, $i = 0, 1, \dots, i_0$, и $\bar{c}_{i,0} = (4\bar{c}_{i,1} - \bar{c}_{i,2})/3$, $i_0 < i \leq N_1$.

ПРОГОНКА ПО ПЕРЕМЕННОЙ z . Поскольку в цилиндрических координатах возникает особенность при $r \rightarrow +0$ и на границе $z = 0$ задано смешанное краевое условие, то переход с $(k + 1/2)$ -го слоя на $(k + 1)$ -й совершим в два шага.

Первый шаг: $i = 1$, $r \rightarrow +0$ ($\partial_r c/r \approx \partial_r^2 c$), прогонка для уравнения $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$,

$$\frac{\hat{c}_{1,j} - \bar{c}_{1,j}}{0,5\tau D} = \frac{\hat{c}_{1,j-1} - 2\hat{c}_{1,j} + \hat{c}_{1,j+1}}{h_z^2} + 2 \frac{\bar{c}_{0,j} - 2\bar{c}_{1,j} + \bar{c}_{2,j}}{h_r^2}, \quad 0 < j < N_2.$$

В обозначениях $G = 2(1 + h_z^2/[D\tau])$, $\bar{F}_{1,j} = 2(h_z/h_r)^2(\bar{c}_{0,j} - 2\bar{c}_{1,j} + \bar{c}_{2,j}) + (G - 2)\bar{c}_{1,j}$ получаем

$$\hat{c}_{1,j-1} - G\hat{c}_{1,j} + \hat{c}_{1,j+1} + \bar{F}_{1,j} = 0, \quad k \geq 0. \quad (24)$$

Ищем приближенные значения концентрации на $(k + 1)$ -м слое в виде

$$\hat{c}_{1,j} = \alpha_{1,j+1} \hat{c}_{1,j+1} + \beta_{1,j+1}, \quad 0 \leq j < N_2, \quad k \geq 0. \quad (25)$$

Подставляя (24), находим прогоночные коэффициенты ($1 < j \leq N_2$):

$$\alpha_{1,j} = [G - \alpha_{1,j-1}]^{-1}, \quad \beta_{1,j} = [\bar{F}_{1,j-1} + \beta_{1,j-1}][G - \alpha_{1,j-1}]^{-1}. \quad (26)$$

Начальные $\alpha_{1,1}, \beta_{1,1}$ находим из формулы (25) ($j = 0$) и условия $\hat{c}_{1,0} = c_0$: $\alpha_{1,1} = 0, \beta_{1,1} = c_0$.

Второй шаг: $i = 2, \dots, N_1 - 1, r > 0$, прогонка для уравнения (14). Для соотношения (18) в обозначениях $\bar{F}_{i,j} = (h_z/h_r)^2[(1 - 1/2i)\bar{c}_{i-1,j} - 2(1 - h_r^2/D\tau)\bar{c}_{i,j} + (1 + 1/2i)\bar{c}_{i+1,j}]$ получаем

$$\hat{c}_{i,j-1} - G\hat{c}_{i,j} + \hat{c}_{i,j+1} + \bar{F}_{i,j} = 0, \quad i = 2, 3, \dots, N_1 - 1, \quad k \geq 0. \quad (27)$$

Ищем значения концентрации в узлах сетки на $(k + 1)$ -м слое в виде

$$\hat{c}_{i,j} = \alpha_{i,j+1} \hat{c}_{i,j+1} + \beta_{i,j+1}, \quad 0 \leq j \leq N_2, \quad k \geq 0. \quad (28)$$

Прогоночные коэффициенты ($j = 2, \dots, N_2$):

$$\alpha_{i,j} = [G - \alpha_{i,j-1}]^{-1}, \quad \beta_{i,j} = [\bar{F}_{i,j-1} + \beta_{i,j-1}][G - \alpha_{i,j-1}]^{-1}. \quad (29)$$

Начальные коэффициенты при $r \leq r_0$ ($i \leq i_0$) находим из (28) при $j = 0$ и условия (15) $\hat{c}_{i,0} = c_0$: $\alpha_{i,1} = 0, \beta_{i,1} = c_0$. Начальные коэффициенты при $r > r_0$ ($i > i_0$) определяем из (27) при $j = 1$ и условия $\partial_z c(t, r, 0) = 0, r > r_0$: $\alpha_{i,1} = 2 - G/2, \beta_{i,1} = \bar{F}_{i,1}/2$.

Граничные значения, необходимые для обратного хода метода прогонки: $\hat{c}_{i,N_2} = 0$. По формулам (25), (28) вычисляем $\hat{c}_{i,j}$ ($0 < i < N_1, 0 \leq j < N_2$). Найдем оставшиеся приближенные значения концентрации $\hat{c}_{i,j}$ при $i = 0$ и $i = N_1, 0 \leq j \leq N_2$. Используя второе из граничных условий (17) ($\partial_r c|_{+0} = 0$), получаем $\hat{c}_{0,j} = (4\hat{c}_{1,j} - \hat{c}_{2,j})/3$ из аппроксимации (23). Аналогично, согласно первому условию (17) $\partial_r c(t, L, z) = 0$ и $\hat{c}_{N_1,j} = (4\hat{c}_{N_1-1,j} - \hat{c}_{N_1-2,j})/3$.

Как и на этапе прогонки по r , можно предложить другой вариант вычислений с использованием дополнительного (фиктивного) узла. В этом случае значения концентрации на границе ($i = 0$) можно искать в цикле прогонки по переменной z , а при нахождении $\bar{F}_{0,j}$ формально считать, что имеются узлы $\hat{c}_{-1,j}$ ($\hat{c}_{-1,j} = \hat{c}_{1,j}$).

Для контроля погрешности вычислений используем материальный баланс в объеме:

$$\int_0^{t_*} \left[-D \int_0^{r_0} \partial_z c|_0 2\pi r dr \right] dt - \int_0^{t_*} \left[-D \int_0^L \partial_z c|_H 2\pi r dr \right] dt = \int_0^H \int_0^L c(t_*, r, z) 2\pi r dr dz.$$

Слева — разность количеств атомов водорода, растворившихся в образце на входной стороне сквозь дефект покрытия и покинувших выходную сторону, а справа — количество H в материале. Можно вместо t_* использовать и другие контрольные значения времени.

Обозначим входной и выходной потоки через

$$J_0(t) \equiv -D \int_0^{r_0} \partial_z c(t, r, 0) 2\pi r dr, \quad J_H(t) \equiv -D \int_0^L \partial_z c(t, r, H) 2\pi r dr.$$

В программной реализации предусмотрен контроль дисбаланса (относительно «измерений на выходе») на уровне процента:

$$\int_0^{t_*} J_0(t) dt - \int_0^{t_*} J_H(t) dt - \int_0^H \int_0^L c(t_*, r, z) 2\pi r dr dz \leq 0.01 \int_0^{t_*} J_H(t) dt.$$

С целью повышения точности результата вычислений использовалась экстраполяция по Ричардсону: $C(t, r, z) = (4c_{hr/2}(t, r, z) - c_{hr}(t, r, z))/3$. В вычислительных экспериментах, когда радиус дефекта $r_0 \ll L$, применялась техника сгущения сетки.

Результаты численного моделирования

БЕЗРАЗМЕРНАЯ ФОРМА КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ. Для численного моделирования перейдем к безразмерным переменным, используя нормировки $u = c/c_0$, $\rho = r/L$, $\zeta = z/H$, $\tau = (D/L^2)t$. Значение L^2/D интерпретируется как характерное время диффузионного выравнивания концентрации в области с линейными размерами порядка L (в вертикальном направлении, по оси z , диффузия при сравнимых $H \sim L$ быстрее вследствие вакуумирования с выходной стороны). Обозначив дополнительно $\rho_0 = r_0/L$, $R = L/H$, приходим к следующей безразмерной краевой задаче:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) + R^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2}, \quad \rho \in (0, 1), \quad \zeta \in (0, 1), \quad u(\tau, \rho, 0) = 1, \quad \rho \in [0, \rho_0],$$

$$\frac{\partial u}{\partial \zeta}(\tau, \rho, 0) = 0, \quad \rho \in (\rho_0, 1], \quad \rho_0 < 1, \quad u(\tau, \rho, 1) = 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \tau \geq 0,$$

$$\frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, 1, \zeta) = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, +0, \zeta) = 0, \quad u(0, \rho, \zeta) = 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \zeta \in [0, 1].$$

Варьируемыми параметрами являются $R > 0$ и $\rho_0 \in (0, 1)$. Формально получили уравнение диффузии в анизотропной среде: $D_\rho = 1$, $D_\zeta = R^2$. Чем меньше H (тоньше перегородка), тем быстрее диффузия в направлении ζ (оси z). Коэффициент D_ζ отражает соотношение геометрических характеристик цилиндрического образца. За «время» τ характерной «длиной» по ρ является $\sqrt{\tau}$, а по ζ — $R\sqrt{\tau}$. Установление ($\partial_\tau u \approx 0$) определяется значением $\tau_* = (D/L^2)t_*$.

Введем безразмерный усредненный (по основанию площади π) выходной поток

$$U(\tau) = -\frac{1}{\pi} \int_0^1 R^2 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} 2\pi \rho d\rho.$$

Функция $U(\tau)$ монотонно растет, выходя асимптотически на стационарное значение $U_* = U(\tau_*)$. В отсутствие защитного покрытия (формально $\rho_0 = 1$) имеем максимум $U_* = R^2$ ($\partial_\rho u = 0$, $\partial_\zeta u|_{\tau_*} = -1$). Исходный усредненный поток имеет представление

$$I(t) \equiv \frac{J(t)}{\pi L^2} = \frac{Dc_0}{H} V(\tau) \quad (\tau = DL^{-2}t), \quad V(\tau) = R^{-2}U(\tau) = -\frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} 2\pi \rho d\rho.$$

Величина Dc_0/H равна плотности проникающего стационарного потока в отсутствие защитного покрытия ($\rho_0 = 1$). Следовательно, число $V(DL^{-2}t) \in (0, 1)$ является долей $I(t)$ в максимальной возможной плотности выходного потока Dc_0/H . В пределе ($\rho_0 = 1$) имеет максимум $V_* = 1$.

Для определенности фиксируем диапазон коэффициента диффузии D : 10^{-7} – 10^{-5} см²/с и будем рассматривать цилиндрическую перегородку, соизмеримую с мелкой монетой (перегородка локального технологического трубопровода). В безразмерной модели остановимся на значениях $\rho_0 = \{1/50, 2/50, \dots, 1/5\}$, $R = \{1/3, 1/2, 7/10, 1, 3/2, 3, 5, 7, 10\}$.

На начальных шагах по времени, когда в образце еще пренебрежимо мало водорода, но в приповерхностном объеме под дефектом покрытия уже устанавливается концентрация $u(\rho, 0) = 1$ ($\rho \leq \rho_0$), происходит резкий скачок концентрации в узлах, прилегающих к дефекту. Чтобы сгладить этот начальный всплеск, при решении безразмерной задачи концентрацию водорода под дефектом защитного покрытия наращиваем постепенно, но относительно быстро. Это соответствует физическим предположениям и лишь формализовано в модели начальным скачком концентрации. Вычислительный эксперимент проводится с малым шагом по времени $\Delta\tau$ (порядка секунды — за это время ничего значительного в «монете» не произойдет). Определим $u(\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-3}$, $u(2\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-2}$, $u(3\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-1}$, $u(4\Delta\tau, \rho, 0) = 0.5$, $u(5\Delta\tau, \rho, 0) = 1$, $\rho \leq \rho_0$. За пять шагов выходим на уровень $u = 1$ под дефектом. Формально при контроле материального баланса сдвигаем время начала эксперимента: $0 \rightarrow 5\Delta\tau$.

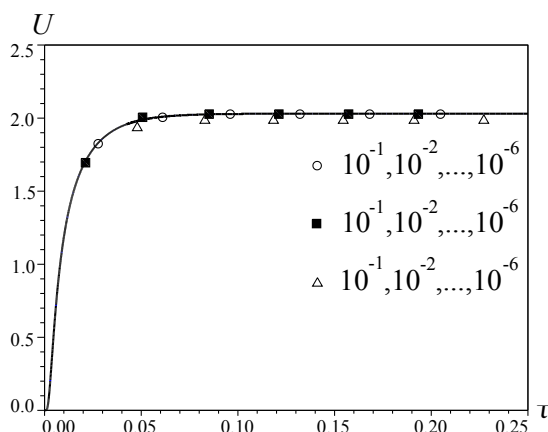
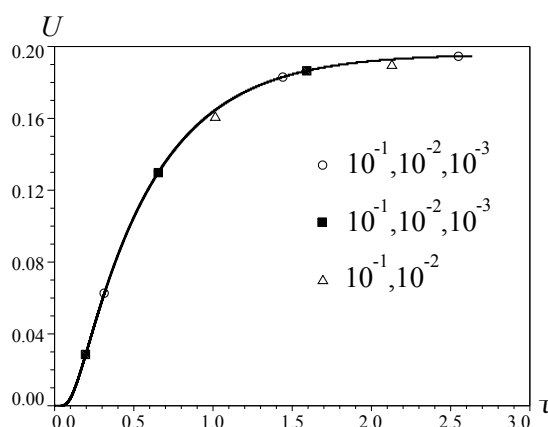
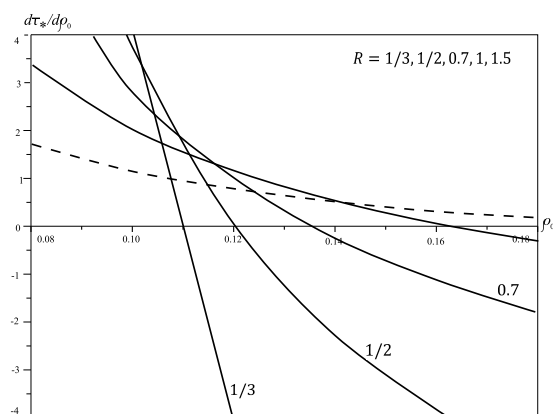
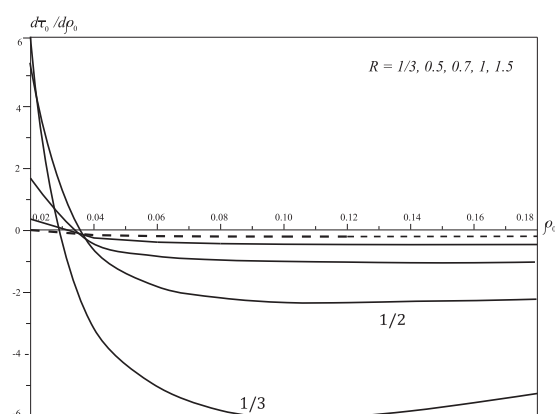
Выходными параметрами вычислительного эксперимента являются τ_* , τ_0 , U_* (V_*), где τ_0 — время запаздывания, вычисляемое по формуле $\tau_0 = \tau_* - S(\tau_*)/\dot{S}(\tau_*) = \tau_* - S(\tau_*)/U(\tau_*)$, $S(\tau) \equiv \int_0^\tau U(\tau) d\tau$ ($\dot{S} \equiv dS/d\tau$). В исходном времени получаем $t_0 = t_* - \int_0^{t_*} J(t) dt/J(t_*)$. Геометрически это точка пересечения асимптоты графика функции $Q(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau$ (количества проникающего сквозь перегородку водорода) с осью t . С учетом асимптотического характера выхода на стационарный режим проницаемости точность вычисления $\tau_0(t_0)$ возрастает с ростом $\tau_*(t_*)$. Время выхода на стационар, значение установившегося потока и время запаздывания регистрируются экспериментально. Они являются входной информацией для обратной задачи оценки кинетических параметров водородопроницаемости по измерениям (см., например, [Zaika, Vornatova, 2011] ($\rho_0 = 1$)).

Критерий останова: $\{U(\tau_n) > \alpha(\rho_0 R)^2\} \wedge \{[U(\tau_n) - U(\tau_{n-\bar{n}})]/CR^2 < \varepsilon\}$. Здесь первое условие необходимо, чтобы исключить останов в начале эксперимента, когда выходной поток очень мал. Ориентирами являются $\max U_* = R^2$ ($\rho_0 = 1$) и пропорциональность U_* (в линейном приближении) площади дефекта ($\propto \rho_0^2$). Коэффициент α является эмпирическим, в рассматриваемом диапазоне параметров модели использовалось значение $\alpha = 1/30$. Второе условие срабатывает, когда изменение потока относительно мало в течение «заметного» времени реального эксперимента (например, $t_n - t_{n-\bar{n}} \approx 1 - 10$ мин). Второй вариант критерия останова: $\{\dot{U}(\tau_n) < 0\} \wedge \{[U(\tau_n) - U(\tau_{n-\bar{n}})]/CR^2 < \varepsilon\}$. Первое условие учитывает, что графики имеют точку перегиба: сначала кривая выпуклая, а по мере насыщения образца становится вогнутой.

Проведены численные эксперименты (см. рис. 9–10, $[D] = \text{см}^2/\text{с}$) для различных C : $C_1 = \rho_0^2$ (моменты останова для соответствующего ε обозначены \circ), $C_2 = U(\tau_{n-\bar{n}})$ (обозначены \blacksquare), $C_3 = \tau_n - \tau_{n-\bar{n}}$ (обозначены Δ). Результаты для различных R , ρ_0 , D показали, что на модельных кривых лучше работает условие на ограничение «производной» выходного потока (Δ). В последующих расчетах использовался второй критерий при $C = C_3$ и $\varepsilon = 10^{-3}$.

Дополнительно проведен контрольный расчет в случае $\rho_0 = 1$, это соответствует пластине без защитного покрытия (исследование стационарной водородопроницаемости пластины допускает в принятой модели аналитическое решение). Расчеты подтвердили, что $u(\tau, \rho, \zeta) = 1 - \zeta$ ($\tau \geq \tau_*$) и, кроме того, время запаздывания сквозь пластину толщины ℓ равно $\ell^2/[6D]$ [Кунин и др., 1972], в нашем случае $1/[6R^2]$. Также проверена асимптотика $U_* \rightarrow R^2$ при $\rho_0 \rightarrow 1$.

По итогам вычислительных экспериментов обнаружена слабая зависимость (безразмерных) временных характеристик τ_* , τ_0 от радиуса дефекта. При этом отношение τ_0/τ_* монотонно убывает с ростом ρ_0 и R . В пределах $\rho_0 < 0.2$ (при $\rho_0 \rightarrow 1$ уже трудно говорить о наличии

Рис. 9. Останов: $D = 10^{-5}$, $R = 5$, $\rho_0 = 0.2$ Рис. 10. Останов: $D = 10^{-5}$, $R = 0.8$, $\rho_0 = 0.2$ Рис. 11. Скорость изменения τ_* , $R \leq 1.5$ Рис. 12. Скорость изменения τ_0 , $R \leq 1.5$

защитного покрытия) наблюдается экстремум функций $\tau_*(\rho_0)$, $\tau_0(\rho_0)$ при $R < 1.5$ (смена знака производных на рис. 11, 12). Это связано с возрастающим влиянием граничных условий (изолированной боковой поверхности). При $R \geq 1.5$ сохраняется монотонность. Пунктиром обозначены графики с $R = 1.5$ на смежных рисунках. «Водораздел» $R = 1.5$ условен, на качественном уровне следует говорить об относительно малых и больших значениях R .

На качественном уровне (ориентируясь на «идеальные» экспериментальные погрешности в пределах 10% и не различая выходные модельные потоки в пределах 1%) можно утверждать, что при $R = L/H > 3$ влияние граничных условий при $r = L$ на величину стационарного проникающего потока незначительно, и можно считать цилиндр пластиной ($L \rightarrow +\infty$). С практической точки зрения результат позволяет оценить, когда проникающий поток пропорционален количеству дефектов (их плотности) на входной стороне цилиндрической перегородки.

Разработанное математическое обеспечение позволяет анализировать и пространственное распределение диффузанта в образце в различные моменты времени (рис. 13, 14).

Модификации модели с учетом процессов на поверхности

Вместо граничных условий (15)–(17) используем соотношения баланса потоков:

$$\mu sp - bc^2(t, r, 0) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad r \in [0, r_0], \quad bc^2(t, r, H) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=H}, \quad r \in [0, L], \quad (30)$$

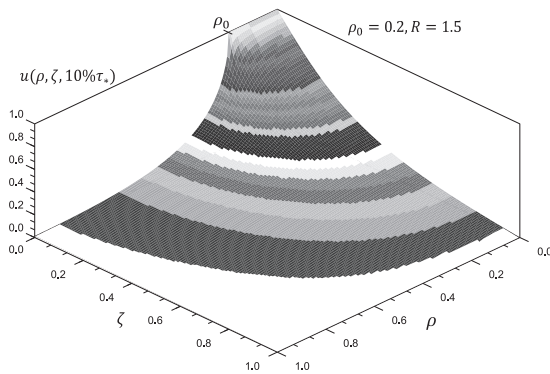


Рис. 13. Профиль концентрации, $\tau = 0.1\tau_*$

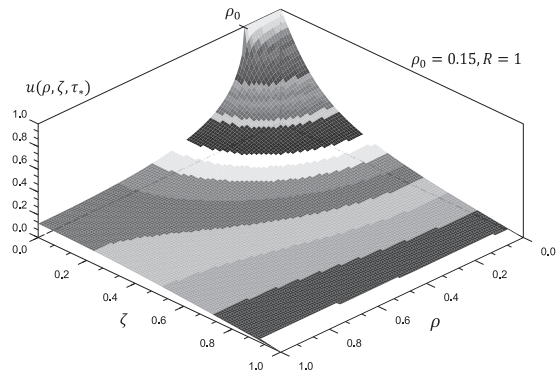


Рис. 14. Стационарное распределение

$J(t) = \int_0^L bc^2(t, r, H) 2\pi r dr$. Здесь b — коэффициент объемной десорбции (эффективной рекомбинации [Писарев и др., 2008]). При необходимости можно учесть различие входной и выходной поверхностей: $b = b_1$ при $z = 0$ и $b = b_2$ при $z = H$. На выходе производится вакуумирование, ресорбцией пренебрегаем. Подсчет выходного десорбционного потока ведем в атомах ($[J] = 1/c$). В равновесных условиях ($\partial_z c = 0$) получаем соотношение $\mu sp = b\bar{c}^2$, то есть закон Сивертса $\bar{c} \propto \sqrt{p}$.

Численным моделированием можно оценить, насколько быстро по сравнению с временем t_* (установления выходного потока) происходит установление концентрации под дефектом защитного покрытия и насколько $c(t_*, r, 0)$ отличается от равновесного уровня \bar{c} . Кроме того, интерес представляет информация о чувствительности $J(t)$ к вариациям коэффициента диффузии и поверхностных процессов («производные» по D, b, s).

Метод встречных прогонок. Рассмотрим переход с $(k + 1/2)$ -го слоя на $(k + 1)$ -ый. Усложнение базового алгоритма вызвано нахождением граничных концентраций $c_{i,0}$ ($i \leq i_0$), c_{i,N_2} . Разностные соотношения в объеме остаются прежними. Для разностных уравнений (24), (27), ориентируясь на идею метода встречных прогонок, будем искать приближенные значения концентрации в виде

$$\begin{aligned} \hat{c}_{i,j} &= \alpha_{i,j+1} \hat{c}_{i,j+1} + \beta_{i,j+1} + \gamma_{i,j+1} \hat{c}_{i,0}, \quad 0 \leq j < N_2; \\ \hat{c}_{i,j} &= \hat{\alpha}_{i,j-1} \hat{c}_{i,j-1} + \hat{\beta}_{i,j-1} + \hat{\gamma}_{i,j-1} \hat{c}_{i,N_2}, \quad 0 < j \leq N_2 \end{aligned}$$

($1 \leq i \leq i_0, k \geq 0$). Прогоночные коэффициенты:

$$\begin{aligned} \alpha_{i,j+1} &= (G - \alpha_{i,j})^{-1}, & \hat{\alpha}_{i,j-1} &= \alpha_{i,N_2-(j-1)}, \\ \beta_{i,j+1} &= (\beta_{i,j} + \bar{F}_{i,j})\alpha_{i,j+1}, & \hat{\beta}_{i,j-1} &= (\hat{\beta}_{i,j} + \bar{F}_{i,j})\hat{\alpha}_{i,j-1}, \\ \gamma_{i,j+1} &= \gamma_{i,j}\alpha_{i,j+1}, & \hat{\gamma}_{i,j-1} &= \gamma_{i,N_2-(j-1)}. \end{aligned}$$

Начальные прогоночные коэффициенты: $\alpha_{i,1} = \beta_{i,1} = \hat{\beta}_{i,N_2-1} = 0, \gamma_{i,1} = 1$. В обозначениях

$$\Delta = \alpha_{i,N_2-1} - 4, \quad \mathbb{A} = 3 + \alpha_{i,N_2} \Delta, \quad \mathbb{B} = \beta_{i,N_2-1} + \beta_{i,N_2} \Delta, \quad \hat{\mathbb{B}} = \hat{\beta}_{i,1} + \hat{\beta}_{i,0} \Delta, \quad \mathbb{G} = \gamma_{i,N_2-1} + \gamma_{i,N_2} \Delta$$

получаем аппроксимацию граничных условий (30) с точностью до $O(h_z^2)$ в виде

$$2h_z D^{-1} b \hat{c}_{i,0}^2 + \mathbb{A} \hat{c}_{i,0} + \mathbb{G} \hat{c}_{i,N_2} + \hat{\mathbb{B}} - 2h_z D^{-1} \mu sp = 0, \quad 2h_z D^{-1} b \hat{c}_{i,N_2}^2 + \mathbb{A} \hat{c}_{i,N_2} + \mathbb{G} \hat{c}_{i,0} + \mathbb{B} = 0.$$

Система уравнений имеет единственное решение $\hat{c}_{i,0} > 0, \hat{c}_{i,N_2} > 0$ при малых $h_r \sim h_z$.

Осталось получить значения концентрации $\hat{c}_{i,j}$ при $i > i_0$, $0 \leq j \leq N_2$. Изменения коснутся лишь границы $z = H$. В объеме выполняется разностное уравнение (27). Как и в диффузионной модели, прогоночные коэффициенты определяются из соотношений (29). Модификация появляется после выполнения прямого хода прогонки. Для нахождения \hat{c}_{i,N_2} аппроксимируем (30) с точностью до $O(h_z^2)$ ($f'_0 = (4f_1 - 3f_0 - f_2)/[2h]$) и используем (28): $2h_z b D^{-1} \hat{c}_{i,N_2}^2 + A \hat{c}_{i,N_2} + B = 0$, $i > i_0$. При малых $h_r \sim h_z$ корни квадратного уравнения имеют разные знаки, по физическому смыслу задачи выбираем положительный. Далее в соответствии с граничными условиями $\partial_r c|_{r=0,L} = 0$ определяем значения концентрации $c_{i,j}$ ($i = 0$ и $i = N_1$, $0 \leq j \leq N_2$).

При переходе с k -го на $(k + 1/2)$ -й слой граничные значения $\bar{c}_{i,0}$, \bar{c}_{i,N_2} для $i = 0, \dots, N_1$ определяются как положительные корни уравнений, полученных после подстановки в (30):

$$\partial_z \bar{c}|_{z=0} \approx \frac{-\bar{c}_{i,2} + 4\bar{c}_{i,1} - 3\bar{c}_{i,0}}{2h_z}, \quad \partial_z \bar{c}|_{z=H} \approx \frac{\bar{c}_{i,N_2-2} - 4\bar{c}_{i,N_2-1} + 3\bar{c}_{i,N_2}}{2h_z}. \quad (31)$$

Здесь значения $\bar{c}_{i,1}$, $\bar{c}_{i,2}$, \bar{c}_{i,N_2-1} , \bar{c}_{i,N_2-2} известны по результатам прогонки по r . Концентрации $\bar{c}_{i,j}$ ($0 < j < N_2$) находятся из соотношений, указанных в пункте «Прогонка по радиусу r » для диффузионной модели. В объеме и на границах $r = 0$, $r = L$ все остается как в базовой модели.

Итерационный метод. На $(k + 1)$ -ом слое по времени аппроксимируем $\partial_z c(t_{k+1}, r, 0) \approx \approx [-3\hat{c}_{i,0} + 4\hat{c}_{i,1} - \hat{c}_{i,2}]/(2h_z)$. Подставляя в граничное условие (30) при $z = 0$, находим выражение $\hat{c}_{i,0} = f_0(\hat{c}_{i,1}, \hat{c}_{i,2})$ как положительный корень квадратного уравнения. Аналогичным образом определяем $\hat{c}_{i,N_2} = f_{N_2}(\hat{c}_{i,N_2-1}, \hat{c}_{i,N_2-2})$ как положительный корень квадратного уравнения, аппроксимирующего условие (30) ($z = H$). Значения $\hat{c}_{i,1}$, $\hat{c}_{i,2}$, \hat{c}_{i,N_2-1} , \hat{c}_{i,N_2-2} предварительно подсчитываются по явной разностной схеме, аппроксимирующей уравнение диффузии (14). С текущими $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} решаем методом прогонки по переменной z трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{c}_{i,1}$, $\hat{c}_{i,2}$, \hat{c}_{i,N_2-1} , \hat{c}_{i,N_2-2} (и остальные значения $\hat{c}_{i,j}$ для $j = 3, \dots, N_2 - 3$, $i = 0, \dots, i_0$). Снова решаем квадратные уравнения относительно $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} и повторяем вычисления до установления граничных значений (обычно 2–3 итерации). Нахождение приближений $\hat{c}_{i,j}$ при $i > i_0$ описано ранее. Затем переходим к следующему слою по времени.

Для численного моделирования перейдем к безразмерным переменным: $u = c/c_0$, $\rho = r/L$, $\zeta = z/H$, $\tau = tD/L^2$, $R = L/H$, $\rho_0 = r_0/L$. В качестве нормирующей концентрации c_0 можно взять установившуюся $c_0 < \bar{c}$ при $\rho_0 = 1$. Но, имея в виду обширный «равновесный» справочный материал по металлам и сплавам, примем $c_0 = \bar{c}$, $u \leq 1$. Условия (30) запишутся в форме

$$\hat{p} - \hat{b}u^2(\tau, \rho, 0) = -\frac{\partial u}{\partial \zeta}\Big|_{\zeta=0}, \quad \rho \in [0, \rho_0], \quad \hat{b}u^2(\tau, \rho, 1) = -\frac{\partial u}{\partial \zeta}\Big|_{\zeta=1}, \quad \rho \in [0, 1], \quad (32)$$

$$\hat{b} \equiv bc_0H/D, \quad \hat{p} \equiv \hat{\mu}sp, \quad \hat{\mu} \equiv \mu H/Dc_0, \quad c_0 = \bar{c}.$$

Давление p молекулярного водорода на входной стороне постоянно. Коэффициент \hat{b} равен отношению $b\bar{c}^2$ (плотности десорбции, когда локально устанавливается практически равновесная концентрация \bar{c}) к $D\bar{c}/H$ (плотность проникающего потока в диффузионном режиме, когда $c|_{H=0}$, $\rho_0 = 1$, $t \geq t_*$). На величину $D\bar{c}/H$ нормируется и «налетающий» поток μsp . Поскольку в равновесии $\mu sp = b\bar{c}^2$, то $\hat{b} = \hat{p}$. Обозначим этот параметр \hat{b} через W . В рамках модели $W = HbS\sqrt{p}/D$ ($H\sqrt{p}F/D = L\sqrt{p}F/RD$), где $F \equiv \sqrt{b\mu}S$, $S \equiv \sqrt{\mu s/b}$ – растворимость ($\bar{c} = S\sqrt{p}$).

В отсутствие покрытия ($\rho_0 = 1$) параметр W называется транспортным [Писарев и др., 2008]: при $W \gg 1$ лимитирует диффузия (diffusion limited regime – DLR), а $W \ll 1$ соответствует SLR (surface limited regime). Переходный режим определяется включением $W \in (10^{-2}, 10^4)$. При наличии защиты ($\rho_0 < 1$) независимых параметров три: R , ρ_0 , W . Величина R^2 играет роль «коэффициента диффузии» по ζ , а W параметризует левые части условий (32): $W[1 - u^2(\tau, \rho, 0)]$, $Wu^2(\tau, \rho, 1)$.

Формально при $u = 1$ прекращается поглощение водорода образцом. Концентрация c меньше равновесной \bar{c} из-за вакуумирования: в граничном условии (32) пренебрегаем ресорбцией. Когда $u \approx 1$ и $-R^2 \partial_z u \approx 0$ на входе ($z = 0$) «диффузионный» поток $-R^2 \partial_z u$ может оказаться значительным за счет $R \gg 1$. Если же значение R фиксировано (исключая варианты $R \ll 1$, $R \gg 1$ — практически отсутствие проницаемости, бесконечная пластина), остается соответствие асимптотик $W \rightarrow 0$, $W \rightarrow \infty$ режимам SLR, DLR. Заметим, что малому значению W (за счет $bs \ll 1$) может соответствовать большая растворимость ($S \propto \sqrt{s/b}$).

При численном моделировании ориентируемся на следующие диапазоны значений параметров: $p \in [0.1, 10]$ Торр, $H \in [0.01, 0.5]$ см, $D \in [10^{-8}, 10^{-5}]$ см²с⁻¹, $s \in [10^{-8}, 10^{-3}]$, $b = b_{vol} \in [10^{-25}, 10^{-14}]$ см⁴с⁻¹ ($L = RH$, $\bar{c} = \sqrt{\mu sp/b}$). В безразмерных переменных

$$J(t) = \int_0^L bc^2(t, r, H) 2\pi r dr = \frac{D\bar{c}}{H} \pi L^2 V(\tau), \quad V(\tau) \equiv 2 \int_0^1 \hat{b}u^2(\tau, \rho, 1) \rho d\rho.$$

Величина V формально имеет смысл доли проникающего потока от $D\bar{c}H^{-1}\pi L^2$ — стационарного потока в случае отсутствия защитного покрытия ($r_0 = L$) и $c = \bar{c}$ ($z = 0$), $c = 0$ ($z = H$).

В безразмерной задаче входными параметрами являются $R, \rho_0, \hat{b} = \hat{p}$. В качестве критерия останова примем условие $\{\dot{V}(\tau_n) < 0\} \wedge \{X^{-1}[V(\tau_n) - V(\tau_{n-\bar{n}})]/[\tau_n - \tau_{n-\bar{n}}] < \varepsilon\}$. Здесь $\tau_n - \tau_{n-\bar{n}}$ соответствует по порядку 10 мин реального времени, $\varepsilon = 10^{-3}$. Для задачи с объемной десорбцией нормирующая величина $V_*|_{\rho_0=1}$ равна X , где X — решение уравнения $(\sqrt{\hat{p} - X} - \hat{b}^{1/2}X)^2 = X$. Действительно, полагая в уравнении диффузии производную по времени равной нулю, из краевых условий (32) при $\rho_0 = 1$ находим указанное соотношение для нахождения $X = -\partial_z u$ ($\tau = \tau_*$). Нормировка X равна $\max V(\tau_*) = V_*(\rho_0 = 1)$. Ее значение находим следующим образом. При $\rho_0 = 1$ стационар известен: $u_*(\zeta) = A\zeta + B$ ($\partial_t u = 0, \partial_\rho u = 0 \Rightarrow \partial_\zeta^2 = 0$). В силу (32) и определения $V(\tau)$ имеем $V_* = -\partial_\zeta u_* = -A$. Граничные условия при значении $\rho_0 = 1, \tau \geq \tau_*$, дают выражения $\hat{p} - \hat{b}B^2 = V_*$, $\hat{b}[-V_* + B]^2 = V_*$. Исключая B , получаем уравнение $(\sqrt{\hat{p} - V_*} - \hat{b}^{1/2}V_*)^2 = V_*$, имеющее единственное решение $X \in (0, 1)$ ($B = u_*(0) < 1, u_*(1) > 0 \Rightarrow V_* = -A < B < 1$).

На рисунках 15, 16 показано влияние геометрических характеристик образца — размеров дефекта и перегородки на выходные временные параметры эксперимента. Очередность перечисления значений соответствует убыванию максимумов. В расчетах использовались следующие значения параметров $b = 10^{-24}$ см⁴/с, $H = 0.1$ см, $D = 10^{-6}$ см²/с, $s = 10^{-8}$, $p = 10$ Торр. При этом $t = L^2\tau/D = R^2H^2\tau/D \Rightarrow \tau = t/[10^4R^2]$.

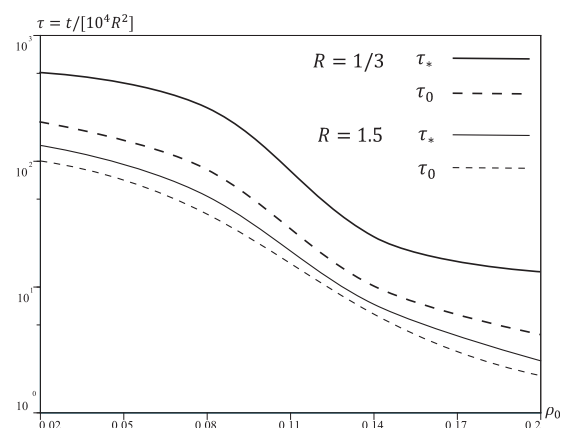
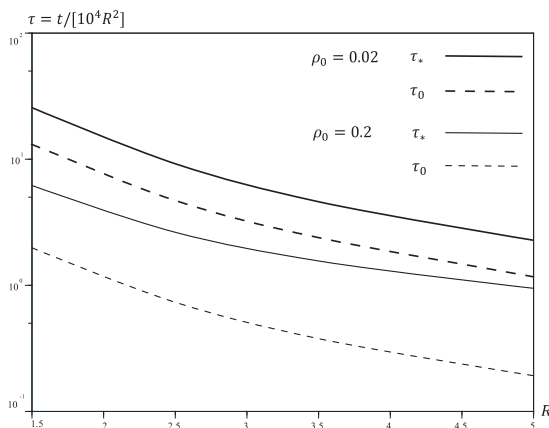


Рис. 15. Времена установления и запаздывания (R) Рис. 16. Времена установления и запаздывания (ρ_0)

МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДЕСОРБЦИИ. Вместо (15), (16)

$$\frac{\partial q_0}{\partial t} = \mu sp - bq_0^2(t, r) + D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_0, \quad r \in [0, r_0], \quad \frac{\partial q_H}{\partial t} = -bq_H^2(t, r) - D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H}, \quad r \in [0, L], \quad (33)$$

$$c(t, r, 0) = gq_0(t, r), \quad c(t, r, H) = gq_H(t, r), \quad q_0 = q_H = 0(t = 0), \quad J(t) = \int_0^L b q_H^2(t, r) 2\pi r dr.$$

Здесь q_0, q_H — концентрации на поверхностях; $g = \text{const}$ — коэффициент быстрого растворения, $[g] = \text{см}^{-1}$; b — коэффициент поверхностной десорбции ($[b] = \text{см}^2 \text{с}^{-1}$, $b = b_{\text{surf}} = g^2 b_{\text{vol}}$).

Динамические граничные условия (33) позволяют учесть и оценить эффект накопления атомов водорода на поверхности. Такие условия согласованы в классическом смысле с нулевыми начальными данными (при $t \rightarrow +0$). Но следует иметь в виду, что $\partial_t q_0(0, r) = \mu sp \gg 1$.

Метод встречных прогонок. Остановимся на вычислении приповерхностных концентраций $\hat{c}_{i,0}, \hat{c}_{i,N_2}, i \leq i_0$. Чтобы сохранить порядок аппроксимации $O(\tau^2 + h_z^2)$, для граничных условий (33) будем использовать схему с весами: $\sigma = 0.5$,

$$\frac{\hat{c}_{i,0} - c_{i,0}}{g\tau} = \sigma[\mu sp - b(\hat{c}_{i,0}/g)^2 + D\partial_z \hat{c}_{i,0}] + (1 - \sigma)[\mu sp - b(c_{i,0}/g)^2 + D\partial_z c_{i,0}],$$

$$\frac{\hat{c}_{i,N_2} - c_{i,N_2}}{g\tau} = \sigma[-b(\hat{c}_{i,N_2}/g)^2 - D\partial_z \hat{c}_{i,N_2}] + (1 - \sigma)[-b(c_{i,N_2}/g)^2 - D\partial_z c_{i,N_2}].$$

Здесь $\partial_z c_{i,0}, \partial_z c_{i,N_2}$ определяются выражениями, аналогичными (31). Как и в модификации модели для объемной десорбции (сохраняя обозначения $\mathbb{A}, \mathbb{B}, \hat{\mathbb{B}}, \mathbb{G}$), нахождение $\hat{c}_{i,0}, \hat{c}_{i,N_2}$ сводится к решению системы квадратных уравнений

$$\begin{cases} \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,0}^2 + \left[\frac{D\mathbb{A}}{2h_z} + \frac{2}{g\tau} \right] \hat{c}_{i,0} + \frac{D\mathbb{G}}{2h_z} \hat{c}_{i,N_2} + \frac{D\hat{\mathbb{B}}}{2h_z} + C_1 = 0, \\ \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,N_2}^2 + \left[\frac{D\mathbb{A}}{2h_z} + \frac{2}{g\tau} \right] \hat{c}_{i,N_2} + \frac{D\mathbb{G}}{2h_z} \hat{c}_{i,0} + \frac{D\mathbb{B}}{2h_z} + C_2 = 0, \end{cases}$$

где $C_1 \equiv bg^{-2} c_{i,0}^2 - 2(g\tau)^{-1} c_{i,0} - D\partial_z c_{i,0} - 2\mu sp$, $C_2 \equiv bg^{-2} c_{i,N_2}^2 - 2(g\tau)^{-1} c_{i,N_2} + D\partial_z c_{i,N_2}$.

Итерационный метод. Для условий (33) (при $t = t_{k+1/2} + \tau/4$ аппроксимация $O(\tau^2 + h_z^2)$)

$$\frac{\hat{c}_{i,0} - \bar{c}_{i,0}}{0.5\tau g} = 0.5[\mu sp - b(\hat{c}_{i,0}/g)^2 + D\partial_z \hat{c}_{i,0}] + 0.5[\mu sp - b(\bar{c}_{i,0}/g)^2 + D\partial_z \bar{c}_{i,0}],$$

$$\frac{\hat{c}_{i,N_2} - \bar{c}_{i,N_2}}{0.5\tau g} = 0.5[-b(\hat{c}_{i,N_2}/g)^2 - D\partial_z \hat{c}_{i,N_2}] + 0.5[-b(\bar{c}_{i,N_2}/g)^2 - D\partial_z \bar{c}_{i,N_2}].$$

Граничные значения $\hat{c}_{i,0}, \hat{c}_{i,N_2}$ ($i \leq i_0$) определяются как положительные корни уравнений

$$\frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,0}^2 + \left[\frac{3D}{2h_z} + \frac{4}{g\tau} \right] \hat{c}_{i,0} + C_1 = 0, \quad \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,N_2}^2 + \left[\frac{3D}{2h_z} + \frac{4}{g\tau} \right] \hat{c}_{i,N_2} + C_2 = 0,$$

$$C_1 \equiv \frac{D}{2h_z} (\hat{c}_{i,2} - 4\hat{c}_{i,1}) + \frac{b}{g^2} \bar{c}_{i,0}^2 - \frac{4}{g\tau} \bar{c}_{i,0} - D\partial_z \bar{c}_{i,0} - 2\mu sp,$$

$$C_2 \equiv \frac{D}{2h_z} (\hat{c}_{i,N_2-2} - 4\hat{c}_{i,N_2-1}) + \frac{b}{g^2} \bar{c}_{i,N_2}^2 + D\partial_z \bar{c}_{i,N_2} - \frac{4}{g\tau} \bar{c}_{i,N_2}.$$

В выражениях, аналогичных (31), значения $\hat{c}_{i,\{1,2\}}$, $\hat{c}_{i,\{N_2-1,N_2-2\}}$ предварительно подсчитываются по явной разностной схеме, аппроксимирующей уравнение диффузии (14). С текущими $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} решаем методом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения $\hat{c}_{i,\{1,2\}}$, $\hat{c}_{i,\{N_2-1,N_2-2\}}$ (и остальные значения $\hat{c}_{i,j}$, $j = 3, \dots, N_2 - 3$, $i = 0, \dots, i_0$). Снова решаем квадратные уравнения относительно $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} и повторяем вычисления до установления граничных значений (обычно 2–3 итерации). Для нахождения граничной концентрации \hat{c}_{i,N_2} при $i > i_0$ аппроксимируем (33) с точностью до $O(\tau^2 + h_z^2)$ и используем прогоночные коэффициенты, найденные прямой прогонкой при использовании условия (16):

$$bg^{-2}\hat{c}_{i,N_2}^2 + [D(2h_z)^{-1}\mathbb{A} + 2(\tau g)^{-1}]\hat{c}_{i,N_2} + \mathbb{B} = 0,$$

$$\mathbb{A} = 3 + \alpha_{i,N_2} \Delta, \quad \Delta = \alpha_{i,N_2-1} - 4, \quad \mathbb{B} = -2\bar{c}_{i,N_2}(\tau g)^{-1} + D(\beta_{i,N_2-1} + \beta_{i,N_2} \Delta)(2h_z)^{-1}.$$

При малых h_z , τ корни уравнения разных знаков, выбираем положительный.

Можно перейти к безразмерной задаче, как это делалось выше. Но появление дополнительного параметра g уже не уменьшает число независимых числовых характеристик водородопроницаемости. Поэтому здесь проиллюстрируем модель в физических единицах измерений. За оценку транспортного параметра целесообразно принять величину

$$W = HD^{-1}b_{\text{vol}}\bar{c} = HD^{-1}b\bar{c}/g^2 = H[Dg]^{-1}\sqrt{\mu spb} \quad (\bar{c} = g\sqrt{\mu sp/b}, \rho_0 = 1).$$

Для представленных вычислительных экспериментов (рис. 17, 18) фиксированы следующие геометрические значения: $L = 1$ см, $H = 1/3$ см, $r_0 = 0.1$ см. Отметим, что поток падает с ростом коэффициента b в силу того, что на входе десорбция в большей степени влияет на водородопроницаемость (уменьшается и равновесный уровень концентрации \bar{c}). На рисунке 18 интересно проследить за следующим эффектом. С ростом коэффициента D ($10^{-7} \rightarrow 10^{-5}$) время t_* выхода на стационарный режим проницаемости монотонно уменьшается. При этом стационарный уровень J_* сначала растет, а затем падает: с увеличением D атомы водорода быстрее достигают боковой изолированной поверхности, «отражаются» и повышают концентрацию, уменьшая градиент ($|\partial_z c|$) и диффузионный поток.

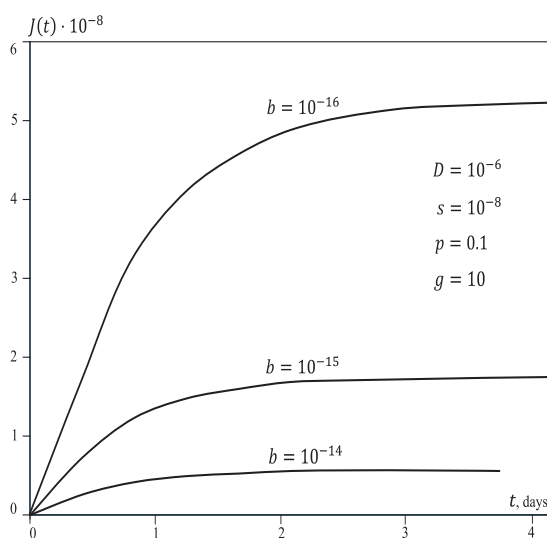


Рис. 17. Влияние коэффициента десорбции

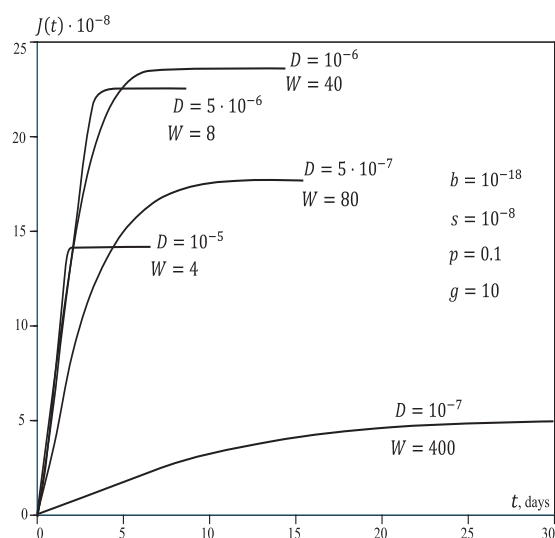


Рис. 18. Влияние коэффициента диффузии

Заключение

В работе рассматриваются прямые задачи численного моделирования плотности термодесорбции водорода из образца конструкционного материала и водородопроницаемости при наличии дефекта защитного покрытия. Разработаны вычислительные алгоритмы.

ТДС-метод выгодно отличается от методов проницаемости при постоянных температурах возможностью нестационарного сканирования материала в широком диапазоне температур (от лимитирования поверхностными процессами до лимитирования диффузией). Представлены качественные зависимости ТДС-спектра от условий эксперимента. Наблюдается тенденция к слипанию восходящих фронтов при различных скоростях нагрева, что на практике «сигнализирует о соизмеримости» объемных процессов с поверхностными. Оценены «производные» потока по параметрам поверхностных процессов и диффузии. С уменьшением предэкспоненты b_0 и ростом энергии активации E_b растет выходной десорбционный поток: коэффициент десорбции в большей степени влияет на насыщение (при фиксированных давлении и температуре), чем на собственно десорбцию. Установлено, что возникновение дополнительного пика не всегда корректно связывать с ловушками с различными энергиями связи водорода — этот эффект вполне объясним также различием энергий активации диффузии и десорбции.

Базовая модель водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия учитывает лишь диффузию в качестве лимитирующего фактора. Дальнейшая иерархия моделей связана с учетом динамики адсорбционно-десорбционных процессов, что приводит к нелинейным динамическим граничным условиям. Имеет место предельный переход: с уменьшением накопления атомов водорода на поверхности и ростом давления напуска модель переходит в базовую. Представлены некоторые качественные характеристики проницаемости. Выявлено соотношение, при котором поток нечувствителен к условиям изоляции (тогда поток пропорционален количеству таких дефектов), что позволяет снизить экспериментальные затраты. Поток падает с ростом коэффициента десорбции, поскольку на входе десорбция в большей степени влияет на водородопроницаемость (уменьшается и равновесный уровень концентрации). С ростом коэффициента диффузии время выхода на стационарный режим проницаемости монотонно уменьшается, но при этом стационарный уровень потока сначала растет, а затем падает.

Описанные нелинейные эффекты целесообразно учитывать при обработке экспериментальных кривых с целью оценки лимитирующих факторов переноса водорода.

Список литературы

- Взаимодействие водорода с металлами* / Под ред. А. П. Захарова. — М.: Наука, 1987. — 296 с.
- Водород в металлах* / Под ред. Г. Алефельда и В. Фёлькия. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2. — 506, 430 с.
- Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования* / Под ред. А. А. Юхимчука. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. — 697 с.
- Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. — М.: Наука, 1972. — 327 с.
- Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. — М.: МИФИ, 2008. — 144 с.
- Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. — М.: Наука, 1989. — 432 с.
- Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — Vol. 330–332. — P. 59–63.
- Evard E., Gabis I., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modelling // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2010. — Vol. 35. — P. 9060–9069.

- Gabis I. E.* The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // *Technical Physics*. — 1999. — Vol. 44. — P. 90–94.
- Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage* / Edt. M. Hirscher. — Wiley–VCH, 2010. — 353 p.
- Indeitsev D. A., Semenov B. N.* About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // *Acta Mechanica*. — 2008. — Vol. 195. — P. 295–304.
- Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr.* Metal hydride hydrogen compressors: a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — Vol. 39. — P. 5818–5851.
- The hydrogen economy* / Eds. M. Ball, M. Wietschel. — Cambridge University Press, 2009. — 646 p.
- Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. — Springer, 2009. — 338 p.
- Zajec B.* Hydrogen permeation barrier – recognition of defective barrier film from transient permeation rate // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2011. — Vol. 36. — P. 7353–7361.
- 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*. — 2009. — Vol. 33. — P. 3776–3791.
- Zaika Yu. V., Bormatova E. P.* Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2011. — Vol. 36. — P. 1295–1305.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // *Mathematical Modelling*. — New York: Nova Sci. Publishers, 2012. — P. 269–302.