

01;03;05

## Идентификация модели водородопроницаемости металлов

© Ю.В. Заика

Петрозаводский государственный университет,  
185640 Петрозаводск, Россия

(Поступило в Редакцию 3 июля 1997 г.)

Рассматривается нелинейная обратная задача определения по экспериментальным данным параметров водородопроницаемости металлов. Модель учитывает не только диффузионные, но и адсорбционно-десорбционные процессы. Предложен алгоритм идентификации по известному десорбционному потоку, не требующий разработки специализированного программного обеспечения.

### Введение

Интерес к проблеме взаимодействия водорода и его изотопов с металлами носит многоплановый характер [1–6]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты конструкционных материалов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения, вакуумной техники и технологии. Существенную роль играют не только диффузионные процессы внутри металла, но и физико-химические явления на поверхности [3, с. 177–206]. Параметры переноса водорода зависят и от технологических особенностей получения конкретной партии металла, от способов обработки поверхности. Это ограничивает использование различных "табличных данных". Грубые оценки параметров (с ошибкой в пределах нескольких порядков) обычно известны. Необходим алгоритм, позволяющий уточнять их значения по экспериментальным данным для конкретных материалов.

В [7] предложен итерационный численный алгоритм идентификации модели переноса водорода. В данной работе показано, что если взаимодействие с ловушками считать малыми возмущениями и нацеливаться на определение только основных параметров (в рамках принятой модели), то задача допускает решение, не требующее от экспериментатора создания специализированного программного обеспечения.

### Математическая модель

Согласно экспериментальному методу проницаемости, с входной стороны предварительно обезводороженной и нагретой до фиксированной температуры  $T(t) = \bar{T}$  мембраны (перегородки вакуумной камеры) скачкообразно создается достаточно высокое постоянное давление  $p_0(t) = \bar{p}_0$  водорода в газовой фазе. С выходной стороны производится постоянная откачка газа вакуумной системой. Экспериментальными данными считаем плотность выходного десорбционного потока водорода. Для определенности автор ориентировался на экспериментальную установку [8].

Примем следующую математическую модель [3, с. 177–206]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in Q_{t^+} = (0, t^+) \times (0, l), \quad (1)$$

$$c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, l], \quad (2)$$

$$c_0(t) = c(t, 0) = g(T)q_0(t),$$

$$c_l(t) = c(t, l) = g(T)q_l(t), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}q_0(t) = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x}(t, 0), \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}q_l(t) = -b(T)q_l^2(t) - D(T) \frac{\partial c}{\partial x}(t, l), \quad t \in [0, t^+], \quad (5)$$

$$g(T(0))q_0(0) = c_0(0) = \varphi(0),$$

$$g(T(0))q_l(0) = c_l(0) = \varphi(l). \quad (6)$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация диффундирующего (атомарного) водорода;  $q_0(t)$ ,  $q_l(t)$  — поверхностные концентрации ( $x = 0, l$ );  $D(T)$  — коэффициент диффузии;  $g(T)$  — коэффициент соответствия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме мембраны;  $\mu$  — кинетическая константа;  $s(T)$  — коэффициент прилипания водорода в газовой фазе к поверхности;  $b(T)$  — коэффициент десорбции. Если в начальный момент времени  $t = 0$  мембрана обезводорожена, то  $\varphi(x) = 0$ . Соотношения (4), (5) являются уравнениями баланса потоков. Десорбционный поток моделируется квадратичной зависимостью. Для других газов может использоваться иная функциональная зависимость — ниже это непринципиально. Последние слагаемые в правых частях (4), (5) соответствуют оттоку или притоку атомов водорода к поверхности за счет диффузии в объеме мембраны. В (5) нет слагаемого  $\mu s(T)p_l(t)$ , поскольку для достаточно мощной вакуумной системы давление  $p_l(t)$  на выходе очень мало и возврат десорбировавшегося с выходной поверхности водорода обратно на поверхность относительно ничтожен. Начальные и граничные условия согласованы в смысле (6).

Требуется для конкретного материала по плотности выходного десорбционного потока

$$J(t) = b(T)q_l^2(t) = b(T)g^{-2}(T)c_l^2(t),$$

$$T = T(t), \quad t \in [0, t_*] \quad (7)$$

идентифицировать  $D(T)$ ,  $g(T)$ ,  $s(T)$ ,  $b(T)$ . Слово "плотность" будем опускать, считая поверхности единичной площади. Время  $t_*$  окончания эксперимента определяется выходом потока на стационарный режим  $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$ ,  $t \geq t_*$  ( $t_* < t^+$ ).

Применительно к водороду обычно используется закон Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_D/[RT(t)]), \dots, b = b_0 \exp(-E_b/[RT(t)]).$$

Возможны и другие модели зависимости от температуры. Ниже изложен алгоритм определения  $D$ ,  $g$ ,  $s$ ,  $b$  при  $T(t) = \bar{T} = \text{const}$ . Это основная проблема — нелинейная обратная задача математической физики. Информация о значениях  $D$ ,  $g$ ,  $s$ ,  $b$  при различных температурах дает возможность определить параметры и в  $D(T)$ ,  $\dots$ ,  $b(T)$  (в аррениусовском случае  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $\dots$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ ). При построении алгоритма учитывается реальная зашумленность измерений: в окончательных формулах экспериментальные данные входят под знаком интеграла на  $[0, t_*]$ , что обеспечивает помехоустойчивость идентификации. Модель (1)–(6) имеет свои границы применимости. Поэтому идея алгоритма изложена достаточно подробно и допускает вариации уравнений.

Граничные условия (3)–(6) не являются классическими, поэтому несколько слов о математическом обосновании модели. Если  $\varphi \in H^1(0, l)$ ,  $T \in C^1[0, t^+]$ , то при ограничениях на коэффициенты в соответствии с их физическим смыслом существует единственное решение  $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_{t^+})$ . Функция  $c(t, x)$  в  $Q_{t^+}$  удовлетворяет (1), равномерно непрерывна в прямоугольной области  $Q_{t^+}$  и продолжается по непрерывности на замыкание  $\bar{Q}_{t^+} = [0, t^+] \times [0, l]$ . Соотношение (2) выполняется для  $x \in [0, l]$ . Градиенты  $c_x(t, 0)$ ,  $c_x(t, l)$  определяются по  $c \in H^{1,2}$  как элементы  $L_2(0, t^+)$ . После их подстановки в (4), (5) имеем обыкновенные дифференциальные уравнения с начальными данными (6). Их решения  $q_0, q_l \in H^1(0, t^+)$  удовлетворяют (4), (5) в смысле параметров водородопроницаемости на  $[0, t^+]$ . Наконец, после подстановки  $q_0(t)$ ,  $q_l(t)$  в (3) получаем тождество по  $t \in [0, t^+]$ . Если за фазовое состояние принять  $c(t, \cdot) \in H^1(0, l)$ ,  $t \geq 0$ , то модель (1)–(6) является содержательным примером нелинейной полудинамической системы в гильбертовом пространстве  $H^1(0, l)$ . Ее исследование представляет и математический интерес [9]. С ростом гладкости входных данных краевой задачи (1)–(6) будет расти и гладкость решения  $c(t, x)$ .

## Алгоритм идентификации

Пусть  $T(t) = \bar{T}$ ,  $p_0(t) = \bar{p}_0$  и  $\varphi(x)$  фиксированы. Измерения  $J(t) = bq_l^2(t)$  непосредственно связаны с поверхностными процессами. Поэтому целесообразно "исключить" уравнение диффузии в объеме мембраны. Подходящим математическим аппаратом здесь является интегрирование по частям. Эта техника приводит к так называемым сопряженным уравнениям [10].

Для произвольной достаточно гладкой в  $\bar{Q}_{t_*}$  функции  $\psi(t, x)$  в силу (1)

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^l \psi(t, x)(c_t - Dc_{xx}) dx dt \\ &= \int_0^{t_*} \{ \psi(t_*, x)c(t_*, x) - \psi(0, x)c(0, x) \} dx \\ &\quad - D \int_0^{t_*} \{ \psi(t, l)c_x(t, l) - \psi(t, 0)c_x(t, 0) \} dt \\ &\quad + D \int_0^{t_*} \{ \psi_x(t, l)c(t, l) - \psi_x(t, 0)c(t, 0) \} dt \\ &\quad - \int_0^{t_*} \int_0^l c(t, x)(\psi_t + D\psi_{xx}) dx dt. \end{aligned} \quad (8)$$

Выбором  $\psi(t, x)$  легко добиться равенства нулю последнего "объемного" слагаемого. Остальные связаны с краевыми условиями. Проанализируем (с точностью до значений неизвестных априори параметров модели) информативность пары  $p_0(t)$ ,  $J(t)$ . Через  $J(t)$  выражаются  $c_l(t)$  и  $c_x(t, l)$  в силу (3), (5) и (7). А знание на входе лишь  $p_0(t) = \bar{p}_0$  малоинформативно: в дифференциальном уравнении (4) известно только слагаемое в правой части. Это не математический недостаток: чтобы корректно идентифицировать "черный ящик", нужно знать вход и выход. По расходу водорода можно было бы определить поток  $Dc_x(t, 0)$ , но мешает высокий фон  $\bar{p}_0$ . Измерение концентрации  $c_0(t)$  ( $q_0(t)$ ) также представляется проблематичным. Совсем иное дело — измерение  $J(t)$  в условиях вакуумирования.

Выход из этой ситуации все же есть, нужно только учесть различия скоростей поверхностных процессов ( $x = 0$ ,  $x = l$ ) при огромном перепаде давлений (7–9 порядков).

Подчиним  $\psi(t, x)$  сопряженному к (1) уравнению и только одному граничному условию

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in Q_{t_*}, \quad (9)$$

$$\psi(t, 0) = 0, \quad t \in [0, t_*]. \quad (10)$$

При условии (9) в (8) не будет последнего слагаемого, а за счет (10) в (8) не войдет поток  $Dc_x(t, 0)$ , значения которого неизвестны по постановке эксперимента. Решение (9), (10) легко найти методом разделения переменных:  $\psi(t, x) = \beta(t)\gamma(x)$ ,  $\gamma(0) = 0$ . Таких решений бесконечно много, что для дальнейшего существенно. Уравнение (8) теперь принимает вид

$$\int_0^l \psi c \Big|_{t=0}^{t_*} dx - D \int_0^{t_*} \psi c_x \Big|_{x=l} dt + D \int_0^{t_*} \psi_x c \Big|_{x=0}^l dt = 0. \quad (11)$$

Дальнейшая стратегия использования (11) такова: выбираем какое-либо решение (9), (10)  $\psi = \psi_i(t, x)$  и подставляем в (11) выражения  $c(0, x)$ ,  $c(t_*, x)$ ,  $c_x(t, l)$ ,  $c_{0,i}(t)$  через известную информацию и параметры  $D$ ,  $g$ ,  $s$ ,  $b$ . В результате получим уравнение  $f_i(D, g, s, b) = 0$ . Нужно набрать достаточное их количество для определения  $D$ ,  $g$ ,  $s$ ,  $b$ .

Функция  $c(0, x) = \varphi(x)$  задана начальными условиями ( $\varphi(x) = 0$ ). Поскольку  $\bar{p}_0 = \text{const}$ , то через некоторое время устанавливается стационарный выходной поток  $J(t) = \bar{J} = \text{const}$ ,  $t \geq t_*$ . Для  $t \geq t_*$  все производные по времени в (1)–(6) можно считать нулевыми, откуда получаем линейное стационарное распределение концентрации  $c(t, x) = c(t_*, x)$ ,  $t \geq t_*$ ,  $c(t_*, x) = \xi_1 \cdot (x - l) + \xi_2$ . Модель (1)–(6) отражает эти простые экспериментальные факты (проверено численно). Подсчитаем  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ . Из (7)

$$\xi_2 = c(t_*, l) = gq_l(t_*) = gb^{-1/2}\bar{J}^{1/2}.$$

Угловой коэффициент  $\xi_1$  прямой  $c(t_*, x)$  найдем из (5)

$$\xi_1 = c_x(t, l) = -D^{-1}\bar{J} \quad (q_l = 0, \quad t \geq t_*).$$

Окончательно для  $t \geq t_*$

$$c(t, x) = c(t_*, x) = D^{-1}\bar{J} \cdot (l - x) + gb^{-1/2}\bar{J}^{1/2}. \quad (12)$$

Итак, со временем на выходе ( $x = l$ ) устанавливается концентрация  $\bar{c}_l$ , пропорциональная  $\bar{J}^{1/2}$ , а диффузионный поток  $Dc_x(t, x)$  не меняется по толщине мембраны и по абсолютной величине равен десорбционному  $\bar{J}$ .

Преобразуем теперь второй интеграл в (11) с учетом (5)

$$\begin{aligned} - \int_0^{t_*} \psi(t, l) Dc_x(t, l) dt &= \int_0^{t_*} \psi(t, l) (\dot{q}_l(t) + J(t)) dt \\ &= \psi(t, l) q_l(t) \Big|_0^{t_*} - \int_0^{t_*} \dot{\psi}(t, l) q_l(t) dt + \int_0^{t_*} \psi(t, l) J(t) dt \\ &= \psi(t_*, l) b^{-1/2} \bar{J}^{1/2} + \int_0^{t_*} \{ \psi(t, l) J(t) \\ &\quad - \dot{\psi}(t, l) b^{-1/2} \bar{J}^{1/2}(t) \} dt, \\ &\left( q_l(0) = 0, \quad q_l(t) = b^{-1/2} \bar{J}^{1/2}(t), \right. \\ &\quad \left. q_l(t_*) = b^{-1/2} \bar{J}^{1/2} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Последнее выражение в (13) уже содержит известные величины и параметр  $b$ .

Осталось конкретизировать последний интеграл в (11). Концентрация  $c_l(t)$  выражается через  $J(t)$  и параметры в силу (7):  $c_l(t) = gb^{-1/2} \bar{J}^{1/2}(t)$ . Как подсчитать достаточно точно интеграл от  $\psi_x(t, 0)c_0(t)$ , считая  $c_0(t)$  недоступной измерению? На выходе вследствие

вакууммирования поверхность обеднена водородом и его накопление является лимитирующим фактором (уравнение (5)). На входе при  $p_0 \gg p_l$  происходит быстрое насыщение поверхности до уровня  $\bar{q}_0$ , соответствующего  $\bar{p}_0$ , с последующим относительно медленным оттоком диффузанта в объем. Длительность переходного процесса очень мала по сравнению с временем  $t_*$  выхода на стационарный уровень  $\bar{J}$ . В эксперименте это условие скачка концентрации на входе можно реализовать достаточно точно: при необходимости нужно увеличить  $\bar{p}_0$  и толщину  $l$ . Тогда при подсчете интеграла от  $\psi_x(t, 0)c_0(t)$  на отрезке  $[0, t_*]$  можно полагать  $c_0(t) \approx \bar{c}_0 = g\bar{q}_0$ . Концентрация  $\bar{c}_0$  определяется (12) ( $x = 0$ ). Для модели (1)–(6) эти качественные рассуждения подтверждаются вычислительными экспериментами.

Теперь имеется все необходимое для составления конкретных уравнений  $f(D, g, s, b) = 0$ . Вначале извлечем максимум возможного из соответствия  $\bar{p}_0 \rightarrow \bar{J}$ . Если входная концентрация установившаяся, то из (4)

$$\begin{aligned} \dot{q}_0 = 0 \rightarrow \bar{c}_0 &= gb^{-1/2}(\mu s \bar{p}_0 + Dc_x(t, 0))^{1/2} \\ &(t \geq \varepsilon, \quad \varepsilon \ll t_*). \end{aligned}$$

Поток  $Dc_x(t, 0)$  не меняется ( $t \geq \varepsilon$ ), а при  $t \geq t_*$  он уже был подсчитан:  $Dc_x(t, 0) = Dc_x(t, l) = -\bar{J}$ ,  $t \geq t_*$ . Поэтому

$$\bar{c}_0 = gb^{-1/2}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})^{1/2}. \quad (14)$$

Под корнем положительное число. Смысл (14) ( $\bar{J} = \mu s \bar{p}_0 - bg^{-2}c_0^{-2}$ ) в следующем. После насыщения на входе до значения  $\bar{c}_0$ , соответствующего  $\bar{p}_0$ , устанавливается динамическое равновесие: проникающий поток равен разности падающего на поверхность потока  $\mu s \bar{p}_0$  и десорбционного потока обратно в объем камеры. На выходе же уровень  $\bar{J}$  достигается только к моменту  $t_*$ . Сравнивая (14) и (12) ( $x = 0$ ), получаем первое уравнение  $f_1 = 0$

$$gb^{-1/2}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})^{1/2} - gb^{-1/2} \bar{J}^{1/2} - lD^{-1}\bar{J} = 0. \quad (15)$$

Использование (15) позволит найти  $s$  и комплекс  $X = Dgb^{-1/2}/l$ . Для этого модифицируем эксперимент по схеме проницаемости. Сначала, как описано выше, при давлении напуска  $\bar{p}_{01}$  и  $\varphi(x) = 0$  дожидаемся момента времени  $t_*$  установления  $J = \bar{J}_1$ . Затем скачком поднимаем давление до  $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}$  и ждем еще некоторое время  $\Delta t_*$  до установления  $\bar{J}_2$ . Подставим две пары  $\bar{p}_{0i}$ ,  $\bar{J}_i$  в (15) и перенесем последнее слагаемое вправо. Тогда

$$\bar{J}_1/\bar{J}_2 = [(\mu s \bar{p}_{01} - \bar{J}_1)^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2}] [(\mu s \bar{p}_{02} - \bar{J}_2)^{1/2} - \bar{J}_2^{1/2}]^{-1}.$$

Обозначив

$$y = (\mu s \bar{p}_{01} - \bar{J}_1)^{1/2}, \quad d_1 = \bar{J}_1^{1/2}(1 - \bar{J}_1^{1/2}/\bar{J}_2^{1/2}),$$

$$d_2 = \bar{p}_{02} \bar{J}_1^2 / (\bar{p}_{01} \bar{J}_2^2),$$

получим  $\mu s \bar{p}_{02} = (y^2 + \bar{J}_1) \bar{p}_{02} / \bar{p}_{01}$  и

$$y - d_1 = \{(y^2 + \bar{J}_1)d_2 - \bar{J}_1^2/\bar{J}_2\}^{1/2}. \quad (16)$$

Возводим (16) в квадрат

$$(1-d_2)y^2 - 2d_1y + d_1^2 + d_3 = 0, \quad d_3 = \bar{J}_1(\bar{J}_1/\bar{J}_2 - d_2). \quad (17)$$

В силу  $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01} \Rightarrow \bar{J}_2 > \bar{J}_1$  и (15) выполняется  $d_1 > 0, d_2 < 1, d_3 < 0$ , квадратное уравнение (17) имеет два вещественных корня  $y_1 > y_2$ . Физическому смыслу соответствует больший корень  $y_1$ . Он больше  $d_1$  и согласуется с (16). Второй корень  $y_2 < d_1$  противоречит (16) и появился вследствие возведения в квадрат. По значению  $y = y_1$  находится  $s$ , а из (15) — комплекс  $X = Dgb^{-1/2}/l$ .

Как видим, анализ лишь стационарных значений не дает возможность определить  $D, g, b$ , а лишь комбинацию  $X$ . Дополнительные уравнения определим по переходному процессу, используя (11)–(14). Возьмем простейшее решение (9), (10)  $\psi(t, x) = x/l$ . Для  $\psi = x/l$  уравнение (11) с учетом (13) упрощается

$$l^{-1} \int_0^l xc(t_*, x) dx + b^{-1/2} \bar{J}_1^{1/2} + \int_0^{t_*} J(t) dt + Dl^{-1} \int_0^{t_*} c \Big|_{x=0}^l dt = 0.$$

Из вычислительных соображений удобно перейти к переменным  $x_1 = l^2/D, x_2 = lg, x_3 = b^{-1/2}$ . После подстановки  $c(t_*, c)$  из (12),  $c_i(t) = gb^{-1/2} J^{1/2}(t)$  и  $c_0(t) \approx \bar{c}_0$  из (12) при  $x = 0$  (или из (14)) получаем

$$f_2 = x_1 \bar{J}_1/6 + x_1 X \bar{J}_1^{1/2}/2 + x_3 \bar{J}_1^{1/2} + A_1 = 0, \quad (18)$$

где

$$A_1 = S_1 + X S_{1/2} - \bar{J}_1 t_* - X \bar{J}_1^{1/2} t_*, \quad S_\sigma = \int_0^{t_*} J^\sigma(t) dt$$

$$(X = Dgb^{-1/2}/l = x_1^{-1} x_2 x_3 \rightarrow x_2 x_3 = x_1 X).$$

Воспользуемся той же  $\psi(t, x) = x/l$  и на отрезке времени  $[t_*, t_* + \Delta t_*]$ . Выкладки те же. Следует только учесть, что при переносе начала отсчета времени в  $t_*$  в (11) будет  $\psi(x) \neq 0$  ( $\varphi(x) = c(t_*, x)$ ) и в (13)  $q_l(0) \neq 0$  ( $q_l(0) = b^{-1/2} \bar{J}_1^{1/2}$ )

$$\begin{aligned} f_3 = & -x_1 \bar{J}_1/6 - x_1 X \bar{J}_1^{1/2}/2 - x_3 \bar{J}_1^{1/2} + x_1 \bar{J}_2/6 \\ & + x_1 X \bar{J}_2^{1/2}/2 + x_3 \bar{J}_2^{1/2} + \Delta A_1 = 0, \\ \Delta A_1 = & \Delta S_1 + X \Delta S_{1/2} - \bar{J}_2 \Delta t_* - X \bar{J}_2^{1/2} \Delta t_*, \\ \Delta S_\sigma = & \int_{t_*}^{t_0} J^\sigma(t) dt, \quad t_0 = t_* + \Delta t_*. \end{aligned} \quad (19)$$

Уравнения (18), (19) — система двух линейных алгебраических уравнений относительно  $x_1, x_3$ . Исключаем переменную  $x_3$

$$f_2 - \xi f_3 = 0,$$

$$\xi = \bar{J}_1^{1/2}/(\bar{J}_2^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2}) \rightarrow x_1 = 6(A_1 - \xi \Delta A_1)/(\bar{J}_1 \bar{J}_2)^{1/2}. \quad (20)$$

После подстановки  $x_1$  в (18) (или (19)) находим  $x_3$  и затем  $x_2 = X x_1/x_3$ .

Для удобства применения изложим последовательность решения задачи идентификации.

1. Условная схема опыта:  $T = \bar{T}, t = 0 \rightarrow (\varphi(x) = 0, p = \bar{p}_{01}), t = t_* \rightarrow (J = \bar{J}_1, \varphi(x) = c(t_*, x), p = \bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}), t = t_* + \Delta t_* \rightarrow J = \bar{J}_2$ .

2. По  $\bar{p}_{0i}, \bar{J}_i$  вычисляем  $d_1, d_2, d_3$ , больший корень  $y_1$  квадратного уравнения (17) и определяем

$$s = (y_1^2 + \bar{J}_1)/(\mu \bar{p}_{01}),$$

$$(15) \rightarrow X_i = \bar{J}_1/[(\mu s \bar{p}_{0i} - \bar{J}_i)^{1/2} - \bar{J}_i^{1/2}], \quad X = (X_1 + X_2)/2.$$

3. Используя квадратурную формулу, вычисляем интегралы  $S_1, S_{1/2}, \Delta S_1, \Delta S_{1/2}$  и затем величины  $A_1, \Delta A_1$  (см. (18), (19)).

4. По формуле (20) находим  $x_1 (D = l^2/x_1)$ , затем  $x_3 = x_{31}, x_3 = x_{32}$  из (18), (19) и окончательно  $x_3 = (x_{31} + x_{32})/2$  ( $b = x_3^{-2}$ ),  $x_2 = X x_1/x_3$  ( $g = x_2/l$ ).

В численных экспериментах, подтверждающих работоспособность алгоритма, полагалось  $l = 0.02$  см,  $\mu = 1.46 \cdot 10^{21}$  mol/cm<sup>2</sup> · с · Торг, и варьировались следующие опорные значения:  $D = 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с,  $g = 10$  см<sup>-1</sup>,  $b = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с,  $s = 10^{-4}$ ,  $\bar{p}_0 = 0.1$  Торг.

Кратко рассмотрим возможность использования других  $\psi$ . Если ограничить  $\psi$  только (9), то в (8) можно брать  $\psi = (x - l)/l$ . Это исключит из формулы последнее слагаемое и поток  $Dc_x(t, l)$ . Слагаемое с  $Dc_x(t, 0)$  следует преобразовать с учетом (4) подобно (13) с последующей заменой  $c_0(t) \approx \bar{c}_0$ . Но корректнее выбирать такие  $\psi(t, x)$ , которые исключают  $c_0(t)$  или  $Dc_x(t, 0)$  ( $\psi_x(t, 0) = 0, \psi(t, 0) = 0$ ), поскольку дефицит информации именно на входе.

При использовании  $\psi = \beta(t) \cos \omega x, \psi = \beta(t) \sin \omega x, \psi = \zeta(t) \exp(\omega x)$  ( $\beta(t) = \sigma \exp(D\omega^2 t), \zeta(t) = \sigma \times \exp(-D\omega^2 t), \sigma = \text{const}$ ) в окончательные формулы войдут интегралы от  $\beta(t)J(t), \beta(t)J^{1/2}(t)$  ( $\zeta(t)J(t), \zeta(t)J^{1/2}(t)$ ). Следовательно, имеется возможность отдавать предпочтение измерениям на второй половине  $[0, t_*]$  (больший вес  $\beta(t)$ ) или на начальном этапе измерений ( $\zeta(t)$ ). Нормирующий множитель  $\sigma$  определяется, например, из  $\beta(t_*/2) = 1, \zeta(t_*/2) = 1$ . Важен и выбор параметра  $\omega$ . Величина  $D\omega^2$  не должна быть очень большой, иначе часть измерений будет практически несущественна. Условиям (9), (10) наряду с  $\psi = x/l$  удовлетворяет  $\psi = \beta(t) \sin \omega x$ . При  $\omega = n\pi/l$  из (8) исключается не только  $Dc_x(t, 0)$ , но и  $Dc_x(t, l)$ . Уравнение связывает только концентрации. При  $\omega = n\pi/(2l)$  ( $n$  — нечетное) исключается пара  $Dc_x(t, 0), c_l(t)$ . Для  $\gamma(x) = \cos \omega x, \omega = n\pi/l$  получаем только соотношение между потоками, а при  $\omega = n\pi/(2l)$  ( $n$  — нечетное) — между  $c_l(t), Dc_x(t, 0)$ . Если в уравнение входит  $Dc_x(t, 0)$  и не измеряется, то действуем аналогично (13). Но информация о  $Dc_x(t, 0)$  (или  $q_0(t), c_0(t)$ ) существенно увеличит надежность идентификации.

В заключение остановимся на следующей возможной модификации эксперимента. Давление  $\bar{p}_0$  устанавливает-

ся при включенном атомизаторе (вольфрамовая нить накаливания). Уравнение (4), ориентированное на подачу в камеру молекулярного водорода, исключаем из модели. Условие  $c_0(t) \approx \bar{c}_0(t \geq \varepsilon, \varepsilon \ll t_*)$  реализуется еще быстрее. Неизвестное значение  $\bar{c}_0$  в выкладках заменяем, как и раньше, на (12) ( $x = 0$ ). Разумеется, уровни  $\bar{q}_0$ , соответствующие  $\bar{p}_0$ , должны быть меньше теоретически максимальных. Уравнения (15)–(17) не используем. Для определения  $D, g, b$  остаются уравнения вида (18), (19), где уже неизвестных три:  $x_1, x_3, X$ . Чтобы остаться в классе линейных алгебраических уравнений, лучше считать неизвестными  $x_1, x_3, x_1X, X$ . Дополнительные уравнения можно получить либо очередным увеличением  $\bar{p}_0$  ( $t = t_* + \Delta t_* \rightarrow p = \bar{p}_{03} > \bar{p}_{02}, J \rightarrow \bar{J}_3, \dots$ ), либо повторением 1–4 с другими  $\bar{p}_{01}, \bar{p}_{02}$ . Аналитических проблем не возникает: выражаем комплекс  $x_1X = x_2x_3$  из одного уравнения, затем решаем три линейных уравнения относительно  $x_1, x_3, X$ .

Что касается реализации метода, то объем экспериментальной работы выглядит значительным. Оправдание — нетривиальность (по крайней мере математическая) модели (1)–(6), увязывающей поверхностные процессы с объемными. В физическом отношении модель груба, ее можно уточнять. Но тогда проблема многопараметрической идентификации будет труднообозримой. Ситуация упрощается, если уже имеется достаточное количество кривых проницаемости на  $[0, t_*]$  при  $\varphi(x) = 0$  и различных  $\bar{p}_{0i}$ . Тогда можно обойтись только уравнениями вида  $f_2 = 0$ .

## Замечания

1. В случае недостаточной мощности вакуумной системы можно использовать модель измерений

$$p_l(t) = \theta_1 \int_0^t \exp((\tau - t)/\theta_0) J(\tau) d\tau.$$

По давлению  $p_l(t)$  плотность потока  $J(t)$  определяется однозначно. В правой части (5) добавится слагаемое  $\mu s(T) p_l(t)$ . Существенных изменений не произойдет, в окончательных формулах будут как интегралы от  $p_l(t)$ , так и от  $J(t), J^{1/2}(t)$ .

2. Величина  $\bar{J}$  регистрируется надежно за счет достаточно длительного наблюдения  $J(t)$ . Но затем в (11) следует использовать не слишком большое допустимое  $t_*$ . Иначе информативный переходный процесс ( $0 \rightarrow \bar{J}_1, \bar{J}_1 \rightarrow \bar{J}_2$ ) будет незаметен в интегралах.

3. При значительных экспериментальных погрешностях лучше решать не (17), а скалярное уравнение (16) численно. В частности, методом наименьших квадратов в реальном диапазоне  $s \in [s^-, s^+]$ . Это же можно отнести и к линейной системе (18), (19) из-за возможной плохой обусловленности. Например, при сравнительно малых  $D(T)$  и больших  $b(T)$  слагаемые с  $x_3 = b^{-1/2}, X$  в (18) относительно малы и уравнение (18) вырождается

в  $x_1 \bar{J}_1/6 - \bar{J}_1 t_* \sim 0$ , т.е.  $l^2/(6D) \sim t_*$ . По формуле (20)  $x_1(D = l^2/x_1)$  определится надежно. Но при попытке определить  $x_3$  результат непредсказуем, если в (18) слагаемое  $x_3 \bar{J}_1^{1/2}$  сравнимо с погрешностью определения  $S_1, S_{1/2}$ . Впрочем, и информация  $s, D, gb^{-1/2} = lX/D$  существенна для практических целей. При  $x_3 \rightarrow 0$  в силу (12)  $c(t_*, x) \approx 0$  и десорбционный проникающий поток вырождается в диффузионный, тогда разумнее обратиться к другой модели. Итак, задача будет решаться математически корректно не для всех металлов: слагаемые с  $x_1$  и  $x_3$  в (18), (19) должны быть сравнимы по порядкам (учитываемые моделью (1)–(6) процессы "одинаково существенны").

4. В принятых единицах измерений параметры имеют большой разброс порядков. Поэтому целесообразно домножать уравнения  $f_i = 0$  на масштабирующий множитель, скажем,  $10^{-12}$  и использовать новые переменные  $\bar{J} = J \cdot 10^{-12}, \bar{X} = X \cdot 10^{-6}, \bar{x}_3 = x_3 \cdot 10^{-6}, \bar{x}_4 = \mu s \cdot 10^{-12}$ .

Таким образом, представленный метод позволяет свести нелинейную обратную задачу идентификации модели (1)–(6) к анализу алгебраических уравнений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 95-01-00355).

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, В. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 506 с. Т. 2. 430 с.
- [2] Гельд П.В., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 231 с.
- [3] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [4] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Самсонов А.В. // ПЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 5. С. 1–8.
- [5] Габис И.Е. // ПЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 9. С. 60–66.
- [6] Коньков О.И., Капитонов И.Н., Трапезников И.Н., Теруков Е.И. // ПЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 1. С. 3–8.
- [7] Заика Ю.В., Габис И.Е. // Зав. лаб. 1996. № 1. С. 18–26.
- [8] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А. // Вестн. С.-Пб. 1993. Сер. 4. Вып. 2. С. 77–79.
- [9] Заика Ю.В. // ЖВММФ. 1996. № 12. С. 108–120.
- [10] Марчук Г.И. Спряженные уравнения и анализ сложных систем. М.: Наука, 1992. 336 с.