

Научная статья
УДК 519.633:539.219.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.013

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Юрий Васильевич Заика^{1✉}, Екатерина Константиновна Костикова²

^{1, 2}*Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия*

¹*zaika@krc.karelia.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0002-8970-5650>*

²*kostikova@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5433-8360>*

Аннотация

Выполнено исследование спектров термодесорбции изотопов водорода из конструкционных материалов с использованием математических моделей. Интерес представляет выявление соответствующих каждому пику причин и «движущих сил» физико-химического характера и последующая параметрическая идентификация в соответствии с принятой физически обоснованной моделью. Приведен анализ различных математических моделей для двухпиковых спектров из металлических материалов и результаты численного моделирования в среде программирования *Scilab*.

Ключевые слова:

термодесорбция водорода, численное моделирование

Благодарности:

исследование выполнено в рамках государственного задания Института прикладных математических исследований Карельского научного центра Российской академии наук, тема научно-исследовательской работы — «Методы и алгоритмы анализа динамики систем со структурными изменениями и нелинейными краевыми условиями» (регистрационный номер 121031800068-6).

Для цитирования:

Заика Ю. В., Костикова Е. К. Численное моделирование спектра термодесорбции водорода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Информационные технологии. 2023. Т. 14, № 7. С. 123–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.013.

Original article

NUMERICAL MODELING OF THE SPECTRUM OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION

Yury V. Zaika^{1✉}, Ekaterina K. Kostikova²

^{1, 2}*Institute of Applied Mathematical Research of the Karelian Research Centre
of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia*

¹*zaika@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8970-5650>*

²*kostikova@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5433-8360>*

Abstract

The spectra of thermal desorption of hydrogen isotopes from structural materials was studied using mathematical models. Of interest is the identification of the causes and "driving forces" of a physicochemical nature corresponding to each peak and subsequent parametric identification in accordance with the accepted physically based model. The analysis of various mathematical models for two-peak spectra of metallic materials and the results of numerical modeling in *Scilab* software are presented.

Keywords:

hydrogen thermal desorption, numerical modeling

Acknowledgments:

the study was carried out within the framework of the Institute of Applied Mathematical Research of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, the topic of the research work "Methods and algorithms for analyzing the dynamics of systems with structural changes and nonlinear boundary conditions" (registration number 121031800068-6).

For citation:

Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Numerical modeling of the spectrum of hydrogen thermal desorption // Transactions of the Kola Scientific Center of RAS. Series: Information Technologies. 2023. Vol. 14, No. 7. P. 123–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.7.013.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с твердым телом носит многоплановый характер [1–5]: защита конструкционных материалов от водородной коррозии, транспортировка углеводородов, водородная энергетика, перспективы термоядерного синтеза. Одним из наиболее информативных методов исследования кинетики взаимодействия новых конструкционных материалов с водородом является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец материала (пластина), предварительно насыщенный растворенным атомарным водородом, медленно нагревается в условиях вакуумирования. С помощью масс-спектрометра регистрируется поток дегазации. Зависимость плотности потока водорода (количество атомов, десорбировавшихся с см^2 поверхности двусторонней пластины в секунду) от текущей температуры и дает ТДС-спектр. Если модель оперирует усредненной по объему концентрацией, то производится перерасчет потока дегазации на см^3 .

Укажем лишь некоторые работы, близкие к излагаемому материалу. Общий анализ и практические рекомендации содержатся в обзорах [6, 7]. Подробно изложены разработки методики исследования спектров на основе классического метода Киссинджера. Соответствующие модели оперируют усредненной по объему образца концентрацией абсорбированного водорода. Отметим обзор моделей в работе [8] и анализ границ применимости формулы Киссинджера в сопоставлении с распределенной моделью с обратимым захватом диффузанта ловушками (модель МакНабба — Фостера) [9]. Эффекту захвата в ТДС-экспериментах посвящена работа [10]. В статьях [11–13] представлены исследования в области водородного материаловедения для термоядерной энергетике. Особое место занимает гидридная тематика. Общая распределенная модель дегидрирования изложена в работе [14], прикладные задачи и соответствующие модели представлены в статьях [15–17]. Модели термодесорбции и водородопроницаемости с учетом различных стадий переноса и численные методы решения краевых задач описаны в исследованиях [18–20]. Работы [21–24] акцентированы на интерпретации спектров.

Численные эксперименты показывают [18, 20], что как минимум два ярко выраженных пика может дать динамика взаимодействия «поверхность – объем» (при стандартном уравнении диффузии без слагаемых захвата). В работе [20 (Fig. 10)] приведены графики, когда в рамках модели с уравнением диффузии описываются сразу два пика для экспериментальных данных (сталь, бериллий, вольфрам). Такая ситуация численно наблюдается, если энергии активации диффузии и десорбции находятся в диапазонах, когда ни один из факторов не является единственным лимитирующим. Локальные пики не обязательно соотносить с различными энергиями связи атомов водорода в объеме материала. Это важно, поскольку экспериментальные результаты на исчезающе тонких по объему мембранах экстраполируются на защитные конструкции реакторов, включая проект ITER. Ловушки (захват неоднородностями материала), безусловно, существуют. Но определяющее влияние захвата в объеме по существу прикладной задачи необходимо обосновывать.

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

Рассмотрим вначале уравнение реакции первого порядка $\dot{X}(t) = -K(T)X(t)$. Здесь $X(t)$ — 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 невысокой скоростью β , $[\beta] = \text{K/s}$). Для уточнения связи кинетического коэффициента с коэффициентом диффузии приведем кратко схему вывода уравнения, когда дегазация лимитирована диффузией. Рассмотрим простейшую краевую задачу:

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

Здесь c — концентрация ($[c] = 1_{\text{H}}/\text{см}^3$), D — коэффициент диффузии, ℓ — толщина пластины. В начальный момент времени атомарный водород распределен равномерно. Затем вследствие вакуумирования мгновенно (в относительном масштабе времени) устанавливаются нулевые концентрации в подповерхностном объеме.

После перехода к безразмерным переменным $\tilde{t} = \int_0^t D(T(s)) ds / \ell^2$, $\tilde{x} = x / \ell$, $\tilde{c} = c / c_0$ получаем формально $D = 1$, $\ell = 1$, $c_0 = 1$ (в выкладках в пределах абзаца оставляем прежние обозначения, не усложняя их тильдами). Тогда для усредненной переменной $\bar{c}(t) = \int_0^1 c(t, x) dx$ (см., например, работу [25, с. 27]) справедливо представление:

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

При анализе ТДС-спектров нас интересует производная $d\bar{c}/dt$, которая при $t = 0$ не определяется почленным дифференцированием ряда. Это следствие несогласованности начального и граничных условий. 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 соответствовать начальным данным $\bar{c}(0) = c_0 = 1$, увеличим коэффициент с $8/\pi^2$ до 1. В итоге для аппроксимации $X(t) \approx \bar{c}(t)$ ($t \geq 0$) примем модель $\dot{X}(t) = -X(t)/\tau$, $X(0) = X_0 = 1$.

Возвратимся к исходным переменным (t, x, c) : $\dot{X}(t) = -K(T)X(t)$, $X(0) = X_0 = c_0$, $K(T) = \pi^2 \ell^{-2} D(T)$. Здесь $X(t)$ — усредненная по объему концентрация растворенного атомарного водорода, оставшаяся в образце к моменту $t > 0$. Модель работоспособна, когда нас интересует интегральный поток десорбции без детализации физико-химических процессов.

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 [3]. Если $c(t, x) \approx c(t)$, то для приближения $X(t) \approx c(t)$ принимаем модель $\ell dX/dt = -2b(T)X^2$, $X(0) = c_0$.

В широком диапазоне условий эксперимента диффузия и десорбция с поверхности существенно взаимозависимы (динамика процессов на поверхности диктует граничные условия для уравнения диффузии). Такие более детализированные модели требуют разработки специализированного математического обеспечения [19, 20]. Синтезируя приведенные рассуждения, рассмотрим усредненную модель (с учетом равномерного нагрева $T(t) = T_0 + \beta t$, $dT = \beta dt$):

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1} K(T) X^\alpha(T), \quad X(T_0) = c_0, K(T) = K_0 \exp\{-Q[RT]^{-1}\}, \quad T \in [T_0, T_*].$$

Здесь $\alpha \in [1, 2]$, T_0 — начальная температура (обычно комнатная), когда десорбция водорода практически отсутствует; T_* — конечная температура (когда десорбция уже пренебрежимо мала на фоне максимума потока); переменная $X(T)$ имеет смысл усредненной по объему образца концентрации $\bar{c}$. В силу $t \leftrightarrow T$ можно записать $X(T) = \bar{c}(T)$. ТДС-спектр выражается как $w(T) = -dX/dT$. Дробный (континуальный) параметр $\alpha \in [1, 2]$ позволяет учитывать степень участия лимитирующих факторов. Применяем усреднение не только по концентрации, но и по процессам диффузии и рекомбинации. Усредненные по концентрации модели удовлетворительно описывают основную часть изолированного всплеска на ТДС-спектре.

Для определенности в численных экспериментах ориентируемся на данные по никелю (рис. 8 в статье [24]). На указанном рисунке представлены два экспериментальных ТДС-спектра никелевой пластины толщиной 0,05 см при нагреве со скоростью 5 К/с. Первый спектр — исходный образец (ТДС-спектр с одним выраженным пиком). Второй — после осаждения на поверхность пластины атомов алюминия слоем в 200 нм. Спектр из образца после обработки имеет два выраженных изолированных пика (первый из них, низкотемпературный пик, имеет бóльший максимум) и менее

выраженный широкий трапецевидный пик в области высоких температур. На рисунке 1 эти данные представлены круглыми маркерами. Площадь двухпикового подграфика спектра после обработки поверхности образца значительно увеличивается. Можно предположить, что термодесорбция лимитируется преимущественно поверхностью ($\alpha > 1,5$). Выполним разложение экспериментального многопикового спектра на сумму двух реакций дробного порядка. Результаты численного моделирования представлены на рис. 1 сплошными линиями. Модельные параметры пиков указаны на рисунке. Рисунок 2 иллюстрирует влияние порядка реакции α на форму пиков. Восходящий фронт стабилен. Нисходящий фронт становится более пологим с ростом α . Параметры на рисунках указаны в порядке достижения максимумов пиков при увеличении температуры (слева направо), а при отсутствии сдвига по температуре — по возрастанию значения максимума потока.

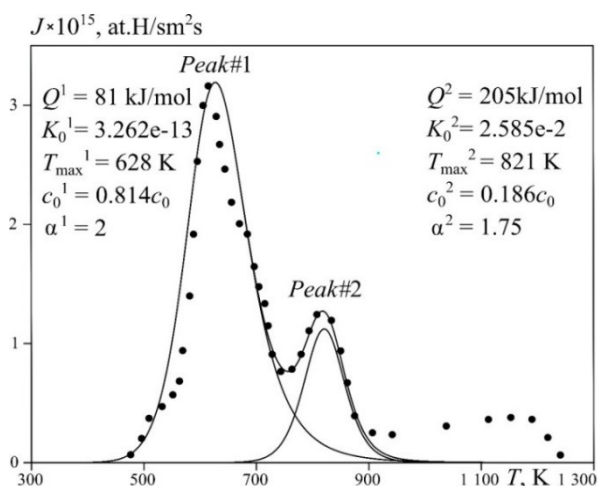


Рис. 1. Разложение спектра на сумму 2-х реакций

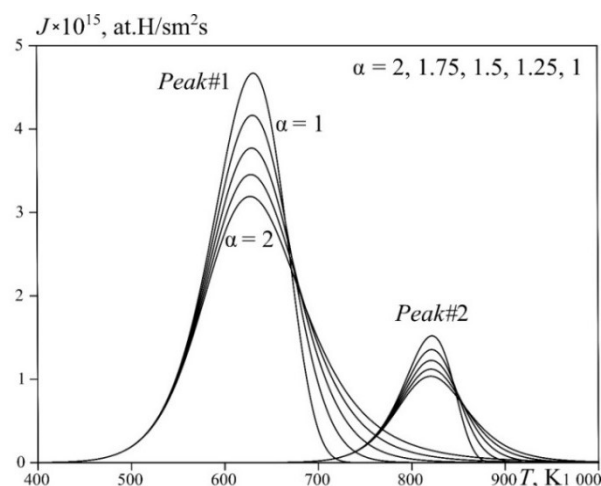


Рис. 2. Пики, влияние параметра α

Проиллюстрируем влияние аррениусовских параметров (K_0 , Q) на численный спектр — сумму двух реакций. Дробный параметр α позволяет учесть пропорциональное влияние физико-химических процессов в образце. На рисунках 3, 4 представлены численные спектры при пропорциональном варьировании предэкспоненциальных множителей и энергий активации ТДС-пиков 1 и 2.

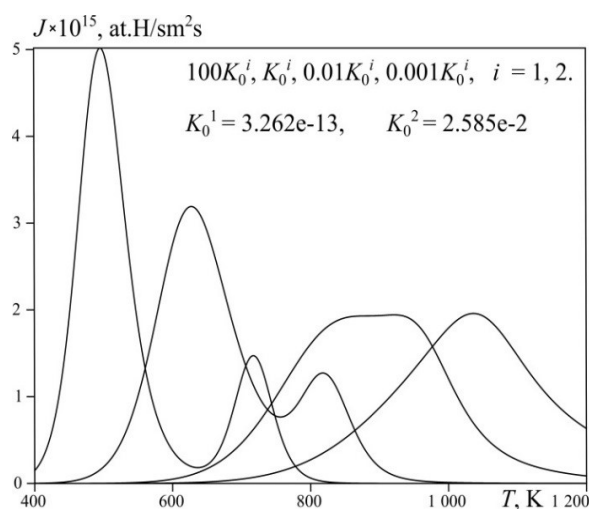


Рис. 3. Сумма реакций, влияние предэкспонент

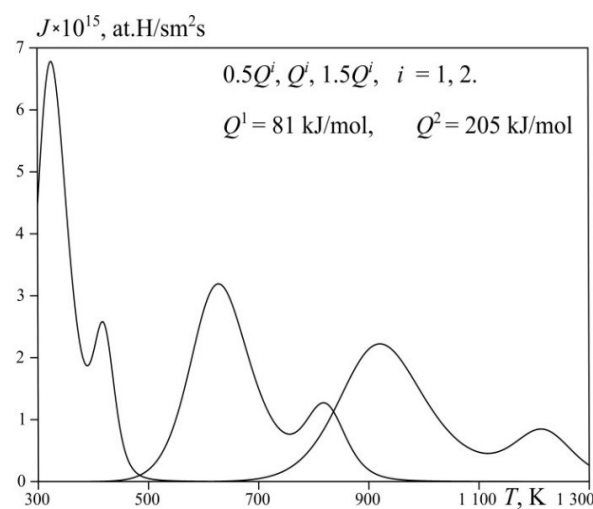


Рис. 4. Сумма реакций, влияние энергий активации

Уточнение кинетического коэффициента

Продолжим рассмотрение модели (усредненной по процессам диффузии и десорбции) динамики средней по объему концентрации:

$$X \approx \ell^{-1} \int_0^\ell c(t, x) dx \Big|_{T(t)} = \bar{c}(T).$$

Выбираем в силу $T(t) = T_0 + \beta t$, $t \leftrightarrow T$, в качестве независимой переменной текущую температуру T . В общем рассмотрении обычно лишь постулируется аррениусовская зависимость кинетического коэффициента от текущей температуры $T = T(t)$: $K(T)$. Для пористых порошкообразных материалов этим можно и ограничиться, определяя по экспериментальным данным величины K_0 и Q .

Если же мы имеем дело с металлами и сплавами, то модель «должна чувствовать» геометрию образца и начальный уровень насыщения: (ℓ, c_0) . Представим эту зависимость в аналитической форме. Обозначим $K_D = \pi^2 D(T)/\ell^2$, $K_b = 2b(T)/\ell$, где $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$, $b = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$. Положим $K(T) = K(T; \alpha, \ell) = K_D^{2-\alpha} \cdot K_b^{\alpha-1}$. Тогда при $\alpha = 1$ получим $K = K_D$ (лимитирование диффузией) и $K = K_b$ — при $\alpha = 2$ (лимитирование десорбцией). Сохранится аррениусовская зависимость по температуре:

$$K(T; \alpha, \ell) = K_0 \ell^{\alpha-3} \exp\{-Q/[RT]\}, \\ K_0 = \pi^{2(2-\alpha)} \cdot 2^{\alpha-1} \cdot D_0^{2-\alpha} \cdot b_0^{\alpha-1}, \quad Q = E_D(2 - \alpha) + E_b(\alpha - 1).$$

Параметр $\alpha \in [1, 2]$ информативен: он показывает в какой пропорции поделили свое взаимозависимое влияние диффузия (объем) и десорбция (поверхность). Выделен множитель $\ell^{\alpha-3}$, так что очень желательны эксперименты на образцах разной толщины. Если перейти к безразмерным долям:

$$\tilde{X} \approx \int_0^\ell c(t, x) dx (\ell c_0)^{-1} \Big|_{T(t)} \in [0, 1],$$

то получим аппроксимационную модель:

$$\frac{d\tilde{X}(T)}{dT} = -\frac{\bar{K}}{\beta} \tilde{X}^\alpha(T), \quad \tilde{X}(T_0) = 1, \\ \bar{K} = K(T) \ell^{\alpha-3} c_0^{\alpha-1}, \quad K(T) = K_0 \exp\{-Q/[RT]\}, \\ K_0 = K_0(\alpha, D_0, b_0) = \pi^{2(2-\alpha)} \cdot 2^{\alpha-1} \cdot D_0^{2-\alpha} \cdot b_0^{\alpha-1}, \\ Q = Q(\alpha, E_D, E_b) = E_D(2 - \alpha) + E_b(\alpha - 1).$$

В кинетическом коэффициенте выделены явно множители $\ell^{\alpha-3}$ и $c_0^{\alpha-1}$. Для параметрической идентификации требуются эксперименты не только при разных ℓ , но и при разных уровнях начального насыщения c_0 . Поэтому предпочтительнее оперировать усредненной по объему концентрацией (без нормировки) и использовать модель $dX/dT = -\beta^{-1} K(T) X^\alpha(T)$, $X(T_0) = c_0$ с кинетическим коэффициентом $K(T; \alpha, \ell)$.

Формально эта модель в классе ОДУ с разделяющимися переменными и интегрируется в квадратурах. Но дальнейшее численное интегрирование не проще, чем численное интегрирование исходного ОДУ, если иметь ввиду распространенные математические пакеты (авторы пользовались свободно распространяемым *Scilab*). Если нет информации о значениях D_0, E_D, b_0, E_b , то воспринимаем α, K_0, Q как независимые подгоночные параметры. Модель в форме реакции порядка $\alpha \in [1, 2]$ способна аппроксимировать лишь унимодальный ТДС-спектр $w(T) = -dX/dT$ ($-d\tilde{X}/dT$).

Если спектр $w(T)$ имеет несколько локальных пиков, то обычно поступают следующим образом. Зависимость $w(T)$ разлагают на сумму реакций порядков и тем самым оценивают значения предэкспонент K_0 и энергий связи Q . Каждый локальный пик интерпретируется как высвобождение водорода, захваченного различными типами ловушек. Строго говоря, локальные пики реакций

несимметричны, но часто почти симметричны. Это позволяет автоматизировать разложение на сумму реакций. В частности, используют разложение $w(T)$ на сумму гауссианов в пакете *Origin*.

В целом это емкая математическая задача. Разложение по степеням аргумента — теория степенных рядов, по гармоникам — теория рядов Фурье. Здесь мы сталкиваемся с более трудной задачей. Базисные функции — суть решения ОДУ с разделяющимися переменными. Но квадратуры не выражаются в элементарных функциях.

Модель с динамическими граничными условиями

Выше рассмотрена модель динамики десорбции в терминах усредненной по объему образца концентрации. Перейдем к более детализированной модели, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя работе [1, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Вакуумную систему считаем достаточно мощной, чтобы пренебречь ресорбцией. Для тонкой однородной пластины толщины ℓ в условиях медленного равномерного нагрева краевая задача ТДС-дегазации примет следующий вид:

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

Здесь $c(t, x)$ — концентрация растворенного Н; $q(t)$ — поверхностная концентрация; D , b , g — (аррениусовские) коэффициенты диффузии, десорбции, быстрого растворения (локального квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентраций); $J(T)$ — плотность потока десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы, $[J]=1_{\text{H}}/(\text{см}^2 \text{ с})$). В силу $t \leftrightarrow T$ используем и упрощенную запись $J(t) \equiv J(T(t))$.

Алгоритм решения краевых задач термодесорбции на основе разностных схем (включая учет обратимого захвата диффузанта различного рода ловушками) подробно описан в работе [19]. Аппроксимация в классе ODE представлена в исследовании [20]. 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 модели для усредненной концентрации параметр $\alpha \in [1, 2]$ позволяет учитывать лишь интегрально вклад (доли) диффузионных и поверхностных процессов.

При численном моделировании использовались следующие базовые значения параметров, ориентированные на экспериментальные данные: $\ell = 0,05 \text{ см}$, $b_0 = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $E_b = 66 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 0,4 \text{ см}^2/\text{с}$, $E_D = 66 \text{ кДж/моль}$, $g_0 = 17 \text{ см}^{-1}$, $E_g = 0$, $c_0 = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T_0 = 293 \text{ К}$, $\dot{T} = \beta = 5 \text{ К/с}$. Параметры с индексом 0 у b , D означают предэкспоненты в аррениусовской зависимости, E — энергии активации. После десорбции с поверхности и из подповерхностного слоя поток локально падает (пик 1). Затем поток начинает снова расти. Причина: дальнейший нагрев и образовавшийся большой градиент концентрации у поверхности активизирует диффузию. Падение градиента замедляет скорость диффузионной подкачки и образуется естественное плечо, которое не является следствием каких-либо реакций 1–2 порядков в объеме (ловушек с соответствующими энергиями связи нет). Это в модели, когда ответ на вопрос о причинах локальных пиков спектра известен после решения краевой задачи. Приписывание каждому экспериментальному локальному всплеску энергий связи в объеме требует дополнительного обоснования.

На рисунках 5–10 представлено изменение спектра при вариации скорости нагрева, начальной концентрации и толщины образца. Они расположены парами для удобства сравнения моделей (слева — спектр – сумма двух реакций, справа — численный спектр, полученный с использованием распределенной модели). Варьируется один и тот же параметр, значения параметра на рисунках слева и справа одинаковые. Упрощенная модель для усредненной концентрации качественно так же реагирует на изменения начальной концентрации и скорости нагрева, как и краевая задача с динамическими граничными условиями. При варьировании толщины образца распределенная модель позволяет различить пики, обусловленные десорбцией с поверхности и диффузией из объема.

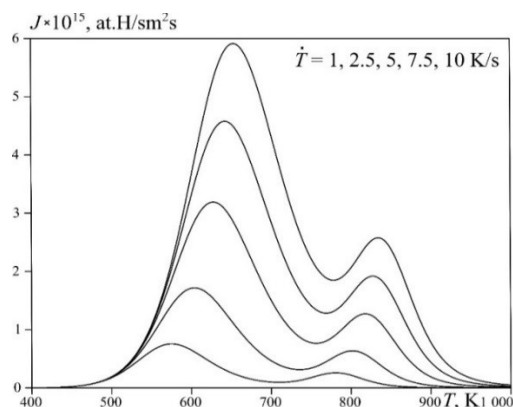


Рис. 5. Сумма реакций, влияние скорости нагрева

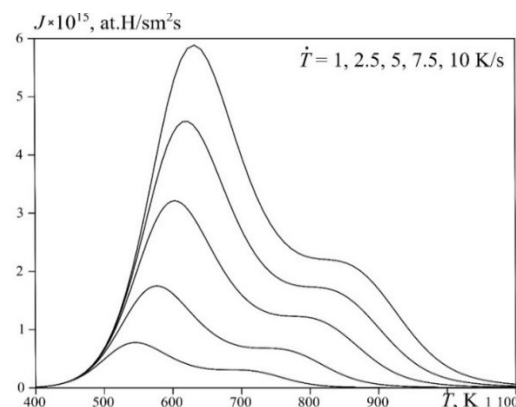


Рис. 6. Краевая задача, влияние скорости нагрева

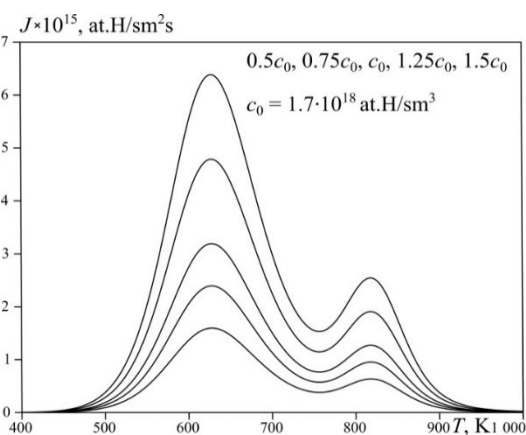


Рис. 7. Сумма реакций, влияние c_0

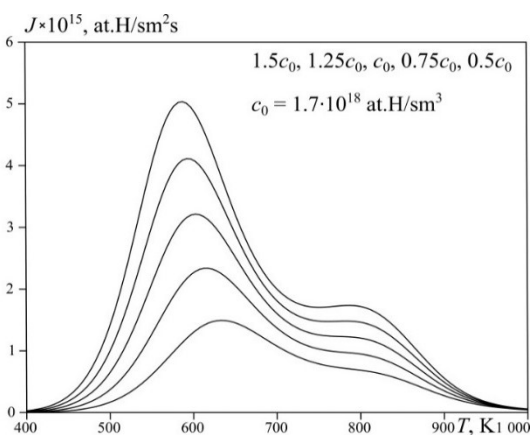


Рис. 8. Краевая задача, влияние c_0

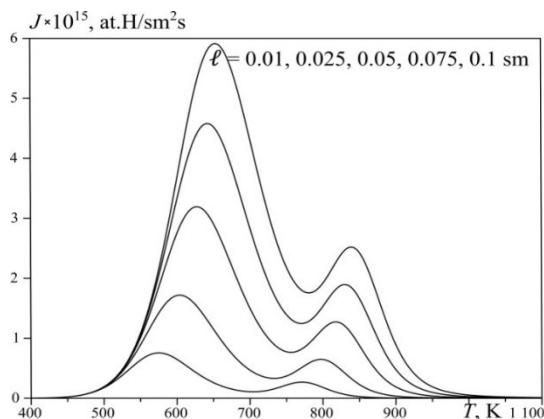


Рис. 9. Сумма реакций, влияние толщины образца

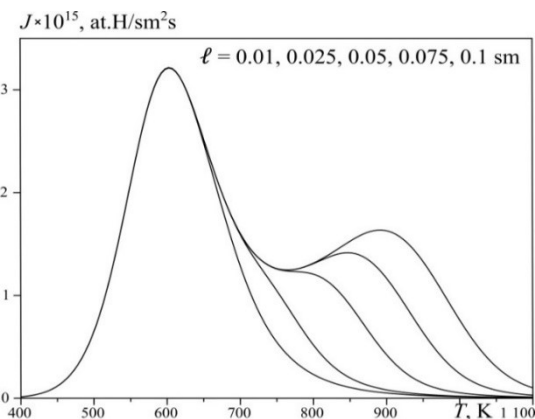


Рис. 10. Краевая задача, влияние толщины образца

Заключение

В работе анализируются различные модели пиков термодесорбции водорода. Модель динамики усредненной по объему концентрации с континуальным параметром позволяет учесть интегрально степень доминирования лимитирующих факторов диффузии и рекомбинации атомов H в десорбирующиеся молекулы. В частности, это позволяет оценить динамику различных характеристик процесса дегазации при переходе от реакций 1-го порядка к реакциям 2-го порядка.

Сравнительный анализ с диффузионной моделью с динамическими граничными условиями, отражающими поверхностные процессы, показывает следующее. Нет априорной необходимости интерпретировать всплески спектра как следствие наличия ловушек в объеме с различными энергиями связи и описывать локальные пики реакциями 1–2 порядков для усредненной концентрации. Причиной локальных пиков может быть динамика взаимодействия объемных и поверхностных процессов. Нужны дополнительные экспериментальные данные и физические обоснования. Целесообразно провести дегазацию на пластинах разной толщины. Если пики остаются соизмеримыми по площади, то это аргумент в пользу моделей, оперирующими 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.

Список источников

1. Взаимодействие водорода с металлами; под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
2. Нечаев Ю. С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // Успехи физических наук. 2006. Т. 176, № 6. С. 581–610.
3. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
4. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования; под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.
5. Основы водородной энергетики; под ред. В. А. Мошниковой, Е. И. Терукова. СПб.: ЛЭТИ, 2010. 288 с.
6. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 520. P. 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.
7. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J. J. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations // *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 590. P. 1–23. doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
8. Lototsky M. V., Denys R., Serge N. N., Bessarabskaia I., Yartys V. A. Modelling of hydrogen thermal desorption spectra // *Materials Today Proceedings*. 2018. Vol. 5(4,2). P. 10440–10449. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.375.
9. 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 // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 51. P. 322–330. doi: 10.1016/j.commatsci.2011.07.009.
10. Silverstein R., Eliezer D., Tal-Gutelmacher E. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 747. P. 511–522. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.066.
11. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А., Бойцов И. Е., Малков И. Л. Водород и гелий в никеле и стали 12X18H10T // *Журнал технической физики*. 2013. Т. 83(6). С. 3–10.
12. Hodille E. A., Begrambekov L. B., Pascal J. Y., Saidi O., Layet J.-M., Pegourie B., Grisolia C. Hydrogen trapping in carbon film: From laboratories studies to tokamak applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 20054–20061. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.027.
13. Begrambekov L. B., Evsin A., Grunin A., Gumarov A., Kaplevsky A.S., Kashapov N., Luchkin A., Vakhitov I., Yanilkin I., Tagirov L.R. Irradiation with hydrogen atoms and ions as an accelerated hydrogenation test of zirconium alloys and protective coatings // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 17154–17162. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.198.
14. Castro F. J., Meyer G. Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) Method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 330–332. P. 59–63. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01625-5.

15. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of Hydrogen Evolution from MgH_2 : Experimental Studies, Mechanism and Modelling // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 9060–9069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092.
16. Rokhmanenkov A., Yanilkin A. Simulation of hydrogen thermal desorption and stability titanium hydrides TiH // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 29132–29139. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.237.
17. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., Laptev R. S., Lider A. M. Cyclic stability of the C36-type $TiCr_2$ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 6709–6719. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.150.
18. Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36(1). P. 1239–1247. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121.
19. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer Simulation of Hydrogen Thermodesorption // *Advances in Materials Science and Applications*. 2014. Vol. 3(3). P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003.
20. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42(1). P. 4005–415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104.
21. 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 // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40(6). P. 2871–2881. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069.
22. Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Shurygina N. A., Cheretaeva A. O., Kostikova E. K., Ochsner A. On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700–1700 K // *Journal of Nuclear Materials*. 2020. Vol. 535. P. 152162. doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152162.
23. Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Cheretaeva A., Kuznetsov V. L., Öchsner A., Kostikova E., Zaika Yu. V. Studying the thermal desorption of hydrogen in some carbon nanostructures and graphite // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45(46). P. 25030–25042. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.242.
24. Беграббеков Л. Б., Рукина Ю. И., Касимова Н. Н., Довганюк С. С. Захват и удержание газов в поверхностных слоях, формируемых при осаждении атомов алюминия на поверхность металлов // *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. ИИИМ'21: сб. докл. VII Междунар. конф. и XIV Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. Саратов: «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2022. С. 22–31. doi: 10.53403/9785951505156_2022_22.*
25. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. 196 с.

References

1. *Vzaimodejstvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals]. Moscow, Nauka, 1987, 296 p. (In Russ.).
2. Nechaev Yu. S. O prirode, kinetike i predel'ny'x znacheniyax sorbcii vodoroda uglerodny'mi nanostrukturami [On the nature, kinetics and limiting values of hydrogen sorption by carbon nanostructures]. *Uspexi fizicheskix nauk* [Successes of Physical Sciences], 2006, no. 176(6), pp. 581–610. (In Russ.).
3. Pisarev A. A., Czvetkov I. V., Marenkov E. D., Yarko S. S. *Proniczaemost' vodoroda cherez metally* [Permeability of hydrogen through metals]. Moscow, MIFI, 2008, 144 p. (In Russ.).
4. *Izotopy vodoroda. Fundamental'ny'e i prikladny'e issledovaniya* [Isotopes of hydrogen. Fundamental and applied research]. Sarov, RFYaCz-VNIIE'F, 2009, 697 p. (In Russ.).
5. *Osnovy vodorodnoj e'nergetiki* [Fundamentals of hydrogen energy]. Saint Petersburg, LE'TI, 2010, 288 p. (In Russ.).
6. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, pp. 1–19, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
7. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J. J. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations. *Thermochimica Acta*, 2014, vol. 590, pp. 1–23, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.

8. Lototskyy M. V., Denys R., Serge N. N., Bessarabskaia I., Yartys V. A. Modelling of hydrogen thermal desorption spectra. *Materials Today Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 4(2), pp. 10440–10449, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.375.
9. 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. *Computational Materials Science*, 2012, vol. 51, pp. 322–330, doi: 10.1016/j.commatsci.2011.07.009.
10. Silverstein R., Eliezer D., Tal-Gutelmacher E. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 747, pp. 511–522, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.066.
11. Denisov E. A., Kompaniecz T. N., Yuximchuk A. A., Bojczov I. E., Malkov I. L. Vodorod i gelij v nikel i stali 12X18N10T [Hydrogen and helium in nickel and steel 12Cr18Ni10Ti]. *Zhurnal texnicheskoj fiziki* [Journal of Technical Physics], 2013, no. 83(6), pp. 3–10. (In Russ.).
12. Hodille E. A., Begrambekov L. B., Pascal J. Y., Saidi O., Layet J.-M., Pegourie B., Grisolia C. Hydrogen trapping in carbon film: From laboratories studies to tokamak applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, pp. 20054–20061, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.027.
13. Begrambekov L. B., Evsin A., Grunin A., Gumarov A., Kaplevsky A. S., Kashapov N., Luchkin A., Vakhitov I., Yanilkin I., Tagirov L. R. Irradiation with hydrogen atoms and ions as an accelerated hydrogenation test of zirconium alloys and protective coatings. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 17154–17162, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.198.
14. Castro F. J., Meyer G. Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) Method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 330–332, pp. 59–63, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01625-5.
15. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of Hydrogen Evolution from MgH₂: Experimental Studies, Mechanism and Modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, pp. 9060–9069, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092.
16. Rokhmanenkov A., Yanilkin A. Simulation of hydrogen thermal desorption and stability titanium hydrides TiH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 29132–29139, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.237.
17. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., Laptev R. S., Lider A. M. Cyclic stability of the C36-type TiCr₂ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 6709–6719, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.150.
18. Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 1, pp. 1239–1247, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121.
19. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer Simulation of Hydrogen Thermodesorption. *Advances in Materials Science and Applications*, 2014, vol. 3, no. 3, pp. 120–129, doi: 10.5963/AMSA0303003.
20. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 1, pp. 4005–415, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104.
21. 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 6, pp. 2871–2881, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069.
22. Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Shurygina N. A., Cheretaeva A. O., Kostikova E. K., Ochsner A. On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700–1700 K. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, vol. 535, pp. 152162, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152162.
23. Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Cheretaeva A., Kuznetsov V. L., Öchsner A., Kostikova E., Zaika Yu. V. Studying the thermal desorption of hydrogen in some carbon nanostructures and graphite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 46, pp. 25030–25042, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.242.

24. Begrambekov L. B., Rukina Yu. I., Kasimova N. N., Dovganyuk S. S. Zaxvat i uderzhanie gazov v poverkhnostny`x sloyax, formiruemy`x pri osazhdenii atomov alyuminiya na poverkhnost` metallov [Capture and retention of gases in surface layers formed by deposition of aluminum atoms on the surface of metals]. *Vzaimodejstvie izotopov vodoroda s konstrukcionny`mi materialami. IHISM'21: sb. dokl. VII Mezhdunar. konf. i XIV Mezhdunarodnoj shkoly` molody`x ucheny`x i specialistov im. A. A. Kurdyumova* [Interaction of hydrogen isotopes with structural materials. IHISM'21: collection of reports of the 7th International Conference and the 14th International School of Young Scientists and Specialists named after A. A. Kurdyumov]. Sarov, "RFYaCz-VNIIE`F", 2022, pp. 22–31, doi: 10.53403/9785951505156_2022_22. (In Russ.).
25. Sh`yumon P. *Diffuziya v tverdy`x telax* [Diffusion in solids]. Moscow, Metallurgiya, 1966, 196 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Ю. В. Заика — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

Е. К. Костикова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

Yu. V. Zaika — Doctor of Science (Phys. Math.), Chief Research Fellow.

E. K. Kostikova — Candidate of Science (Phys. Math.), Senior Research Fellow.

Статья поступила в редакцию 17.10.2023; одобрена после рецензирования 02.11.2023; принята к публикации 08.11.2023.
The article was submitted 17.10.2023; approved after reviewing 02.11.2023; accepted for publication 08.11.2023.