

УДК 519.6, 539.2

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТДС-ДЕГАЗАЦИИ ПЛАСТИНЫ

Ю. В. ЗАЙКА, Е. К. КОСТИКОВА

Рассматривается дегазация пластины, предварительно насыщенной водородом. Эксперимент проводится методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В работе приводятся результаты численного моделирования. В соответствующей нелинейной краевой задаче учтены основные лимитирующие факторы: процессы диффузии и десорбции.

**Постановка задачи.** Экспериментальный метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) является одним из основных при исследовании взаимодействия водорода с твердым телом (см., например, [1, 2]). Рассмотрим один из простейших вариантов. Пластина из металла или сплава помещается в камеру с газообразным водородом. После насыщения образца растворенным (атомарным) водородом камера вакуумируется, и с помощью масс-спектрометра определяется десорбционный поток. По этой экспериментальной информации судят о тех или иных характеристиках взаимодействия водорода с исследуемым материалом. В данной статье остановимся лишь на прямой задаче. Обратные задачи параметрической идентификации моделей — предмет отдельных публикаций.

Рассмотрим следующую краевую задачу ТДС-дегазации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad x \in (0, \ell), \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, \ell], \quad (1)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = bc_0^2, \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = -bc_\ell^2, \quad c_0(t) \equiv c(t, 0), \quad c_\ell(t) \equiv c(t, \ell). \quad (2)$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация растворенного водорода,  $D, b$  — коэффициенты диффузии и десорбции. Квадратичность десорбции обусловлена соединением атомов в молекулы в приповерхностном объеме.

Параметры  $D$ ,  $b$  зависят от температуры  $T$ . Обычно используют закон Аррениуса:  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ ,  $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ ,  $D_0, b_0, E_D, E_b = \text{const}$ . В простейшем варианте эксперимент проводится при фиксированной  $T = \bar{T}$ , так что в дальнейшем  $D, b = \text{const}$ .

Если начальное насыщение считать равномерным ( $\varphi(x) = \bar{c}$ ), то решение краевой задачи понимается как обобщенное. Поскольку по постановке эксперимента концентрация симметрична относительно середины пластины и начальное вакуумирование длится некоторое (пусть и малое) время, то разумно принять

$$\varphi(x) = \bar{c} - A \cdot (x - \ell_m)^2, \quad A > 0, \quad \ell_m = \ell/2.$$

Константа  $A$  определяется подстановкой в граничные условия (2). Без принципиальных изменений используются и более высокие степени.

Требуется вычислить плотность десорбции  $J(t) = bc_0^2(t) = bc_\ell^2(t)$  на отрезке времени  $[0, t_*]$ ,  $J(t_*) \approx 0$ . Эта функция определяется из эксперимента, так что модельный поток  $J(t)$  необходим для обоснования и тестирования методов параметрической идентификации.

**Решение краевой задачи: разностная схема.** Следуя стандартной методике [3, 4], введем сетку  $\bar{\omega}_h^\tau$  с фиксированными шагами  $\tau$ ,  $h$  по  $t$ ,  $x$  в замкнутой области  $\bar{\Omega} = [0, t_*] \times [0, \ell]$ . Обозначим через  $k$ ,  $i$  ( $k \in \{0, \dots, M\}$ ,  $i \in \{0, \dots, N\}$ ,  $\tau = t_*/M$ ,  $h = \ell/N$ ) номера узлов по  $t$ ,  $x$ , а через  $c_i^k$  приближенные значения концентрации  $c(t_k, x_i)$  в узлах сетки. Заменим производные разностными аналогами:

$$\frac{c_n^k - c_n^{k-1}}{\tau} = D \frac{c_{n+1}^k - 2c_n^k + c_{n-1}^k}{h^2}.$$

Обозначив  $s = h^2/(D\tau)$ , получаем  $c_{n-1}^k - (2 + s)c_n^k + c_{n+1}^k = -sc_{n-1}^{k-1}$ . Значения в начальный момент времени (на нулевом слое) известны:  $c_i^0 = \varphi(x_i)$ . Применяя метод прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки в виде

$$c_{n-1}^k = \alpha_{n-1}c_n^k + \beta_{n-1}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Прогоночные коэффициенты:  $\alpha_n = \frac{1}{2+s-\alpha_{n-1}}$ ,  $\beta_n = \alpha_n(\beta_{n-1} - c_n^{k-1})$ .

Изложим алгоритм вычислений на  $k$ -ом слое по времени.

1. Значения в первом и втором узлах вычисляем по явной схеме:

$$c_i^k = \frac{1}{s} \left( c_{i+1}^{k-1} - (2 - s)c_i^{k-1} + c_{i-1}^{k-1} \right), \quad i = 1, 2.$$

2. В граничных узлах с точностью до  $O(h^2)$  имеем

$$c_x(t_k, 0) \approx (-c_2^k + 4c_1^k - 3c_0^k)/2h, \quad (4)$$

$$c_x(t_k, \ell) \approx (c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k + 3c_N^k)/2h. \quad (5)$$

Из краевого условия  $b(c_0^k)^2 = D[-c_2^k + 4c_1^k - 3c_0^k]/2h$  получаем квадратное уравнение для  $c_0^k$ . Корни уравнения имеют разные знаки, выбираем положительный по физическому смыслу.

3. Вычислив приближенное значение концентрации  $c_0^k$ , находим начальные прогоночные коэффициенты  $\alpha_0 = (2 - s)/\gamma$ ,  $\beta_0 = c_1^k s/\gamma$  ( $\gamma = 2hc_0^k b/D + 2$ ), а по ним и все остальные.
4. На границе  $x = \ell$  с учетом аппроксимации (5) и прогоночного соотношения (3), коэффициенты в котором уже известны, получаем квадратное уравнение относительно  $c_N^k$ . При этом значения  $c_{N-2}^k, c_{N-1}^k$  выражаются через  $\alpha_{N-2}, \alpha_{N-1}, \beta_{N-2}, \beta_{N-1}$  и  $c_N^k$ . Из корней уравнения выбираем положительный.
5. Вычисляем остальные  $c_i^k, i = 1, 2, \dots, N-1$ , в соответствии с (3).
6. Дальнейший расчет итерационный: подставляем  $c_1^k, c_2^k, c_{N-2}^k, c_{N-1}^k$  (из предыдущего пункта) в (4–5); из граничных условий для  $c_0^k, c_N^k$  получаем квадратные уравнения; снова применяем прогонку — и так до установления. В рассматриваемом физически оправданном диапазоне параметров ( $D : 10^{-8} - 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}; b : 10^{-20} - 10^{-14} \text{ см}^4/\text{с}; \bar{c} : 10^{16} - 10^{18} \text{ 1/см}^3$ ) обычно требуется одна–две итерации.

Симметрия задачи являлась одним из критериев правильности счета. Основной критерий — выполнение материального баланса:

$$\int_0^\ell \varphi(x) dx = \int_0^\ell c(t, x) dx + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad J(t) = bc_{0,\ell}^2(t).$$

Результаты численного моделирования (рис. 1, 2) полностью соответствуют физическим представлениям. При этом из-за большого разброса порядков величин проводилось масштабирование:

$$x = \ell z, \quad z \in [0, 1], \quad u = c/\bar{c}, \quad u_t = \hat{D}u_{zz}, \quad \hat{D}u_z|_{0,1} = \pm \hat{b}u_{0,1}^2 \equiv \pm \hat{J},$$

$$\hat{D} = D/\ell^2, \quad \hat{b} = b\bar{c}/\ell, \quad \hat{A} = A\ell^2/\bar{c}.$$

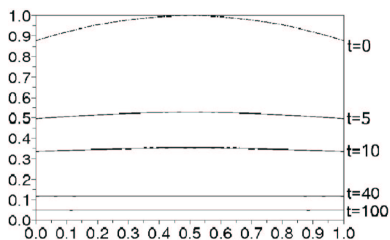


Рис. 1. Относительная концентрация  $u(t, z)$ .

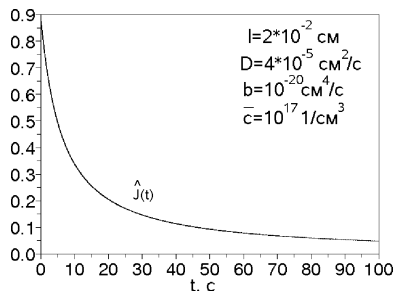


Рис. 2. Плотность десорбции.

**Применение функции Грина.** После того, как получена функция  $J(t) = bc_{0,\ell}^2(t)$  (с достаточно малым шагом дискретности  $\tau$ ), можно рассмотреть следующую краевую задачу:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = J(t), \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = -J(t).$$

Поскольку функция  $J(t)$  известна, имеем классическую задачу математической физики с граничными условиями второго рода. Для  $\varphi(x) = \bar{c}$  решение краевой задачи представимо в форме [5, гл. 2]

$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t D^{-1} J(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; \ell, \tau)\} d\tau,$$

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

где  $G$  — функция Грина. В обратной задаче функция  $J(t)$  задается по результатам ТДС-эксперимента, так что для параметрической идентификации можно использовать соотношение  $J = bc_{0,\ell}^2$ . Поэтому далее нас интересует представление граничной концентрации  $c_0(t)$ .

Можно получить более адекватное эксперименту выражение  $c_0(t)$ , учитывая начальный «прогиб»  $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell/2]^2$ ,  $A > 0$ :

$$c_0(t) = \bar{c} - \frac{2}{\ell} \int_0^t J(\tau) d\tau - \frac{J(0)}{D} \left[ \frac{\ell}{12} + \frac{4}{\ell} \sum_{n=2k} \frac{1}{\mu_n} \exp \{ -\mu_n D t \} \right] - \frac{4}{\ell} \sum_{n=2k} \int_0^t \exp \{ -\mu_n D [t - \tau] \} J(\tau) d\tau, \quad \mu_n = \left( \frac{n\pi}{\ell} \right)^2, \quad J(0) = DA\ell.$$

Сложность использования этой формулы заключается в сочетании операций интегрирования и суммирования ряда. Сначала следует по-членно вычислять интегралы, а затем суммировать. Интегралы

$$J_n(t) = \int_0^t \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{\ell} \right)^2 D [t - \tau] \right\} J(\tau) d\tau$$

удобно вычислять, используя процедуру интегрирования линейного дифференциального уравнения (с нормировкой  $J_{\max}$ ):

$$\dot{J}_n(t) = - \left( \frac{n\pi}{\ell} \right)^2 D J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0.$$

В общем случае  $J(0) \gg 1$  и задача может оказаться жесткой. В пакете Scilab были построены графики  $J_n$ ,  $n = 2, 4, \dots, 12$ . Все значения  $J_{n+2}$  ( $t > t_0 > 0$ ) существенно меньше значений  $J_n$ . Рассматриваемый ряд достаточно быстро сходится, при численной реализации он заменялся суммой первых 5 членов. Сравнение графиков функций  $c_0(t)$ , соответствующие построения п. 2, 3, показывает, что функция Грина (для линейной задачи) может быть эффективно использована для оценки параметров исходной нелинейной модели. Иллюстрации приведены на рис. 3–5 ( $\ell = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $D = 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $b = 10^{-20}$ ,  $\bar{c} = 10^{17}$ ).

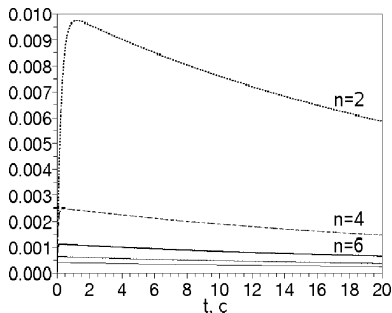


Рис. 3. Графики функций  $J_n$

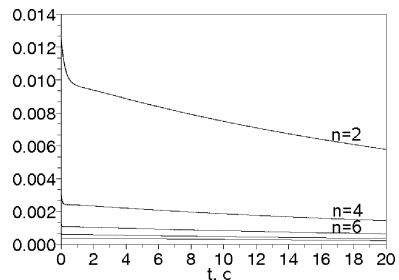


Рис. 4. Графики функций  $4A \exp\{-\mu_n D t\} / \mu_n + 4J_n(t) / \ell$

**Первое приближение.** Экспериментальные погрешности могут достигать нескольких десятков процентов (при определении плотности десорбции  $J(t)$ ). В такой ситуации вполне целесообразно для грубых

оценок  $D$ ,  $b$  использовать простейшую модель. «Куполообразный» характер распределения  $c(t, x)$  известен. Поэтому разумно в качественном плане за первое приближение взять параболу

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_m)^2, \quad \ell = 2\ell_m, \quad B(0) = \bar{c}.$$

Симметрия выполнена, полагаем  $B(t) > 0$ ,  $A(t) > 0$ ,  $t \geq 0$ . Из краевого условия  $Dc_x(t, 0) = b c^2(t, 0)$  получаем

$$B(t) = \sqrt{D\ell A(t)b^{-1}} + A(t)\ell_m^2, \quad B(0) = \bar{c} = \sqrt{D\ell A(0)b^{-1}} + A(0)\ell_m^2,$$

откуда однозначно находим  $A(0)$ , учитывая  $A > 0$ . Таким образом, получили первое приближение в виде движущейся параболы с одним неизвестным функциональным параметром  $A(t)$ :

$$\tilde{c}(t, x) = \sqrt{D\ell A(t)b^{-1}} - A(t)x(x - \ell).$$

Подчиним указанное приближение материальному балансу

$$\int_0^\ell \tilde{c}(0, x) dx - 2b \int_0^t \tilde{c}^2(\tau, 0) d\tau = \int_0^\ell \tilde{c}(t, x) dx.$$

Продифференцируем по  $t$  балансовое соотношение с учетом граничного условия. Получим уравнение с разделяющимися переменными

$$-2DA = \dot{A} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D\ell}{bA}} + \frac{\ell^2}{6} \right).$$

Проинтегрировав его, получаем явное выражение  $t = t(A)$ :

$$t = \frac{\ell^2}{12D} \ln \left( \frac{A(0)}{A} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\ell}{Db}} \left( \frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{A(0)}} \right).$$

Используя в пакете Scilab встроенную функцию решения уравнений, восстанавливаем значения  $A(t)$ . На рис. 6 показаны профили концентрации, полученные разностным методом и параболической аппроксимацией. Отличия, разумеется, есть, но вычислительные затраты на параболическое приближение несопоставимо меньше.

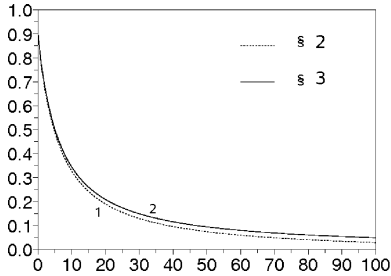


Рис. 5. Графики концентрации  $u_0(t)$ : 1 — § 2; 2 — § 3.

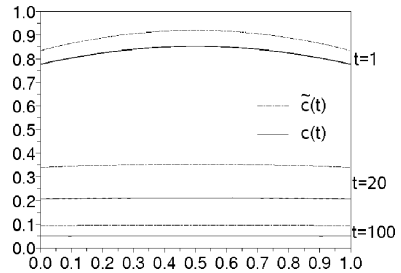


Рис. 6. Графики концентрации и ее приближения параболой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И. Хохрин В. М. Проблемы дезакции металлов. М.: Наука, 1972.
2. Гидридные системы. Справочник / Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А., Левинский Ю. В. М.: Металлургия, 1992.
3. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. М.: Наука, 1989.
4. Власова Е. А., Зарубин В. С., Кувыркин Г. Н. Приближенные методы математической физики. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001.
5. Мартинсон Л. К., Малов Ю. И. Дифференциальные уравнения математической физики. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.