

УДК 004.942:669.788:669.234:539.373:

Э.П. Фельдман¹, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.
Е.Н. Любименко², канд. физ.-мат. наук, доц.
А.А. Штепа², канд. техн. наук, доц.¹Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина²Донецкий национальный технический университет, г. Красноармейск, Украина
lyubimenko@inbox.ru

Математическое описание поведения палладия в водородных микро- датчиках при взаимодействии с водородом в лабораторных условиях

Написана система уравнений для нахождения пространственно-временной зависимости концентрации атомарного водорода в палладии с соответствующими начальными и граничными условиями, проведено математическое моделирование в программе LabVIEW. Приведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных зависимостей формоизменения палладиевой пластины при больших и малых временах насыщения водородом. Показано, что их качественное описание аналогично.

Ключевые слова: система палладий-водород, палладиевая пластина, формоизменение, диффузия, водородные концентрационные напряжения.

Введение

Для обнаружения присутствия водорода в водородных средах используют водородные микродатчики. У созданных на основе палладия датчиков существует сильная температурная зависимость, которая делает их время отклика слишком большим. Для исследований проблем, возникающих при взаимодействии водорода с металлами, служит классическая система Pd-H. В условиях эксплуатации, когда палладий многократно подвергается водородному воздействию, и если возникающие водородные концентрационные напряжения [1] не превышают предела пропорциональности металла, то в такой системе имеет место обратимое формоизменение образца, т.е. явление водородоупругости.

Описание

При относительно небольшой концентрации (C) водорода в палладии, измеряемой как отношение числа атомов водорода к числу атомов палладия, можно считать, что удлинение (ϵ) пропорционально концентрации. Результаты экспериментов [2] показывают, что справедлива эмпирическая форма связи удлинения свободной палладиевой пластины с концентрацией водорода в палладий

$$\alpha \cdot C = \epsilon_c = 0.0068 \cdot C, \quad 0 \leq C \leq 1. \quad (1)$$

Формула (1) справедлива для однородной концентрации водорода. Если же концентрация неоднородна, то деформации напряжения в макроскопическом образце перераспределяются, а характер перераспределения зависит от условий закрепления образца.

В простейшей модели регулярного твердого раствора внедрения с использованием приближенный среднего поля (mean-field approximation) и взаимодействия ближайших соседей одномерное уравнение диффузии имеет следующий вид:

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = D_{\text{eff}}(c) \frac{d^2c(x,t)}{dx^2}, \quad 0 \leq x \leq h \text{ и } 0 \leq t \leq h, \quad (2)$$

$$\text{где } D_{\text{eff}} = D_0 \left[1 - \frac{4T_c}{T} c(1-c) \right], \quad (3)$$

где T_c – критическая температура для водорода в палладии, $D_0 = M \cdot T$, M – подвижность атомов водорода, не зависящая от концентрации.

Граничное условие на нижней (открытой) стороне пластины, состоит в том, что плотность потока атомарного водорода через эту границу пропорциональна разности $\frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_H$ на границе, поскольку в равновесии эта разность равна нулю (закон Сиверта), тогда граничное условия на поверхности $x=0$:

$$J(0,t) = -D_{\text{eff}} \frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = \gamma [C_e(P,T) - C(0,t)], \quad (4)$$

где γ – кинетический коэффициент размерности скорости или в несколько ином виде:

$$\frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{\gamma}{D_{\text{eff}}} [c_e - c_s]. \quad (5)$$

Верхняя сторона пластины заблокирована, через нее водород не проходит. Поэтому при $x=h$ имеем:

$$\frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=h} = 0 \quad (6)$$

Уравнение (2), граничные условия (4) и (6) с учетом начального условия позволяют, в принципе, решить задачу в нахождении концентрации $C(x, t)$ в произвольный момент в любой точке x пластины и найти радиус кривизны пластины как функцию времени. Однако такое решение по необходимости будет лишь численным, громоздким, малообозримым и не позволит в явном виде получить. Представляется вполне разумным для

наших целей использовать известное [3] из теории параболический уравнений в частных производных т.н. «импедансное» соотношение, связывающее плотность потока примесей $J_{s(t)}$ через границу тела, в котором идет диффузия, со значением концентрации примесей $C_{s(t)}$ на границе.

$$J(o,t) = J_s(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{C_s(t)-C_\infty}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (7)$$

Это соотношение строго выполняется для полубесконечного тела и C_∞ – это концентрация примеси на бесконечном удалении от границы тела. Для пластины конечной толщины превосходное приближение дает модифицированное импедансное соотношение [4].

$$J_s(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{C_s(t)-C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (8)$$

В контексте нашей задачи под D следует понимать D_{eff} , а $C_m(\tau)$ – это среднее значение концентрации водорода по толщине пластины. Связь плотности потока $J_s(t)$ с концентрацией водорода на границе и с равновесной концентрацией атомарного водорода дается граничным условием (4).

Поскольку водород лишь входит в пластину, но не выходит из нее, т.е. $J(h) = 0$, то имеем очевидное уравнение баланса количества примесей:

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{J_s(t)}{h}. \quad (9)$$

Из (4) и (9) находим уравнение связи между $C_s(t)$ и $C_m(t)$

$$C_s(t) = C_e - \frac{h}{\gamma} \frac{dC_m(t)}{dt}. \quad (10)$$

Подставляя (9) в (8), получим:

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{D_{eff}}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{C_s(t)-C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (11)$$

Так как согласно начальному условию пластина свободна от водорода, т.е. $C_m(0) = 0$, то из равенства производных в (11) следует равенство первообразных функций:

$$C_m(t) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{D}{\pi}} - \int_0^t \frac{C_s(\tau)-C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (12)$$

Соотношения (12) и (10) являются системой уравнений для нахождения средней $C_m(t)$ и поверхностной концентрации $C_s(t)$ водорода в пластине. В свою очередь, знание этих величин позволяет определить радиус кривизны и стрелу её прогиба. В эти формулы концентрации $C_s(t)$ и $C_m(t)$ входят не порознь, а в виде разности $C_s(t) - C_m(t)$. Заранее из физических соображений, можно сказать, что это разность положительна для любого момента времени.

Для решения системы (12) и (10), следует записать ее в безразмерном времени. С этой целью введём два временных масштаба.

$$t_s \equiv \frac{h}{\gamma} \quad \text{и} \quad t_a \equiv \frac{\pi h^2}{D_{eff}}$$

и основной параметр задачи

$$p \equiv \frac{t_s}{t_a} \equiv \frac{D_{eff}}{\pi \gamma h}. \quad (13)$$

Время t_a – это стандартное диффузионное время «расплывания» концентрационных неоднородностей по толщине пластины.

Время t_s определяется скоростью γ проникновения водорода через границу и толщину пластины.

Будем измерять время в единицах t_s . Сохраним для такого безразмерного времени те же обозначения, что и для реального времени. Тогда рассматриваемая система переписывается так:

$$\begin{cases} C_m(t) = \sqrt{p} \int_0^t \frac{C_s(\tau) - C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau; & (14) \\ C_s(t) = C_e - \frac{dC_m}{dt}. & (15) \end{cases}$$

Подставляя в (14) вместо $C_s(t)$ его выражение из (15), приходим к интегродифференциальному уравнению для средней концентрации $C_m(t)$:

$$C_m(t) = \sqrt{p} \int_0^t \frac{C_e - \frac{dC_m(\tau)}{d\tau} - C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (16)$$

После нахождения $C_m(t)$ из (16) концентрация на поверхности $C_s(t)$ и далее, разность $C_s(t) - C_m(t)$ определяются из простой формулы (15). Из (16) видно, что на всех временах $C_m(t)$ пропорциональна равновесной концентрации C_e (Р, Т). Поэтому сложность анализа (16) состоит в установлении роли параметра P из (13).

С этой целью изучим асимптотическое поведение функции $C_m(t)$ и разности $C_s - C_m$ на больших и малых временах.

1. Для малых t имеем:

$$C_m(t) \approx C_e \left(t - \frac{4}{3\pi\sqrt{p}} t^{3/2} \right). \quad (17)$$

Критериям справедливости асимптотики является одновременное выполнение неравенств:

$$t \ll 1 \quad \text{и} \quad t \ll \frac{9\pi^2}{16} p \approx 6p. \quad (18)$$

Интересующая нас разность $C_s(t) - C_m(t)$ такова:

$$C_s(t) - C_m(t) \approx \left(\frac{2}{\pi} \frac{t^{1/2}}{p^{1/2}} - t \right). \quad (19)$$

2. Большие времена. Здесь предположим, что приближение средней концентрации к C_e происходит по закону обратного корня, т.е.

$$C_m(t) \approx C_e - \frac{a}{\sqrt{t}}, \quad (20)$$

где константа a подлежит определению.

Подставляя (19) в (14), получим:

$$C_e - \frac{a}{\sqrt{t}} = \sqrt{p} \int_0^t \frac{\frac{a}{\sqrt{\tau}} - \frac{a}{2\tau\sqrt{\tau}}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (21)$$

Определим, к каким физическим результатам приводит вышеописанный асимптотический анализ. Прежде всего, оценим длительность процесса наполнения пластины водородом. Ясно, что, когда средняя концентрация водорода C_m близка к равновесной, процесс близок к завершению. Для этого согласно (20), должно быть $pt \geq 1$.

При малых p это реализуется для $t \geq \frac{1}{p}$, а при больших p для $t \sim 1$. Переходя к размерным переменным и обозначениям через t_e длительность

процесса, приходим к следующим заключениям: если $p \ll 1$, т.е. $t_s \ll t_d$, то $t_e \sim t_d$. Если $p \gg 1$, т.е. $t_s \gg t_d$, то $t_e \sim t_d$.

Иными словами, время процесса определяется большим из двух времён – t_d (диффузионное время) и t_s (время проникновения через границу). Разность $C_s(t) - C_m(t)$, пропорциональная экспериментально наблюдаемой стреле прогиба λ , сначала [2], согласно (22) быстро с «бесконечной» скоростью, нарастает, а на больших временах в соответствии с (27), убывает по закону обратного корня.

Эти выводы вполне соответствуют экспериментальным данным, когда стрела прогиба сначала быстро увеличивается, а затем замедленно уменьшается почти до нуля.

Важные детали изменения $C_s - C_m$ удается проследить в двух предельных случаях $p \ll 1$ и $p \gg 1$.

1. Если $p \ll 1$, т.е. $t_s \ll t_d$, то формула (19) согласно критериям (17), «работает» лишь до $t \sim p$, т.е. в различных величинах время достижения максимума $t_m \sim \frac{t_s^2}{t_d}$, т.е. весьма мало. Величина максимум велика, порядка $\frac{2}{\pi} C_e$. Напомним, что искомая разность не может превзойти C_e по определению.

2. На больших временах $t \gg t_d$ происходит уменьшение этой разности до нуля. На промежуточных временах наша разность, оставаясь порядка C_e , убывает, по грубой оценке, от $\frac{2}{\pi} C_e$ до $\frac{1}{\pi} C_e$.

Для сопоставления полученных теоретических схематических графиков провели математический расчет в программе LabVIEW системы уравнений (14) и (15) используя полученные функции $C_m(t)$ на малых (рис.1, и 2) и больших (рис.3, и 4) временах, где задавали количество исходных точек для асимптотики на малых временах (k), количество конечных точек (tk), шаг (dt) с каким считать точки при больших временах, c_e – равновесная концентрация и p – безразмерное время (см. формулу 13). Как видим, полученные экспериментальные кривые [2] и рассчитанные в процессе моделирования в программе Labview (рис.2 и 4) дают неплохую качественную характеристику временной зависимости достижения максимального изгиба и распрямления пластины при малых и больших временах насыщения пластины.

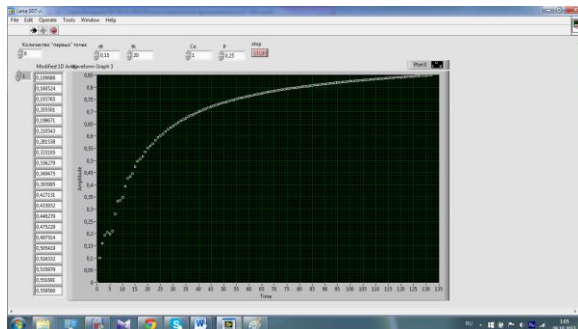


Рисунок 1 - Результат расчета в программе LabVIEW $C_s(t)$ при $p \ll 1$, т.е. $t_s \ll t_d$, где $k=6$, $dt=0.15$, $dk = 20$, $C_e=1$, $p=0.25$

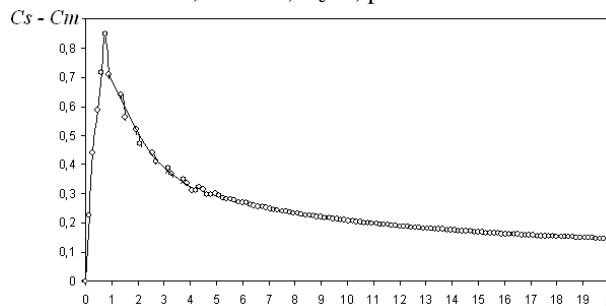


Рисунок 2 - Схема графика $C_s(t) - C_e(t)$ $p \ll 1$, т.е. $t_s \ll t_d$, где $k=6$, $dt=0.15$, $dk = 20$, $C_e=1$, $p=0.25$

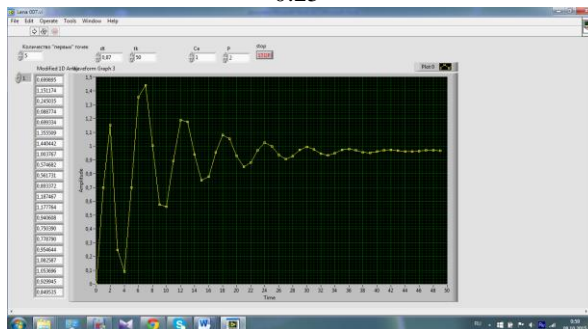


Рисунок 3 - Результат расчета в программе LabVIEW $C_s(t)$ при $p \gg 1$, т.е. $t_s \gg t_d$, где $k=5$, $dt=0.81$, $dk = 50$, $C_e=1$, $p=2$

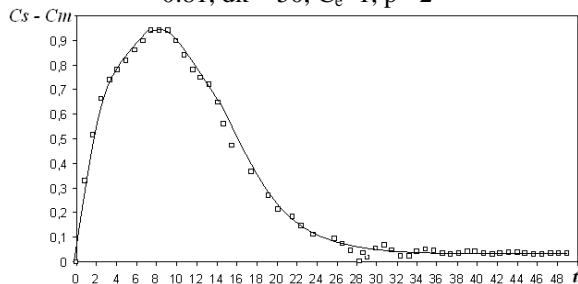


Рисунок 4- Схема графика $C_s(t) - C_e(t)$ при $p \gg 1$, т.е. $t_s \gg t_d$, где $k=5$, $dt=0.81$, $dk = 50$, $C_e=1$, $p=2$.

Эти данные можно использовать для расчета проницаемости палладиевой мембраны и палладиевых покрытий при изготовлении мембран для очистки водорода и приготовления сплошного цельнометаллического газодиффузионного водородного электрода для водород-воздушного топливного элемента [5–6]. Проницаемость (γ) гра-

ниці можно определить из экспериментальных данных сравнивая теоретическую зависимость и экспериментальные данные [2]. По полученным кривым можно определить время достижения максимума и рассчитать скорость проникновения через границу палладиевой пластины.

Заключення

В данной работе написана система уравнений для нахождения пространственно-временной зависимости концентрации атомарного водорода в

палладии с соответствующими начальными и граничными условиями. Проведено математическое моделирование в программе LabVIEW системы уравнений для нахождения средней $C_m(t)$ и поверхностной концентрации $C_s(t)$ водорода в пластине на больших и малых временах. Подтверждено, что теоретические и экспериментальные зависимости при больших и малых временах описываются качественно одинаково.

Автори виражають благодарність професору В.А. Гольцову і доценту М.В. Гольцової за допомогу в проведенні експеримента і осуществлення відеозаписи експеримента.

Список использованной литературы

1. Гольцов В.А. Физико-химическая механика материалов / В.А. Гольцов. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 5561.
2. Гольцова М.В. Влияние температуры на формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом / М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113, № 2. – С. 162–169.
3. Араманович И.Г. Уравнения математической физики: учеб. пособие для втузов / И.Г. Араманович, В.И. Левин. – 2-е изд. – М.: Наука, 1969. – 288 с.
4. Krajnikov A.V. Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition / A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // Surface Science 515 (2002) – P. 36–44.
5. Бурханов Г.С. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. – No 4. – С. 36–40.
6. Технические характеристики водород-фильтрующего модуля на основе палладиевой фольговой мембраны / Л.П. Диденко, М.С. Воронецкий, Л.А. Семенцова и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 10. – С. 154–161.

Надійшла до редакції 1.10.2015

Е.П. ФЕЛЬДМАН¹, О.М. ЛЮБИМЕНКО², О.А. ШТЕПА²

¹Інститут фізики гірничих процесів НАН України

²Донецький національний технічний університет

МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС ПОВЕДІНКИ ПАЛАДІУ У ВОДНЕВИХ МІКРОДАТЧИКАХ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДНЕМ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

Написана система рівнянь для знаходження просторово-часової залежності концентрації атомарного водню в паладії з відповідними початковими і граничними умовами, проведено математичне моделювання в програмі LabVIEW. Наведено порівняльний аналіз теоретичних та експериментальних залежностей формозміни палладієвої пластини при великих і малих часах насичення воднем. Показано, що їх якісний опис аналогічний.

Ключові слова: *система паладій-водень, паладієва пластина, формозмінення, дифузія, водневі концентраційні напруження.*

E.P. FELDMAN¹, E.N. LYUBIMENKO², A.A. SHTEPA²

¹Institute of Mining Processes, National Academy of Sciences of Ukraine

²Donetsk National Technical University

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PALLADIUM BEHAVIOR IN HYDROGEN MICROSensors WHEN REACTING WITH HYDROGEN IN THE LABORATORY

The work provides a system of equations to find the spatial temporal dependence of the concentration of atomic hydrogen in palladium with the appropriate initial and boundary conditions, and mathematical modeling in the environment of LabVIEW program. The obtained experimental curves and those calculated in the LabVIEW program, also give a good qualitative characterization of the time dependence of the maximum bending and straightening of the plate at small and large times of the hydrogen saturation. You can use this data to calculate the permeability of palladium membranes and palladium coatings in the manufacture of membranes for hydrogen purification and preparation of solid full metal hydrogen gas-diffusion electrode for hydrogen-air fuel cell. With the obtained curves it is possible to determine the time to reach maximum and to calculate the rate of penetration through the border of the palladium plate. A comparative analysis of the theoretical and experimental dependences of the deformation of the palladium plate with large and small time of hydrogen saturation was done. It is confirmed that the theoretical and experimental dependencies at large and small times are described qualitatively in the same way.

Keywords: *the system palladium–hydrogen, palladium plate deformation, diffusion, hydrogen concentration stresses.*