

ИНГИБИРОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОКРЫТИЕМ ИЗ TiN: ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Попов В.В.*, **Денисов Е.А.**⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ СПбГУ, НИИ физики им. Фока, ул. Ульяновская 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

* Факс: (814-2) 76-63-13 E-mail: popov@krc.karelia.ru

Введение

В последние годы, в связи с широким использованием систем водород-металл, ведется поиск эффективных защитных покрытий, ингибирующих водородопроницаемость. В работе [1] было исследовано влияние тонкопленочного покрытия из нитрида титана (TiN) на водородопроницаемость металлических мембран. Покрытие обладает хорошими защитными свойствами и может быть использовано для существенного снижения проникновения и накопления водорода в конструкционных материалах. Целью данной работы является идентификация параметров модели водородопроницаемости мембраны из нержавеющей стали марки 12X18H10T с защитным покрытием из TiN.

Эксперимент, модель

Суть эксперимента по методу проницаемости в следующем. Мембрана, покрытая защитной пленкой из нитрида титана, служит перегородкой вакуумной камеры. Со стороны TiN при фиксированной температуре образца поддерживается постоянное давление молекулярного водорода, а с другой стороны мембраны поддерживается вакуум. Водород адсорбируется на поверхность TiN, диффундирует сквозь пленку и мембрану, затем десорбируется в вакуум. С помощью масс-спектрометра измеряется давление водорода в вакуумной камере. По давлению определяется плотность десорбционного потока, которая используется для идентификации параметров при фиксированных температурах. Параметры модели зависят от температуры по закону Аррениуса, поэтому кинетические константы определяются по значениям параметров для различных температур.

Перенос водорода в мембране с защитным покрытием может быть описан моделью:

$$c_t(t, x) = D_1 c_{xx}(t, x) - a_{11}c + a_{12}z, \quad (1)$$

$$z_t = a_{11}c - a_{12}z, \quad (t, x) \in (0, t^*) \times (0, \ell_1), \quad (2)$$

$$c(0, x) = \varphi_1(x), \quad z(0, x) = \psi_1(x), \quad (3)$$

$$\mu s_1 p_0 - b_1 c_0^2 = -D_1 c_x(t, 0), \quad c_0 = c(t, 0), \quad (4)$$

$$D_1 c_x(t, \ell_1) = D_2 u_x(t, 0), \quad (5)$$

$$k_1 c(t, \ell_1) - k_2 u(t, 0) = -D_1 c_x(t, \ell_1), \quad (6)$$

$$u_t(t, x) = D_2 u_{xx}(t, x) - a_{21}u + a_{22}w, \quad (7)$$

$$w_t = a_{21}u - a_{22}w, \quad (t, x) \in (0, t^*) \times (0, \ell_2), \quad (8)$$

$$u(0, x) = \varphi_2(x), \quad w(0, x) = \psi_2(x), \quad (9)$$

$$\mu s_2 p_{\ell_2} - b_2 u_{\ell_2}^2 = D_2 u_x(t, \ell_2), \quad u_{\ell_2} = u(t, \ell_2). \quad (10)$$

Здесь: (1), (2), (7), (8) уравнения диффузии с обратимым захватом водорода в ловушки в слоях мембраны; начальные условия (3), (9); нелинейные граничные условия третьего рода (4), (10); условия сопряжения слоев (5), (6); $c(t, x)$, $u(t, x)$ – концентрации растворенного атомарного водорода; $z(t, x)$, $w(t, x)$ – концентрации водорода в ловушках; D_1 , D_2 – коэффициенты диффузии; μ – кинетическая константа; s_1 , s_2 – коэффициенты прилипания водорода к поверхности; b_1 , b_2 – коэффициенты десорбции; a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} – параметры поглощения и выделения водорода ловушками; p_0 , $p_{\ell_2}(t)$ – давления молекулярного водорода с входной и выходной сторон мембраны; k_1 , k_2 – скорости обмена водородом на стыке слоев; ℓ_1 , ℓ_2 – толщина слоев мембраны; $J(t) = b_2 u_{\ell_2}^2(t)$ – плотность выходного десорбционного потока. Давление водорода на выходной стороне на 8-9 порядков ниже, чем на входной, поэтому возвратом десорбировавшегося водорода на выходную поверхность пренебрегаем: $\mu s_2 p_{\ell_2}(t) \approx 0$.

Требуется при известных параметрах водородопроницаемости нержавеющей стали определить параметры $D_1, b_1, s_1, a_{11}, a_{12}$ защитного покрытия и стыка слоев k_1, k_2 .

Идентификация параметров

Сначала алгоритмом идентификации [3, 4] на основе рядов Фурье были идентифицированы параметры D_2 , b_2 , s_2 , a_{21} , a_{22} для нержавеющей стали по экспериментальным данным, полученным методом концентрационных импульсов [2]. Идентификация параметров $D_1, b_1, s_1, a_{11}, a_{12}$ покрытия из TiN и параметров стыка слоев k_1, k_2 осуществлялась следующим образом.

Для режима установившейся стационарной проницаемости (все производные по времени равны нулю) из уравнений модели получим:

$$c(t^*, \ell_1) = (k_2 u(t^*, 0) + \bar{J})/k_1, \quad u(t^*, 0) = \bar{J} \ell_2 / D_2 + \sqrt{\bar{J}/b_2}, \\ c(t^*, 0) = \bar{J} \ell_1 / D_1 + c(t^*, \ell_1), \quad c(t^*, 0) = \sqrt{(\mu s_1 p_0 - \bar{J})/b_1}.$$

Приравняем последние два выражения и перепишем их для различных значений входных давлений p_{0i} и соответствующих стационарных значений плотностей выходного потока $\bar{J}_i$

$$A_{1i} X_1 + A_{2i} X_2 = B_i, \quad i = \overline{1, n}, \\ A_{1i} = \bar{J}_i, \quad A_{2i} = \bar{J}_i \ell_2 / D_2 + \sqrt{\bar{J}_i / b_2}, \quad B_i = \sqrt{\mu s_1 p_{0i} - \bar{J}_i}, \\ X_1 = \sqrt{b_1} (\ell_1 / D_1 + 1/k_1), \quad X_2 = \sqrt{b_1} (k_2 / k_1).$$

Получили систему линейных уравнений для переменных X_1, X_2 с правой частью, зависящей от параметра s_1 . Выбирая пару давлений и решая эту систему для различных значений s_1 , получаем $X_1^1(s_1), X_2^1(s_1)$. Для другой пары давлений получаем $X_1^2(s_1), X_2^2(s_1)$. Тогда $s_1 = \arg \min (X_1^1(s_1) - X_2^2(s_1))$. По известному s_1 определяем $X_1 = X_1^1(s_1), X_2 = X_2^1(s_1)$.

Параметры a_{11}, a_{12} определяют только динамику выхода на стационар, поэтому для оставшихся параметров D_1, b_1, k_1, k_2 при моделировании стационарных потоков имеем ограничения $X_1 = \sqrt{b_1} (\ell_1 / D_1 + 1/k_1), X_2 = \sqrt{b_1} (k_2 / k_1)$.

Величины s_1, X_2 , при допущении $\bar{c}_0 \geq \bar{u}_0$ ($\bar{u}_0 = u(t^*, 0), \bar{c}_0 = c(t^*, 0)$), дают оценки:

$$b_1 \leq \bar{J}_{inp} / \bar{u}_0^2, \quad k_2 / k_1 \geq \sqrt{(X_2 \bar{u}_0)^2 / \bar{J}_{inp}}, \quad \bar{J}_{inp} = \mu s_1 p - \bar{J}.$$

Значения параметров D_1, b_1, k_1, k_2 определялись моделированием экспериментальных потоков. При этом учитывались полученные ограничения и оценки для параметров модели и концентраций внутри слоев, что позволило существенно ограничить область изменения параметров. Параметры поглощения и выделения водорода ловушками $a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}$ использовались для получения характерной динамики выхода десорбционных потоков на стационар. По значениям параметров для разных температур были определены кинетические константы.

Результаты

Приведем некоторые результаты обработки экспериментальных данных, предоставленных НИИ физики им. Фока при Санкт-Петербургском государственном университете.

Кинетические константы для TiN.

	D_1	b_1	s_1
Предэкспонента	3.74E-6	2.07E-20	3.66E-4
Энергия активации (kJ / mole)	22.44	37.69	78.87

Параметры TiN (первый слой) и стыка слоев.

T	p_0	D_1	b_1	s_1	a_{11}	a_{12}	k_2/k_1
$^{\circ}C$	Torr	$cm^2 s^{-1}$	$cm^4 s^{-1}$		s^{-1}	s^{-1}	
380	20,1	6,00E-08	1,00E-23	1,80E-10	2,00E-02	7,00E-05	2,5
380	126	6,00E-08	3,30E-23	1,80E-10	2,00E-02	6,50E-04	2,5
380	249	6,00E-08	2,17E-23	1,80E-10	1,58E-02	6,89E-04	2,5
600	3	1,30E-07	1,30E-22	7,00E-09	1,24E-01	1,50E-03	2,5
600	9	1,70E-07	1,15E-22	7,00E-09	9,50E-02	2,00E-03	2,5
600	20	1,76E-07	1,00E-22	7,00E-09	1,20E-01	2,40E-03	2,5

Параметры 12X18H10T (второй слой).

T	p_0	D_2	b_2	s_2	a_{21}	a_{22}
$^{\circ}C$	Torr	$cm^2 s^{-1}$	$cm^4 s^{-1}$		s^{-1}	s^{-1}
380	20,1	1,50E-06	4,25E-21	1,50E-06	3,50E-03	3,50E-03
380	126	1,50E-06	4,25E-21	1,50E-06	7,00E-03	6,00E-03
380	249	1,50E-06	4,25E-21	1,50E-06	8,10E-03	6,50E-03
600	3	5,77E-06	5,16E-19	7,38E-05	2,20E-01	7,00E-02
600	9	5,77E-06	5,16E-19	7,38E-05	7,40E-02	2,40E-02
600	20	5,77E-06	5,16E-19	7,38E-05	1,00E-01	5,00E-02

Выводы

Исследование водородопроницаемости TiN и математическая обработка результатов позволили определить константы скоростей поверхностных и объемных процессов взаимодействия водорода с покрытием. Показано, что коэффициент прилипания водорода на TiN на 4 порядка меньше, чем на нержавеющей стали. Таким образом, лимитирующей стадией является адсорбция на поверхности нитрида титана. Низкая скорость адсорбции согласуется с представлениями о механизмах этого процесса и объясняется особенностями электронной структуры TiN, занимающего промежуточное положение между металлами и полупроводниками. За счет малой концентрации свободных носителей заряда (в TiN она на три порядка ниже, чем в металлах) и малой плотности электронных состояний на уровне Ферми вероятность диссоциации молекулы H_2 на поверхности нитрида намного ниже, чем на поверхности стали.

Литература

- И.Е.Габис, В.А.Дубровский, Е.А.Денисов и др. Водородопроницаемость нитрида титана. I International Workshop "Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials". 2001: 66-74.
- И.Е.Габис Метод концентрационных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах. ЖТФ 1999; 69, №1: 99-103.
- Ю.В.Заика Параметрическая регуляризация модели водородопроницаемости с динамическими граничными условиями. Математическое моделирование 2001; 13, N11: 69-87.
- Popov V.V., Gabis I.E., Sidorov N.I., Zaika Yu.V. Studying hydrogen permeability by method of concentration pulses. Journal of Alloys and Compounds 2005 (at press).