

MODELLING OF TDS-SPECTRA OF DEHYDRATING

Zaika Yu.V. *, Chernov I.A.

Institute of Applied Mathematical Research of Karelian Research Centre, RAS,
Pushkinskaya street, 11, Petrozavodsk, 185610 Russia

Introduction

Termodesorption spectrometry (TDS) method is widely used when studying metal-hydrogen systems. The sample is heated in a vacuum chamber, the desorption flux of hydrogen is registered and the kinetic parameters of the considered model are estimated. The flux dependence on temperature (the TDS-spectrum) may have a few peaks which correspond to different sets of limitative factors. Mathematical justification of boundary-value problems can be found in [1,2]. For distinctness let us keep in mind the work [3] which contains experimental results. For high-temperature desorption peak and small powder particles diffusion can be considered as quick.

Mathematical models

Bearing in mind a powder material, let us consider a sphere of radius L with a hydride core inside of a varying radius $\rho(t)$ (β phase). A spherical layer of width $(L - \rho)$ is metal with dissolved hydrogen (α phase). Two suppositions are commonly used for the desorption process: 1) hydrogen atoms come from bulk to the surface and desorb forming molecules; 2) for "porous" materials hydrogen desorbs directly from the near-to-surface bulk. The heating is assumed to be monotonous (usually a linear heating $T(t) = T_0 + vt$ is used), diffusion in the β phase – relatively slow. Concentration $c_\beta = Q$ has no time to change during the experiment – dehydrating proceeds as hydride core shrinking with degassing of metal with dissolved hydrogen. All coefficients are considered Arrhenius with respect to temperature. Here a class of models is presented which are derived from the law of conservation of mass with the assumptions above.

1. Atom flux with density $I(t)$ at the moving phase boundary initially has time to keep the equilibrium concentration in the α phase $c(t) = c_\alpha(t) = \bar{c}$ ($\bar{c} = \eta Q$, $0 < \eta < 1$). At that the desorption flux density is square:
 $J(t) = b(t) \bar{c}^2$,
 $b(t) = b(T(t)) = b_0 \exp\{-E_b / RT\}$.

The hydride core radius monotonically decreases according to an ordinary differential equation with initial data $\rho(0) = L$:

$$\dot{\rho}(t) = L^2 [\mu sp(T)p(t) - b(t) \bar{c}^2] [(Q - \bar{c})\rho^2(t)]^{-1}$$

which can be integrated in elementary functions. Here μsp is for density of return flux of H due to pressure $p(t)$ of H_2 in the chamber.

How to obtain this equation is briefly shown below. Assume that during time dt the hydride core volume decreased from V to $V - dV$. Concentration difference in the layer with volume dV (had been Q , became \bar{c}) is gone away with a flux (in the considered case it is the desorption flux with return taken into consideration. So one can obtain (S is for square of sphere) $(Q - \bar{c})dV = -(b\bar{c}^2 - \mu sp)S(L)dt$. From this expression the phase bound movement equation easily follows. Later phase bound equations (Stefan conditions) are obtained in a similar way.

From the measurement model it follows that

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t J \exp\{(\tau - t)/\theta_0\} d\tau, \theta_i = \text{const},$$

the flux $J(t) = (\dot{\rho}(t) + p(t)/\theta_0)/\theta_1$ is determined from the registered with mass-spectrometer pressure uniquely. For the powerful vacuum system $\mu sp \approx 0$. From the certain time $I(t_0)\rho^2 = J(t_0)L^2$ hydride decomposition can't further equilibrate desorption:

$$-[Q - c(t)]\dot{\rho}(t) = I(t), \rho(t_0) = \rho_0,$$

$$(L^3 - \rho^3) \dot{c} / 3 = I\rho^2 + (\mu sp - bc^2)L^2,$$

$$c(t_0) = \bar{c}, c(t) \neq \bar{c}, t > t_0.$$

The first equation here is the Stefan condition, which serves as the phase bound movement law. In the distributed case it should have $c = c(t, \rho)$ in it. For hydride decomposition let us assume $I(t) = k(T)Q(1 - c/\bar{c})$. Potential hydride decomposition rate is proportional to Q but closeness of the solution concentration to equilibrium level serves as binding factor.

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

Consider the substance balance: (quantities $V_\beta(t)$ and $V_\alpha(t)$ are for volumes of the hydride core and the α phase layer respectively):

$$QV_\beta + cV_\alpha + S(L) \int_0^t (bc^2 - \mu sp) d\tau = \text{const}.$$

Differentiating on t and using the Stefan condition one obtains the second equation above.

After hydride ends ($\rho(t_*) = 0$) the degassing takes place, formally $\rho = 0$, $I = 0$, $t \geq t_*$.

2. Before the heating starts bulk desorption forms an initial crust of metal with dissolved H , later everything is defined by the heating and the relationship between current decomposition and desorption parameters: the model is as in item 1 ($t \geq t_0$), but for $t \geq 0$. At that $c(0) = \bar{c}$, $\rho(0) = \rho_0 < L$.

3. Now let us somewhat complicate the model, taken the radial distribution into consideration: $c = c(t, r)$, $r \in [\rho, L]$. From the diffusion equation in spherical co-ordinates

$$c_t(t, r) = D(T) [c_{rr}(t, r) + 2c_r(t, r)/r]$$

at high diffusion coefficient

$D = D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D / RT\} = D(t)$ and $c_t / D \ll 1$ by integrating [...] = 0 one obtains an expression $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ which is a slowly changing stationary distribution, rode by low speed of phase bound compared to diffusion of hydrogen in the solution and desorption. Function parameters $A(t)$, $B(t)$ are defined from mass conservation, so the following model is obtained:

$$\begin{aligned} c(t, r) &= A(t) + B(t)/r, \quad r \in [\rho(t), L], \\ I(t)\rho^2(t) + [\mu s(T)p(t) - b^2(t)c(t, L)]L^2 &= \\ &= \dot{A}(t)[L^3 - \rho^3(t)]/3 + \dot{B}(t)[L^2 - \rho^2(t)]/2, \\ I(t) &= -D(T)c_r(t, \rho(t)) = B(t)D(T)/\rho^2(t), \\ -[Q - c(t)]\dot{\rho}(t) &= I(t), \quad \rho(t_0) = \rho_0 < L, \\ I(t) &= k(T)Q(1 - c(t, \rho(t))/\bar{c}). \end{aligned}$$

When the hydride core disappears, the degassing of metal with dissolved hydrogen takes place.

4. If the role of the surface is significant, $q(t)$ is for hydrogen atoms concentration on it, desorption is considered as surface, and in the bulk

$c = c(t)$, then one obtains together with phase bound movement equation and the hydride decomposition model the following equations:

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &= \mu s(T)p(t) - b(t)q^2(t) + \\ &+ I(t)\rho^2(t)/L^2 - [L^3 - \rho^3(t)]\dot{c}(t)/(3L^2), \\ q(0) &= \bar{q}, \quad \mu sp(0) = b(0)\bar{q}^2. \end{aligned}$$

One more equation is needed, which would connect the surface concentration with the near-to-surface bulk concentration. In the simplest case if the solution is quick the following condition is added $c(t) = g(T)q(t)$, $\bar{c} = g(T(0))\bar{q}$.

5. If in the model with surface the quasi-stationary distribution $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$, $r \in [\rho, L]$ is used instead of $c = c(t)$ then together with the Stefan condition and the hydride decomposition model the following holds:

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &= \mu s(T)p(t) - b(t)q^2(t) + I(t)\rho^2(t)/L^2 - \\ &- \dot{A}[L^3 - \rho^3(t)]/(3L^2) - \dot{B}[L^2 - \rho^2(t)]/(2L^2), \\ q(0) &= \bar{q}, \quad c(t, L) = g(T)q(t), \\ I &= -Dc_r(t, \rho) = BD/\rho^2. \end{aligned}$$

In the paper the results of numerical analysis of the presented models compared with experimental data are presented. In addition to one particle approximation, the multi-particle case (with normal size distribution) is considered. This obviously leads to more smooth desorption peaks.

The authors are grateful to prof. I.E. Gabis for problem statement, valuable discussions and critical remarks.

References

1. Zaika Yu.V. The solvability of the equations for a model of gas transfer through membranes with dynamic boundary conditions. Computer Mathematics and Mathematical Physics 1996; 36(12):1731-1741.
2. Zaika Yu. V., Chernov I. A. Nonlinear dynamical boundary-value problem of hydrogen thermal desorption. Int. J. of Mathematics and Mathematical Sciences 2003; 23:1447-1465.
3. Gabis I., Evard E., Voyt A., Chernov I., Zaika Yu. Kinetics of decomposition of erbium hydride. Journal of Alloys and Compounds 2003 (at press).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТДС-СПЕКТРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Заика Ю.В.* , Чернов И.А.

Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН,
Ул. Пушкинская 11, Петрозаводск, 185610 Россия

Введение

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) широко используется при исследовании систем металл-водород. Образец нагревают в вакуумной камере, регистрируя десорбционный поток водорода и оценивая кинетические параметры рассматриваемой модели. График зависимости потока от температуры (ТДС-спектр) может содержать несколько пиков, соответствующих различным наборам лимитирующих факторов. Математическое обоснование крайних задач имеется в [1,2]. Для определенности будем ориентироваться на работу [3], содержащую экспериментальный материал. Представляется, что для высокотемпературного всплеска десорбции в случае частиц малого размера диффузию можно считать быстрой.

Математические модели

Имея в виду порошкообразный материал, рассмотрим шар радиуса L , а в нем гидридное ядро переменного радиуса $\rho(t)$ (β фаза). Шаровой слой толщины $(L - \rho)$ – металл с растворенным водородом (α фаза). Относительно характера десорбции обычно используют следующие предположения: 1) атомы водорода выходят из объема на поверхность и десорбируются, соединившись в молекулы; 2) для «пористых» материалов десорбция идет непосредственно из приповерхностного объема. Считаем нагрев монотонным (обычно используют линейный закон $T(t) = T_0 + vt$), диффузию в β фазе – относительно медленной. Концентрация $c_\beta = Q$ не успевает существенно меняться в течение эксперимента – дегидрирование происходит по сценарию сжатия гидридного ядра с дегазацией металла с растворенным водородом. Все коэффициенты предполагаем аррениусовскими по температуре. Представим класс моделей дегидрирования, которые при указанных предположениях выводятся из соотношений материального баланса.

1. Поток атомов водорода с плотностью $I(t)$ на движущейся границе раздела фаз вначале успевает поддерживать равновесную концентрацию в α фазе, то есть $c(t) = c_\alpha(t) = \bar{c}$

($\bar{c} = \eta Q$, $0 < \eta < 1$). При этом плотность десорбционного потока определяется квадратичной зависимостью от концентрации в растворе:

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

$$b(t) = b(T(t)) = b_0 \exp\{-E_b / RT\}.$$

Радиус гидридного ядра монотонно уменьшается согласно обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\dot{\rho}(t) = L^2 [\mu s(T) p(t) - b(t) \bar{c}^2] [(Q - \bar{c}) \rho^2(t)]^{-1}$$

с начальными данными $\rho(0) = L$, которое допускает явное интегрирование. Здесь μsp – плотность возвратного потока H вследствие имеющегося давления $p(t) H_2$ в камере.

Кратко укажем схему вывода этого уравнения. Пусть объем гидридного ядра за время dt уменьшился на dV . Разница концентраций в слое объемом dV (было Q , стало \bar{c}) уносится потоком (в данном случае – десорбцией с учетом возврата). Имеем (S – площадь сферы): $(Q - \bar{c}) dV = -(b\bar{c}^2 - \mu sp) S(L) dt$, откуда следует уравнение движения границы. Далее уравнения на границе раздела фаз (условие Стефана) выводятся аналогично.

В силу модели измерений

$$p = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t) / \theta_0\} d\tau, \quad \theta_i = \text{const},$$

поток $J(t) = (\dot{\rho}(t) + p(t) / \theta_0) / \theta_1$ по регистрируемому с помощью масс-спектрометра давлению молекулярного водорода в камере определяется однозначно. Для мощной вакуумной системы $\mu sp \approx 0$. В определенный момент времени $I(t_0) \rho^2 = J(t_0) L^2$ и далее распад гидрида уже не компенсирует десорбцию:

$$-[Q - c(t)] \dot{\rho}(t) = I(t), \quad \rho(t_0) = \rho_0,$$

$$(L^3 - \rho^3) \dot{c} / 3 = I \rho^2 + (\mu sp - bc^2) L^2,$$

$$c(t_0) = \bar{c}, \quad c(t) \neq \bar{c}, \quad t > t_0.$$

Первое уравнение – условие Стефана, описывающее движение границы раздела фаз. В рассужденном случае в нем следует полагать $c = c(t, \rho)$. Для распада гидрида примем

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

$I(t) = k(T)Q(1 - c/\bar{c})$. Потенциальная скорость распада пропорциональна Q , но сдерживающим фактором является близость концентрации в растворе к равновесному уровню.

Рассмотрим баланс вещества ($V_\beta(t)$ – объем гидридного ядра, $V_\alpha(t)$ – слоя с α фазой):

$$QV_\beta + cV_\alpha + S(L) \int_0^t (bc^2 - \mu sp) d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируя по t , имеем с учетом условия Стефана второе уравнение. После окончания гидрида ($\rho(t_*) = 0$) идет дегазация: формально следует считать $\rho = 0$, $I = 0$, $t \geq t_*$.

2. До начала нагрева объемная десорбция формирует начальную корку металла с растворенным водородом, а затем все определяется нагревом и соотношением текущих параметров распада и десорбции: модель п. 1 ($t \geq t_0$), но уже для $t \geq 0$: $c(0) = \bar{c}$, $\rho(0) = \rho_0 < L$.

3. Несколько усложним математическую модель, учитывая распределение по радиусу r : $c = c(t, r)$, $r \in [\rho, L]$. Из уравнения диффузии в сферических координатах

$$c_t(t, r) = D(T) [c_{rr}(t, r) + 2c_r(t, r)/r]$$

при больших коэффициентах диффузии $D = D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D/RT\} = D(t)$

и $c_r/D \ll 1$ после интегрирования [...] = 0 получим выражение $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ – медленно меняющийся квазистационар, обусловленный малой скоростью движения границы раздела фаз по сравнению с диффузией атомов водорода в растворе и десорбцией. Функциональные параметры $A(t)$, $B(t)$ определяются из баланса вещества, что приводит к следующей математической модели:

$$\begin{aligned} c(t, r) &= A(t) + B(t)/r, \quad r \in [\rho(t), L], \\ I(t)\rho^2(t) + [\mu s(T)p(t) - b^2(t)c(t, L)]L^2 &= \\ &= \dot{A}(t)[L^3 - \rho^3(t)]/3 + \dot{B}(t)[L^2 - \rho^2(t)]/2, \\ I(t) &= -D(T)c_r(t, \rho(t)) = B(t)D(T)/\rho^2(t), \\ -[Q - c(t)]\dot{\rho}(t) &= I(t), \quad \rho(t_0) = \rho_0 < L, \\ I(t) &= k(T)Q(1 - c(t, \rho(t))/\bar{c}). \end{aligned}$$

По окончании гидридного ядра – обычная дегазация металла с растворенным водородом.

4. Если выделить поверхность, концентрацию атомов водорода на ней обозначить че-

рез $q(t)$, десорбцию считать поверхностной, а в объеме $c = c(t)$, то получим совместно с уравнением движения границы и моделью распада гидрида соотношения

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &= \mu s(T)p(t) - b(t)q^2(t) + \\ &+ I(t)\rho^2(t)/L^2 - [L^3 - \rho^3(t)]\dot{c}(t)/(3L^2), \\ q(0) &= \bar{q}, \quad \mu sp(0) = b(0)\bar{q}^2. \end{aligned}$$

Необходимо еще одно соотношение, характеризующее связь поверхностной концентрации с приповерхностной объемной. В простейшем случае при быстром растворении добавим условие $c(t) = g(T)q(t)$, $\bar{c} = g(T(0))\bar{q}$.

5. Если и в модели с поверхностью вместо $c = c(t)$ использовать квазистационар в форме $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$, $r \in [\rho, L]$, то помимо условия Стефана и модели распада имеем

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &= \mu s(T)p(t) - b(t)q^2(t) + I(t)\rho^2(t)/L^2 - \\ &- \dot{A}[L^3 - \rho^3(t)]/(3L^2) - \dot{B}[L^2 - \rho^2(t)]/(2L^2), \\ q(0) &= \bar{q}, \quad c(t, L) = g(T)q(t), \\ I &= -D c_r(t, \rho) = BD/\rho^2. \end{aligned}$$

В работе приводятся результаты численного анализа представленных моделей дегидрирования методом ТДС и их сравнение с экспериментальными данными. Помимо одночастичного приближения рассматривается и случай (нормального) распределения частиц по размерам. Это, естественно, приводит к некоторому сглаживанию десорбционных пиков.

Авторы благодарят проф. И.Е. Габиса за постановку задачи, ценные обсуждения и критические замечания.

Литература

1. Zaika Yu.V. The solvability of the equations for a model of gas transfer through membranes with dynamic boundary conditions. Computer Mathematics and Mathematical Physics 1996; 36(12):1731-1741.
2. Zaika Yu. V., Chernov I. A. Nonlinear dynamical boundary-value problem of hydrogen thermal desorption. Int. J. of Mathematics and Mathematical Sciences 2003; 23:1447-1465.
3. Gabis I., Evard E., Voyt A., Chernov I., Zaika Yu. Kinetics of decomposition of erbium hydride. Journal of Alloys and Compounds 2003 (at press).