

АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Ю. В. Заика¹, Е. К. Костикова²

Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
¹*zaika@krc.karelia.ru*, ²*kostikova@krc.karelia.ru*

В рамках технологических задач водородного материаловедения (включая проект ИТЕР) ведется интенсивный поиск различных по назначению конструкционных материалов с заданными пределами водородопроницаемости. Одним из экспериментальных методов является термодесорбционная спектроскопия (ТДС). Образец, насыщенный водородом, дегазируется в условиях вакуумирования и монотонного нагрева. Регистрируется десорбционный поток, позволяющий судить о характере взаимодействия изотопов водорода с твердым телом. Интерес представляют такие параметры переноса как коэффициенты диффузии, растворения, десорбции. В статье представлен численный метод моделирования ТДС-спектра, требующий лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка (по сравнению, например, с методом прямых). Приведены результаты вычислительных экспериментов.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер [1–9]. Достаточно упомянуть перспективы развития энергетики, задачи защиты материалов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода, с этим связаны перспективы водородных аккумуляторов. На обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Некоторые частные задачи водородного материаловедения исследованы в [10–16]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [4]. Опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузия, но и физико-химические процессы 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 зависимостей. В статье остановимся на моделировании термодесорбции, учитывая лишь основные факторы и информационные возможности рассматриваемого ТДС-эксперимента.

Математическая модель переноса

Диффузия с динамическими граничными условиями. Рассмотрим перенос водорода в образце тестируемого металла (пластине толщины ℓ). Кратко говорим о металле, точнее это может быть многокомпонентный сплав. Диапазон адекватности модели определяется условиями ТДС-эксперимента и предположениями, которые фиксируются по ходу изложения. Считаем, что нагрев пластины медленный, практически равномерный, так что градиент температуры пренебрежимо мал, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Материал достаточно однороден чтобы пренебречь взаимодействием атомов H с ловушками (микродефектами структуры, которые могут удерживать водород). Для описания диффузии примем стандартное уравнение:

$$c_t(t, x) = D(T)c_{xx}(t, x), \quad (t, x) \in Q_{t_*}, \quad (1)$$

где $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$; $c(t, x)$ – концентрация диффундирующего водорода (атомарного); D – коэффициент диффузии. Зависимость D от температуры $T = T(t)$ соответствует закону Аррениуса: $D(T) = D_0 \exp\{-E_D / [RT(t)]\}$. Модель с различными типами захвата рассмотрена в [18], здесь D можно считать интегральным (эффективным) параметром.

Особенность модели связана с динамическими нелинейными граничными условиями. Пусть пластина контактирует с газообразным водородом (H_2) и поверхность является потенциальным барьером (см. [3, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Тогда с учетом (де)сорбционных процессов краевые условия имеют следующий вид:

$$c(0, x) = \bar{c}(x), \quad x \in [0, \ell], \quad t \in [0, t_*], \quad (2)$$

$$c_0(t) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t), \quad (3)$$

$$\dot{q}_0(t) = \mu(T)s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + Dc_x(t, 0), \quad (4)$$

$$\dot{q}_\ell(t) = \mu(T)s(T)p_\ell(t) - b(T)q_\ell^2(t) - Dc_x(t, \ell), \quad (5)$$

$b(T) = b_0 \exp\{-E_b[RT]^{-1}\}$, $s(T) = s_0 \exp\{-E_s[RT]^{-1}\}$. Здесь приняты обозначения: $\dot{q} \equiv dq/dt$, $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ – граничные объемные концентрации диффундирующего атомарного водорода (знак тождества часто используем в смысле равенства по определению); $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ – концентрации на поверхностях ($x = 0, \ell$); $g(T)$ – параметр локального равновесия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме (коэффициент быстрого растворения); μ – газокинетический коэффициент; $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ – давления газа (H_2); $b(T)$ – коэффициент десорбции; $s(T)$ – параметр, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» водорода окажется в форме атомов на поверхности. Кратко будем называть s коэффициентом

прилипания, имея в виду, что он характеризует итог общего процесса перехода молекул газа в атомы на поверхности.

Соотношения (3) означают, что $c_{0,\ell}(t)$ пропорционально «отслеживают» текущие концентрации $q_{0,\ell}(t)$ на поверхности, скорость растворения велика. В балансе потоков (4), (5) производные слева отражают возможность накопления H на поверхности. Говоря о потоках (в частности, десорбционных $J_{0,\ell}(t) = bq_{0,\ell}^2$), обычно подразумеваем их плотность. Квадратичность десорбции характерна для водорода, исключая экстремальные температуры. В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет ведем в атомах: $[c] = 1/\text{см}^3$, $[q] = 1/\text{см}^2$, $[Dc_x] = [J] = 1/\text{см}^2\text{с}$. В кинетической теории газов величина μp определяет число частиц (в данном случае молекул H_2), соударяющихся с единичной площадкой поверхности в единицу времени. Но за счет множителя s удобно в дальнейшем воспринимать слагаемое μsp как плотность потока атомов, оседающих на поверхности. Это интегральный показатель, без разделения процесса на стадии. Вместо s можно написать $2s$ и интерпретировать s как долю адсорбируемых атомов H .

Некоторые обобщения и замечания. Модель (3) быстрого растворения (локального равновесия) на поверхности получается из более общих соотношений

$$k^-(T)[1 - c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}]q_{0,\ell}(t) - k^+(T)[1 - q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1}]c_{0,\ell}(t) = \mp D(T)c_x|_{0,\ell}.$$

Коэффициенты k^- , k^+ характеризуют интенсивность растворения в объеме и выхода на поверхность. Если эти процессы в рассматриваемом диапазоне температур существенно быстрее диффузии и концентрации далеки от максимальных, то $Dc_x \approx 0$ (относительно) и получаем (3) с $g = k^- / k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k^-} \approx E_{k^+}$), то $g(T)$ слабо зависит от температуры. Формально $g(T) = g_0 \exp\{-E_g / [RT]\}$, $E_g = E_{k^-} - E_{k^+}$, но «энергия активации» E_g не обязательно положительна. Если c в приповерхностном объеме близка к максимальной, то растворение практически прекращается. Величина $\theta(t) = q(t) / q_{\max}$ означает степень заполнения поверхности.

В балансовых уравнениях (4), (5) можно моделировать адсорбцию H выражением $\mu(T)s(T)p(t)[1 - \theta(t)]^2$. Но в диапазоне малых концентраций имеем $\theta \ll 1$, что согласовано с квадратичной десорбцией, линейностью уравнения диффузии, $D \neq D(c)$. В масштабе ТДС-эксперимента удобно выбрать $[p] = \text{Торр}$, тогда получаем зависимость $\mu(T) = (2\pi mkT)^{-1/2} \approx 2,474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$. Здесь $[\mu] = 1_{H_2} / (\text{Торр см}^2\text{с})$, $[T] = \text{К}$ (под корнем численное значение температуры), k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы водорода. Зависимостью $\mu \propto 1/\sqrt{T}$ часто пренебрегают на фоне экспоненты в $s(T)$.

В случае высокой «пористости» разумно уравнения (3)–(5) заменить на

$$\mu(T)s(T)p_{0,\ell}(t) - b(T)c_{0,\ell}^2(t) = \mp D(T)c_x|_{0,\ell}. \quad (6)$$

Плотность потока абсорбции μsp (в приповерхностный слой) пропорциональна (за счет параметра s) давлению молекулярного водорода снаружи. Формально (6) получается из уравнений (4), (5) при малой скорости накопления на поверхности ($\dot{q} \approx 0$). Коэффициент десорбции обозначается одной буквой, хотя в (6) и (4), (5) это разные величины. Их согласованность понимаем в смысле $b_{surface} = g^2 b_{volume}$ (см. (3)). В [6] приводится более обстоятельный анализ стадий водородопроницаемости. Коэффициент b в условии (6) является *эффективным коэффициентом рекомбинации*.

Если с обеих сторон пластины поддерживать постоянное давление насыщения \bar{p} (H_2) при $T = \text{const}$, то в итоге установится равновесная концентрация \bar{c} атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (3)–(5), приравняв производные к нулю, получаем $\bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}}$, $\Gamma \equiv g\sqrt{\mu s/b}$ ($\bar{c} = g\bar{q}$). Таким образом, модель соответствует диапазону адекватности закона Сивертса ($\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$). Если емкость поверхности существенна и измеряется общее поглощение, то имеется в виду $\bar{c}\ell + 2\bar{q} \propto \sqrt{\bar{p}}$.

ТДС-эксперимент и модель измерений. В камеру с пластиной из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом давлении. Пластина нагрета с целью увеличения скорости сорбции. После того как образец поглотит достаточное количество водорода (до состояния равновесного насыщения), он быстро охлаждается. В режиме последующего постоянного вакуумирования камеры пластина медленно нагревается. С помощью масс-спектрометра измеряется давление $p(t)$ молекулярного водорода, обусловленное десорбцией $J = b(t)q^2(t)$. Здесь и далее для упрощения обозначений примем сокращенно $b(t) \equiv b(T(t))$, $D(t) \equiv D(T(t))$, $s(t) \equiv s(T(t))$. Коэффициент g быстрого растворения (локального равновесия «поверхность-объем») считаем константой ($E_{k^-} = E_{k^+}$) в пределах ТДС-пика десорбции. Для метода ТДС имеет место симметрия:

$$\begin{aligned} p(t) &= p_{0,\ell}(t), \quad q(t) = q_{0,\ell}(t), \quad c_0(t) = c_\ell(t), \\ D(t)c_x(t,0) &= -D(t)c_x(t,\ell), \quad \bar{c}(x) = \bar{c} = \text{const}. \end{aligned} \quad (7)$$

Время t_* окончания эксперимента определяется дегазацией: $p(t) \approx 0$, $t \geq t_*$, $c(t_*, x) \approx 0$, $x \in [0, \ell]$. Экспериментальными данными считаются графики плотности десорбции $J(t)$ или ТДС-спектры $J(T)$ ($T(t) \leftrightarrow t$) при различных условиях насыщения и скоростях нагрева. «Пересчет» $p(\cdot) \mapsto J(\cdot)$ конкретизируется характеристикам экспериментальной установки. Современное оборудование позволяет достигать достаточно глубокого вакуума

($10^{-9} - 10^{-7}$ Торр). Поэтому на этапе насыщения слагаемое $P \equiv \mu sp$ ($P \gg 1$) является определяющим, а на этапе дегазации ресорбцией можно пренебречь ($P \ll 1$). Описан один из вариантов насыщения. Используются также криогенные технологии и электрохимический способ. Соответствующие корректировки непринципиальны.

Функционально дифференциальное уравнение термодесорбции

Вывод уравнения типа Риккати. Принятая модель ТДС-дегазации:

$$c_t = D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_{0,\ell}(t) = gq(t),$$

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0), \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

Ограничимся прямой задачей численного моделирования ТДС-спектра $J = J(T)$. Этот этап необходим и как итерационная составляющая идентификации. Нагрев $T(t)$ обычно линейный: $T(t) = T_0 + vt$. Скорость нагрева v невелика ($< K/c$). По достижении максимальной температуры нагрев прекращается: $T(t) = T_{\max}$.

Уточним задачу исследования. В [17, 18] представлены разностные схемы решения краевой задачи (в том числе и с учетом ловушек различных типов). Но чтобы сравнивать модельные и экспериментальные ТДС-спектры нужна только поверхностная концентрация ($J = bq^2$). Естественно попытаться избежать итерационного решения краевой задачи при текущих приближениях параметров $D_0, E_D, b_0, E_b, s_0, E_s, g$. С этой целью проведем преобразования, придя в итоге лишь к системе ОДУ невысокого порядка. Сделаем замену времени $t' = \int_0^t D d\tau$ (оставив прежнее обозначение t):

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_{0,\ell} = gq(t), \quad (8)$$

$$c_x|_0 = -c_x|_\ell = \dot{q}(t) + J(t)D^{-1}(t). \quad (9)$$

Считаем $q(t)$ функциональным параметром, а (9) – дополнением к линейной задаче (8). Сделаем замену, приводящую краевые условия в (8) к однородным:

$$\hat{c} = c(t, x) - gq(t), \quad \hat{c}_t(t, x) = \hat{c}_{xx}(t, x) + f(t), \quad f(t) = -g\dot{q}(t),$$

$$\hat{c}(0, x) = \hat{c}(x) = 0, \quad \hat{c}|_{0,\ell} = 0.$$

Запишем решение линейной краевой задачи с помощью функции Грина [19, гл. 2]:

$$\hat{c}(t, x) = \int_0^t \int_0^\ell G_1(x, \xi, t - \tau) f(\tau) d\xi d\tau,$$

$$G_1(x, \xi, t) \equiv 2\ell^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-n^2\pi^2\ell^{-2}t\right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \sin \frac{n\pi \xi}{\ell}.$$

В динамические граничные условия входит производная $\hat{c}_x(t, 0)$:

$$\hat{c}_x|_0 = -\frac{4g}{\ell} \int_0^t \dot{q}(\tau) \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 \ell^{-2} (\tau - t)\} d\tau, \quad \sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}$$

При $\tau = t$ ряд расходится, так что подразумевается почленное интегрирование. В исходном времени t имеем $c_x(t, 0) = \hat{c}_x(t, 0) = c_x(t, \ell) = \hat{c}_x(t, \ell)$ и, в итоге,

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) - \frac{4gD}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp\left\{-n^2 \pi^2 \ell^{-2} \int_{\tau}^t D(s) ds\right\} d\tau. \quad (10)$$

Полученное уравнение (10) с квадратичной нелинейностью будем классифицировать как функционально-дифференциальное уравнение Риккати нейтрального типа. Уравнение эквивалентно исходной краевой задаче в том смысле, что решение $q(t)$ однозначно определяет решение $c(t, x)$. Аналогия с ФДУ нейтрального типа [20] связана с тем, что избавиться от производной \dot{q} в правой части интегрированием по частям нельзя, так как появится расходящийся ряд. Уравнениям Риккати, включая матричные в теории оптимального управления, посвящена обширная литература (см. [21]).

Безразмерная форма задачи. Перейдем к безразмерным переменным: $t' = \int_0^t D(\tau) d\tau / \ell^2$, $x' = x / \ell$, $v = q / \bar{q}$ ($\bar{c} = g\bar{q}$). Не меняя обозначения t , получаем:

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4g\ell \sum' \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t - \tau]\} d\tau \quad (v(0) = 1), \quad (11)$$

где $\tilde{b}(t) \equiv \bar{q}b(t)\ell^2 / D(t)$. Ограничимся первыми k слагаемыми ряда. Обозначим:

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-(2i-1)^2 \pi^2 [t - \tau]\} d\tau.$$

Продифференцируем z_i по t и подставим $\dot{v}(t)$ из (11) (сумма до $n = 2k - 1$):

$$\dot{z}_i = -\tilde{b}v^2 - \left[(2i-1)^2 \pi^2 + 4g\ell\right] z_i - 4g\ell (z_1 + \dots + z_{i-1} + z_{i+1} + \dots + z_k).$$

В итоге, получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} v \\ z_1 \\ \dots \\ z_k \end{pmatrix} = -\tilde{b}(t)v^2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} - 4g\ell \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \alpha_1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & \alpha_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_k \end{pmatrix}, \quad v(0) = 1, \quad z_i(0) = 0, \quad (12)$$

$\alpha_i \equiv 1 + (2i-1)^2 \pi^2 / (4g\ell)$ (размерность матрицы $(k+1) \times k$). Поскольку погрешности измерений не оцениваются ниже 10 % и в экспонентах n^2 , то достаточно ограничиться небольшим порядком системы по сравнению, например, с методом прямых.

Этап начального насыщения. Начальное насыщение проводится при относительно высоких $T = \bar{T} = \text{const}$ и $\bar{p} = \text{const}$. После установления равновесия имеем

$$\begin{aligned} \mu(\bar{T})s(\bar{T})\bar{p} &= b(\bar{T})\bar{q}^2, \quad \bar{c} = g\bar{q} \Rightarrow \bar{c} = gb_0^{-1/2}\sqrt{\mu s \bar{p}}|_{\bar{T}} \exp\{E_b[2RT]^{-1}\}, \\ \tilde{b}(t) &\equiv \bar{q}b(t)\ell^2 D^{-1} = \bar{c}b(t)\ell^2 [gD(t)]^{-1} \Rightarrow \tilde{b}(t) = \tilde{b}_0 \exp\{-E_{\tilde{b}}[RT(t)]^{-1}\}, \\ E_{\tilde{b}} &\equiv E_b - E_D, \quad \tilde{b}_0 \equiv \ell^2 D_0^{-1} \sqrt{b_0 \mu s \bar{p}}|_{\bar{T}} \exp\{E_b[2RT]^{-1}\}. \end{aligned}$$

Формально $\tilde{b}(t) \equiv \tilde{b}(T(t))$ – аррениусовский параметр с энергией активации $E_b - E_D$. Как правило, $E_b > E_D$ и поверхностные процессы быстрее интенсифицируются с нагревом ($\dot{b} = \dots E_b T$, $\dot{D} = \dots E_D T$), так что $E_{\tilde{b}} > 0$. Коэффициент \tilde{b} в ТДС-эксперименте меняется строго монотонно и находится в ограниченном диапазоне $0 < \tilde{b}^- \leq b(t) \leq \tilde{b}^+$, см. рис. 1.

Начальное приближение. Качественную картину отражает уже первое приближение уравнения Риккати, см. рис. 2 (у второго слагаемого в сумме на порядок больше n^2):

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-\pi^2[t - \tau]\} d\tau, \quad (13)$$

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa z(t), & z \equiv z_1, \quad v(0) = 1, \\ \dot{z}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - (4\kappa + \pi^2)z(t), & z(0) = 0. \end{cases} \quad (14)$$

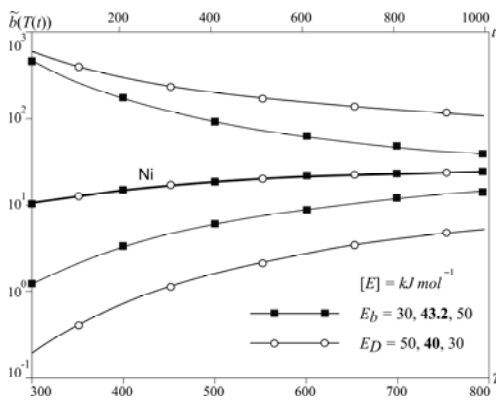


Рис. 1. Влияние энергий активаций на $\tilde{b}(t)$, Ni

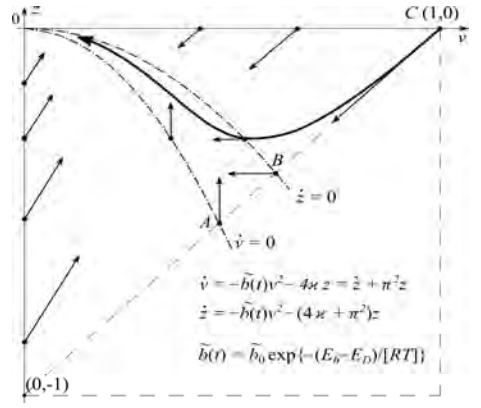


Рис. 2. Движение на фазовой плоскости (v, z)

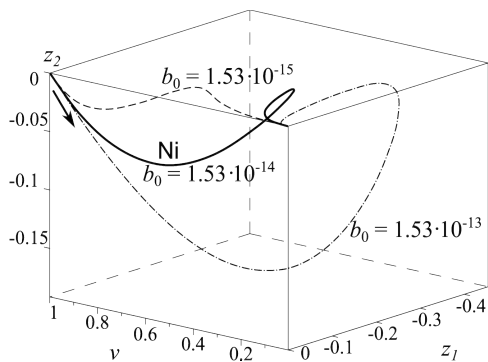
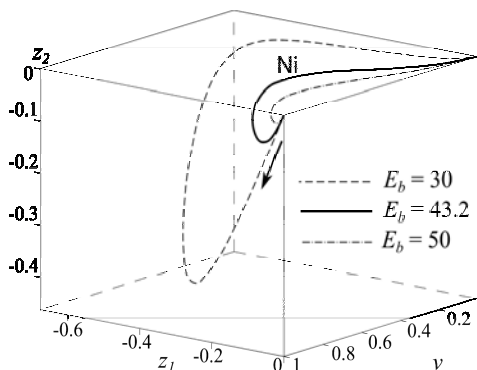
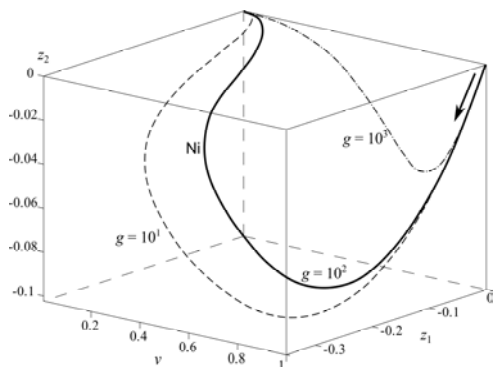
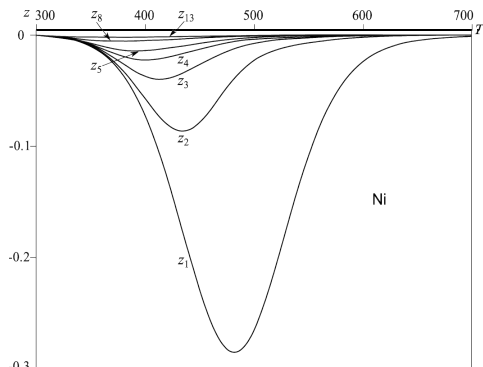
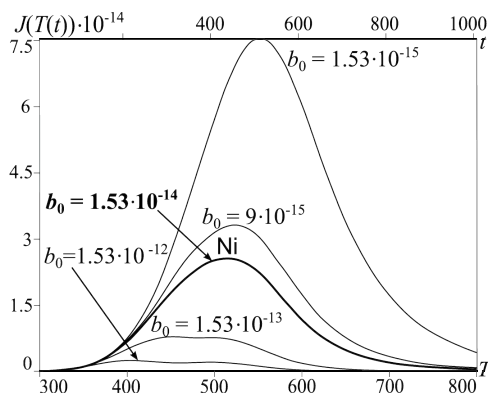
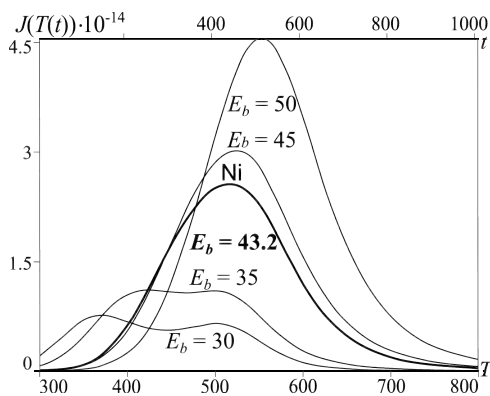
Здесь $\kappa \equiv g\ell$ – безразмерный параметр, соотносящий быстрое растворение с толщиной пластины. Поле фазовой скорости системы (14) нестационарно, но его изменение монотонно и ограничено в силу $\tilde{b}(t) \in [\tilde{b}^-, \tilde{b}^+]$. Параболы $\dot{v}, \dot{z} = 0$ ($z = -\tilde{b}(t)[4\kappa]^{-1}v^2$, $-\tilde{b}(t)[4\kappa + \pi^2]^{-1}v^2$) несколько сдвигаются влево ($E_b > E_D$) или вправо ($E_b < E_D$). Оценка во время движения $\dot{v}(t) \geq -\tilde{b}(t)v^2(t)$,

$v(0) = 1 \Rightarrow v(t) \geq \left[1 + \int_0^t \tilde{b}(\tau) d\tau \right]^{-1}$ показывает, что за конечное время достичь начала координат нельзя. Фазовая траектория, выходя из точки $(v, z) = (1, 0)$, пересекает первую параболу и, не покидая области между параболой, асимптотически стремится к началу координат. Аналогично рассматривается второе приближение (11): $v(0) = 1, z_i(0) = 0$,

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2 & -4\kappa z_1(t) & -4\kappa z_2(t), \\ \dot{z}_1(t) = -\tilde{b}(t)v^2 - [4\kappa + \pi^2]z_1(t) & & -4\kappa z_2(t), \\ \dot{z}_2(t) = -\tilde{b}(t)v^2 & -4\kappa z_1(t) - [4\kappa + 9\pi^2]z_2(t). \end{cases} \quad (15)$$

Результаты численного моделирования термодесорбции

Использовались данные по никелю [8]: $D = 7,5 \times 10^{-3} \exp\{-40000 / RT\}$ [см²/с]; $b_{vol} = 1,53 \times 10^{-18} \exp\{-43200 / RT\}$ [см⁴/с]; $[E] = \text{Дж/моль}$; $s = 1,8 \times 10^{-2} \exp\{-61400 / RT\}$; $\ell = 0,02$ [см]; $\bar{p} = 37,4$ [Торр]; $\bar{T} = 770$ [K], $T(0) = 295$ [K]; $\dot{T} = 0,5$ [K / с]. Для определенности зафиксируем $b_{0surf} = 1,53 \times 10^{-14}$ [см²/с]; $g = 100$ [1 / см]. Численно решались системы из 10–15 уравнений (12) (достаточно для «совпадения» с разностным методом решения исходной краевой задачи [18, 19]). Качественно верные результаты моделирования динамики фазовых переменных дает уже система (15) (рис. 3–5). Функции $z_i(t)$ имеют характер всплеска (рис. 6). Энергии активации указаны в кДж/моль. Варьирование параметров позволяет оценить чувствительность («производные») ТДС-спектра к выделенным лимитирующим факторам. Парадоксально выглядит падение потока с ростом коэффициента десорбции (рис. 7). Но с учетом начального насыщения приходим к выводу, что рост b в большей степени препятствует насыщению, чем интенсифицирует дегазацию. Качественно так же выглядит динамика роста потока, только с ростом g ($\approx 5, 100, 500$). Рост энергии активации E_b приводит к увеличению \bar{c} , но к уменьшению b : поток растет со сдвигом восходящей части (рис. 8). Заметно появление двухпиковой структуры при некотором соотношении энергий активации диффузии и десорбции. В порядке предостережения отметим, что это обычно приписывается влиянию ловушек с различными энергиями связи.

Рис. 3. Система (15), влияние b_0 Рис. 4. Система (15), влияние E_b Рис. 5. Система (15), влияние g Рис. 6. Убывание функций $|z_i(t)|$, NiРис. 7. ТДС-спектр, влияние b_0 Рис. 8. ТДС-спектр, влияние E_b

Выделение особенности для ускорения сходимости

Проанализируем, почему при достаточно точной аппроксимации функционально дифференциального уравнения (11) системой ОДУ требуется ввести относительно большое количество переменных $z_i(t)$. Функция $\Theta(s) = 4 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 s\}$, $\sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}$ имеет конечные значения при $s > 0$.

Ряд быстро сходится при больших s , а при подстановке $s = 0$ (когда переменная интегрирования τ достигает верхнего предела t) получаем расходящийся ряд. «Спасает» почленное интегрирование. При этом $\max |z_i(t)| = O(n^{-2})$ ($n = 2i - 1, i \geq 1$), что приводит к медленной сходимости. Это не является принципиальной вычислительной проблемой, но является препятствием для использования метода специалистами в области водородного материаловедения. Поставим задачу найти компромисс: ОДУ должно быть немного (скажем, 4–5), чтобы можно было эффективно использовать стандартные пакеты прикладных программ (например, свободно распространяемый Scilab). Выделим явно интегрируемую особенность и «подправим» параметры в уравнениях.

Проведем некоторые преобразования, используя аппарат тэта-функций Якоби. Точнее, нас интересует $\theta_3(t, x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 t) \cos(2n\pi x), t > 0$.

При $x = 0$ имеем альтернативное представление ([1, с. 179], [22, с. 353]):

$$\theta_3(t, 0) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2 \pi^2 t\} = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\{-n^2 t^{-1}\}.$$

Ряд в первом представлении быстро сходится при больших t , а ряд во втором – при малых значениях t (которые нас сейчас и интересуют). Если определить $\theta(t) = \sum \exp\{-\pi n^2 t\}$ ($n \in \mathbb{Z}, t > 0$), то получим соотношение $\theta(1/t) = \sqrt{t} \theta(t)$, или $\sqrt{t} \sum \exp\{-\pi n^2 t\} = \sum \exp\{-\pi n^2 / t\}$ ($n \in \mathbb{Z}$), известное как функциональное уравнение для тэта-функции [23, с. 261]. Проведем преобразования, разбивая промежуточную сумму на нечетные и четные слагаемые:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t}\right\} &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2 \pi^2 t\} = \\ &= 1 + 2 \sum' + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp\{-k^2 \pi^2 4t\} = 2 \sum' + \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{4t}\right\}. \end{aligned}$$

После вычитания из первого ряда последнего получаем искомое разложение при $s > 0$:

$$\Theta(s) \equiv 4 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 s\} = \frac{1+S}{\sqrt{\pi s}}, \quad S(s) \equiv 2 \sum_{n=1}^{\infty} q^{n^2}, \quad q \equiv -\exp\{-(4s)^{-1}\}.$$

Ряд S очень быстро сходится при малых s . При $s \rightarrow +0$ имеем $S \rightarrow 0$ и интегрируемую особенность $\Theta \approx 1/\sqrt{\pi s}$. Ряд еще и знакопеременный, что влечет неравенства $S < 0$ (точнее $S \in (-1, 0)$) и $|S| \leq 2|q|$. Последняя оценка грубая (по сравнению с $S_{2m} \geq S \geq S_{2m+1}$ в терминах частичных сумм), но нам ее будет достаточно при малых s . График функции $S(s)$ имеет S -образный вид кривой насыщения и уже $S(1) \approx -0,999$. В получаемом с помощью описанного представления $\Theta(s)$ уравнении

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{1+S(t-\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau \quad (t \geq 0, v(0) = 1) \quad (16)$$

дробь (слабая особенность под интегралом) быстро убывает от бесконечности ($\tau = t$) до практически нуля ($\tau = t-1$). Но не учитывать отдаленную предысторию опасно: в общем случае ($\tilde{b} \gg 1$, $\kappa \ll 1$) функция $|\dot{v}(t)|$ тоже быстро убывает с ростом t .

Грубо оценим, насколько приемлемым (в контексте ТДС-эксперимента) является приближение $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$, которое выделяет интересующую нас особенность ($|S| \ll 1$ при малых s). Для определенности зададимся уровнем 2 % ошибки в числителе: $1+S \approx 1$, $|S| \leq 2 \exp\{-1/4s\} < 2 \cdot 10^{-2}$. Округленно $s \leq 1/20$. Это позволяет в рамках принятой модели уравнение (11) переписать в форме

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_0^{t-h} \dots - 4\kappa \sum_{t-h}^t \dots \quad (17)$$

($t \geq h$, $\tilde{b} \equiv \bar{q}b\ell^2/D$, $\kappa \equiv g\ell$) и в последней сумме («главной части») воспользоваться аппроксимацией $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ ($s = t - \tau$) с ограничением $0 \leq s \leq h = 1/20$. Эта оценка в безразмерном («штрихованном») времени. Возвращаясь к физическому времени, имеем $h' \equiv \int_{t-h}^t D d\xi / \ell^2$. Типичные значения $\ell = 0,02$ см, $D = 10^{-7} (10^{-6})$ см²/с, что приводит к приемлемой оценке $h \approx 200(20)$ с в масштабе часов ТДС-эксперимента.

Метод эффективных коэффициентов

В исходном уравнении (11) выделим в сумме небольшое число слагаемых (для определенности три с учетом быстрого роста показателя в экспоненте $n^2 = 1,9,25$): $\sum' = \sum_1 + \sum_2$, $\sum_1 \equiv \sum_{n=1,3,5}$, $\sum_2 \equiv \sum_{n=7,9,\dots}$. Для \sum_1 введем переменные z_i ($i=1,2,3$):

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau, \quad n = 2i-1, \quad z_i(0) = 0, \quad t > 0 \Rightarrow z_i < 0.$$

Вторую сумму \sum_2 аппроксимируем, воспринимая ее как возмущение.

При этом выделим интегрируемую особенность $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ ($s = t - \tau \leq 1$) и будем чередовать завышающие оценки с занижающими. Цель: остаться в классе ОДУ невысокого порядка (ценою корректировки коэффициентов уравнений).

Фиксируем параметр h «опасного сближения» τ и t ($t - \tau \leq h$) и рассмотрим начальный отрезок времени $t \in [0, h]$. Оценка $1/\sqrt{\pi s}$ немного завышена ($S < 0$, $|S| \ll 1$), поверхностная концентрация монотонно убывает в процессе дегазации ($\dot{v} < 0$). Поэтому

$$-4\kappa \sum_2 \leq -4\kappa \sum_1 \leq -\kappa \int_0^t \dot{v}(\tau) \frac{1}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau. \quad (18)$$

Считая погрешность оценки малой, вместо уравнения (11) получаем

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_i(t) - \kappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \in [0, h]. \quad (19)$$

Переменные $z_i(t)$ введены для «накопления» к интегрированию на интервале $t > h$. При малом h и $z_i(0) = 0$ ими можно пренебречь (используя правое неравенство в (18)):

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad v(0) = 1, \quad t \in [0, h]. \quad (20)$$

Для переменной $w(t) = \dot{v}(t)$ ($v(t) = 1 + \int_0^t w d\tau$) получили нелинейное интегральное уравнение с так называемой слабой особенностью. Если иметь в виду итерационную процедуру

$$\dot{v}_0(t) = -\tilde{b}(t)v_0^2(t) \quad (v_0(0) = 1), \quad w_0 = -\tilde{b}v_0^2, \quad w_{k+1}(t) = -\tilde{b}(t)v_k^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{w_{k+1}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau,$$

то можно воспользоваться теорией линейных интегральных уравнений со слабой особенностью или операционным исчислением (справа свертка функций $w_{k+1}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$).

Заметим, что за счет особенности «наибольший вклад» в свертку $\dot{v}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$ вносят значения $\dot{v}(\tau)$, $\tau \approx t$. Заменяем под интегралом функцию $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ (с погрешностью дроби $O(\sqrt{t-\tau})$). Интегрируя особенность, вместо (19) приходим к ОДУ

$$\dot{v}(t)[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_i z_i(t).$$

В случае (20) сумма z_i будет отсутствовать. Отметим, что коррекция коэффициента при \dot{v} соответствует физическому смыслу: в уравнении (11) мы убрали в правой части положительные слагаемые, что уменьшает \dot{v} , но множитель [...] это приближенно компенсирует. С учетом $\dot{z}_i(t) = -n^2\pi^2 z_i(t) + \dot{v}(t)$ получаем следующую систему ОДУ:

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^2(t) & -4\hat{\kappa}z_1(t) & -4\hat{\kappa}z_2(t) & -4\hat{\kappa}z_3(t), \\ \dot{z}_1(t) = -\hat{b}(t)v^2(t) - [4\hat{\kappa} + \pi^2]z_1 & -4\hat{\kappa}z_2 & -4\hat{\kappa}z_3, & v(0) = 1, \\ \dot{z}_2(t) = -\hat{b}(t)v^2(t) & -4\hat{\kappa}z_1 - [4\hat{\kappa} + 9\pi^2]z_2 & -4\hat{\kappa}z_3, & z_i(0) = 0, \\ \dot{z}_3(t) = -\hat{b}(t)v^2(t) & -4\hat{\kappa}z_1 & -4\hat{\kappa}z_2 - [4\hat{\kappa} + 25\pi^2]z_3, & \end{cases} \quad (21)$$

для которой $\hat{b} \equiv \tilde{b}/[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$, $\hat{\kappa} \equiv \kappa/[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$ (когда h относительно мало [...] ≈ 1). По сравнению с системой (15) произошла лишь корректировка

коэффициентов за счет анализа особенности при $\tau \rightarrow t$ в интегральных слагаемых.

При переходе к интервалу $t > h$ рассмотрим уравнение (17) при $t \geq 0$, для единообразия формально полагая $\dot{v}(\tau) = 0$, $\tau < 0$. В силу относительной малости h во второй сумме воспользуемся аппроксимацией $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$. В первой сумме оставим «главные» первые слагаемые. При этом отбрасываем положительную величину. В порядке компенсации верхний предел интегрирования $t - h$ заменим на близкий t . Приходим к уравнению

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_i(t) - \kappa \int_{t-h}^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \geq 0.$$

Далее с учетом подынтегральной особенности заменяем $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ (памятуя о $\dot{v}(\tau) = 0$, $\tau < 0$) и получаем систему (21). Только при $t > h$ заменяем $[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$ на «установившееся» значение $[1 + 2\kappa\sqrt{h/\pi}]$. При использовании пакетов программ (например, Scilab) можно использовать универсальную запись системы в форме (21) для $t \geq 0$ с применением функции насыщения $\text{sat}: [\dots] = 1 + 2\kappa\sqrt{\text{sat}(t/h)h/\pi}$. В результате интегрирования получаем функцию $v(t) = q(t)/\bar{q}$ ($t = t'$). После возвращения к физическому времени получаем модельный ТДС-спектр $J(T) = b(T)q^2(t)$ ($T(t) \leftrightarrow t$).

Изложенная схема аппроксимации приводит к следующей тенденции. Увеличение h ухудшает аппроксимацию особенности, но улучшает возможности приближения «хвоста» ($t - \tau > h$) небольшим числом переменных $z_i(t)$. Уменьшение $h > 0$ влечет противоположное. Восходящий фронт ТДС-спектра аппроксимируется с высокой точностью в широком диапазоне h , погрешность накапливается к окрестности ТДС-пика. Динамика аппроксимации пика немонотонна по h , см. рис. 9. При этом, например, $h = 0,1$ лучше «выглядит на пике», зато $h = 1$ немного точнее на спаде ($T > 600$ К). Вычислительные эксперименты приводят к приемлемому диапазону $0,1 < h < 0,8$. Рис. 10 демонстрирует искомую «седловую точку»: и $h = 0,3$ не мал, и $i \leq 3$ невелико.

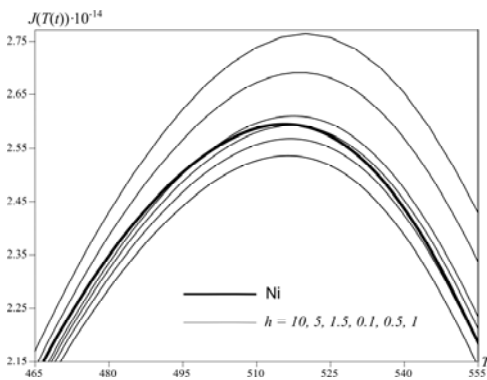


Рис. 9. Система (21), влияние h

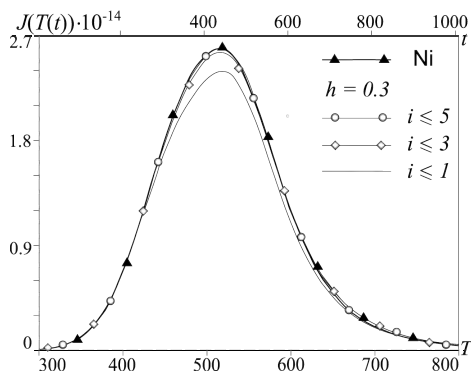


Рис. 10. Система вида (21) порядка 2–6

Метод шагов

Фиксируем шаг h безразмерного времени ($t = t'$) для удовлетворительной аппроксимации $\Theta(s) \equiv 4 \sum \exp\{-n^2 \pi^2 s\} \approx 1/\sqrt{\pi s}$ ($s \in (0, h]$, $s = t - \tau$). Воспользуемся этой оценкой на начальном отрезке $t \in [0, h]$ в исходном уравнении (11):

$$\dot{v} = -\tilde{b}v^2 - 4g\ell \sum_0^t \dots \Rightarrow \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau.$$

В свертке $\dot{v}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$ вторая функция является оценкой, так что разумно вместо «точного» решения аппроксимировать и первую функцию. Поскольку из-за особенности наибольший вес имеют значения $\dot{v}(\tau)$ при $\tau \approx t$, то после замены $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ приходим к задаче $\dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^2(t)$ ($v(0) = 1$), где $\hat{b} = \tilde{b}/[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$. В квадратурах получаем функции v_1, \dot{v}_1 . Подставляя \dot{v}_1 под интеграл, получаем уравнение Риккати $\dot{v} = -\tilde{b}v^2 + f_1(t)$. Итерации можно повторять. Для упрощения воспользуемся линейной интерполяцией $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t - \tau]$. С учетом $\dot{v}(0) = -\tilde{b}(0)$ получаем значение $A = -[\dot{v}(t) + \tilde{b}(0)]/t$ и уравнение Риккати

$$\dot{v}(t)[1 + \frac{4\kappa\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}}] = -\tilde{b}(t)v^2(t) + \frac{2\kappa\tilde{b}(0)\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}}, \quad v(0) = 1, t \in [0, h].$$

В физических терминах уравнение $\dot{v} = -\tilde{b}v^2$ соответствует быстрой десорбции водорода с поверхности без диффузионной «подкачки» из объема. Дроби корректируют уравнение с учетом растворения и диффузии ($\kappa = g\ell$, $t = t'(D)$): формально уменьшается коэффициент десорбции и появляется положительное слагаемое в правой части.

Переходим к отрезку $t \in [kh, (k+1)h]$ ($k \geq 1$), выделяя при $\tau \rightarrow t$ особенность:

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_{kh}^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau - 4\kappa\Phi_k(t), \quad (22)$$

$$\Phi_k(t) \equiv \sum_0^{kh} \dots = \sum_{j=0}^{k-1} \int_{jh}^{(j+1)h} \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau. \quad \text{В уравнении (22)}$$

заменяем

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau], \quad t \in [kh, (k+1)h]. \quad (23)$$

Заметим, что в силу монотонного стремления к нулю $\dot{v} < 0$ правая часть меньше левой. Чтобы компенсировать завышенные оценки $\Theta(s)$ и $-\dot{v}(\tau)$ в

(22), при аппроксимации функции $\Phi_k(t)$ будем пользоваться для интегралов формулой правых прямоугольников:

$$\Phi_k(t) \approx \Psi_k(t) \equiv \sum_{j=1}^k \dot{v}(jh) \Xi(t - jh), t \geq kh, \quad \Xi(\xi) \equiv \sum_{1,3,\dots,N} \frac{1 - e^{-n^2 \pi^2 h}}{n^2 \pi^2} e^{-n^2 \pi^2 \xi}, \xi \geq 0.$$

Функция Ξ табулируется предварительно, $N \gg 1$. Влияние предыстории быстро снижается, так что достаточно нескольких слагаемых ($j = k, j = k - 1, \dots$).

В итоге в качестве упрощенной модели в классе ОДУ предлагается

$$\dot{v}(t) \left[1 + \frac{4\kappa \sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} \right] = -\tilde{b}(t) v^2(t) - \frac{2\kappa \sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} w_k - 4\kappa \Psi_k(t), \quad (24)$$

$$k \geq 0, \quad w_k \equiv \dot{v}(kh), \quad t \in [kh, (k+1)h] \quad (\Psi_0(\cdot) = 0, w_0 = -\tilde{b}(0)), \quad v(0) = 1.$$

Эксперименты показывают, что h можно значительно увеличить (до нескольких десятков) при учете предыстории в $\Phi_k(t)$, см. рис. 11, 12. На рис. 12 значение $N = 0$ соответствует отсутствию учета предыстории. Достаточно небольшого N в определении функции Ξ .

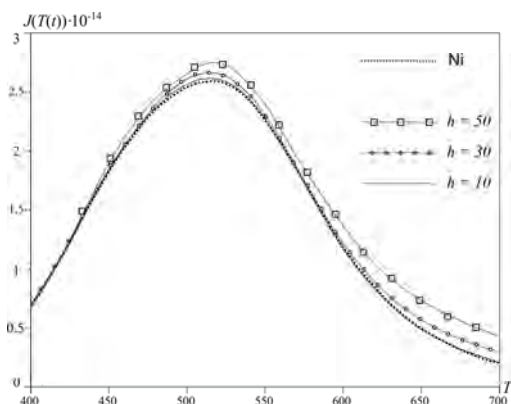


Рис. 11. Модель (24), влияние h

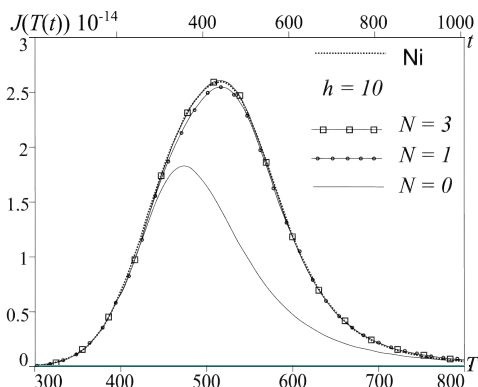


Рис. 12. Модель (24), влияние N

Квадратичное сглаживание. Воспользуемся вместо линейной интерполяции (23) квадратичным приближением $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t - \tau] + B[t - \tau]^2$ в уравнении (22). Условия $\tau = t \Rightarrow \dot{v}(t)$, $\tau = kh \Rightarrow \dot{v}(kh)$ приводят к уточнению:

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - B[t - kh][t - \tau] + B[t - \tau]^2, \quad (25)$$

$t \in [kh, (k+1)h]$, $\tau \in [kh, t]$. Во-первых, выбор $B < 0$ позволит учесть вогнутость функции \dot{v} . Во-вторых, подберем B из условия гладкой склейки уравнений (24) в уточненном ниже смысле. Подстановка вместо (23) аппроксимации (25) в (22) приводит к появлению в правой части (24) слагаемого $Q_k(t) \equiv 4B\kappa[t - kh]^{5/2} / [15\sqrt{\pi}]$:

$$\dot{v}(t)\left[1 + \frac{4\kappa\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}}\right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \frac{2\kappa\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}}w_k - 4\kappa\Psi_k(t) + Q_k(t). \quad (26)$$

Сравним теперь k -е уравнение при $t = (k+1)h = (k+1)h - 0$ с $(k+1)$ -м уравнением при $t = (k+1)h = (k+1)h + 0$:

$$\dot{v}\left[1 + \frac{4\kappa\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}}\right] = -\tilde{b}v^2 - \frac{2\kappa\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}}w_k + \frac{4B\kappa}{15\sqrt{\pi}}h^{5/2} - 4\kappa\Psi_k((k+1)h), \quad (27)$$

$$\dot{v}((k+1)h) = -\tilde{b}((k+1)h)v^2((k+1)h) - 4\kappa\Psi_{k+1}((k+1)h). \quad (28)$$

Замечаем, что $\Psi_{k+1}((k+1)h) = \Psi_k((k+1)h) + \dot{v}((k+1)h)\gamma(h)$,

$$\gamma(h) \equiv \sum' \frac{1 - e^{-n^2\pi^2 h}}{n^2\pi^2}.$$

Здесь для $\Xi(0)$ полагаем $N \rightarrow +\infty$. Подчиним выбор h и B условиям:

$3\sqrt{\pi}\gamma(h) = \sqrt{h}$, $2Bh^2 = 5w_k$. Тогда уравнения (27) и (28) совпадут. Это означает, что при переходе к последующему h -слою по времени будет непрерывной не только траектория $v(t)$ (по построению), но и производная $\dot{v}(t)$. Кроме того, полученное значение $B_k \equiv B < 0$.

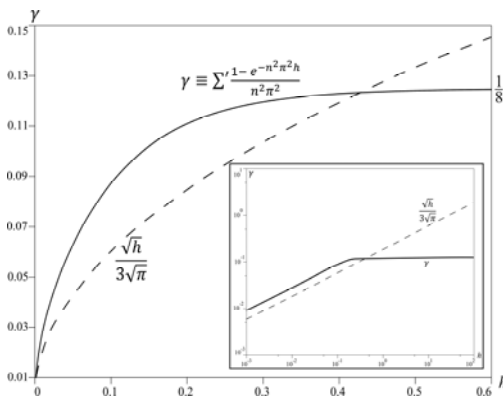
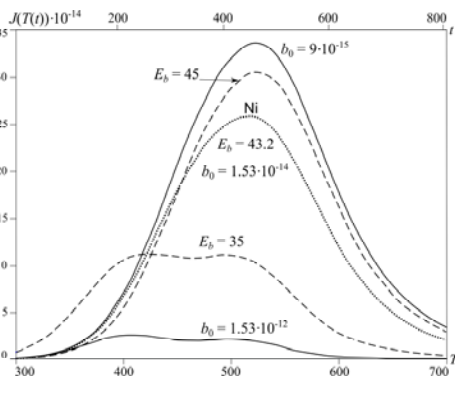
Осталось обосновать требование $\gamma(h) / \sqrt{h} = 1 / [3\sqrt{\pi}]$. При $h \rightarrow +\infty$

$$\sum' \frac{1 - e^{-n^2\pi^2 h}}{n^2\pi^2} \rightarrow \sum' \frac{1}{n^2\pi^2} = \frac{1}{8} \Rightarrow \frac{\gamma(h)}{\sqrt{h}} \rightarrow 0.$$

Если $h \rightarrow +0$, то по правилу Лопитала

$$\lim \gamma(h) / \sqrt{h} = \lim 2\sqrt{h} \sum' e^{-n^2\pi^2 h} = \lim 2\sqrt{h} \cdot 1 / [4\sqrt{\pi h}] = 1 / [2\sqrt{\pi}] > 1 / [3\sqrt{\pi}].$$

Подходящее значение $h > 0$ определяется численно. Функция $\gamma(h)$ вогнута, монотонно растет и выходит на асимптоту $\gamma(h) \approx 1/8$ уже примерно при $h \approx 1/2$. Пересечение с графиком функции $1 / [3\sqrt{\pi h}]$ единственно ($h \approx 0,43$), рис. 13. Модель (26), рис. 14, требующая лишь интегрирования скалярного ОДУ на текущем отрезке безразмерного времени $t = t' \in [kh, (k+1)h]$, с достаточной точностью воспроизводит зависимости, представленные на рис. 7, 8, полученные «точным» решением исходной краевой задачи разностным методом (или системы (12) порядка ~ 10).

Рис. 13. Модель (26), выбор h Рис. 14. Модель (26), влияние b_0, E_b

Уточненная аппроксимация ТДС-уравнения

Основную роль в динамике дегазации играет квадратичная десорбция. Поэтому аппроксимировать будем интегральное слагаемое в уравнении (16). При этом горизонт последствия $h < 1$ ($\tau \in [t, t-h]$ в безразмерном времени, $S(1) \approx -0,999$). Ориентируясь на формулу трапеций численного интегрирования и график гладкой функции $S(s)/\sqrt{s}$, фиксируем $h: 0,3-0,4$. Будем последовательно на отрезках времени длины h аппроксимировать ТДС-уравнение (16) системой ODE невысокого порядка.

Из-за неограниченной (но интегрируемой) особенности основной вклад в интеграл вносят значения $\dot{v}(\tau)$, $\tau \approx t$. Поэтому с учетом вогнутости функции \dot{v} используем квадратичное приближение $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau] + B[t-\tau]^2$. Рассмотрим текущий отрезок времени $t \in [kh, (k+1)h]$, $k \geq 0$. Условия $\dot{v}(\tau)|_{kh} = \dot{v}(kh)$ и $\int_{kh}^t \dot{v}(\tau) d\tau = v(t) - v(kh)$ (полагаем здесь $v(t) \approx v(kh) + \dot{v}(t)[t-kh]$) определяют искомые значения $A(t), B(t)$ (константы по τ):

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + 2 \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - 3 \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{[t - kh]^2} [t - \tau]^2, \quad \tau \in [kh, t]. \quad (29)$$

Представляем интеграл суммой: $\tau \in [0, kh]$, $\tau \in [kh, t]$. Во втором слагаемом интегрируем явно особенность $\dot{v}(\tau)/\sqrt{t-\tau}$ с подстановкой (29), а для интеграла без особенности ($S(+0)/\sqrt{+0} = 0$) применяем формулу трапеций. Для аппроксимации первого интеграла

$$\int_0^{kh} \frac{1 + S(t-\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau = 4 \sum_0^{kh} \int_0^{kh} \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau$$

оставим справа несколько слагаемых с учетом показателя n^2 (для определенности $n = 1,3$). При этом отбросили отрицательные слагаемые ($\dot{v} < 0$). Компенсируем это заменой kh на t и введем дополнительно переменные $w_{1,2}$ (см. ниже). В итоге получаем систему ОДУ:

$$\dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^2(t) + \frac{\hat{\kappa}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2}{15} - \frac{S(t-kh)}{2} \right] \sqrt{t-kh} \dot{v}(kh) \quad (30)$$

$$-4\hat{\kappa} \sum_{n=1,3} \underbrace{\int_0^t \exp\{-n^2\pi^2[t-\tau]\} \dot{v}(\tau) d\tau}_{w_{1,2}(t)}, \quad \hat{b} \equiv \frac{\tilde{b}}{1 + \frac{32\kappa\sqrt{t-kh}}{15\sqrt{\pi}}}, \quad \hat{\kappa} \equiv \frac{\kappa}{1 + \frac{32\kappa\sqrt{t-kh}}{15\sqrt{\pi}}},$$

$$\dot{w}_1(t) = \dots - [4\hat{\kappa} + \pi^2]w_1(t) - 4\hat{\kappa}w_2(t), \quad \dot{w}_2(t) = \dots - 4\hat{\kappa}w_1(t) - [4\hat{\kappa} + 9\pi^2]w_2(t).$$

Троеточие обозначает правую часть (30). Для вычисления искомой функции $v(t) = q(t) / \bar{q}$ ($t = t'$, $t' \in [kh, (k+1)h]$, $k \geq 0$) используем стандартный метод Рунге-Кутты 4-го порядка для системы ОДУ (авторы пользовались пакетом Scilab). В случае двухпиковой структуры ТДС-спектра для повышения точности моделирования нужно использовать дополнительно $w_{3,4}$. На рис. 15, 16 показана чувствительность ТДС-спектра к вариациям параметров.

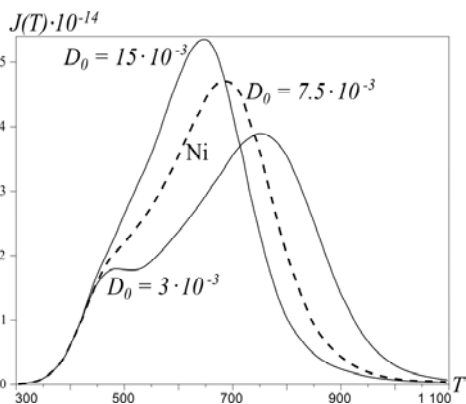


Рис. 15. ТДС-спектр. Влияние параметра D_0

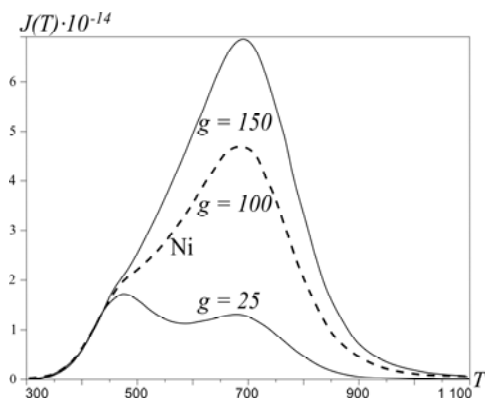


Рис. 16. ТДС-спектр. Влияние параметра g

Качественный вид ТДС-спектра «обычных» металлических конструкционных материалов типичен. Работоспособность предлагаемой методики моделирования авторы проверили и на примере конструкционной стали 12Х18Н10Т.

Заключение

Для численного моделирования термодесорбционного потока водорода предложен вычислительный алгоритм, требующий (вместо приближенного решения распределенной краевой задачи с текущими приближениями параметров) лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка (по сравнению, например, с методом прямых). Имеется возможность на основе ограниченных экспериментальных данных предварительно «сканировать» материал в широком диапазоне условий эксплуатации (включая экстремальные). Представлены модификации с целью понижения порядка системы на

основе выделения интегрируемой особенности. Приведены результаты вычислительных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-01-00744).

Список литературы

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. – М.: Наука, 1972.
2. Hydrogen in metals / Eds. G. Alefeld, J. Volkl. Berlin; Heidelberg. – NY. Springer-Verlag, 1978, v. I. Basic Properties, 427 p. V.II. Application-oriented Properties.
3. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. – М.: Наука, 1987.
4. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. – Cambridge Univ. Press, 2009.
5. Handbook of hydrogen storage / Ed. M. Hirscher. Wiley-VCH, 2010.
6. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. – М.: МИФИ, 2008.
7. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород. – Томск: ТПУ, 2008.
8. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
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. Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization // Journal of Alloys and Compounds, 2002. Vol. 330–332. P. 59–63.
11. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // Acta Mechanica, 2008. Vol. 195. P. 295–304.
12. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂ // Int. Journal of Hydrogen Energy, 2010. Vol. 35. P. 9060–9069.
13. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions // Applied Mathematical Modelling, 2009. Vol. 33. P. 3776–3791.
14. Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // Int. Journal of Hydrogen Energy, 2011. Vol. 36. P. 1239–1247.
15. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // Mathematical Modeling. – NY.: Nova, 2013. P. 269–302.
16. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with free phase transition interface // Advances in Math. Research. – NY.: Nova, 2012. Vol. 15. P. 128–180.

17. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption // *Advances in Materials Science and Applications*, World Acad. Publ., 2014. Iss. 3. P. 120–129.

18. Заика Ю. В. Интегральные операторы прогнозирования и идентификация моделей водородопроницаемости. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013.

19. Мартинсон Л. К., Малов Ю. И. Дифференциальные уравнения математической физики. – М.: МГТУ, 2002.

20. Хейл Дж. Теория функционально-дифференциальных уравнений. – М., 1984.

21. Егоров А. И. Уравнения Риккати. – М.: Физматлит, 2001.

22. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа, Ч. – М., 1963.

23. Ленг С. Эллиптические функции. – М.: Наука, 1984.