

УДК: 519.6

Высокопроизводительная идентификация моделей кинетики гидридного фазового перехода

И. А. Чернов

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН,
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

E-mail: chernov@krc.karelia.ru

Получено 15.08.2019, после доработки — 04.10.2019.

Принято к публикации 18.10.2019.

Гидриды металлов представляют собой интересный класс соединений, способных обратимо связывать большое количество водорода и потому представляющих интерес для приложений энергетики. Особенно важно понимание факторов, влияющих на кинетику формирования и разложения гидридов. Особенности материала, экспериментальной установки и условий влияют на математическое описание процессов, которое может претерпевать существенные изменения в ходе обработки экспериментальных данных. В статье предложен общий подход к численному моделированию формирования и разложения гидридов металлов и решения обратных задач оценки параметров материала по данным измерений. Модели делятся на два класса: диффузионные, принимающие во внимание градиент концентрации водорода в решетке металла, и модели с быстрой диффузией. Первые более сложны и имеют форму неклассических краевых задач параболического типа. Описан подход к сеточному решению таких задач. Вторые решаются сравнительно просто, но могут сильно меняться при изменении модельных предположений. Опыт обработки экспериментальных данных показывает, что необходимо гибкое программное средство, позволяющее, с одной стороны, строить модели из стандартных блоков, свободно изменяя их при необходимости, а с другой — избегать реализации рутинных алгоритмов, причем приспособленное для высокопроизводительных систем различной парадигмы. Этим условиям удовлетворяет представленная в работе библиотека NIMCOS, протестированная на большом числе экспериментальных данных. Она позволяет моделировать кинетику формирования и разложения гидридов металлов (и других соединений) на трех уровнях абстракции. На низком уровне пользователь определяет интерфейсные процедуры, такие как расчет слоя по времени на основании предыдущего слоя или всей предыстории, вычисление наблюдаемой величины и независимой переменной по переменным задачи, сравнение кривой с эталонной. При этом могут использоваться алгоритмы, решающие краевые задачи параболического типа со свободными границами в весьма общей постановке, в том числе с разнообразными квазилинейными (линейными по производной) граничными условиями, а также вычисляющие расстояние между кривыми в различных метрических пространствах и с различной нормировкой. Это средний уровень абстракции. На высоком уровне достаточно выбрать готовую модель для того или иного материала и модифицировать ее применительно к условиям эксперимента.

Ключевые слова: гидриды металлов, моделирование кинетики фазового перехода, численное моделирование химической кинетики

UDC: 519.6

High-throughput identification of hydride phase-change kinetics models

I. A. Chernov

Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre of RAS,
11 Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910, Russia

E-mail: chernov@krc.karelia.ru

Received 15.08.2019, after completion – 04.10.2019.

Accepted for publication 18.10.2019.

Metal hydrides are an interesting class of chemical compounds that can reversibly bind a large amount of hydrogen and are, therefore, of interest for energy applications. Understanding the factors affecting the kinetics of hydride formation and decomposition is especially important. Features of the material, experimental setup and conditions affect the mathematical description of the processes, which can undergo significant changes during the processing of experimental data. The article proposes a general approach to numerical modeling of the formation and decomposition of metal hydrides and solving inverse problems of estimating material parameters from measurement data. The models are divided into two classes: diffusive ones, that take into account the gradient of hydrogen concentration in the metal lattice, and models with fast diffusion. The former are more complex and take the form of non-classical boundary value problems of parabolic type. A rather general approach to the grid solution of such problems is described. The second ones are solved relatively simply, but can change greatly when model assumptions change. Our experience in processing experimental data shows that a flexible software tool is needed; a tool that allows, on the one hand, building models from standard blocks, freely changing them if necessary, and, on the other hand, avoiding the implementation of routine algorithms. It also should be adapted for high-performance systems of different paradigms. These conditions are satisfied by the HIMICOS library presented in the paper, which has been tested on a large number of experimental data. It allows simulating the kinetics of formation and decomposition of metal hydrides, as well as related tasks, at three levels of abstraction. At the low level, the user defines the interface procedures, such as calculating the time layer based on the previous layer or the entire history, calculating the observed value and the independent variable from the task variables, comparing the curve with the reference. Special algorithms can be used for solving quite general parabolic-type boundary value problems with free boundaries and with various quasilinear (i.e., linear with respect to the derivative only) boundary conditions, as well as calculating the distance between the curves in different metric spaces and with different normalization. This is the middle level of abstraction. At the high level, it is enough to choose a ready tested model for a particular material and modify it in relation to the experimental conditions.

Keywords: metal hydrides, modelling phase transition kinetics, numerical simulation of chemical kinetics

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2020, vol. 12, no. 1, pp. 171–183 (Russian).

Введение

Водород способен растворяться в кристаллической решетке металла и связываться с его атомами различными способами. Выделяют две и более фаз, часть из которых — гидриды — химически связывает водород с металлом. Некоторые гидриды сами обладают металлическими свойствами, а некоторые являются полупроводниками или изоляторами.

Интерес к этим соединениям связан с их практическим применением, в особенности в энергетике [Møller et al., 2017]. Находят применение гидриды и в иных областях — при разработке элементов питания [Andrews, Mohammadi, 2014], холодильников, компрессоров [Lototsky et al., 2014]. Гидрид (H-фаза) способен связать значительно больше водорода по сравнению с фазой твердого раствора (S-фаза), это количество вплотную приближается к экономически оправданным для транспорта плотностям энергии. При этом гидрид свободен от ряда недостатков других подходов: он менее пожароопасен, рабочее давление низко по сравнению с баллонами, температура близка к комнатной (в отличие от систем хранения жидкого водорода). Сам водород в качестве топлива значительно более экологичен по сравнению с углеводородами и является возобновляемым ресурсом. Недостаток гидрида для транспорта — малый удельный вес энергоносителя, связанный с малой атомной массой водорода относительно атомной массы даже таких легких элементов, как алюминий или магний. Кроме того, энтальпия гидридного фазового перехода значительна, поэтому разложение гидрида требует нагрева, а формирование — эффективного теплоотведения.

Отметим, что плотность гидрида, как правило, существенно ниже по сравнению с металлом, так как ядра атомов водорода, внедряясь в решетку металла, растягивают ее. Материал трескается и часто рассыпается в порошок, если не после первого насыщения водородом, то после нескольких циклов гидрирования/дегидрирования. Размер частицы имеет порядок 10^{-7} м, поэтому их количество на литр очень велико, даже с учетом пористости. Порошок, кроме того, удобен для практики из-за большой удельной поверхности, способной поглощать водород. Удобен он и для математического моделирования, так как форма частиц порошка менее важна из-за ансамблевого усреднения по сравнению с крупными образцами.

Метод одночастичных приближений [Mintz, Zeiri, 1994] часто используется для моделирования порошков. Иногда необходимо учитывать распределение частиц порошка по размерам для улучшения качества подгонки. В [Chernov, 2008] показано, что во многих случаях одночастичное приближение удовлетворительно, хотя размер частицы не совпадает со средним по порошку, а также приведены аргументы в пользу слабого влияния формы частиц на кинетику.

Совершенно ясно, что чрезвычайно важны скорости поглощения и выделения водорода, т. е. кинетика гидридного перехода, а также ее эксплуатационная устойчивость. Для понимания деталей кинетики требуются достаточно детальные математические модели этого процесса. Они с необходимостью учитывают целый ряд одновременно протекающих реакций. Если процесс протекает вблизи равновесия, то по самой постановке задачи имеются по меньшей мере два противодействующих процесса. Если даже это не так, то в практически интересных случаях все равно возникает противодействие. Рассмотрим разложение гидрида: нагрев приводит к распаду химической связи и выделению газообразного водорода; температура снижается в силу эндотермичности реакции; скорость разложения снижается, а концентрация водорода нарастает; равновесие восстанавливается. Для формирования гидрида ситуация еще более сложная: поскольку реакция начинается с поверхности, а фаза гидрида насыщена водородом, она ограничивает доступ водорода к фронту реакции, и потому процесс формирования гидрида вряд ли может быть сведен к единственной лимитирующей реакции.

Более того, математическое описание процессов существенно нелинейно. Так, например, скорость десорбции водорода с поверхности металла описывается квадратичной зависимостью

от концентрации, поскольку пара атомов формирует молекулу, а число возможных пар растет как квадрат их количества. Это, как будет показано далее, не единственный источник нелинейности.

Процесс разложения или формирования гидрида условно распадается на серию этапов; так, при разложении сначала формируются зародыши новой фазы, потом они растут, формируя сплошную корку новой фазы, затем фронт реакции продвигается вглубь образца, пока старая фаза не закончится; наконец, остатки водорода асимптотически покидают образец. Это так называемый сценарий сжимающегося ядра, типичный для многих гидридов. Альтернативой является сценарий нуклеации и роста, при котором один, несколько или много зародышей образуются и увеличиваются, постепенно занимая весь объем образца, не покрывая его поверхность полностью. Этапы полагаем сменяющимися друг друга и описываем сходными системами уравнений.

Область определения диффузионной задачи получается непрямоугольной: у нее свободная (косвенно зависящая от решения) граница. Такие задачи нелинейны, даже если все входящие в задачу уравнения линейны.

Морфология фаз наиболее важна с точки зрения кинетики, особенно для гидрирования. Это связано с соотношением поверхностей двух фаз, контактирующих с газом, и с длиной диффузионных путей. Так, например, при сценарии сжимающегося ядра частица покрывается коркой фазы гидрида, диффузия водорода через которую медленная, что существенно замедляет процесс.

Обратные задачи

Обратные задачи — определение параметров задачи на основе сравнения вычисленных величин с наблюдаемыми — тем более нелинейны, а также отсутствуют способы их общего решения. Упрощенно задачу можно поставить так. Модель содержит ряд параметров, в основном это скорости элементарных реакций, а также средний размер частицы порошка, фактор, описывающий ее форму, относительный объем корки в момент ее формирования, предельная концентрация водорода в фазе металла и т. д. Задав набор параметров, можно решить задачу и определить модельную зависимость измеряемой в эксперименте величины от времени. Имея массив экспериментальных данных, сравниваем две кривые в подходящем нормированном пространстве, получая числовую оценку сходства кривых.

Эта процедура задает отображение точки в пространстве параметров в числа, и следует найти минимум этого отображения. Причем не обязательно глобальный минимум является искомым физически осмысленным решением. Отображение даже в простых случаях получается нелинейным (даже для линейных задач), его размерность обычно больше двух, а топология поверхностей уровня, как правило, сложна. В [Чернов, Маничева, 2012] на упрощенной модели показана возможность существования ложных минимумов и многочисленных особых точек.

Существуют методы поиска локальных минимумов алгоритмически заданных функций, в частности, различные вариации принципа градиентного спуска. Однако они, как правило, существенно зависят от начального приближения и могут сходиться к малоценным локальным минимумам (в которых значений функционала недопустимо большое) или к седловым точкам либо сходиться медленно. В любом случае приходится применять переборные методы, в том числе для оценки возможности наличия альтернативных решений.

Доступность вычислительных ресурсов неимоверно выросла за последние десятилетия. Помимо специализированных многопроцессорных кластеров, доступны высокопроизводительные системы на основе персональных компьютеров, связанных коммуникационной сетью (грид-системы из персональных компьютеров — Desktop Grid) [Чернов и др., 2012]. Используя время простоя процессора, такие системы могут эффективно решать сложные задачи с предельно низкими капитальными затратами.

Прямая задача решается сравнительно просто с вычислительной точки зрения и представляет собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений либо краевую диффузионную задачу с одной пространственной переменной, свободной границей и нелинейными граничными условиями. Методы решения таких задач разработаны в [Чернов, 2011].

Вопросы численного моделирования подобных физико-химических процессов и решения задач обработки экспериментальных результатов проработаны, на наш взгляд, недостаточно. В работе [Pang, Li, 2016] дан обзор подходов к моделированию, но, к сожалению, неполный: отсутствует весьма подробная модель Г. Мейера – Ф. Кастро [Castro, Meyer, 2002], работы израильской группы (J. Bloch, M. Mintz и др.) [Bloch, 2000; Bloch, 2003; Bloch, Mintz, 1997; Mintz, Zeiri, 1994]. Отметим работы группы Ю. В. Заики (например, [Zaika et al., 2016]), в которых разрабатываются математические модели и методы решения обратных задач в смежной области (водород в решетке металла), а также метод морфологических траекторий [Evard, Voyt, 2011]: описание произвольной морфологии развития зародышей через задание зависимости площади реагирующей поверхности от объема фазы. Находит применение метод извлечения важных характеристик материала по части экспериментальной кривой (например, [Lototsky et al., 2018]). Нам неизвестны описания специализированных программных средств и универсальные численные модели (под численной моделью подразумевается математическое описание процесса, пригодная для расчета аппроксимация и алгоритм для расчета, реализованный в программном средстве). Если интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений обычно не представляет сложности, то решение задачи со свободной границей уже существенно сложнее. Применению высокопроизводительных вычислительных средств также не уделяется внимания, тогда как их доступность растет и они способны дать многое.

В этой работе представлена библиотека программных компонент HIMICOS, которая позволяет:

- легко сконструировать модель для данного эксперимента, используя готовые блоки для решения стандартных подзадач (интегрирования системы уравнений за один шаг, решения системы нелинейных уравнений, численного интегрирования и т. п.);
- автоматически (или в полуавтоматическом режиме) решать прямые задачи;
- сравнивать экспериментальные данные с полученными модельными кривыми для оценки значения функционала невязки в пространстве параметров;
- легко распараллеливать алгоритм в системах различной природы: многоядерный процессор, массивно-параллельная архитектура, грид-система из персональных компьютеров;
- модифицировать код для различных задач, не сводящихся только к моделированию процессов гидридного фазового перехода,

а также имеет низкий порог входа для пользователя, не привязана к архитектуре и полностью основана на свободном программном обеспечении.

Модели гидрирования и дегидрирования

Наш подход [Gabis, Chernov, 2017] к моделированию состоит в том, чтобы вывести уравнения модели из законов сохранения и формул для элементарных реакций, таких как диффузия, разложение гидридов на границе раздела фаз, рекомбинация, десорбция и т. д. Метод Аврамы и аналогичные подходы часто используются за пределами их применимости. Модельные предположения должны соответствовать информации, содержащейся в экспериментальных данных. Разбиение экспериментальной кривой на части выглядит сомнительным: процесс действительно состоит из частично перекрывающихся стадий, но переходы плавные и заранее неизвестны. Выбор одного лимитирующего процесса в условиях, близких к равновесным, неверен

по определению, но и в общем случае сомнителен, поскольку несколько элементарных реакций вносят сравнимый вклад. Например, при гидрировании урана [Chernov et al., 2008] потоки адсорбции и десорбции были на несколько порядков выше их разности и скорости движения границы.

Опишем задачу в общем виде. Частица порошка имеет некоторую форму, которую считаем неизменной. Часть ее объема занимает одна фаза, другую часть — другая. Таким образом, получаем три типа границ: границы фаз с газом и между собой. Поток водорода терпит разрыв на границе: со стороны фазы предел равен диффузионному потоку атомов газа в этой фазе, а со стороны газа — эффективный поток адсорбции и десорбции. В самих фазах транспорт атомов водорода подчинен уравнению Фика. Формулы для плотности потоков адсорбции и десорбции известны; обычно первая пропорциональна давлению газа, а вторая — квадрату приповерхностной концентрации водорода (поскольку в газ выходит молекула H_2 , состоящая из двух атомов, а количество возможных пар пропорционально квадрату числа элементов).

На границах между фазами запишем локальный закон сохранения:

$$[c]d\bar{\rho}\delta S = [\bar{j}]\bar{n}\delta S dt,$$

где квадратные скобки означают скачок величины на разрыве на границе, c — скалярное поле концентрации, \bar{j} — векторное поле плотности потока, \bar{n} — единичная нормаль к поверхности, $\bar{\rho}$ — радиус-вектор точки границы, δS — элемент площади границы. Баланс потоков на границе с газом обеспечивает граничное условие на ней.

С учетом этих соотношений глобальный закон сохранения дает краевую задачу для уравнения диффузии, однако она нуждается в дополнительных граничных условиях на свободных границах между фазами. Они могут определяться либо условием поддержания постоянных концентраций на сторонах границы, либо балансом потоков при условии, что поток разложения (или формирования) задан, например, линейно относительно концентрации на данной стороне границы.

Задача в общей форме очень сложна для решения; кроме того, в отсутствие информации о форме частиц такие затраты не выглядят целесообразными, а с учетом эффекта усреднения по порошку — даже и при наличии точных сведений о форме. Одним из основных предположений, делающих возможным решение краевых задач, является предположение о симметрии. Подробнее см. в [Gabis, Chernov, 2017]. Предположим, что форма частиц порошка симметрична (не только сфера), а также что ее подмножества, описывающие гидридную и металлическую фазы, также симметричны. Тогда количество пространственных измерений уменьшается до одного.

Основная идея решения такой краевой задачи — преобразовать область в прямоугольник путем замены переменных и использовать конечно-разностное приближение. Коэффициенты преобразованной краевой задачи зависят от положения свободной границы; но по явной временной схеме она постоянна и известна в течение временного шага. Аппроксимация уравнения Фика конечной разностью, неявной временной схемой и решением системы зонных матриц хорошо описана в литературе. Таким образом, с алгоритмической точки зрения требуются подпрограммы для оценки коэффициентов краевой задачи и правых частей, включая сохранение типа Стефана на свободной границе. При условии, что они доступны, расчет временного шага может быть сделан автоматически.

Различные формы (но симметричные) могут быть использованы для описания разнообразия форм в порошке; что еще более важно, распределение частиц по размеру может быть усреднено для имитации реального порошка. В частности, это важно для недиффузионных задач.

В ряде задач, особенно при описании дегидрирования, диффузией можно пренебречь, считая ее быстрой в фазе металла и медленной в фазе гидрида. Тогда в металле градиенты концентрации отсутствуют, а в металле концентрация не успевает изменяться. Тогда со стороны гидрида

на границах фаз поток равен нулю, а условие Фика заменяется на предположение о пространственном постоянстве концентрации в фазе металла. Глобальный баланс вещества дает уравнение, описывающее динамику концентрации. В предположении о симметрии областей, занятых фазами, задача сводится к системе дифференциальных уравнений для концентрации водорода в фазе металла и величин, описывающих геометрию фаз.

Приведем пример постановки задачи. Пусть частица порошка имеет форму цилиндра радиусом R и высотой H , к торцам которого приклеены полусферы радиуса R . Площадь такой поверхности $S(R)$ равна $2\pi RH + 4\pi R^2$. Отметим, что в дальнейшем поверхность описывает исключительно эта функция S , что позволяет без изменений адаптировать модель для самых разнообразных форм, допускающих определенную группу симметрий.

Эта поверхность ограничивает тело (его объем $V(R)$), которое расслаивается на подобные поверхности $S(r)$ той же высоты H и с меньшим радиусом r . Условимся считать границу между фазами одной из этих поверхностей. Пусть распределение концентрации c водорода в фазах инвариантно относительно группы изометрий поверхности $S(R)$. Тогда количество водорода между близкими поверхностями $S(r + dr)$ и $S(r)$ равно $cS(r)dr$, а поток через поверхность S равен jS . Используя закон Фика и условие сохранения вещества, приходим к уравнению диффузии в форме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{S'(r)}{S(r)} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right).$$

Условие баланса потоков на поверхности, с учетом закона Фика и описания сорбции и десорбции, дает

$$D \frac{\partial c}{\partial r}(t, R) = J - bc^2(t, R).$$

Здесь J — плотность потока сорбции, зависящая от давления и, возможно, температуры, а b — коэффициент квадратичной десорбции. Его можно трактовать как вероятность объединения двух встретившихся атомов в молекулу.

Локальный закон сохранения приводит к

$$(C - c(t, \rho))S(\rho)d\rho = -D \frac{\partial c}{\partial r}(t, \rho)dt.$$

Здесь C — постоянная концентрация в другой фазе. На границе раздела фаз $r = \rho(t)$ определим плотность потока разложения гидрида формулой

$$D \frac{\partial c}{\partial r}(t, \rho) = k(1 - c(t, \rho)),$$

где k — предельно возможный поток, а равновесная концентрация принята за единицу. Задача замкнута, если задать начальное значение $\rho(0) = \rho_0$ и распределение $c(0, r) = \varphi(r)$.

Теперь поставим ту же задачу в предположении быстрой диффузии. Постоянная концентрация $c(t)$ во всей области меняется в силу разложения гидрида и сорбционно-десорбционных процессов на поверхности. Локальный закон сохранения приводит к тому же закону движения границы фаз, а глобальный баланс

$$d(c(V(R) - V(\rho))) + d(CV(\rho)) = (J - bc^2)dt$$

приводит, с учетом соотношения $dV = S dr$, к

$$dc(V(R) - V(\rho)) + (C - c)S(\rho)d\rho = (J - bc^2)dt,$$

а если принять во внимание закон движения границы и граничное условие на ней, то

$$(V(R) - V(\rho))\dot{c} = J - bc^2 + k(1 - c(t, \rho)).$$

Это обыкновенное дифференциальное уравнение для $c(t)$; второе уравнение, для $\rho(t)$, у нас уже есть:

$$(C - c)S(\rho)\dot{\rho} = -k(1 - c(t, \rho)).$$

Решение системы ОДУ проблем не представляет. Отметим только, что в HIMICOS используются предпочтительно двушаговые методы для единства алгоритмов. Обсудим решение краевой задачи.

Она характеризуется свободной границей и нелинейными граничными условиями. Избавимся от свободной границы, отобразив [Карташов, 2001] область на прямоугольник заменой $r = \rho(t) + x(R - \rho)$, $x \in [0, 1]$. Тогда уравнение диффузии в новых переменных примет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{(R - \rho)^2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + (R - \rho) \frac{S'(\rho(t) + x(R - \rho))}{S(\rho(t) + x(R - \rho))} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \dot{\rho} \cdot \frac{1 - x}{R - \rho} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Таким образом, уравнение в частных производных и граничные условия зависят от «внутреннего состояния» $\rho(t)$, которое определяется решением. Помимо этой искусственно введенной компоненты внутреннего состояния, могут быть и другие, с физическим смыслом: например, температура образца, от которой зависят коэффициенты и которая меняется в силу экзо- или эндотермичности реакции формирования и разложения гидрида, соответственно, а также внутренним состоянием можно считать само время (с тривиальным эволюционным уравнением $\dot{t} = 1$). В [Чернов, 2011] рассмотрены вопросы построения устойчивых разностных схем для таких задач и алгоритмы их расчета.

Расчет двуслойной схемы сводится к последовательному решению системы сеточных уравнений для одного неизвестного слоя по времени методом прогонки. Без ограничения общности можно считать начальное состояние нулевым. Состояние системы вычисляется по явной схеме и при расчете слоя по времени считается известным. Таким образом, большинство уравнений в системе линейные и могут быть исключены с помощью двойной модифицированной прогонки [Чернов, 2011]. Изложим алгоритм на простом примере. Пусть сетка состоит из узлов $i = 0, 1, \dots, I$, а сеточное уравнение имеет вид $u_{i-1} - qu_i + u_{i+1} = w_i$ с граничными условиями $u_1 - u_0 = u_0^2$ и $u_I = u_{I-1}$.

Сначала выразим линейно значение u_i в каждом неграничном узле i через соседа справа u_{i+1} и крайнее левое значение u_0 :

$$u_i = \alpha_i u_{i+1} + \beta_i + \gamma_i u_0;$$

подставляем в уравнение, избавляясь от u_{i-1} , и определяем коэффициенты связи:

$$u_i = \frac{1}{q - \alpha_{i-1}} u_{i+1} + \frac{-w_i + \beta_{i-1}}{q - \alpha_{i-1}} + \frac{\gamma_{i-1}}{q - \alpha_{i-1}} u_0 = \alpha_i u_{i+1} + \beta_i + \gamma_i u_0.$$

Таким образом, все коэффициенты α_i рекуррентно выражаются через α_{i-1} , аналогично β_i и γ_i , как и в обычной прогонке. Начальным условием служит тривиальное $\alpha_0 = \beta_0 = 0$, $\gamma_0 = 1$.

Затем аналогично выражаем каждое значение u_i через соседа слева u_{i-1} и крайнее правое значение u_I и определяем второй набор коэффициентов $\hat{\alpha}$ и т. п. В нашем примере из-за симметрии уравнения наборы формально совпадают. Имея два набора коэффициентов, можно выразить граничные условия через граничные значения u_0 , u_I , получив нелинейную систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\hat{\alpha}_1 + \hat{\beta}_1 + \gamma_1 u_I - u_0 = u_0^2, \quad u_I = \alpha_{I-1} u - I + \beta_{I-1} + \gamma_{I-1} u_0.$$

В весьма общих предположениях (принцип Ле Шателье) она имеет решение, которое легко находится численно. Если одно из граничных уравнений линейно, как в нашем примере и моделях

для многих материалов, которые были предложены автором, эффективен метод дихотомии. Один из наборов прогоночных коэффициентов служит для определения значений всего слоя.

Отметим, что для расчета одного шага по времени требуются исключительно решение на текущем шаге и текущее внутреннее состояние, а также процедуры для расчета коэффициентов задачи. Число узлов сетки для данного слоя по времени может быть большим, если решается краевая задача, а может соответствовать двум или трем неизвестным в случае быстрой диффузии. Внутреннее состояние может быть также добавлено в фазовое состояние, и тогда решение сводится к итеративному применению отображения, преобразующего текущий известный слой в следующий за ним, то есть осуществляющий шаг по времени.

В свою очередь, он сводится к расчету по схеме Эйлера или по схеме предиктор–корректор (для внутренних состояний или для быстрой диффузии), прогонке вкуче с решением системы двух нелинейных алгебраических уравнений и расчету функций-коэффициентов на каждом шаге. Последние могут зависеть также и от решения и даже от его первых производных — в этом случае они аппроксимируются по явной схеме. При наличии процедур, реализующих эти стандартные алгоритмы, решить разнообразные задачи типа гидридного фазового перехода становится сравнительно просто. При этом сохраняется возможность разработки сколь угодно сложных алгоритмов для осуществления шага по времени (например, если пространственные производные аппроксимируются более чем по двум узлам или имеется нелокальная связь).

Эта схема может быть обобщена на случай трехслойных и многослойных схем по времени; термин «многослойные» означает либо n -слойные, когда для расчета слоя необходимо иметь предыдущие n слоев, либо схемы, использующие всю предысторию решения. Также она может быть сужена для вырожденного случая однослойной схемы, если дифференцирование по времени отсутствует и слой определяется только внутренним состоянием.

В ряде случаев предположение о корке (даже тонкой) новой фазы на поверхности частицы неудовлетворительно. Тогда следует как-то описать формирование такой корки. В общем виде рост зародышей реальной формы в касательном и радиальном направлении чрезвычайно сложен, а информации об этом процессе мало. Предположения симметрии распространяются на формирующуюся корку, считая совокупность зародышей описываемой двумя параметрами: радиальной толщиной формирующейся корки и долей общей площади. Закон сохранения вкуче с предположением о, например, постоянстве толщины дает уравнение для корки (в которой может решаться и диффузионная задача). Пусть, например, упомянутая частица порошка шарообразная, радиусом L и изначально не покрыта коркой новой фазы толщиной ρ_0 , а эта корка формируется из зародышей. Зародыш ограничен поверхностью частицы, концентрической сферой радиусом ρ_0 и какой-то поверхностью, состоящей из радиусов сферы. При этом ансамбль зародышей полностью описывается долей s площади, которую они занимают на поверхности, и радиусом ρ_0 . Кинетика также описывается этими двумя величинами, а относительное расположение, число и форм зародышей не играют роли.

Библиотека HIMICOS

Изложенные выше идеи воплощены в библиотеке HIMICOS, которая содержит три уровня абстракции.

Пользователю предоставлены стандартный решатель для двухслойной схемы (а также решатели для других упомянутых выше схем) и интерфейс пользовательского модуля, который должен предоставлять набор процедур. Основной процедурой является шаг по времени: отображение текущего фазового состояния в следующее. Другие процедуры включают в себя инициализацию, расчет наблюдаемой величины, вычисление невязки, диагностические расчеты, проверку условия прекращения расчетов. Реализовав интерфейсные процедуры, пользователь получает

возможность решать самые различные эволюционные задачи. Это так называемый низкий уровень абстракции, когда пользователь сам задает смысл компонент вектора текущего состояния и разрабатывает процедуру перехода за шаг по времени.

Если задача без диффузии или уравнение в частных производных имеет общий вид

$$\partial_t u = A \partial_x^2 u + B \partial_x u - \hat{V} \partial_x u + Eu + F,$$

где коэффициенты могут зависеть от внутреннего состояния, решения на границе области и даже быть функционалами решения в целом в данный момент или предыстории решения, то можно воспользоваться процедурами для решения таких уравнений. Краевые условия — либо первого рода, либо третьего рода, линейные относительно производной: $\partial_x u = G$, где G зависит от точки границы (левая или правая), внутреннего состояния, значения решения в той же точке границы, а также от решения в данный момент или от предыстории. Стандартная процедура воплощает прогонку вкуче с нахождением граничных значений. Требуется только задать функции для расчета коэффициентов и правых частей. Отметим, что стандартная замена переменной, переводящая область $(\rho(t), R(t))$ со свободными границами в прямоугольник, осуществляется автоматически. Пользователю нужно лишь задать правые части уравнений $\dot{R} = \Gamma_R, \dot{\rho} = \Gamma_\rho$. Аналогичные уравнения описывают динамику внутренних состояний.

Имеется семейство процедур, решающих задачи для одного и того же общего вида уравнения, но с разными парами граничных условий: всевозможные комбинации условий I рода, линейных условий III рода и нелинейных (относительно решения) условий.

Для вычисления измеряемой величины, а также независимой переменной при необходимости, пользователь предоставляет две процедуры. Это позволяет вычислять функции фазового вектора, которые и наблюдаются; например, долю прореагировавшего вещества по вычисленным: полю концентрации, площади новой фазы и радиальной толщины ее зародышей (которые позволяют рассчитать поток водорода). Преобразование независимой переменной бывает необходимо, если в уравнениях независимая переменная — время, а измерения фиксируются как зависимость от другой величины, такой как температура или, например, протекший заряд в задаче о разряде металлгидридного аккумулятора заданным.

Наконец, можно воспользоваться уже готовой моделью для конкретного материала и эксперимента, внося минимальные изменения в код.

Библиотека предоставляет минимальный, но необходимый объем вспомогательных средств для расчета квадратур, интегрирования дифференциальных уравнений, линейной интерполяции, решения скалярных нелинейных алгебраических уравнений и т. п.

Собранный исполняемый файл либо читает заданные параметры из файла, либо генерирует случайный вектор из единичного куба соответствующей размерности, который пользовательский модуль преобразует в осмысленные значения параметров линейным преобразованием. Такая конфигурация позволяет использовать исполняемый файл вместе с экспериментальными данными для слепого поиска с помощью вычислительного ресурса любой парадигмы.

Библиотека написана на языке «Фортран» стандарта Fortran-90, поддерживаемом на большинстве аппаратно-программных платформ. Это позволяет использовать ее как на высокопроизводительных кластерах, так и на системах типа Desktop Grid, разворачивая их на доступных настольных компьютерах организации [Чернов и др., 2012].

Примеры

Рассмотрим два примера. Материал первого — гидрид урана [Chernov et al., 2008], для которого приняты морфология сжимающегося ядра и диффузионная постановка. Первоначально

выделены этапы формирования корки, ее утолщения и насыщения гидрида до равновесия с газом (давление которого постоянно, как и температура газа и образца). На первом этапе динамика корки описывается обыкновенным дифференциальным уравнением, которое аппроксимировано по схеме «предиктор–корректор», что позволяет делать шаги по двуслойной схеме. Второй и третий этапы описывает сходная краевая задача, только на втором этапе имеется свободная граница с условием типа Стефана на ней. В рамках библиотеки NIMICOS облегчены эксперименты с моделью, например варианты предположений об утолщении формирующейся корки. При работе с данными пришлось делать это вручную. В равной степени и сами эксперименты по подбору параметров делались вручную или с применением метода наименьших квадратов. В NIMICOS это было бы существенно проще.

Экспериментальные кривые содержат краткий начальный участок выпуклости, а после строго вогнутые. В первом приближении им пренебрегли, но после успешной аппроксимации кривых возник вопрос о физическом смысле этого эффекта. Для этого был введен еще один этап — нуклеации, когда зародыши растут за счет диффузионно подводимого водорода без заметного взаимодействия с газом. При этом из соображений сохранения получилась кубическая зависимость доли гидрида от времени. Добавилось два параметра: коэффициент, описывающий совокупно геометрию, количество и скорость роста зародышей, и длительность этапа. В рамках NIMICOS добавление такого этапа тривиально. Отметим, что данный этап по существу представляет собой уравнение Авраами; переключение на другие этапы со многими взаимодействующими процессами еще раз показывает ограниченность сферы применения этого уравнения.

В статье [Чернов и др., 2012] описан поиск решения для данных по дегидрированию ала-на — гидрида алюминия. Здесь диффузия теоретически быстрая, поэтому изначально задача ставилась в бездиффузионной постановке. Модель имела форму системы обыкновенных дифференциальных уравнений для площади формируемой корки, ее толщины и концентрации водорода в зародышах фазы металла. По сравнению с предыдущим примером модель претерпела многочисленные изменения (по сравнению с финальным опубликованным вариантом). Концентрация в металле считалась переменной, затем постоянной; толщина формирующейся корки также; наконец, десорбция идет не с поверхности частицы, а с гидридного ядра через трещины и поры материала. Прототип библиотеки NIMICOS оказался весьма полезен.

Во всех случаях в рамках библиотеки NIMICOS следовало определить процедуру расчета нового слоя по времени на основе предыдущего. Фактически это делается единообразно (для краевых и сосредоточенных задач), варьируется лишь описание правых частей уравнений. Изменение числа переменных, аппроксимации по пространству в случае краевых задач, изменение уравнений — выполняется минимальным числом изменений в коде.

Для примера опишем модификацию модели, сводящуюся к переходу от одночастичного приближения (рассмотрение единственной сферической частицы порошка) к порошку с заданным частотным распределением ϕ_i размеров сферических нескольких (n) размеров. Вместо трехмерного фазового вектора (концентрация $c(t)$, относительная площадь корки $S(t)$, радиус ядра $\rho(t)$) рассмотрели $3n$ -мерный, изменив один параметр. Функцию, преобразующую абстрактный фазовый вектор в набор осмысленных переменных, преобразовали, используя механизм векторизации языка «Фортран», так что вместо скалярных переменных получились n -мерные массивы. Процедуру расчета наблюдаемой величины, вычисляющую плотность потока как $bc^2(t)S$, изменили, добавив суммирование элементов массива $\phi bc^2(t)S$. Основные изменения коснулись, разумеется, расчета правой части системы уравнений, но и они невелики: производные компоненты фазового вектора для разных размеров вычисляются однотипно в цикле. Можно было бы применить векторизацию, но этому препятствует наличие переключений этапов через условные операторы: «если корка уже готова, то. . .» или «как только размер ядра пренебрежимо мал. . .». В файл с параметрами добавились характеристики распределения.

Отметим, что подобные изменения модели по мере поступления новой информации в ходе расчетов позволяют в реальном времени управлять процессом поиска решения, например, в системе типа Desktop Grid: сервер раздает задания и файлы с данными измерений вычислительным узлам, не интересуясь содержанием этих заданий. Это весьма важно для реальной практики численного моделирования, во всяком случае — в области взаимодействия водорода с металлами.

Заключение

В работе представлена библиотека NIMICOS, призванная упростить численное моделирование экспериментов по взаимодействию водорода с металлами и оценку параметров материалов по данным измерений, в том числе с применением высокопроизводительных вычислительных средств различной архитектуры. Она интегрирует опыт по обработке данных экспериментов формирования и разложения гидридов ряда металлов и предоставляет три уровня абстракции для описания протекающих в материале процессов: от готовой модели, требующей минимальной модификации, до эволюционной задачи в общей постановке, сводящейся к расчету изменений фазового вектора за один шаг по времени. Снабженная средствами решения нелинейных задач со свободными границами типа гидридного фазового перехода и связанных математических задач, библиотека позволяет ставить и решать такие краевые задачи сравнительно просто и без необходимости применять методы математической физики и вычислительной математики.

Список литературы (References)

- Карташов Э. М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. — М.: Высшая школа, 2001. — 550 с.
Kartashov E. M. Analyticheskie metody v teorii teploprovodnosti tviordyh tel [Analytical methods in the heat conduction theory of solid bodies]. — Moscow: Vyshaya shkola, 2001. — 550 p. (in Russian).
- Чернов И.* Обобщенное решение одномерной квазилинейной краевой задачи типа гидрирования с нелинейными граничными условиями и эволюцией состояния // Дифференциальные уравнения. — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 584–591.
Chernov I. A. Obobshchennoe reshenie odnomernoi kvazilineynoi kraevoi zadachi tipa gidririvaniya s nelineinymi granichnymi usloviyami i evolutsiei sostoyaniya [Generalized solution of a one-dimensional quazilinear boundary-value problem of the hydriding kind with nonlinear boundary conditions and evolution of the inner state] // Differentsialnye uravneniya. — 2012. — Vol. 4, No. 2. — P. 584–591 (in Russian).
- Чернов И. А., Ивашко Е. Е., Никитина Н. Н., Габис И. Е.* Численная идентификация модели дегидрирования в грид-системе на базе BOINC // Компьютерные исследования и моделирование. — 2013. — Т. 5, № 1. — С. 37–45.
Chernov I. A., Ivashko E. E., Nikitina N. N., Gabis I. E. Chislennaya identifikatsiya modeli degidrirovaniya v grid-sisteme na baze BOINC [Numerical identification of a dehydriding model in a BOINC-based grid computing system] // Kompyuternye issledovaniya i modelirovanie. — 2013. — Vol. 5, No. 1. — P. 37–45 (in Russian).
- Чернов И. А., Маничева С. В.* Сопряженные сеточные параболические квазилинейные краевые задачи // Компьютерные исследования и моделирование. — 2012. — Т. 4, № 2. — С. 575–591.
Chernov I. A., Manicheva S. V. Sopryazhonnnye setochnye parabolicheskiye kvazilineynye zadachi [Adjoint grid parabolic quazilinear boundary-value problems] // Kompyuternye issledovaniya i modelirovanie. — 2012. — Vol. 4, No. 2. — P. 575–591 (in Russian).
- Andrews J., Mohammadi S. S.* Towards a 'proton flow battery': Investigation of a reversible PEM fuel cell with integrated metal-hydride hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2014. — Vol. 39, No. 4. — P. 1740–1751.
- Bloch J.* The kinetics of a moving metal hydride layer // Journal of Alloys and Compounds. — 2000. — Vol. 312. — P. 135–153.
- Bloch J.* The hydriding kinetics of activated uranium powder under low (near equilibrium) hydrogen pressure // Journal of Alloys and Compounds. — 2003. — Vol. 361. — P. 130–137.

- Bloch J., Mintz M.* Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation – a review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 529–541.
- Castro F., 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.
- 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*. – 2008. – Vol. 33. – P. 5589–5595.
- Chernov I. A., Bloch J., Gabis I. E.* Mathematical modelling of UH_3 formation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – P. 5589–5595.
- Evard E., Voyt A.* Hydride decomposition characterization by means of “morphological trajectory” method – applied to AlH_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509S. – P. S667–S670.
- Gabis I., Chernov I.* The Kinetics of Binary Metal Hydride Decomposition. – NOVA Science Publishers, 2017. – 120 p.
- Lototskyy M., Denys R., Nyamsi S. N., Bessarabskaia I., Yartys V.* Modelling of hydrogen thermal desorption spectra // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 10440–10449.
- Lototskyy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman Jr. R. C.* Metal hydride hydrogen compressors: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 5818–5851.
- Mintz M., Zeiri Y.* Hydriding kinetics of powders // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – Vol. 216. – P. 159–175.
- Møller K. T., Jensen T. R., Akiba E., Li H. W.* Hydrogen – a sustainable energy carrier // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2017. – Vol. 27, No. 1. – P. 34–40.
- Pang Y., Li Q.* A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 18072–18087.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I., Kostikova E. K.* The inverse problem of identification of hydrogen permeability model // *Advances in Mathematical Physics*. – 2018. – P. 4628346.