

ИЗ ФОНДОВ РОССИЙСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БИБЛИОТЕКИ

Чернов Илья Александрович

**Математическое моделирование взаимодействия
водорода с твердым телом (термодесорбционная
спектрометрия)**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф. -
м.н.

Специальность 05.13.18; специальность 01.04.07

Москва

Российская государственная библиотека

diss.rsl.ru

2005

Чернов, Илья Александрович

Математическое моделирование взаимодействия водорода с твердым телом (термодесорбционная спектрометрия) [Электронный ресурс]: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н.: Спец. 05.13.18: Спец. 01.04.07 / Чернов Илья Александрович; С.-Петербург. гос. ун-т. - М.: РГБ, 2005. - Из фондов Российской Государственной Библиотеки.

**Текст воспроизводится по экземпляру, находящемуся в
фонде РГБ:**

Чернов Илья Александрович

**Математическое моделирование
взаимодействия водорода с твердым телом
(термодесорбционная спектроскопия)**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
к.ф.-м.н.

Специальность 05.13.18; специальность 01.04.07

Санкт-Петербург - 2004

Российская государственная библиотека, 2005
(электронный текст)

Санкт-Петербургский Государственный
Университет

На правах рукописи

Чернов Илья Александрович

Чернов

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА
С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ
(ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ)**

05.13.18 — математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ
01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2004

№ 10401

Работа выполнена в Институте прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Заика Юрий Васильевич

доктор физико-математических наук
Габис Игорь Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор физика математических наук,
профессор Курдюмов Александр
Александрович

кандидат физико-математических
наук, ст.н.с. Федоров Александр
Львович

Ведущая организация: Петрозаводский государственный университет

Защита состоится 23 июня 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д-212.232.50 по защитам диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, Менделеевский центр.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан 19 мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук,
профессор



Г. И. Курбатова

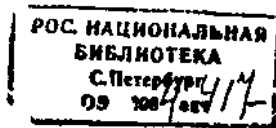
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В связи с возрастающими экологическими требованиями особое внимание уделяется перспективам использования водорода в качестве энергоносителя, ведется интенсивный поиск материалов для эффективного решения задач хранения и транспортировки. Наличие водорода в конструкционных материалах приводит к ухудшению их эксплуатационных качеств (охрупчивание металлов), что требует особых защитных покрытий. Наконец, перспективы термоядерной энергетики связаны с использованием изотопа водорода — трития. Роль математического моделирования в таких задачах достаточно весома. Экспериментальные исследования требуют разработки вычислительных методов, позволяющих моделировать взаимодействие водорода с твердым телом с учетом новых физико-химических представлений. Вычислительные эксперименты позволяют выбрать адекватные модели по экспериментальным данным, выделить лимитирующие процессы и оценить кинетические параметры, дают возможность уточнить механизм взаимодействия и сократить расходы на дорогостоящие эксперименты. Равновесные закономерности достаточно хорошо изучены (РТС-диаграммы), возрастающий интерес вызывает кинетика десорбции водорода, а также гидрирования и дегидрирования металлов. Возникает новый класс краевых задач, характеризующийся:

1. нелинейными динамическими граничными условиями (III рода, а также неклассическими: дифференциальные уравнения не только в объеме, но и на поверхности);
2. подвижной границей раздела фаз и условиями типа Стефана на подвижной границе.

ЦЕЛИ РАБОТЫ:

1. моделирование взаимодействия водорода с твердым телом с учетом распада гидридной фазы и процессов на поверхности для экспериментального метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС);
2. математическое обоснование краевых задач с подвижной границей и нелинейными граничными условиями — моделей термодесорбционной спектроскопии;
3. разработка численных методов для задач с подвижной границей и нелинейными граничными условиями;



4. проведение серии вычислительных экспериментов с целью проверки адекватности математических моделей, выделения лимитирующих факторов, анализа чувствительности к вариациям параметров; оценка кинетических параметров дегидрирования (гидрид эрбия).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Основные результаты работы получены на основе методов решения краевых задач математической физики, функционального анализа, теории разностных схем. Уравнения моделей выводятся на основе закона сохранения вещества — предельным переходом в балансовых соотношениях. Доказательства теорем опираются на принцип сжимающих отображений и принцип максимума для параболических уравнений в частных производных.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. модели дегидрирования для метода ТДС в форме диффузионных краевых задач с подвижной границей и нелинейными краевыми условиями, а также в форме систем обыкновенных дифференциальных уравнений в случае быстрой диффузии;
2. теоремы существования и единственности для краевой задачи с динамическими нелинейными граничными условиями (дифференциальные уравнения на поверхности), анализ свойств решения; обоснование предельного перехода с ростом коэффициента диффузии;
3. численные методы решения одно- и двухфазных задач типа Стефана (моделей выделения водорода из порошков гидридов металлов);
4. оценки кинетических параметров выделения водорода из порошка гидрида эрбия.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ.

1. В диссертации получены новые модели взаимодействия водорода с металлами: модели выделения водорода из порошков гидридов металлов. Они имеют форму краевых задач для уравнения диффузии с нелинейными граничными условиями (III рода и динамическими) и подвижной границей раздела фаз, а также форму систем обыкновенных дифференциальных уравнений (в случаях, когда диффузию можно считать быстрой). Адекватность подтверждена численными экспериментами.
2. Доказана теорема существования и единственности для краевой задачи ТДС, с нелинейными динамическими граничными условиями,

доказаны свойства решения, подтверждающие соответствие модели физическим представлениям.

3. Разработаны разностные схемы (явные и неявные) повышенного порядка аппроксимации для краевой задачи ТДС.
4. Доказано, что предел (с ростом коэффициента диффузии) решений распределенной диффузионной краевой задачи является решением обыкновенного дифференциального уравнения модели дегидрирования с быстрой диффузией.
5. Разработаны численные методы для решения краевых задач с нелинейными граничными условиями и подвижной границей (моделей дегидрирования). Специфика задачи — неклассическое условие Стефана на границе раздела фаз.
6. Получены оценки кинетических параметров дегидрирования для гидрида эрбия.

Основные результаты диссертации получены автором.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. В работе получены новые модели выделения водорода из порошков гидридов металлов, предложены численные методы решения соответствующих краевых задач. Адекватность моделей обоснована численными экспериментами. Получены оценки кинетических параметров для конкретного материала (гидрид эрбия). Результаты диссертации могут быть использованы при разработке методов решения обратных задач идентификации параметров выделения водорода из гидридов, а также служить основой для моделирования поглощения водорода металлами.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ. По результатам диссертационной работы опубликовано 18 научных работ (в том числе 2 статьи в международных журналах, 2 статьи в центральных российских журналах, 4 статьи в сборниках научных трудов). Список работ приведен на с. 13.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты диссертации обсуждались на 2-ом Международном семинаре «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (Саров, 2004), 2-ом и 4-ом Симпозиумах по прикладной и промышленной математике (Самара, 2001; Петрозаводск, 2003), Всероссийской научной школе «Математические методы в экологии» (Петрозаводск, 2001), Пятой Санкт-Петербургской ассамблее молодых ученых и специалистов (С.-Петербург, 2000) и на международных конференциях International Conference in Hydrogen Material Science, Крым, Украина, 2003; International Symposium on Metal Hydrogen Systems,

Fundamental and Applications, Annecy, France, 2002; Fifth Inter-Karelian Conference «Learning and Teaching Science and Mathematics in Secondary and Higher Education», Петрозаводск, 2000; The Third International Conference «Differential Equations and Applications», С.-Петербург, 2000.

СВЯЗЬ С НАУЧНЫМИ ПРОГРАММАМИ. Результаты диссертации были получены в ходе работы над:

- темой «Краевые задачи взаимодействия водорода с твердым телом» (2002-2005), входящей в план НИР ИПМИ КарНЦ РАН;
- проектом ФЦП «Интеграция» Б0027 «Совместные фундаментальные и поисковые исследования по актуальным направлениям современной физики», подпроект «Ингибирование водородопроницаемости твердотельными пленками» (НИИФ СПбГУ);
- проектом «Численные методы решения задач с динамическими граничными условиями и подвижной границей» программы фундаментальных исследований ОМН РАН «Вычислительные и информационные проблемы решения больших задач».

Работа автора поддержана:

- Конкурсным центром фундаментального естествознания Министерства образования России (грант М00-2.1Д-808),
- стипендией республики Карелия
- и грантом ФЦП «Интеграция» для доклада на Международном симпозиуме «Metal Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications», Краков, Польша, 2004.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Список литературы включает 88 наименований. Работа изложена на 121 странице и 6 страницах приложения, содержит 46 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обосновывается актуальность темы, приводится краткий обзор литературы по теме, описаны структура и содержание диссертации, приведены общие для всей работы обозначения и соглашения, описан экспериментальный метод ТДС. Суть метода: образец материала помещается в вакуумную камеру. Поток водорода из образца фиксируется.

ПЕРВАЯ ГЛАВА посвящена математическому моделированию. В параграфе 1.1 приводятся математические модели поверхностных процессов, которые используются при построении моделей дегидрирования и метода ТДС.

В параграфе 1.2 приводится модель метода ТДС. Пластина, предварительно насыщенная водородом, нагревается в вакуумной камере. С помощью масс-спектрометра измеряется десорбционный поток. Математическая модель:

$$\partial_t c(t, x) = D(t) \partial_{xx} c(t, x), \quad x \in (0, \ell), \quad t \in (0, t^+), \quad t^+ > 0, \quad (1)$$

$$\dot{q}(t) = D(t) \partial_x c(t, 0) - b(t) q^2(t), \quad c(t, 0) = c(t, \ell) = g(t) q(t), \quad (2)$$

$$c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, \ell], \quad \varphi(0) = C_0 > 0. \quad (3)$$

Здесь $c(t, x)$ и $q(t)$ — объемная и поверхностная концентрации, $b(t) = b(T(t))$, $D(t) = D(T(t))$, $g(t) = g(T(t))$. Зависимость коэффициентов от температуры — по закону Аррениуса: $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/(RT)\}$, аналогично для коэффициентов десорбции b и растворения g . Условие быстрого растворения получается из $k^+ c(t, L) - k^- q(t) = -D \partial_x c(t, L)$, когда диффузия мала по сравнению с потоками растворения/выхода на поверхность ($g = k^-/k^+$). Плотность десорбционного потока квадратична относительно поверхностной концентрации, что связано с образованием двухатомных молекул H_2 . По постановке эксперимента ТДС все процессы симметричны относительно середины пластины.

В параграфе 1.3 выводятся модели дегидрирования для экспериментального метода ТДС. Учет диффузии приводит к моделям в форме краевых задач с нелинейными граничными условиями и подвижной границей (задачи типа Стефана). Различные предположения о природе поверхностных процессов приводят к нелинейным краевым условиям III рода (объемная десорбция) и к динамическим краевым условиям в виде нелинейных дифференциальных уравнений на поверхности, аналогичным (2) (поверхностная десорбция).

Базовые предположения. Имея в виду гидрид в виде порошка, рассматриваем сферическую частицу радиуса L . Предполагаем, что в гидридном ядре радиуса $\rho(t) \leq L$ имеется водород с концентрацией $c_*(t, \rho)$ (ρ — радиус). В металле растворен водород с концентрацией $c(t, r)$. В силу сферической симметрии $c = c(t, r)$, $c_* = c_*(t, \rho)$. При уменьшении концентрации в гидриде до критического уровня $c_*(t_1, \rho) = Q$ получаем металл с растворенным водородом. Из симметрии следует условие $\partial_r c_*(t, 0) = 0$. Концентрации c и c_* подчинены уравнению диффузии. Для ряда материалов (солеподобные гидриды) $c_* \equiv Q = \text{const}$.

Модель дегидрирования, объемная десорбция ($t \in [t_1, t_2]$):

$$\begin{aligned} \partial_t c_* &= D_* (\partial_{rr} c_* + 2\partial_r c_* / r), \quad r \in (0, \rho(t)), \\ \partial_t c &= D (\partial_{rr} c + 2\partial_r c / r), \quad r \in (\rho(t), L), \\ \partial_r c_*(t, 0) &= 0, \quad c_*(t, \rho(t)) = Q, \\ J(t) &= bc^2(t, L) = -D \partial_r c(t, L), \end{aligned} \quad (4)$$

$$D_* \partial_r c_*(t, \rho) - D \partial_r c(t, \rho) = I(T(t)), \quad (5)$$

$$(Q - c(t, \rho)) \dot{\rho} = D \partial_r c(t, \rho) - D_* \partial_r c_*(t, \rho), \quad (6)$$

$$I(T(t)) \stackrel{\text{def}}{=} k(t)Q(1 - c(t, \rho)/\bar{c}), \quad (7)$$

$$c(t_1, r) = \varphi(r), \quad c_*(t_1, r) = \varphi_*(r).$$

Здесь $J(t)$ — плотность десорбционного потока, $I(t)$ — поток распада гидридной фазы, k , D и D_* — аррениусовские по температуре коэффициенты. Условие (4) — баланс потоков на поверхности, (5) — на подвижной границе, (6) — условие типа Стефана. Существенно, что на подвижной границе решение терпит разрыв: нет аналогии с задачами теплопроводности, в которых, как правило, решение непрерывно. Уравнения выводятся из балансовых соотношений. Для потока I возможны и другие модели, например $I(T(t)) = k(T)(Q - c(t, \rho))$, при которой скорость движения границы $\dot{\rho}$ зависит только от температуры. Возможна также постановка задачи с локальным равновесием на подвижной границе: условие (5) заменяем на $c(t, \rho) = \bar{c}$, (7) убираем. Для поверхностной десорбции заменяем условие (4) на $\dot{q} = -J(t) - D \partial_r c(t, L)$, $J(t) = bq^2$, $c(t, L) = g(t)q(t)$ (аналогично (2)). Момент времени t_2 определяется условием $\rho(t_2) = 0$ (окончание гидрида). Начальные распределения φ , φ_* определяются из задачи

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D (\partial_{rr} c + 2\partial_r c / r), \quad r \in (\rho_0, L), \quad t \in (0, t_1), \\ \partial_t c_* &= D_* (\partial_{rr} c_* + 2\partial_r c_* / r), \quad r \in (0, \rho_0), \\ c(t, \rho_0) &= \bar{c}, \quad bc^2(t, L) = -D \partial_r c(t, L), \\ \partial_r c_*(t, 0) &= 0, \quad D_* \partial_r c_*(t, \rho_0) = D \partial_r c(t, \rho_0), \\ c(0, r) &= \varphi_0(r) = A + B/r, \quad c_*(0, r) = \varphi_0^*(r). \end{aligned}$$

Здесь \bar{c} — равновесная концентрация в растворе. Время $t_1 \geq 0$ определяется тем, что распасться гидрид может, только достигнув критической концентрации Q . Если изначально в каждой точке $r \in [0, \rho(0)]$ было больше, то "лишний" водород переходит из гидрида в раствор, диффузионно перемещается к поверхности и десорбируется. Этот процесс идет до тех пор, пока на границе не будет достигнута критическая концентрация:

$c_*(t_1, \rho(0)) = Q$. На неподвижной границе раздела фаз поддерживается локально равновесная концентрация растворенного в металле водорода. Второе условие в четвертой строке: непрерывность потока через неподвижную границу раздела фаз, получается из условия Стефана (6) при $\dot{\rho} = 0$. Начальное распределение в гидриде достаточно произвольно, оно должно удовлетворять лишь условиям

$$(\varphi_0^*)'(0) = 0, \quad D_*(0)(\varphi_0^*)'(\rho(0)) = D(0)\varphi_0'(\rho(0)), \quad \varphi_0^*(r) \geq Q.$$

В случае поверхностной десорбции граничное условие при $r = L$ имеет следующий вид:

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) - D(t)\partial_r c(t, L), \quad c(t, L) = g(t)q(t).$$

В случае объемной десорбции начальное распределение $\varphi_0(r)$ не произвольно: должно выполняться $b(0)\varphi_0^2(L) = -D(0)\varphi_0'(L)$. Выбор специального вида φ_0 (гипербола) связан с тем, что такое распределение стационарно для уравнения диффузии. Таким образом, $\partial_r c(0, r) = 0$, что при малой температуре $T(0)$ согласуется с физическими представлениями.

После исчерпания гидрида, т.е. когда $\rho = 0$, имеем модель остаточной дегазации:

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D(\partial_{rr} c + 2\partial_r c/r), \quad r \in (0, L), \quad t > t_2, \\ \partial_r c(t, 0) &= 0, \quad bc^2(t, L) = -D\partial_r c(t, L). \end{aligned}$$

При поверхностной десорбции граничное условие при $r = L$ имеет вид $\dot{q} = -bq^2 - D\partial_r c(t, L)$, $c(t, L) = g(t)q(t)$. Момент t_2 определяется исчерпанием гидрида: $\rho(t_2) = 0$.

Если концентрация в гидриде постоянна ($c_*(t, r) \equiv Q$), то в случае объемной десорбции распределение в корке при $t = 0$ нетривиально и из (6) следует $\dot{\rho}(0) \neq 0$. Постоянство концентрации может быть обусловлено химическими причинами (солеподобные гидриды), либо концентрация не успевает существенно измениться. Примем $c(0, \rho_0) = \hat{c} < \bar{c}$, $\rho_0 = \rho(0)$. После этого применима описанная выше модель («предначального» этапа нет, так как уже $c(0, \rho_0) = Q$).

В параграфе 1.4 выводятся модели дегидрирования для быстрой диффузии (высокотемпературный пик ТДС-спектра).

Считаем, что динамика концентрации растворенного водорода определяется балансом потоков: десорбционного J (десорбция объемная) и из гидридной фазы I . Модель имеет вид:

$$[L^3 - \rho^3(t)] \dot{c}(t) = 3[I(t)\rho^2(t) - J(t)L^2], \quad c(0) = \bar{c}, \quad (8)$$

$$[Q - c(t)] \dot{\rho}(t) = -I(t), \quad \rho(0) = \rho_0 < L. \quad (9)$$

Уравнение (9) — условие Стефана. Плотность десорбционного потока $J = b(t)c^2(t, L)$. Плотность потока $I(t)$ задается в зависимости от физических представлений. Возможные варианты: $I = k(t)Q$, $I = k(t)Q(1 - c/\bar{c})$, $I = k(t)(Q - c)$, $4\pi\rho^2 I = 4\pi L^2 J$, $I = \min(kQ, JL^2/\rho^2)$. Последние два варианта отвечают простейшей модели (распад гидрида определяется только десорбцией) и модели с переключением (поток распада гидрида не превосходит десорбции и его плотность ограничена kQ). Учет распределения частиц по размерам (усреднение потока) приводит к значительному сглаживанию кривых и удовлетворительной аппроксимации экспериментальных данных.

Предположение о поверхностной десорбции и быстром растворении приводит к модели

$$\begin{aligned} \left[L^2 + g(t) (L^3 - \rho^3(t)) / 3 \right] \dot{q} &= -bq^2 L^2 - \dot{g} (L^3 - \rho^3) q / 3 + I(t) \rho^2, \\ (Q - c) \dot{\rho} &= -I(t), \quad \rho(0) = L, \quad c = gq, \quad c(0) = \bar{c}, \quad q(0) = \bar{c}/g(0). \end{aligned}$$

Теперь предположим, что диффузия в растворе достаточно быстрая по сравнению с процессами на фронте раздела фаз и у поверхности, но все же недостаточно, чтобы выравнивать концентрацию. Распределение концентрации все время квазистационарное ($A + B/r$), параметры A и B определяются соотношением потоков из гидридной фазы I и десорбционного J . Изменения потоков приводят к перестройке квазистационара по r , медленной по сравнению с диффузией. Смысл понятия «медленно» в том, что $A = A(t)$, $B = B(t)$ и $\dot{A}/D \approx 0$, $\dot{B}/D \approx 0$. В диссертации построены модели для потоков вида $I(t) = k(t)Q$ и $I(t) = k(t)Q [1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$. Системы уравнений имеют вид

$$\dot{\rho} = f_1(\rho, A, B), \quad \dot{B} = f_2(\rho, A, B), \quad \dot{A} = f_3(\rho, A, B),$$

начальные данные определяются условием равновесной начальной концентрации c на границе раздела фаз.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена математическому исследованию поставленных краевых задач. В параграфе 2.1 доказывается теорема существования и единственности для задачи (1)-(3). Заменяем время по формуле $t' = \int_0^t D(\tau) d\tau$ (новое время обозначим опять t). Исключая переменную q из условия $c(t, L) = g(t)q(t)$, получим:

$$\begin{aligned} \partial_t c(t, x) &= \partial_{xx} c(t, x), \\ \dot{c}(t, 0) &= -\frac{b}{Dg} c^2(t, 0) + \frac{\dot{g}}{g} c(t, 0) + g \partial_x c(t, 0), \quad t \in (0, t^+), \\ c(0, x) &= \varphi(x), \quad x \in [0, \ell], \quad \varphi(0) = \varphi(\ell) = C_0, \\ J(t) &= b(t)g^{-2}(t)c^2(t, 0). \end{aligned}$$

Ищем решение в виде ряда Фурье $c(t, x) = A(t) + \sum K_n \sin(\pi n x / \ell)$. Подставляя в граничное условие, имеем:

$$\begin{aligned} \dot{A} &= \gamma_2 A - \gamma_1 A^2 + \gamma_3 \sum n \varphi_n \varepsilon_n(t) - \gamma_4 \sum \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau, \\ \varepsilon_n(t) &= \exp\{-\pi^2 n^2 t / \ell^2\}, \quad A(0) = \bar{c}_0. \end{aligned}$$

Суммирование — по нечетным натуральным n . Специфика полученного уравнения — в «хвосте» $\sum \int_0^t$. Если бы на его месте была функция времени, не зависящая от L , то имели бы уравнение Риккати. Производная A входит в обе части уравнения. Справа нельзя использовать интегрирование по частям — один из рядов будет расходящимся. По той же причине нельзя менять знаки суммы и интеграла в правой части. Решение уравнения однозначно определяет решение краевой задачи.

ТЕОРЕМА 1. Для достаточно малых t^+ решение $A \in \mathcal{C}^1(I)$ на отрезке $I = [0, t^+]$ существует и единственно.

ТЕОРЕМА 2. Классическое решение $c(t, x) \in \mathcal{C}^{1,2}$ краевой задачи ТДС (1)-(3) существует и единственно в $\bar{U} = [0, t^+] \times [0, \ell]$.

На основе принципа максимума для параболических уравнений доказан ряд свойств классического решения краевой задачи ТДС, соответствующих физическим представлениям о динамике моделируемых процессов.

В параграфе 2.2 рассматривается связь моделей дегидрирования с учетом диффузии и с быстрой диффузией. Предположения: коэффициент диффузии имеет вид $d\hat{D}(t)$, где d — число, а \hat{D} — ограниченная при $t \geq 0$ функция; при каждом $d \geq 0$ существует классическое решение краевой задачи

$$\begin{aligned} \partial_t c &= d\hat{D}(\partial_{rr}c + 2\partial_r c/r), \quad r \in (\rho(t), L), \\ bc^2(t, L) &= -d\hat{D} \partial_r c(t, L), \quad c(0, r) = \varphi(r), \\ d\hat{D} \partial_r c(t, \rho) &= -k(t)Q(1 - c(t, \rho)/\bar{c}), \\ (Q - c(t, \rho))\dot{\rho} &= d\hat{D} \partial_r c(t, \rho) \end{aligned}$$

(модели дегидрирования); существует непрерывно дифференцируемый предел решений c_{lim} при $d \rightarrow \infty$. Доказано, что c_{lim} не зависит от r и удовлетворяет уравнению (8):

$$\dot{c}_{\text{lim}}(t) (L^3 - \rho^3) = 3(I(t)\rho^2 - J(t)L^2),$$

являющемуся уравнением модели при быстрой диффузии. При этом $I(t) = k(t)Q(1 - c_{\text{им}}(t)/\bar{c})$, $J(t) = b(t)c_{\text{им}}^2$.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ строятся разностные схемы для решения поставленных краевых задач. В параграфе 3.1 построены разностные схемы порядка аппроксимации $O(h^4 + \tau^2)$ (τ — шаг по времени, h — шаг по пространственной переменной) для задачи (1)-(3), в том числе — трехслойная явная схема на равномерной сетке. **Параграф 3.2** посвящен численным методам для задач с подвижной границей. Для модели с постоянной концентрацией в гидриде (варианты с объемной и поверхностной десорбцией, стр. 9) описан разностный численный метод порядка аппроксимации $O(\tau + h)$, являющийся развитием метода ловли подвижного фронта в узел сетки. Разностная схема неявная на равномерной по пространственной переменной сетке. Шаг по времени τ подбирается (используется аппроксимация условия Стефана (6)) так, чтобы смещение подвижной границы равнялось с погрешностью аппроксимации шагу h .

Для моделей с диффузией в обеих фазах (стр. 7) конструируется численный метод на основе метода выпрямления фронта. Замены переменных $r = \rho(t)x$ и $r = \rho(t) + x[L - \rho(t)]$ сводят краевую задачу с подвижной границей к задаче в фиксированной области (но с нелинейно входящим в уравнения параметром $\rho(t)$). Для полученной задачи построена неявная схема порядка аппроксимации $O(h^2 + \tau)$. Значение параметра $\rho(t)$ на текущем слое времени определяется из аппроксимации условия Стефана (6) с порядком $O(h^2 + \tau)$.

В параграфе 3.3 приведены результаты численных экспериментов. Обоснована адекватность моделей. Изучено влияние параметров математических моделей на вид кривых плотности десорбционного потока. Получены оценки кинетических параметров для гидрида эрбия (высокотемпературный пик ТДС-спектра).

В ПРИЛОЖЕНИИ компактно приведены модели дегидрирования, подробно описанные в главе 1 диссертации.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы следующие выводы по результатам диссертации.

1. Построены математические модели выделения водорода из порошков гидридов металлов в форме диффузионных краевых задач с подвижной границей, а также в форме систем нелинейных ОДУ (диффузия быстрая).
2. Для краевой задачи ТДС с нелинейными динамическими граничными условиями (дифференциальные уравнения на поверхности) дока-

залы существование и единственность классического решения. Исследованы свойства решения.

3. Предложена явная трехслойная разностная схема повышенного порядка аппроксимации для краевой задачи ТДС с нелинейными динамическими граничными условиями.
4. Для решения краевых задач с подвижной границей развиты численные методы для задач типа Стефана: ловли подвижного фронта в узел сетки и выпрямления подвижного фронта. Специфика: неклассическое условие Стефана и нелинейные граничные условия.
5. Показано, что влияние параметров десорбции, диффузии, растворения на поверхности на вид десорбционных кривых для модели дегазации и моделей выделения водорода из порошков гидридов металлов методом ТДС находятся в соответствии с современными физическими представлениями.
6. Получены оценки кинетических параметров для гидрида эрбия для высокотемпературного пика ТДС-спектра, соответствующего превращению ErH_2 в Er (модель с быстрой диффузией, объемной десорбцией и балансом потоков десорбции и распада гидрида).

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

Статьи

1. Zaika Yu.V., Chernov LA. Nonlinear dynamical boundary-value problem of hydrogen thermal desorption // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences, №23, 2003, pp. 1447-1463.
2. Gabis I., Evard E., Voit A., Chernov I., Zaika Yu. Kinetics of decomposition of erbium hydride // Journal of Alloys and Compounds, v. 356-357, 2003, pp. 353-357.
3. Заика Ю.В., Чернов И.А. Моделирование динамики взаимодействия водорода с конструкционными материалами // Обозрение прикладной и промышленной математики, т. 10, вып. 1, 2003, с. 11-24.
4. Заика Ю.В., Чернов И.А. Краевая задача с динамическими граничными условиями и движущейся границей (кинетика дегидрирования) // Математическое моделирование, т. 16, ЛН, 2004, с. 3-16.

5. Заика Ю.В., Чернов И.А., Родченкова Н.И. Краевая задача с движущейся границей: моделирование дегидрирования // Труды института прикладных математических исследований КарНЦ РАН, выи. 4, Петрозаводск, 2003, с. 36-60.
6. Чернов И.А. Классическое решение нелинейной краевой задачи с динамическими граничными условиями // Труды Петрозаводского государственного университета, серия: Математика, вып. 7, ПетрГУ, Петрозаводск, 2000, с. 109-121.
7. Чернов И.А. Существование и свойства решения нелинейной краевой задачи переноса газа в твердом теле // Труды института прикладных математических исследований КарНЦ РАН, вып. 2, Петрозаводск, 2000, с. 226-246.
8. Чернов И.А. Математическое моделирование переноса газа в твёрдом теле (термодесорбционная спектрометрия) // Труды института прикладных математических исследований КарНЦ РАН, вып. 1, Петрозаводск, 1999, с. 205-216.

Тезисы докладов

9. Габис И.Е., Войт А.П., Евард Е.А., Заика Ю.В., Чернов И.А. Кинетика выделения водорода из порошков гидридов металлов // II Международный семинар «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Саров, апрель 12-17, 2004, с. 126.
10. Gabis I., Voyt A., Evard E., Zaika Yu., Chernov I., Dobrotvorski A. Mechanisms of metal hydrides decomposition // VIII International Conference in Hydrogen Material Science, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, pp. 106-109.
11. Zaika Yu.V., Chernov I.A. Modelling of TDS-spectra of dehydrating // VIII International Conference in Hydrogen Material Science, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, pp. 140-143.
12. Заика Ю.В., Чернов И.А. Краевая задача с динамическими граничными условиями и подвижной границей // Обзорение прикладной и промышленной математики, т. 10, вып. 1, 2003, с. 152-154.
13. Gabis I., Evard E., Voyt A., Chernov I., Zaika Yu. Kinetics of decomposition of erbium hydride // International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fundamental and Applications, Annecy, France, September 2-6, 2002, p. 102.

14. Заика Ю.В., Чернов И.А. Моделирование переноса водорода в конструкционных материалах // Математические методы в экологии, Петрозаводск, 2001, с. 261-264.
15. Заика Ю.В., Чернов И. А. Краевая задача с динамическими граничными условиями // Обзорение прикладной и промышленной математики, т. 8, вып. 1, 2001, с. 174-175.
16. Chernov LA. Mathematical modelling of gas transportation in solids (thermodesorbtion spectrometry) // Proceedings of the Fifth Inter-Karelian Conference, Petrosavodsk, Russia, 2000, pp. 215-220.
17. Чернов И.А. Модель переноса водорода сквозь мембрану. Метод термодесорбционной спектрометрии // Третья международная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения», СПбГТУ, С.-Петербург, 2000, с. 196-197.
18. Чернов И.А. Моделирование водородопроницаемости: краевая задача с динамическими граничными условиями // Пятая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 2000, с. 47-48.

Изд. лиц. № 00041 от 30.08.99. Подписано в печать 11.05.04.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times». Печать офсетная.
Уч.-изд. л. 1,0. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 36. Заказ № 423

Карельский научный центр РАН
185003, Петрозаводск, пр. Л. Невского, 50
Редакционно-издательский отдел

№ 10406