Труды Карельского научного центра РАН. 2022. № 4. С. 14–29
Transactions of the Karelian Research Centre RAS. 2022. No. 4. P. 14–29
DOI: 10.17076/mat1598

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ
Original articles

УДК 519.6:539.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДВУХПИКОВОГО СПЕКТРА ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Ю. В. Заика, Е. К. Костикова*

*Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН» (ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910), *kostikova@krc.karelia.ru*

При исследовании спектров термодесорбции (ТДС-спектров) изотопов водорода из конструкционных материалов используются различные математические модели, в частности, в форме реакции первого порядка для усредненной по объему концентрации (в случае лимитирования диффузией), второго порядка (с учетом рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулы) и более детализированные модели, отражающие многостадийность переноса (диффузия в объеме, выход на поверхность, рекомбинация, десорбция). Интерес представляет анализ структуры спектра с целью выявления соответствующих каждому пику причин и «движущих сил» физико-химического характера. В статье приведен анализ некоторых упомянутых моделей для двухпиковых спектров и результаты численного моделирования.

Ключевые слова: термодесорбция водорода; численное моделирование

Для цитирования: Заика Ю. В., Костикова Е. К. Идентификация двухпикового спектра термодесорбции водорода // Труды Карельского научного центра РАН. 2022. № 4. С. 14–29. doi: 10.17076/mat1598

Финансирование. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (ИПМИ КарНЦ РАН).

Yu. V. Zaika, E. K. Kostikova*. IDENTIFICATION OF THE TWO-PEAK SPECTRUM OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION

*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia), *kostikova@krc.karelia.ru*

The spectra of thermal desorption (TDS spectra) of hydrogen isotopes from structural materials are investigated by various mathematical models, in particular, in the form of a first-order reaction for the volume-averaged concentration (in the case of limitation by diffusion), second-order models (taking into account the recombination of hydrogen atoms on the surface into molecules), and more detailed models reflecting multistage transport (diffusion in the bulk, migration to the surface, recombination, desorption). It is interesting to analyze the structure of the spectrum in order to identify the causes and «driving forces» of a physical and chemical nature corresponding to each peak. The article provides an analysis of some of the mentioned models for two-peak spectra and the results of numerical modeling.

Keywords: hydrogen thermodesorption; numerical modeling

For citation: Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Identification of the two-peak spectrum of hydrogen thermal desorption. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2022;4:14–29. doi: 10.17076/mat1598

Funding. The study was financially supported by the Russian federal budget for the government assignment of the KarRC RAS (Institute of Applied Mathematical Research).

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–3, 5, 6]: защита конструкционных материалов от водородной коррозии, транспортировка углеводородного сырья, ракетостроение, водородная энергетика, перспективы термоядерного синтеза.

Одним из наиболее информативных методов исследования кинетики взаимодействия материалов с водородом является термодесорбционная спектрометрия (ТДС), позволяющая «сканировать» материал в широком диапазоне рабочих температур. Модели термодесорбции и водородопроницаемости с учетом различных стадий переноса и численные методы решения краевых задач, разрабатываемые авторами статьи, изложены в [14, 18–21].

Трудности анализа спектров типичны для некорректных обратных задач математической физики: неединственность решения, неоднозначность интерпретации и высокая чувствительность к погрешностям входных данных. На экспериментальном спектре наблюдается результат наложения множества процессов, подлежащих идентификации. Сначала необходима идентификация по физико-химическим процессам, а затем уже параметрическая идентификация в соответствии с принятой физически обоснованной моделью. К традиции разлагать спектр на сумму гауссианов (удобство и мощь математических пакетов несомненны) следует относиться с осторожностью. В математическом смысле алгоритмизирована проблема разложения по базису. Но базис должен быть физически обоснован и задан по смыслу задачи.

Статья содержит некоторые результаты численного моделирования, ориентированные на экспериментальные данные и теоретические положения кинетики взаимодействия изотопов водорода с различными материалами, изложенные в работах [5, 8–13, 15–17]. «Отправным» объектом моделирования послужили двухпиковые спектры термодесорбции из никеля и стали в статье [10].

Модель реакции порядка $\alpha \in [1, 2]$

В качестве отправной точки рассуждений рассмотрим уравнение реакции первого порядка $\dot{X}(t) = -K(T)X(t)$, где $X(t)$ – текущая усредненная концентрация водорода в образце, $K(T) = K_0 \exp\{-Q/RT\}$ (аррениусовская зависимость кинетического коэффициента от температуры), $T(t) = T_0 + \beta t$ (равномерный линейный нагрев с относительно невысокой скоростью β, $[\beta] = \text{K/c}$).

Для полноты изложения, чтобы пояснить смысл обобщения, приведем кратко схему вывода уравнения, когда десорбция лимитирована диффузией. Рассмотрим краевую задачу

$$c_t = D(T(t))c_{xx}, \qquad t > 0,\ x \in (0, h),$$
$$c = c_0 > 0\ (t = 0), \quad c = 0\ (t > 0,\ x = 0, h).$$

Здесь $c(t, x)$ – концентрация растворенного атомарного водорода ($[c] = 1/\text{см}^3$) в образце толщины h, $x \in [0, h]$, D – коэффициент диффузии. В начальный момент диффузант распределен равномерно. Затем вследствие вакуумирования мгновенно (в относительном масштабе времени) устанавливаются нулевые концентрации в подповерхностном объеме пластины. Перейдем к безразмерным переменным, используя естественные для данной задачи нормировки $x' = x/h$, $c' = c/c_0$, $t' = \int_0^t D(T(\eta))\, d\eta/h^2$. Значение h^2/D интерпретируется как характерное время диффузионного выравнивания концентрации [4]. Получаем формально $D = 1$, $h = 1$, $c_0 = 1$ (в текущих промежуточных выкладках оставляем прежние обозначения, не усложняя их штрихами). Тогда для усредненной переменной $\bar{c}(t) = \int_0^1 c(t, x)\, dx$ (см., например, [7, с. 27]) справедливо представление в форме ряда:

$$\bar{c}(t) = \sum_{n=1,3,5\,\ldots} \frac{8}{\pi^2 n^2} \exp\Big\{-\frac{n^2 t}{\tau}\Big\},\ \tau \equiv \frac{1}{\pi^2}.$$

При анализе ТДС-спектров нас интересует производная $d\bar{c}/dt$, которая при $t = 0$

не определяется почленным дифференцированием ряда. Это естественное следствие несогласованности при $t = 0$ начального и граничного условий. Строго говоря, ряд представляет так называемое обобщенное решение краевой задачи. Спустя непродолжительное время можно ограничиться первым слагаемым: $\bar{c}(t) \approx 8\exp\{-t/\tau\}/\pi^2$ $(t > t_0 > 0)$, где параметр τ приобретает смысл «времени релаксации» (уменьшения в e раз). Чтобы компенсировать отброшенные слагаемые и ретроспективно «вписаться» в начальные данные $\bar{c}(0) = c_0 = 1$, увеличим коэффициент в первом слагаемом ряда с $8/\pi^2$ до 1. Теперь для приближения $X(t) \approx \bar{c}(t)$ $(t \geqslant 0)$ примем модель $\dot{X}(t) = -X(t)/\tau$, $X(0) = X_0 = 1$, и возвратимся к исходным переменным (t, x):

$$\dot{X}(t) = -K(T)X(t), \;\; X_0 = 1, \; K = \pi^2 h^{-2} D(T).$$

Здесь мы оставили нормировку $\bar{c}(t) = \int_0^h c(t,x)\,dx/h \mapsto \bar{c}(t)/c_0$, т. е. теперь $X(t) \in (0,1)$ – усредненная доля (от исходной равномерной концентрации водорода c_0), оставшаяся в образце к моменту времени $t > 0$. Модель работоспособна, когда в приложениях нас интересует интегральный поток десорбции без детализации последовательности физико-химических процессов. Интерпретация $K(T)$ позволяет для пористых и порошкообразных материалов говорить обобщенно об эффективных характеристиках переноса: коэффициенте диффузии D и характерном диффузионном пробеге h. В принципе можно не связывать $K(T)$ с диффузией, ограничившись выводом уравнения на уровне «скорость десорбции пропорциональна текущей усредненной концентрации». В любом случае постулируется аррениусовская зависимость $K(T) = K_0\exp\{-Q/RT\}$ с предэкспонентой (частотным множителем K_0) и энергией активации Q.

С другой стороны, в теории адсорбции-десорбции используется уравнение Поляни – Вигнера $\dot{\theta}(t) = -M(T)\theta^n(t)$, где θ – степень заполнения поверхности. В частности, если речь идет о термодесорбции диссоциативно хемосорбированного двухатомного газа, то $n = 2$. Модель можно адаптировать и для усредненной по объему концентрации, используя понятие эффективного коэффициента рекомбинации [6]. Для этого уравнение $d\bar{c}/dt = -b(T)\bar{c}^2$ разделим на c_0 и получим $\dot{X} = -K(T)X^2$, где $K = b(T)c_0$. Концентрация c_0 определяется начальным насыщением образца. При этом с ростом давления насыщения из газовой фазы температура максимума модельного потока десорбции будет уменьшаться.

Преимущественно адсорбция водорода характерна при относительно низких температурах, а описанное выше лимитирование диффузией – при высоких. В реальности диффузия и десорбция с поверхности взаимосвязаны (динамика процессов на поверхности диктует граничные условия для уравнения диффузии). Такие более детализированные модели уже требуют разработки специализированного математического обеспечения [19, 21].

Обобщая приведенные рассуждения, рассмотрим усредненную модель (для равномерного нагрева):

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1}K(T)X^{\alpha}(T), \;\; X(T_0) = 1, \; \alpha \in [1,2],$$

$$K(T) = K_0\exp\{-Q[RT]^{-1}\}, \; T \in [T_0, T_*],$$
$$T\,(t) = T_0 + \beta t, \;\; dT = \beta dt.$$

Здесь T_0 – начальная температура (обычно комнатная), когда десорбция водорода практически отсутствует; T_* – конечная температура (когда десорбция уже пренебрежимо мала на фоне максимума потока); безразмерная переменная $X(T)$ имеет смысл доли усредненной по объему образца концентрации $\bar{c}$ от концентрации равномерного начального насыщения c_0. В силу $t \leftrightarrow T$ можно записать $X(T) = \bar{c}(T)/c_0$. Кинетический коэффициент $K(T)$ ($[K] = 1/\text{с}$) заранее не связываем явной формулой с коэффициентом диффузии $D(T)$ или коэффициентом рекомбинации $b(T)$. Если обрабатываем данные с различными условиями равномерного насыщения, то целесообразно явно выделить зависимость от c_0 в форме $K = K_c c_0^{\alpha-1}$, $K_c = K_c(T)$.

Параметр $\alpha \in [1,2]$ позволяет учитывать степень участия в процессе насыщения ассоциативной хемосорбции, растворения в объеме с последующей рекомбинацией атомов водорода в молекулы при термодесорбции. Иными словами, применяем усреднение не только по концентрации, но также по лимитирующим (во взаимодействии) процессам диффузии и рекомбинации. Что касается самой «дробности», то в математической физике теория уравнений диффузии с дробными производными разработана. Усредненные по концентрации модели (если нас интересует общий поток без детализации) хорошо аппроксимируют основную часть изолированного всплеска на ТДС-спектре (когда росту $K(T)$ активно «противодействует» уменьшение $X(T)$, что и формирует пик). Начальные и конечные участки графика термодесорбции (когда поток относительно мал и измеряется с меньшей точностью) малоинформативны.

Свойства модельного ТДС-пика

Унимодальность и метод Киссинджера

Нас интересует зависимость

$$w(T) \stackrel{\text{def}}{=} -dX/dT = K(T)X^{\alpha}(T)/\beta$$

– нормированный поток термодесорбции (в долях $X = \bar{c}/c_0$ на градус температуры). Если оперируем временем, то рассматриваем

$$v(t) \stackrel{\text{def}}{=} -\dot{X}(t) = K(T(t))X^{\alpha}(t).$$

При этом $w(T) = v(T)/\beta$ с учетом $t \leftrightarrow T = T_0 + \beta t$. График $w(T)$ представляет ТДС-спектр. Поскольку используется (безразмерная) нормировка $X(T_0) = 1$, то должно быть $S \stackrel{\text{def}}{=} \int_{T_0}^{T_*} w(T)\,dT = 1$. Строго говоря, нужно формально интегрировать на $(0, +\infty)$, но мы рассматриваем отрезок $[T_0, T_*]$, вне которого поток пренебрежимо мал. Итак, модельный ТДС-пик нормирован по площади. Регистрируемый поток нормируется интегралом (который равен c_0). Говоря о потоках, слово «плотность» обычно опускаем по контексту.

Интегрируя уравнение $dX/dT = -KX^{\alpha}/\beta$ в квадратурах, получаем: $w(T) = -dX/dT$,

$$w(T) = \begin{cases} \beta^{-1}K(T)\exp\Big\{-\beta^{-1}\int_{T_0}^{T} K(\tilde{T})\,d\tilde{T}\Big\}, \\ \beta^{-1}K(T)\Big[1 + (\alpha-1)\,\beta^{-1}\int_{T_0}^{T} K\,d\tilde{T}\Big]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \end{cases}$$

где первая формула соответствует $\alpha = 1$, а вторая – $\alpha \in (1, 2]$. Представления согласованы: правосторонний предельный переход $\alpha \to +1$ во второй формуле дает первую. Начальная температура T_0 относительно низкая (обычно комнатная, когда $K(T_0) \ll 1$ и поток еще пренебрежимо мал). С ростом температуры аррениусовский коэффициент $K(T)$ монотонно выходит на горизонтальную асимптоту, а множитель с интегралом монотонно убывает. Это дает колоколообразный график $w(T)$.

Далее производную по T (в отличие от точки сверху для производной по времени t) будем обозначать штрихом. Приведем результаты вычислений (с учетом $K' = KQ/RT^2$):

$$w'(T) = w(T)\varphi(T), \quad \alpha \in [1, 2],$$
$$w''(T) = w(T)\big[\varphi^2(T) + \varphi'(T)\big],$$
$$w'''(T) = w(T)\big[\varphi^3(T) + 3\varphi(T)\varphi'(T) + \varphi''(T)\big].$$

Здесь приняты обозначения

$$\varphi(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{RT^2} - \alpha\beta^{-1}K(T)\hat{K}^{-1}(T),$$
$$\hat{K}(T;\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \left[1 + (\alpha-1)\,\beta^{-1}\int_{T_0}^{T} K(\tilde{T})\,d\tilde{T}\right].$$

В контексте обратной задачи параметрической идентификации отметим, что

$$\hat{K}(T;\alpha) = X^{1-\alpha}(T), \quad \hat{K}(T;1) = 1.$$

Для поиска температуры $T_m = T_{\max}$ экстремума (который является единственным, глобальным максимумом) запишем уравнение $w'(T_m) = 0$, откуда $w' = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0$,

$$K(T_m) = \frac{\beta z}{\alpha T_m}\,\hat{K}(T_m;\alpha), \quad z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{RT_m}. \qquad (1)$$

Выделение безразмерной переменной z в выкладках целесообразно, поскольку дробь вида $-E/RT$ фигурирует в экспоненте закона Аррениуса. В дальнейшем рассмотрении потребуются следующие производные:

$$w''(T_m) = w(T_m)\varphi'(T_m)$$
$$= w(T_m)T_m^{-2}z\,\big[-\alpha^{-1}z - 2\big] < 0, \qquad (2)$$
$$w'''(T_m) = w(T_m)\varphi''(T_m) \qquad (3)$$
$$= w(T_m)T_m^{-3}z\,\big[\alpha^{-2}(\alpha-2)\,z^2 + 2z + 6\big].$$

Рассмотрим сначала (1) как уравнение для $T = T_m$. Перепишем его в форме

$$f(T) \stackrel{\text{def}}{=} \alpha T^2 K - (\alpha-1)\frac{Q}{R}\int_{T_0}^{T} K\,d\tilde{T} = \frac{\beta Q}{R}. \qquad (4)$$

Геометрически требуется найти пересечение графика функции $f(T)$ с горизонтальной прямой, определяемой значением $\beta Q/R$. Поскольку из соотношений $K(T) = K_0\exp\{-Q/RT\}$, $K'(T) = K(T)Q/\big[RT^2\big]$ следует неравенство $f'(T) = K(T)[2\alpha T + Q/R] > 0$ (положительна и вторая производная), то решение единственно. Существование обеспечивается условием $K(T_0) \ll 1$ (формально можно рассматривать $T_0 = 0$ и $T > 0$). Увеличение β (правой части уравнения (4)) смещает температуру максимума спектра (T_m) вправо.

Уточним априорное ограничение на выбор предэкспоненты (частотного множителя) K_0, диктуемое уравнением (4). Значение T_0 определено как температура (обычно комнатная), при которой поток еще незначителен на фоне предстоящего максимума при $T = T_m > T_0$.

Поэтому в рамках модели ТДС-пика должно быть выполнено неравенство $f(T_0) < \beta Q/R$, т. е. $K_0 < \beta Q \exp\{Q/RT_0\}/[\alpha R T_0^2]$.

На практике (при $\alpha = 1$) для оценки параметров K_0, Q используют зависимость регистрируемого значения T_m от скорости нагрева β. После чего полученные оценки сопоставляются с экспертными данными о параметрах возможных физико-химических процессов. Скорости нагрева известны, а T_m определяются по экспериментальному графику. Подчеркнем, что зависимость $T_m(K_0, Q; \alpha, \beta)$ определяется алгоритмически численным решением уравнения (4), т. е. у переменной $z = Q/RT_m$ числитель и знаменатель не являются независимыми при фиксированных K_0.

С учетом $\hat{K}^{-1}(T_m; \alpha) = X^{\alpha-1}(T_m)$ «соотношение Киссинджера» для различных α записывается как

$$\ln \frac{\beta^{1/\alpha}}{T_m^2} = -\frac{1}{\alpha R T_m} Q + \ln\Big[\frac{\alpha R}{Q}\big(K_0 w^{\alpha-1}(T_m)\big)^{1/\alpha}\Big].$$

Это соотношение следует из подстановки в формулу (1) усредненной текущей концентрации, определяемой выражением $X = (w/[K/\beta])^{1/\alpha}$, где нормированный поток w известен по результатам эксперимента. В координатах $\{-1/[\alpha R T_m],\ \ln[\beta^{1/\alpha}/T^2]\}$ значение энергии активации есть угловой коэффициент линейной регрессии.

Анализ симметрии ТДС-пика

Одной из общепринятых методик является разложение спектра на сумму гауссовских кривых (например, в пакете прикладных программ Origin). Более адекватным является разложение на сумму ТДС-пиков, генерируемых реакциями 1–2 порядков. Но они, строго говоря, несимметричны. Возникает задача поиска критериев симметричности и диапазонов параметров, где отклонения от гауссианов практически несущественны.

Качественное отличие ТДС-пика ($\alpha \in [1, 2]$) от гауссовской кривой вида

$$G(T) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\Big\{-\frac{(T - T_m)^2}{2\sigma^2}\Big\}$$

лишь в возможной существенной (в широком диапазоне параметров) несимметричности относительно вертикали $T = T_m$. В этом случае унимодальный ТДС-спектр хорошо аппроксимируется склейкой двух гауссианов

$$G_1(T) = w(T_m) \exp\Big\{-\frac{(T - T_m)^2}{2\sigma_1^2}\Big\},\ T \leqslant T_m;$$

$$G_2(T) = w(T_m) \exp\Big\{-\frac{(T - T_m)^2}{2\sigma_2^2}\Big\},\ T \geqslant T_m.$$

Численные эксперименты в широком диапазоне $\{K_0, Q\}$ [5] показывают, что, за редким исключением, модельный спектр несимметричен. Это соответствует экспериментальным данным. Аппроксимация спектров гауссианами позволяет получать приближения параметров с последующим уточнением в рамках рассматриваемых моделей. Пик, соответствующий реакции первого порядка ($\alpha = 1$), может быть практически симметричным. Возможен вариант «относительно крутой восходящий фронт и пологий нисходящий», но обычно пологий восходящий фронт сменяется крутым нисходящим. Для спектра реакции второго порядка ($\alpha = 2$) характерен относительно крутой восходящий фронт и пологий нисходящий.

Перейдем к критерию симметричности графика $w(T)$ относительно вертикали $T = T_m$. Для этого воспользуемся разложением

$$w(T_m + \Delta) = w(T_m) + w'(T_m)\Delta + \frac{1}{2} w''_m \Delta^2 + \frac{1}{6} w'''(T_m)\Delta^3 + \frac{1}{24} w^{(4)}(T_m)\Delta^4 + o(\Delta^4).$$

Численные эксперименты подтверждают, что в физически реальном диапазоне $T \in [T_m^-, T_m^+]$ пятую производную уже можно не учитывать. В экстремуме $w'(T_m) = 0$, а слагаемые с Δ^2 и Δ^4 дадут те же значения при замене Δ на $-\Delta$. Следовательно, для оценки симметричности нужно оценить $w'''(T_m)$ в сравнении с $w''(T_m)$. Критерий симметричности

$$|w''(T_m)| \gg \frac{|\Delta|}{3} |w'''(T_m)|, \quad \Delta \in [-2\sigma_1, 2\sigma_2],$$

$$T_m = T_m\big(K_0, Q; \alpha, \beta\big), \quad \sigma_i = \sigma_i(T_m, Q; \alpha, \beta),$$

преобразуется к виду ($z \stackrel{\text{def}}{=} Q/RT_m$)

$$\frac{|\Delta|}{3T_m} \cdot \frac{\big|6 + 2z - \alpha^{-2}(2 - \alpha)\, z^2\big|}{2 + z} \ll 1. \quad (5)$$

Отметим, что при $\alpha = 2$ заведомо $w'''(T_m) = w(T_m)(2z + 6)z/T_m^3 > 0$, что объясняет выводы численных экспериментов о несимметричности ТДС-спектра реакции второго порядка (восходящий фронт ниже). Вопрос лишь в том, насколько это отклонение существенно в конкретной задаче. Для $\alpha < 2$ спектры, близкие к симметричным, получаются при $w'''(T_m) \approx 0$, откуда $z(\alpha) \approx \alpha^2\big[1 + \sqrt{1 + 6\alpha^{-2}(2 - \alpha)}\big]/(2 - \alpha)$. Формально $z(\alpha) \to +\infty$ при $\alpha \to 2-$, но гипотетическое превышение порога $z > 20 - 30$ требует дополнительного физического обоснования.

В частности, для реакции первого порядка $z \approx Q/[RT_m] = 1 + \sqrt{7}$ ($\alpha = 1$), что соответствует относительно низким значениям энергии активации Q. Даже если выполняется равенство $w'''(T_m) = 0$ ($z^2 - 2z - 6 = 0$), то при соответствующем значении z выполняется $w^{(5)}(T_m) = w(T_m) z T_m^{-5} p_4(z)$, $p_4(z) \stackrel{\text{def}}{=} (z^2 - 2z - 6)(9z^2 + 20z - 42) - 60z - 132 < 0$. Строго говоря, спектр всегда несимметричен. Поскольку третья производная $w'''(T_m)$ может менять знак (в широком диапазоне параметров), то более пологой может оказаться как восходящая, так и нисходящая ветвь.

При фиксированном Q спектр второго порядка шире, значения $w''(T_m)$ и $w'''(T_m)$ больше при $\alpha = 2$, чем при $\alpha = 1$. Варьирование порядка реакции $\alpha \in [1, 2]$ сопровождается сдвигом пиковой температуры. Изолированный пик, в котором пологий восходящий фронт сменяется резким нисходящим, не следует связывать с реакцией второго порядка.

Численное моделирование

Для сопоставления спектров используем экспериментальные графики, представленные в статье [10]. Образцы – ленты размером $4 \times 0,2 \times 0,02$ см. Исследуется термодесорбция водорода из образцов при линейном нагреве со скоростью $\beta = 0,5K/$с после экспозиции в водороде при температуре 770 K в течение 60 минут. Для определенности выберем данные по никелю (в [10] рис. 2, давление водорода $p = 37,4$ Торр) и стали 12Х18Н10Т (в [10] рис. 4, $p = 20$ Торр). ТДС-спектры имеют двухпиковую структуру. Для одного материала максимальный поток достигается в низкотемпературном пике, для другого – в высокотемпературном.

Рассмотрим следующий сценарий. Исходим из предположения, что низкотемпературный пик обусловлен десорбцией с поверхности и подповерхностного слоя; затем при дальнейшем нагреве, когда у поверхности образовался большой градиент концентрации, активизируется диффузия, и второй высокотемпературный пик лимитируется именно диффузией. Выполним разложение экспериментальных спектров на элементарные реакции (для усредненной концентрации). Метод дает хорошие приближения и может быть эффективно использован для оценки порядков кинетических параметров в случае, когда пики относительно изолированы друг от друга. В разложении избегаем введения дополнительных слагаемых: двухпиковый спектр – две элементарные реакции. Нужны дополнительные экспериментальные данные и физическое обоснование наличия ловушек в объеме с различными энергиями связи.

Низкотемпературный пик связываем с реакцией второго порядка, а высокотемпературный – с реакцией первого порядка (см. рис. 1).

Далее фиксируем аррениусовские параметры кинетического коэффициента K (значения приведены на рис. 1) и проиллюстрируем влияние параметров в эксперименте: толщины образца, начальной равновесной концентрации, скорости нагрева (см. рис. 2–4).

При изменении толщины образца ℓ (рис. 2) низкотемпературный пик, обусловленный десорбцией с поверхности и подповерхностного слоя, остается неизменным. Для высокотемпературного пика, когда лимитирует диффузия

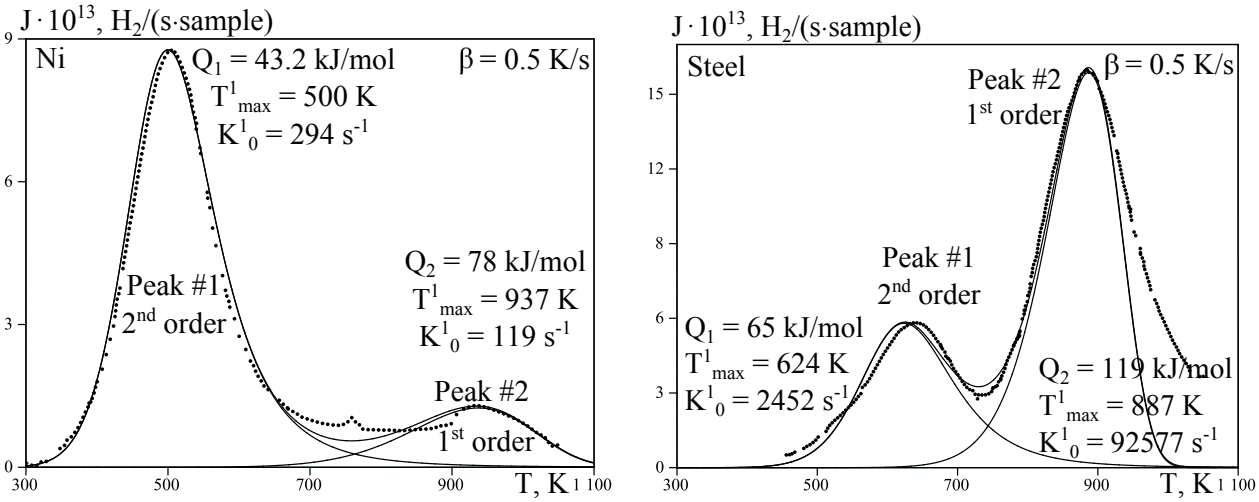


Рис. 1. Разложение экспериментального спектра (точечная кривая) на сумму реакций 1–2 порядка
Fig. 1. Decomposition of the experimental spectrum (point curve) into the sum of 1–2 order reactions

из объема, общее количество водорода, выделившееся в результате реакции первого порядка (начальные условия в обыкновенном дифференциальном уравнении (ОДУ)), изменяется пропорционально ℓ, толщине образца. Температуры максимального значения потока для высокотемпературных пиков изменяются незначительно.

При варьировании начальной усредненной концентрации (рис. 3) меняются начальные условия в ОДУ для реакций и первого, и второго порядков. На графике видно, что качественные изменения одинаковые для обоих пиков. Варьирование усредненной концентрации насыщения при моделировании ТДС-дегазации суммой реакций 1–2 порядков не позволяет идентифицировать десорбционные пики по физико-химическим процессам.

На рис. 4 показана чувствительность численного спектра (сумма реакций второго и первого порядков) к изменению скорости нагрева. С изменением β температуры максимумов пиков сдвигаются. На графиках для никеля и стали в координатах $(T(t), J(T))$ наблюдается склейка восходящих фронтов для низкотемпературных пиков. Различия в площадях подграфиков объясняются разным временем эксперимента для разных β. В координатах $(t, J(T(t)))$ площади подграфиков одинаковые. Общее количество водорода в начале эксперимента не меняется при варьировании скорости нагрева.

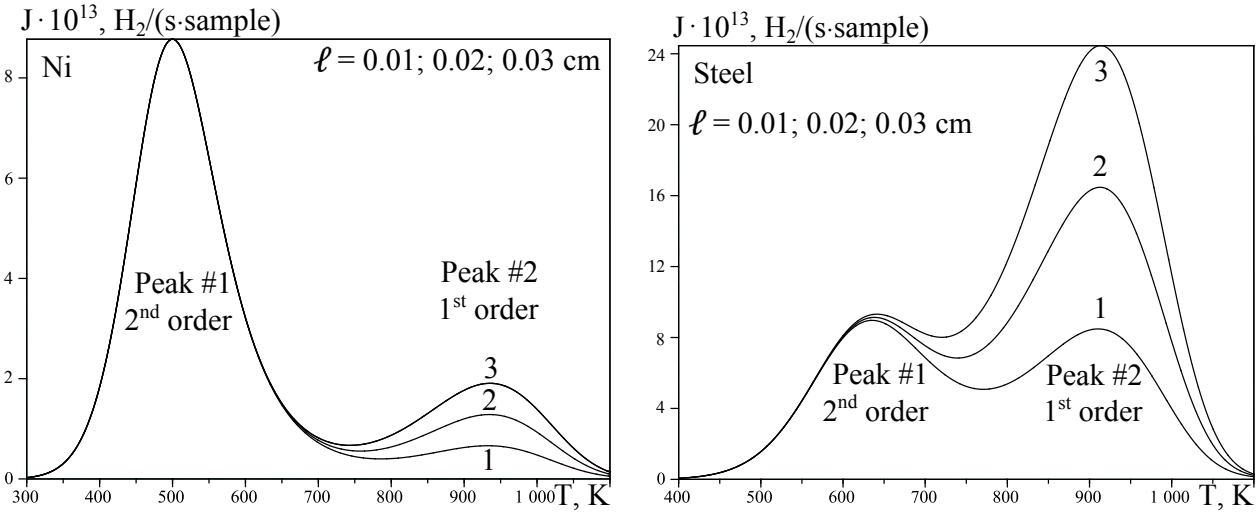


Рис. 2. Численный спектр, сумма реакций 2-го и 1-го порядков. Влияние толщины образца
Fig. 2. Numerical spectrum, the sum of 2nd and 1st order reactions. Impact of the sample thickness

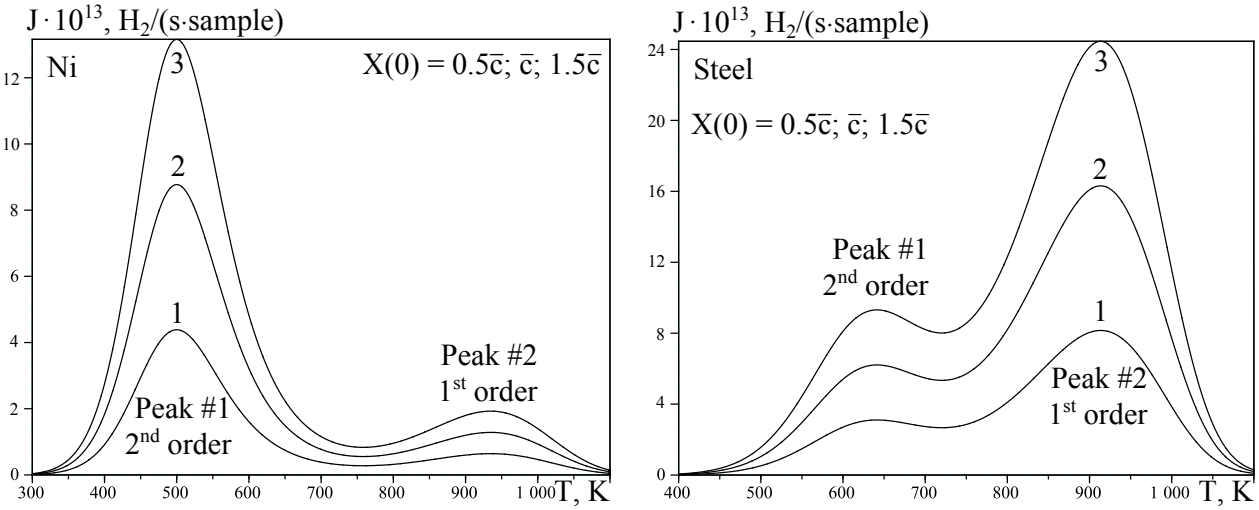


Рис. 3. Численный спектр, сумма реакций 2-го и 1-го порядков. Влияние начальной концентрации
Fig. 3. Numerical spectrum, the sum of 2nd and 1st order reactions. Impact of the initial concentration

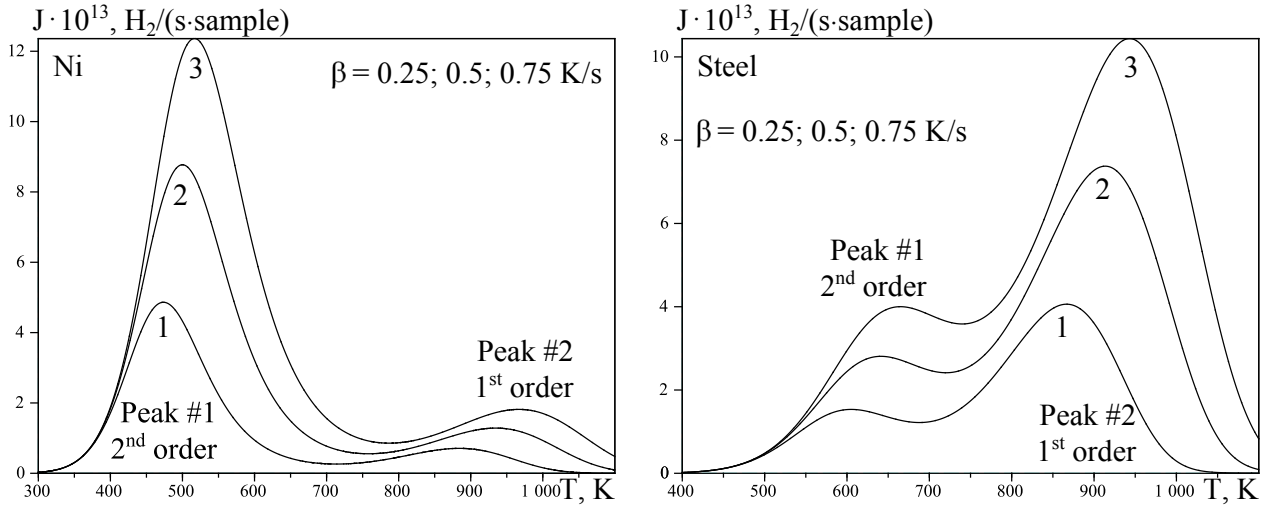


Рис. 4. Численный спектр, модель – сумма реакций 2-го и 1-го порядков. Влияние скорости нагрева
Fig. 4. Numerical spectrum, the model – the sum of 2nd and 1st order reactions. Impact of the heating rate

Рассмотрим альтернативный сценарий термодесорбции водорода из металлических материалов. В качестве экспериментальных графиков вновь используем двухпиковые ТДС-спектры по никелю и стали 12Х18Н10Т рис. 2, 4 [10]. Выполним разложение экспериментальных спектров на сумму двух реакций. Теперь будем считать, что оба пика обусловлены реакциями второго порядка. Не меняя параметры аппроксимации для низкотемпературных пиков, представленные на рис. 1, высокотемпературные пики приближаем реакциями второго порядка со следующими параметрами. Полагаем для никеля $T_{\max} = 937\,\mathrm{K}$, $Q = 135\,\text{кДж/моль}$ ($K_0 = 2,8 \times 10^5\,\mathrm{c}^{-1}$), для стали $T_{\max} = 890\,\mathrm{K}$, $Q = 130\,\text{кДж/моль}$ ($K_0 = 3,8 \times 10^5\,\mathrm{c}^{-1}$). Проиллюстрируем изменение численного спектра (сумма двух реакций второго порядка) при вариации начальной концентрации (рис. 5) и скорости нагрева (рис. 6). Качественно сдвиги ТДС-спектров аналогичны изменениям, представленным на рис. 3, 4. Отличие в порядке реакции для высокотемпературного пика, кинетические коэффициенты, как и прежде, аррениусовские. На рис. 5, 6 лишь наблюдаются более пологие нисходящие фронты для высокотемпературных пиков.

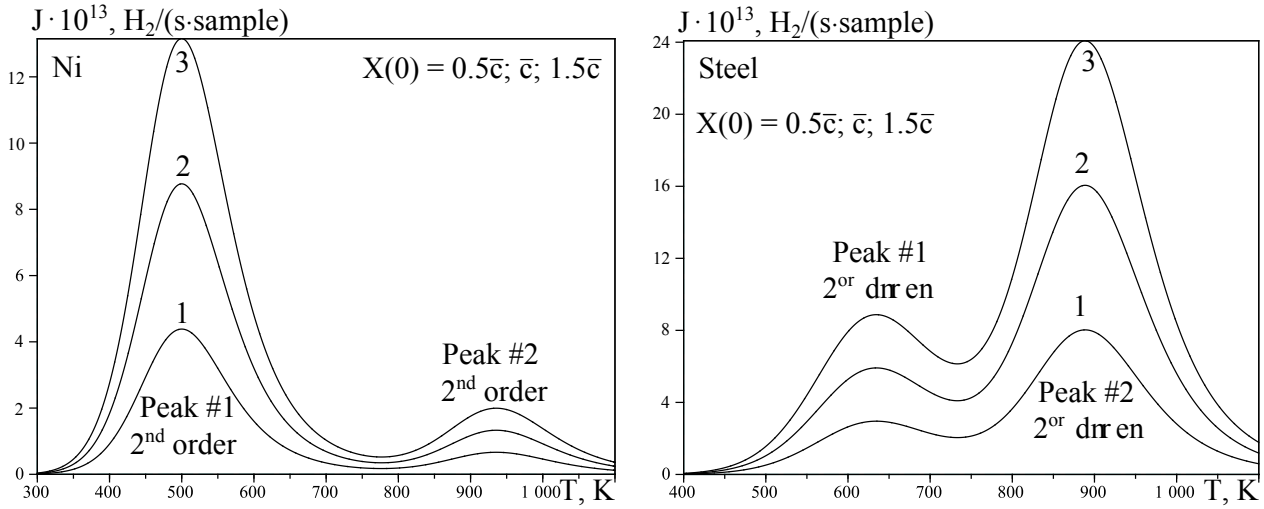


Рис. 5. Численный спектр, модель – сумма реакций 2-го порядка. Влияние начальной концентрации
Fig. 5. Numerical spectrum, the model – the sum of 2nd order reactions. Impact of the initial concentration

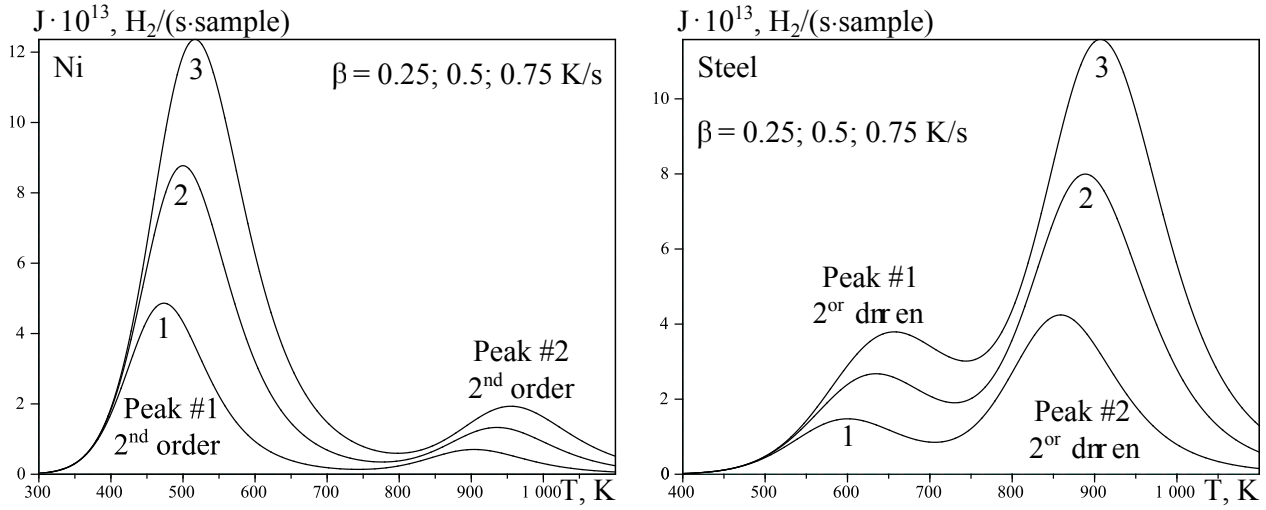


Рис. 6. Численный спектр, модель – сумма двух реакций 2-го порядка. Влияние скорости нагрева
Fig. 6. Numerical spectrum, the model – the sum of two 2nd order reactions. Impact of the heating rate

Модель с динамическими граничными условиями

Выше рассмотрена модель динамики десорбции в терминах усредненной по объему образца концентрации. Рассмотрим более детализированную модель, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя работе [1, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Для тонкой пластины толщины ℓ краевая задача ТДС-дегазации примет следующий вид:

$$c_t(t,x) = D(T)c_{xx}, \quad t \in (0,t_*), \ x \in (0,\ell), \quad (6)$$
$$c(0,x) = c_0, \ x \in [0,\ell], \quad c_{0,\ell}(t) = g(T)q(t),$$
$$\dot{q}(t) = \mu(T)s(T)p - b(T)q^2(t) + D(T)c_x(t,0), \quad (7)$$
$$J(T) = b(T)q^2(t), \quad T(t) = T_0 + \beta t, \ \beta > 0.$$

Здесь $c(t,x)$ – концентрация растворенного атомарного водорода; $q(t)$ – поверхностная концентрация; D, b, s, g – (аррениусовские) коэффициенты диффузии, десорбции, прилипания водорода в газовой фазе к поверхности, быстрого растворения (квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентрации); p – давление молекулярного водорода; μ – кинетическая константа (для протия $\mu(T) = 2,48 \times 10^{22}/\sqrt{T}\,\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{Торр}^{-1}$); $J(t) = J(T(t))$ – плотность десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы).

Вакуумную систему считаем достаточно мощной, чтобы пренебречь потоком ресорбции ($\mu sp \approx 0$) на этапе ТДС-дегазации. Поскольку подсчет концентраций и потоков проводится для атомов водорода, то можно было бы писать $2\mu sp$. Но можно двойку считать «частью» параметра s. На этапе предварительного насыщения образца водородом поток сорбции является определяющим.

Алгоритм решения краевых задач термодесорбции на основе разностных схем (включая учет обратимого захвата диффузанта различного рода ловушками) подробно описан в [18]. Аппроксимации в классе ODE представлены в [19, 21]. «Раздвоение» (бифуркация) спектра появляется при определенном соотношении энергий активации диффузии и десорбции, когда ни один из процессов не является строго лимитирующим и проявляется взаимообусловленность их динамики. В «синтезированной» модели для усредненной концентрации использование параметра $\alpha \in [1,2]$ позволяет учитывать интегрально вклад (доли) диффузионных и поверхностных процессов. Возможен следующий сценарий возникновения двухпиковой структуры спектра. После десорбции с поверхности и из подповерхностного слоя поток локально падает. Затем поток начинает снова расти. Причина: дальнейший нагрев и образовавшийся большой градиент концентрации у поверхности (что активизирует диффузионную подкачку из объема). Таким образом, приписывание каждому экспериментальному локальному пику энергий связи «ловушек» в объеме требует дополнительного физического обоснования.

Один из способов добавления пиков в модельном спектре – учет возможных существенных дефектов в материале:

$$\partial_t c = D\partial_x^2 c - \sum\nolimits_{\nu=1}^{m} \Big[a_\nu^- \big[1 - Z_\nu\big]c - a_\nu^+ z_\nu\Big],$$
$$\partial_t z_\nu = a_\nu^-(T)\big[1 - Z_\nu\big]c(t,x) - a_\nu^+(T)z_\nu(t,x).$$

Здесь $z_\nu(t,x)$ – концентрации атомов водорода, захваченного дефектами различных типов; $a_\nu^{\mp}$ – коэффициенты поглощения и выделения H ловушками; $Z_\nu \stackrel{\text{def}}{=} z_\nu(t,x)/z_{\max}^\nu$ – степень насыщения $\left(z_{\max}^\nu = \max z_\nu\right)$. Для практических целей захват учтен в простейшей «интегральной» форме, уточнение геометрии дефектов и их распределения существенно усложнило бы модель. Если дефект, например, не микрополости, а включения гидридной фазы, то на этапе дегазации соответствующий коэффициент $a_j^-(T) \equiv 0$, а значение $a_j^+(T) > 0$ лишь после достижения критической температуры: $T(t) \geqslant T_{\text{crit}}$.

При численном моделировании неунимодального спектра методика разложения на элементарные реакции (в терминах усредненной объемной концентрации) может давать хорошие приближения, но не для «энергий связи» захваченного в объеме водорода, а для энергий активации физико-химических процессов десорбции, диффузии, разложения «гидридной фазы» (или оксида на поверхности при соответствующем увеличении эффективного коэффициента b) в их динамическом взаимодействии.

В качестве «отправной» точки для численного анализа были взяты экспериментальные графики по никелю и стали из статьи [10]. В указанной работе представлены ТДС-спектры при различных значениях давления насыщения и времени сорбции. Поэтому уточним численное моделирование предварительного этапа насыщения пластины водородом. До этапа сорбции образец обезводорожен $c(t,x) = 0$. Насыщение проводится при относительно высокой температуре $\overline{T}$ (для ускорения физико-химических процессов), при постоянном давлении $\bar{p}$ в течение времени $\bar{t}$. В статье [10] исследуется термовыделение водорода из металлических лент толщиной 0,02 см в условиях сорбции: $\overline{T} = 770\,\text{K}$, $\bar{p} \in [20,\ 37,4]\,\text{Торр}$, $\bar{t} \in [3,\ 60]\,\text{мин}$. В обозначениях, принятых в рассматриваемой краевой задаче, на подготовительном этапе насыщения имеем стандартное уравнение диффузии в объеме (6), где $D = D(\overline{T}) = \text{const}$, $t \in (0, \bar{t})$, начальная концентрация нулевая. В граничном условии (7) $T = \overline{T} = \text{const}$, $p = \bar{p} = \text{const}$, D, b, s, g, μ — постоянные. Определяющая роль у сорбционного потока μsp. Если время сорбции достаточно велико, в образце устанавливается равновесная концентрация $\bar{c}$, определяемая из соотношения $\mu(\overline{T})s(\overline{T})\bar{p} = b(\overline{T})\bar{c}^2/g^2(\overline{T})$ (производные в (7) равны нулю), модель соответствует диапазону $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$. Учет времени предварительного этапа сорбции и основного этапа ТДС-дегазации ведем по отдельности. В начале эксперимента термодесорбции водорода из пластины $t = 0$, $T = T_0$, $c(0,x) = c_0$.

В дальнейшем при численном моделировании используем следующие значения параметров: $\ell = 0,02$ см, $\beta = 0,5$ К/с, $T_0 = 293$ К, $\bar{t} = 3600\,\text{с}$, $\overline{T} = 770$ К, $[E]$ = кДж/моль. Никель: $b_0 = 3,39 \cdot 10^{-15}$ см^2/с, $E_b = 43,2$, $D_0 = 4,83 \cdot 10^{-3}$ см^2/с, $E_D = 78$, $g_0 = 20$ с$^{-1}$, $E_g = 0$, $s_0 = 0,018$, $E_s = 61,4$, $\bar{p} = 37,4\,\text{Торр}$, $\bar{c} = 2,04 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Сталь 12Х10Н10Т: $b_0 = 1,29 \cdot 10^{-15}$ см^2/с, $E_b = 55$, $D_0 = 1,17 \cdot 10^{-1}$ см^2/с, $E_D = 96$, $g_0 = 350$ с$^{-1}$, $E_g = 5$, $s_0 = 6 \cdot 10^{-4}$, $E_s = 110$, $\bar{p} = 100\,\text{Торр}$, $\bar{c} = 4,45 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Отметим, что в краевой задаче диффузия и процессы на поверхности не просто суммируются, а активно взаимодействуют, связь записана в форме динамических нелинейных граничных условий.

Распределение водорода на предварительном этапе насыщения представлено на рисунке 7. Задача по постановке симметричная, поэтому достаточно изобразить лишь половину профиля концентрации $c(t,x)$, $x \in [0, \ell/2]$, $t \in [0, \bar{t}]$. Концентрация растворенного водорода в образце представлена в относительном масштабе $c/\bar{c} \in [0,1]$.

Отметим, что для никеля очень быстро достигается равновесная концентрация на поверхности и в подповерхностном слое (см. рис. 7), процесс сорбции лимитируется диффузией (DLR – diffusion limited regime). Забегая вперед, отметим, что этот же диффузионный режим сохраняется во всем широком температурном диапазоне последующей ТДС-дегазации водорода из никелевой пластины. Зафиксировав условия сорбции из статьи [10] для никеля, имеем $\ell = 0,02$ см, $\overline{T} = 770$ К, $\bar{p} = 37,4$ Торр, $\bar{t} = 3600$ с. В рамках описанной математической модели получаем к моменту завершения этапа сорбции концентрацию c_0, близкую к равновесной. Общее количество водорода в образце составляет примерно 91% от возможного равновесного значения.

Для стали (см. рис. 7), напротив, режим проникновения водорода лимитируется поверхностью (SLR – surface limited regime). Вновь забегая вперед, отметим, что для стали SLR сохраняется во всем температурном диапазоне ТДС-дегазации. Концентрация водорода в образце близка к равномерной. Однако в условиях насыщения ($\ell = 0,02$ см, $\overline{T} = 770$ К, $\bar{p} = 100$ Торр, $\bar{t} = 3600$ с) к моменту завершения этапа сорбции имеем концентрацию c_0 заметно ниже равновесной. Интегрально общее количество водорода составляет примерно 63% от возможного равновесного значения.

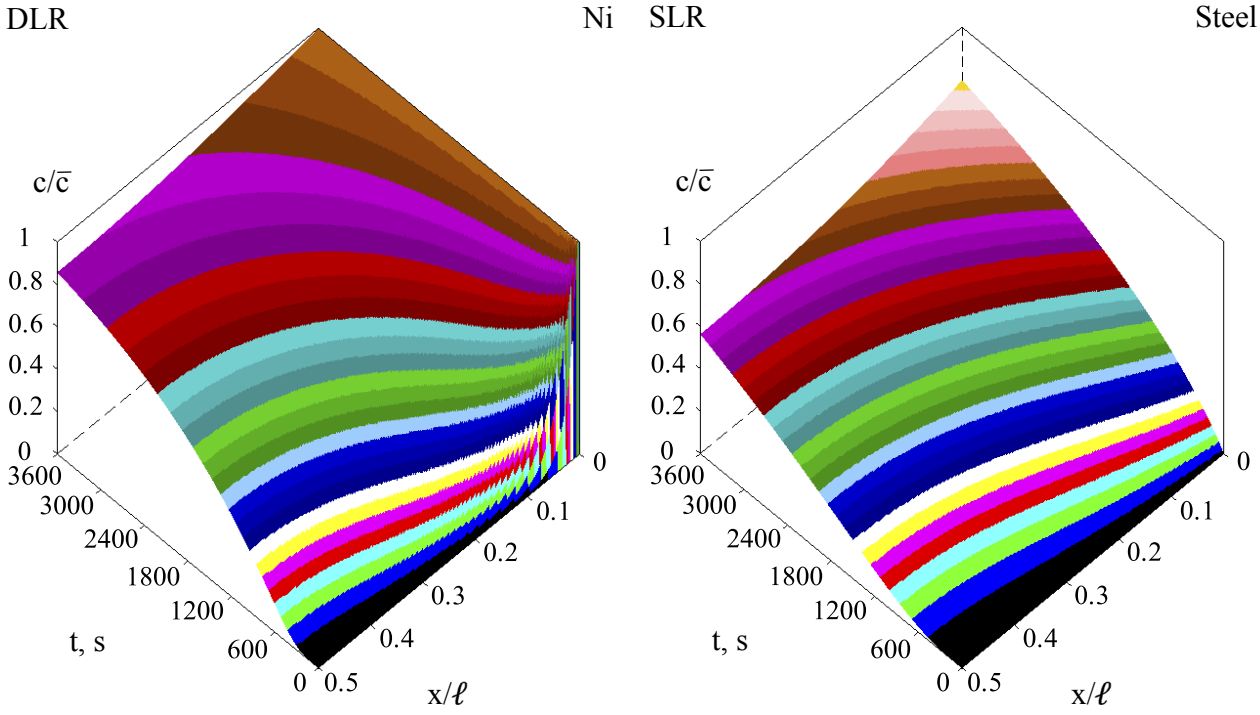


Рис. 7. Сорбция водорода (предварительное насыщение). Половина профиля концентрации
Fig. 7. Hydrogen sorption (pre-saturation). A half of the concentration profile

Проиллюстрируем влияние параметров модели, которые можно изменять в эксперименте. Согласно принятой модели заранее знаем лимитирующие факторы каждого пика, поэтому проследим различия в численных спектрах при вариациях параметров.

На рисунках 8–10 представлены численные ТДС-спектры при варьировании условий сорбции. Рисунок 8 иллюстрирует чувствительность спектров к температуре насыщения. Для никеля максимум потока достигается в низкотемпературном пике, обусловленном десорбцией с поверхности (поверхность заполнена, см. рис. 7). При снижении температуры сорбции до $\overline{T} = 570$ K высокотемпературный пик не наблюдается: недостаточно температуры для активации диффузионного потока в объем, диффузионный пик незаметен в масштабе десорбционного пика. Для стали десорбционный поток заметно изменяется при небольшом изменении температуры насыщения. Исследуемый образец достаточно тонкий, пики сравнимы по размеру. Максимум потока может наблюдаться и при низкотемпературном пике (обусловленном десорбцией с поверхности), и при высокотемпературном (диффузионном) пике.

На рисунке 9 показано влияние давления насыщения на кривую ТДС-дегазации. Качественно вариации спектров аналогичны изменениям, представленным на рисунке 8. При насыщении сорбционный поток $\mu(\overline{T})s(\overline{T})\bar{p}$ определяется произведением параметров.

На рисунке 10 иллюстрируются численные ТДС-спектры при изменении времени сорбции. Для никеля на графике наблюдаем два относительно изолированных пика. По рисунку 7 для никеля видим, что поверхность на этапе насыщения заполняется относительно быстро. При варьировании $\bar{t}$ (рис. 10) низкотемпературный пик не изменяется, высокотемпературный пик становится более выраженным с ростом времени сорбции (увеличением концентрации растворенного в образце водорода). За время $\bar{t} = 3600$ с в объеме устанавливается концентрация, близкая к равновесной (кривая 4). Увеличивая время сорбции еще на час, ТДС-спектр смещается незначительно (кривая 5).

Для стали на рисунке 10 видим двухпиковый спектр. Пики не изолированы друг от друга и с изменением $\bar{t}$ изменяются соразмерно. Для сопоставления на графике пунктирной линией добавлен спектр, соответствующий равновесной начальной концентрации $\bar{c}$.

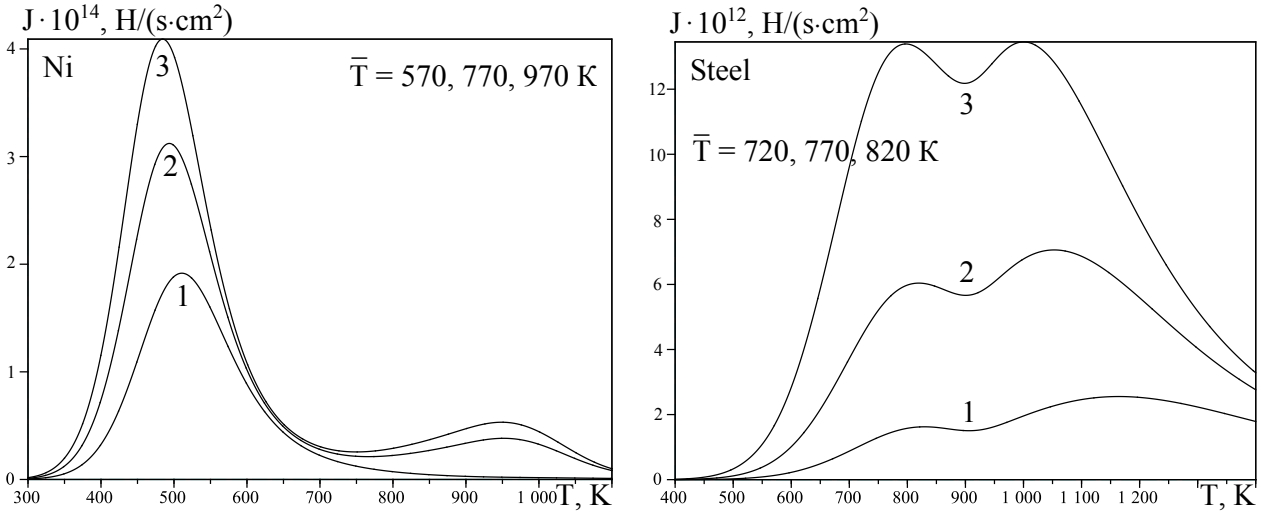


Рис. 8. Численный ТДС-спектр, распределенная модель. Влияние температуры насыщения
Fig. 8. Numerical TDS spectrum, a distributed model. Impact of the saturation temperature

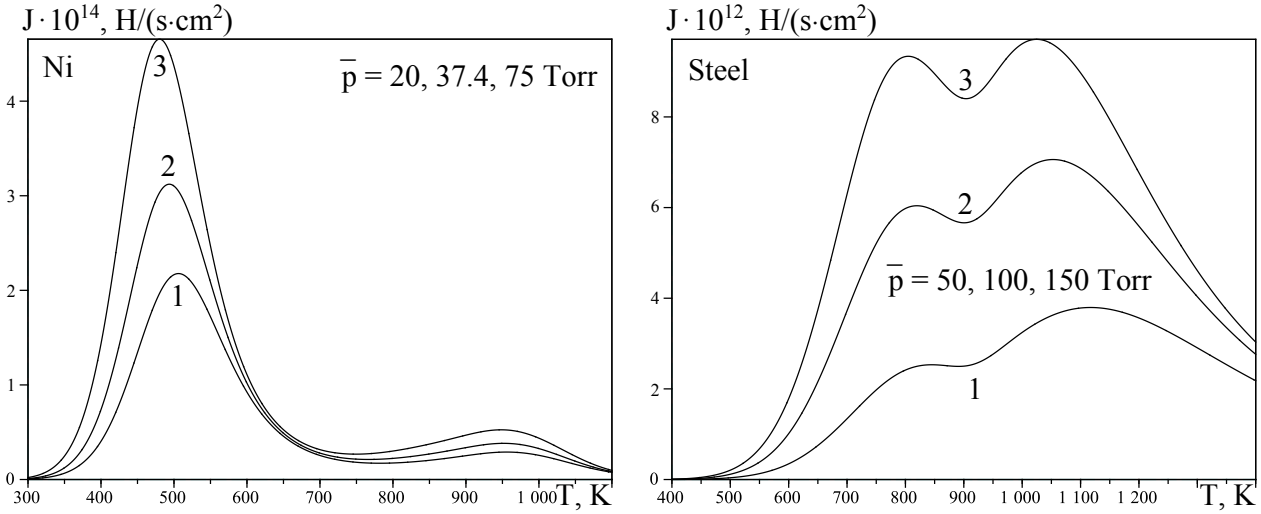


Рис. 9. Численный ТДС-спектр, распределенная модель. Влияние давления насыщения
Fig. 9. Numerical TDS spectrum, a distributed model. Impact of the saturation pressure

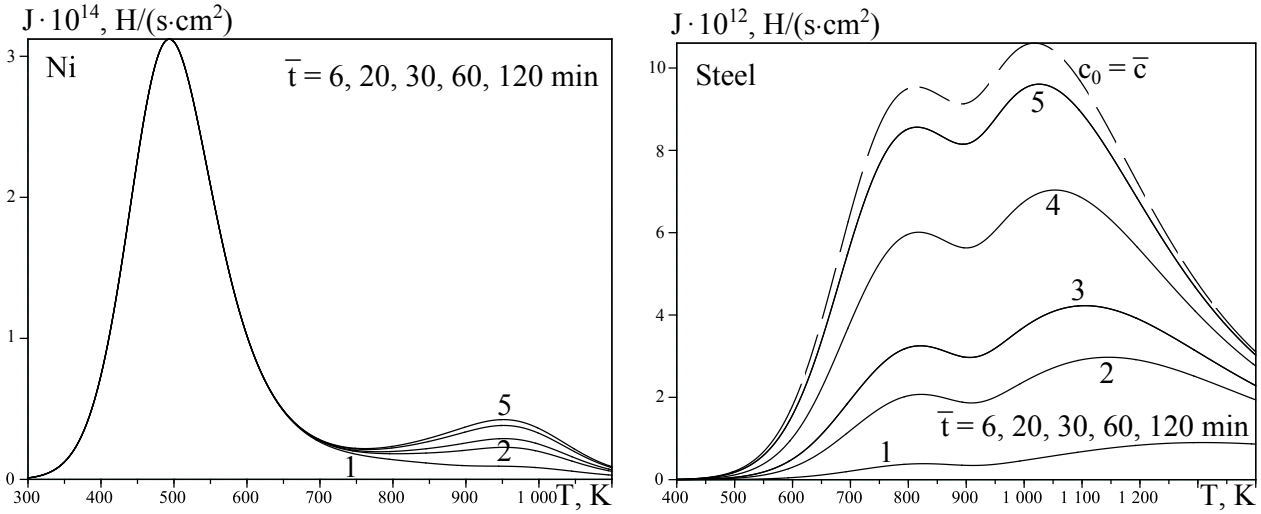


Рис. 10. Численный ТДС-спектр, распределенная модель. Влияние времени сорбции
Fig. 10. Numerical TDS spectrum, a distributed model. Impact of the sorption time

Рисунки 11 и 12 иллюстрируют влияние толщины образца на спектр дегазации. При изменении толщины образца ℓ прослеживается различное поведение поверхностных и диффузионных пиков. На рисунке 11 представлены ТДС-спектры при концентрации c_0, определяемой диффузионной моделью и условиями сорбции. Очевидно, что за фиксированное время сорбции для тонких образцов удается достичь более высокой начальной концентрации водорода. С ростом толщины достигается в среднем меньшая концентрация растворенного водорода в объеме (для стали процесс лимитируется поверхностью), поэтому максимум высокотемпературного диффузионного пика может снижаться (см. рис. 11, сталь). Однако с уменьшением толщины пластины снижается и объем образца, что приводит к невыраженности высокотемпературного пика (см. рис. 11, никель).

На рисунке 12 показаны ТДС-спектры при варьировании ℓ в случае равновесной начальной концентрации. Для никеля пики относительно изолированы друг от друга. Низкотемпературный пик не реагирует на изменение толщины пластины (поверхность заполнена, см. рис. 7), десорбция с поверхности и подповерхностного слоя не меняется. Для диффузионных пиков наблюдается склейка восходящих фронтов с ростом толщины. Для стали высокотемпературный пик становится более выраженным с увеличением ℓ. На рисунках 11 и 12 при уменьшении толщины температурные максимумы сближаются и ТДС-спектр приобретает однопиковый вид.

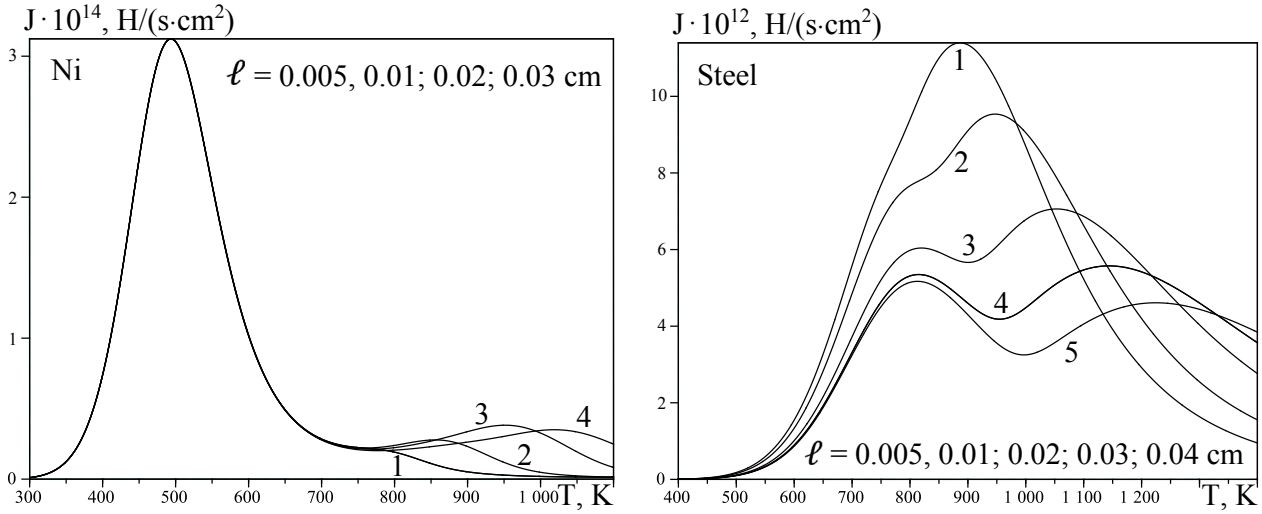


Рис. 11. Численный ТДС-спектр, распределенная модель. Влияние толщины образца
Fig. 11. Numerical TDS spectrum, a distributed model. Impact of the sample thickness

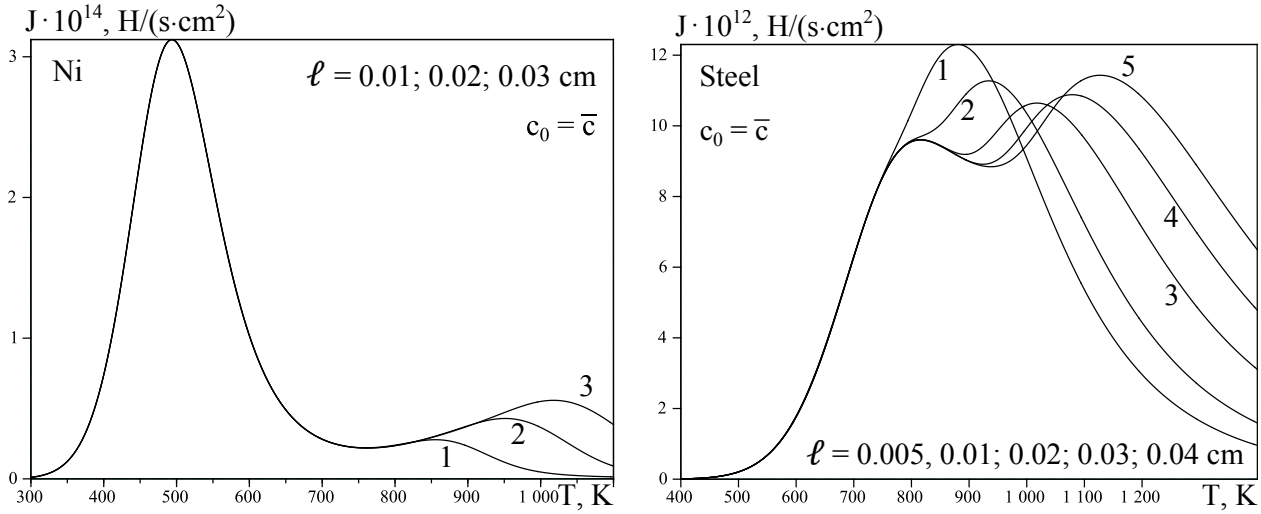


Рис. 12. Численный ТДС-спектр. Влияние толщины образца (начальная концентрация равновесная)
Fig. 12. Numerical TDS spectrum. Impact of the sample thickness (initial concentration equilibrium)

Изменение численных ТДС-спектров (модель в форме краевой задачи) при варьировании скорости нагрева β показано на рисунке 13. В координатах (T, J) прослеживается склейка восходящих фронтов пика, обусловленного поверхностными процессами. Качественные изменения при варьировании β аналогичны модельным спектрам, наблюдаемым на рисунках 4, 6 для усредненной концентрации в форме реакции 1–2 порядка.

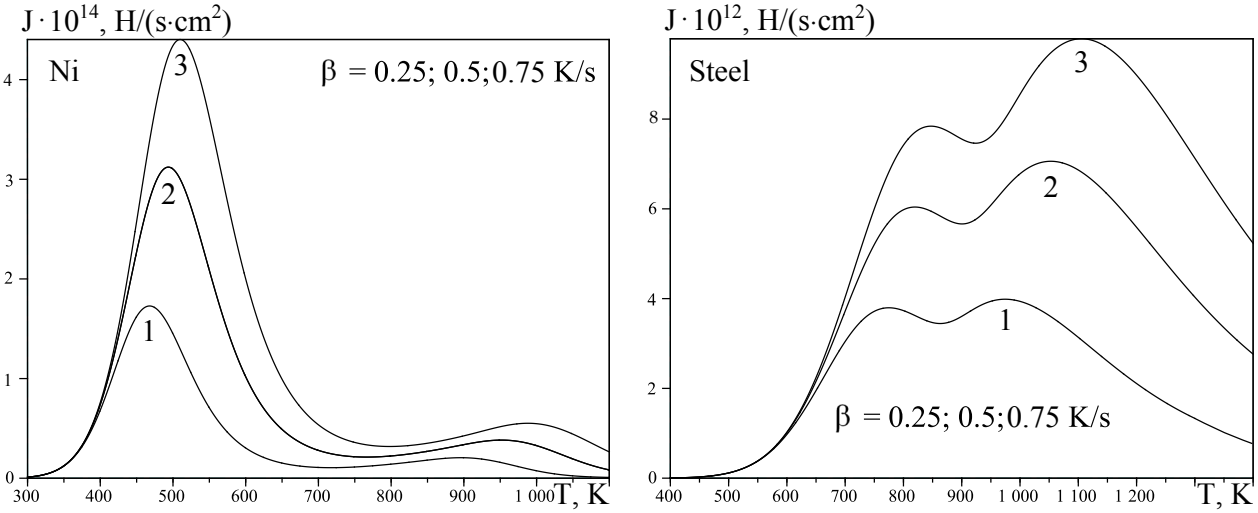


Рис. 13. Численный ТДС-спектр, распределенная модель. Влияние скорости нагрева
Fig. 13. Numerical TDS spectrum, a distributed model. Impact of the heating rate

Заключение

Проведено численное исследование двухпиковых спектров ТДС-дегазации на примере данных по хорошо изученным металлическим материалам, никелю и стали марки 12Х18Н10Т. Удалось рассмотреть различные варианты эксперимента:

- максимальный поток достигается в низкотемпературном и в высокотемпературном пиках;
- поверхностный и диффузионный пики смоделированы как в относительно изолированном друг от друга виде, так и при активном взаимодействии;
- ТДС-дегазация проводится в режиме, лимитированном поверхностью, и в диффузионном режиме;
- исследована сорбция водорода в поверхностном и диффузионном режимах;
- проведены эксперименты по ТДС-дегазации в условиях как равновесной начальной концентрации, так и существенно меньшей (соответствующей условиям сорбции в экспериментах).

Целесообразно провести дегазацию на пластинах разной толщины. Если пики остаются соизмеримыми по площади, то это аргумент в пользу моделей, оперирующих объемными характеристиками. Если первый пик практически не изменился, а последующий значительно возрос с увеличением толщины, то целесообразно взять за основу диффузионную модель в объеме с учетом поверхностных процессов (динамические граничные условия).

При обоснованной необходимости в уравнение диффузии можно добавить слагаемые обратимого захвата, что лишь технически усложнит численное моделирование. Характерные изменения спектра, полученные численным моделированием при варьировании параметров, позволяют более обоснованно судить о динамике различных физико-химических процессов при ТДС-дегазации.

Литература

1. *Взаимодействие* водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. 296 с.

2. *Водород* в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2. 506, 430 с.

3. *Изотопы* водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.

4. *Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М.* Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: МГУ, 1965. 405 с.

5. *Нечаев Ю. С.* О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // Успехи физических наук. 2006. Т. 176(6). С. 581–610.

6. *Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С.* Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.

7. *Шьюмон П.* Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966.

8. *Взаимодействие* изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-07 / Ред. А. А. Юхимчук, А. А. Курдюмов, И. Л. Малков. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008. С. 100–138.

9. *Взаимодействие* изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 223–252.

10. *Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А., Бойцов И. Е., Малков И. Л.* Водород и гелий в никеле и стали 12Х18Н10Т // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, вып. 6. С. 3–10.

11. *Atsumi H., Kondo Y.* Retention and release of hydrogen isotopes in carbon materials priorly charged in gas phase // Fusion Eng. Des. 2018. Vol. 131. P. 49–53. doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.039

12. *Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X.* Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling // Int. J. Hydrog. Energy. 2015. Vol. 40. P. 2871–2881. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069

13. *Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Shurygina N. A., Cheretaeva A. O., Pisarev A. A.* On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2019. Vol. 28, iss. 2. P. 147–149. doi: 10.1080/1536383X.2019.1680982

14. *Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V.* Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. Vol. 36(1). P. 1239–1247. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121

15. *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 520. P. 1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034

16. *Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Thermochim. Acta. 2014. Vol. 590. P. 1–23. doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036

17. *Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.* Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb–Foster model in simulation of thermal desorption spectrum // Comp. Mater. Sci. 2012. Vol. 51. P. 322–330. doi: 10.1016/j.commatsci.2011.07.009

18. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermodesorption // Adv. Mater. Sci. Appl. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003

19. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Vol. 42(1). P. 405–415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104

20. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // Appl. Math. Modelling. 2009. Vol. 33. P. 3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018

21. *Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Fomkina O. V.* Identification of hydrogen permeability parameters of membrane materials in an aggregated experiment // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. Vol. 45. P. 7433–7443. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.098

References

1. *Zakharov F. P. (ed.).* Interaction of hydrogen with metals. Moscow: Nauka; 1987. 296 p. (In Russ.)

2. *Alefel'd G., Fel'kl' I. (eds.).* Hydrogen in metals. Moscow: Mir; 1981. Vol. 1, 2. 506, 430 p. (In Russ.)

3. *Yukhimchuk A. A. (ed.)* Hydrogen isotopes. Fundamental and applied studies. Sarov: RFYaTs-VNIIEF; 2009. 697 p. (In Russ.)

4. *Landau L. D., Akhiezer A. I., Lifshits E. M.* A course of general physics. Mechanics and molecular physics. Moscow: MSU; 1965. 405 p. (In Russ.)

5. *Nechaev Yu. S.* On the nature, kinetics and limit values of hydrogen sorption by carbon nanostructures. *Advances in Physical Sci.* 2006;176(6):581–610.

6. *Pisarev A. A., Tsvetkov I. V., Marenkov E. D., Yarko S. S.* Hydrogen permeability through metals. Moscow: IIFI; 2008. 144 p. (In Russ.)

7. *Sh'yumon P.* Diffusion in solids. Moscow: Metallurgiya; 1966. (In Russ.)

8. *Yukhimchuk A. A., Kurdyumov A. A., Malkov I. L. (eds.).* Interaction between hydrogen isotopes and structural materials. IHISM-07. Sarov: RFYaTs-VNIIEF; 2008. P. 100–138. (In Russ.)

9. *Yukhimchuk A. A. (ed.).* Interaction between hydrogen isotopes and structural materials. IHISM-08 Junior. Sarov: RFYaTs-VNIIEF; 2009. P. 223–252. (In Russ.)

10. *Denisov E. A., Kompaniets T. N., Yukhimchuk A. A., Boitsov I. E., Malkov I. L.*

Hydrogen and helium in nickel and 12X18H10T steel. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics.* 2013;83(6):3–10. (In Russ.)

11. *Atsumi H., Kondo Y.* Retention and release of hydrogen isotopes in carbon materials priorly charged in gas phase. *Fusion Eng. Des.* 2018;131:49–53. doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.039

12. *Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X.* Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2015;40:2871–2881. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069

13. *Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Shurygina N. A., Cheretaeva A. O., Pisarev A. A.* On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2019;28(2):147–149. doi: 10.1080/1536383X.2019.1680982

14. *Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V.* Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2011;36(1):1239–1247. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121

15. *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta.* 2011;520:1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034

16. *Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochim. Acta.* 2014;590:1–23. doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036

17. *Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.* Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb–Foster model in simulation of thermal desorption spectrum. *Comp. Mater. Sci.* 2012;51:322–330. doi: 10.1016/j.commatsci.2011.07.009

18. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermodesorption. *Adv. Mater. Sci. Appl.* 2014;3(3):120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003

19. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017;42(1):405–415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104

20. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding. *Appl. Math. Modelling.* 2009;33:3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018

21. *Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Fomkina O. V.* Identification of hydrogen permeability parameters of membrane materials in an aggregated experiment. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020;45:7433–7443. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.098

Поступила в редакцию / received: 24.05.2022; принята к публикации / accepted: 20.06.2022.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Заика Юрий Васильевич
д-р физ.-мат. наук, профессор, руководитель лаборатории моделирования природно-технических систем

e-mail: zaika@krc.karelia.ru

Костикова Екатерина Константиновна
канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

e-mail: kostikova@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Zaika, Yury
Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Laboratory of Natural-Technical System Modelling

Kostikova, Ekaterina
Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher