

УДК 519.6:539.2

АЛГОРИТМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ БЫСТРОЙ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

Ю. В. Заика, Н. И. Родченкова

*Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН, Петрозаводск*

Производство высокочистого водорода необходимо для экологически чистой энергетики и различных химико-технологических процессов. Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Требуется оценить параметры диффузии и сорбции с тем, чтобы иметь возможность численно моделировать различные сценарии и условия эксплуатации материала (включая экстремальные), выделять лимитирующие факторы. В статье представлены нелинейная модель быстрой водородопроницаемости в соответствии со спецификой эксперимента и алгоритм ее параметрической идентификации.

Ключевые слова: водородопроницаемость; нелинейные краевые задачи; разностные схемы; численное моделирование.

Yu. V. Zaika, N. I. Rodchenkova. PARAMETRIC IDENTIFICATION ALGORITHM FOR A FAST HYDROGEN PERMEABILITY MODEL

High-purity hydrogen is required for clean energy and a variety of chemical technology processes. Various alloys, which may be well-suited for use in gas-separation plants, were investigated by measuring specific hydrogen permeability. One had to estimate the parameters of diffusion and sorption to numerically model the different scenarios and operational conditions of the material usage (including extreme ones), and identify the limiting factors. This paper presents a nonlinear model of fast hydrogen permeability in accordance with the specifics of the experiment and the parametric identification algorithm. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 15-01-00744).

Key words: hydrogen permeability; nonlinear boundary-value problems; difference schemes; numerical simulation.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами инициированы прежде всего задачами энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов [2, 3, 6, 8, 10, 13, 14, 17, 20, 21]. Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Требуется оценить парамет-

ры диффузии и сорбции с тем, чтобы иметь возможность численно моделировать различные сценарии и условия эксплуатации материала (включая экстремальные), выделять лимитирующие факторы. Некоторые частные задачи водородного материаловедения, созвучные теме данной работы, представлены и исследованы в [12, 15, 23, 27, 28].

Лимитирующими являются не только диффузионные процессы, но и физико-химические явления на поверхности [2, 3]. Параметры пе-

переноса зависят и от технологических особенностей получения материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на «табличные значения», нужны эффективные алгоритмы решения обратных задач параметрической идентификации адекватных математических моделей по экспериментальным данным. В статье остановимся на методе проницаемости, учитывая лишь основные факторы для прикладной задачи мембранной фильтрации и информационные возможности рассматриваемого эксперимента. Основой для проведенных математических исследований послужили работа [16] и данные по водородопроницаемости некоторых перспективных сплавов [11].

МОДЕЛЬ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

Распределенная модель переноса

Вначале кратко опишем эксперимент. Образец конструкционного материала, нагретого до фиксированной температуры, является перегородкой вакуумной камеры. Предварительно проведена дегазация. В начальный момент времени на входной стороне скачкообразно создается давление молекулярного водорода. Измеряется падающее давление на входе и растущее давление в выходной емкости.

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец материала (пластину толщиной ℓ и площадью S). Температура T постоянна в течение одного эксперимента. Концентрация растворенного водорода (в атомарном состоянии) относительно мала и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Часть атомов Н взаимодействует с ловушками (микродефекты различной природы, включая микрополости), которые могут удерживать водород. Ограничимся представлением об «ограниченном стоке» без дополнительной детализации. В качестве модели диффузии с ограниченным захватом в объеме примем нелинейную систему уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - f(T, z, c), \quad (1)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = f \equiv a(T) \left[1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c - a_{\text{out}}(T) z, \quad (2)$$

где $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего водорода (атомарного); $z(t, x)$ — концентрация захваченного диффузанта; D — коэффициент диффузии; $a \equiv a_{\text{in}}$ и a_{out} — коэффициенты поглощения и высвобождения атомов Н ловушками. Знак тождества часто используем в смысле равенства по определению. Величину z_{\max} считаем малой, захват носит характер

поправки и не требует более детального моделирования. Для конструкционных материалов (рассматривается металлический сплав) в рабочем диапазоне температур $T \in [500, 800]$ K, как правило, $a_{\text{out}} \ll a_{\text{in}}$ и в процессе насыщения (проницаемости) нет необходимости усложнять модель (далее полагаем $a_{\text{out}} = 0$). Величины D , a зависят от температуры T образца по закону Аррениуса с предэкспоненциальными множителями D_0 , a_0 и энергиями активации E_D , E_a (R — универсальная газовая постоянная): $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}$, $a = a_0 \exp\{-E_a/[RT(t)]\}$. Начальные данные: в силу предварительной дегазации

$$c(0, x) = 0, \quad z(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell]. \quad (3)$$

Из баланса потоков получаем следующие нелинейные граничные условия:

$$-\frac{dQ_{\text{in}}}{dt} = [2s(T)\mu(T)p_0(t) - b(T)c_0^2(t)]S = -SD \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

$$-\frac{dQ_{\text{out}}}{dt} = [2s(T)\mu(T)p_\ell(t) - b(T)c_\ell^2(t)]S = SD \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell}. \quad (5)$$

Здесь $Q_{\text{in}}(t)$, $Q_{\text{out}}(t)$ — количество атомов водорода во входной емкости объема V_{in} и выходной емкости объема V_{out} ; $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$. Газообразный водород в рассматриваемом «рабочем» диапазоне температур находится в молекулярной форме, но для единообразия, поскольку сквозь металлическую мембрану диффундирует атомарный водород, подсчет будем вести в атомах. Согласно кинетической теории газов плотность J_p падающего на поверхность потока частиц связана с давлением p по формуле Герца–Кнудсена: $J_p = p/\sqrt{2\pi mkT}$ (k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы водорода). В контексте рассматриваемой методики эксперимента удобно в качестве единиц измерений выбрать $[\ell] = \text{см}$, $[p] = \text{торр}$. Тогда численно получаем зависимость $J_p = \mu p$, $\mu(T) \approx 2.474 \cdot 10^{22}/\sqrt{T}$ ($[\mu] = 1_{\text{H}_2}/(\text{торр см}^2 \text{ с})$, $[T] = \text{К}$). На поверхности происходят процессы физической адсорбции, хемосорбции, диссоциации молекул на атомы, растворения. Лишь малая часть «налетающих» атомов Н окажется в абсорбированном состоянии в объеме. Это отражается множителем $2s$. Можно вместо $2s$ написать s (как параметр модели), но далее удобно в записи $2s$ безразмерный вероятностный множитель s интерпретировать как долю абсорбируемых атомов Н. Итак, $2s\mu p$ — результирующий

поток атомов в объем сквозь поверхность без разделения на более элементарные стадии. По контексту слово «плотность» опускаем.

Далее, $J_{0,\ell} = bc_{0,\ell}^2$ — это плотности потоков десорбции из образца (отклонение от квадратичности существенно лишь при экстремальных температурах), b — коэффициент десорбции. Для s и b 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». Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянное давление насыщения $p_s = \text{const}$ (s — saturation) молекулярного водорода при постоянной температуре T , то в итоге установится равновесная концентрация \bar{c} растворенного атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (4), (5), приравнявая производные к нулю, получаем $\bar{c} \propto \sqrt{p_s}$: $\bar{c} = \Gamma\sqrt{p_s}$, $\Gamma \equiv \sqrt{2s\mu/b}$.

Уточним экспериментальные условия. Объемы $V_{\text{in,out}}$ — несколько литров, толщина мембраны ℓ меньше мм, площадь S — около см^2 , давление напуска $p_0(0)$ — несколько десятков торр. Диапазон $[p_{\text{min}}, p_{\text{max}}]$ невелик, ограничимся $z_{\text{max}} = \sigma\bar{c}$, $\sigma \leq 0.1$. Это не приведет к нарушению закона Сивертса ($\bar{c} + z_{\text{max}} \propto \sqrt{p_s}$), причем $\bar{c} + z_{\text{max}} \approx \bar{c} = \Gamma\sqrt{p_s}$ в пределах экспериментальной точности.

Остается определить величины Q_{in} , Q_{out} . В масштабе времени переноса сквозь мембрану газ находится в термодинамическом квазиравновесии, поэтому воспользуемся формулой $N = pV/(kT)$. Здесь N — количество частиц газа, занимающего объем V при температуре T и давлении p (в системе СИ $[p] = \text{Па}$, $[V] = \text{м}^3$, $[k] = \text{Дж/К}$). С учетом соотношений торр = 133.322 Па, Па = Дж/м³ (формально), получаем для соответствующих давлений и объемов в граничных условиях (4), (5) $Q = 2N = \alpha pV/T$, $\alpha \approx 1.931 \cdot 10^{19}$. Здесь p, V, T означают численные значения в выбранных единицах (торр, см³, К).

Замечание. Конструктивно мембрана находится в трубке (которая нагрета до заданной температуры) между входной и выходной емкостями. Диаметр трубки достаточно велик, чтобы критерием термодинамического квазиравновесия газа в трубке и емкостях считать равенство давлений. В кинетической константе $\mu(T)$ следует брать температуру мембраны. В объемах $V_{\text{in,out}}$ (массивные оболочки которых находятся при комнатной температуре) газ может нагреваться. Целесообраз-

но в предварительном эксперименте напустить в емкости «комнатный» газ при практически непроницаемой металлической мембране. Затем нагреть трубку и зафиксировать повышения давлений. В рамках приближения (уравнения состояния) идеального газа это позволяет оценивать приращения температуры газа в емкостях. Соответствующие температуры газа и нужно использовать в приведенной для Q формуле (и последующих, за исключением значения μ). Необходимость такого уточнения определяется особенностями конкретной экспериментальной установки. Соответствующая корректировка значений T в дальнейших выкладках не должна вызывать затруднений. К тому же эта процедура относительно слабо влияет на итоговый расчет модельных давлений с учетом погрешностей измерений и при относительно больших объемах V .

Модель быстрой проницаемости

Из физических соображений ясно, что, когда мембрана тонкая и материал обладает высокой водородопроницаемостью, быстро установится квазистационарный режим: ловушки насыщены и распределение диффузанта практически линейное по толщине. В этом смысле расчеты в рамках приведенной выше «общей» модели подтверждают ее адекватность. При отсутствии возможности измерять приповерхностные концентрации на практике часто используется приближение Ричардсона для проникающего потока:

$$J(t) = -D\partial_x c = D\ell^{-1}[c_0(t) - c_\ell(t)] \approx \approx J_R(t) = D\Gamma\ell^{-1}[\sqrt{p_0(t)} - \sqrt{p_\ell(t)}].$$

Поставим задачу моделирования концентраций $c_{0,\ell}$ по давлениям $p_{0,\ell}$ (что представляет и самостоятельный интерес) без квазиравновесного упрощения $c(t) = \Gamma\sqrt{p(t)}$.

Спустя малое в масштабе эксперимента время t_0 наступает квазистационарный режим (ловушки насыщены и $\partial_x c = -[c_0(t) - c_\ell(t)]/\ell$, что существенно упрощает исходную модель (1)–(5) (с учетом формулы $Q = \alpha pV/T$):

$$\dot{p}_{0,\ell}(t) = \mp\beta_{0,\ell}[c_0(t) - c_\ell(t)], \quad (6)$$

$$t \geq t_0 > 0, \quad \beta_{0,\ell} \equiv SD[\alpha V_{\text{in,out}}\ell]^{-1}T,$$

$$2s\mu p_{0,\ell}(t) - bc_{0,\ell}^2(t) = \pm D\ell^{-1}[c_0(t) - c_\ell(t)]. \quad (7)$$

Поскольку в силу баланса «вход–выход» выполняются равенства $\dot{p}_\ell(t) = -V_{\text{in}}V_{\text{out}}^{-1}\dot{p}_0(t) \Rightarrow p_\ell(t) = p_\ell(t_0) + V_{\text{in}}V_{\text{out}}^{-1}[p_0(t_0) - p_0(t)]$, то достаточно из граничных условий (7) выразить концентрации $c_{0,\ell}(t) = c_{0,\ell}(p_0(t))$ и подставить

в первое уравнение (6) (выбор знаков соответствует порядку индексов $0, \ell$).

Для численного моделирования удобны безразмерные нормированные переменные

$$\begin{aligned} X_{0,\ell}(t) &= 1 + 2\ell c_{0,\ell}(t) b D^{-1}, \\ a_{0,\ell}(t) &= 4\ell^2 \Gamma^2 p_{0,\ell}(t) b^2 D^{-2} - 1. \end{aligned} \quad (8)$$

При этом система уравнений (7) компактно записывается в симметричном виде $a_0 + 2X_\ell = X_0^2$, $a_\ell + 2X_0 = X_\ell^2$. Для переменной $X \equiv X_\ell$ получаем неполное уравнение четвертой степени $[X^2 - a_\ell]^2 = 4[2X + a_0]$, которое решается в радикалах (нас интересует положительный корень из физических соображений). Правда, явное выражение несколько громоздко и все равно придется численно интегрировать первое уравнение (6) вида $\dot{p}_0 = f(p_0)$. Поэтому нацелимся на вывод дифференциальных уравнений для $X_{0,\ell}$, поскольку информация о динамике граничных концентраций $c_{0,\ell}$ представляет и самостоятельный интерес.

Продифференцируем по времени уравнения (7) и подставим производные давлений из (6). В переменных $X_{0,\ell}$ получим систему

$$\dot{X}_0(t) = -2sM_0[X_0 - X_\ell] \cdot \frac{X_\ell - V_{\text{in}}V_{\text{out}}^{-1}}{X_0X_\ell - 1}, \quad (9)$$

$$\dot{X}_\ell(t) = 2sM_\ell[X_0 - X_\ell] \cdot \frac{X_0 - V_{\text{in}}^{-1}V_{\text{out}}}{X_0X_\ell - 1}, \quad (10)$$

$$M_0 \equiv \frac{\mu ST}{\alpha V_{\text{in}}}, \quad M_\ell \equiv \frac{\mu ST}{\alpha V_{\text{out}}}, \quad t \geq t_0.$$

Замена переменных (8) определяет концентрации $c_{0,\ell}(t)$, по которым из уравнений (7) вычисляются модельные давления $p_{0,\ell}(t)$.

Сформулируем поэтапно алгоритм численного моделирования давлений $p_{0,\ell}(t)$ ($t \geq t_0$) при текущих значениях коэффициентов D, b, s (авторы пользовались свободно распространяемым пакетом Scilab). Ориентируемся на «обычные» условия эксперимента [11, 16, 18, 19, 30], включая значения p, T, ℓ, V, S .

1. Фиксируем $t = t_0$: пропускаем быстрые переходные процессы (десятки секунд в масштабе часов эксперимента). Для переменной $X \equiv X_\ell$ выбираем корень полинома четвертой степени $[X^2 - a_\ell(t_0)]^2 - 4[2X + a_0(t_0)]$. Из физических соображений $c_\ell(t_0) > \bar{c}_\ell(t_0)$ и, следовательно, $X > 1 + \sqrt{1 + a_\ell} = 1 + 2\ell\Gamma\sqrt{p_\ell(t_0)}bD^{-1}$.

2. Из системы уравнений $a_0 + 2X_\ell = X_0^2$, $a_\ell + 2X_0 = X_\ell^2$ ($t = t_0$) находим недостающее значение $X_0(t_0)$. Достаточно и одного уравнения, но учитываем усредняющие процедуры, включая определение значений $p_{0,\ell}(t_0)$.

3. С полученными начальными данными численно интегрируем систему ОДУ (9), (10). Замена переменных (8) определяет концентрации $c_{0,\ell}(t)$, по которым из уравнений (7) вычисляются модельные давления $p_{0,\ell}(t)$, $t \geq t_0$.

Вычислительные эксперименты показывают, что модельные кривые уже практически неотличимы (при $t \geq t_0$) от тех, которые генерируются исходной принятой моделью — нелинейной распределенной краевой задачей.

Отметим принципиальное отличие от квазиравновесной модели (приближения Ричардсона), где единственным параметром для аппроксимации экспериментальных давлений является комплекс $\Phi = DG$. При реализации описанного выше алгоритма существенными являются все варьируемые параметры исходной модели, влияющие на проницаемость: D, b, s . Тем самым модель быстрой водородопроницаемости не теряет информативность о рассматриваемых параметрах переноса.

МОДЕЛИРОВАНИЕ Н-ПРОНИЦАЕМОСТИ

Комплексирование экспериментов

В экспериментальной практике широко применяются различные модификации методов прорыва и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Результаты измерений зависят не только от особенностей установок, но и от тщательности подготовки образцов новых перспективных материалов, подлежащих тестированию на водородопроницаемость. Нередко последовательная смена методик приводит, например, к появлению дополнительных примесей на поверхности образца, что существенно влияет на воспроизводимость результатов. Эти данные являются входными при решении обратных задач параметрической идентификации, чувствительных к уровню различного рода погрешностей. В этой связи целесообразно комплексирование экспериментов с целью повышения точности и информативности измерений. Предлагается следующий вариант «каскадного» эксперимента.

Мембрана, нагретая до фиксированной температуры, является перегородкой вакуумной камеры. Предварительно проведена дегазация образца. С входной стороны скачкообразно создается достаточно высокое давление газообразного водорода. С выходной стороны производится непрерывная вакуумная откачка и с помощью масс-спектрометра определяется проникающий поток. Это эксперимент прорыва. Его достоинством является надежное определение коэффициента диффузии методом Дайнеса – Бэррера (по так называемому

времени запаздывания). Это позволяет «отделить» в модели объемные процессы от поверхностных, параметры которых значительно труднее оценить. По достижении стационарного уровня проникающего потока повышаем входное давление и ждем установления нового стационарного значения. По трем (как минимум) скачкам на входе фиксируем стационары на выходе, что позволяет оценить «степень прямолинейности» изотермы. Затем прекращаем откачку, и эксперимент переходит в стадию «общающихся сосудов», как описано выше. После выравнивания давлений (образец практически равномерно насыщен водородом) можно отключить нагрев, затем произвести откачку с обеих сторон мембраны и начать медленный нагрев образца (ТДС-эксперимент). При этом не происходит разгерметизации диффузионной ячейки и поверхность образца не загрязняется дополнительными примесями. Детали первых двух стадий далее будут уточняться по мере изложения метода решения обратной задачи параметрической идентификации.

Численное моделирование прорыва

Ориентируемся для определенности на достаточно подробные описания условий экспериментов и данные по сплавам с высокой водородопроницаемостью на основе металлов 5-й группы, в частности ванадия, представленные в публикациях [1, 5, 11, 16, 18, 19, 22, 30]. Фиксируем $T = 673$ К, $\ell = 0.05$ см, $\mu(T) = 2.474 \times 10^{22} / \sqrt{T}$ $1_{\text{H}_2} / (\text{торр см}^2 \text{ с})$, $D = 2 \times 10^{-5}$ $\text{см}^2 / \text{с}$, $\Gamma = 2 \times 10^{20}$ $1_{\text{H}} / (\text{см}^3 \sqrt{\text{торр}})$, $\Phi = D\Gamma = 4 \times 10^{15}$ $1_{\text{H}} / (\text{см с} \sqrt{\text{торр}})$. Задаем значение $s = 1.2 \times 10^{-4}$ и вычисляем соответствующий коэффициент десорбции $b = 2\mu s / \Gamma^2 = 5.7 \times 10^{-24}$ $\text{см}^4 / \text{с}$. Задаем тройку входных давлений $\bar{p}_{1,2,3} = \{30, 50, 70\}$ торр, которые скачкообразно устанавливаются и поддерживаются до достижения стационарных потоков на выходе. Предварительно мембрана дегазирована, с выходной стороны ведется постоянная вакуумная откачка. Температуру газа во входной и выходной емкостях (достаточно большого объема) считаем равной 300 К. Эта незначительная поправка к комнатной температуре обусловлена нагревом диффузионной ячейки с образцом (уточняется характеристиками конкретной экспериментальной установки).

Условия эксперимента таковы, что на выходе мембраны концентрация практически нулевая, а на входе относительно быстро устанавливается стационарная концентрация (но она ниже равновесной): $\tilde{c} < \bar{c}$. В рамках модели

определяем \bar{c}_i и \tilde{c}_i по формулам

$$\begin{aligned} \bar{c}_i &= \sqrt{2\mu s \bar{p}_i b^{-1}}, \\ 2\mu s \bar{p} - b\bar{c}^2 &= \bar{J} = D\tilde{c}\ell^{-1} \Rightarrow \\ \Rightarrow \tilde{c}_i &= -a + \sqrt{a^2 + \Gamma^2 \bar{p}_i}, \quad a \equiv D[2b\ell]^{-1}. \end{aligned}$$

Для фиксированных выше модельных значений параметров

$$\begin{aligned} \tilde{c}_1 &= 1.06 \times 10^{21} < \bar{c}_1 = 1.09 \times 10^{21}, \\ \tilde{c}_2 &= 1.38 \times 10^{21} < \bar{c}_2 = 1.41 \times 10^{21}, \\ \tilde{c}_3 &= 1.64 \times 10^{21} < \bar{c}_3 = 1.67 \times 10^{21}. \end{aligned}$$

Далее приведем решения стандартных краевых задач с граничными условиями I рода, соответствующих скачкам входного давления.

I этап. Краевая задача метода прорыва:

$$\begin{aligned} c_t &= Dc_{xx}, \quad 0 < x < \ell, \quad t > 0, \\ c(t, 0) &= \tilde{c}_1, \quad c(t, \ell) = 0, \quad t \geq 0, \\ c(0, x) &= 0, \quad x \in [0, \ell]. \end{aligned}$$

Решение в форме ряда Фурье:

$$\begin{aligned} c(t, x) &= \tilde{c}_1 (\ell - x)\ell^{-1} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\tilde{c}_1}{n\pi} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell}. \end{aligned}$$

Проникающий поток:

$$\begin{aligned} J_1(t) &= -Dc_x|_{\ell} = D\tilde{c}_1\ell^{-1} \times \\ &\times \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right\}\right]. \end{aligned}$$

С вычислительной точки зрения целесообразно перейти к безразмерному времени $t' = Dt/\ell^2$, ориентированному на характерное время диффузии ℓ^2/D . При малых $t \rightarrow 0$ возникает особенность при непосредственном использовании частичной суммы представления

$$f(t') = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\{-n^2\pi^2 t'\}. \quad (11)$$

Приведем другое выражение для f , используя аппарат тэта-функций Якоби. Точнее, нас интересует функция

$$\theta_3(t, x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2\pi^2 t\} \cos(2n\pi x), \quad t > 0.$$

При $x = 0$ имеем другое представление [9]

$$\begin{aligned} \theta_3(t, 0) &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2\pi^2 t\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t}\right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Ряд слева быстро сходится при больших значениях t , а ряд справа — при малых t (которые нас сейчас и интересуют). Если определить $\theta(t) = \sum \exp\{-\pi n^2 t\}$ ($n \in \mathbb{Z}$, $t > 0$), то получим соотношение $\theta(1/t) = \sqrt{t}\theta(t)$, или

$$\sqrt{t} \sum \exp\{-\pi n^2 t\} = \sum \exp\{-\pi n^2 t^{-1}\} \quad (n \in \mathbb{Z}),$$

известное как функциональное уравнение для тэта-функции [7]. После технических преобразований получаем

$$f(t') = \frac{2}{\sqrt{\pi t'}} \sum_{m=2n-1} \exp\left\{-\frac{m^2}{4t'}\right\} \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (13)$$

Для полноты изложения приведем подробные выкладки, которые можно пропустить. Для разбиения на суммы с четными и нечетными номерами слагаемых удобно ввести обозначение $\sum' \equiv \sum_{1,3,5,\dots}$. Преобразования:

$$\begin{aligned} f(t') &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\{-n^2 \pi^2 t'\} = \\ &= 1 - 2 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 t'\} + \\ &+ 2 \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-4n^2 \pi^2 t'\}}_{\text{четн.}} \stackrel{(12)}{=} \\ &\stackrel{(12)}{=} -2 \sum' \dots + \frac{1}{2\sqrt{\pi t'}} \sum_{-n}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\} = \\ &= -2 \sum' \dots + \frac{1}{2\sqrt{\pi t'}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\}\right] = \\ &= -2 \sum' \dots + \frac{1}{2\sqrt{\pi t'}} \left[2 \sum' \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\} + \right. \\ &\left. + 1 + 2 \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t'}\right\}}_{\text{четн.}}\right] \stackrel{(12)}{=} \\ &\stackrel{(12)}{=} \frac{1}{\sqrt{\pi t'}} \sum' \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\} + \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{\pi t'}} \left[\sqrt{\pi t'} \left\{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2 \pi^2 t'\}\right\}\right] - \\ &- 2 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 t'\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi t'}} \sum' \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\} + \frac{1}{2} f(t') \Rightarrow \\ &\Rightarrow f(t') = \frac{2}{\sqrt{\pi t'}} \sum' \exp\left\{-\frac{n^2}{4t'}\right\}. \end{aligned}$$

Для рассматриваемой прикладной задачи с достаточной точностью можно положить (используя лишь частичные суммы из пяти слагаемых):

1. $t' \in [0, 10^{-4}] \Rightarrow f(t') \equiv 0$;
2. $t' \in [10^{-4}, 10^{-1}] \Rightarrow f(t') : (13)$;
3. $t' \in [10^{-1}, 1] \Rightarrow f(t') : (11)$;
4. $t' \geq 1 \Rightarrow f(t') = 1$.

Функция $f(t')$ имеет S -образный вид кривой насыщения (см. врезку на рисунке 1).

Окончание I этапа: $c(t_*, x) = \tilde{c}_1(\ell - x)\ell^{-1}$.

II этап ($t_* \rightarrow t_0 = 0$, начало отсчета t):

$$\begin{aligned} c_t &= Dc_{xx}, \quad 0 < x < \ell, \quad t > 0, \\ c(t, 0) &= \tilde{c}_2, \quad c(t, \ell) = 0, \quad t \geq 0, \\ c(0, x) &= \tilde{c}_1(\ell - x)\ell^{-1}, \quad x \in [0, \ell]. \end{aligned}$$

Решение: $c(t, x) = \tilde{c}_2(\ell - x)\ell^{-1} -$

$$-2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tilde{c}_2 - \tilde{c}_1}{n\pi} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell}.$$

Проникающий поток:

$$\begin{aligned} J_2(t) &= D\ell^{-1} [\tilde{c}_1 + (\tilde{c}_2 - \tilde{c}_1) \times \\ &\times \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right\}\right]]. \end{aligned}$$

Окончание II этапа: $c(t_*, x) = \tilde{c}_2(\ell - x)\ell^{-1}$.

III этап. Формулы аналогичны с циклической заменой $\tilde{c}_1 \rightarrow \tilde{c}_2$, $\tilde{c}_2 \rightarrow \tilde{c}_3$.

Результат склейки этапов в единый «экспериментальный» график проникающего потока $J(t)$ (условно $t = (t_1, t_1^* + t_2, t_2^* + t_3)$, $J = (J_1, J_2, J_3)$) показан на рисунке 1.

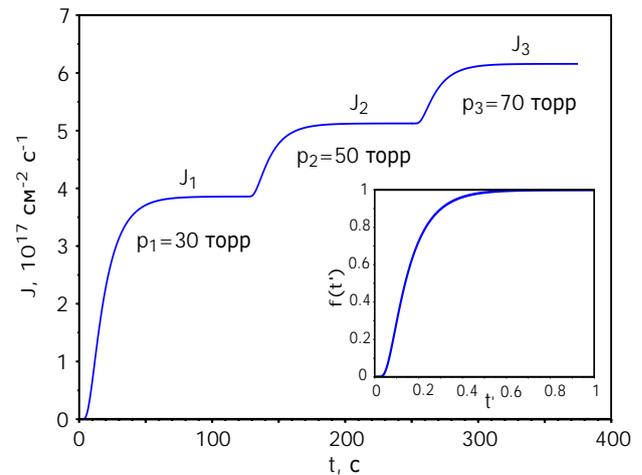


Рис. 1. Установление стационарных потоков

Пересчет давления в поток

В реальном эксперименте измеряется не проникающий поток, а давление газа в выходном объеме $V = V_{\text{out}}$. Поэтому приведем соответствующую формулу пересчета. Обозначим ν скорость откачки вакуумной системы ($[\nu] = \text{м}^3/\text{с}$). За основу примем уравнение состояния идеального газа: $pV = NkT$. Здесь $[p] = \text{Па}$, $[V] = \text{м}^3$, N — число частиц (молекул H_2), k — константа Больцмана. Дифференцируя по t , получаем $\dot{p}V = \dot{N}kT$.

Подсчитаем баланс частиц за время Δt :

$$\Delta N = \frac{J_\ell}{2} S \Delta t - \nu \Delta t \frac{N}{V}, \quad J_\ell = -SD \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell,$$

где $[N/V] = 1_{\text{H}_2}/\text{м}^3$ — концентрация, $[J_\ell] = 1_{\text{H}}/(\text{м}^2 \text{с})$. Множитель $1/2$ появился из-за того, что диффузионный поток атомарный, а частицей в объеме V является молекула H_2 .

Поделим уравнение материального баланса на Δt и устремим $\Delta t \rightarrow 0$. В итоге:

$$\begin{aligned} \dot{N}(t) &= \frac{J_\ell(t)}{2} S - \frac{\nu}{V} N(t) \Rightarrow \\ \Rightarrow \dot{p}V &= \dot{N}kT = kT \left[\frac{J_\ell}{2} S - \frac{\nu}{V} N \right] = \\ &= kTS \frac{J_\ell(t)}{2} - \frac{\nu}{V} \underbrace{kTN(t)}_{p(t)V} \Rightarrow \\ \Rightarrow \dot{p}(t) &= \frac{kTS}{2V} J_\ell(t) - \frac{\nu}{V} p(t), \quad p(0) = 0. \end{aligned}$$

Обозначая $\theta_1 = kTS/(2V)$, $\theta_0 = V/\nu$, получаем $\dot{p} = \theta_1 J_\ell - p/\theta_0$ ($p_0 = 0$), откуда

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t \exp \left\{ \frac{\tau - t}{\theta_0} \right\} J_\ell(\tau) d\tau.$$

Формула пересчета давления в поток:

$$J_\ell(t) = \frac{2V}{kTS} \dot{p}(t) + \frac{2\nu}{kTS} p(t).$$

Измеряемая функция $p(t)$ зашумлена, поэтому сначала применяем процедуру сглаживания, а потом вычисляем производную $\dot{p}(t)$. Заметим, что при достаточно мощной откачке и относительно медленной проницаемости первое слагаемое играет роль малой поправки к приближению $J_\ell \approx 2\nu p(t)/(kTS)$. По мере асимптотического выхода на стационар $\dot{p} \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{J} = 2\nu \bar{p}/(kTS)$.

Для вычисления времени запаздывания (см. далее) необходимо интегрирование:

$$\int_0^t J_\ell(\tau) d\tau = \frac{2V}{kTS} p(t) + \frac{2\nu}{kTS} \int_0^t p(\tau) d\tau,$$

что не требует предварительной аппроксимации $\dot{p}(t)$. Составной формулы Симпсона достаточно. Следует не забыть, что в текущем пункте используются единицы измерения $[kT] = \text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$, $[L] = \text{м}$, $[p] = \text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$ ($\text{Па} \approx 7.5 \times 10^{-3} \text{ торр}$), $[J] = 1_{\text{H}}/(\text{м}^2 \text{с})$. В дальнейшем изложении возвращаемся к принятым в данной статье единицам измерения.

Краевая задача водородопроницаемости

По достижении стационара в методе прорыва прекращаем откачку на выходе и поддержание постоянного давления на входе. Комплексный эксперимент переходит в стадию «сообщающихся сосудов»: давление на входе падает, на выходе растет (измеряются $p_{0,\ell}(t)$). Пока речь идет о прямой задаче моделирования давлений водорода в объемах $V_{\text{in,out}}$.

Дополнительные входные данные: $S = 0.5 \text{ см}^2$, $V_{\text{in}} = 1500 \text{ см}^3$, $V_{\text{out}} = 2200 \text{ см}^3$, $p_0(0) = \bar{p}_0 = \bar{p}_3$, $\bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}_0}$. Здесь ориентируемся на экспериментальные условия и данные по сплаву $\text{V}_{85}\text{Ni}_{15}$, конкретизированные в [5, 11].

Решаем краевую задачу водородопроницаемости, ловушками пренебрегаем ($a = 0$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(0, x) = (\ell - x) \bar{c}_3 \ell^{-1},$$

$$2s(T)\mu(T)p_{0,\ell}(t) - b(T)c_{0,\ell}^2(t) = \mp D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0,\ell},$$

$$\frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} = -[2s\mu p_{0,\ell}(t) - bc_{0,\ell}^2(t)]S,$$

$$Q_{\text{in,out}} = \alpha p_{0,\ell}(t) V_{\text{in,out}} T^{-1}.$$

Уточним, что в зависимостях D, b, s, μ от T берется температура мембраны, а в выражениях для $Q_{\text{in,out}}$ — температура газа в емкостях (учитываем поправку к комнатной температуре вследствие нагрева диффузионной ячейки). Модельные кривые давлений молекулярного водорода представлены на рисунке 2.

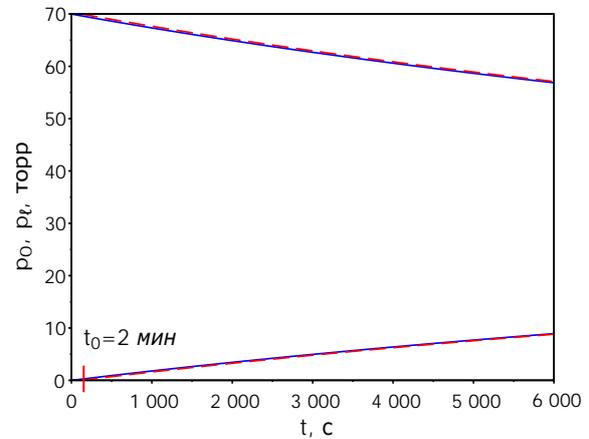


Рис. 2. Динамика давлений $p_{0,\ell}(t)$

Достаточно стандартных пакетов прикладных программ, если вместо «полной» модели использовать систему ОДУ (9), (10) (в выражения $M_{0,\ell}$ подставляем значения температуры водорода в объемах $V_{in,out}$). Для этого следует пропустить начальное время t_0 в пределах нескольких минут, пока установится квазистационарный режим (не квазиравновесный). Затем применяем изложенный выше алгоритм для модели быстрой проницаемости. На рисунке 2 отражено, что существенной дополнительной ошибки численного моделирования не возникает (визуально кривые совпадают). В принципе, дождавшись равномерного насыщения образца (выравнивания давлений), можно перейти к ТДС-эксперименту. В данной статье ограничимся «склеивкой» только двух типов экспериментов и ссылками [24–26] (ТДС-модели для цилиндрического образца и порошка представлены в публикациях [4, 27, 29]).

Для тестирования излагаемого далее алгоритма решения обратной задачи параметрической идентификации численно генерировались модельные кривые. Затем порождающие их параметры «забывались».

ОБЩАЯ МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ

Определение времени запаздывания

Для полноты изложения кратко опишем метод оценки коэффициента диффузии, предложенный Дайнесом–Бэррером. Асимптотически график потока $J_1(t)$ выходит на стационар $\bar{J}_1 = D\tilde{c}_1/\ell$. Соответственно, $Q(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau \approx \bar{J}_1[t - \ell^2/(6D)]$ ($t \geq t_* = t_*^*$). Пересечение асимптоты с осью t дает так называемое время запаздывания $\tau_0 = \ell^2/(6D)$, по которому оценивается коэффициент диффузии. Аналитически

$$\tau_0 \approx t_* - \int_0^{t_*} J_1(\tau) \bar{J}_1^{-1} d\tau, \quad J_1 \approx \bar{J}_1, \quad t \geq t_*.$$

Обратим внимание на то, что под интегралом — относительная величина, не требующая абсолютных значений проникающего потока в каких-либо единицах измерения ($\bar{J}_1 = \sup J_1(t)$). Кроме того, значение τ_0 не зависит от \tilde{c}_1 . Обычно считается, что на входе быстро устанавливается практически равновесная концентрация $\tilde{c}_1 = \Gamma\sqrt{\bar{p}_1}$, что позволяет по соответствующему значению $\bar{J}_1 = D\tilde{c}_1/\ell$ дополнительно оценить растворимость $\Gamma = \sqrt{2s\mu/b}$ и проницаемость $\Phi = D\Gamma$. В данной работе считаем такое предположение слишком оптимистическим. Ослабим его с целью повышения точности дальнейших оценок. Полагаем,

что по условиям эксперимента можно считать быстрым установление стационарной входной концентрации $c_0(t) \approx \tilde{c}_1 < \bar{c}_1$ ($t \geq \varepsilon, \varepsilon \ll 1$) при соблюдении $c_\ell(t) \approx 0$. Само значение \tilde{c}_1 еще предстоит уточнить. Таким образом, на данном этапе достоверной считаем только оценку коэффициента диффузии D .

При новом отсчете времени ($t_* \rightarrow t_0 = 0$), интегрируя выражение $J_2(t)$, получаем

$$\int_0^t [J_2(\tau) - \bar{J}_1] d\tau \approx [\bar{J}_2 - \bar{J}_1] \cdot [t - \ell^2(6D)^{-1}],$$

где $\bar{J}_i = D\tilde{c}_i/\ell$, $t \geq t_* = t_*^*$. Формально, меняя не только начальное время, но и уровень отсчета потока (превышение значения \bar{J}_1), получаем те же выражения для времени запаздывания и оценки D . Дополнительной информации (об искомым поверхностных параметрах b, s) нет, но тройной прорыв позволяет усредненно уточнить D . Для модельного численного эксперимента $\tau_{01} \approx \tau_{02} \approx \tau_{03} \approx 20.82$ с.

Изотерма. Начальные приближения b, s

В экспериментальной практике часто строят и анализируют изотерму — график зависимости стационарного проникающего потока \bar{J} от входного давления \bar{p} при вакуумной откачке на выходе. Если ориентироваться на закон Сивертса и (квази)равновесную концентрацию $\tilde{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$ на входе (соответственно $\bar{J} = D\tilde{c}/\ell$), то естественно строить график $\bar{J} = \bar{J}(\sqrt{\bar{p}})$.

Проанализируем уравнение стационара:

$$2s\mu\bar{p} - b\tilde{c}^2 = \bar{J} = D\tilde{c}\ell^{-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tilde{c} = a[-1 + \sqrt{1 + a^{-2}\Gamma^2\bar{p}}], \quad a \equiv D(2\ell b)^{-1},$$

$$\bar{J} = D\tilde{c}\ell^{-1} = D\ell^{-1}a[-1 + \sqrt{1 + a^{-2}\Gamma^2\bar{p}}].$$

Асимптотический анализ показывает, что зависимость $\bar{J}(\sqrt{\bar{p}})$ имеет вид параболы ($\bar{J} \propto \bar{p}$) при малых давлениях напуска \bar{p} :

$$a^{-2}\Gamma^2\bar{p} \equiv x^2 \quad (x \propto \sqrt{\bar{p}}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tilde{c} = a[-1 + \sqrt{1 + x^2}] = a[0.5x^2 + \dots]$$

и вид прямой при относительно больших \bar{p} :

$$a^{-2}\Gamma^2\bar{p} \gg 1 \Rightarrow \bar{J} = -D^2(2\ell^2b)^{-1} + D\Gamma\ell^{-1}\sqrt{\bar{p}}.$$

По прямолинейному участку изотермы находим $D\Gamma/\ell$ (наклон) и, зная оценку D , определяем начальное приближение коэффициента растворимости Γ . По пересечению прямой с осью ординат находим b . Зная значения $\Gamma = \sqrt{2s\mu/b}$ и b , вычисляем s и $\Phi = D\Gamma$.

Графическая иллюстрация (используя минимальный набор вычисленных модельных значений $\bar{J}_{1,2,3}$) представлена на рисунке 3.

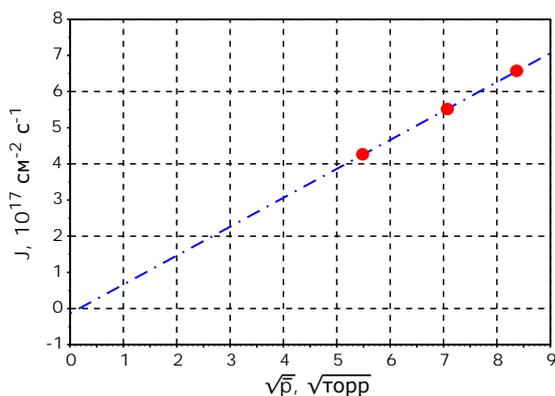


Рис. 3. Экстраполяция изотермы стационара \bar{J}

Отметим, что найденные начальные приближения хорошо согласуются с исходными «забытыми» параметрами:

	«истинное» зн-е	приблиз. зн-е
D	2.00×10^{-5}	2.0012×10^{-5}
b	5.72×10^{-24}	5.8371×10^{-24}
s	1.20×10^{-4}	1.2221×10^{-4}
Γ	2.00×10^{20}	1.9984×10^{20}
Φ	4.00×10^{15}	3.9993×10^{15}

Финальная стадия алгоритма параметрической идентификации

Приведенная таблица отражает лишь вычислительные погрешности при решении прямой и обратной задач. Реальные экспериментальные данные зашумлены. Алгоритм идентификации использует лишь интегральные операторы обработки измерений, что нацелено на определенную помехоустойчивость. В методе прорыва погрешности измерений значительны, требуются данные о проникающем потоке (а это связано с уточнением характеристик вакуумной системы). Модель скачка концентрации растворенного водорода на входе также не отличается высокой точностью. Приходим к выводу, что стадия «сообщающихся сосудов», когда измеряются давления молекулярного водорода в течение длительного времени, характеризуется значительно более высокой точностью измерений.

Поэтому первую стадию комплексного эксперимента воспринимаем как этап начальной оценки коэффициентов D , b , s . Принципиальным моментом является единственность решения обратной задачи, поскольку данные, полученные на тонких мембранах, обобщаются (пересчитываются) на реальные конструкции.

Окончательная «доводка» результата осуществляется локальным варьированием предварительных значений D , b , s уже по модели быстрой водородопроницаемости (система ОДУ). Обычно довольствуются приемлемым визуальным совпадением экспериментальных и модельных графиков давлений. Теоретический анализ сопоставимости уровня погрешностей измерений (а известны лишь примерные оценки) и точности решения обратной задачи параметрической идентификации (математически трудная задача) практически нереален и не является первостепенно актуальным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-00744).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимов В. Н., Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Лившиц А. И. Перенос водорода металлами 5-й группы: достижение максимальной плотности потока сквозь ванадиевую мембрану // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 5. С. 88–94.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. 296 с.
3. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль. М.: Мир, 1981. Т. 1, 506 с.; т. 2, 430 с.
4. Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Диффузионный пик ТДС-спектра дегидрирования: краевая задача с подвижными границами // Математическое моделирование. 2008. Т. 19, № 11. С. 67–79.
5. 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.
6. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.
7. Ленг С. Эллиптические функции. М.: Наука, 1984. 312 с.
8. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
9. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа, часть 2. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1963. 516 с.
10. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
11. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // Journal of Membrane Science. 2010. Vol. 362, iss. 1–2. P. 12–28. doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.068

12. *Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A.* Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modelling // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, iss. 17. P. 9060–9069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092
13. *Gabis I. E.* The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // *Technical Physics*. 1999. Vol. 44, iss. 1. P. 90–94. doi: 10.1134/1.1259257
14. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage* / Ed. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010. 353 p.
15. *Indeitsev D. A., Semenov B. N.* About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // *Acta Mechanica*. 2008. Vol. 195, iss. 1. P. 295–304. doi: 10.1007/s00707-007-0568-z
16. *Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B.* Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645, supp. 1. P. S36–S40. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.242
17. *Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr.* Metal hydride hydrogen compressors: a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 11. P. 5818–5851. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.158
18. *Song G., Dolan M. D., Kellam M. E., Liang D., Zambelli S.* V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 509, iss. 38. P. 9322–9328. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.020
19. *Terrani K. A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D. R.* The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // *Journal of Nuclear Materials*. 2010. Vol. 397, iss. 1–3. P. 61–68. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.12.008
20. *The hydrogen economy* / Eds M. Ball, M. Wietschel. Cambridge Univ. Press, 2009. 646 p.
21. *Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York, 2009. 338 p. doi: 10.1007/978-0-387-77712-2.
22. *Voyt A., Sidorov N., Sipatov I., Dobrotvorskiy M., Piven V., Gabis I.* Hydrogen solubility in V₈₅Ni₁₅ alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, iss. 5. P. 3058–3063. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.033
23. *Zaika Yu. V., Bormatova E. P.* Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, iss. 1. P. 1295–1305. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.099
24. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, iss. 1. P. 405–415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104
25. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermodesorption // *Advances in Materials Science and Applications*. World Acad. Publ. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003
26. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Determination of effective recombination coefficient by thermodesorption method // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 28. P. 15819–15826. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.117
27. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydrating // *Applied Mathematical Modelling*. 2009. Vol. 33, iss. 10. P. 3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018
28. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // *Mathematical Modelling*. Nova Sci. Publishers. 2013. P. 269–302.
29. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, iss. 1. P. 1239–1247. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121
30. *Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C.* Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes // *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 269, iss. 1–2. P. 60–65. doi: 10.1016/j.memsci.2005.06.018

Поступила в редакцию 05.05.2017

REFERENCES

1. *Alimov V. N., Busnyuk A. O., 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, iss. 3. P. 228–230. doi: 10.1134/S1063785014030031

2. *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami* [Interactions of hydrogen with metals]. Ed. A. P. Zakharov. Moscow: Nauka, 1987. 296 p.

3. *Vodorod v metallakh* [Hydrogen in metals]. Eds G. Alefel'd, J. Fel'kl'. Moscow: Mir, 1981. Vol. 1, 2. 506, 403 p.

4. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Diffuzionnyi pik TDS-spektra degidrirovaniya: kraevaya zadacha s podvizhnymi granitsami [Diffusion

- peak of TDS-spectrum of dehydrogenation: a boundary-value problem with moving bounds]. *Matematicheskoe modelirovanie [Mathematical Models and Computer Simulations]*. 2008. Vol. 19, iss. 11. P. 67–79.
5. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I., Sidorov N. I. Modelirovanie vodorodopronitsaemosti splavov dlya membrannogo gazorazdeleniya [Modeling of H_2 -permeability of alloys for gas separation membranes]. *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie [Computer Research and Modeling]*. 2016. Vol. 8, iss. 1. P. 121–135.
 6. *Izotopy vodoroda. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya [Hydrogen isotopes. Fundamental and applied studies]*. Ed. A. A. Yukhimchuk. Sarov: RFYaTs-VNIIEF, 2009.
 7. Lang S. *Elliptic functions*. Addison-Wesley Publishing, 1973. 326 p.
 8. Pisarev A. A., Tsvetkov I. V., Marenkov E. D., Yarko S. S. Pronitsaemost' vodoroda cherez metally [Hydrogen permeability through metals]. Moscow: MIFI, 2008. 144 p.
 9. Whittaker E. T., Watson G. N. *A Course of Modern Analysis*. Cambridge Univ. Press, 1996. 612 p.
 10. Cherdantsev Yu. P., Chernov I. P., Tyurin Yu. I. *Metody issledovaniya sistem metall-vodorod [Methods of studying metal-hydrogen systems]*. Tomsk: TPU, 2008. 286 p.
 11. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 362, iss. 1–2. P. 12–28. doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.068
 12. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, iss. 17. P. 9060–9069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092
 13. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids. *Technical Physics*. 1999. Vol. 44, iss. 1. P. 90–94. doi: 10.1134/1.1259257
 14. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. Ed. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010. 353 p.
 15. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence. *Acta Mechanica*. 2008. Vol. 195, iss. 1. P. 295–304. doi: 10.1007/s00707-007-0568-z
 16. Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645, supp. 1. P. S36–S40. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.242
 17. Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr. Metal hydride hydrogen compressors: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 11. P. 5818–5851. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.158
 18. Song G., Dolan M. D., Kellam M. E., Liang D., Zambelli S. V-Ni-Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 509, iss. 38. P. 9322–9328. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.020
 19. Terrani K. A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D. R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials*. 2010. Vol. 397, iss. 1–3. P. 61–68. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.12.008
 20. *The hydrogen economy*. Eds M. Ball, M. Wietschel. Cambridge Univ. Press, 2009. 646 p.
 21. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer, New York, 2009. 338 p. doi: 10.1007/978-0-387-77712-2
 22. Voyt A., Sidorov N., Sipatov I., Dobrotvorskii M., Piven V., Gabis I. Hydrogen solubility in V₈₅Ni₁₅ alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, iss. 5. P. 3058–3063. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.033
 23. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, iss. 1. P. 1295–1305. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.099
 24. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, iss. 1. P. 405–415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104
 25. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption. *Advances in Materials Science and Applications. World Acad. Publ.* 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003
 26. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Determination of effective recombination coefficient by thermodesorption method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 28. P. 15819–15826. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.117
 27. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: Diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding. *Applied Mathematical Modelling*. 2009. Vol. 33, iss. 10. P. 3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018.
 28. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface. *Mathematical Modelling. Nova Sci. Publishers*. 2013. P. 269–302.

29. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, iss. 1. P. 1239–1247. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121

30. *Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C.* Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 269, iss. 1–2. P. 60–65. doi: 10.1016/j.memsci.2005.06.018

Received May 5, 2017

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Заика Юрий Васильевич

рук. лаб. моделирования природно-технических систем, д. ф.-м. н.
Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: zaika@krc.karelia.ru
тел.: (8142) 780059

Родченкова Наталья Ивановна

старший научный сотрудник, к. ф.-м. н.
Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: nirodchenkova@krc.karelia.ru
тел.: (8142) 766312

CONTRIBUTORS:

Zaika, Yury

Institute of Applied Mathematical Research,
Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,
Russia
e-mail: zaika@krc.karelia.ru
tel.: (8142) 780059

Rodchenkova, Natalia

Institute of Applied Mathematical Research,
Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,
Russia
e-mail: nirodchenkova@krc.karelia.ru
tel.: (8142) 766312