УДК 538.971

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ ЧИСЛЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Н.А. Евтеева, Ю.П. Черданцев, А.М. Лидер, И.П. Чернов, Г.В. Гаранин, Н.А. Дуброва, Н.С. Пушилина

Томский политехнический университет E-mail: krasnatali@mail.ru

Проведены расчеты перераспределения концентрации водорода от глубины в образцах титана при начальных профилях, заданных в виде линейной и экспоненциальной зависимостей. Для решения уравнения Фика использован метод конечных разностей. Результаты расчета представлены объемными поверхностями, показывающими зависимость распределения концентрации водорода от времени и глубины исследуемого образца. Полученные результаты позволили моделировать процесс термостимулированной десорбции водорода. Установлено, что при одном типе водородных ловушек, в спектрах термостимулированной десорбции могут наблюдаться два максимума интенсивности.

Ключевые слова:

Диффузия водорода, метод конечных разностей, уравнение Фика, термостимулированная десорбция. *Кеу words:*

Hydrogen diffusion, finite difference method, Fick's equation, thermally desorbed.

Водород в металлах и сплавах – это проблема, которая постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей – физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме растет из года в год. Это связано с тем, что водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металла, приводящих к разрушению изделий. Металлы и сплавы способны накапливать на единицу объема большое количество водорода и хранить его длительное время [1]. Широкий спектр теоретических и практических интересов к системам Н - металл диктует необходимость проводить инженерные расчеты с учетом его перераспределения по объему конструкционных элементов систем и установок. При этом возникает потребность в решении задач, связанных с определением скорости наводороживания и дегазации, величины проникающего потока, вычисления профиля концентрации [2].

Введение и постановка задачи

В настоящее время разработан целый ряд теоретических и экспериментальных методов [3–6], которые позволяют изучать диффузионное перераспределение водорода в металлах в равновесных и неравновесных условиях. Создан общий формализм для описания диффузии в неупорядоченных средах, который допускает аналитическое решение задачи [3]; предпринята попытка исследования кинетических закономерностей проникновения водорода через металлические мембраны при помощи метода имитационного моделирования [2]; проведен расчет коэффициентов диффузии водорода [4–6], основанный на решении эмпирических уравнений Фика.

В работе [6] приведен обзор данных о диффузионной подвижности водорода в α - и β -титане. Профили распределения водорода в титане, полученные расчетным путем, представлены в работе [9]. В системе водород — никель методом идентификации [7] с последующим решением обратной задачи были получены коэффициенты диффузии водорода D_0 при заданных энергиях активации E_a и температуре T:

$$D_0$$
=4,62·10⁻³; E_a =36684 Дж/моль (*T*=636...730 K);
 D_0 =6,24·10⁻²; E_a =52426 Дж/моль (*T*=495...588 K).

Несмотря на обилие теоретических работ по описанию поведения водорода в металлах и расчетам его профилей распределения, полученных данных недостаточно. Поэтому, моделирование процесса диффузии Н по-прежнему является актуальной научно-практической задачей. На наш взгляд, наиболее рациональный подход к решению задачи был представлен в работе [8], где методом конечных разностей решалась задача теплопроводности на языках программирования Паскаль.

Целью настоящей работы является исследование динамики диффузионного перераспределения водорода в титане методом математического моделирования. Полученные данные позволяют получить кривые термостимулированной десорбции (ТСД) водорода и, сравнивая расчетные данные с результатами экспериментов, проводить анализ и коррекцию экспериментальных результатов. Расчет кривых ТСД можно использовать для определения скорости выхода водорода из металлов.

Описание алгоритма моделирования

При решении задачи о перераспределении концентрации водорода по объему образца, был использован второй закон Фика. Для упрощения была выбрана одномерная модель:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},\tag{1}$$

где C – концентрация водорода; t – время; x – координата;

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где *k* – постоянная Больцмана.



Рис. 1. Начальные распределения концентрации водорода по глубине х в образце титана: а) линейное; б) экспоненциальное; в) линейное, сходящееся к центру образца. С₁ и С₂ – граничные условия по концентрации водорода; x₁...x_n – границы ширины образца

Для решения задачи использован метод конечных разностей [7]. Основные положения метода заключаются в следующем:

- область непрерывного изменения аргументов заменяется дискретным множеством точек (узлов) или расчетной сеточной областью (сеткой) (рис. 2);
- функции непрерывных аргументов заменяются функциями дискретных аргументов или сеточными функциями, определенными в узлах сетки;
- производные, входящие в дифференциальные уравнения и граничные условия, заменяются (аппроксимируются) линейной комбинацией значений сеточной функции (разностными соотношениями) в определенных узлах сетки.

Таким образом, краевая задача в частных производных сводится к системе разностных (алгебраических) уравнений, называемых разностной схемой. Если полученная система алгебраических уравнений разрешима, и при измельчении сетки решение такой системы стремится к решению краевой задачи (т. е. сходится), то это разностное решение принимается за приближенное решение поставленной задачи. Необходимо определить перераспределение водорода в материале под действием градиента концентрации при разных температурах.



Рис. 2. Сеточная область

Начальное распределение концентрации водорода $C_{\rm H}$ по глубине образца x было задано в линей-

ном виде (рис. 1, *a*), в виде экспоненты (рис. 1, *б*), и в виде распределения $C_{\rm H}$, спадающего к центру образца по линейному закону (рис. 1, *в*). Задавались граничные условия 2-го рода, определяющие концентрацию H на краях образца:

$$\begin{bmatrix} C(x_1,t) = C_1 \\ C(x_n,t) = C_2 \end{bmatrix}$$

Плоскость t=t(x) (время — глубина) поверхнопредставим в виде прямоугольника сти $R = \{(x,t): 0 \le x \le a, 0 \le t \le b\}$, где *а* и *b* это стороны прямоугольника (рис. 2). Для решения уравнения (1) разобьем прямоугольник R на решетку, состоящую из (n-1)×(m-1) прямоугольников, со сторонами $\Delta x = h$ и $\Delta t = k$, рис. 2; координаты узлов, образованных пересечением прямых x_i и t^j , обозначим нижними индексами і (пространственными) и верхними – *j* (временными). Множество узлов (x_i , *t*) образует равномерную по каждой из переменных t,x сетку в прямоугольнике R. Если $h \neq k$, то сетка называется прямоугольной, а в случае *h=k* – квадратной. Для неравномерных сеток $h_i = x_{i+1} - x_i$, $k^{j+1} - k^j$. Совокупность узлов сетки, лежащих на линии k, называют *ј*-м слоем. Обычно вводят такую сетку, чтобы крайние узлы сетки (самые левые и самые правые) попали на границу области. Эти узлы называются граничными (i=1, i=n), а остальные (*i*=2,3,...,*n*-1) – внутренними. Граничные условия задачи задаются именно в этих граничных узлах, а начальные — для нулевого слоя t^0 и i=1,2,...,n.

Целью приближенного решения краевой задачи является получение такой функции дискретного аргумента C_i^i (сеточная функция), которая была бы близка к функции непрерывного аргумента C, определенной в той же точке, т. е. $C_i^i \approx C(x_i, t^i)$.

Для аппроксимации дифференциальных операторов (производных) конечно-разностными выражениями используют разложения в ряд Тейлора гладких функций.

Выразим значения концентрации в точках (i,k+1), (i+1,k), (i-1,k) в виде ряда Тейлора [7]:

$$C_{i+1}^{j} = C(x_{i} + h, t^{j}) = C(x_{i}, t^{j}) + h\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_{i}, t^{j}} + \frac{h^{2}}{2!} \cdot \left(\frac{\partial^{2} C}{\partial x^{2}}\right)_{x_{i}, t^{j}} + O(h^{3}), \qquad (2)$$

$$C_i^{j+1} = C(x_i, t^j + k) = C(x_i, t^j) + k \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_i, t^j} + O(h^2), \quad (3)$$

где *О* – порядок погрешности, получаемой при отбрасывании остаточных членов.

Выражая производные по времени и по координате, подставим (2) и (3) в (1) и получим разностное уравнение следующего вида:

$$C_i^j = SC_i^{j-1} + r(C_{i+1}^j + C_{i-1}^j)$$

где S=1-2r, $r=D^2 \cdot k/h^2$ (постоянные величины, используемые в программе) [4]. Подробный вывод приведен в [8, 9].

Результаты и их обсуждение

В соответствии с выведенными выше разностными уравнениями в пакете MathLab была разработана программа, которая восстанавливает значение концентрации в каждом узле решетки. Для расчета концентрации в каждом узле решетки вводятся ее размеры, линейные параметры образца, коэффициент диффузии и энергия активации для титана. Значения энергии активации и коэффициента диффузии были выбраны из ряда экспериментальных данных, при постоянной температуре и при её повышении.

Были получены объемные поверхности, отражающие перераспределения концентрации водорода с начальными профилями распределения, заданными в виде линейной и экспоненциальной зависимостей. Рассматривались образцы толщиной 2 мм.

На рис. 3 показана динамика распределения водорода в бесконечной пластине титана, с начальным профилем, заданным в виде экспоненты. На рис. 4 представлены зависимости концентрации водорода от времени для разных глубин. С ростом глубины максимум функции распределения концентрации водорода от времени (t_1) смещается в область больших времен. Если в начальный момент времени (рис. 4, *a*) максимум находился на поверхности образца, то для *t*=2000 с (рис. 3) максимум концентрации Н находится на глубине 1,6 мм (рис. 4, *в*). Наибольший градиент концентрации (по времени) вблизи поверхности, наблюдается на глубине 1,2...1,6 мм в интервале 1750...2000 с. С течением времени водород распределяется по всему образцу равномерно.



Рис. 3. Зависимость глубинного перераспределения концентрации водорода в образце титана с экспоненциальным начальным распределением при постоянной температуре (T=300 K) от времени

На рис. 5 представлена динамика распределения водорода с линейным начальным профилем распределения Н. На всех глубинах со временем наблюдается постепенный спад концентрации Н.

На рис. 6 представлена динамика перераспределения водорода в титане с минимумом концентрации водорода в центре образца. Толщина образца равна 2 мм. На краях образца со временем наблюдается резкий спад концентрации Н и его перераспределение к центру (перераспределение из области с высокой концентрации в область с более низкой концентрации). В результате в центральной части образца появляется максимум концентрации Н.

Распределение, рис. 6, характерно для электролитического насыщения образцов. Таким образом, можно подобрать такой термический режим обработки, при котором водород в образце перераспределиться равномерно. Равномерное распределение водорода может быть полезно для подготовки образцов для механических испытаний, исследования физических свойств наводороженных матери-



Рис. 4. Зависимости концентрации водорода от времени на различной глубине: а) 0; б) 0,8; в) 1,0; г) 1,6 мм

алов и др., т. е. в тех случаях, когда неравномерное распределение водорода может существенным образом сказываться на результатах измерений.



Рис. 5. Зависимость перераспределения концентрации водорода в образце титана с линейным начальным профилем при постоянной температуре (T=300 K)



Рис. 6. Зависимость перераспределения концентрации водорода с линейным начальным распределением с минимумом концентрации водорода в центре образца при постоянной температуре (T=300 K)

После модифицирования программы расчета динамики перераспределения получены зависимости выхода водорода из титанового образца при линейном росте температуры. Подобную информацию дают методики экспериментального измерения выделения Н из металлов методом термостимулированной десорбции (ТСД) [10]. Метод ТСД основан на непрерывной регистрации с помощью масс-спектрометра интенсивности линии выделяемого водорода в ходе нагрева образца. По форме спектров термодесорбции можно получить информацию о природе и концентрации адсорбированных частиц, о кинетике их десорбции и энергии связи водорода. В то же время для массивных образцов положение максимумов на температурной (временной шкале) зависит от глубины залегания примеси, энергии связи водорода с дефектами, функциональной зависимости температуры от времени и диффузионных констант. Поэтому часто возникает неоднозначность расшифровки данных, полученных методом ТСД.

Полученные расчетные данные позволяют более точно расшифровать спектры ТСД. В частности, объяснить, чем вызвано наличие двух пиков ТСД: различными энергиями связи водорода в ловушках или распределением Н по глубине.

На рис. 7 показаны экспериментальные зависимости ТДС с одним (рис. 7, а) и двумя (рис. 7, б) максимумами распределения интенсивности выхода Н из образца титана марки ВТ1-0 от времени [9]. Образцы были электролитически насыщены водородом в течение 240 мин. Пик на рис 7, а, соответствует выходу растворенного водорода из титана. При анализе полученного спектра, в соответствии с [1], появление двух пиков можно связать с наличием двух энергий активации десорбции, соответствующих растворенному водороду и водороду, находящемуся в высокотемпературных ловушках, различным состоянием поверхности, обусловленным различными параметрами насыщения или выходом водорода из поверхностного слоя и из объема материала.

На рис. 8 показаны спектры ТДС, рассчитанные при различных начальных распределениях концентрации Н. Энергия активации составляет 6640 Дж/моль, скорость нагрева 0,3 град/с, коэффициент диффузии равен 0,975 см²/с, толщина об-



Рис. 7. Зависимость интенсивности термостимулированного выхода водорода из титана марки ВТ1-0 от температуры при скорости нагрева 0,3 град/с. Плотность тока насыщения: а) 0,50; б) 0,25 А/см² (по данным работы [9])



Рис. 8. Зависимость интенсивности термостимулированного выхода водорода из образца титана от температуры при: а) экспоненциально спадающим начальным распределением Н; б) линейным начальным профилем Н, сходящимся к центру образца

разца 2 мм. Кривая на рис. 8, а, рассчитанная для экспоненциально спадающего начального распределения водорода, имеет один максимум. Для линейного начального профиля (рис. 1, в), сходящегося к центру образца, наблюдается два максимума (рис. 8, б): низкотемпературный – при 600 К и высокотемпературный, при 900 К. Таким образом, наличие второго максимума можно объяснить перераспределением водорода в объем материала с последующим его выделением. Подобные результаты для диффузионно-реакционных систем были получены ранее в работе [12], в которой исследовано влияние диффузионных процессов на спектры температурно-программированной десорбции в системах металл-водород и представлена модель расчета движения диффузионных потоков примесей и профилей распределения концентрации в процессе термического нагрева. Низкоэнергетический максимум выхода Н объясняется рекомбинационной десорбцией адсорбированного газа с поверхности. Появление второго пика, который наблюдается при более высоких температурах, вызвано десорбцией газа из объема. Положение и амплитуда второго пика зависят от энергии связи и скорости диффузии.

Выводы

Проведены расчеты профилей концентрации атомарного водорода с разными начальными распределениями при начальных концентрациях водорода, заданных в виде линейной и экспоненциальной зависимостей в образцах титана. Для решения уравнения Фика использован метод конеч-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 285 с.
- Кухтин Б.А., Магазин И.О. Моделирование кинетики проникновения водорода сквозь никелевые мембраны. // Теория и технология металлургического производства: Межрегион. сб. науч. тр. / под ред. В.М. Колокольцева. – Вып. 5. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2005. – С. 164–168.

ных разностей. Результаты расчета представлены объемными поверхностями, показывающими зависимость распределения концентрации водорода по глубине материала от времени.

При экспоненциальном начальном распределении концентрации водорода наблюдается постепенный рост концентрации Н в глубине материала, а только затем ее спад.

При начальном профиле с минимумом концентрации Н в центре образца с течением времени наблюдается резкий спад концентрации водорода у краев образца и перераспределение концентрации Н к центру (перераспределение из области с высокой концентрации в область с более низкой концентрации). В результате в центральной части образца появляется максимум концентрации Н.

В спектрах термостимулированной десорбции, полученных расчетным путем, при начальном распределении концентрации водорода, линейно сходящейся к центру образца, наблюдается два максимума термодесорбции. Таким образом, даже в отсутствии нескольких типов ловушек в спектрах термостимулированной десорбции могут наблюдаться два максимума. Полученные результаты можно использовать при обработке и анализе спектров термостимулированной десорбции для определения энергии активации.

Выполненная работа расширяет существующие представления по расшифровке спектров термодесорбции и даёт дополнительную информацию о причинах появления второго максимума, связанную с различаем начальных профилей распределения концентрации водорода по поверхности образца.

- Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 10. – С. 1110–1129.
- Башкин И.О., Рабкин Е.И., Страумал Б.Б. Диффузия титана в сплавах цирконий-водород и цирконий-дейтерий // Итоги конкурса научно-исследовательских работ ИФТТ РАН 2009 г. 2009. URL: http://www.issp.ac.ru/libm/papers/41rus.pdf (дата обращения: 21.02.2010).

- Петров В.С., Бондаренко Г.Г., Васильевский В.В., Казанцева Н.Е. Комплекс измерительных модулей магнитохимического, масс-спектрометрического, фотоэлектрического и термогравиметрического высоковакуумного анализа материалов спинтроники // Радиационная физика твердого тела: Труды XIV Междунар. совещ. – Севастополь, 5–10 июля 2004 г. – М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ) 2004. – С. 555–560.
- Белова С.Б., Колачев Б.А., Вилков В.И. О диффузии элементов внедрения в титане // Цветная металлургия. – 2000. – № 4. – С. 213–227.
- Магазин И.О. Моделирование процесса диффузии водорода сквозь металлический мембраны: автореф. дис. ... канд. физ.мат. наук. – Владимир, 2006. – 11 с.
- Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. – Томск: Раско, 1991. – 272 с.

- Евтеева Н.А. Моделирование диффузии водорода в титане численными методами // Современные техника и технологии: Труды XIII Междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2007. – Т. 2. – С. 73–74.
- Кренинг М., Баумбах Х., Тюрин Ю.И. и др. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002. – 350 с.
- Бурцев В.Т. Десорбция газа из жидкого металла в вакууме. М.: Металлургия, 1987. – 232 с.
- Mavrikakis M., Schwank W., Gland L. The effect of exposure time and pressure on the temperature-programmed desorption spectra of system with bulk states // Surface Science. – 1996. – № 100 (27). – P. 385–392.

Поступила 02.03.2010 г.

УДК 541.15;358.91;538.975

ТРАНСФОРМАЦИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В АТМОСФЕРЕ

Т.В. Губарева

Братский государственный университет E-mail: kafgmu@brstu.ru

Представлены экспериментальные данные о радиационно-стимулированных реакциях в системе «щелочно-галоидный микрокристалл – атмосферный воздух». Полученные после обработки продукты совпадают с продуктами химической трансформации щелочно-галоидных аэрозольных частиц в атмосфере. Предложен радиационно-химический механизм преобразования атмосферных щелочно-галоидных аэрозольных частиц.

Ключевые слова:

Физика атмосферы, аэрозольные частицы, щелочно-галоидные кристаллы, радиоактивность атмосферы, гетерогенные реакции, рентгеновское излучение.

Key words:

Atmospheric chemistry and physics, alkali halides crystals, aerosol particles, atmospheric radioactivity, heterogeneous reactions, X-ray radiation.

Введение

Аэрозоли играют важную роль в химии и радиационном балансе атмосферы. Они обеспечивают поверхность для гетерогенных реакций, влияют на глобальный климат непосредственно, поглощая и рассеивая солнечное и земное излучение, и косвенно, действуя на образование облаков [1–3].

Наибольшие количества атомарного хлора и брома образуются в нижней атмосфере в ряде гетерогенных химических процессов с участием морского аэрозоля. Изучение состава собранных на фильтры отдельных частиц аэрозоля из прибрежных районов показывает, что содержание хлора в них понижено, а нитратов — повышено. В районах с сильным загрязнением воздуха частицы морской соли практически полностью теряют хлор. Вероятной причиной этого является процесс вытеснения хлористого водорода азотной и серной кислотами [1, 3–5].

Вытеснение в газовую фазу атомов хлора и брома из кристаллов NaCl и NaBr радикалами NO₃ было продемонстрировано в лабораторных экспериментах [6]. Главным стоком атомов хлора в атмосфере служит реакция с озоном. Поэтому исследование химической трансформации солевого аэрозоля имеет большое значение для исследований циклов галогенов в атмосфере. Многочисленными исследованиями солевого аэрозоля, выполненными в различных регионах, установлено, что в атмосфере происходит дегалогенизация и нитрификация аэрозольных шелочно-галоидных частиц [1]. Химическую активность щелочно-галоидных кристаллов, входящих в состав атмосферных аэрозолей, часто связывают с загрязнением атмосферного воздуха оксидами азота антропогенного происхождения [1]. Однако исследования атмосферного цикла галогенов в связи с дегалогенизацией щелочногалоидных аэрозольных частиц показывают, что в настоящее время механизмы атмосферной трансформации этих частиц исследованы еще недостаточно полно [7].

Известно, что большинство щелочно-галоидных кристаллов могут долго храниться в контакте с атмосферным воздухом без изменения свойств. При определенных условиях кристаллы и окружающий воздух начинают взаимодействовать. Известны данные многочисленных исследований хи-