

На правах рукописи

Родченкова Наталья Ивановна

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТДС-СПЕКТРА
ДЕГИДРИРОВАНИЯ С ПОДВИЖНЫМИ
ГРАНИЦАМИ РАЗДЕЛА ФАЗ**

05.13.18 — математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск 2007

Работа выполнена в Институте прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Заика Юрий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Фофанов Анатолий Дмитриевич

кандидат физико-математических наук,
доцент Агапитов Константин Викторович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
университет

Защита состоится _____ 2007 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.190.03 при Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского государственного университета.

Автореферат разослан «____» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В. В. Поляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Взаимодействие водорода с твердым телом (в частности, с конструкционными материалами) привлекает все больший интерес исследователей в связи с перспективами водородной энергетики. Ведется интенсивный поиск материалов для эффективного решения задач хранения и транспортировки водорода и его изотопов. Равновесные закономерности достаточно хорошо изучены (РТС-диаграммы), возрастающий интерес вызывает кинетика взаимодействия водорода с твердым телом. Одним из эффективных экспериментальных методов является метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В контексте работ по проектированию гидридных аккумуляторов водорода актуальными являются задачи математического моделирования сложных физико-химических процессов с учетом образования и распада гидридных фаз. Здесь имеется недостаток адекватных математических моделей. Учет динамических физико-химических процессов на поверхности приводит к нелинейным неклассическим граничным условиям в краевых задачах, а учет распада гидридных фаз — к подвижным границам (задачам типа Стефана). Численное моделирование позволяет уточнить лимитирующие факторы при различных условиях эксперимента и эксплуатации материалов, оценить кинетические параметры, существенно сократить затраты на экспериментальные исследования. Поэтому тема диссертации является актуальной.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является разработка математических моделей взаимодействия водорода с металлами в условиях ТДС-эксперимента. Задачи: построить математические модели ТДС-дегидрирования; разработать численные методы решения соответствующих краевых задач с подвижными границами раздела фаз и нелинейными граничными условиями; провести серию вычислительных экспериментов для выявления диапазона адекватности моделей и выделения лимитирующих факторов при различных условиях эксперимента.

Объекты исследования. Объектами исследования являлись физико-химические процессы при разложении гидридов металлов (на основе современных экспериментальных данных) и их математические модели.

Методы исследования. Результаты диссертационной работы получены методами математического моделирования на основе законов сохранения вещества и энергии, теории краевых задач математической физики и теории разностных схем.

Научная новизна. Результаты исследований, изложенные в тексте диссертации, являются новыми. Построены новые математические модели ТДС-дегидрирования в форме краевых задач для уравнения диффузии с нелинейными граничными условиями (III рода и неклассическими

динамическими) и подвижными границами раздела фаз. Исследованы модели в классе систем обыкновенных дифференциальных уравнений для случая быстрой диффузии. Разработаны разностные схемы, вычислительные алгоритмы и программное обеспечение для расчетов по моделям ТДС-дегидрирования. Проведены численные эксперименты, подтверждающие адекватность моделей экспериментальным данным и позволяющие выделить лимитирующие факторы в различных условиях эксперимента.

Значение для теории и практики. Результаты диссертации позволяют уточнить теоретические представления о физико-химических процессах разложения гидридов металлов и переноса водорода в твердом теле в условиях ТДС-эксперимента, существенно сократить затраты на экспериментальные исследования при экстремальных условиях эксплуатации материалов и выделить лимитирующие факторы. Разработанные математические модели, численные методы и программное обеспечение могут быть эффективно использованы для оценки кинетических параметров дегидрирования конкретных материалов.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Математические модели ТДС-спектра дегидрирования металлов: диффузионные краевые задачи с подвижными границами раздела фаз и нелинейными динамическими граничными условиями с учетом эффектов сжатия и теплопоглощения при фазовом переходе; системы обыкновенных дифференциальных уравнений для случая быстрой диффузии.
2. Численные методы (в том числе и разностные схемы повышенного порядка аппроксимации) решения нелинейных краевых задач ТДС-дегидрирования с подвижными границами (с условиями типа Стефана) и динамическими граничными условиями.
3. Результаты численных экспериментов: определение диапазона адекватности моделей, выделение лимитирующих факторов в различных условиях эксперимента, оценка кинетических параметров.

Связь с научными программами и темами. Базой представленных математических исследований послужили экспериментальные и теоретические работы, выполненные в соответствии с планами НИР в НИИ Физики им. В.А. Фока при СПбГУ. Результаты диссертации получены в рамках научно-исследовательской темы Института прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН «Краевые задачи

взаимодействия водорода с твердым телом» (номер государственной регистрации 01.200.2 02222) и проекта «Численные методы решения задач с динамическими граничными условиями и подвижной границей» программы фундаментальных исследований Отделения математических наук РАН «Современные вычислительные и информационные технологии решения больших задач» (Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН). Работа поддержана грантом «Фонда содействия отечественной науке» по программе «Лучшие аспиранты РАН» (2007 г.).

Публикация результатов. По результатам диссертации опубликовано 14 научных работ, 7 из которых в соавторстве, в том числе 1 статья в журнале «Математическое моделирование», 1 статья в международном периодическом издании, 3 публикации в журнале «Обзор прикладной и промышленной математики», 4 статьи в сборниках научных трудов. Список публикаций приведен на с. 15.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались на 55-й и 56-й научной студенческой конференции ПетрГУ (Петрозаводск, 2003, 2004), Всероссийской научной школе «Математические методы в экологии» (Петрозаводск, 2003), XII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (лучший секционный доклад, физический факультет МГУ, 2005), на научном форуме «Всемирный год физики в Московском университете» (приглашенный пленарный доклад, МГУ, 2005), I Международной школе молодых ученых и специалистов «Взаимодействие водорода с конструкционными материалами: эксперимент и математическое моделирование» (Петрозаводск, 2005), VII Всероссийском симпозиуме по прикладной и промышленной математике (Кисловодск, 2006), IX International Conference in Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (Crimea, Ukraine, 2005), II Международной школе молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: методы исследования» (Петрозаводск, 2006), XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» (лучший секционный доклад, физический факультет МГУ, 2007).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 116 страниц. Список литературы включает 96 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности темы диссертации, приводится краткий обзор литературы по теме, сформулированы цель работы

и основные результаты, выносимые на защиту, описана структура диссертации. Приведены общие для всей работы обозначения, описан экспериментальный метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

Первая глава посвящена построению математических моделей процесса ТДС-дегидрирования (разложения порошкообразного гидрида металла при нагреве) в случае, когда диффузия является относительно быстрой и можно ограничиться классом обыкновенных дифференциальных уравнений. В **параграфах 1.1-1.3** приводятся математические модели поверхностных процессов, используемые при построении моделей ТДС-дегидрирования; моделируется эффект объемного сжатия; представлены модели с быстрой диффузией, соответствующие различным сценариями ТДС-дегидрирования металлов. Физически обоснованные предположения о природе поверхностных процессов приводят к нелинейным граничным условиям III рода (объемная десорбция) и к динамическим граничным условиям в форме нелинейных дифференциальных уравнений для поверхностных концентраций (поверхностная десорбция).

Базовые предположения. Модели излагаются в одночастичном приближении. Учет распределения частиц по радиусам приводит при численном моделировании к сглаживанию модельных пиков ТДС-спектра. Имея в виду гидрид в виде порошка, рассматриваем сферическую частицу радиуса $L(t)$. Предполагаем, что в гидридном ядре (в β фазе) радиуса $\rho(t) < L(t)$ концентрация водорода постоянна и равна Q ; во внешней корке металла (в α фазе) толщины $L - \rho$ концентрация растворенного атомарного водорода равна c ; z — концентрация водорода в ловушках (в дефектах структуры металла, в частности, в микропорах); a_i — коэффициенты обратимого захвата. В силу сферической симметрии $c = c(t, r)$, $z = z(t, r)$ (r — радиус). Равновесные концентрации обозначаем \bar{c} , \bar{z} . В первой главе рассматриваются модели с быстрой диффузией, поэтому $c = c(t)$, $z = z(t)$. В процессе дегидрирования гидридное ядро сжимается, атомарный водород диффундирует к поверхности и десорбируется, объединяясь в молекулы H_2 . Также при распаде гидрида происходит существенное увеличение плотности (уменьшение объема). Это связано с перестройкой решетки на границе раздела фаз. Обозначим через γ коэффициент сжатия: если в β фазе образец занимает объем V , то в α фазе его объем равен γV , $\gamma < 1$. Сжавшийся на границе раздела фаз внутренний шаровой слой приводит к уменьшению $L(t)$ настолько, чтобы «пропавший» объем равнялся уменьшению объема частицы. Отсюда, имеем $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$. Здесь $L_0 = L(0)$, $\rho_0 = \rho(0)$, момент времени $t = 0$ соответствует началу всплеска десорбции.

Для определенности из всего класса моделей с быстрой диффузией, соответствующих различным сценариям дегидрирования, приведем лишь од-

ну (с кратким обоснованием). При этом используем физические предположения, приводящие к наименее громоздким выкладкам.

Модель с переключением. Обозначим коэффициент десорбции (объемной для простоты) через $b(t) = b(T(t)) = b_0 \exp\{-E_b/(RT)\}$. Зависимость от температуры — по закону Аррениуса, E_b — энергия активации, b_0 — предэкспоненциальный множитель, $R = \text{const}$. Плотность десорбционного потока $J = b(t)c^2(t)$ квадратична, что связано с образованием двухатомных молекул H_2 . Давление молекулярного водорода в камере инициирует плотность потока $\mu s(T)p(t)$ атомов H на поверхность (в приповерхностный объем). Здесь μ — кинетическая константа, $s(T)$ — коэффициент прилипания, $p(t)$ — давление H_2 в камере. Дегидрирование предполагает $\mu sp < bc^2$. Лишь часть десорбировавшегося водорода возвращается обратно в результате откачки H_2 . Плотность потока распада гидрида $I(t)$ задается в зависимости от физических представлений. Возможные варианты: $I = k(t)Q$, $I = k(t)Q[1 - c/\bar{c}]$, где $k(t) \equiv k(T(t))$.

Вначале ($\rho_0 = L_0$) потенциальный поток распада I превышает десорбционный J : $I = k(T)Q > b(T)c^2$. Потоки подразумеваем отнесенными к единичной площадке, т. е. слово плотность обычно опускаем. Гидрида распадается столько, чтобы поддерживать равновесную концентрацию \bar{c} в α фазе. Когда при $\rho \rightarrow 0$ это уже станет невозможным, $c(t)$ начнет убывать. Условие переключения в момент t_s следует из равенства потоков на границе раздела фаз: десорбционного J и из гидридной фазы I .

Балансовое соотношение при распадающемся гидриде до переключения:

$$QV(L_0) = QV(\rho(t)) + (\bar{c} + \bar{z})[V(L(t)) - V(\rho(t))] + \int_0^t \{b(\tau)\bar{c}^2 - \mu s(\tau)p(\tau)\}S(L(\tau)) d\tau.$$

Здесь $V(r)$ — объем шара радиуса r , $S(r)$ — площадь сферы. Дифференцируя по t , получим:

$$\begin{aligned} \{\mu sp - b\bar{c}^2\}L^2 &= [Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})]\rho^2\dot{\rho}, \quad (1 - \gamma)\rho^2\dot{\rho} = L^2\dot{L}, \\ L(0) = L_0 &\Rightarrow L(t) = \frac{1 - \gamma}{Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})} \int_0^t \{\mu sp - b\bar{c}^2\} d\tau + L_0. \end{aligned} \quad (1)$$

Условие переключения:

$$kQS(\rho) = \{b\bar{c}^2 - \mu sp\}S(L(t)) \Rightarrow kQ\rho^2 = \{b\bar{c}^2 - \mu sp\}L^2(t), \quad t = t_s. \quad (2)$$

Рассмотрим отрезок времени $[0, t_s]$: $c(t) \equiv \bar{c}$. Изменение радиуса частицы L определяется формулой (1). По $L(t)$ однозначно находим $\rho(t)$. Подставляя

$L(t)$ и $\rho(t)$ в (2), получаем уравнение для момента времени t_s :

$$kQ \left(\frac{L^3 - \gamma L_0^3}{1 - \gamma} \right)^{\frac{2}{3}} = \{b\bar{c}^2 - \mu sp\} \left[\frac{1 - \gamma}{Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})} \int_0^{t_s} \{\mu sp - b\bar{c}^2\} d\tau + L_0 \right]^2.$$

Оно эффективно численно решается методом Ньютона. Рассмотрим период $t \geq t_s$. Гидрид распадается с максимально возможной скоростью, а скорость убывания концентрации растворенного водорода определяется разностью десорбционного потока и потока из гидридной фазы. Баланс:

$$QV(\rho) + [c(t) + z(t)][V(L) - V(\rho)] + \int_{t_s}^t \{bc^2 - \mu sp\} S(L) d\tau = \text{const.}$$

Дифференцируя по t , получаем

$$\{\mu sp - bc^2\} L^2 = [Q - \gamma(c + z)] \rho^2 \dot{\rho} + [\dot{c} + \dot{z}] [L^3 - \rho^3]/3. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь материальный баланс у границы раздела фаз:

$$-[Q - \gamma(c(t) + z(t))]\Delta V(\rho(t)) = I(t) S(\rho(t))\Delta t + o(\Delta t) \quad (\Delta V < 0).$$

Отсюда находим условие Стефана — уравнение для $\rho(t)$ ($\dot{\rho} < 0$):

$$[Q - \gamma(c(t) + z(t))]\dot{\rho}(t) = -I(t), \quad I(t) = k(t)Q, \quad \rho(t_s) = \rho_s. \quad (4)$$

Начальные данные ρ_s определяются предыдущим этапом ($t < t_s$). Подставляя (4) в (3) получаем уравнение для концентрации $c(t)$:

$$(L^3 - \rho^3) \dot{c} = 3[I\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2] - \dot{z}(L^3 - \rho^3), \quad c(t_s) = \bar{c}.$$

Приведем уравнения модели в компактной форме:

$$\begin{aligned} 0 < t < t_s : c \equiv \bar{c}, \quad L(t) &= \frac{1 - \gamma}{Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})} \int_0^t \{\mu sp - b\bar{c}^2\} d\tau + L_0, \\ (1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3(t)] &= L_0^3 - L^3(t), \quad \rho_0 = L_0, \quad a_2 \bar{z} = a_1 \bar{c}, \\ t > t_s : (L^3 - \rho^3)\dot{c}(t) &= 3 \left[I\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2 \right] - \dot{z}(t)(L^3 - \rho^3), \\ [Q - \gamma(c(t) + z(t))]\dot{\rho}(t) &= -I(t), \quad I(t) = k(t)Q, \\ \dot{z} &= a_1 c(t) - a_2 z(t), \quad z(t_s) = \bar{z}, \quad c(t_s) = \bar{c}. \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогичным образом выводятся более сложные модели, например, для случая поверхностной десорбции, когда нужно дополнительно учесть процесс растворения на поверхности. Отметим, что в физически реальном

диапазоне параметров некоторые модели оказались жесткими, что требует определенной осторожности при их численном интегрировании.

Модели с относительно быстрой диффузией. Предположим, что диффузия в растворе быстрая по сравнению с процессами на фронте раздела фаз и у поверхности, но все же недостаточно, чтобы выравнивать концентрацию вдоль радиуса. Пусть функция $c(t, r)$ при $\rho(t) < r < L(t)$ подчинена уравнению диффузии в сферических координатах

$$\partial_t c = D(t)[\partial_{rr}c + 2\partial_r c/r], \quad D(t) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}, \quad T = T(t).$$

Если процессы на границах ($r = \rho(t), L(t)$) относительно медленные (что приводит к медленному изменению концентрации $c_t \approx 0$), а коэффициент диффузии D достаточно велик, то можно полагать, что $c_{rr} + 2c_r/r \approx 0$. Интегрируя это уравнение 2-го порядка по r , находим вид квазистационарного профиля концентрации: $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$, $r \in [\rho(t), L(t)]$, $\rho_0 < L_0$. Скорость диффузии такова, что дополнительный эффект сжатия (движущаяся навстречу среда) существенно не меняет гиперболический характер распределения $c(t, r)$ растворенного в металле водорода. Таким образом, распределение концентрации вдоль радиуса в каждый фиксированный момент времени стационарное (гипербола). Параметры $A(t)$ и $B(t)$ определяются соотношением потоков из гидридной фазы и десорбционного. По физическому смыслу процесса дегидрирования концентрация $c(t, r)$ убывает с ростом $r \in [\rho, L]$, поэтому нас интересует вариант $B(t) > 0$. Изменения потоков и постепенное сжатие ядра приводят к перестройке квазистационара по r , медленной по сравнению с диффузией. Смысл приставки «квази» в том, что $A = A(t)$, $B = B(t)$ и $\dot{A} \approx 0$, $\dot{B} \approx 0$ в относительном масштабе.

В диссертации построены модели в форме систем обыкновенных дифференциальных уравнений для вариантов $I(t) = k(t)Q$ и $I(t) = k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$, для объемной и поверхностной десорбции. Начальные данные определяются либо условием локально равновесной начальной концентрации $c(0, \rho_0) = \bar{c}$ на границе раздела фаз, либо из условия того, что распад гидрида в начальный момент ТДС-всплеска соответствует диффузионному отводу: $I(0) = -D\partial_r c(0, \rho_0) = D(0)B(0)/\rho_0^2$. Особенность при $r = \rho(t) \rightarrow 0$ «не опасна»: $B(t) \rightarrow 0$ быстрее. Если принять во внимание дефекты материала (добавится уравнение для z), то системы усложняются и становятся интегро-дифференциальными.

Вторая глава посвящена диффузионным моделям ТДС-спектра дегидрирования. Учет диффузии приводит к математическим моделям в форме краевых задач с подвижными границами раздела фаз (задачи типа Стефана). При этом также учитываются эффект сжатия и теплопоглощения при фазовом переходе. Различные предположения о природе поверхностных

процессов приводят к нелинейным краевым условиям III рода (объемная десорбция) и к динамическим краевым условиям в виде нелинейных дифференциальных уравнений для поверхностных концентраций (поверхностная десорбция). Остановимся для определенности на упрощенной модели с объемной десорбцией и локальным равновесием на границе раздела фаз, пренебрегая дефектами ($z(t, r) = 0$, $a_i = 0$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} - cv \right] \right), \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L(t)),$$

$$c(0, r) = A + \frac{B}{r} = \frac{L_0 c_0 - \bar{c} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + L_0 \rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{L_0 - \rho_0} \frac{1}{r}, \quad r \in (\rho_0, L_0),$$

$$v(t, r) = (1 - \gamma) \frac{\rho^2 \dot{\rho}}{r^2} = \frac{L^2 \dot{L}}{r^2}, \quad [Q - \gamma c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho},$$

$$D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{L(t)} = -b(T_L) c^2(t, L), \quad c(t, \rho(t)) = \bar{c}, \quad T_L(t) \equiv T(t, L),$$

$$T = A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L(t)], \quad (1 - \gamma) [\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3,$$

$$A^\circ(t) + B^\circ(t) L^{-1}(t) = T_L(t), \quad B^\circ(t) = \varkappa \rho^2(t) \dot{\rho}(t), \quad T_L(t) = T_0 + vt.$$

Здесь $c_0 \equiv c(0, L_0) < \bar{c} < Q$, $\rho(0) = \rho_0$. Величины Q , \bar{c} , \varkappa , γ считаем постоянными в пределах ТДС-пика $T \in [T^-, T^+]$, коэффициенты диффузии и десорбции зависят от температуры по закону Аррениуса:

$$D(T) = D_0 \exp\{-E_D/RT\}, \quad b(T) = b_0 \exp\{-E_b/RT\}.$$

Кратко прокомментируем модель. В уравнении диффузии учитывается, что за счет сжатия на границе гидрид-металл внешняя корка металла «оседает» со скоростью $v(t, r)$ («пропавший» объем компенсируется внешними слоями). Начальное распределение — квазистационар. Условие Стефана определяет закон движения границы ($\dot{\rho}(t) = \dots$). Поскольку теплопроводность значительно быстрее диффузии, то распределение температуры считаем квазистационарным. Выражения для коэффициентов $A^\circ(t)$, $B^\circ(t)$ определяются тем, что приток тепла на границе раздела фаз «утилизируется» теплопоглощением при разложении гидрида.

После того как гидридное ядро исчезнет ($\rho(t_*) = 0$), переходим к задаче дегазации без подвижных границ ($r \in [0, L_*]$, $L_* = L(t_*)$) с условием симметрии $c_r(t, 0) = 0$ и равномерным прогревом металлических частиц

$$T(t, r) = T_L(t) \equiv T(t):$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad t \in (t_*, t^*), \quad r \in (0, L_*), \quad \varphi(r) = c(t_*, r),$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{L_*} = -bc^2(t, L_*), \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=+0} = 0, \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad b(t) \equiv b(T(t)).$$

Момент t^* определяется условием $J(t^*) = b(t^*)c^2(t^*, L_*) \approx 0$.

Преобразование краевой задачи. При $\rho \ll L$ можно пренебречь малым ядром β фазы и численно переключиться на этап дегазации. Требование к точности вычислений снижается на этапе спада десорбции. Поэтому остановимся на следующем варианте: движущийся и расширяющийся отрезок $[\rho(t), L(t)]$ преобразуется в $[0, 1]$ с последующим выбором равномерной сетки. Введем замену переменных:

$$(t, r) \leftrightarrow (t, x), \quad r = \rho(t) + x[L(t) - \rho(t)], \quad u(t, x) = c(t, r(t, x)).$$

Краевая задача ТДС-дегидрирования после замены переменных:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{(L - \rho)^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + f(t, x) \frac{\partial u}{\partial x}, \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, 1),$$

$$f(t, x) \equiv \left[\dot{\rho}(t)(1 - x) + \dot{L}(t)x + \frac{2D(T)}{\rho + x(L - \rho)} - w(t, x) \right] \frac{1}{L - \rho},$$

$$w(t, x) \equiv v(t, r(t, x)) = \frac{(1 - \gamma)\rho^2 \dot{\rho}}{(\rho + x(L - \rho))^2} = \frac{L^2 \dot{L}}{(\rho + x(L - \rho))^2},$$

$$u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{L_0 \rho_0 (\bar{u} - u_0)}{(L_0 - \rho_0)[\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)]}, \quad \bar{u} = \bar{c},$$

$$u_0 \equiv u(0, 1), \quad [Q - \gamma u(t, 0)] \dot{\rho}(t) = \left(\frac{D(T)}{L - \rho} \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}, \quad \rho(0) = \rho_0,$$

$$\left(\frac{D(T)}{L - \rho} \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=1} = -b(T_L) u^2(t, 1), \quad u(t, 0) = \bar{u} < Q,$$

$$(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3, \quad T_L(t) \equiv T(t, L(t)) = T_0 + vt,$$

$$T(t, x) = A^\circ(t) + \frac{B^\circ(t)}{\rho + x(L - \rho)}, \quad A^\circ + \frac{B^\circ}{L} = T_L, \quad B^\circ = \varkappa \rho^2 \dot{\rho}.$$

Формально можно забыть о физическом смысле $\rho(t)$ как границы раздела фаз, а $L(t)$ как радиуса частицы, и рассматривать их как функциональные параметры. Заметим, что обобщенно краевую задачу для уравнения диффузии можно записать в стандартной форме:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi_1 \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \Phi_2 \frac{\partial u}{\partial x}, \quad u(0, x) = \psi(x),$$

$$u(t, 0) = \bar{u}, \quad \left(\Phi_3 \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=1} = -b(T_L)u^2(t, 1).$$

Но здесь «коэффициенты» $\Phi_i = \Phi_i(t, x; u(\cdot))$ являются нелинейными функционалами от решения u . Действительно, считая функцию $u(t, x)$ формально известной, получаем из условия Стефана (с учетом зависимости температуры на $(\alpha\text{-}\beta)$ -границе $T(t, 0)$ от $\rho(t), \dot{\rho}(t)$) обыкновенное дифференциальное уравнение для $\rho(t)$: $\dot{\rho} = G(t, \rho, \dot{\rho})$. Значение ρ_0 задано, а $\dot{\rho}_0$ вычисляется (см. п. 1,2 изложенного ниже алгоритма). По решению $\rho(t)$ однозначно определяются функции $L(t), f(t, x), T(t, x)$. По этим причинам вычислительный алгоритм будет основан на неявной схеме и носить итерационный характер.

Неявная разностная схема. Введем равномерную сетку $x_i = ih, i = 0, 1, \dots, N, t_n = n\tau$, где $h = 1/N$ — шаг по пространственной переменной, τ — по времени. Введем сеточные аппроксимации

$$U_i^n \approx u(t_n, x_i), \quad L_n \approx L(t_n), \quad \rho_n \approx \rho(t_n), \quad \dot{\rho}_n \approx \dot{\rho}(t_n), \quad \dot{L}_n \approx \dot{L}(t_n),$$

$a_i^n \equiv (D(T[t_n, x_i]) + D(T[t_n, x_{i-1}]))/2$. Из начальных данных имеем $U_i^0 = u(0, x_i)$. Для аппроксимации уравнения диффузии с порядком $O(h^2 + \tau)$ в узле (x_i, t_n) используем четырехточечный шаблон $(x_{i\pm 1}, t_{n+1}), (x_i, t_n), (x_i, t_{n+1})$. Как вычисляются неизвестные величины ρ_{n+1}, L_{n+1} и $\dot{\rho}_{n+1}, \dot{L}_{n+1}$ укажем ниже. Здесь воспринимаем их формально как параметры. Итерации на каждом слое по времени будут связаны именно с уточнением производных $\dot{\rho}_{n+1}, \dot{L}_{n+1}$. Далее реализуется метод прогонки.

Алгоритм численного решения. Рассматриваем краевую задачу ТДС-дегидрирования в переменных $(t, x), x \in [0, 1]$.

1. Определяем начальные данные $\psi(x) \equiv u(0, x)$. Для этого находим $u_0 = u(0, 1)$, используя при $t = 0$ граничное условие

$$\frac{D(T_L)}{L - \rho} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=1} = -b(T_L)u^2(t, 1), \quad T_L(t) = T_0 + vt,$$

и начальное распределение $c(0, r) = A + B/r$ в форме

$$\psi(x) \equiv u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{L_0 \rho_0 (\bar{u} - u_0)}{(L_0 - \rho_0)[\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)]}, \quad \bar{u} = \bar{c} < Q.$$

Получается уравнение с одним положительным корнем u_0 :

$$u_0^2 + \frac{D(T_0)\rho_0}{b(T_0)L_0(L_0 - \rho_0)} u_0 - \frac{D(T_0)\rho_0 \bar{u}}{b(T_0)L_0(L_0 - \rho_0)} = 0.$$

2. Вычисляем начальную скорость $\dot{\rho}_0 = \dot{\rho}(0)$ из условия Стефана

$$[Q - \gamma \bar{u}] \dot{\rho}_0 = \frac{D(T(0, 0))}{L_0 - \rho_0} \psi'(0), \quad \psi'(0) = -\frac{L_0(\bar{u} - u_0)}{\rho_0}.$$

Здесь коэффициент диффузии является нелинейной функцией от $\dot{\rho}_0$. Температура $T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t)/r$ в переменных (t, x) :

$$T(t, x) = T_L(t) + \varkappa \rho^2 \dot{\rho} (L - \rho)(1 - x) [L(\rho + x(L - \rho))]^{-1}, \quad T_L = T_0 + vt.$$

Следовательно, $T(0, 0) = T_0 + \varkappa \dot{\rho}_0 \rho_0 (L_0 - \rho_0)/L_0 \equiv f_0(\dot{\rho}_0)$. С учетом арренiusовской зависимости $D(T)$ для нахождения $\dot{\rho}_0$ получаем

$$\dot{\rho}_0 = -\frac{L_0(\bar{u} - u_0)}{(Q - \gamma \bar{u})(L_0 - \rho_0)\rho_0} D_0 \exp \{ -E_D/[Rf_0(\dot{\rho}_0)] \}.$$

Это задача о неподвижной точке ($\dot{\rho}_0 = F_0(\dot{\rho}_0)$). В физически реальном диапазоне параметров она решается методом простой итерации. Функция $f_0(\dot{\rho}_0)$ линейна, начальное приближение определяется графически. Значение $\dot{\rho}_0$ определяет распределение $T(0, x)$.

3. Вычисляем величину $\rho_1 = \rho_0 + \tau \dot{\rho}_0$ и значение $L_1 \approx L(\tau)$ из условия $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho_1^3] = L_0^3 - L_1^3$. Определяем температуру $T(\tau, r)$ при $r \in [\rho_1, L_1]$, используя в выражении $B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2$ вместо неизвестного пока $\dot{\rho}_1$ начальное значение $\dot{\rho}_0$. В переменных (t, x) полагаем

$$T(\tau, x) = T_L(\tau) + \frac{\varkappa \rho_1^2 \dot{\rho}_0 (L_1 - \rho_1)(1 - x)}{L_1[\rho_1 + x(L_1 - \rho_1)]}, \quad x \in [0, 1].$$

4. Неявным методом на слое $t = \tau$ решаем диффузионную задачу. При этом в формуле для K_i^1 величины $\dot{\rho}_1, L_1$ заменяем на известные пока только $\dot{\rho}_0$ и L_0 из соотношения $(1 - \gamma)\rho_0^2 \dot{\rho}_0 = L_0^2 \dot{L}_0$. Порядок аппроксимации останется по-прежнему $O(\tau + h^2)$.

5. Зная приближенное значение градиента $\tilde{c}_r \approx c_r(\tau, \rho_1)$, подставляем в уравнение движения границы $[Q - \gamma\bar{c}]\dot{\rho}_1 = D(T(\tau, \rho_1))\tilde{c}_r$ выражение температуры $T(\tau, \rho_1)$ через переменную $\dot{\rho}_1$ в силу соотношений

$$A^\circ(\tau) + B^\circ(\tau)L^{-1}(\tau) = T_L(\tau), \quad B^\circ(\tau) = \varkappa\dot{\rho}_1\rho_1^2.$$

В переменных (t, x) получаем уравнение для определения $\dot{\rho}_1$:

$$[Q - \gamma\bar{u}]\dot{\rho}_1 = \frac{D(f_1(\dot{\rho}_1))}{L_1 - \rho_1} \tilde{u}_x, \quad \tilde{u}_x \approx \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0},$$

$f_1(\dot{\rho}_1) \equiv T_L(\tau) + \varkappa\rho_1\dot{\rho}_1(L_1 - \rho_1)/L_1$. Задачу $\dot{\rho}_1 = F_1(\dot{\rho}_1)$ решаем простыми итерациями, $\dot{\rho}_0$ — начальное значение ($\tau \ll 1$).

6. Возвращаемся к пункту 3, где мы вынуждены были использовать вместо $\dot{\rho}_1$ значение $\dot{\rho}_0$. Теперь уже в выражении $B^\circ(\tau) = \varkappa\dot{\rho}_1\rho_1^2$ подставляем текущее приближение $\dot{\rho}_1$ и переходим к пункту 4. В формуле для K_i^1 используем $\dot{\rho}_1$ и соответствующее $\dot{L}_1 = (1 - \gamma)\rho_1^2\dot{\rho}_1L_1^{-2}$. Таких итераций целесообразно сделать несколько.

7. Переходим на слой $t = 2\tau$ и действуем аналогично пунктам 3–6:

$\rho_2 = \rho_1 + \tau\dot{\rho}_1$ и т. д. Критерием остановки служит $\rho(t_*) \approx 0$.

8. Переходим к этапу дегазации металла с растворенным H .

В параграфе 2.7 приводится модификация алгоритма для варианта поверхностной десорбции. Вместо граничного условия III рода имеем

$$\dot{\Theta}L^{-2} = -b(T_L)q^2 + D(T_L)\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_L, \quad \Theta \equiv qL^2, \quad c(t, L) = gq(t).$$

Кроме локального равновесия на границе раздела фаз рассмотрена модель с саморегулированием распада гидрида $I_h = k(T_\rho)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$. Здесь I_h — плотность потока атомов водорода, вызванного распадом гидрида. Граничное условие (вместо локального равновесия $c(t, \rho) = \bar{c}$): $k(T_\rho)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(T_\rho)\partial_r c(t, \rho(t))$. Усложнение модели связано с учетом обратимого захвата в объеме, диффузией в гидридном ядре «избыточного» водорода, неравномерным («параболическим») прогревом гидридного ядра. Дальнейшей детализации препятствует отсутствие экспериментальных данных (в известных автору изданиях физико-химического профиля), которые бы позволили надеяться на корректное решение столь многопараметрической обратной задачи идентификации.

В заключении сформулированы выводы по результатам диссертации.

1. Построены адекватные различным условиям эксперимента математические модели ТДС-спектра дегидрирования: диффузионные краевые задачи с подвижными границами и нелинейными динамическими

граничными условиями с учетом сжатия и теплопоглощения; системы обыкновенных дифференциальных уравнений для случая быстрой диффузии.

2. Для решения краевых задач с подвижной границей развит эффективный численный метод для задач типа Стефана — метод выпрямления подвижного фронта. Специфика: неклассическое условие Стефана и динамические граничные условия.
3. Показано, что влияние параметров десорбции, диффузии, растворения на поверхности на вид десорбционных кривых для моделей выделения водорода из порошков гидридов металлов (для метода термодесорбционной спектроскопии) находятся в соответствии с современными физическими представлениями.
4. Результаты диссертации могут быть использованы для обработки данных по конкретным материалам с целью выявления лимитирующих факторов и оценки кинетических параметров.

Публикации по теме диссертации

Статьи

1. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Математическое моделирование, 2006, т. 18, № 4, с. 100-112.
2. Zaika Yu. V., Rodchenkova N.I. TDS-Spectra of Hydride Powder Decomposition: Modelling with Size Reduction Effect // NATO Security through Science Series A, Springer, 2006, pp. 585-596.
3. Заика Ю.В., Чернов И.А., Родченкова Н.И. Краевая задача с движущейся границей: моделирование дегидрирования // Труды ИПМИ КарНЦ РАН, вып. 4, 2003, с.36-60.
4. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Труды ИПМИ КарНЦ РАН, вып. 5, 2004, с. 33-42.
5. Родченкова Н.И. ТДС-спектр дегидрирования: моделирование с учетом сжатия // Труды ИПМИ КарНЦ РАН, вып. 6, 2005, с. 78-88.

6. Родченкова Н.И. Разностная схема для моделирования ТДС-спектра дегидрирования металлов с учетом теплопоглощения и сжатия // Труды ИПМИ КарНЦ РАН, вып. 7, 2006, с. 183-198.

Расширенные тезисы (краткие сообщения)

7. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. Моделирование высокотемпературного ТДС-спектра дегидрирования // Обзорение прикладной и промышленной математики, т. 11, вып. 4, 2004, с. 807-809.
8. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. Моделирование ТДС-спектра дегидрирования с учетом сжатия и теплопоглощения // Обзорение прикладной и промышленной математики, 2005, т. 12, вып. 4, с. 957-960.

Тезисы докладов

9. Родченкова Н.И. Разностные схемы для краевой задачи диффузии с объемной десорбцией и движущейся границей // Обзорение прикладной и промышленной математики, т. 10, вып. 1, 2003, с. 211.
10. Родченкова Н.И. Моделирование ТДС-спектра дегидрирования // Материалы 56-й научной студенческой конференции, ПетрГУ, Петрозаводск, 2004, с. 58-59.
11. Родченкова Н.И. Математическое моделирование ТДС-спектра дегидрирования металлов // Сборник тезисов международной конференции «Ломоносов-2005», физический факультет МГУ, т. 1, 2005, с. 124-125.
12. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. ТДС-спектр дегидрирования: моделирование с учетом сжатия частиц порошка гидрида // Abstracts of IX International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sevastopol, Ukraine, September 5-11: Kiev, ANEU, 2005, pp. 168-171.
13. Родченкова Н.И. Разностные схемы для моделирования ТДС-спектра дегидрирования металлов с учетом теплопоглощения и эффекта сжатия // Сборник тезисов международной конференции «Ломоносов-2006», физический факультет МГУ, т. 2, 2006, с. 168-169.
14. Родченкова Н.И. Численное моделирование ТДС-спектра дегидрирования металлов с учетом теплопоглощения и сжатия // II международная школа молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», изд-во СПбГУ, 2006, с. 74-75.