Научная статья УДК 519.633:539.219.3 doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.012

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ С КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

# Юрий Васильевич Заика<sup>1</sup><sup>™</sup>, Наталья Ивановна Родченкова<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия ¹zaika@krc.karelia.ru<sup>,</sup>, https://orcid.org/0000-0002-8970-5650 ²nirodchenkova@krc.karelia.ru, https://orcid.org/0000-0002-1557-1768

#### Аннотация

В работе представлена нелинейная модель водородопроницаемости сплавов для мембранных технологий выделения особо чистого водорода. Учитываются не только диффузия в объеме материала, но и физикохимические процессы на поверхности: адсорбция, десорбция и относительно быстрое растворение. Для моделирования водородопроницаемости с динамическими граничными условиями и коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации, разработаны итерационный вычислительный алгоритм и программное обеспечение в среде *Scilab*.

#### Ключевые слова:

водородопроницаемость, численное моделирование, нелинейные краевые задачи, разностные схемы Благодарности:

исследование выполнено в рамках государственного задания Института прикладных математических исследований Карельского научного центра Российской академии наук от Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема научно-исследовательской работы — «Методы и алгоритмы анализа динамики систем со структурными изменениями и нелинейными краевыми условиями» (регистрационный номер 121031800068-6).

#### Для цитирования:

Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Численное моделирование водородопроницаемости с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Информационные технологии. 2023. Т. 14, № 7. С. 112–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.012.

#### Original article

# NUMERICAL MODELING OF HYDROGEN PERMEABILITY WITH CONCENTRATION-DEPENDENT DIFFUSION COEFFICIENT

## Yury V. Zaika<sup>1</sup>, Natalia I. Rodchenkova<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Institute of Applied Mathematical Research of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia <sup>1</sup>zaika@krc.karelia.ru<sup>⊠</sup>, https://orcid.org/0000-0002-8970-5650 <sup>2</sup>nirodchenkova@krc.karelia.ru, https://orcid.org/0000-0002-1557-1768

#### Abstract

The paper presents a nonlinear mathematical model of alloys hydrogen permeability for membrane technologies of high-purity hydrogen production. Diffusion processes in the material bulk are taken into account as well as physical and chemical phenomena at the surface: adsorption, desorption and relatively fast dissolution. The iterative computational algorithm and software in *Scilab* have been developed to model the hydrogen permeability with dynamic boundary conditions and concentration-dependent diffusion coefficient.

#### Keywords:

hydrogen permeability, numerical modeling, nonlinear boundary-value problems, difference schemes

### Acknowledgments:

the study was carried out within the framework of the Institute of Applied Mathematical Research of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, research topic "Methods and algorithms for analyzing the dynamics of systems with structural changes and nonlinear boundary conditions" (registration number of the research topic 121031800068-6).

#### For citation:

Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Numerical modeling of hydrogen permeability with concentration-dependent diffusion coefficient // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Information Technologies. 2023. Vol. 14, No. 7. P. 112–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.012.

## Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами вызван, в частности, проблемами защиты от водородной коррозии и перспективами водородной энергетики. В статье [1] подробно описана установка в Институте металлургии УрО РАН, на которой проводились экспериментальные исследования, послужившие основой данной работы. Рассматривается нелинейная краевая задача, соответствующая методу прорыва с вакуумной откачкой. Мембрана из исследуемого материала является перегородкой вакуумной камеры и предварительно дегазирована, температура образца достаточно высока (несколько сотен градусов Цельсия) и постоянна. После предварительного вакуумирования на входной стороне создается постоянное давление газообразного водорода. С выходной стороны в условиях вакуумирования определяется проникающий поток. Для некоторых материалов и определенных условий эксперимента (см. [2]) наблюдается и немонотонный характер установления выходного потока водорода.

Рост концентрации растворенного атомарного водорода до определенного уровня приводит к постепенному замедлению диффузии. В таких условиях принята линейная модель зависимости коэффициента диффузии от концентрации (термодинамическое обоснование приводится в работе [3]). По температуре зависимость соответствует закону Аррениуса. Такие задачи хорошо изучены, но в рамках стандартных граничных условий. На выходной стороне в приповерхностном объеме принимается нулевая концентрация диффузанта. На входе обычно считается, что практически мгновенно (при относительно большом давлении) концентрация достигает локально равновесного уровня, пропорционального корню из давления (закон Сивертса).

Существенным недостатком такой модели является то, что из рассмотрения исключается динамика поверхностных процессов растворения и сорбции-десорбции. В представленной работе эти процессы учтены в форме нелинейных динамических граничных условий: записаны дифференциальные уравнения для поверхностных концентраций атомарного водорода. Тем самым производная по времени участвует не только в диффузионном уравнении, но и в граничных условиях. Это существенно усложняет краевую задачу. Если иметь в виду общую теорию функционально-дифференциальных уравнений, то подобные задачи относятся к так называемому нейтральному типу и требуют развития более сложного математического аппарата и программного обеспечения.

Ловушки (захват неоднородностями материала), безусловно, существуют. Но определяющее влияние захвата в объеме по существу прикладной задачи необходимо обосновывать. В задаче газоразделения для тонких и быстропроницаемых мембран объемными ловушками пренебрегаем в силу относительной малости объема и высокой степени однородности материала.

В работе представлена математическая модель водородопроницаемости с учетом динамики поверхностных процессов и концентрационно-зависимого коэффициента диффузии. Разработаны итерационный вычислительный алгоритм решения поставленной нелинейной краевой задачи на основе неявных разностных схем, программное обеспечение в *Scilab* и приведены результаты моделирования. После верификации модели можно численно исследовать различные ситуации (например, реакцию на скачкообразный, ступенчатый, периодический характер входного давления), экономя на значительных экспериментальных затратах.

## Модель водородопроницаемости

**Распределенная модель переноса.** Рассмотрим перенос водорода сквозь образец материала (пластину толщины  $\ell$ ). Температура *T* образца и входное давление газообразного водорода <sup>*p*</sup> постоянны в течение одного эксперимента. Концентрация растворенного атомарного водорода относительно мала, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. В качестве модели диффузии примем уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(c,T) \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad D(c,T) = D_*(T) \left( 1 - \varepsilon \frac{c}{\tau} \right) \Longrightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon D_*}{2\tau} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}, \quad x \in (0,\ell), \ t > 0,$$

где c(t,x) — концентрация диффундирующего атомарного водорода внутри мембраны; D — коэффициент диффузии (подробное описание зависимости D(c) см. ниже). Начальные данные (в силу предварительной дегазации): c(0,x) = 0,  $x \in [0,\ell]$ . Перепишем уравнение диффузии в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f_*, \quad f_*(\varepsilon, c(\cdot), T) = -\frac{\varepsilon D_*}{2\widetilde{c}} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}.$$
(1)

Пусть формально известно решение c(t,x). Тогда второе слагаемое в уравнении (1) можно формально представить как  $f_*(\varepsilon,t,x,T)$  и интерпретировать как плотность «источников» атомов Н, которые замедляют диффузию «свободных» атомов Н (с коэффициентом диффузии  $D_*(T)$ ). В уравнении (1) слагаемое  $f_*$  увеличивает прирост  $\partial_t c$  по сравнению с «невозмущенным» коэффициентом  $D_*(T)$ .

**Коэффициент диффузии.** Нарастание концентрации растворенного водорода внутри мембраны до равновесного уровня приводит к замедлению диффузии, поэтому принимаем линейную модель зависимости коэффициента диффузии D от концентрации (например, палладиевые фильтры, работающие на больших плотностях потока, см. [3]):  $D = D(c,T) = D_*(T)[1 - \varepsilon c c^{-1}] \cdot 3$ десь c = c(T, p; параметры модели) — равновесная объемная концентрация (при постоянных T, p);  $\tilde{\varepsilon} = -\varepsilon/\tilde{c}$  — параметр влияния водорода на собственную активность,  $\varepsilon \in [0,1]$ ; температурная зависимость соответствует закону Аррениуса:  $D_* = D_*(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ , где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_D$  — энергия активации диффузии.

С вычислительной точки зрения  $\varepsilon$  — малый параметр. При  $\varepsilon = 0$  получаем задачу  $D \neq D(c)$ ,  $D = D_*(T)$ , а при  $\varepsilon = 1$  и  $c \rightarrow \tilde{c}$  диффузия замедляется вследствие  $D(c,T) \rightarrow 0$ .

Граничные условия. Из баланса потоков получаем нелинейные граничные условия:

$$\frac{dq_0}{dt} = J_{ads} - J_{des,0} - J_{diff,0}, \quad q_0(0) = 0,$$
(2)

$$\frac{dq_{\ell}}{dt} = -J_{des,\ell} + J_{diff,\ell}, \quad q_{\ell}(0) = 0, \quad \tilde{q} = \tilde{q}(p,T; \text{параметры модели}), \quad (3)$$

$$J_{ads} = 2\mu sp \left[ 1 - \frac{q_0}{q_{\text{max}}} \right]^2, \quad J_{des,\{0,\ell\}} = b^{(1,2)}(T) q_{0,\ell}^2(t), \quad J_{diff,\{0,\ell\}} = -D(c,T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0,\ell}.$$

Здесь  $q_0(t)$ ,  $q_t(t)$  — концентрация атомов водорода на входной и выходной поверхностях мембраны,  $\tilde{q}$  — равновесная концентрация (соответствующая постоянным *T,p*). Газообразный водород в рассматриваемом эксперименте находится в молекулярной форме, но для единообразия, поскольку диффундирует атомарный водород, подсчет будем вести в атомах Н. Согласно кинетической теории газов плотность  $J_p$  падающего на поверхность потока частиц (в данном случае молекул H<sub>2</sub>) связана с давлением *p* по формуле Герца – Кнудсена:  $J_p = p/\sqrt{2\pi mkT}$  (*k* — постоянная Больцмана, *m* — масса молекулы водорода). В качестве единиц измерения выберем  $[\ell] = \operatorname{cm}, [p] = \operatorname{торp}$ . Тогда численно получаем зависимость  $J_p = \mu p$ ,  $\mu(T) \approx 2,474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$  ( $[\mu] = 1_{\text{H}_2} / (\operatorname{торp} \operatorname{cm}^2 c)$ ), [T] = K. На поверхности происходят процессы физической адсорбции, хемосорбции, диссоциации молекул на атомы. Лишь малая часть «налетающих» атомов Н окажется в адсорбированном состоянии. Это отражается множителем 2*s*. Можно вместо 2*s* написать *s* (как параметр модели), но удобнее в записи 2*s* безразмерный вероятностный множитель *s* интерпретировать как долю адсорбируемых атомов Н. Итак,  $^{2\mu sp}$  — результирующий поток атомов на поверхность. Учтем емкость поверхности, введя множитель

 $[1-q_0/q_{max}]^2$ : чем ближе значение поверхностной концентрации  $q_0$  к максимальной возможной  $q_{max}$ , тем меньше поток адсорбции  $J_{ads}$ . Из геометрических соображений (с учетом размера атома водорода) примерно (по порядку величины)  $q_{max} = 10^{16}$ . Далее,  $J_{des,\{0,\ell\}} = b^{(1,2)} q_{0,\ell}^2$  ( $[J_{des}] = 1_{\rm H} / ({\rm cm}^2 {\rm c})$ ) — это плотности потоков десорбции из образца (квадратичность является следствием соединения двух атомов водорода в молекулу),  $b^{(1,2)}$  — коэффициенты десорбции. Для *s* и  $b^{(1,2)}$  также предполагаем аррениусовскую зависимость от температуры. По крайней мере формально: в экспоненте «энергия активации»  $E_s$  может оказаться и отрицательной величиной как линейная комбинация энергий активаций и теплот поверхностных процессов на пути «из газа в раствор».

Отметим следующее. Давление p и температура T фиксированы в течение эксперимента, следовательно, нужно ориентироваться на равновесные концентрации именно при этих условиях. Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянное давление насыщения  $p = p_s$  (s — saturation) молекулярного водорода и температуру T, то через некоторое время установятся равновесные поверхностная и объемная концентрации  $\tilde{q}$ ,  $\tilde{c}$ . В равновесии приравниваем плотности адсорбционного и десорбционного потоков  $J_{ads} = J_{des}$  (в уравнении (2) приравниваем производные к нулю):

$$2\mu sp_s \left[1 - \frac{\widetilde{q}}{q_{\max}}\right]^2 = b\widetilde{q}^2, \quad \sqrt{\frac{2\mu sp_s}{b}} \left[1 - \frac{\widetilde{q}}{q_{\max}}\right] = \widetilde{q} \Rightarrow \widetilde{q} = \widetilde{q}(p_s, T; \text{ параметры модели}).$$

По  $\tilde{q}$  вычисляется  $\tilde{c} = g(T)\tilde{q} \le c_{\max}$  — равновесная концентрация c (при текущих  $p_s, T$ ), g — параметр быстрого растворения или локального равновесия «поверхность — объем». Из физических соображений (по порядкам)  $c_{\max} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $q_{\max} = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , тогда  $g \le 10^5$ . В эксперименте прорыва на выходе поддерживается вакуум, поэтому  $\tilde{q}, \tilde{c}$  — это верхние оценки концентраций.

Более точная модель растворения на поверхности имеет форму баланса потоков:

$$k^{+}(T)c_{0,\ell}(t)[1-q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1}] - k^{-}(T)q_{0,\ell}(t)[1-c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}] = \pm D(c_{0,\ell},T)c_{x}\big|_{0,\ell}, c_{0,\ell} = c(t,\{0,\ell\})$$

Но когда диффузия значительно медленнее растворения (*T* не слишком низкая) и концентрации малы, получаем условие быстрой растворимости  $c_{0,\ell} \approx g q_{0,\ell}$ , где  $g = k^-/k^+$ . Если поверхность изотропна (в смысле  $E_{k^-} \approx E_{k^+}$ ), то параметр *g* слабо зависит от *T*. В дальнейшем обозначение  $E_g$  используем условно: это не энергия активации, а разность  $E_{k^-} - E_{k^+}$ , которая может быть и отрицательной.

Нелинейная краевая задача Н-проницаемости с динамическими граничными условиями и концентрационно-зависимым коэффициентом диффузии. Запишем модель в компактной форме:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f_*, \quad f_* = -\frac{\varepsilon D_*}{2\widetilde{c}} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}, \quad x \in (0,\ell), \ t > 0, \quad c(0,x) = 0, \ x \in [0,\ell],$$
(4)

$$\frac{dq_0}{dt} = J_{ads} - J_{des,0} - J_{diff,0}, \quad q_0(0) = 0, \quad c_{0,\ell}(t) = g(T)q_{0,\ell}(t), \tag{5}$$

$$\frac{dq_{\ell}}{dt} = -J_{des,\ell} + J_{diff,\ell}, \quad q_{\ell}(0) = 0, \quad J_{des,\ell}(t) = b^{(2)}(T) q_{\ell}^{2}(t).$$
(6)

**Уточнение постановки задачи.** Цель работы состоит в разработке разностной схемы и программного обеспечения для моделирования десорбционных  $J_{des,\{0,\ell\}}$  и диффузионных  $J_{diff,\{0,\ell\}}$  потоков, объемной  $c^{(t,x)}$  и поверхностных  $q_{0,\ell}(t)$  концентраций. Результат счета контролировался физическими соображениями качественного характера, выходом распределения  $c^{(t,x)}$  на стационар и соблюдением следующих материальных балансов.

Критерий I. Общее количество атомов водорода в объеме образца в любой момент времени t равно разности количества водорода, диффузионно поступившего в образец через входную поверхность (приповерхностный объем) и количества водорода, диффузионно вышедшего через выходную поверхность (приповерхностный объем) за время t:

$$\int_{0}^{\ell} c(t,x) \, dx = \int_{0}^{t} J_{diff,0}(\tau) \, d\tau - \int_{0}^{t} J_{diff,\ell}(\tau) \, d\tau$$

*Критерий II.* Выходная поверхностная концентрация определяется разностью между количеством водорода, диффузионно подошедшего к выходной поверхности и количеством водорода, десорбировавшего с этой поверхности:

$$q_{\ell}(t) = \int_0^t J_{diff, \ell}(\tau) d\tau - \int_0^t J_{des, \ell}(\tau) d\tau$$

*Критерий III*. Подсчет полного материального баланса трудноосуществим (на входе не просто оценить расход водорода при поддержании относительно высокого давления), но на выходе в условиях вакуумирования достаточно точно определяется проникающий поток. После выхода концентрации Н на стационар, можно принять  $(t \ge t_s)$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dx} \left( D(c,T) \frac{dc}{dx} \right) = 0 \Rightarrow -D_*(T) \left( 1 - \varepsilon \frac{c}{\widetilde{c}} \right) \frac{dc}{dx} = a_1 \equiv \overline{J}_{diff} = \text{const},$$
$$\frac{d}{dx} \left[ D_* c - \frac{\varepsilon D_*}{2\widetilde{c}} c^2 \right] = -a_1 \Rightarrow D_* \left[ c - \frac{\varepsilon}{2\widetilde{c}} c^2 \right] = -a_1 x + a_0.$$

Вычислив стационарные значения  $\vec{c}_0$  при x = 0 и  $\vec{c}_\ell$  при  $x = \ell$ , находим коэффициенты  $a_1$ ,  $a_0$  из системы двух линейных уравнений. Решая затем квадратное уравнение, находим стационар  $c = \vec{c}(x)$ :

$$\overline{c}(x) = \frac{\widetilde{c}}{\varepsilon} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon}{\widetilde{c}}} \left[ A_0 \left( 1 - \frac{x}{\ell} \right) + A_\ell \frac{x}{\ell} \right] \right), \quad A_0 = \overline{c}_0 - \frac{\varepsilon}{2\widetilde{c}} \overline{c}_0^2, \quad A_\ell = \overline{c}_\ell - \frac{\varepsilon}{2\widetilde{c}} \overline{c}_\ell^2$$

Критерий IV:

$$\overline{J}_{diff} = a_1 \approx \overline{J}(t) = b^{(2)}(T) q_\ell^2(t), \ t \ge t_s, \ a_1 = D_*(A_0 - A_\ell) \ell^{-1}$$

### Разностная схема и вычислительный алгоритм

Вначале входная сторона мембраны испытывает ударную нагрузку из-за скачка давления. В связи с этим, нелинейностью уравнения диффузии (1) и динамических граничных условий (2), (3) на поверхностях мембраны в форме обыкновенных дифференциальных уравнений схема вычислений носит неявный и итерационный характер. При решении краевой задачи применялась техника явно-неявных разностных схем, построенные схемы абсолютно устойчивы с погрешностью аппроксимации  $O(\tau + h^2)$ , где  $\tau$  — шаг по времени, h — шаг по координате. Также схема является экономичной, поскольку общее число арифметических операций Q при переходе с *n*-го временного слоя на (n+1)-й прямо пропорционально числу узлов M пространственной сетки,  $Q \propto O(M)$  (более точно Q=8M). Общий объем операций для вычисления решения во всех узлах сетки  $Q_{adl} \propto O(MN)$ , где  $h = \ell/M$ ,  $\tau = t_{end}/N$ .

Следуя технике разностных схем, введем сетку  $\Omega = \{x_m = mh, m = 0, 1, ..., M, h = \ell / M\}$  по пространственной переменной и сетку по времени  $\omega = \{t_n = n\tau, n = 0, 1, ..., N, \tau = t_{end} / N\}$ . Обозначим

через  $\{\hat{C}_m\}$ ,  $\{\hat{Q}_{0,\ell}\}$  приближенные значения концентраций  $c(t_{n+1}, x_m)$ ,  $q_{0,\ell}(t_{n+1})$  на (n + 1)-м слое по времени, а через  $\{C_m\}$ ,  $\{Q_{0,\ell}\}$  — значения концентраций на предыдущем *n*-м слое.

Рассмотрим несколько шаблонов разностных схем и соответствующие им формулы численного дифференцирования:

$$\begin{split} \Lambda C_{m} &= \frac{C_{m-1} - 2C_{m} + C_{m+1}}{h^{2}}, \ \Lambda \hat{C}_{m} = \frac{\hat{C}_{m-1} - 2\hat{C}_{m} + \hat{C}_{m+1}}{h^{2}}; \\ \frac{\hat{C}_{m} - C_{m}}{\tau} &\approx \Lambda C_{m} + f_{m} \\ & - \text{явная схема}, \ \frac{\hat{C}_{m} - C_{m}}{\tau} &\approx \Lambda \hat{C}_{m} + \hat{f}_{m} \\ & - \text{неявная схема}; \\ \frac{\hat{C}_{m} - C_{m}}{\tau} &\approx \frac{\Lambda C_{m} + \Lambda \hat{C}_{m}}{2} + \frac{f_{m} + \hat{f}_{m}}{2} \\ - \text{схема Кранка-Николсон.} \end{split}$$

Доопределим разностный оператор  $\Lambda$  на границах следующим образом:

$$\Theta C_0 = \frac{-3C_0 + 4C_1 - C_2}{2h} \quad \Psi C_M = \frac{C_{M-2} - 4C_{M-1} + 3C_M}{2h}$$

Явно-неявная схема. Рассмотрим следующую разностную схему для уравнения диффузии:

$$\frac{\hat{C}_m - C_m}{\tau} = (\approx) D_* \Lambda \hat{C}_m - \frac{D_* \varepsilon}{2\widetilde{c}} \Lambda C_m^2 \Longrightarrow \frac{\hat{C}_m - C_m}{\tau} = D_* \frac{\hat{C}_{m-1} - 2\hat{C}_m + \hat{C}_{m+1}}{h^2} - \frac{D_* \varepsilon}{2\widetilde{c}} \Lambda C_m^2.$$
(7)

Рассмотрим переход с *n*-го на (n+1)-й слой по времени  $(n \ge 0, 0 < m < M)$ :

$$\hat{C}_{m+1} - (2+s)\hat{C}_m + \hat{C}_{m-1} + f_m = 0, \quad f_m \equiv sC_m - \frac{\varepsilon h^2}{2\widetilde{c}}\Lambda C_m^2, \quad s \equiv \frac{h^2}{D_*\tau}$$

Условие устойчивости метода прогонки выполнено, трехдиагональная матрица — с диагональным преобладанием (|2+s|>2, т. к. s>0). Значения в начальный момент времени известны:  $C_m = 0$ ,  $Q_{0,\ell} = 0$  ( $0 \le m \le M$ ). Следуя методу прогонки (алгоритм Томаса), ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на (n + 1)-м слое по времени в виде  $\hat{C}_m = \alpha_{m+1}\hat{C}_{m+1} + \beta_{m+1}$ , m = 0, ..., M-1. Прогоночные коэффициенты:

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2+s-\alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + f_m}{2+s-\alpha_m}, \quad m = 1, \dots, M-1.$$
(8)

72 0

Для нахождения начальных коэффициентов  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения  $\hat{C}_{1,2}$  по явной разностной схеме (в равенстве (7) справа заменяем  $\hat{C}_i$  на  $C_i$ ). Рассмотрим аппроксимацию краевого условия (5) на левой границе  $(t_n \to t_{n+1})$ :

$$\Theta C_0 \approx (-3C_0 + 4C_1 - C_2)/(2h);$$
$$\frac{\hat{Q}_0 - Q_0}{\tau} \approx 2\mu sp \left[1 - \frac{\hat{Q}_0}{q_{\text{max}}}\right]^2 - b^{(1)}\hat{Q}_0^2 + D_* \Theta \hat{C}_0 - D_* \frac{\varepsilon}{2\tilde{c}} \Theta C_0$$

Используя связь концентраций  $\hat{Q}_0 = \hat{C}_0 / g$ , получаем квадратное уравнение для нахождения  $\hat{C}_0 = \hat{C}_0(\hat{C}_1, \hat{C}_2)$ .

$$\frac{\hat{C}_0 - C_0}{\tau g} \approx 2\mu sp \left[ 1 - \frac{\hat{C}_0}{g q_{\text{max}}} \right]^2 - \frac{b^{(1)}}{g^2} \hat{C}_0^2 + \frac{D_* (-3\hat{C}_0 + 4\hat{C}_1 - \hat{C}_2)/2h}{D_* \Theta \hat{C}_0} + f_0(C_0, C_1, C_2)$$

Зная численное значение  $\hat{C}_0$  и выражение  $\hat{C}_0 = \alpha_1 \hat{C}_1 + \beta_1$ , получаем  $\alpha_1 = 0$ ,  $\beta_1 = \hat{C}_0$ . По  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ вычисляем оставшиеся коэффициенты  $\alpha_m^{-}, \beta_m, m = 2,...,M$  по формулам (8). Ближайшая цель — найти значение  $\hat{C}_M$ , необходимое для реализации обратного метода прогонки.

Предварительно подсчитаем С<sub>*M*-1,*M*-2</sub> по явной разностной схеме. Рассмотрим разностную аппроксимацию уравнения (6):

$$\begin{split} \Psi C_M &\approx (C_{M-2} - 4C_{M-1} + 3C_M)/(2h);\\ \frac{\hat{Q}_\ell - Q_\ell}{\tau} &\approx -b^{(2)}\,\hat{Q}_\ell^2 - D_*\,\Psi\,\hat{C}_M + D_*\frac{\varepsilon}{2\,\widetilde{c}}\,\Psi\,C_M^2 \end{split}$$

Используя связь концентраций  $\hat{Q}_{\ell} = \hat{C}_M / g$ , получаем квадратное уравнение для нахождения  $\hat{C}_{M} = \hat{C}_{M}(\hat{C}_{M-1}, \hat{C}_{M-2})$ 

$$\frac{\hat{C}_{M} - C_{M}}{\tau g} \approx -\frac{b^{(2)}}{g^{2}} \hat{C}_{M}^{2} - \underbrace{D_{*}(3\hat{C}_{M} - 4\hat{C}_{M-1} + \hat{C}_{M-2})/2h}_{D_{*}\Psi\hat{C}_{M}} + f_{M}(C_{M}, C_{M-1}, C_{M-2}).$$

В итоге определяем  $\hat{C}_{M}$  и обратным ходом прогонки решаем систему линейных уравнений, находя новые приближения концентраций  $\hat{C}_{1,2}$ ,  $\hat{C}_{M-1,M-2}$  (и остальные значения  $\hat{C}_m$ , m = 3, ..., M-3). Итерационный вычислительный алгоритм. Кратко изложим алгоритм вычислений.

- 1. Вычисляем приближения граничных концентраций  $\hat{C}_0 = \hat{C}_0(\hat{C}_1, \hat{C}_2)$ ,  $\hat{C}_M = \hat{C}_M(\hat{C}_{M-1}, \hat{C}_{M-2})$
- Корректируем значения прогоночных коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  по формулам (8). 2.
- Зная  $C_{0,M}$  и все  $\alpha$ ,  $\beta$ , определяем новые приближения концентрации во всех внутренних узлах: 3

$$\hat{C}_m = \alpha_{m+1}\hat{C}_{m+1} + \beta_{m+1}, m = 1,...,M-1$$

4. Повторяем вычисления, возвращаясь к пункту 1, до установления граничных значений  $C_{0,M}$ (обычно 2-3 итерации).

5. Вычисляем значения коэффициента диффузии (на слое  $t = t_{n+1}$ ):

$$D(c,T) = D_* \left( 1 - \varepsilon \frac{c}{\widetilde{c}} \right) \approx D_* \left( 1 - \varepsilon \frac{\hat{C}_m}{\widetilde{c}} \right), \quad 0 \le m \le M.$$

6. Переходим к следующему временному слою  $(t_{n+1} \rightarrow t_{n+2})$ .

# Результаты численного моделирования

В среде Scilab разработано программное обеспечение для численного моделирования десорбционных  $J_{des,\{0,\ell\}}$  и диффузионных  $J_{diff,\{0,\ell\}}$  потоков, объемной c(t,x) и поверхностных  $q_{0,\ell}(t)$ концентраций. Представленная модель адаптирована к экспериментальным условиям и диапазону данных по сплавам с высокой водородопроницаемостью на основе металлов 5-й группы, в частности

ванадия, представленных в публикациях [4-7]. При численном моделировании использовались следующие базовые значения параметров, соответствующие экспериментальным данным:

$$\varepsilon \in [0,1], \ \ell = 0.04 \ cm, \ T = 300 \ C, \ p = 35 \ \text{ropp}, \ D_*(T) = 10^{-6} \ cm^2 \ c^{-1}, \ b^{(1)} = 3 \cdot 10^{-17} \ cm^2 \ c^{-1}, \ b^{(2)} = 10^{-17} \ cm^2 \ c^{-1}, \ s = 5 \cdot 10^{-6}, \ g = 10^3 \ c^{-1}, \ c_{\text{max}} = 10^{21} \ cm^{-3}, \ q_{\text{max}} = 10^{16} \ cm^{-2}, \ \mu = 2.474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T} \ ([\mu] = cm^{-2} \ c^{-1} \ \text{ropp}^{-1})$$

Изменение значений параметров определяется конкретным материалом. Зависимость D(t) при вариации  $\varepsilon = \{0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95\}$  (рис. 1 и 2).







Рис. 3. ε = 0.5



Зависимость  $J_{des,\ell}$  от вариации  $g = \{5, 10, 50, 100\} \cdot 10^2$  (рис. 6 и 7).



Зависимость граничных концентраций  $c_{0,\ell}(t)$  от  $\varepsilon = \{0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95\}$  (рис. 8 и 9).



**Рис. 8.** Зависимость  $c_0(t; \varepsilon)$ 

Рис. 9. Зависимость  $c_{\ell}(t;\varepsilon)$ 

Зависимость значений стационарных потоков от  $\varepsilon$  (рис. 10–13).







# Заключение

В работе представлен итерационный вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи на основе неявных разностных схем и приведены результаты численного моделирования на основе разработанного в среде *Scilab* программного обеспечения. После верификации модели на конкретных экспериментальных данных можно численно *исследовать* различные ситуации (например, реакцию на скачкообразный, ступенчатый, периодический характер входного давления), экономя на значительных экспериментальных затратах.

# Список источников

- 1. Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Rodchenkova N. I. Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43(17). P. 8333–8341.
- Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S., Murzinova M., Piven V., Sidorov N., Sipatov I., Voyt A. Structure and hydrogen permeability of V-15Ni alloy // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44(50). P. 27492-27498.
- 3. Проблемы дегазации металлов / Л. Л. Кунин, А. М. Головин, Ю. Н. Суровой и др. М.: Наука, 1972. 327 с.
- 4. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // Journal of Membrane Science. 2010. Vol. 362(1–2). P. 12–28.
- 5. Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes // Journal of Membrane Science. 2006. Vol. 269(1). P. 60–65.
- 6. Alimov V. N., Busnyuk V. N., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane // Technical Physics Letters. 2014. Vol. 40(3). P. 228–230.
- 7. Заика Ю. В., Родченкова Н. И., Сидоров Н. И. Моделирование водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения // Компьютерные исследования и моделирование. 2016. Т. 8, № 1. С. 121–135.

## References

- Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Rodchenkova N. I. Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, vol. 43, no. 17, pp. 8333-8341.
- Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S., Murzinova M., Piven V., Sidorov N., Sipatov I., Voyt A. Structure and hydrogen permeability of V-15Ni alloy. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, vol. 44, no. 50, pp. 27492–27498.
- 3. Kunin L. L., Golovin A. M., Surovoj Yu. N., Khokhrin V. M. *Problemy degazacii metallov* [Metal degassing problems]. Moscow, Nauka, 1972, 327 p.

- 4. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. Journal of Membrane Science, 2010, vol. 362, no. 1–2, pp. 12–28.
- 5. Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes. Journal of Membrane Science, 2006, vol. 269, no. 1, pp. 60–65.
- 6. Alimov V. N., Busnyuk V. N., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane. Technical Physics Letters, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 228–230.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I., Sidorov N. I. Modelirovanie vodorodopronicaemosti splavov dlja membrannogo gazorazdelenija [Modeling of *H*<sub>2</sub>-permeability of alloys for gas separation membranes]. *Komp'juternye issledovanija i modelirovanie* [Computer Research and Modeling], 2016, vol. 8, no. 1, pp. 121–135. (In Russ.).

# Информация об авторах

**Ю. В. Заика** — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник; **Н. И. Родченкова** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

# Information about the authors

**Yu. V. Zaika** — Doctor of Science (Phys. and Math.), Professor, Chief Research Fellow; **N. I. Rodchenkova** — Candidate of Science (Phys. and Math.), Senior Research Fellow.

Статья поступила в редакцию 17.10.2023; одобрена после рецензирования 02.11.2023; принята к публикации 08.11.2023. The article was submitted 17.10.2023; approved after reviewing 02.11.2023; accepted for publication 08.11.2023.