

ТДС-СПЕКТР ДЕГИДРИРОВАНИЯ: МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ СЖАТИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ГИДРИДА

Заика Ю.В. *, Родченкова Н.И.

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

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

Введение

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) широко используется при исследовании систем металл-водород. Образец нагревают в вакуумной камере, регистрируя десорбционный поток водорода и оценивая кинетические параметры рассматриваемой модели. График зависимости потока от температуры (ТДС-спектр) может содержать несколько пиков, соответствующих различным наборам лимитирующих факторов. Для определенности будем ориентироваться на работу [1], содержащую экспериментальный материал. Представляется, что для высокотемпературного всплеска десорбции в случае частиц малого размера диффузию можно считать быстрой. Распределенные диффузионные модели представлены в [2,3]. При моделировании будем учитывать обратимый захват атомов водорода дефектами металла и сжатие: при распаде гидрида происходит увеличение плотности (уменьшение объема). Это приводит к напряжениям: порошок гидрида измельчается при гидрировании/дегидрировании. Рассматриваем стабилизировавшиеся размеры частиц.

Математические модели

Имея в виду порошок, рассмотрим частицу радиуса $L(t)$, а в ней гидридное ядро радиуса $\rho(t)$ (β фаза). Слой толщины $(L - \rho)$ – металл с растворенным водородом (α фаза). Относительно характера десорбции обычно используют предположения: 1) атомы H выходят из объема на поверхность и десорбируются, соединившись в молекулы; 2) для «пористых» материалов десорбция идет непосредственно из приповерхностного объема. Считаем нагрев монотонным (обычно $T(t) = T_0 + vt$), диффузию в β фазе – медленной. Критическая концентрация $c_\beta = Q$ не успевает заметно меняться в течение эксперимента – дегидрирование происходит по сценарию монотонного уменьшения гидридного ядра с дегазацией металла с растворенным водородом. Все коэффициенты считаем аррениусовскими по температуре.

1. *Простейшая модель.* Поток атомов водорода с плотностью $I(t)$ на движущейся границе раздела фаз вначале успевает поддерживать равновесную концентрацию в α фазе, то есть $c(t) = c_\alpha(t) = \bar{c}$ ($\bar{c} = \eta Q$, $0 < \eta < 1$). В общем случае $Q = Q(T)$, $\bar{c} = \bar{c}(T)$, но для гидрида эрбия в пределах узкого пика ТДС-спектра можно считать $Q, \bar{c}$ постоянными. Плотность десорбционного потока квадратична:

$$J(t) = b(t) \bar{c}^2, \quad b(t) = b(T(t)).$$

После распада гидрида ($\rho(t_*) = 0$) имеем $\rho \equiv 0$, а $c(t)$ будет монотонно убывать. Рассмотрим эти два этапа. Для концентрации $z(t)$ атомов водорода в ловушках примем $\dot{z} = a_1 c - a_2 z$, где коэффициенты обратимого захвата считаем постоянными в пределах рассматриваемого ТДС-пика. На этапе $t < t_*$ имеем $\dot{z} = 0$, $z = \bar{z}$, $a_2 \bar{z} = a_1 \bar{c}$, $\bar{c} + \bar{z} < Q$ и баланс $QV(L_0) = QV(\rho) + (\bar{c} + \bar{z})[V(L) - V(\rho)] + \int_0^t S(L) \{b\bar{c}^2 - \mu sp\} d\tau$, $L_0 = L(0)$.

Здесь $V(r)$, $S(r)$ – объем шара и площадь сферы радиуса r , μsp – плотность возвратного потока H в силу давления $p(t)$ H_2 в камере.

Обозначим через γ коэффициент сжатия: если в β фазе образец занимает объем V , то в α фазе γV , $\gamma < 1$. Сжимающийся внутренний шаровой слой приводит к уменьшению $L(t)$ настолько, чтобы «пропавший» объем равнялся уменьшению объема частицы. Отсюда имеем $(1 - \gamma)[L_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$, $L(t) = L(\rho(t))$.

После дифференцирования балансового соотношения по времени получаем интегрируемое дифференциальное уравнение для $L(t)$:

$$L(t) = \frac{1 - \gamma}{Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})} \int_0^t \{\mu sp - b\bar{c}^2\} d\tau + L_0.$$

По $L(t)$ определяется $\rho(t)$ и $t_* : \rho(t_*) = 0$. Поскольку объем $V(\rho)$ убывает пропорционально ρ^3 , то при $\rho \ll 1$ ($\rho < L_0/10$) можно численно переходить к этапу остаточной дегазации $t \geq t_*$, $\rho = 0$. Уравнение баланса:

$$\{[c(t + \Delta t) - c(t)] + [z(t + \Delta t) - z(t)]\}V(L_*) = \{\mu s(t)p(t) - b(t)c^2(t)\}S(L_*)\Delta t + o(\Delta t),$$

где $L_* = L(t_*)$. Деля на $\Delta t \rightarrow 0$, получаем

$$\dot{c} = 3L_*^{-1}\{\mu s p - bc^2\} - a_1 c + a_2 z, \quad c(t_*) = \bar{c}, \\ \dot{z} = a_1 c - a_2 z, \quad z(t_*) = \bar{z}, \quad a_1 \bar{c} = a_2 \bar{z}, \quad t \geq t_*.$$

Модельные пики десорбции имеют характерный излом по окончании распада гидрида, но дополнительный учет распределения частиц порошка по радиусам приводит к сглаживанию и вполне удовлетворительной аппроксимации экспериментальных данных.

Уточнение и детализация сценария дегидрирования приводят к более громоздким выкладкам. Поэтому ниже укажем лишь качественные характеристики моделей.

2. *Модель с переключением.* Вначале потенциальный поток распада превышает десорбционный: $I = k(T)Q > b(T)\bar{c}^2$. Гидрида распадается столько, чтобы поддерживать равновесную концентрацию в α фазе. Когда при $\rho \rightarrow 0$ это уже станет невозможным, $c(t)$ начнет убывать. Условие переключения следует из равенства потоков ($c = \bar{c}$, $t \leq t_s$):

$$kQ\rho^2 = \{b\bar{c}^2 - \mu s p\}L^2, \quad t = t_s.$$

До этого момента полученное выражение $L(t)$ остается в силе. Уравнения для $t \geq t_s$:

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

3. *Саморегулирование распада гидрида.* Динамика концентрации растворенного водорода с самого начала определяется балансом потоков: десорбционного и из гидридной фазы. При этом $I(t) = k(T)Q(1 - c/\bar{c})$. Потенциальная скорость распада пропорциональна Q , но сдерживающим фактором является близость концентрации в растворе к равновесной.

4. *Модели с поверхностью.* Поверхностная концентрация $q(t)$ связана с объемной условием быстрого растворения, $J(t) = b(T)q^2(t)$. Уравнения движения границ и обратимого захвата остаются прежними. Динамика концентраций выводится из материального баланса.

3. *Относительно быстрая диффузия.* Диффузия быстрая, но все же недостаточно, чтобы выравнять концентрацию вдоль радиуса: $c = c(t, r)$, $r \in [\rho, L]$. Из уравнения диффузии в сферических координатах $c_t(t, r) = D(T)[c_{rr}(t, r) + 2c_r(t, r)/r]$

при больших D и $c_t/D \ll 1$ после интегрирования $[...] = 0$ получим $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ – медленно меняющийся квазистационар, обусловленный малой скоростью движения границы раздела фаз по сравнению с диффузией атомов водорода в растворе и десорбцией. Функциональные параметры $A(t)$, $B(t)$ определяются из баланса вещества. По окончании гидридного ядра гипербола концентрации вырождается в прямую $c(t, r) = c(t)$. Далее – обычная дегазация металла с растворенным водородом.

4. *Распределенные модели.* Модели в форме нелинейных диффузионных краевых задач с подвижными границами с учетом эффекта сжатия, с объемной и поверхностной десорбцией, с нормальным распределением частиц по радиусам. Движение границы раздела фаз описывается условием типа Стефана. Такие задачи потребовали развития численных методов: метода ловли фронта в узел сетки и метода преобразования области в неподвижную, когда функция $\rho(t)$ становится функциональным параметром.

В работе приводятся результаты численного анализа моделей дегидрирования методом ТДС. В частности, исследовано влияние вариаций кинетических параметров. Приведено сравнение с экспериментальными данными.

Литература

1. Gabis I., Evard E., Voyt A., Chernov I., Zai-ka Yu. Kinetics of Decomposition of Erbium Hydride. Journal of Alloys and Compounds 2003; 356–357: 353–357.
2. Заика Ю.В., Чернов И.А. Краевая задача с динамическими граничными условиями и движущейся границей (кинетика дегидрирования). Математическое моделирование 2004; 16, № 4: 3–16.

3. Gabis I., Evard E., Voyt A., Zaika Yu., Chernov I. Kinetics of Hydrogen Desorption From Powders of Metal Hydrides. Journal of Alloys and Compounds 2004 (at press).