

Ю. В. Заика (Петрозаводск, ИПМИ КарНЦ РАН). **Интегро-дифференциальное уравнение Риккати, моделирующее ТДС-дегазацию.**

Водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей. Кроме того, безопасность систем транспортировки углеводородного сырья и объектов машиностроения во многом определяется уровнем решения задачи защиты конструкционных материалов от водородной коррозии. Экспериментальный метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) состоит в следующем. Пластина из металла или сплава толщины ℓ , нагретая до температуры $T = \bar{T}$, помещается в камеру с газообразным водородом под сравнительно небольшим давлением \bar{p} . После насыщения раствором (атомарным) водородом образец быстро охлаждается, камера вакуумируется, и в условиях медленного нагрева при помощи масс-спектрометра определяется десорбционный поток. По этой экспериментальной информации судят о тех или иных характеристиках взаимодействия водорода с исследуемым материалом.

Введем обозначения: $c(t, x)$ — концентрация растворенного водорода, $q(t)$ — поверхностная концентрация, D, b — коэффициенты диффузии и десорбции. Квадратичность десорбции обусловлена соединением атомов Н в молекулы на поверхности. В «рабочем диапазоне» коэффициенты зависят от температуры по закону Аррениуса: $R, D_0, b_0, E_D, E_b = \text{const}, D(T) = D_0 \exp\{-E_D/RT\}, b(T) = b_0 \exp\{-E_b/RT\}$. Нагрев обычно линейный: $T(t) = T_0 + vt, v > 0$. Сокращенно $D(t) \equiv D(T(t)), b(t) \equiv b(T(t))$.

Рассмотрим модель ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями:

$$c_t(t, x) = D(t)c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad c_0(t) = c_\ell(t) = gq(t), \quad (1)$$

$$\dot{q}(t) = P(t) - b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0), \quad P(t) \equiv \mu s(t)p(t), \quad s(t) \equiv s(T(t)), \quad (2)$$

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} d\tau, \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t), \quad \theta_i, \mu = \text{const}. \quad (3)$$

Вследствие симметрии $c(t, x) = c(t, \ell - x)$, $c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell)$. Для определенности $\varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$. Параметр g локального равновесия поверхности и объема считаем постоянным. Он получается из баланса $k^+(T)c_{0,\ell}(t) - k^-(T)q_{0,\ell}(t) = \pm D(T)c_x|_{x=0,\ell}$ в случае изотропности и высокой интенсивности поверхностных процессов ($\gg Dc_x$): $g = k^-/k^+, E_{k^-} \approx E_{k^+}, c|_{x=0,\ell} = c_{0,\ell}(t) = gq_{0,\ell}(t), q_0 = q_\ell = q, q(0) = \bar{q} = \bar{c}/g$.

Сделаем замену времени $t' = \int_0^t D ds$ (оставив прежнее обозначение t):

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_0(t) = c_\ell(t) = gq(t), \quad (4)$$

$$c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell) = \dot{q}(t) + [J(t) - R(t)]D^{-1}(t). \quad (5)$$

Считаем $q(t)$ функциональным параметром, а (2) — дополнительным соотношением к линейной краевой задаче (1). Приведем граничные условия к однородным:

$$\tilde{c}(t, x) = c(t, x) - gq(t), \quad q(0) = \bar{c}/g, \quad \tilde{c}_t(t, x) = \tilde{c}_{xx}(t, x) + f(t),$$

$$f(t) = -g\dot{q}(t), \quad \tilde{c}(0, x) = \tilde{\varphi}(x) = 0, \quad \tilde{c}(t, 0) = \tilde{c}(t, \ell) = 0.$$

Запишем решение при помощи функции Грина:

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

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

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

$$\tilde{c}_x(t, 0) = -\frac{4g}{\ell} \int_0^t \dot{q}(\tau) \sum' \exp\left\{\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}(\tau - t)\right\} d\tau, \quad \sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}$$

При $\tau = t$ ряд расходится, так что подразумевается почленное интегрирование. В исходном времени получаем $c_x(t, 0) = \tilde{c}_x(t, 0) = c_x(t, \ell) = \tilde{c}_x(t, \ell)$,

$$c_x(t, 0) = -\frac{4g}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} d\tau.$$

Окончательно динамическое граничное условие запишется в форме

$$\frac{dq}{dt} = R(t) - b(t)q^2(t) - \frac{4gD(t)}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} d\tau. \quad (6)$$

Аналогично рассматривается вариант квадратичного начального распределения атомов водорода $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $\ell_0 = \ell/2$, $(q(0) = \varphi(0)/g, \tilde{\varphi}(x) = -A[x - \ell_0]^2 + A\ell_0^2)$.

Полученное уравнение (6) с квадратичной нелинейностью (которая входит и в функцию $P(t)$ при «расшифровке» $p(t)$) будем классифицировать как интегродифференциальное уравнение Риккати нейтрального типа. Уравнение эквивалентно исходной краевой задаче в том смысле, что решение $q(t)$ однозначно определяет решение $c(t, x)$. Аналогия с функционально-дифференциальными уравнениями (ФДУ) нейтрального типа связана с тем, что избавиться от производной \dot{q} в правой части интегрированием по частям нельзя, так как появится расходящийся ряд. В порядке аппроксимации можно ограничиться конечной суммой и воспользоваться интегрированием по частям. Нас интересует отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, соответствующий выраженному пику термодесорбции (измерения при $t \approx 0, t_*$ малоинформативны). От интегралов можно избавиться введением новых переменных, переходя к системе уравнений. Для мощной вакуумной системы ресорбцией пренебрегают ($R(t) = 0$), что упрощает уравнение. Уравнениям Риккати посвящена обширная литература.

Обозначим $C^{1,2}(\bar{Q}_*)$ пространство функций в замыкании $\bar{Q}_* = [0, t_*] \times [0, \ell]$, у которых существуют в Q_* и продолжим по непрерывности на \bar{Q}_* непрерывные частные производные $\partial^{\alpha+\beta}/(\partial t^\alpha \partial x^\beta)$, где α, β – неотрицательные целые, $2\alpha + \beta \leq 2$.

Теорема. Для достаточно малых значений $t_* > 0$ гладкое решение $q(\cdot) \in C^1(I)$ ФДУ (6) на отрезке времени $I = [0, t_*]$ существует и единственно. Следовательно, исходная краевая задача имеет единственное решение $c(t, x) \in C^{1,2}(\bar{Q}_*)$.

По физическому смыслу продолжимость решения нас интересует с ростом времени. Здесь важно, что при квадрате концентрации коэффициент отрицательный и отделен от нуля. Это исключает неограниченный рост решения за конечное время. Основной результат состоит в том, что рассмотренная краевая задача с нелинейными динамическими граничными условиями разрешима в классическом смысле.

Параболическое приближение. Для тонких мембран в качестве приближения распределения объемной концентрации примем

$$\begin{aligned} c(t, x) &\approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad 2\ell_0 = \ell, \quad B(0) = \bar{c}, \\ \varphi(x) = \bar{c} &\Rightarrow A(0) = 0, \quad \varphi(x) = \bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2 \Rightarrow A(0) = A_0. \end{aligned}$$

Условие быстрого растворения $gq(t) = \tilde{c}(t, 0)$ и материальный баланс

$$q_0 + \int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = q(t) + \int_0^{\ell_0} \tilde{c}(t, x) dx + \int_0^t J(\tau) d\tau$$

дают представление функций $A(t), B(t)$ через функцию $q(t)$. Подставляя далее вместо $c_x(t, 0)$ выражение $\tilde{c}_x(t, 0)$ в исходное динамическое граничное условие, получаем искомую аппроксимацию — ОДУ типа Риккати для концентрации $q(t)$.

Для обратной задачи оценки параметров модели ТДС-дегазации имеем скалярное уравнение для поверхностной концентрации $q(t)$ и уравнение измерений $I(t) = \sqrt{b(t)}q(t)$ («фазовое состояние» известно с точностью до неизвестных априори параметров десорбции b_0, E_b). При использовании метода моментов интегрируем произведение $M(t)\dot{q}(t)$ по частям с последующей подстановкой выражения $q(t) = I(t)/\sqrt{b(t)}$.