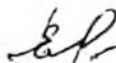


На правах рукописи



Костикова Екатерина Константиновна

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВОДОРОДПРОНИЦАЕМОСТИ**

05.13.18 — математическое моделирование,  
численные методы и комплексы программ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск — 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте прикладных математических исследований Карельского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор **Заика Юрий Васильевич**

Официальные оппоненты: **Фофанов Анатолий Дмитриевич**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет», профессор кафедры физики твердого тела

**Попов Владимир Витальевич**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики», начальник научно-исследовательской лаборатории

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

Защита состоится 21 декабря 2012 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.190.03 на базе ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет» по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Петрозаводского государственного университета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » ноября 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Р. В. Воронов



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Взаимодействие водорода с твердым телом (в частности, с конструкционными материалами) привлекает интерес исследователей в связи с перспективами водородной энергетики. Кроме того, безопасность систем транспортировки углеводородного сырья и объектов машиностроения во многом определяется уровнем решения задачи защиты металлов и сплавов от водородной коррозии. Ведется интенсивный поиск материалов для эффективного решения задач защиты конструкционных материалов от проникновения водорода, водородной коррозии, хранения и транспортировки водорода и его изотопов. Равновесные закономерности достаточно хорошо изучены (РТС-диаграммы), возрастающий интерес вызывает кинетика взаимодействия водорода с твердым телом. Одними из наиболее эффективных экспериментальных методов являются методы проницаемости и термодесорбционной спектрометрии (ТДС). В контексте работ по поиску защитных покрытий актуальными являются задачи математического моделирования сложных физико-химических процессов в объеме твердого тела и на его поверхности. Здесь имеется недостаток адекватных математических моделей и методов их параметрической идентификации по экспериментальным данным. Учет динамических физико-химических процессов на поверхности приводит к нелинейным неклассическим граничным условиям в краевых задачах. Численное моделирование позволяет уточнить лимитирующие факторы при различных условиях эксперимента и эксплуатации материалов, оценить кинетические параметры, существенно сократить затраты на экспериментальные исследования. Помимо численных методов решения прямых задач необходимы помехоустойчивые алгоритмы решения обратных задач оценки параметров моделей водородопроницаемости и термодесорбции. Поэтому тема диссертации является актуальной.

**Степень разработанности.** Проблема водородопроницаемости конструкционных материалов при наличии дефектов защитного покрытия подробно представлена в книге А. А. Писарева, И. В. Цветкова, Е. Д. Маренкова, С. С. Ярко<sup>1</sup>. Аналитический анализ краевой задачи без учета поверхностных процессов провели A. W. Warrick,

---

<sup>1</sup>Писарев, А. А. Проницаемость водорода через металлы /А. А. Писарев, И. В. Цветков, Е. Д. Маренков, С. С. Ярко. М. : МИФИ, — 2008.

P. Broadbridge и D. O. Lomen лишь для случая полупространства<sup>2</sup>. Краевая задача водородопроницаемости цилиндрической перегородки с точечным дефектом защитного покрытия при лимитировании диффузией рассматривается в статье В. Zajec<sup>3</sup>, содержащей обзор и подробную библиографию. Основным недостатком такой постановки задачи является то, что поверхностные процессы, которым в последнее время уделяется повышенное внимание, в модели не учитываются.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационного исследования является комплекс математических моделей термодесорбции и водородопроницаемости конструкционных материалов при наличии дефекта защитного покрытия, адекватных различным условиям на поверхности, и численных методов решения соответствующих краевых задач, их параметрической идентификации.

**Задачи:** построить математические модели водородопроницаемости и термодесорбции с учетом различных лимитирующих факторов и специфики рассматриваемых экспериментальных методов; разработать численные методы решения соответствующих краевых задач с нелинейными граничными условиями, отражающими процессы на поверхности; провести серию вычислительных экспериментов для выявления диапазона адекватности моделей и выделения лимитирующих факторов при различных условиях эксперимента; разработать алгоритм идентификации модели термодесорбции и исследовать его работоспособность в широком диапазоне кинетических параметров.

**Научная новизна.** Результаты исследований, изложенные в диссертации, являются новыми. Построены новые математические модели водородопроницаемости сквозь конструкционный материал с дефектом защитного покрытия в форме краевых задач для уравнения диффузии с нелинейными граничными условиями (III рода и неклассическими динамическими), отражающими влияние процессов на поверхности. Разработаны разностные схемы, алгоритмы и программное обеспечение для численного моделирования. Проведены численные эксперименты, подтверждающие адекватность моделей эксперимен-

---

<sup>2</sup>Warrick, A. W. Approximations for diffusion from a disc source / A. W. Warrick, P. Broadbridge, D. O. Lomen // Applied Mathematical Modelling. Elsevier, — 1992. — Vol. 16.—P. 155–161.

<sup>3</sup>Zajec, B. Hydrogen permeation barrier – recognition of defective barrier film from transient permeation rate / B. Zajec // International Journal of Hydrogen Energy. — Elsevier, — 2011. — Vol. 36.—P. 7353–7361.

тальным данным и позволяющие выделить лимитирующие факторы в различных условиях эксперимента. Разработан помехоустойчивый алгоритм параметрической идентификации модели термодесорбции на основе интегральных операторов обработки измерений.

**Значение для теории и практики.** Результаты диссертации позволяют уточнить теоретические представления о физико-химических процессах водородопроницаемости и термодесорбции, сократить затраты на экспериментальные исследования (в том числе при экстремальных условиях эксплуатации материалов) и выделить лимитирующие факторы. Разработанные математические модели, численные методы и программное обеспечение могут быть эффективно использованы для оценки кинетических параметров переноса водорода в конструкционных материалах и влияния дефектов защитных покрытий.

**Методы исследования.** Результаты диссертационной работы получены методами математического моделирования на основе законов сохранения вещества и энергии, теории краевых задач математической физики и теории разностных схем.

### **Основные результаты, выносимые на защиту**

1. Численные методы на основе неявных разностных схем для решения нелинейных краевых задач, моделирующих водородопроницаемость конструкционных материалов при наличии дефекта защитного покрытия и термодесорбцию водорода с учетом влияния поверхностных процессов.
2. Вычислительный алгоритм решения обратной задачи параметрической идентификации нелинейной модели термодесорбции с использованием функции Грина и сопряженных уравнений.
3. Результаты вычислительных экспериментов с помощью разработанного комплекса проблемно-ориентированных программ: определение диапазона адекватности моделей, выделение лимитирующих факторов в различных условиях эксперимента, оценка диапазона работоспособности алгоритма идентификации.

**Степень достоверности и апробация результата.** Основные результаты диссертационного исследования были представлены

на Третьей Всероссийской научной школе молодых ученых «Математические методы в экологии» (Петрозаводск, 2008), X Всероссийском симпозиуме по прикладной и промышленной математике (Сочи, 2009), IX Международных Колмогоровских чтениях (Ярославль, 2011), Конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада (Санкт-Петербург, 2011), II Всероссийской молодежной научной конференции «Естественнонаучные основы теории и методов защиты окружающей среды» (Санкт-Петербург, 2012), X Международных Колмогоровских чтениях (Ярославль, 2012), XIII Всероссийском симпозиуме по прикладной и промышленной математике (Петрозаводск, 2012).

По результатам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 статей в изданиях из Перечня рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и 4 статьи в сборниках научных трудов.

Результаты, представленные в диссертации, получены в рамках научно-исследовательской темы Института прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН «Математическое моделирование проблем энергетики: эффективность использования региональных ресурсов и задачи водородного материаловедения» (№ ГР 01200950796, 2009–2012) и проекта «Математическое моделирование задач водородного материаловедения» (2009–2011) программы фундаментальных исследований Отделения математических наук РАН «Современные вычислительные и информационные технологии решения больших задач» (Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН). Работа поддержана грантом РФФИ «Моделирование взаимодействия водорода с конструкционными материалами» (№ 09-01-00439-а, 2009–2011).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения и списка литературы. Объем составляет 115 страниц. Список литературы включает 105 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дается обоснование актуальности темы диссертации, приводится краткий обзор литературы по теме, сформулированы цель и задачи работы, основные результаты, выносимые на защиту, описана структура диссертации.

**Первая глава** посвящена моделированию водородопроницаемости конструкционного материала (цилиндрической перегородки трубопровода) при наличии дефекта защитного покрытия относительно малого радиуса. Снижение проникновения водорода и его изотопов сквозь конструкционные материалы является одной из важнейших задач при решении комплексных проблем хранения и транспортировки водорода, защиты от водородного охрупчивания, контроля содержания трития в защитных системах реакторов (проект ITER). Конструкция из металла или сплава обеспечивает необходимую механическую прочность, а нанесенное защитное покрытие должно препятствовать миграции изотопов водорода. Дефекты защитной пленки могут подвергать соответствующую область конструкционного материала прямому воздействию водорода. Вначале остановимся на модели водородопроницаемости цилиндрического образца (радиуса основания  $L$  и высоты  $H$ ), когда диффузия является единственным лимитирующим процессом. На входной поверхности  $z = 0$ , покрытой тонкой защитной пленкой, присутствует дефект покрытия малого радиуса  $r_0$  («булавочное отверстие»), через который проникает водород. Остальная часть входной поверхности водородонепроницаема, как и боковая поверхность. На выходной стороне  $z = H$  поддерживается вакуум. В начальный момент времени  $t = 0$  образец обезводорожен. Затем на входной стороне скачкообразно повышается давление молекулярного водорода до уровня  $p$ . Если пренебречь относительно быстрым (это зависит от  $p$ , материала и размеров образца) переходным процессом, то можно считать, что концентрация растворенного водорода под дефектом поддерживается на постоянном уровне  $\bar{c}$  (находится в локальном равновесии с газообразной фазой по закону Сиверта,  $\bar{c} \propto \sqrt{p}$ ). Растворенный (атомарный) водород диффундирует к выходной поверхности, рекомбинирует в молекулы и десорбируется. С помощью масс-спектрометра регистрируется проникающий поток.

Рассмотрим как базовую краевую задачу водородопроницаемости цилиндрической перегородки с дефектом в центре круга защитного покрытия входной поверхности, когда лимитирует диффузия:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

$$c(t, r, 0) = c_0, \quad r \in [0, r_0], \quad r_0 < L, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(t, r, 0) = 0, \quad r \in (r_0, L], \quad t \geq 0, \quad (3)$$

$$c(t, r, H) = 0, \quad r \in [0, L], \quad t \geq 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t, L, z) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r}(t, +0, z) = 0, \quad (5)$$

$$c(0, r, z) = 0, \quad r \in [0, L], \quad z \in [0, H]. \quad (6)$$

Здесь  $c(t, r, z)$  — концентрация атомарного водорода в конструкционном материале (металле или сплаве);  $c_0 = \text{const}$  (для определенности считаем  $c_0 = \bar{c}$ );  $D$  — коэффициент диффузии. Предполагается, что эксперимент проводится при постоянной температуре  $T = \bar{T}$ , материал практически однороден, так что  $c_0, D$  — константы. Линейные размеры дефекта относительно малы, считаем его круговым. Момент времени эксперимента  $t_*$  определяется выходом проникающего потока на стационарное значение. Установление носит асимптотический характер:  $J(t) \approx \text{const}, t \geq t_*$ . Но  $t_*$  не следует выбирать слишком большим, чтобы переходные процессы «не потерялись» на фоне стационара. Граничное условие (2) соответствует быстрому (в масштабе  $t_*$ ) достижению локального равновесия. Условие  $c_r(t, +0, z) = 0$  следует из симметрии распределения  $c(t, r, z)$ .

*Уточнение постановки задачи.* В рамках модели (1)–(6) задача состоит в разработке алгоритма численного моделирования потока водорода с выходной поверхностью:

$$J(t) = -D \int_0^L \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=H} 2\pi r dr.$$

По этой информации требуется оценить влияние граничных условий и геометрических характеристик перегородки и дефекта на уровень стационарной проницаемости, времена установления и запаздывания.

*Замечание.* Формально нулевые начальные данные (6) не согласованы с начальным условием (2) при  $t = +0$  (мгновенный скачок концентрации). Решение краевой задачи следует понимать в рамках теории обобщенных решений. При последующей дискретизации модели на нескольких первых шагах по времени учтен реальный (относительно быстрый) переходный процесс.



В главе изложен вычислительный алгоритм, основанный на неявных разностных схемах. Предложены несколько вариантов определения начальных прогоночных коэффициентов с учетом особенности модели при  $\tau \rightarrow 0$  и способ сглаживания начального модельного скачка входной концентрации под дефектом защитного покрытия. Для контроля вычислений использовался критерий материального баланса в объеме:

$$\begin{aligned} - \int_0^{t_*} \left[ D \int_0^{r_0} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_0 2\pi r dr \right] dt + \int_0^{t_*} \left[ D \int_0^L \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_H 2\pi r dr \right] dt = \\ = \int_0^H \int_0^L c(t_*, r, z) 2\pi r dr dz. \end{aligned}$$

Слева — разность количеств атомов водорода, растворившихся в образце на входной стороне сквозь дефект покрытия и покинувших выходную сторону, а справа — количество H, находящихся в материале. Вместо  $t_*$  можно использовать и другие «контрольные» значения  $t$ . Обозначим входной и выходной потоки через

$$J_0(t) = -D \int_0^{r_0} \frac{\partial c(t, r, 0)}{\partial z} 2\pi r dr, \quad J_H(t) = -D \int_0^L \frac{\partial c(t, r, H)}{\partial z} 2\pi r dr.$$

В программной реализации предусмотрен контроль дисбаланса относительно входного потока на уровне процента:

$$\frac{\left| \int_0^{t_*} J_0(t) dt - \int_0^{t_*} J_H(t) dt - \int_0^H \int_0^L c(t_*, r, z) 2\pi r dr dz \right|}{\int_0^{t_*} J_0(t) dt} \leq 0.01.$$

Для повышения точности результата вычислений использовалось *правило Рунге-Ромберга*. Кратко приведем его реализацию в контексте рассматриваемой задачи. Первая и вторая производная по переменной  $r$  заменялись центральными разностными производными, поэтому, выполнив дополнительную серию расчетов с шагом по радиусу ( $h_r/2$ ), можно улучшить аппроксимацию в объеме на два порядка. Уточненные значения концентрации находим по формуле

$$C(t, r, z) = (4c_{h_r/2}(t, r, z) - c_{h_r}(t, r, z))/3.$$

Чтобы сохранить общий порядок аппроксимации  $O(h_r^4 + h_z^2 + \tau^2)$ , в граничных узлах сетки с точностью до  $O(h_r^4)$  (используем метод неопре-

деленных коэффициентов) полагаем для  $c_\tau$

$$c_\tau(t, L, z_j) \approx \frac{3c_{N_1-4,j} - 16c_{N_1-3,j} + 36c_{N_1-2,j} - 48c_{N_1-1,j} + 25c_{N_1,j}}{24h_\tau}.$$

**Безразмерная форма краевой задачи.** Перейдем к безразмерным переменным, используя естественные для данной задачи нормировки:  $u = c/c_0$ ,  $\rho = r/L$ ,  $\zeta = z/H$ ,  $\tau = (D/L^2)t$ . Значение  $L^2/D$  интерпретируется как характерное время диффузионного выравнивания концентрации в области с линейными размерами порядка  $L$  (в вертикальном направлении, по оси  $z$ , диффузия при сравнимых  $H$  быстрее вследствие вакуумирования с выходной стороны). Обозначив  $\rho_0 = r_0/L$ ,  $R = L/H$ , приходим к безразмерной краевой задаче:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) + R^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2}, \\ u(\tau, \rho, 0) &= 1, \quad \rho \in [0, \rho_0], \quad \rho_0 < 1, \\ \frac{\partial u}{\partial \zeta}(\tau, \rho, 0) &= 0, \quad \rho \in (\rho_0, 1], \quad \tau \geq 0, \\ u(\tau, \rho, 1) &= 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \tau \geq 0, \\ \frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, 1, \zeta) &= 0, \quad \frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, +0, \zeta) = 0, \quad \zeta \in [0, 1], \\ u(0, \rho, \zeta) &= 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \zeta \in [0, 1]. \end{aligned}$$

Варьируемыми являются  $R > 0$  и  $\rho_0 \in (0, 1)$ . Формально получили уравнение диффузии в анизотропной среде:  $D_\rho = 1$ ,  $D_\zeta = R^2$ . Чем меньше  $H$  (тоньше перегородка), тем быстрее диффузия в направлении  $\zeta$  (оси  $z$ ). Коэффициент  $D_\zeta$  отражает соотношение геометрических характеристик образца. За «время»  $\tau$  характерной «длиной» по  $\rho$  является величина  $\sqrt{\tau}$ , а по  $\zeta$  —  $R\sqrt{\tau}$ . Установление ( $u_\tau \approx 0$ ) определяется значением  $\tau_* = (D/L^2)t_*$ .

Введем безразмерный усредненный (по площади  $\pi$ ) выходной поток

$$U(\tau) = -\frac{1}{\pi} \int_0^1 R^2 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} 2\pi \rho d\rho.$$

Функция  $U(\tau)$  монотонно растет, выходя асимптотически на стационарное значение  $U_* = U(\tau_*)$ . В отсутствие защитного покрытия (формально  $\rho_0 = 1$ ) имеем максимум  $U_* = R^2$ .

Исходный усредненный поток имеет следующий вид ( $\tau = DL^{-2}t$ ):

$$\frac{J(t)}{\pi L^2} = \frac{Dc_0}{H} V(\tau), \quad V(\tau) = R^{-2}U(\tau) = -\frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} 2\pi\rho d\rho.$$

Величина  $Dc_0/H$  равна плотности стационарного потока в отсутствие защитного покрытия ( $\rho_0 = 1$ ). Число  $V(DL^{-2}t) \in (0, 1)$  является долей  $J(t)/(\pi L^2)$  в максимально возможной плотности выходного потока  $Dc_0/H$ . В пределе имеем максимум  $V_* = R^{-2}U_* = 1$  ( $\rho_0 = 1$ ).

Для определенности фиксируем диапазон коэффициента диффузии  $D$ :  $10^{-7} - 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, и будем рассматривать цилиндрическую перегородку, соизмеримую с мелкой монетой. В безразмерной модели остановимся на следующих значениях параметров:

$$\rho_0 = \{1/50, 2/50, \dots, 1/5\}, \quad R = \{1/3, 1/2, 7/10, 1, 3/2, 3, 5, 7, 10\}.$$

Выходными параметрами эксперимента являются  $\tau_*$ ,  $\tau_0$ ,  $U_*$ ,  $V_*$ , где  $\tau_0$  — время запаздывания, вычисляемое по формуле

$$\tau_0 = \tau_* - S(\tau_*)/\dot{S}(\tau_*) = \tau_* - S(\tau_*)/U(\tau_*), \quad S(\tau) \equiv \int_0^\tau U(\tau) d\tau,$$

( $\dot{S} \equiv dS/d\tau$ ). В исходном времени  $t_0 = t_* - \int_0^{t_*} J(t) dt / J(t_*)$ . Геометрически это точка пересечения асимптоты графика количества проникающего сквозь перегородку водорода с осью  $t$ . С учетом асимптотического характера выхода на стационарный режим проницаемости точность вычислений  $\tau_0(t_0)$  возрастает с ростом  $\tau_*(t_*)$ .

На качественном уровне (ориентируясь на экспериментальные погрешности в 10–20%) можно утверждать, что при  $R = L/H > 3$  влияние граничных условий при  $r = L$  незначительно ( $\delta J < 1\%$ ), и можно практически считать цилиндр пластиной ( $L \rightarrow +\infty$ ). Это позволяет использовать аналитические методы исследования. Практический вывод: при соблюдении неравенства  $R = L/H > 3$  (см. рисунки 1–4) проникающий поток аддитивен (пропорционален количеству дефектов покрытия) и нет необходимости в дополнительных экспериментах.

*Модели с учетом поверхностных процессов.* Приведем модификации модели с учетом рекомбинации атомов водорода в молекулы

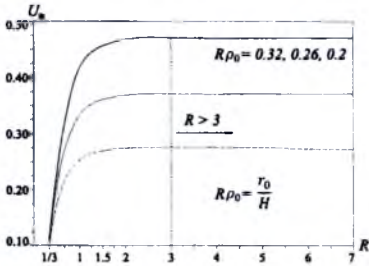


Рисунок 1: Стационарный проникающий поток,  $R\rho_0 = \text{const}$

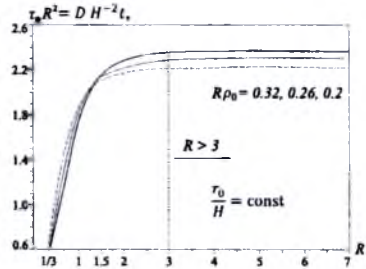


Рисунок 2: Время эксперимента,  $R\rho_0 = \text{const}$

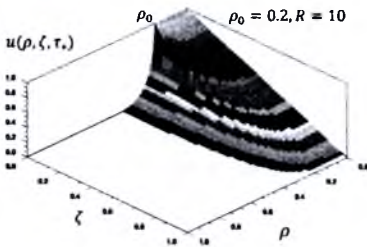


Рисунок 3: Стационарный профиль концентрации,  $R = 10$

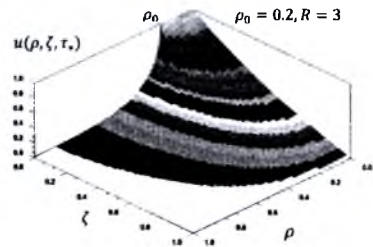


Рисунок 4: Стационарный профиль концентрации,  $R = 3$

на поверхности (в приповерхностном объеме). Для случая объемной десорбции вместо  $c(t, r, 0) = c_0$ ,  $c(t, r, H) = 0$  используем граничные условия материального баланса потоков:

$$\mu sp - bc^2(t, r, 0) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad r \in [0, r_0], \quad bc^2(t, r, H) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=H},$$

$$r \in [0, L], \quad J(t) = \int_0^L bc^2(t, r, H) 2\pi r dr.$$

Здесь  $b$  — коэффициент объемной десорбции (эффективной рекомбинации),  $\mu$  — кинетическая константа,  $p$  — давление газа ( $\text{H}_2$ ),  $s$  — коэффициент прилипания  $\text{H}$  к поверхности. Можно учесть различие поверхностей:  $b = b_1$  при  $z = 0$  и  $b = b_2$  при  $z = H$ .

Для поверхностной десорбции, когда существенно накопление атомов водорода на поверхности, вместо  $c(t, r, 0) = c_0$ ,  $c(t, r, H) = 0$  —

$$\frac{\partial q_0}{\partial t} = \mu sp - bq_0^2(t, r) + D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_0 \quad (r \leq r_0), \quad \frac{\partial q_H}{\partial t} = -bq_H^2(t, r) - D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_H,$$

$$c(t, r, 0) = gq_0(t, r), \quad c(t, r, H) = gq_H(t, r), \quad J(t) = \int_0^L b q_H^2(t, r) 2\pi r dr.$$

Здесь  $q_0$ ,  $q_H$  — поверхностные концентрации,  $g$  — коэффициент быстрого растворения.

В диссертации приведены результаты численных экспериментов, позволяющие судить о степени влияния поверхностных процессов на проникающий поток водорода в зависимости от геометрических размеров образца и дефекта покрытия, коэффициентов диффузии, десорбции и растворения.

**Вторая глава** посвящена задаче параметрической идентификации. Рассматривается дегазация пластины, предварительно насыщенной водородом. Эксперимент проводится методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В краевой задаче с нелинейными граничными условиями учтены основные физико-химические процессы: диффузия и десорбция. Для конкретного конструкционного материала (вольфрам) показана единственность решения обратной задачи.

Кратко опишем эксперимент. Пластина толщины  $\ell$  из металла или сплава, нагретая до температуры  $T = \bar{T}$ , находится в камере с газообразным водородом под давлением  $\bar{p}$ . После насыщения растворенным атомарным водородом образец быстро охлаждается (отключается ток нагрева), камера вакуумируется, и при медленном нагреве с помощью масс-спектрометра определяется десорбционный поток.

Рассмотрим нелинейную краевую задачу ТДС-дегазации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t \in (0, t_*), \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad x \in [0, \ell], \quad (7)$$

$$D(T)c_x(t, 0) = b(T)c_0^2(t), \quad D(T)c_x(t, \ell) = -b(T)c_\ell^2(t), \quad t \in [0, t_*]. \quad (8)$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация атомарного водорода (Н), растворенного в пластине,  $c_0(t) \equiv c(t, 0)$ ,  $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ ,  $c_0(t) = c_\ell(t)$ ;  $t_*$  — время дегазации;  $D$ ,  $b$  — коэффициенты диффузии и десорбции;  $J(t) = b(T)c_{0,\ell}^2(t)$  — плотность десорбционного потока (торцами пластины пренебрега-

ем). Коэффициенты диффузии и десорбции (эффективной рекомбинации) зависят от температуры  $T$ . Как правило, в «рабочем диапазоне» выполняется закон Аррениуса:  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ ,  $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ ,  $D_0, E_D, b_0, E_b, R = \text{const}$  ( $E_D, E_b$  — энергии активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная). Нагрев линейный:  $T(t) = T_0 + vt$ ,  $v > 0$ . Сокращенно  $D(t) \equiv D(T(t))$ ,  $b(t) \equiv b(T(t))$ .

В силу непродолжительности подготовительного этапа (охлаждение и вакуумирование) обычно считают начальное распределение равномерным:  $\varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$ . Здесь  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T})$  — равновесная концентрация. Несогласованность начальных и граничных условий при этом непринципиальна, поскольку будем использовать лишь интегральные соотношения (решение задачи (7)–(8) понимается как обобщенное). Для тонких мембран следует учесть «начальный прогиб» концентрации по краям. Ограничимся параболической аппроксимацией  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2$ ,  $\ell_0 = \ell/2$ ,  $A_0 > 0$ .

Задача состоит в разработке вычислительного алгоритма для определения по плотности потока термодесорбции  $J(t)$ ,  $t \in [0, t_*]$  ( $J(t) \approx 0$ ,  $t \geq t_*$ ), параметров  $b_0, E_b, D_0, E_D$ , характеризующих водородопроницаемость конструкционного материала.

Трудности решения обратных задач известны. В частности, разработаны градиентные алгоритмы минимизации в пространстве параметров среднеквадратичной невязки экспериментальных и модельных кривых. Но на каждой итерации в общем случае приходится численно решать краевые задачи при текущих приближениях параметров. К тому же, как правило, сходимость лишь локальная. Учет специфики метода термодесорбции позволил разработать алгоритм идентификации, в котором основная вычислительная нагрузка связана с использованием квадратурных формул, а не решением краевых задач.

Для тестирования алгоритма решения задачи численно генерировались модельные кривые, порождающие параметры которых затем «забывались». Для определенности ориентируемся на данные по вольфрам, являющемуся одним из конструкционных материалов в реакторах (см. ссылку на с. 3):  $\bar{c} = 5.084 \times 10^{16} \text{ 1/см}^3$  ( $\bar{T} = 1300 \text{ К}$ ),  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $\dot{T} = 2 \text{ К/с}$ ,  $t_* = 500 \text{ с}$ ,  $\ell = 0.1 \text{ см}$ ,  $b_0 = 6 \times 10^{-12} \text{ см}^4/\text{с}$ ;  $E_b = 39.559 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $E_D = 37.629 \text{ кДж/моль}$ .

Перейдем к краткому описанию алгоритма. Сходимость в нелинейных обратных задачах идентификации, как правило, локальная.

В рассматриваемом ТДС-эксперименте  $\ell = 1$  мм, известен «куполообразный» характер распределения  $c(t, x)$ . Поэтому целесообразно за первое приближение взять параболическую аппроксимацию

$$c(t, x) \approx \bar{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad 2\ell_0 = \ell, \quad A(0) = A_0, \quad B(0) = \bar{c}.$$

Считаем известной равновесную растворимость  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \sim \sqrt{\bar{p}}$ , она определяется давлением молекулярного водорода, температурой насыщения и пропорциональна корню из давления. Симметрия выполнена; функция  $B(t) > 0$  аппроксимирует срединную концентрацию  $c(t, \ell_0)$ ,  $A(t) > 0$ ,  $t > 0$ . Поскольку к окончанию эксперимента ( $t = t_*$ ) произошла дегазация ( $c(t, x) \approx 0$ ,  $t \geq t_*$ ), определим константу  $A_0$  в начальных данных  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2$  из материального баланса

$$S_* = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau = \int_0^{\ell_0} \{\bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2\} dx = \bar{c}\ell_0 - \frac{A_0\ell_0^3}{3}.$$

Отсюда  $A_0 = 3(\bar{c}\ell_0 - S_*)/\ell_0^3$ . Известная величина  $S_*$  равна половине количества десорбировавшегося водорода (в атомах, отнесенного к  $\text{см}^2$  поверхности ( $x = 0$  или  $x = \ell$  не важно в силу симметрии)). Условия согласования  $Dc_x|_{0,\ell} = \pm bc_{0,\ell}^2$  при  $t = 0$  начальных данных и граничных условий дает зависимость  $D_0/b_0 = f_0(E_b - E_D)$ :

$$D(0)A_0\ell = b(0)[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2 \Rightarrow \frac{D_0}{b_0}A_0\ell = \exp\left\{\frac{E_D - E_b}{RT_0}\right\}[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2. \quad (9)$$

Функции  $A(t)$ ,  $B(t)$  конкретизируются материальным балансом и граничным условием. В силу  $\sqrt{J} = \bar{c}_0\sqrt{b}$  ( $J = bc_{0,\ell}^2$ ) получаем соотношение для оценки  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ :

$$\sqrt{\frac{J(t)}{b(T)}} = \frac{3D(T)}{\ell b(T)} \left[ \sqrt{1 + Q(t) \frac{2b(T)}{3D(T)}} - 1 \right], \quad (10)$$

$T = T(t)$ ,  $t \in [0, t_*]$ . Поскольку плотность десорбции  $J(t)$  соответствует исходной модели (7)–(8), а на предварительном этапе оценки  $b$ ,  $D$  используется параболическая аппроксимация концентрации  $N$  в объеме, то это равенство является приближенным.

График  $J(t)$  имеет характер всплеска с последующим затуханием, причем на начальном и конечном этапах измерения менее точны.

Поэтому ограничимся  $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ , нормируем уравнение на  $I_{\max} = \sqrt{J_{\max}}$  ( $I(t) \equiv \sqrt{J(t)}$ ) и выделим безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} I(t)I_{\max}^{-1} &= \left( \sqrt{1 + 2Q(t)t_*^{-1}J_{\max}^{-1}X} - 1 \right) Y, \\ X &\equiv \frac{t_* J_{\max} b(T)}{3D(T)}, \quad Y \equiv \frac{3D(T)}{I_{\max} \ell \sqrt{b(T)}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Формально допуская значения  $E < 0$ , удобно считать новые переменные  $X(t) \equiv X(T(t))$ ,  $Y(t) \equiv Y(T(t))$  «аррениусовскими»:

$$X_0 \equiv \frac{t_* J_{\max} b_0}{3D_0}, \quad Y_0 \equiv \frac{3D_0}{I_{\max} \ell \sqrt{b_0}}, \quad E_X = E_b - E_D, \quad E_Y = E_D - E_b/2.$$

Тогда, обозначая  $q \equiv 2Qt_*^{-1}J_{\max}^{-1}$ , получаем уравнение

$$f(t; X_0, E_X, Y_0, E_Y) \equiv I(t)I_{\max}^{-1} - \left( \sqrt{1 + q(t)X} - 1 \right) Y = 0. \quad (12)$$

Преобразуем величину  $Y$  с учетом связи  $D_0/b_0 = f_0(E_X)$ :

$$\begin{aligned} Y &= Y_0 \exp\{-E_Y/[RT(t)]\} = Z_0 \exp\{-E_X/[RT_0]\} \exp\{-E_Y/[RT(t)]\}, \\ Z_0 &\equiv \frac{3[\bar{c} - A_0 \ell_0^2]^2 \sqrt{b_0}}{A_0 \ell^2 I_{\max}}, \quad Z_0 = Z_0(b_0) \leftrightarrow b_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Величина  $I_{\max}$  зависит от всех входных данных  $\{\varphi, D, b\}$ . Запись  $Z_0 = Z_0(b_0)$  означает, что значения  $\bar{c}$ ,  $A_0$  уже найдены, а  $J(t)$  при решении обратной задачи воспринимается как заданная фиксированная функция времени. Аналогично представим  $X$ :

$$X = X_0 \exp\left\{-\frac{E_X}{RT(t)}\right\} = \frac{t_* J_{\max} A_0 \ell}{3[\bar{c} - A_0 \ell_0^2]^2} \exp\left\{\frac{E_X}{RT_0}\right\} \exp\left\{-\frac{E_X}{RT(t)}\right\}.$$

Подставляя выражения  $X, Y$  в уравнение (12), получаем зависимость  $f = f(t; Z_0, E_X, E_Y)$ . Далее с учетом зашумленности реальных измерений и погрешности параболической аппроксимации целесообразно следовать методу наименьших квадратов:

$$F(Z_0, E_X, E_Y) = \int_{t_1}^{t_2} f^2(\tau) d\tau \rightarrow \min.$$



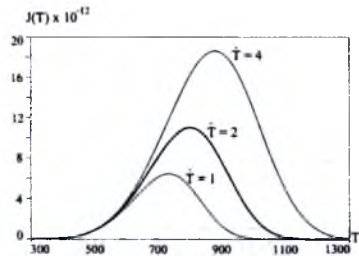
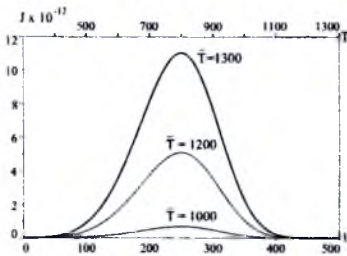


Рисунок 5: Термодесорбция. Влияние температуры насыщения  
Рисунок 6: ТДС-спектр. Влияние скорости нагрева

Перейдем к результатам моделирования. График плотности десорбции для указанных параметров представлен на рисунках 5, 6.

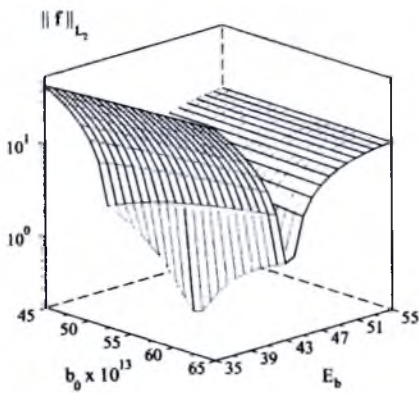
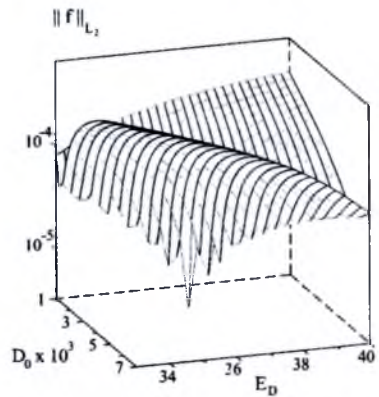
Для оценки значений предэкспонент и энергий активации диффузии и десорбции ( $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ ) использовались метод наименьших квадратов и метод моментов применительно к уравнению (12) ( $f = 0$ ), в которое подставлены выражения  $X$ ,  $Y$  согласно формулам (11),  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ ,  $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ ,  $T(t) = T_0 + vt$  и выражение  $D_0 = D_0(b_0, E_D, E_b)$  из соотношения (9). На рисунках 7, 8 показано, что задача  $\|f\|_{L_2} \rightarrow \min$  ( $L_2 = L_2[t_1, t_2]$ ,  $t_1 = 50$  с,  $t_2 = 450$  с) хорошо обусловлена по каждому из коэффициентов  $D$ ,  $b$  (один из них фиксировался равным «истинному»). При этом дополнительное соотношение (9) не учитывалось при построении поверхности на рисунке 8, но для рисунке 7 оно необходимо, иначе отсутствует экстремум.

Применение параболического приближения позволило решить обратную задачу для исходной распределенной модели с погрешностями, указанными в таблице 1. Подчеркнем, что параболическое приближение является грубым для краевой задачи (7)–(8). Его задача — «попасть в порядки» оцениваемых коэффициентов  $D$ ,  $b$ . Значение  $b_0$  определяется заметно хуже, что объясняется его малым абсолютным значением (коэффициент при квадрате концентрации).

Начальные приближения энергий активации  $E_D$ ,  $E_b$  в диапазоне нескольких десятков кДж/моль можно указать для материала из физико-химических соображений. Приближение  $b_0(Z_0)$  берем в силу  $J(0) = b_0(T_0)c_{0,\ell}^2(0) = b_0 \exp\{-E_b/[RT_0]\} [c - A_0 c_0^2]^2$

Таблица 1: Оценки параболического приближения

Параметр	Исходные данные	Полученные значения	Относительная погрешность
$b_0$	$6 \times 10^{-12}$	$1.514 \times 10^{-11}$	152.3%
$E_b$	39.559	45.100	19.8%
$D_0$	$4.1 \times 10^{-3}$	$2.880 \times 10^{-3}$	29.7%
$E_D$	37.629	36.745	7.1%

Рисунок 7: Экстремум по  $b$ Рисунок 8: Экстремум по  $D$ 

Применение функции Грина. Поскольку функция  $J(t)$  известна по результатам ТДС-эксперимента, решение краевой задачи удобно представить с помощью функции Грина. Для  $\varphi(x) = \bar{c}$  имеем

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

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

Для уточнения оценок параметров модели используем соотношение  $J(t) = bc_{0,\ell}^2$ . Более громоздкие выражения для начального распределения  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2$  представлены в диссертации.

Соотношение  $\sqrt{J(t)} = \sqrt{bc_0(t)}$  имеет форму семейства уравнений для оценки параметров:  $\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$ . При численной реализации ряды заменялись частичными суммами. За начальное приближение принимались значения, полученные в рамках параболического приближения. Уровень ошибок оценивания в среднем понизился на несколько процентов.

*Сопряженные уравнения.* Для дальнейшего уточнения оценок  $D, b$  необходимо дополнительное семейство уравнений, связывающих параметры с экспериментальной информацией. Интегрированием по частям для гладкой функции  $\psi(t, x)$  получим:

$$\begin{aligned} 0 = & \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) [c_t - Dc_{xx}] dx dt = \int_0^{t_*} J(t) (\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)) dt + \\ & + \int_0^{t_*} D(t) \sqrt{J(t)b^{-1}(t)} \psi_x(t, \ell) dt - \int_0^{t_*} D(t) \sqrt{J(t)b^{-1}(t)} \psi_x(t, 0) dt - \\ & - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + A_0 \int_0^\ell (x - \ell_0)^2 \psi(0, x) dx. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь опущен двойной интеграл, поскольку в дальнейшем изложении считаем функцию  $\psi(t, x)$  подчиненной сопряженному уравнению  $\partial c / \partial t = -D \partial^2 \psi / \partial x^2$ . Кроме того, пренебрегаем интегралом от  $\psi(t_*, x) c(t_*, x)$  по  $x$  с учетом  $c(t_*, x) \approx 0$ . Косвенно ограничиваемся не слишком быстро растущими по  $t$  функциями  $\psi(t, x)$ . Подчеркнем, что краевые условия не ставятся, «пробных» функций  $\psi$  бесконечно много. Простые варианты  $\psi = 1, x$  приводят к уравнению материального баланса, которое уже использовалось для оценки константы  $A_0$ . Выберем, например,  $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$ . При нормировке  $\beta(t_*) = 1$

$$\psi(t, x) = \exp\{\sigma^2 \gamma(t_*, t)\} \exp\{\sigma x\}, \quad \gamma(t, \tau) \equiv \int_\tau^t D(s) ds.$$

Перепишем соотношение (14) в обозначениях

$$\begin{aligned} X \equiv \int_0^{t_*} J \beta dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} D \sqrt{Jb^{-1}} \beta dt, \quad \kappa = \frac{\exp \sigma \ell + 1}{\exp \sigma \ell - 1} : \\ F(\sigma) = \kappa \sigma X + \sigma^2 Y + \frac{\beta(0)}{\sigma^2} \{2A_0 - \sigma^2 (\bar{c} - A_0 [\ell_0^2 - \ell \kappa / \sigma])\} = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Получили семейство уравнений. Параметр  $\sigma$  целесообразно варьировать в пределах  $\sigma l \sim 1$ . В таблице 2 приведены значения параметров, полученные решением системы уравнений (15) для  $\sigma = 8, 9, 10, 11$ . Энергии активации восстанавливаются с большой точностью (их влияние на кинетику дегазации очень велико). Предэкспонента  $b_0$  определяется хуже в силу ее малого абсолютного значения. На рисунках 9, 10 представлены поверхности  $G = F^2(9) + F^2(11)$ , при фиксированном  $D = D^*$  или  $b = b^*$  соответственно. Из рисунка 9 видно, что для коэффициента  $b$  важно найти хорошее начальное приближение.

Таблица 2: Применение сопряженных уравнений

Параметр	Исходные данные	Полученные значения	Относительная погрешность
$b_0$	$6 \times 10^{-12}$	$5.468 \times 10^{-12}$	8.7%
$E_b$	39.559	39.559	0%
$D_0$	$4.1 \times 10^{-3}$	$4.104 \times 10^{-3}$	1.7%
$E_D$	37.629	37.629	0%

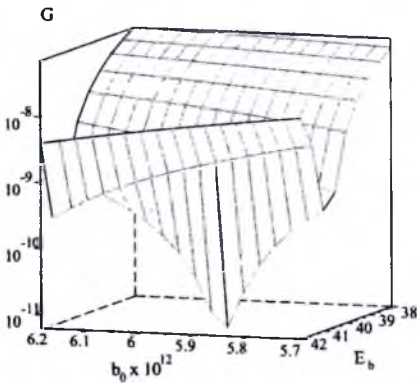


Рисунок 9: Экстремум  $G(b)$

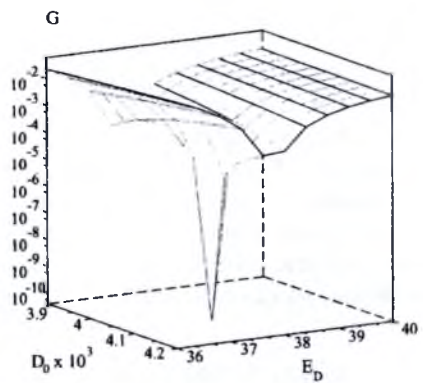


Рисунок 10: Экстремум  $G(D)$

Итак, последовательность представленных этапов параметрической идентификации позволяет восстановить параметры модели с относительной погрешностью, которая с запасом «поглощается» точностью ТДС-эксперимента. Входные данные  $J(t)$  в уравнении стоят под знаком интеграла, что обеспечивает помехоустойчивость.

**В заключении** сформулированы следующие основные выводы по результатам диссертации.

1. Разработаны итерационные численные методы на основе неявных разностных схем для решения нелинейных краевых задач, в том числе и с динамическими граничными условиями, моделирующих динамику водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия конструкционного материала и термодесорбцию водорода в ТДС-эксперименте с учетом влияния поверхностных процессов.
2. Разработан вычислительный алгоритм параметрической идентификации нелинейной модели термодесорбции на основе интегральных операторов обработки измерений, что влечет помехоустойчивость обработки экспериментальных данных.
3. В результате серий численных экспериментов определен диапазон адекватности моделей, выделены лимитирующие факторы в различных условиях эксперимента, проведена оценка диапазона работоспособности алгоритма идентификации.
4. Разработанный комплекс моделей, численных методов и программ может быть эффективно использован в исследованиях аналогичных задач теплопереноса водородного материалаоведения.

#### **Публикации по теме диссертации** **Статьи**

1. Заика, Ю. В. Моделирование водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Труды Карельского научного центра РАН, Серия Математическое моделирование и информационные технологии. — 2012. — № 5. — Вып. 3. — С. 22–32.
2. Заика, Ю. В. Параметрическая идентификация модели термодесорбции водорода / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. — 2011. — № 8(121). — С. 103–107.

3. Родченкова, Н. И. Разностная схема для краевой задачи водородопроницаемости при наличии дефекта защитного покрытия / Н. И. Родченкова, Е. К. Костикова // Труды Карельского научного центра РАН, Серия Математическое моделирование и информационные технологии. — 2011.— № 5. — Вып. 2.—С. 97–102.
4. Костикова, Е. К. Оценка параметров модели термодесорбции водорода / Е. К. Костикова, Ю. В. Заика // Ярославский педагогический вестник. Серия Естественные науки. — 2011. —Т. 3. — № 3—С. 19–27.
5. Заика, Ю. В. Оценка параметров модели водородопроницаемости методом ТДС-дегазации / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Обозрение прикладной и промышленной математики. — 2010. — Т. 17. — Вып. 4.—С. 481–495.
6. Заика, Ю. В. Оценка параметров диффузии и десорбции водорода в краевой задаче ТДС-дегазации / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. Серия «Математическое моделирование и информационные технологии». — Петрозаводск : КарНЦ РАН. — 2010. — Вып. 1. — № 3.—С. 45–50.
7. Заика, Ю. В. Разностная схема для краевой задачи ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Ученые записки Петрозаводского государственного университета, серия «Естественные и технические науки». — № 7(101). — 2009.—С. 65–70.
8. Заика, Ю. В. Моделирование ТДС-дегазации пластины при монотонном нагреве / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Труды Петрозаводского государственного университета. Серия «Прикладная математика и информатика». — 2009. — Вып. 13.—С. 30–41.
9. Заика, Ю. В. Моделирование ТДС-дегазации пластины / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Методы математического моделирования и информационные технологии / Труды ИПМИ КарНЦ РАН. — Петрозаводск. — 2008. — Вып. 9.—С. 28–34.

## Тезисы докладов

10. Заика, Ю. В. Моделирование водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия / Ю. В. Заика, Е. К. Костикова // Обзорение прикладной и промышленной математики. — 2012. — Т. 19. Вып. 2.—С. 254–255.
11. Костикова, Е. К. Моделирование водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия / Е. К. Костикова // Тезисы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции «Естественнонаучные основы теории и методов защиты окружающей среды». — С-Пб. — 2012.—С. 52–53.
12. Костикова, Е. К. Оценка параметров модели термодесорбции водорода / Е. К. Костикова, Ю. В. Заика // Тезисы докладов конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада. — С-Пб : Политехнический университет, — 2011.—С. 131-133.
13. Костикова, Е. К. ... с динамическими гр  
Обзорение прикладн  
Т. 16. — Вып. 6.—С.
14. Костикова, Е. К. М  
Е. К. Костикова // ...  
школы молодых учен  
Петрозаводск. — 200