

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ДЕСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТДС-ЭКСПЕРИМЕНТА

Е. К. Костикова², Ю. В. Заика¹

Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск
¹zaika@krc.karelia.ru, ²fedorova@krc.karelia.ru

Рассматривается дегазация образца конструкционного материала (пластины), предварительно насыщенного водородом. Используется метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС), позволяющий измерять поток водорода с поверхности в широком диапазоне рабочих температур. Вычислительные эксперименты в рамках принятой модели (нелинейная краевая задача) показывают, что наличие нескольких пиков термодесорбции не обязательно связывать с различными энергиями связи в ловушках – это может быть обусловлено соотношением энергий активации десорбции и диффузии.

Предложен метод оценки параметров десорбции (эффективной рекомбинации) и диффузии в нестационарных температурных условиях, когда поверхностные и объемные процессы существенно влияют друг на друга. В случае известного коэффициента диффузии представлен графический метод оценки более «неуловимых» параметров десорбции (аналог метода Дайнеса–Бэррера определения коэффициента диффузии по кривой проницаемости). В общем случае предложена методика параметрической идентификации модели на основе параболической аппроксимации и техники сопряженных уравнений математической физики. Определяемый экспериментально поток термодесорбции входит под знак интеграла, что нацелено на определенную помехоустойчивость. Приведены результаты численных экспериментов с данными по никелю и вольфраму.

Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–9]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. В термоядерных реакторах (в отдаленной перспективе) предполагается использование трития, возникает проблема его возможных диффузионных утечек и накопления в конструкционных материалах. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы использования водородных аккумуляторов. На обратимом легировании металлов водородом основаны процессы пластифицирования и термоводородной обработки титановых сплавов. Энтузиасты говорят не только о водородной

энергетике, но и о водородной экономике [7]. Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач и обобщений необходимы математические модели взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами и методы их параметрической идентификации. Лимитирующими являются не только диффузионные процессы внутри металла, но и физико-химические явления на поверхности [2, 3]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на «табличные данные», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных кривых.

Адсорбция, растворение, диффузия являются самостоятельными предметами теоретических и экспериментальных исследований. В комплексных моделях, учитывающих динамическую взаимосвязь относительно элементарных стадий, возрастают сложности решения задачи параметрической идентификации. И дело не только в математических трудностях (высокая чувствительность к погрешностям входных данных и вычислений). С одной стороны, увеличение числа параметров упрощает задачу модельной аппроксимации измерений. С другой стороны, без учета информативности экспериментальной методики растет риск потери единственности набора значений параметров. Цель экспериментов на «малых» лабораторных образцах обычно состоит именно в последующем прогнозе поведения «стенки, бака, ...». В этом контексте единственность имеет принципиальное значение при выборе компромисса между детализацией модели и реальными возможностями ее идентификации по экспериментальным данным.

В статье [10, 2015 г.] приведены обзор и библиография по интерпретации результатов термодесорбционных экспериментов. В условиях вакуумирования граничные концентрации водорода полагаются нулевыми (хотя в статье и упоминается, что это существенное упрощение), а возникновение пиков ТДС-спектра объясняется различными типами ловушек в объеме материала. Оценка энергий активации ловушек – отдельная тема. Нулевые же граничные условия формально (в рамках модели) исключают анализ влияния физико-химических процессов вблизи поверхности. Это может исказить прогноз накопления (того же трития) за длительное время эксплуатации конструкционного материала.

В данной работе предполагается, что материал достаточно однороден и можно пренебречь захватом в объеме (растворенный водород диффузионно подвижен). Но граничные условия учитывают баланс диффузионного притока к поверхности и квадратичной десорбции. Взаимодействие этих процессов регулирует концентрацию и на длительном промежутке времени. При определенном соотношении энергий активаций возникает двухпиковая структура. Принятая модель (уравнение диффузии и граничные условия с квадратичной нелинейностью) используется при решении различных задач водородного материаловедения (см., [4, 5]). Данная работа посвящена анализу чувствительности к вариациям параметров и разработке метода решения обратной задачи параметрической идентификации с учетом информативности ТДС-эксперимента.

Математическая модель

Для полноты изложения представим отдельно составляющие модели, что позволяет оценить пределы ее адекватности и возможности модификаций (в зависимости от особенностей конкретной реализации ТДС-эксперимента).

Краевая задача. Рассмотрим перенос водорода в образце тестируемого металла, сплава (пластине толщины l). Нагрев медленный, практически равномерный, так что диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Примем стандартную модель диффузии:

$$\partial_t c(t, x) = D(T) \partial_x^2 c(t, x), \quad (t, x) \in Q_t. \quad (1)$$

где t – время, $Q_t = (0, t)(0, l)$; $c(t, x)$ – концентрация диффундирующего атомарного водорода. Полагаем, что коэффициент диффузии D зависит от температуры $T(t)$ по закону Аррениуса с предэкспонентой D_0 и энергией активации E_D (R – универсальная газовая постоянная): $D = D_0 \exp\{-E_D / [RT(t)]\}$. Известны более детализированные модели переноса. В частности, можно учесть несколько каналов диффузии (транскристаллическую, по границам зерен, вдоль дефектов) с взаимобменом между ними [3]. Модели, когда вместо пластины нагревается порошок гидрида представлены в [11, 12]. В контексте обратной задачи ориентируемся только на лимитирующие факторы, эффективные характеристики переноса и реальные возможности ТДС-метода. Идентификация модели водородопроницаемости при постоянной в течение эксперимента температуре рассмотрена, например, в [13].

Начальные данные $c(0, x) = \varphi(x)$, $x \in [0, l]$, уточним позже. В качестве граничных условий примем уравнения

$$\mu s(T) p_{0,l}(t) - b(T) c_{0,l}^2(t) = \mp D(T) \partial_x c \Big|_{0,l}. \quad (2)$$

$c_{0,l} \equiv c(t, x) \Big|_{x=0,l}$. Здесь μ – кинетический коэффициент; $p_0(t)$, $p_l(t)$ – давления газа (H_2) с соответствующих сторон пластины; $s(T) = s_0 \exp\{-E_s / [RT(t)]\}$ – коэффициент, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» молекулярного водорода окажется в форме абсорбированных атомов. Если подсчет баланса потоков вести в атомах и s интерпретировать как «долю», то формально можно заменить s на $2s$, что непринципиально для обратной задачи оценки множителя при μr . Индексы $0, l$ в общем случае означают возможность несимметричного эксперимента. С учетом «усреднения» многостадийного процесса коэффициент *объемной десорбции* $b = s_0 \exp\{-E_b / [RT(t)]\}$ в граничном условии (2) является *эффективным коэффициентом рекомбинации* [4].

Можно дополнительно выделить модельную поверхность и представить плотность потока адсорбции атомов Н выражением $2s\mu r[1 - \theta]^2$, где θ – степень заполнения поверхности. Тогда понадобится и модель растворения. Опираясь интегральными (эффективными) показателями, будем считать, что на отрезке времени регистрации потока термодесорбции (для последующей математической обработки) выполняется $\theta \ll 1$. Ограничимся балансом в форме (2)

без излишней в рамках данной статьи детализации. Зависимостью кинетической константы от температуры ($\mu \propto 1/\sqrt{T}$) обычно пренебрегают на фоне экспоненты в $s(T)$. Формально в обратной задаче можно объединить в $s(T)$ «всю зависимость» от T , не считая, возможно, $s(T)$ аррениусовским параметром.

В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет будем вести в атомах: $[c] = 1/\text{см}^3$, $[Dc_x] = [J] = 1/\text{см}^2 \text{с} (J \equiv bc^2)$. В равновесии (когда $p_{0,l} = \bar{p} = \text{const}$ и все производные равны нулю) получаем концентрацию $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$, что соответствует диапазону адекватности закона Сивертса.

Остановимся для определенности на следующем варианте ТДС-эксперимента. В камеру с лентой (тонкой пластиной) из исследуемого материала подается водород в газовой фазе при сравнительно большом постоянном давлении \bar{p} . Образец нагрет до температуры $\bar{T} = \text{const}$ с целью увеличения скорости сорбции. После насыщения до равновесия он быстро охлаждается (отключается ток нагрева). В режиме последующего постоянного вакуумирования камеры пластина снова нагревается ($t_0 = 0, t \geq 0$). Ограничиваемся такими скоростями нагрева, чтобы практически $T(t,x) = T(t)$, $D = D(T)$. С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбцией с поверхности. Полагаем, что вакуумная установка достаточно мощная, нагрев медленный, так что ресорбцией при дегазации пренебрегаем ($t \geq 0 \Rightarrow \mu sp \approx 0$). Отметим, что используется и электрохимический метод предварительного насыщения, криогенные температуры охлаждения – это потребует соответствующих непринципиальных изменений в последующих математических выкладках.

Для упрощения обозначений примем сокращенную запись (знак тождества означает равенство по определению): $b(t) \equiv b(T(t))$, $D(t) \equiv D(T(t))$, $s(t) \equiv s(T(t))$. Для рассматриваемого варианта ТДС-эксперимента имеет место симметрия:

$$p(t) = p_0(t) = p_l(t), c_0(t) = c_l(t), D(t)\partial_x c|_0 = -D(t)\partial_x c|_l, \varphi(x) = \varphi(l-x).$$

Плотность потока десорбции $J(t) \equiv b(t)c_{0,l}^2(t)$. В указанных условиях можно считать $p \propto J$ (коэффициент пропорциональности определяется конкретными характеристиками экспериментальной установки). Входными данными для обратной задачи является $J(t)$.

При равновесном насыщении в начальный момент времени $t_0 = 0$ имеем $c(0,x) \equiv \varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$, $x \in [0,l]$. Значение $t_0 = 0$ соответствует начальной стадии нагрева в вакууме, когда в течение подготовительного этапа адсорбированный водород уже практически покинул поверхность. Время t_* окончания эксперимента определим условием $p(t) = 0$, $t \geq t_*$, $c(t_*, x) = 0$ (равенства нулю понимаем в относительных масштабах).

Замечание. Граничное условие $D\partial_x c|_0 = bc_0^2$ в пределе ($t \rightarrow +0$) противоречит равномерному распределению $\varphi(x) = \bar{c}$. На самом деле в процессе

вакуумирования перед ТДС-дегазацией концентрация $\varphi(x)$ успевает немного «прогнуться» на краях под действием активированной (но еще слабо) десорбции. При идентификации функция $\varphi(x)$ будет использоваться интегрально (в соответствии с обобщенным решением), так что искажением можно пренебречь. К тому же нецелесообразно использовать начальный поток $J(t)$ ($t < t_1 \ll t_*$) – он малоинформативен. Нас интересует отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ в окрестности пика десорбции, когда «соизмеримы» объемные и поверхностные процессы.

Постановка задачи

Техника определения равновесных концентраций в диапазоне $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \propto \sqrt{\bar{p}}$ (закон Сивертса) разработана. Коэффициент диффузии при $T = \text{const}$ определяется методом проницаемости, когда за счет большого перепада давлений на входной и выходной сторонах мембраны при относительно высоких температурах и не слишком малых l достигается диффузионный режим проницаемости. Подробный анализ DLR (diffusion limited regime) представлен в [4]. По времени запаздывания t_0 (точка пересечения с осью t асимптоты графика количества N , проникшего сквозь мембрану) находят $D = l^2 / (6t_0)$ [1] (Daines–Berrer method). Запаздывание вычисляется как $t_0 = t_* - \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau / \bar{J}$ ($\bar{J} = J(t) \approx \text{const}$ при $t \geq t_*$). Варьирование температуры позволяет оценить D_0 , E_D . В методе электрохимической проницаемости используется соответствующая модификация [14] (time-lag method).

Гораздо сложнее определять параметры поверхностных процессов, поскольку SLR (surface limited regime) характерен для невысоких температур и давлений. Градиент концентрации пренебрежимо мал, модель упрощается (в классе обыкновенных дифференциальных уравнений), но существенно падает точность измерений. В ТДС-эксперименте (обычно $T_0 = T(0)$ – комнатная температура, но используются и криогенные условия охлаждения) по мере нагрева SLR плавно переходит в DLR. Самое интересное (окрестность пика потока) происходит на этапе активного «соизмеримого» взаимодействия диффузии и десорбции. Поэтому рассматриваем распределенную модель.

Считаем, что помимо ТДС-кривой $J(t)$ (или ТДС-спектра $J(t)$) известна равновесная концентрация \bar{c} при заданных условиях насыщения \bar{p}, \bar{T} . Значение \bar{c} можно определить по итогам дегазации и объему образца. Параметры поверхностных процессов существенно зависят от трудноконтролируемых внешних условий: окислы, примеси, шероховатость ... В этом одна из причин разброса оценок. Изменение свойств поверхности может быть и целенаправленным: например, напыление защитного слоя. Объемные же параметры \bar{c} , D «старого» конструкционного материала могут быть известными. Правда, обычно значение D вычислялось по модели, когда концентрация на границе с вакуумом считалась нулевой. В принятой модели диффузия и десорбция совместно «решают», какой будет текущая концентрация на границе. В общем

случае даже для хорошо исследованных материалов «табличные» значения D несколько изменятся.

Итак, требуется по результатам ТДС-эксперимента оценить значения параметров b_0, E_b, D_0, E_D в информативном диапазоне температур (от лимитирования десорбцией до лимитирования диффузией).

Оценка коэффициента десорбции

Начнем с менее общей ситуации: пусть коэффициент диффузии $D(T)$ известен. Оценке подлежит «трудноконтролируемый» параметр поверхностных процессов $b(T)$. Граничные условия $D\partial_x c|_{0,l} = \pm bc_{0,l}^2$ нелинейны. Но по постановке обратной задачи функция $J(t) = bc_{0,l}^2$ известна. Поэтому формально (без учета погрешностей эксперимента и обработки измерений) можем рассмотреть линейную краевую задачу, заменив $bc_{0,l}^2$ на плотность десорбции $J(t)$. Сделаем замену $t' = \int_0^t D(s)ds$ и после преобразований оставим прежнее обозначение t :

$$\partial_t c = \partial_x^2 c, \quad \partial_x c|_{x=0} = \tilde{J}(t), \quad \partial_x c|_{x=l} = -\tilde{J}(t), \quad c(0, x) = \bar{c},$$

$$\tilde{J}(t) = D^{-1}(t)J(t), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t) = b(t)c_l^2(t).$$

По постановке ТДС-эксперимента в режиме «быстрое охлаждение – медленный нагрев» имеем $J(0) \approx 0$ ($J(0) \ll J_{\max}$). Решение $c(t, x)$ краевой задачи из первых четырех уравнений (обобщенное, если начальное условие $\varphi = \bar{c}$ воспринимать как «точное») имеет вид

$$c = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; l, \tau)\} d\tau,$$

$$G(x, t; y, \tau) = \frac{1}{l} + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2}(\tau - t)\right\} \cos \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi y}{l},$$

где G – функция Грина (функция источника) [15, стр. 75]. Явное представление приповерхностной концентрации $c_0 = c_0(t)$ следующее:

$$c_0(t) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) K(t - \tau) d\tau, \quad K(s) = \frac{2}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=2m}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} s\right\} \right].$$

В исходном времени аргумент $t - \tau$ заменится интегралом $\int_0^t D(s)ds$, а вместо $\tilde{J}(\tau)$ будет $J(\tau)$. Выражение $c_0(t)$ следует подставить в равенство $J(t) = b(t)c_0^2(t)$ (в $\sqrt{J} = c_0\sqrt{b}$). Функция $J(t)$ известна, поэтому получаем семейство уравнений

$$\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Формально можно считать, что обратная задача идентификации существенно упрощена: осталось подобрать константы в явной формуле. Но коэффициент диффузии D входит в выражение под символами интеграла и ряда, что делает этот этап нетривиальным. Ограничиваясь частичной суммой ряда, можно вычислять интегралы типа свертки

$$J_n(t) = \int_0^t J(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} \int_\tau^t D ds\right\} d\tau = O(n^{-2}) \quad (n = 2m, m \in N)$$

как решения начальных задач для линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} J_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2}{l^2} D(t) J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0. \quad (3)$$

Перейдем к формулировке вычислительного алгоритма.

1. Фиксируем отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, соответствующий пику ТДС-спектра $J(T(t))$. По информации $T(t)$, $J(t)$, $D(t) \equiv D(T(t))$ определим функции $J_n(t)$. Авторы использовали свободно распространяемый пакет Scilab для численного интегрирования линейных уравнений (3), нормированных на J_{\max} .

2. Суммируя достаточное количество J_n (процесс установления вычислений зависит от материала и условий эксперимента), находим концентрацию

$$c_0(t) \approx \bar{c} - 2l^{-1}S - 4l^{-1}\{J_2(t) + \dots + J_{2k}(t)\}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau. \quad (4)$$

3. Идентификация модели сводится к подбору параметров b_0 , E_b из условия $J(t) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\} c_0^2(t)$, $t \in [t_1, t_2]$. Ориентируясь для определенности на значения E_b в несколько десятков кДж, представим экспоненту в нормированной форме $u^v(t)$, где $u(t) \equiv \exp\{-10^3/[RT(t)]\}$, ($E_b = v$ кДж/моль). После логарифмирования приходим к линейному по $\ln b_0$ и v соотношению:

$$\Lambda(t) \equiv \ln\{J(t)c_0^{-2}(t)\} = \ln b_0 + v \ln u(t) = \ln b_0 - v 10^3 [RT(t)]^{-1}.$$

На плоскости $\{x, y\} \equiv \{10^3 T^{-1}, \Lambda\}$ имеем отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат $\{\bar{x}, \bar{y}\}$ находим значения $\ln b_0 = \bar{y}$, $v = R\bar{y}/\bar{x}$ (а значит и b_0 , E_b). Аппроксимацию данных прямой можно строить и в координатах $\{T, \Lambda T\}$.

Результаты численного моделирования

Для тестирования алгоритма были выбраны данные по никелю [5]:

$$\begin{aligned} D_{Ni} &= 7,5 \cdot 10^{-3} \exp\{-40 \text{ [кДж/моль]}/RT\} \text{ [см}^2/\text{с]}, \\ b_{Ni} &= 1,53 \cdot 10^{-18} \exp\{-43,2 \text{ [кДж/моль]}/RT\} \text{ [см}^4/\text{с]}, \\ s_{Ni} &= 1,8 \cdot 10^{-2} \exp\{-61,4 \text{ [кДж/моль]}/RT\}, \\ \mu &= 1,46 \cdot 10^{21} \text{ [1/(с Торр см}^2\text{)], } l = 0,02 \text{ [см]}, \bar{p} = 37,4 \text{ [Торр]}, \end{aligned}$$

$$\bar{T} = 770 [\text{K}], T(0) = 295, \dot{T} = 0,5 [\text{K/c}], \bar{c} = 6,117 \cdot 10^{18} [1/\text{cm}^3].$$

Равновесная концентрация вычислялась в силу $\mu s(\bar{T})\bar{p} = b(\bar{T})\bar{c}^2$. Плотность десорбции $J(t) = b(t)c_{0,l}^2(t)$ определялась в результате решения краевой задачи ТДС-дегазации по неявной разностной схеме. Модификация метода прогонки на каждом слое по времени связана с нелинейными граничными условиями. Применялся итерационный алгоритм уточнения граничных значений концентрации после каждой прогонки до установления. Более детально методика численного ТДС-моделирования представлена в [16, 17].

На рис. 1 модельная кривая для выбранных параметров выделена линией большей интенсивности (средняя). Можно оценить степень влияния b_0 («производную» J по b_0). Заметно, что с ростом b_0 (значения указаны по убыванию максимума) ТДС-спектр $J(T)$ незначительно смещается влево (устойчивость температуры максимума). Убывание означает, что рост b_0 сильнее влияет на насыщение (уменьшая \bar{c}), чем на интенсификацию последующей термодесорбции. Несколько иная картина с влиянием энергии активации E_b . На рис. 2 параметры указаны по мере роста \max и сдвига вправо (рост E_b уменьшает b , но увеличивает \bar{c}). Можно предположить, что толщина $l = 0,02$ см настолько мала, что диффузия незначительна на фоне десорбции. Пусть $c = c(t)$, т. е. градиент концентрации пренебрежимо мал. Тогда из материального баланса

$$l\dot{c} = c(t)l + 2\int_0^l b(\tau)c^2(\tau)d\tau \Rightarrow \dot{c}(t)l = -2b(t)c^2(t)$$

$$\Rightarrow J(t) = b(t)c^2(t) = l^2 \left[2\int_0^l b(\tau)d\tau + l\bar{c}^{-1} \right]^{-2} b(t),$$

где $c(0) = \bar{c}$, $b(t) \equiv b(T(t))$, $T(t) = T(0) + vt$, $v = 0,05$. Концентрация монотонно убывает, но растет коэффициент десорбции b . Соответствующий ТДС-спектр $J(T)$ для исходных данных по никелю изображен на рис. 1 пунктиром. Сравнивая со средним графиком, убеждаемся, что диффузию в объеме нужно учитывать. С увеличением толщины пластины различие кривых, естественно, нарастает.

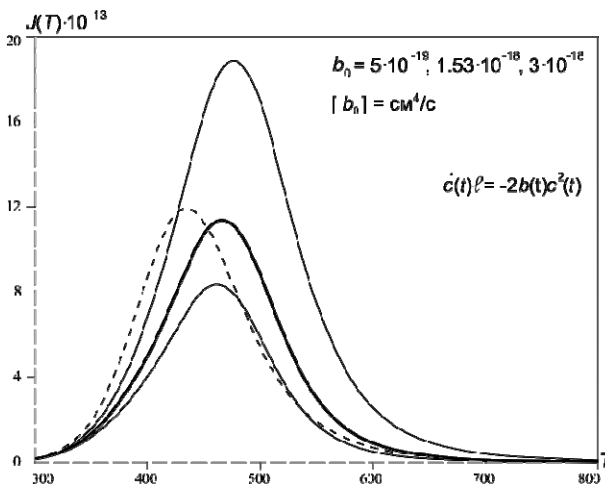
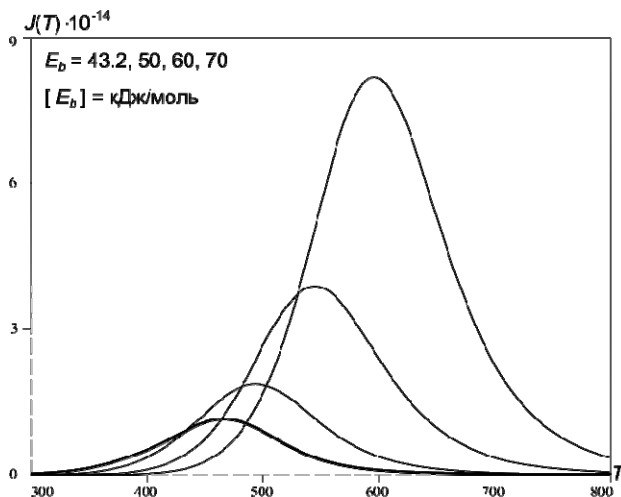


Рис. 1. Влияние b_0

Рис. 2. Влияние E_b

Иллюстрации влияния «более узнаваемого» параметра D опустим. С уменьшением D_0 или ростом E_D ТДС-спектр сдвигается вправо с уменьшением \max . Нисходящие фронты почти параллельны, уменьшается наклон к оси T восходящих фронтов. Аналогичная картина наблюдается с уменьшением скорости нагрева \dot{T} .

Обычно появление дополнительных пиков термодесорбции связывают с высвобождением водорода из ловушек с различными энергиями связи. В принятой модели есть только «игра» диффузии и десорбции, которая способна привести к такому же эффекту. Более ярко это заметно, если учесть поверхность как потенциальный барьер. При этом модифицируются граничные условия (2):

$$\dot{q}_{0,l}(t) = \mu s(T) p_{0,l}(t) - b_{\text{surf}}(T) q_{0,l}^2(t) \pm D(T) \partial_x c|_{0,l}, \quad (5)$$

где поверхностная концентрация q [$1/(s \text{ cm}^2)$] связана с приповерхностной объемной, например, условием быстрого растворения $c_{0,l} = g q_{0,l}$ (см. [3, с. 177–206]). Модель переходит в (2), если накопление мало ($\dot{q} \approx 0$) и $b \equiv b_{\text{vol}} = b_{\text{surf}} / g^2$. На иллюстрациях 3, 4 также показано поведение транспортного параметра $W = lb\bar{c} / D$ [4], характеризующего водородопроницаемость при постоянной температуре мембраны (при $W < 10^{-2}$ лимитирует десорбция, а при $W > 10^4$ – диффузия). В качестве базовых значений для моделирования использовались данные по вольфраму [4]:

$$\bar{c} = S(T) \sqrt{\bar{p}}, \quad \bar{p} = 670 \text{ Торр}, \quad \bar{T} = 1300 \text{ K} \quad (\bar{c} = 5,08 \cdot 10^{16} [1/\text{cm}^3]),$$

$$S(T) = 2,113 \cdot 10^{18} \exp\{-100344 \text{ Дж}/[RT]\} [1/\text{cm}^3 \text{ Торр}^{1/2}],$$

$$b_{\text{vol}}(T) = 6 \cdot 10^{-12} \exp\{-39559 \text{ Дж}/[RT]\} [\text{cm}^4/\text{с}],$$

$$D(T) = 4,1 \cdot 10^{-3} \exp\{-37629 \text{ Дж}/[RT]\} [\text{cm}^2/\text{с}].$$

Дополним их значениями $l = 10^{-1}$ см, $T_0 = 300$ К, $\dot{T} = 0,4$ К/с, $g_0 = 10^2$ [1/с], $E_g = 0$, $b_{0\text{surf}} = 6 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $q(0) = \bar{c}/g$. Нижний график на рис. 4 (насыщенная линия) соответствует вольфраму. Варьируемые параметры указаны по убыванию max.

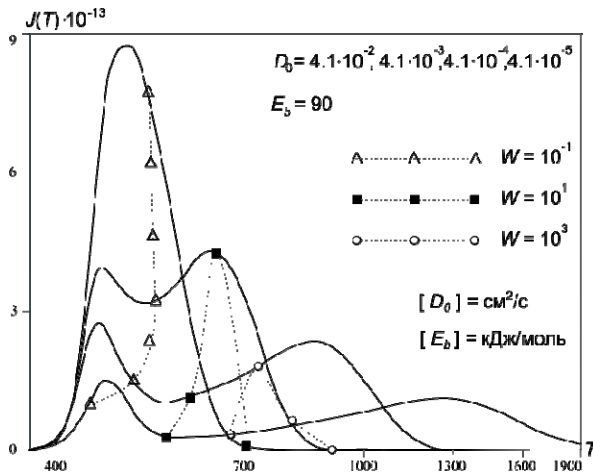


Рис. 3. Влияние D_0 , модель (5)

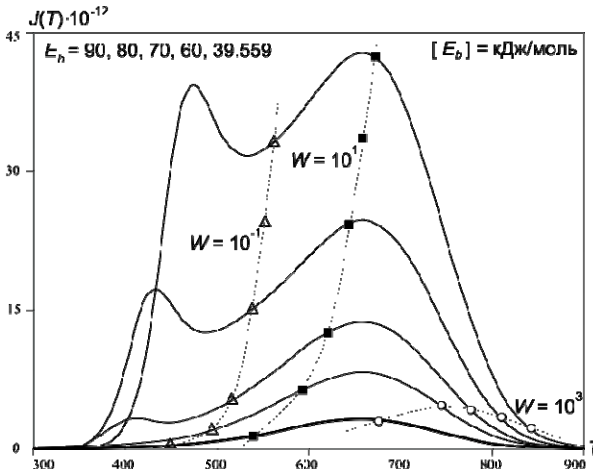


Рис. 4. Влияние E_b , модель (5)

Перейдем теперь к анализу работоспособности алгоритма оценки параметров b_0 , E_b . Для определенности воспользуемся указанными выше значениями для никеля, который детально исследован на водородопроницаемость. Кривая $J(T)$ (средняя на рис. 1) строилась численно, затем параметры модели «забывались».

В табл. 1 представлены вычисленные параметры десорбции и их относительные погрешности (δ) при использовании различных k в аппроксимации (4). Диапазон температур [350, 550] К фиксировался как окрестность пика термо-

десорбции. Видно, что при указанных условия эксперимента наилучший результат соответствует $k = 10$ –15. Далее на точность отрицательно сказывается накопление ошибок вычислений. Энергия активации оценивается точнее и при меньших k , что связано с ее большим влиянием на характерный вид кривой ТДС-дегазации. Следует подчеркнуть, что полученная точность около процента определяется не только погрешностью алгоритма оценивания, но и погрешностью построения исходной кривой численным методом. Эта точность с запасом «поглощается» точностью измерений. Рис. 5 иллюстрирует графически процесс идентификации параметров. Разумеется, неположительная часть горизонтальной оси имеет лишь геометрический смысл. Пунктиром изображена «идеальная» прямая $\Lambda = \ln b$, жирный отрезок построен численно в соответствии с алгоритмом ($\Lambda(t) = \ln\{Jc_{0,t}^2\}$).

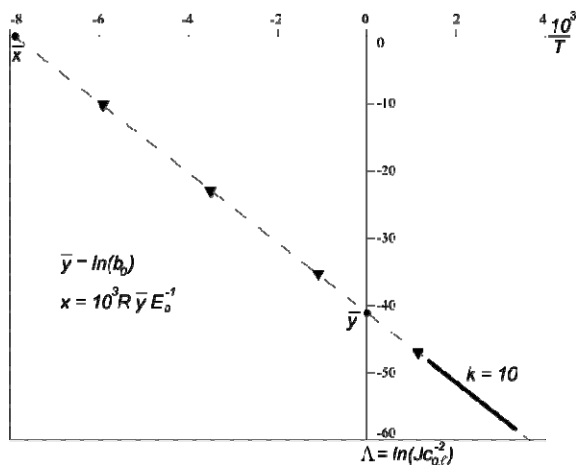


Рис. 5. Идентификация $b = b_{vol}$

Таблица 1

Оценка коэффициента десорбции, Ni

k	1	3	5	10	15	20
b_0	3.57E-19	9.749E-19	1.246E-18	1.461E-18	1.51E-18	1.556E-18
δ_{b_0}	76.67 %	36.28 %	18.56 %	4.51 %	1.31 %	1.70 %
E_b	39.772	42.356	42.968	43.246	43.286	43.339
δ_{E_b}	7.93 %	1.95 %	0.54 %	0.11 %	0.20 %	0.32 %

Параболическая аппроксимация

Перейдем к общему случаю: в модели с объемной десорбцией определению подлежат D_0 , E_D , b_0 E_b . Для оценки параметров распределенных систем развиты методы градиентного типа минимизации квадратичной невязки. При этом численно решаются краевые задачи при текущих значениях параметров. К тому же сходимость, как правило, локальная. Поставим цель: разработать

алгоритм идентификации, не привлекая циклически численные методы решения распределенных краевых задач. Начнем с поиска начального приближения, аппроксимируя модель в классе обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ).

На этапе вакуумной ТДС-дегазации с учетом симметрии по условиям эксперимента рассматриваем следующую краевую задачу:

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D(t)\partial_x^2 c, \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(l - x), \\ b(t)c_{0,l}^2 &= \pm D(t)\partial_x c \Big|_{0,l} \quad (\Rightarrow c_0(t) = c_l(t)). \end{aligned} \quad (6)$$

Нагрев обычно линейный: $T(t) = T_0 + vt$, $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$. Зависимость b , D от температуры T подчиняется закону Аррениуса.

Остановимся подробнее на начальных данных. Перед началом ТДС-нагрева ($t = 0$) происходит предварительный этап: отключение тока нагрева (охлаждение образца) и вакуумирование камеры. За это (пусть и непродолжительное) время адсорбированного водорода остается незначительное количество, а объемная концентрация на краях успевает немного понизиться. Описать в аналитической форме этот эффект затруднительно. Но малая вариация начальных данных в диффузионной задаче слабо влияет на окрестность пика десорбции. Распределение $c(t, x)$ по условиям эксперимента имеет «куполообразный» характер. Из этих соображений разумно принять

$$\varphi(x) = B_0 - A_0(x - l_0)^{2k}, \quad l = 2l_0, \quad k \in N. \quad (7)$$

В середине пластины еще равновесная концентрация, так что $B_0 = \bar{c}$. Параметр $A_0 > 0$ фиксируем из согласования при $t = 0$ краевых условий:

$$T(0) = T_0, \quad b(T_0)\varphi^2(0) = D(T_0)\partial_x \varphi \Big|_{x=0} \Rightarrow$$

$$A_0 = l_0^{-2k} \left[\bar{c} + kl_0^{-1}Db^{-1} \left\{ 1 - \sqrt{k^{-1}l_0^{-1}b\bar{c} + 1} \right\} \right]_{\tau_0}. \quad (8)$$

Для поиска начального решения обратной задачи примем аппроксимацию

$$\begin{aligned} \tilde{c}(t, x) &= B(t) - A(t)(x - l_0)^{2k}, \quad x \in [0, l], \quad l = 2l_0, \\ B(t) &\geq 0, \quad A(t) \geq 0, \quad B(0) = B_0 = \bar{c}, \quad A(0) = A_0. \end{aligned} \quad (9)$$

В эксперименте используются тонкие пластины (0,1–1 мм). Чем тоньше пластина, тем существеннее в модели описание приповерхностных процессов по сравнению с объемными. Поэтому для определения $A(t)$, $B(t)$ при $t > 0$ оставим граничные условия. Уравнением диффузии «пожертвуем», но сохраним требование материального баланса (на базе которого это уравнение и выводится). Граничные условия $bc_{0,l}^2 = \pm D\partial_x c \Big|_{0,l}$ приводят к соотношению

$$B(t) = A(t)l_0^{2k} + [2kA(t)l_0^{2k-1}D(t)b^{-1}(t)]^{1/2}. \quad (10)$$

При этом в силу определения (8) $A(0) = A_0 \Rightarrow B(0) = \bar{c}\bar{v}k$. Для вывода дифференциального уравнения $\dot{A} = f(A)$ составим материальный баланс:

$$\int_0^l \varphi(x) dx = \int_0^l \tilde{c}(t, x) dx + 2 \int_0^l b(\tau) \tilde{c}^2(\tau, 0) d\tau, \quad t > 0.$$

После дифференцирования по t и алгебраических преобразований получаем

$$\dot{A} = A \frac{b^{-1}\dot{b} - D^{-1}\dot{D} - 2l_0^{k-2} \sqrt{k l A b D}}{1 + 2l_0^k (2k + 1)^{-1} \sqrt{k l A b D^{-1}}}, \quad (11)$$

$$\frac{\dot{b}}{b} = \frac{E_b \dot{T}}{RT^2}, \quad \frac{\dot{D}}{D} = \frac{E_D \dot{T}}{RT^2}, \quad \dot{T} = v, \quad A(0) = A_0.$$

Численное интегрирование скалярного уравнения (11) ($\dot{A} = f(A)$) с последующей подстановкой $A(t)$ в соотношение (10) с целью моделирования плотности десорбции $\tilde{J} = b(t) \tilde{c}^2(t, 0) = b(t) \tilde{c}^2(t, l)$ является сравнительно простой вычислительной задачей и позволяет относительно быстро просканировать физически оправданный диапазон параметров в поисках приемлемого начального приближения.

Удобно нормировать полученные соотношения. Разделим соотношение (9) на \bar{c} и приведем множитель $(x - l_0)^{2k}$ к диапазону $[0, 1]$:

$$c_*(t, x) = \frac{\tilde{c}}{\bar{c}} = B_*(t) - A_*(t) \frac{(x - l_0)^{2k}}{l_0^{2k}}, \quad B_* = \frac{B}{\bar{c}}, \quad A_* = \frac{l_0^{2k}}{\bar{c}}.$$

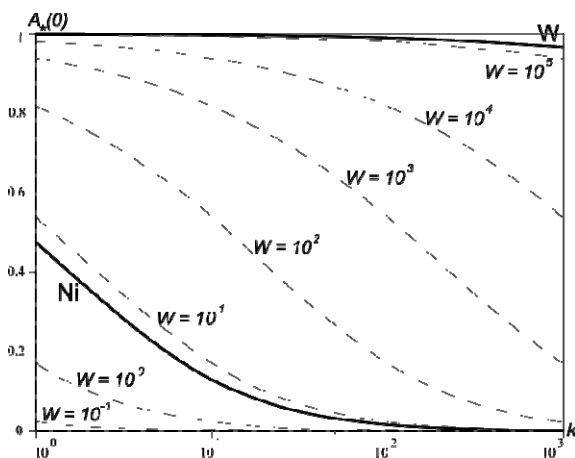
Введем параметр $W(t) = l b \bar{c} D^{-1}$, который в задачах водородопроницаемости при постоянной температуре играет важную роль и называется *транспортным параметром* [4]. В нашем случае, в условиях нагрева, это функция времени. В компактной форме получаем

$$B_*(t) = A_*(t) + 2 \sqrt{k A_* W^{-1}} \quad (B_*(0) = 1 \forall k),$$

$$\dot{A}_* = A_* \frac{b^{-1}\dot{b} - D^{-1}\dot{D} - 2l_0^{-2} D \sqrt{k A_* W}}{1 + 2(2k + 1)^{-1} \sqrt{k A_* W}}, \quad A_*(0) = 1 + 2k W^{-1} \left\{ 1 - \sqrt{k^{-1} W + 1} \right\}.$$

С ростом k имеем $A_*(0) \rightarrow 0$ и равномерно $\varphi(x) \rightarrow \bar{c}$. Это означает, что при достаточно большом k задачу (6)–(8) ($B_0 = \bar{c}$) можно считать моделью ТДС-дегазации в условиях $\mu p \approx 0$ (вакуумная система мощная, ресорбция незначительна) и $\varphi(x) \approx \bar{c}$ (практически равномерное насыщение). Если формально положить $\varphi(x) = \bar{c}$ в (6), то решение краевой задачи следует понимать в обобщенном смысле (в пространстве Соболева $H^{1,2} = W_2^{1,2}$).

По данным [4] необходимость учета взаимодействия поверхностных и диффузионных процессов характеризуется включением $W \in (10^{-2}, 10^4)$. На уровне процента погрешности потока при $W < 10^{-2}$ лимитирует поверхность, а при $W > 10^4$ – объем. Но это относится к экспериментам по водородопроницаемости при постоянной температуре. Хотя в нашем случае идет нагрев и $W = W(t)$,

Рис. 6. Зависимость $A_*(0)$ от k

будем ориентироваться на указанные диапазоны в порядке «мгновенного снимка соизмеримости b и D ». При аппроксимации $\varphi(x) \approx \bar{c}$ по формулам (7), (8) целесообразно ориентироваться на зависимость относительной погрешности $A_*(0) = \max[\bar{c} - \varphi(x)]/\bar{c}$ от степени k (см. рис. 6). Обозначения W (вольфрам, жирная линия сверху) и W (транспортный параметр) различаем по контексту. Для определенности прокомментируем диапазон $10 \leq k \leq 100$. Для никеля значение $A_*(0)$ мало: концентрация в приповерхностном объеме почти равновесная ($\max[\bar{c} - \varphi(x)]$ достигается при $x = 0, l$). Для вольфрама наоборот: внешняя граница почти обезводорожена. Во-первых, два существенно различных материала. Во-вторых, пластина из вольфрама взята в 5 раз толще. Но главное состоит в следующем. Рассмотрим единичную площадку на поверхности и соответствующий столбик по толщине пластины. Вычислим относительную погрешность $[\bar{c} - \int_0^l \varphi(x) dx]/\bar{c} = A_*(0)/(2k + 1)$. То есть если говорить о потере водорода (интегрально), то для $\varphi(x) \approx \bar{c}$ практически достаточно $k = 10$ для Ni ($l = 0,02$ см) и $k = 100$ для W ($l = 0,1$ см). И это без учета сглаживающего эффекта «последующей» диффузии.

Сопряженные уравнения

После локализации решения обратной задачи с помощью параболической аппроксимации необходимы «точные» уравнения. Остановимся на технике сопряженных уравнений для вывода семейства соотношений, связывающих в интегральной форме оцениваемые параметры с измерениями. Выражение, получаемое преобразованием по частям двойного интеграла от произведения $\psi[\partial_t c - D\partial_x^2 c]$, после подстановки решения сопряженного уравнения $\partial_t \psi = -D(t)\partial_x^2 \psi$ имеет следующий вид:

$$0 = \int_0^{t^*} \int_0^l \psi [\partial_t c - D \partial_x^2 c] dx dt = -\bar{c} \int_0^l \psi(0, x) dx + \\ + \int_0^{t^*} [\psi(t, 0) + \psi(t, l)] D \partial_x c \Big|_{x=0} dt + \int_0^{t^*} c_0 D (\partial_x \psi) \Big|_0^l dt.$$

Для сопряженного уравнения не ставятся краевые условия. Условие $\varphi(x) = \bar{c}$ используется интегрально. Попадаем $(\psi c) \Big|_{t^*} \approx 0$, т. е. «пробная» функция ψ если и растет, то значительно медленнее, чем убывает концентрация на этапе остаточной дегазации. Варианты $\psi = 1$, $\psi = x$ дают общий материальный баланс. Для функции $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$ с учетом $J = bc_0^2$ получаем соотношения

$$X [1 + \exp \sigma l] + Y \sigma [\exp \sigma l - 1] = \frac{\bar{c}}{\sigma} [\exp \sigma l - 1], \quad (12)$$

$$\bar{c} l = 2 \int_0^{t^*} J(\tau) d\tau, \quad \beta(t) = \exp \left\{ -\sigma^2 \int_0^t D d\tau \right\}, \quad X \equiv \int_0^{t^*} \beta J dt, \quad Y \equiv \int_0^{t^*} \beta D \sqrt{b^{-1}} J dt.$$

Параметр σ варьируем в пределах сравнимости по порядку $\sigma l \sim 1$. Это касается как функции $\exp \{\sigma x\}$, так и $\beta(t)$. В случае $\sigma = 1/l$ в аргументе экспоненты $\beta(t)$ – безразмерное характеристическое «время диффузии». Замена σ на $-\sigma$ не меняет функцию $\beta(t)$, значения X , Y и уравнение с точностью до множителя. При предельном переходе $\sigma \rightarrow 0$ имеем $\psi = 1$.

Аналогично получаем линейные по X , Y уравнения для

$$\psi = \beta(t) \sin \sigma x, \quad \psi = \beta(t) \cos \sigma x, \quad \beta(t) = \exp \left\{ \sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right\}.$$

Здесь функция $\beta(t)$ растет, поэтому следует проанализировать условие равенства нулю интеграла от функции $\psi(t_*, x) c(t_*, x)$ по $x \in [0, l]$. Можно воспользоваться приближением $c(t_*, x)$, например, параболическим $\tilde{c}(t_*, x; D, b)$.

Подытожим вышеизложенное схемой оценки коэффициентов модели $D(T)$, $b(T)$ (D_0 , E_D , b_0 E_b) с помощью сопряженных уравнений. После определения начального приближения для локального уточнения используем уравнения вида (12) ($\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma_4$, $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$):

$$f \equiv \frac{\sigma x}{\bar{c}} X + \frac{\sigma^2}{\bar{c}} Y - 1 = 0, \quad x \equiv \frac{\exp \sigma l + 1}{\exp \sigma l - 1}. \quad (13)$$

Заметим, что функция $\beta(t)$ зависит только от D_0 , E_D , σ , значения σ задаются численно. При необходимости можно добавить семейство уравнений $f'_\sigma = 0$. Производные выражений X , Y по переменной σ вычисляются под знаком интеграла. Из-за большого разброса порядков величин перейдем к комплексам переменных и параметров, например:

$$\hat{f} \equiv \sigma l x \hat{X} + \hat{Y} - 1 = 0, \quad \hat{J} = \frac{J t^*}{\bar{c} l}, \quad \hat{b} = \frac{b \bar{c} t^*}{l}, \quad \sigma l \sim 1,$$

$$\hat{X} = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} \hat{J}(t) \beta(t) dt, \quad \hat{Y} = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} \beta \hat{D} \sqrt{\hat{b}^{-1}} \hat{J} dt, \quad \hat{D} = D \sigma^2 t^*.$$

Далее можно следовать методу наименьших квадратов (МНК):

$$F(D_0, E_D, b_0, E_b) = \sum \alpha_i \hat{f}_i^2 \rightarrow \min, \alpha_i > 0.$$

От предэкспоненты D_0 в функции $\beta(t)$ можно избавиться, выбирая $\sigma^2 = \bar{\sigma}^2 / D_0$ и задавая значения $\bar{\sigma}$. Вместо равномерного распределения $\varphi(x) = \bar{c}$ можно использовать $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - l_0]^{2k}$. Интегрирование функции $-c(0, x)\psi(0, x)$ по $x \in [0, l]$ приведет к появлению дополнительного слагаемого, линейного по A_0 . Значение $A_0 > 0$ определим материальным балансом дегазации (равновесную концентрацию \bar{c} считаем известной). Согласование краевых условий $D\varphi'(0) = b\varphi^2(0)$ ($t = 0$) даст дополнительное уравнение связи искомых величин D_0, E_D, b_0, E_b . Принципиально схема не меняется, но усложнение технических выкладок должно быть инициировано нестандартными условиями эксперимента.

Параметрическая идентификация

Рассматриваем ТДС-эксперимент (насыщение, охлаждение, вакуумирование, медленный нагрев), когда интегрально можно считать $\varphi(x) = \bar{c}$. Константа \bar{c} либо известна заранее, либо определяется по результатам полной дегазации образца. Нагрев линейный: $T(t) = T_0 + vt$ ($T(t_m) = T_{\max} \Rightarrow v = 0, t \geq t_m$). При тестировании алгоритма оценки D_0, E_D, b_0, E_b более подробно остановимся на данных по никелю, приведенных выше. Кривая $J(t)$ и ТДС-спектр $J(T)$ строились численно, затем параметры модели «забывались».

На рис. 7 показано, что для Ni ($l = 0,02$ см) уже при $k = 10$ параболическое приближение (7) начальных данных практически не приводит к погрешности потока по сравнению с равномерным насыщением. Для W ($l = 0,1$ см) приходится брать $k = 100$ для хорошей аппроксимации $\varphi \approx \bar{c}$ (см. обсуждение рис. 6). При равномерном насыщении вольфрама имеем более заметный начальный уровень потока термодесорбции по сравнению с никелем. Это вызвано быстрой десорбцией из приповерхностного слоя, что приводит к начальному резкому снижению концентрации. Заметно, как при $k: 10 \rightarrow 100$ (рис. 8) «забываются» начальные данные. Анализируя оба рисунка, приходим к следующему выводу. При решении обратной задачи, когда обрабатывается наиболее информативная часть потока в окрестности пика, вполне достаточно $k \sim 10$, несмотря на различие рассматриваемых материалов и значений l .

С одной стороны, при $k \rightarrow +\infty$ выполняется $\varphi(x) \Rightarrow \bar{c}$. С другой стороны, при больших k распределение $\tilde{c}(t, x)$ перестает быть «похожим» на $c(t, x)$. Противоположные тенденции приводят к компромиссному $k \sim 10$. Фиксируем это значение при выборе параболического приближения (9) ($c \approx \bar{c}$). Далее, варьируя значения b_0, E_b, D_0, E_D в физически оправданном диапазоне, численно интегрируем скалярное уравнение (11) с последующей подстановкой $A(t)$ в соотношение (10) с целью моделирования плотности десорбции $\tilde{J} = b(t)\tilde{c}^2(t, 0) = b(t)\tilde{c}^2(t, l)$. В табл. 2 приведены результаты решения обратной

задачи ($\tilde{J} \approx J_{Ni}, t \in [t_1, t_2]$). При $k = 10$ результат удовлетворителен: параболическое приближение находит значения предэкспонент по порядку. Оценка b_0 более стабильна (высока чувствительность к вариациям коэффициента при c^2), но менее точна (из-за малости значений). Что касается энергий активации, то в широком диапазоне k имеем $E_b \approx 41$, $E_D \approx 38,5$ (исходные значения $E_b \approx 43,2$, $E_D \approx 40$). Устойчивость и высокая точность объясняется сильным влиянием энергетических параметров на десорбцию.

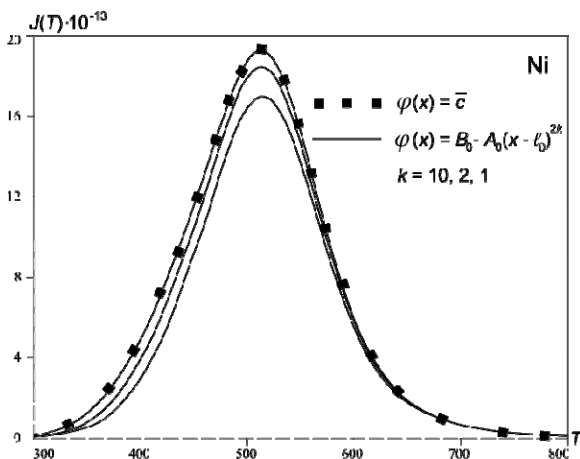


Рис. 7. Влияние начальных данных на термодесорбцию, Ni

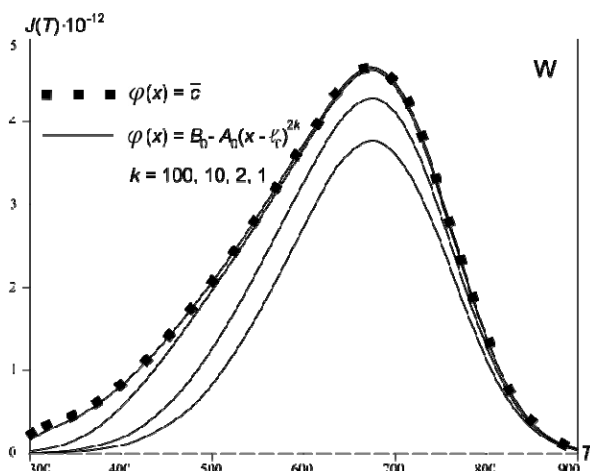


Рис. 8. Влияние начальных данных на термодесорбцию, W

Таблица 2

Параболическое приближение, Ni

k	1	2	3	5	10	25	50
b_0	6,49E-19	6,59E-19	6,70E-19	6,93E-19	7,54E-19	9,97E-19	1,77E-19
$\delta(b_0) \%$	57,6	56,91	56,2	54,73	50,72	34,86	88,44
D_0	5,96E-01	1,80E-01	8,51E-02	3,25E-02	8,51E-03	1,40E-03	3,54E-04
$\delta(D_0) \%$	7845,81	2298,41	1035,11	333,41	13,51	81,3	95,28

Ожидаемый вывод о том, что именно предэкспонента b_0 (малый параметр при квадрате концентрации) окажется наиболее трудной для оценивания подтверждается вычислительными экспериментами. Поэтому целесообразно при полученных значениях D_0 , E_D применить алгоритм определения коэффициента десорбции b , изложенный в разделе 4 (см. рис. 5). Например, указанную в табл. 2 погрешность $\delta(b_0) \approx 35\%$ удается улучшить до 15% , а погрешность $\delta(E_b)$ удается улучшить до $0,5\%$ ($k = 10$ в формуле (4)).

После локализации параметров D_0 , E_D , b_0 , E_b используются уравнения (13), которые являются точными в рамках модели. С учетом реальных погрешностей измерений целесообразно решать систему четырех (как минимум) уравнений методом наименьших квадратов (МНК), что является уже стандартной процедурой. На рис. 9, 10 проиллюстрирована удовлетворительная локальная обусловленность МНК по D : изображены линии уровня функции $F = (f_1^2 + \dots + f_4^2)/4$ ($F \rightarrow \min$), где f_i – левые части уравнений (13) при $\sigma l = -2; -0,5; 0,4; 1,5$. Приведенные значения F следует сопоставлять с единицей в правой части (13). Линии уровня «вытянутые» и при $F \approx 10^{-4}$ появляются другие локальные минимумы (замкнутые контуры $F = \text{const}$, см. рис. 10), что лишний раз подчеркивает трудность решения обратных задач и необходимость хорошего начального приближения. Качественная картина для параметров десорбции b_0 , E_b аналогична, только поверхности уровня еще более вытянуты (b более «трудноуловим», чем D). В итерациях по текущей совместной оценке D , b коэффициент десорбции уточняется применением алгоритма, изложенного в разделе 4.

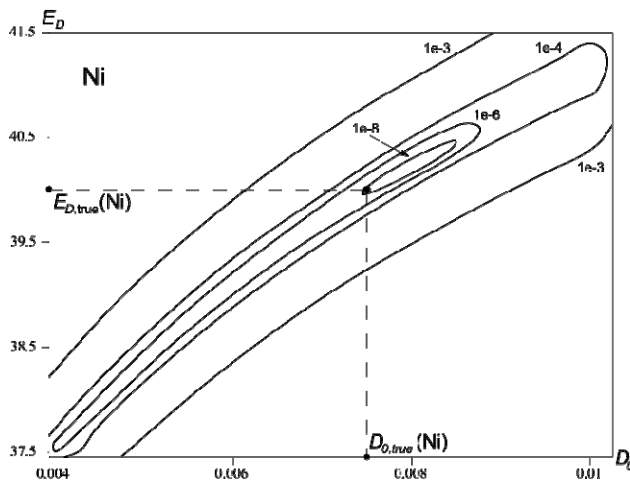
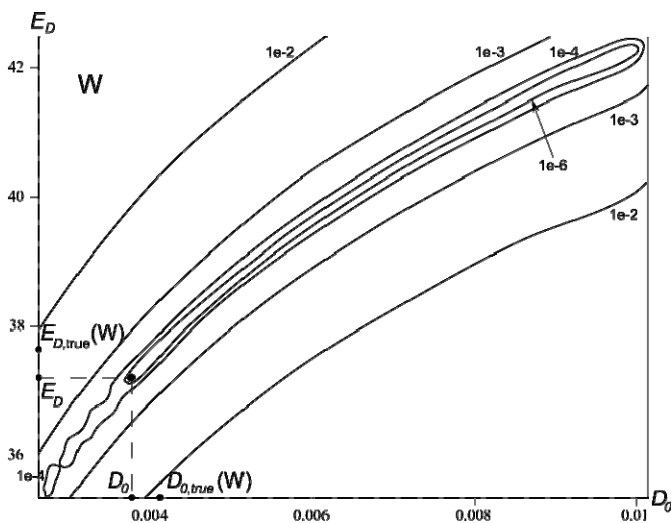


Рис. 9. Оценка D (Ni), МНК

Рис. 10. Оценка $D(W)$, МНК

Заключение

Метод термодесорбции (ТДС) позволяет в динамическом режиме исследовать материал в широком диапазоне температур, что является преимуществом по сравнению с экспериментами по водородопроницаемости при постоянных температурах. Показано, что наличие нескольких пиков термодесорбции не обязательно связывать с различными энергиями связи в ловушках – это может быть обусловлено «игрой» энергий активации десорбции и диффузии. Вариации параметров модели позволяют оценить степень их влияния на термодесорбцию («производные» потока по b_0 , E_b , D_0 , E_D).

Предложен метод оценки параметров десорбции (обобщенного коэффициента эффективной рекомбинации) и диффузии в нестационарных температурных условиях, когда поверхностные и объемные процессы сопоставимо влияют друг на друга. В случае, когда коэффициент диффузии известен, представлен графический метод. Его можно считать аналогом хорошо известного метода Дайнеса–Бэррера определения D по кривой DLR-проницаемости, но для более «неуловимого» коэффициента десорбции.

В общем случае на начальном этапе используется упрощенная модель в классе ОДУ. Это позволяет (например, в пакете Scilab) относительно быстро провести большой объем вычислений с целью поиска начального приближения. Далее используются точные (в рамках модели) уравнения (13), полученные с помощью техники сопряженных уравнений. Этот этап уже потребовал разработки программного обеспечения. Поток термодесорбции входит под знак интеграла, что нацелено на определенную пометоустойчивость. Достигнутый в численных экспериментах уровень погрешности решения обратной задачи в несколько процентов с запасом «поглощается» погрешностью определения потока.

В заключение отметим, что вышеизложенное следует рассматривать как схему решения обратной задачи параметрической идентификации. Универ-

сальный алгоритм совместной оценки параметров десорбции и диффузии вряд ли возможен с учетом огромного разнообразия материалов и особенностей конкретных реализаций ТДС-экспериментов. Схема «параболическое приближение – графический метод оценки b – сопряженные уравнения» даст локализацию решения. Далее нужно решить, есть ли смысл в условиях значительных экспериментальных погрешностей варьировать значения в прямой задаче моделирования с целью визуального совпадения графиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-01-00744). Моделирование проводилось на вычислительном кластере Карельского научного центра РАН.

Список литературы

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И. Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука? 1972.
2. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981. Т. 1,2 – 506.
3. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987.
4. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.
5. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
6. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York. 2009. P. 338.
7. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press. 2009. P. 646.
8. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH. 2010. P. 353.
9. Lototsky 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. P. 5818–5851.
10. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2871–2881.
11. Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 59–63.
12. 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, № 10. P. 3776–3791.
13. 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. P. 1295–1305.

14. Kupka M., Stepien K. Hydrogen diffusivity in Fe-40 at.%Al alloy // Chemistry of metals and alloys. 2008. № 1. P. 227–234.
15. Мартинсон Л. К., Малов Ю. И. Дифференциальные уравнения математической физики. М.: Изд-во МГТУ, 2002.
16. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface. Mathematical Modelling. New York: Nova Science Publishers. 2012. P. 269–302.
17. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption. Advances in Materials Science and Applications, World Academic Publishing. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129.

ESTIMATION OF HYDROGEN DESORPTION COEFFICIENT IN THE BOUNDARY-VALUE PROBLEM BY TDS-EXPERIMENT

E. K. Kostikova, Y. V. Zaika

Institute of Applied Mathematical Research of Karelian Research Centre Russian
Academy of Sciences
fedorova@krc.karelia.ru, zaika@krc.karelia.ru

Mathematical models of hydrogen isotopes' interactions with structural materials and methods for their parametric identification are needed to enhance the performance of experimental research, solve applied problems and draw general conclusions. The limitations are not only diffusion processes, but also physical-chemical effects on the surface. Transfer parameters depend on the process characteristics of producing the material batch, and one needs effective algorithms for processing measured curve instead of focusing on "tabular data".

We shall focus on the thermal desorption method (TDS) and take into account only the limiting factors and the information capacities of the TDS-experiment. The advantage of the thermal desorption method over the experiments on hydrogen permeability under constant temperatures is that it enables a dynamic scanning of the material in a wide range of temperatures.

An approach to estimating desorption parameters (generalized effective recombination coefficient) is suggested. The pre-exponential factor and the activation energy are determined by TDS-spectrum. The diffusion coefficient is deemed known (e.g., for a previously well-studied structural material). In contrast to characteristics in the bulk, surface parameters are more dependent on externalities (impurities, oxides, spray coating, etc.). Thus, working out algorithms for their estimation is a topical task. An operational temperature range, where limiting the study to a model in the class of ordinary differential equations is inadequate and where the diffusion equation is essential, is considered. It's shown that membrane thinness is

not necessarily a reason to neglect the diffusion equation (it depends not only on the experimental conditions, but also on the material). Formally, the simplified model affords the same quality aspect of the flux, and variation of desorption parameters can satisfactory approximate. If diffusion is neglected however desorption parameters will be misinterpreted.

For definiteness, we use published data for nickel and tungsten in numerical simulations. Integral smoothing processing of measurements is applied in the algorithm (computationally incorrect differentiation is not used) to secure its noise resistance.