

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

© 2017 г. *Ю.В. Заика, Е.К. Костикова*

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

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-01-00744).

В рамках технологических задач водородного материаловедения (включая проект ITER) ведется интенсивный поиск различных по назначению конструкционных материалов с заданными пределами водородопроницаемости. Одним из экспериментальных методов является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец, насыщенный водородом, дегазируется в условиях вакуумирования и монотонного нагрева. С помощью масс-спектрометра 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 представлены распределенная краевая задача термодесорбции с динамическими граничными условиями и численный метод моделирования ТДС-спектра, требующий лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка (по сравнению, например, с методом прямых). Приведены результаты вычислительных экспериментов.

Ключевые слова: водородопроницаемость, поверхностные процессы, термодесорбция, динамические граничные условия, численное моделирование.

COMPUTER SIMULATION OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION SPECTRA

Yu. V. Zaika, E. K. Kostikova

Institute of Applied Mathematical Research of Karelian Research Centre of RAS

One of the technological challenges for hydrogen materials science (including ITER project) is the currently active search for structural materials with various potential applications that will have predetermined limits of hydrogen permeability. One of the experimental methods is thermodesorption spectrometry (TDS). A hydrogen-saturated sample is degassed under vacuum and monotone heating. The desorption flux is measured by mass spectrometer to determine the character of interactions of hydrogen isotopes with the solid. We are interested in such transfer parameters as the coefficients of diffusion, dissolution, desorption. The paper presents a distributed boundary value problem of thermal desorption and a numerical method for TDS-spectrum simulation, where only integration of a non-linear ODE system of low order (compared with, e.g., the method of lines) is required. The results of numerical modeling are presented.

Key words: hydrogen interaction with solids; surface processes; thermal desorption; dynamical boundary-value problems; computer simulation.

1. Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–9]. Достаточно упомянуть перспективы развития энергетики, задачи защиты конструкционных материалов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы водородных аккумуляторов и двигателей с высоким уровнем безопасности: без высоких давлений и низких температур. 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]. Экспериментальный 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 получение «табличных данных», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных данных. В статье остановимся на моделировании термодесорбции, учитывая лишь основные факторы и информационные возможности рассматриваемого ТДС-эксперимента.

2. Математическая модель переноса

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

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

где t – время, $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$; $c(t, x)$ – концентрация диффундирующего водорода (атомарного); D – коэффициент диффузии. Зависимость D от температуры $T = T(t)$ соответствует закону Аррениуса (с энергией активации E_D ; R – газовая постоянная): $D(T) = D_0 \exp\{-E_D / [RT(t)]\}$. D в уравнении (1) можно считать интегральным (эффективным) параметром.

Особенность модели связана с динамическими нелинейными граничными условиями. Пусть пластина контактирует с газообразным H_2 и поверхность является потенциальным барьером [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: $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ – 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 материала. 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 достаточно 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 будем вести 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 μr 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 μr 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 .

2.2. 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 атомов 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 $\mu(T) = (2\pi mkT)^{-1/2} \approx \approx 2.474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$. 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 $b_{\text{surface}} = g^2 b_{\text{volume}}$ (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), приравнивая производные к нулю, получаем $\bar{c} = G\sqrt{\bar{p}}$, $G \equiv g\sqrt{\mu s / b}$ ($\bar{c} = g\bar{q}$). 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 $\bar{c}\ell + 2\bar{q} \propto \sqrt{\bar{p}}$.

2.3. 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 в вакуумной камере, обусловленное десорбцией $J(t) = b(t)q^2(t)$. 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:

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

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 характеристиками экспериментальной установки. Современное оборудование позволяет достигать достаточно глубокого вакуума ($10^{-9} - 10^{-7}$ Торр). Поэтому на этапе насыщения слагаемое $P \equiv \mu s p$ ($P \gg 1$) 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 не принципиальны.

3. Интегро-дифференциальное уравнение термодесорбции

3.1. Вывод уравнения типа Риккати. Принятая модель ТДС-дегазации:

$$c_t = D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_{0,\ell}(t) = gq(t), \quad \dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0), \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

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 ($< \text{K/c}$). По достижении максимальной температуры нагрев прекращается: $T(t) = T_{\text{max}}$.

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:

$$\hat{c} = c(t, x) - gq(t), \quad \hat{c}_t(t, x) = \hat{c}_{xx}(t, x) + f(t), \quad f(t) = -g\dot{q}(t), \quad \hat{c}(0, x) = \hat{\phi}(x) = 0, \quad \hat{c}|_{0,\ell} = 0.$$

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

$$\hat{c}(t, x) = \int_0^t \int_0^\ell G_1(x, \xi, t - \tau) f(\tau) d\xi d\tau, \quad G_1(x, \xi, t) \equiv 2\ell^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2 \pi^2 \ell^{-2} t\} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \sin \frac{n\pi \xi}{\ell}.$$

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

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

Полученное уравнение (10) с квадратичной нелинейностью будем классифицировать как интегро-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 [21].

3.2. 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 $n = 2k - 1$):

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

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.

3.3. Этап начального насыщения. Начальное насыщение проводится при 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 $0 < \tilde{b}^- \leq b(t) \leq \tilde{b}^+$.

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

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

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

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 $\dot{v}(t) \geq -\tilde{b}(t)v^2(t)$, $v(0) = 1 \Rightarrow v(t) \geq [1 + \int_0^t \tilde{b}(\tau) d\tau]^{-1}$ показывает, что за конечное время достичь начала координат невозможно. Фазовая траектория, выходя из точки $(v, z) = (1, 0)$, пересекает первую параболу и, не покидая области между параболой, асимптотически стремится к началу координат. Аналогично можно рассматривать и второе приближение (11): $v(0) = 1$, $z_i(0) = 0$,

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

4. Результаты численного моделирования термодесорбции

Использовались данные по никелю [8]: $D = 7.5 \times 10^{-3} \exp\{-40000/RT\} [\text{см}^2/\text{с}]$; $b_{vol} = 1.53 \times 10^{-18} \exp\{-43200/RT\} [\text{см}^4/\text{с}]$; $[E] = \text{Дж/моль}$; $s = 1.8 \times 10^{-2} \exp\{-61400/RT\}$;

$\ell=0.02[\text{см}]; \bar{p}=37.4[\text{Торр}]; \bar{T}=770[\text{K}]; T(0)=295[\text{K}]; \dot{T}=0.5[\text{K}/\text{с}].$ Для определенности зафиксируем $b_{0surf}=1.53 \times 10^{-14}[\text{см}^2/\text{с}]; g=100[1/\text{см}].$

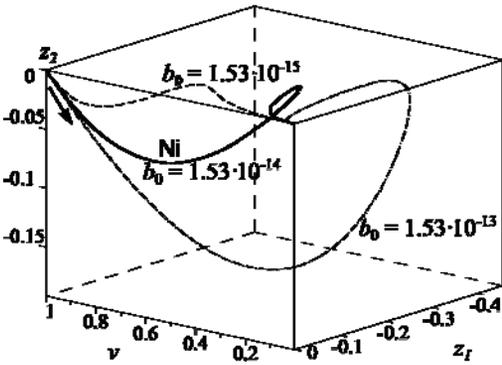


Рис.1. Система (15), влияние b_0 .

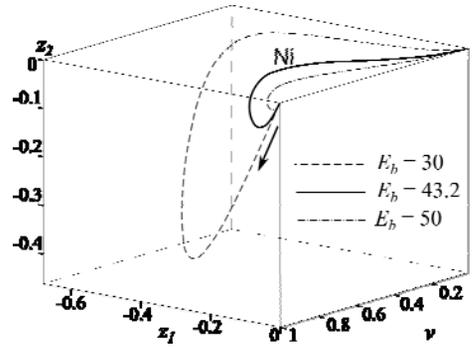


Рис.2. Система (15), влияние E_b .

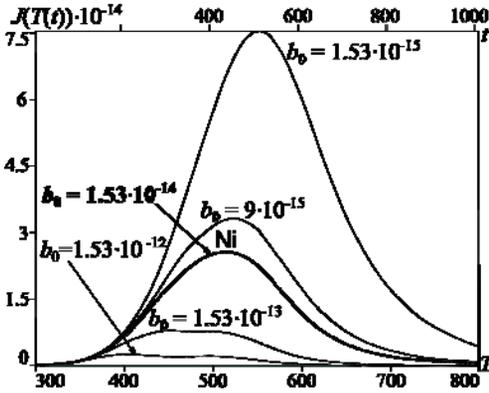


Рис.3. ТДС-спектр, влияние b_0 .

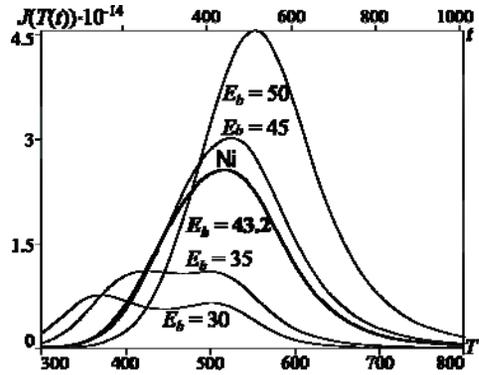


Рис.4. ТДС-спектр, влияние E_b .

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.1,2). Функции $z_i(t)$ имеют характер всплеска. 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.3). Но с учетом начального насыщения приходим к выводу, что рост b в большей степени препятствует насыщению, чем интенсифицирует дегазацию. Качественно также 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.4). 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.

5. Выделение особенности для ускорения сходимости

Проанализируем, почему при достаточно точной аппроксимации интегро-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 формальной 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 предметной 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 вспомогательные 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, $D = 10^{-7} (10^{-6}) \text{см}^2/\text{с}$, что приводит к приемлемой оценке $h \approx 200(20) \text{с}$ в масштабе часов ТДС-эксперимента.

6. Метод эффективных коэффициентов

В исходном интегро-дифференциальном 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, как и ранее, переменные z_i ($i=1, 2, 3$): $z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau$, $n = 2i-1$, $z_i(0) = 0$, $t > 0 \Rightarrow z_i < 0$. 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

$$-4\kappa \sum_2 \leq -4\kappa \sum' \leq -\kappa \int_0^t \dot{v}(\tau) \frac{1}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau. \quad (18)$$

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 $\dot{v}_0(t) = -\tilde{b}(t)v_0^2(t)$ ($v_0(0) = 1$), $w_0 = -\tilde{b}v_0^2$, $w_{k+1}(t) = -\tilde{b}(t)v_k^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{w_{k+1}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau$, 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 $\dot{v}(\tau)$ 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 $\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_i(t) - \kappa \int_{t-h}^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau$, $t \geq 0$.

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 $\text{sat}: [\dots] = 1 + 2\kappa\sqrt{\text{sat}(t/h)h/\pi}$.

Приведенные неформальные математические рассуждения в совокупности с исходными физико-химическими упрощениями можно подытожить. Предложена простейшая модель (21) термодесорбции с учетом динамического взаимодействия поверхностных процессов с диффузией в объеме. 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 . При этом, например, $h = 0.1$ лучше «выглядит на пике», зато $h = 1$ немного точнее на спаде ($T > 600\text{K}$). Вычислительные эксперименты приводят к приемлемому диапазону $0.1 < h < 0.8$. Рис.5 демонстрирует искомую «седловую точку»: и $h = 0.3$ не мал, и $i \leq 3$ невелико.

Более того, система (21) проявляет устойчивость параметрической идентификации в следующем смысле. Возьмем завышенное значение $h = 10$ (в том числе и при пересчете на реальное время ТДС-эксперимента). Достаточно в приемлемых пределах изменить исходные значения параметров (увеличить предэкспоненту b_0 на 12% или уменьшить g на 11%), чтобы получить удовлетворительное приближение ТДС-спектра.

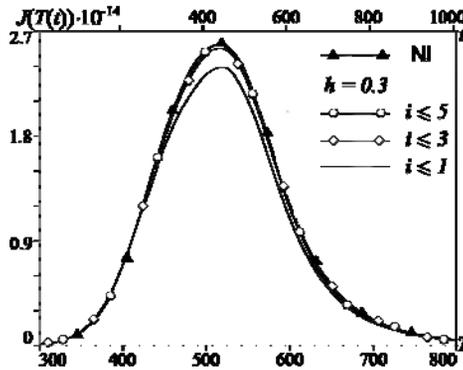


Рис.5. Система вида (21) порядка 2–6.

7. 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):

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

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 конкретные 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. В целях упрощения воспользуемся под интегралом 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

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

В физических терминах уравнение $\dot{v} = -\tilde{b}v^2$ соответствует быстрой десорбции водорода с поверхности без диффузионной «подкачки» из объема. Дробь корректирует уравнение с учетом растворения и диффузии ($\kappa = gl$, $t = t'(D)$): 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:

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

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

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

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:

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

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

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

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

Эксперименты показывают, что h можно значительно увеличить (до нескольких десятков) при учете предыстории в $\Phi_k(t)$. На рис.6 значение $N=0$ соответствует отсутствию учета предыстории. Достаточно небольшого N в определении функции Ξ .

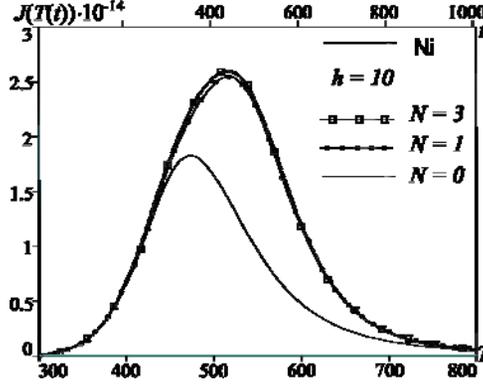


Рис.6. Модель (24), влияние N .

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 Лопиталя

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

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 $1/[3\sqrt{\pi h}]$ единственно ($h \approx 0.43$). Модель (26), требующая лишь интегрирования скалярного ОДУ на текущем отрезке безразмерного времени $t = t' \in [kh, (k+1)h]$, с достаточной точностью воспроизводит зависимости на рис.3,4, полученные «точным» решением исходной краевой задачи разностным методом (или системы (12) порядка ~ 10). Качественный вид ТДС-спектра «обычных» металлических конструкционных материалов типичен. Работоспособность предлагаемой методики моделирования авторы проверили и на примере конструкционной стали 12X18H10T.

8. Заключение

В статье представлена краевая задача термодесорбции с нелинейными динамическими граничными условиями для моделирования ТДС-спектра дегазации конструкционного материала, насыщенного водородом. Для моделирования термодесорбционного потока 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, использующих экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.Л. Кунин, А.И. Головин, Ю.И. Суевой, В.М. Хохрин. Проблемы дегазации металлов. – М.: Наука, 1972, 324 с.;
L.L. Kunin, A.I. Golovin, Ju.I. Surovoi, V.M. Khokhrin. Problemy degazatsii metallov. – М.: Nauka, 1972, 324 s.
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, 387 p.
3. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987, 294 с.;
Vzaimodeistvie vodoroda s metallami / Red. A.P. Zakharov. – М.: Nauka, 1987, 294 s.

4. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. – Cambridge University Press, 2009, 646 p.
5. Handbook of hydrogen storage / Ed. M. Hirscher. Wiley-VCH, 2010, 353 p.
6. А.А. Писарев, И.В. Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко. Проницаемость водорода через металлы. – М.: МИФИ, 2008, 144 с.;
A.A. Pisarev, I.V. Tsvetkov, E.D. Marenikov, S.S. Iarko. Pronitsaemost vodoroda cherez metally. – М.: MIFI, 2008, 144 s.
7. Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин. Методы исследования систем металл-водород. – Томск: ТПУ, 2008, 286 с.;
Yu.P. Cherdantsev, I.P. Chernov, Yu.I. Tiurin. Metody issledovaniia sistem metall-vodorod. – Tomsk: TPU, 2008, 286 s.
8. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А.А. Юхимчук. – Саров: РФЯЦ – ВНИИЭФ, 2009, 697 с.;
Izotopy vodoroda. Fundamentalnye i prikladnye issledovaniia / Red. A.A. Iukhimchuk. – Sarov: RFIA Ts – VNIIEF, 2009, 697 s.
9. M.V. Lototskyu, V.A. Yartys, B.G. Pollet, R.C.Jr. Bowman. Metal hydride hydrogen compressors: a review // International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, 2014, v.39, p.5818-5851.
10. F.J. Castro, G. Meyer. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization // Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, 2002, v.330-332, p.59-63.
11. D.A. Indeitsev, B.N. Semenov. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // Acta Mechanica, 2008, v.195, p.295-304.
12. E.A. Evard, I.E. Gabis, V.A. Yartys. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modeling // Int. Journal of Hydrogen Energy, 2010, v.35. p.9060-9069.
13. Yu.V. Zaika, N.I. Rodchenkova. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions // Applied Mathematical Modelling, Elsevier, 2009, v.33, №10, p.3776-3791.
14. N.I. Rodchenkova, Yu.V. Zaika. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, 2011, v.36, №1, p.1239-1247.
15. Yu.V. Zaika, N.I. Rodchenkova. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // Mathematical Modeling. – NY.: Nova Sci. Publ., 2013, p.269-302.
16. Yu.V. Zaika, N.I. Rodchenkova. Hydrogen-solid boundary-value problems with free phase transition interface // Advances in Mathematics Research. – NY.: Nova Sci. Publ., 2012, v.15, p.128-180.
17. Yu.V. Zaika, E.K. Kostikova. Computer simulation of hydrogen thermodesorption // Advances in Materials Science and Applications, World Acad. Publ., 2014, v.3, Iss.3, p.120-129.
18. Ю.В. Заика. Интегральные операторы прогнозирования и идентификация моделей водородопроницаемости. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013, 505 с.;
Yu.V. Zaika. Integralnye operatory prognozirovaniia i identifikatsiia modelei vodorodopronitsaemosti. – Petrozavodsk: KarNTs RAN, 2013, 505 s.
19. Л.К. Мартинсон, Ю.И. Малов. Дифференциальные уравнения математической физики. – М.: МГТУ, 2002, 368 с.;
L.K. Martinson, Yu.I. Malov. Differentsialnye uravneniia matematicheskoi fiziki. – М.: MG TU, 2002, 368 s.
20. Дж. Хейл. Теория функционально-дифференциальных уравнений. – М.: Мир, 1984, 421 с.;
J. Hale. Theory of Functional Differential Equations. Springer-Verlag, 1977, 365 p.
21. А.И. Егоров. Уравнения Риккати. – М.: Физматлит, 2001, 378 с.;
A.I. Egorov. Uravneniia Rikkati. – М.: Fizmatlit, 2001, 378 s.
22. Э.Т. Уиттекер, Дж.Н. Ватсон. Курс современного анализа, Часть 2. – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1963, 516 с.;
E.T. Whittaker, G.N. Watson. A Course of Modern Analysis. Cambridge Univ. Press, 1996, 612 p.
23. С. Ленг. Эллиптические функции. – М.: Наука, 1984, 312 с.;
S. Leng. Elliptic functions. – Addison-Wesley publishing, 1973.