

На правах рукописи



Чернов Илья Александрович

**Математическое моделирование кинетики
формирования и разложения гидридов металлов**

1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Работа выполнена в Институте прикладных математических исследований — обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

Официальные оппоненты: **Арзамасцев Александр Анатольевич**
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», профессор кафедры математического и прикладного анализа.

Чернецкая Ирина Евгеньевна
доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», заведующий кафедрой вычислительной техники

Клямкин Семен Нисонович
доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 21 декабря 2023 в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.360.02 на базе Петрозаводского государственного университета по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского государственного университета и на сайте <http://petrsu.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Москин Николай Дмитриевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Понимание и математическое описание кинетики формирования и разложения гидридов металлов весьма важно для различных приложений, в частности, в сфере энергетики. Водород обладает рядом достоинств (включая экологическую безопасность, нулевые выбросы углекислого газа, возобновляемость и т.д.) в качестве энергоносителя, а гидриды металлов — в роли формы хранения водорода: низкое давление, близкая к комнатной температура реакции, высокая безопасность, низкая токсичность. Находят они применение и в других областях, например, в элементах питания (батарейках). При отказе от углеводородного топлива, будь то с целью сокращения выбросов углекислого газа или по причине ограниченности запасов, альтернативой являются, по существу, только электромобили и водородный транспорт на базе топливных элементов. Гидриды металлов применяются в некоторых аккумуляторах электричества и могут обратимо связывать водород, то есть их изучение важно для обеих областей. Математическое описание комплекса реакций и физико-химических процессов, составляющих содержание разложения и формирования гидридов металлов, достаточно сложно. Необходимо учитывать несколько взаимодействующих процессов, а также существенное выделение или поглощение теплоты, морфологию фаз и т.п. Некоторые прямые задачи, то есть, описание динамики процесса на основе базовых представлений об элементарных процессах и характеристиках материалов, имеют неклассическую постановку, а для решения обратных — определения характеристик материалов или технических систем по измерениям тех или иных наблюдаемых величин — отсутствуют универсальные эффективные методы решения. Существующие источники дают противоречивую информацию о скоростях выделения и поглощения водорода и о лимитирующих факторах. Следует учитывать, что процессы в существенной степени нелинейны, что приводит к нарушению принципа суперпозиции; по этой причине, например, специализированный эксперимент по измерению коэффициента диффузии водорода в гидриде металла дает не столь много для модели формирования этого гидрида. Еще сложнее процессы в металлгидридном топливном баке. Численные эксперименты требуют модификации математических моделей, в связи с чем возникает необходимость разработки гибкого настраиваемого программного обеспечения, адаптированного к высокопроизводительным вычислительным средам. Весьма бурное развитие вычислительной техники за последние два-три десятилетия привело к открытию совершенно новых возможностей математической обработки результатов экспериментов и численного моделирования. Помимо суперкомпьютерных вычислительных центров, доступность и мощность которых также возросли, появились и получили развитие гетерогенные вычислительные сети, использующие доступные неспециализированные вычислительные устройства (или даже простаивающую мощность). Для эффективного применения таких систем требуется особое программное обеспечение. Разработанные модели, методы и программное обеспечение могут ока-

заться полезными и в более широком классе задач моделирования взаимодействия водорода с металлами.

Степень разработанности темы исследования. Для анализа экспериментальных кривых широко применяются методы функциональных масштабов, в том числе метод Аврами-Ерофеева. Имеются успешные попытки развития этого подхода на основе описания динамики формы фаз, а также обобщение, известное как подход Джонсона-Аврами-Мела-Колмогорова, принимающее во внимание перекрытие растущих зародышей новой фазы. Феноменологическое описание встречается в работах Г. Мейера, Й. Блоха, Й. Цейри. Наш подход к построению математических моделей и разностных схем для их расчета опирается на работы д.ф.-м.н., проф. Ю.В. Заики, как и приемы решения обратных задач, включая использование сопряженных операторов. Построение и анализ разностных схем развивают классические работы А.А. Самарского с соавторами, Б.М. Будака, О.А. Ладыженской и др.

Цель и задачи диссертационной работы: Целью работы является математическое описание процессов формирования и разложения гидридов металлов и разработка комплекса моделей для различных условий и материалов для оценки параметров материала и детального понимания протекающих процессов; математическое обоснование соответствующих краевых задач.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Постановка краевых задач, описывающих гидридный фазовый переход, в форме краевых диффузионных задач либо нелинейных систем обыкновенных дифференциальных уравнений, с учетом нелинейных процессов на границах раздела фаз и свободной границы;
- Применение построенных моделей к экспериментальным данным по кинетике формирования и разложения гидридов металлов для апробации модели и извлечения новой информации о деталях протекающих процессов и характеристиках материала;
- Доказательство теорем о сходимости разностных схем и свойствах решений краевых задач — моделей разложения и формирования гидридов металлов;
- Разработка программных средств, позволяющих моделировать гидридный фазовый переход для широкого класса экспериментальных условий, варьировать модели, ставить численные эксперименты, в том числе с применением высокопроизводительных систем.

Научная новизна

- В диссертации представлены оригинальные модели гидридного фазового перехода в форме неклассических нелинейных диффузионных краевых задач и в форме нелинейных систем обыкновенных дифференциальных

уравнений. Адекватность подтверждена численными экспериментами и аппроксимацией серий экспериментальных кривых для ряда материалов.

- Доказаны теоремы сходимости разностных схем и существования решения для моделей в форме краевых задач с, вообще говоря, свободной границей.
- Разработаны алгоритмы решения сеточных краевых задач (разностных схем) с использованием доказанных результатов о свойствах их решений.
- Предложен метод точного вычисления градиента невязки в пространстве параметров для сеточной краевой задачи на основе метода множителей Лагранжа.
- Изучен класс трехмерных форм (частиц порошка гидрида), допускающих группу симметрий, которая позволяет свести трехмерную краевую задачу к одной пространственной переменной.
- Разработана библиотека программных компонент для моделирования гидридного фазового перехода.
- Впервые показана принципиальная применимость подхода для моделирования гидридного водородсодержащего бака с системой теплоотвода.
- Получены новые оценки кинетических параметров гидридного фазового перехода для ряда металлов и интерметаллидов: магния, алюминия, иттрия, эрбия, урана, La_2MgNi_9 (как анод гидридного аккумулятора), Mg_2Ni .

Теоретическая и практическая значимость. Полученные теоретические результаты являются вкладом в теорию параболических краевых задач и теорию разностных схем. Практические результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы при разработке систем хранения водорода и успешно применялись при математическом моделировании процессов взаимодействия водорода с твердым телом, для оценки кинетических характеристик гидридов и гидридообразующих материалов по экспериментальным данным, при решении математических задач по расчету моделей гидридного фазового перехода и родственных задач, а также обратных задач определения параметров материала. Кроме того, они могут быть полезны специалистам в области физической химии, водородного материаловедения, вычислительной математики.

Методология и методы исследования. Основной метод — математическое и численное моделирование. При верификации моделей опорой служат экспериментальные данные, полученные коллегами-физиками с применением различных экспериментальных методик. Построение математических моделей опирается на уравнения элементарных реакций и законы сохранения. Численные методы являются развитием основных методов теории разностных схем, ме-

тогда конечных объемов. Для доказательства математических результатов применялись методы функционального анализа, дифференциальной геометрии и вычислительной математики.

Положения, выносимые на защиту

- оригинальные модели кинетики формирования и разложения гидридов металлов для различной морфологии и широкого класса симметричных форм частиц порошка;
- новые конечно-разностные численные методы решения задач типа гидридного фазового перехода;
- теоремы о сходимости разностных схем и существовании решения неклассических параболических краевых задач типа гидрирования/дегидрирования;
- метод решения обратной задачи оценки параметров материала на основе точного вычисления градиента невязки;
- библиотека программных компонент для моделирования гидридного фазового перехода;
- оценки кинетических параметров гидридного фазового перехода для ряда металлов и интерметаллидов.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались автором и обсуждались на следующих научных мероприятиях:

1. VIII Международная научная конференция «Математическое и компьютерное моделирование», Омск, 20 ноября 2020 года
2. Национальный суперкомпьютерный форум, Переславль-Залесский, ноябрь 2019.
3. Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада, ноябрь 2016.
4. Национальный суперкомпьютерный форум, Переславль-Залесский, ноябрь-декабрь 2016.
5. Первая российская конференция "Высокопроизводительные вычисления на базе BOINC: фундаментальные исследования и разработки сентябрь 2015.
6. Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада, октябрь 2012.
7. Шестая Петрозаводская международная конференция по комплексному анализу и приложениям, июль 2016. Два доклада.

8. Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада, октябрь 2011.
9. II Jaen Conference on approximation theory, июнь 2011.
10. Международный симпозиум Metal-hydrogen systems, Fundamentals and applications, июнь-июль 2010.
11. Международная Десятая Белорусская математическая конференция, ноябрь 2008. Два доклада.
12. Восьмой всероссийский симпозиум по прикладной и промышленной математике, сентябрь-октябрь 2007.
13. Третья международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», июль 2007.
14. Вторая международная школа молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: методы исследования», июль 2006.

Достоверность полученных результатов подтверждается математически корректными выводами и доказательствами теорем, опубликованных в ведущих отечественных и международных журналах, корректностью разработанных численных методов, корректным использованием известных методов, соответствием полученных результатов экспериментальным данным и вычислительным экспериментам.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 69 печатных работах, из них 7 статей в перечне российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук [1–7], 17 статей в рецензируемых рейтинговых журналах (Web of Science, Scopus) [1–6, 8–18], одна монография [19], 12 статей в прочих рецензируемых журналах, 5 статей в сборниках трудов конференций и 34 тезисов докладов. Зарегистрирована одна программа для ЭВМ [26].

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим в части математического моделирования. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. В работах [2, 6–10, 14–18] разрабатываются математические модели и оцениваются параметры различных материалов, эти работы обобщены в монографии [19]. В статье [11] изучается влияние формы частиц порошка на кинетику формирования и разложения гидридов. Статьи

[13, 21] посвящены модели бака. В теоретических работах [4, 5, 12] доказываются результаты о сходимости разностных схем. В статье [3] строится градиент невязки сеточной задачи в пространстве параметров. В работе [1] описан опыт применения грид-систем для решения обратной задачи идентификации параметров путем сканирования параметров, а в статье [20] представлено зарегистрированное программное средство.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 326 страницы, из них 297 страниц текста, включая 68 рисунков. Библиография включает 233 наименований на 25 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе рассматриваются элементарные физические процессы, лежащие в основе и определяющие их кинетику формирования и разложения гидридов металлов: адсорбция и десорбция водорода на/с поверхности частицы, диффузия, реакция на границе фаз, переход из объема на поверхность и т.п. Показано, что ключевым фактором является тип химической связи, а также морфология развития фаз. Обсуждается математическое описание этих процессов. Соответствующие соотношения используются при построении математических моделей, которые естественно делятся на два класса: диффузионные, имеющие форму краевых задач для параболического уравнения диффузии, и «модели с быстрой диффузией», в которых пространственными градиентами концентраций пренебрегаем.

Формирование и разложение гидридов условно распадается на серию этапов, имеющих различное математическое описание. Например, формирование гидрида по сценарию сжимающегося ядра можно разделить на два основных этапа: формирование корки новой, гидридной фазы на поверхности частицы порошка, которая отделяет «ядро» старой фазы от газа, и, собственно, сжатие ядра, то есть утолщение корки. Переход в однофазную область, то есть полное гидрирование, означает переход к третьему этапу, насыщению, при котором некоторое количество водорода растворяется в фазе гидрида и асимптотически устанавливается постоянная равновесная с газом концентрация в частице. Перед появлением новой фазы возможны еще этапы: насыщения фазы металла до критической концентрации вблизи границы металл-газ, формирование первых зародышей, и тому подобное. Как в диффузионных, так и в бездиффузионных задачах широко используется пространственная симметрия частиц порошка, позволяющая свести задачу к пространственно-одномерной. Учет трехмерно-

сти, с одной стороны, чрезвычайно усложняет задачу, причем отсутствует информация о форме частиц и детальная морфология фаз, а с другой — ансамблевое усреднение по порошку полностью нивелирует специфику формы. Этот вопрос анализируется далее в работе.

Обоснована некорректность выделения единственного лимитирующего процесса, однако возможны различные конфигурации моделей, в зависимости от материала. Рассмотрены подходы к идентификации моделей; наряду с критикой методов типа функциональных масштабов (Аврами-Ерофеева), которые часто используются за границами своей применимости, описан наш подход, состоящий в аппроксимации серии экспериментальных кривых результатами расчета модели в целом (гладко сшитой из моделей отдельных этапов) при близких наборах параметров. Приведены модели для различных материалов и показаны результаты решения задачи идентификации. Рассмотрена интересная особенность экспериментальных кривых — гистерезис, состоящая в несовпадении траекторий в пространстве «температура–содержание водорода» при формировании и при разложении гидрида. Показано, что гистерезис, в сделанных предположениях, должен наблюдаться, кроме исключительных случаев специально подобранных параметров. Рассмотрен вопрос о влиянии формы частиц порошка на кинетику гидрирования и дегидрирования и показано численными экспериментами, что для рассматриваемых материалов и экспериментальных условий это влияние не очень значительно, что дает основание для одночастичного приближения. При этом средние для порошка показатели не обязательно совпадают с таковыми для частицы среднего (по распределению) размера.

Таким образом, в первой главе представлены модели отдельных элементарных процессов и комплексные модели кинетики формирования и разложения гидридов для различных предположений и экспериментальных условий.

Результаты первой главы опубликованы в работах [2, 6, 8–11, 14, 16, 18]

Во второй главе построенные общие модели применяются, с обусловленными спецификой эксперимента вариациями, для аппроксимации серий экспериментальных данных по регистрации кинетики разложения и формирования гидридов ряда материалов.

В частности, модель лимитирования десорбцией с поверхности металлического магния (при отсутствии десорбции с поверхности MgH_2) с учетом геометрии областей, занятых фазами металла и гидрида, позволила успешно описать кинетику дегазации гидрида магния. Для стехиометрического гидрида MgH_2 модель включает в себя дополнительную стадию инкубации, необходимую для формирования зародышей металлического магния. Энергия активации ассоциативной десорбции оценивается величиной $E_d = 185 \pm 10$ кДж/моль, предэкспоненциальный фактор $b_0 = 10^{-11.0 \pm 0.5} \text{ см}^4 \text{ с}^{-1}$. Этим набором параметров, единым для всей совокупности экспериментальных данных, вместе с учетом распределения частиц по размерам удалось с высоким качеством аппроксимировать результаты нескольких разных серий экспериментов по дегидрированию стехиометрического MgH_2 и частично гидрированного MgH_x в изотермических

условиях и при линейном нагреве.

Для определения механизма выделения водорода из этого гидрида анализировалось семейство десорбционных кривых, полученных при разных скоростях нагрева. Совпадение их фронтов (восходящих участков), то есть независимость скорости десорбции от скорости нагрева, а значит и от времени, прошедшего от начала эксперимента, позволили с уверенностью исключить диффузионный механизм из числа тех, которые могут оказывать определяющее влияние на общую скорость дегидрирования.

Обработка кинетических кривых выделения водорода из исходного и активированного ультрафиолетовым светом гидрида алюминия (алана) привела к Аррениусовским зависимостям с одинаковой энергией активации десорбционного выделения водорода из фазы металла: 103 ± 2 кДж/моль. Разница в скоростях выделения успешно объясняется разной морфологией фаз: единичных зародышей металла для исходного материала и образования металлической корки для активированного.

Для обработки данных по формированию и разложению гидрида иттрия была применена распределенная модель для частицы общей симметричной формы (подробнее о классе симметрий в третьей главе). Этот класс форм обобщает «канонические» случаи шара, бесконечного цилиндра и бесконечной пластины с сохранением группы преобразований, допускающей переход к одной пространственной переменной в подходящей системе ортогональных координат. Математическая модель была применена к экспериментальным результатам по изотермическому гидрированию и дегидрированию иттрия (переходы $\text{YH}_2 \leftrightarrow \text{YH}_3$). Отметим, что в этом эксперименте фазой «с низким содержанием водорода» был не чистый металл с растворенным водородом, а гидрид YH_2 (который проявляет металлические свойства, так что название «фаза металла» оправдано). В случае гидрирования радиальный рост формируемой корки отсутствует. Оценки кинетических параметров одинаковы для различных форм (различны только факторы, описывающие частицы порошка и морфологию), а различие между циклами не превосходит допустимой погрешности, обусловленной погрешностями эксперимента.

Для обработки кривых зависимости потока водорода, выделяющегося при разложении гидрида эрбия ErH_2 , применялись различные модели с быстрой диффузией, причем этап формирования корки, быстрый у этого материала, также опущен. Помимо оценок параметров, мало варьирующихся для различных кривых серии, показан процесс выбора модели и ее модификации в ходе обработки экспериментальных данных.

В частном случае, когда возможно так называемое циклирование, то есть повторяемые циклы формирования и разложения гидрида, модель может быть выбрана и/или построена с большей уверенностью и, соответственно, дать более надежные оценки параметров материала. Располагая экспериментальными данными по изотермическому циклированию урана и магния, удалось применить достаточно общую модель с учетом диффузии и формирования корки

новой фазы (рис. 1, 2). Для урана введен новый, кратковременный, этап нуклеации — небольшой промежуток времени между началом цикла гидрирования и фактическим формированием симметричной корки, когда лимитирует формирование первых микроскопических зародышей фазы гидрида. Это позволило объяснить небольшой, но явно присутствующий выпуклый участок на экспериментальных кривых (врезка на рис. 2). Математическое описание этого участка опирается на законы сохранения и согласуется с уравнением Авраами. Этот пример наглядно демонстрирует ограниченность применения подхода Авраами для двухфазных систем: он применим только на сравнительно коротком начальном участке. Оценки параметров для гидрида, ожидаемо, более надежны, по сравнению с оценками характеристик металла (однако, тоже удовлетворительными). Это связано с меньшей скоростью процессов для гидрида, на фоне которых сравнительно быстрые процессы в металле не проявляют себя, за исключением начальных либо конечных этапов каждого цикла. Аппроксимация проведена для трех канонических форм и результаты получились сходные, что еще раз подтверждает слабую зависимость кинетики от формы частиц порошка. Размер частицы порошка являлся параметром модели для каждого цикла, и убывание этого параметра вследствие измельчения порошка не было заложено в модель. Однако для урана средний размер частицы порошка (это параметр модели) получался меньше для каждого последующего цикла, то есть модельный порошок измельчался. Размер стабилизировался после нескольких циклов. Для магния размер оставался близким к постоянному, что соответствует экспертной оценке порошка как изначально мелкого.

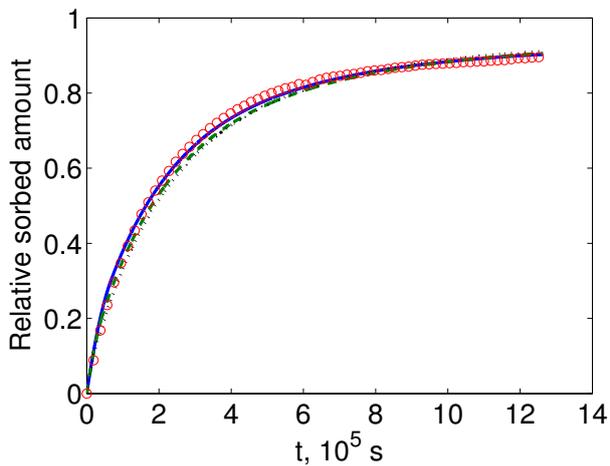


Рис. 1. Mg , шестнадцатый цикл гидрирования, и три модельные кривые

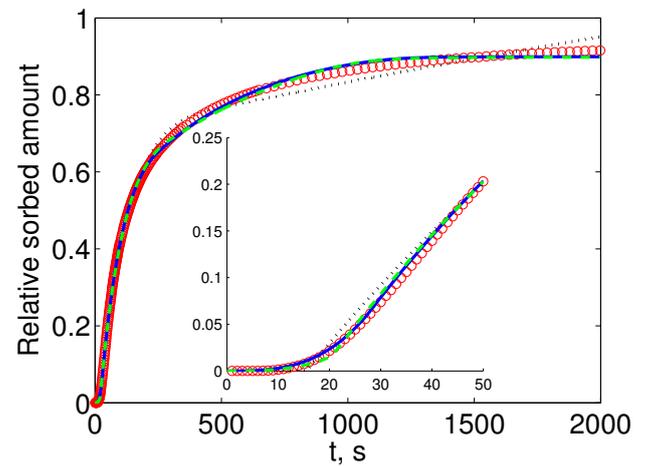


Рис. 2. U , второй цикл гидрирования, и три модельные кривые

Модель была применена для описания процесса разряда металлгидридного аккумулятора электричества. Анод, изготовленный из гидрида сплава лантана, магния и никеля, выделяет водород при разложении, поддерживая заданный постоянный ток. Напряжение вычисляется по закону Тафеля с учетом

уровня Ферми (на который влияет присутствие ионов водорода в электролите). Аппроксимировались девять экспериментальных кривых потенциала как функции протекшего заряда при разряде аккумулятора постоянным током. Диффузионная модель сравнительно проста, поскольку граничное условие II рода в данном случае линейно: поток водорода определяется величиной тока. Оцениваемые параметры содержатся в выражении для напряжения, которое и измерялось в эксперименте. Выявлена группа симметрий коэффициентов Тафеля, позволившая исключить один из коэффициентов. Хорошее согласие с экспериментальными данными удалось получить при одном и том же значении числа Ферми $3.3 \cdot 10^{-22}$ В/атом и сходных значениях других параметров.

Все экспериментальные кривые получены на Физическом факультете СПбГУ (ранее НИИ им. В.А. Фока) под руководством проф. И.Е. Габиса, за исключением данных по гидриду урана и по разряду аккумулятора, любезно предоставленных, соответственно, проф. Й. Блохом (университет им. Д. Бен Гуриона, Израиль) и проф. В. Яртысём (Institute for Energy Technology, Норвегия).

Итак, вторая глава посвящена моделированию кинетики разложения и формирования гидридов в конкретных экспериментах.

Результаты второй главы опубликованы в работах [2, 6–11, 14–18]

В третьей главе предложена достаточно гибкая конечно-объемная модель металлгидридного водородного бака. Высокие значения энтальпии формирования и разложения гидрида, приводящие к большой мощности тепловыделения при быстрой заправке, требуют эффективной системы теплоотвода. Ее эффективность, в свою очередь, сильно зависит от геометрии бака и конфигурации теплоотбирающих элементов. Решение и даже постановка задачи динамики концентрации водорода в заданной области с учетом диффузии в пористой среде, тепловыделения и теплопроводности весьма сложны, тогда модель, упрощенно описывающая перенос водорода и теплоты между конечными объемами, позволяет воспроизвести важные эффекты. Одним из таких эффектов является перераспределение концентрации в силу задержек теплопередачи. Для расчета модели требуется, по существу, лишь задание фазовой диаграммы в осях T - P - C и геометрии системы конечных объемов. Пример цилиндрического бака показан на рис. 3.

Водород в баке присутствует в виде газа и в составе гидрида. Порошок гидрида разделен на две области: насыщенную и ненасыщенную. В ненасыщенной сосуществуют две фазы и поэтому она способна поглотить сравнительно много водорода. Насыщенная область заполнена богатой водородом гидридной фазой. Считаем, что имеет место равновесие между газом и фазами металла и гидрида (или ситуация, близкая к равновесию). Равновесие нарушает система охлаждения, отводя теплоту от части элементарных объемов и создавая градиенты температуры. Насыщенные подобласти отдают теплоту системе охлаждения, непосредственно или путем теплопроводности, а ненасыщенные удерживают равновесную по отношению к давлению температуру за счет тепловыделения при

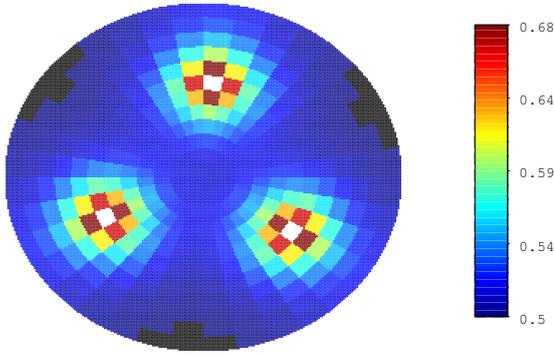


Рис. 3. Распределение концентрации в баке цилиндрической формы

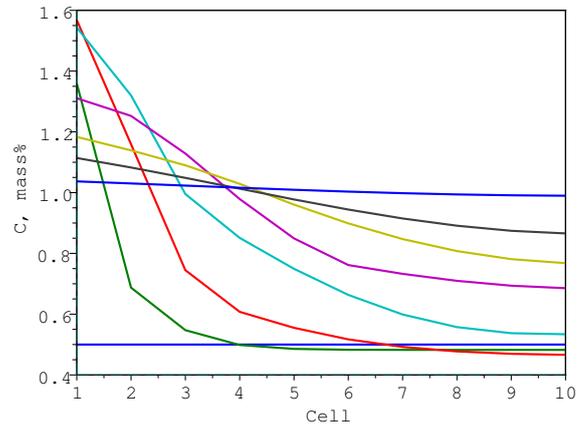


Рис. 4. Распределение концентрации в одномерном баке

сорбции. При этом снижается давление, что приводит к выделению водорода из насыщенных подобластей. По мере снижения давления возможно обратное перераспределение концентрации. Эффекты перераспределения концентрации видны на рис. 4.

Таким образом, построенная в третьей главе конечно-объемная модель металлогидридного бака воспроизводит важные эффекты при переносе тепла и вещества.

Результаты третьей главы опубликованы в работе [13, 21, 23].

В четвертой главе модели изучаются с математической точки зрения. Здесь же обсуждается вопрос о влиянии формы частиц порошка и распределения форм и размеров.

Первый параграф посвящен сходимости разностных схем и доказательству существования решения для краевых задач, обобщающих модели кинетики гидридного фазового перехода. Обсуждаются особенности этих задач: псевдолинейные (линейные по потоку) граничные условия третьего рода, удовлетворяющие принципу Ле Шателье, внутренние состояния, от которых могут зависеть коэффициенты краевой задачи или граничные условия, свободные границы и т.п. Основным методом является принцип максимума, который также детально обсуждается. Этот принцип и его обобщения, справедливые для эллиптических и параболических краевых задач, в том числе и для сеточных аналогов, ограничивают положение точек максимума решения или накладывают условия на максимальное значение.

Рассматривается как можно более общая параболическая краевая задача с одной пространственной переменной, нелинейными граничными условиями третьего рода и свободной границей. Для нее строится разностная схема с переменным шагом по времени (метод ловли подвижного фронта в узел сетки) и показывается, что в свободных предположениях имеет место сходимость к классическому решению задачи, существование которого тем самым установлено. Основная идея состоит в том, чтобы получить, опираясь на принцип максимума и его обобщения для сеточных задач, равномерные оценки для сеточного реше-

ния и его сеточных производных. После этого принцип компактности позволяет получить классическое решение исходной задачи.

Аналогично ставится другая задача на отрезке, но с внутренним состоянием, динамика которого зависит от решения:

$$\partial_t c = A\partial_x^2 c + B\partial_x c - \hat{B}\partial_x c - Ec + F, \quad x \in (0, L), \quad t \in (0, T), \quad (1)$$

$$\partial_x c(t, L) = -G(t, s(t), c(t, L), c(t, 0)), \quad t \in [0, T], \quad (2)$$

$$\partial_x c(t, 0) = g(t, s(t), c(t, 0), c(t, L)), \quad t \in [0, T], \quad (3)$$

$$\dot{s}(t) = \Gamma(t, s(t), c(t, 0), c(t, L)), \quad t \in [0, T], \quad (4)$$

$$c(0, x) = \varphi(x) \in C^2([0, L]), \quad 0 \leq \varphi(x) \leq 1, \quad s(0) = s_0 \in R^m. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения зависят от вектора внутренних состояний $s(t) \in R^m$, которое определяется динамическим уравнением с правой частью Γ . В нее входят граничные значения решения, то есть решение влияет на внутренние состояния. Граничные условия третьего рода нелинейны по решению (и линейны по производной), их правые части зависят от внутреннего состояния. На граничные условия накладывается условие Ле Шателье — монотонность по граничному значению решения. Эта задача включает предыдущую как частный случай после изохронной замены переменной, отображающей пространственно-временную область со свободной границей на прямоугольник. При этом положение свободной границы становится внутренним состоянием, а условие типа Стефана, описывающее движение свободной границы, управляет динамикой этого состояния. Другими примерами внутренних состояний является температура, от которой зависят коэффициенты уравнения и которая меняется в силу выделения/поглощения теплоты, и давление, которое может входить в правую часть граничного условия и меняется в силу сорбции/десорбции. Для этой задачи также строится разностная схема и показана сходимость к обобщенному решению задачи, существование которого тем самым установлено.

Во втором параграфе рассмотрен и изучен класс форм, допускающих определенную группу симметрий, которая позволяет свести задачу к одной пространственной переменной. С одной стороны, это расширение ассортимента тел, которыми можно аппроксимировать форму реальных частиц порошка, позволяет сохранить эффективность одномерной модели, а с другой — позволяет проверить гипотезу о слабом влиянии формы частицы на кинетику. Модели максимально обобщены и записаны в общем виде для произвольной формы из предложенного класса. Доказаны некоторые свойства предложенного класса тел, в частности, тождественность моделей для широкого подкласса тел, например, для цилиндра, тора и различных «змеек» (изогнутых цилиндров).

Разностные схемы, построенные в главе, являются сеточными параболическими задачами — аналогами аппроксимируемых дифференциальных краевых задач. Для них в третьем параграфе строятся сопряженные задачи, также эффективно решаемые и позволяющие построить точный (не приближенный) градиент некоторого функционала в пространстве параметров. Это позволяет

более эффективно и точно реализовать различные градиентные методы идентификации. Техника обобщена на более широкий класс эволюционных задач, в которых решение в данный момент времени не зависит от будущего.

Таким образом, подведено обоснование краевых задач обобщающих модели кинетики формирования и разложения гидридов металлов, предложены сходящиеся разностные схемы, в том числе для сопряженных задач.

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [3–5, 12, 22, 24, 25].

В пятой главе обсуждаются вопросы решения задач идентификации моделей (в том числе, предложенных выше в этой работе) с использованием доступных высокопроизводительных средств. Описан опыт расчета на грид-системе из персональных компьютеров и описаны особенности, сложности, подходы и методы решения задач таким способом. Представлена библиотека, совмещающая гибкость и мощность разработки численных программных средств для моделирования кинетики разложения и формирования гидридов и смежных задач. Цикл численной обработки экспериментальных данных состоит из выбора модели, модификации ее под условия эксперимента, получения предварительных оценок, проведения расчетов, модификации модели, уточнения оценок, массовых расчетов с целью обнаружения всех потенциальных решений и т.д. При этом задача редко сразу сводится к одноразовому массовому расчету, и использование массивно-параллельных высокопроизводительных ресурсов с режимом доступа, равно как и организация проектов добровольных вычислений, не выглядят целесообразными. С другой стороны, модели достаточно однотипны и могут быть сформированы из типовых минимально адаптированных блоков. Последние могут быть достаточно наукоемкими, включая, например, методы решения задач со свободной границей. В главе представлена библиотека, названная HIMICOS. Перечислим ее особенности.

Средство позволяет сконструировать модель для данного эксперимента, используя готовые блоки для решения стандартных подзадач (интегрирования системы уравнений за один шаг, решения системы нелинейных уравнений, численного интегрирования и т.п.) Прямые задачи решаются автоматически или в полуавтоматическом режиме. Есть возможность сравнивать экспериментальные данные с полученными модельными кривыми для оценки значения функционала невязки в пространстве параметров. Алгоритм распараллеливается в системах различной природы: многоядерный процессор, массивно-параллельная архитектура, грид-система из персональных компьютеров. Код легко модифицировать для различных задач, не сводящихся только к моделированию процессов гидридного фазового перехода. Порог входа низок, нет привязки к архитектуре и парадигме вычислений, применимы стандартные свободно доступные компиляторы, библиотека основана исключительно на свободном программном обеспечении, минимальна зависимость от сторонних библиотек.

Описано решение задачи идентификации параметров модели разложения гидрида алюминия с помощью грид-сегмента и прототипа HIMICOS.

Таким образом, в пятой главе решен вопрос оценки параметров моделей

формирования и разложения гидридов металлов с помощью параллельных вычислений.

Результаты пятой главы опубликованы в работе [1, 14, 20].

Выводы

В диссертационной работе получены следующие результаты:

Выделены основные элементарные процессы, влияющие на кинетику

- разложения гидридов металлов: десорбция водорода из фазы металла, диффузия в фазе металла, фазовый переход гидрид-металл;
- формирования гидридов металлов: адсорбция и десорбция водорода из фаз гидрида и металла, диффузия в фазе гидрида, фазовый переход металл-гидрид,

а также основные этапы процессов формирования и разложения гидридов: появление и рост зародышей, формирование сплошной корки новой фазы на поверхности старой, этап сжимающегося ядра.

Построены математические модели в форме краевых задач со свободной границей и нелинейными граничными условиями, а также систем обыкновенных дифференциальных уравнений, для кинетики формирования и разложения гидридов ряда металлов: магния, алюминия, иттрия, эрбия, урана, а также анода металлгидридного электроаккумулятора. Получены оценки параметров материала и достигнуто качественное понимание протекающих процессов.

Модельными расчетами и сравнением с экспериментальными данными обосновано различное математическое описание кинетики формирования и разложения гидридов металлов с металлическим типом связи и неметаллических гидридов (с ионным и ионно-ковалентным типом связи).

Предложена численная модель водородного бака, способная учитывать геометрию энергоносителя и системы теплоотвода.

Для неявных разностных схем — сеточных аналогов нелинейных краевых задач — доказаны аналоги принципа максимума и следующие из них свойства решения, в том числе компактность сеточных решений и их сходимости к точному решению краевой задачи в подходящем математическом смысле.

Разработана библиотека программных компонент, реализующая, в частности, алгоритмы решения краевых задач типа гидрирования/дегидрирования и приспособленная для моделирования кинетики формирования и разложения гидридов металлов, в том числе с применением высокопроизводительных вычислительных устройств и сетей.

Список публикаций

В журналах Перечня ВАК:

1. Чернов И., Ивашко Е., Никитина Н., Габис И. Численная идентификация модели дегидрирования в грид-системе на базе VOINC // Компьютерные исследования и моделирование. — 2013. — Т. 5, № 1. — С. 37–45.
2. Маничева С., Чернов И. Математическая модель гидридного фазового перехода в частице порошка симметричной формы // Компьютерные исследования и моделирование. — 2012. — Т. 4, № 3. — С. 569–584.
3. Чернов И., Маничева С. Сопряженные сеточные параболические квазилинейные краевые задачи // Компьютерные исследования и моделирование. — 2012. — Т. 4, № 2. — С. 575–591.
4. Чернов И. Обобщенное решение одномерной квазилинейной краевой задачи типа гидрирования с нелинейными граничными условиями и эволюцией состояния // [Дифференциальные уравнения](#). — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 584–591.
5. Чернов И. Классическое решение одномерной параболической краевой задачи с нелинейными граничными условиями и подвижной границей // [Дифференциальные уравнения](#). — 2010. — Т. 46, № 7. — С. 1044–1052.
6. Чернов И. Математическая модель экзотермичного формирования гидрида // Математическое моделирование. — 2010. — Т. 22, № 1. — С. 3–16.
7. Габис И., Войт А., Евард Е., Заика Ю., Чернов И. Кинетика выделения водорода из порошков гидридов металлов // [Материаловедение](#). — 2006. — Т. 7, № 112. — С. 43–48.

В журналах Web of Science и Scopus:

8. Gabis I., Voit A., Evard E., Zaika Y., Chernov I., Yartys V. Kinetics of hydrogen desorption from powders of hydrides of metals // [Journal of Alloys and Compounds](#). — 2005. — Vol. 404–406C. — P. 312–316.
9. Zaika Y., Chernov I., Gabis I. Modeling high-temperature TDS-spectra peaks of metal-hydrogen systems // [Journal of Alloys and Compounds](#). — 2005. — Vol. 404–406C. — P. 332–334.
10. Chernov I. A., Bloch J., Gabis I. E. Mathematical modelling of UH_3 formation // [International Journal of Hydrogen Energy](#). — 2008. — Vol. 33. — P. 5589–5595.
11. Chernov I., Bloch J., Voit A., Gabis I. Influence of metal powder particle's shape on the kinetics of hydriding // [International Journal of Hydrogen Energy](#). — 2011. — Vol. 33. — P. 5589–5595.
12. Chernov I. Convergence of a lattice numerical method for a boundary-value problem with free boundary and nonlinear Neumann boundary conditions // [Electronic Transactions on Numerical Analysis](#). — 2009. — Vol. 35. — P. 40–56.
13. Chernov I., Gabis I. Mathematical model of metal-hydride hydrogen tank with quick sorption // [Journal of Alloys and Compounds](#). — 2011. — Vol. 509S. — P. S809–S811.
14. Gabis I., Voyt A., Chernov I., Kuznetsov V., Baraban A., Elets D., Dobrotvorskii M. Ultraviolet activation of thermal decomposition of α -alane // [International Journal of Hydrogen Energy](#). — 2012. — Vol. 37. — P. 14405–12.

15. Chernov I., Manicheva S., Gabis I. Mathematical model of metal-hydride phase change applied to Yttrium // [Journal of Physics: Conference Series](#). — 2013. — Vol. 461. — P. 012042.
16. Gabis I., Chernov I., Voyt A. Decomposition kinetics of metal hydrides: Experiments and modeling // [Journal of Alloys and Compounds](#). — 2013. — Vol. 580. — P. S243–S246.
17. Gabis I., Chernov I., Dobrotvorskiy M., Kuznetsov V., Voyt A., Tarasov B., Yafyasov A. Influence of kinetics of hydrogen transport in a metal hydride anode on the discharge properties of the *Ni-MH* batteries // [Journal of Alloys and Compounds](#). — 2015. — Vol. 629. — P. 242–246.
18. Elets D., Chernov I., Voyt A., Shikin I., Dobrotvorskiy M., Gabis I. Influence of uniaxial pressing and nickel catalytic additive on activation of magnesium hydride thermal decomposition // [International Journal of Hydrogen Energy](#). — 2017. — Vol. 42. — P. 24877–24884.

Монографии

19. Gabis I., Chernov I. The Kinetics of Binary Metal Hydride Decomposition. — NOVA Science Publishers, 2017. — 120 p.

В прочих изданиях:

20. Чернов И. Высокопроизводительная идентификация моделей кинетики гидридного фазового перехода // [Компьютерные исследования и моделирование](#). — 2020. — Т. 12, № 1. — С. 171–183.
21. Chernov I., Gabis I. Simple model of metal-hydride hydrogen tank // Proceedings of the Sixth International Ege energy symposium and exhibition. — Izmir, Turkey : Ege University Solar Energy Institute, 2012. — P. 720–726.
22. Маничева С., Чернов И. Градиентная идентификация эволюционных сеточных задач // Труды Петрозаводского государственного университета. — 2011. — Т. 18. — С. 13–20.
23. Chernov I., Gabis I. Mathematical modelling of hydride formation // Mathematical Modeling, Clustering Algorithms and Applications / Ed. by C.L. Wilson. — Nova publishers, 2011. — Mathematics Research Developments. — P. 203–246.
24. Chernov I. Maximum principle for the parabolic boundary-value problems with nonlinear boundary conditions and inner state // Mathematical Modelling / Ed. by C.R. Brennan. — Nova publishers, 2011. — Mathematics Research Developments. — P. 427–474.
25. Чернов И. Сходимость сеточно-интерполяционных аппроксимаций решения квазилинейной параболической краевой задачи на отрезке // Труды Петрозаводского государственного университета. — 2010. — Т. 17. — С. 26–37.

Свидетельства о регистрации программ:

26. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. «Библиотека компонент для моделирования кинетики гидридного фазового перехода» [Текст] / И. А. Чернов ; И. К. РАН. — No 2020613110 ; заявл. 18.03.2020 ; опублик. 26.03.2020, 2020614194 (Рос. Федерация).