

## Качественная и параметрическая идентификация двухпиковых спектров термодесорбции водорода

© Ю.В. Заика, Е.К. Костикова

Федеральный исследовательский центр „Карельский научный центр РАН“,  
185910 Петрозаводск, Россия  
e-mail: kostikova@krc.karelia.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 16 июля 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Рассмотрены два варианта моделирования термодесорбции изотопов водорода из конструкционных материалов: первый — в форме наложения реакций первого-второго порядков для усредненных по объему концентраций и второй — распределенная модель в форме нелинейной краевой задачи с динамическими граничными условиями, отражающая процессы в объеме и на поверхности материала. Показано, что при идентификации спектров необходимо сначала выявлять физико-химические причины различных пиков термодесорбции (это взаимодействие с неоднородностями материала с различными энергиями связи или динамика взаимодействия „поверхность–объем“), и только после этого оценивать кинетические параметры физически обоснованной модели.

**Ключевые слова:** термодесорбция водорода, численное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2023.12.56803.f211-23

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами вызван, в частности, проблемами защиты от водородной коррозии и перспективами водородной энергетики [1–4]. Одним из эффективных экспериментальных методов является термодесорбционная спектрометрия. Образец (для определенности — тонкая пластина из исследуемого металла, сплава) предварительно насыщается растворенным водородом при достаточно высоких температуре и давлении, чтобы интенсифицировать абсорбцию. Затем он медленно (на практике — обычно линейно) нагревается в вакуумной камере. С помощью масс-спектрометра определяется поток дегазации. Зависимость плотности потока от текущей температуры дает спектр термодесорбции. По этой информации судят о тех или иных характеристиках конструкционного материала, взаимодействующего с водородом. Спектр часто состоит из нескольких изолированных пиков. Их интерпретация и составляет задачу анализа спектра.

Обычно применяют следующую схему. Спектр разлагают на сумму гауссианов или других симметричных кривых (пик термодесорбции, строго говоря, не симметричен). Каждый из них интерпретируют как реакции первого или второго порядков, оперируя усредненной по объему концентрацией водорода и энергиями связи в различного рода ловушках (микроразности, границы зерен, другие неоднородности материала). Затем с помощью методики Киссинджера оценивают предэкспоненты (частотные множители) и энергии связи.

Рассмотрим усредненную модель в условиях равномерного нагрева с относительно невысокой скоростью  $\beta$ , [K/s]:

$$\frac{dX}{dT} = -\frac{K(T)}{\beta} X^\alpha(T), \quad X(T_0) = X_0, \quad \alpha \in [1, 2], \quad (1)$$

$$K(T) = K_0 \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\}, \quad T \in [T_0, T_*],$$

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad dT = \beta dt.$$

Здесь  $T_0$  — начальная (обычно комнатная) температура, когда десорбция водорода практически отсутствует. Температура  $T_*$  — окончание эксперимента, когда десорбция мала в масштабе максимума потока. Переменная  $X(T)$  — текущая усредненная по объему образца концентрация водорода (можно нормировать на  $X_0$ ). Множитель  $K(T)$  — кинетический аррениусовский по температуре коэффициент,  $K_0$  — частотный множитель,  $Q$  — энергия активации,  $[K] = 1/s$ . При  $\alpha = 1$  получаем модель для усредненной концентрации, когда дегазация лимитируется диффузией [5, с. 27]. При  $\alpha = 2$  получаем модель термодесорбции диссоциативно хемосорбированного двухатомного газа (частный случай уравнения Поляни–Вигнера),  $K(T)$  можно рассматривать как эффективный коэффициент рекомбинации [3]. Дробный порядок  $\alpha \in [1, 2]$  учитывает вклад лимитирующих (во взаимодействии) процессов диффузии и рекомбинации. Усредненные по концентрации модели хорошо аппроксимируют основную (наиболее информативную) часть изолированного всплеска на спектре термодесорбции (с ростом температуры увеличивается кинетический коэффициент  $K(T)$ , а усредненная концентрация уменьшается, что и формирует пик плотности потока дегазации  $w = -dX/dT$ ).

Перейдем к рассмотрению другой модели — нелинейной диффузионной краевой задаче с динамическими граничными условиями для поверхностной концентрации. Численное моделирование показывает, что возможен следующий сценарий. Сначала по мере нагрева происходит десорбция с поверхности и из приповерх-

ностного объема (первый пик). Температура растет, и у поверхности сформирован большой градиент концентрации. Происходит существенная активизация диффузии из объема к поверхности и наблюдается повторный всплеск дегазации.

Следуя работе [6, с. 177–206], явно разделяя объемные и поверхностные процессы, рассмотрим более детализированную модель дегазации тонкой металлической пластины толщины  $l$  в условиях медленного равномерного нагрева:

$$\partial_t c(t, x) = D(T)\partial_{xx}c, \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, l), \quad (2)$$

$$c(0, x) = c_0, \quad x \in [0, l], \quad c_{0,l}(t) = g(T)q(t),$$

$$\dot{q}_0(t) = dq_0/dt = -b(T)q^2(t) + D(T)\partial_x c(t, 0),$$

$$\dot{q}_l(t) = dq_l/dt - b(T)q^2(t) - D(T)\partial_x c(t, l),$$

$$J(T) = b(T)q^2(t), \quad T(t) = T_0 + \beta t, \quad \beta > 0.$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация растворенного атомарного водорода;  $q(t) = q_{0,l}(t)$  — поверхностная концентрация;  $D, b, g$  — аррениусовские коэффициенты диффузии, десорбции, быстрого растворения (квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентраций);  $J(T)$  — плотность десорбции атомов, рекомбинировавших на поверхности в молекулы.

Прежде чем переходить к параметрической идентификации, нужно физически обосновать сам сценарий дегазации (на основе имеющихся экспериментальных данных). С математической точки зрения возникает задача: как по спектру понять, какому из вариантов представленных моделей следует отдать предпочтение? Многопиковый спектр очень трудно однозначно интерпретировать, поскольку реально имеет место наложение многих вариантов, не только указанных двух.

В настоящей работе для определенности остановимся на экспериментальных данных по нержавеющей стали X20CrNiMnVN18-5-10 [7, Fig. 6]. На указанном рисунке (см. также рис. 1 настоящей работы) представлен двухпиковый спектр термодесорбции водорода из стали. Авторы статьи [7], используя средства пакета Origin, аппроксимируют спектр суммой пяти симметричных кривых, лоренцианов. Первый, низкотемпературный, пик объясняется диффузионными процессами, второй — связывается с различными ловушками и аппроксимируется четырьмя лоренцианами. Аппроксимация спектра симметричными кривыми может приводить к возникновению дополнительных слагаемых (физико-химических процессов, реальность которых должна быть обоснована).

В представленных ниже вычислительных экспериментах применяем обе модели для аппроксимации экспериментального двухпикового спектра, избегая рассмотрения дополнительных слагаемых, объясняемых ловушками различных типов. Вычислительный алгоритм решения краевых задач термодесорбции на основе неявных разностных схем, включая учет захвата диффузанта различного рода ловушками, подробно описан в [8].

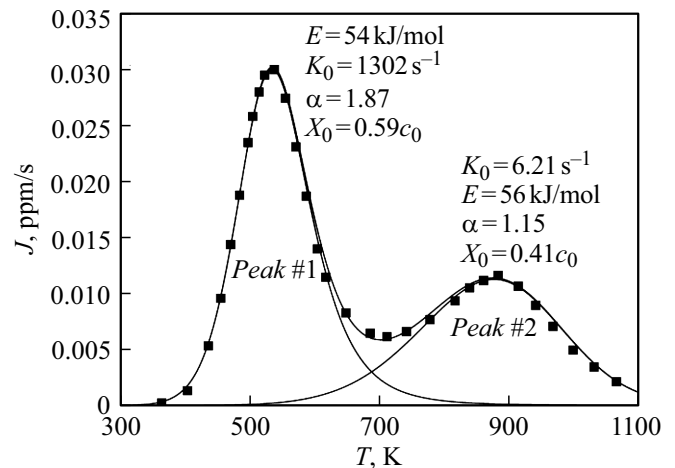


Рис. 1. Экспериментальный спектр. Разложение на сумму реакций.

На рис. 1 показана аппроксимация экспериментального двухпикового спектра термодесорбции водорода из стали суммой двух реакций (1) дробного порядка для усредненных по объему концентраций водорода. Для каждого пика определены начальные условия  $X_0$ , энергии активации (получены близкие значения для обоих пиков), значения кинетических частотных коэффициентов, порядки реакций. Для низкотемпературного пика основной вклад вносят поверхностные процессы,  $\alpha = 1.87$ . Для высокотемпературного пика ( $\alpha = 1.15$ ) основную лимитирующую роль играют диффузионные процессы в объеме образца. Результирующий спектр является суммой двух пиков.

Тот же экспериментальный спектр аппроксимирован модельной кривой, полученной при решении краевой задачи [2]. Процессы не просто суммируются (как в модели динамики десорбции для усредненных концентраций). Взаимодействие поверхностных процессов и диффузии в объеме образца записано в виде нелинейных динамических граничных условий. Авторы использовали следующие значения параметров:  $l = 0.1$  cm,  $[E] =$  kJ/mol,  $b_0 = 1.95 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s,  $E_b = 44$ ,  $D_0 = 0.9$  cm<sup>2</sup>/s,  $E_D = 80$ ,  $g_0 = 255$  cm<sup>-1</sup>,  $E_g = 8.5$ ,  $T_0 = 300$  K,  $\beta = 1/3$  K/s,  $c_0 = 3.72 \cdot 10^{15}$  at.H/cm<sup>3</sup>.

Затем параметры моделей фиксируются, и для обеих моделей проводится серия вычислительных экспериментов (меняется толщина пластины, скорость нагрева, начальная концентрация насыщения, закон нагрева и др.). Накопленный вычислительный материал позволяет понять, какой из дополнительных экспериментов следует провести, чтобы окончательно выбрать модель и затем уже провести ее параметрическую идентификацию.

На рис. 2 представлены численные спектры. Модель — сумма двух реакций дробного порядка. На рис. 2, а показаны изменения при варьировании скорости нагрева. Затем по температурам максимумов потоков в координатах Киссинджера (см. врезку на

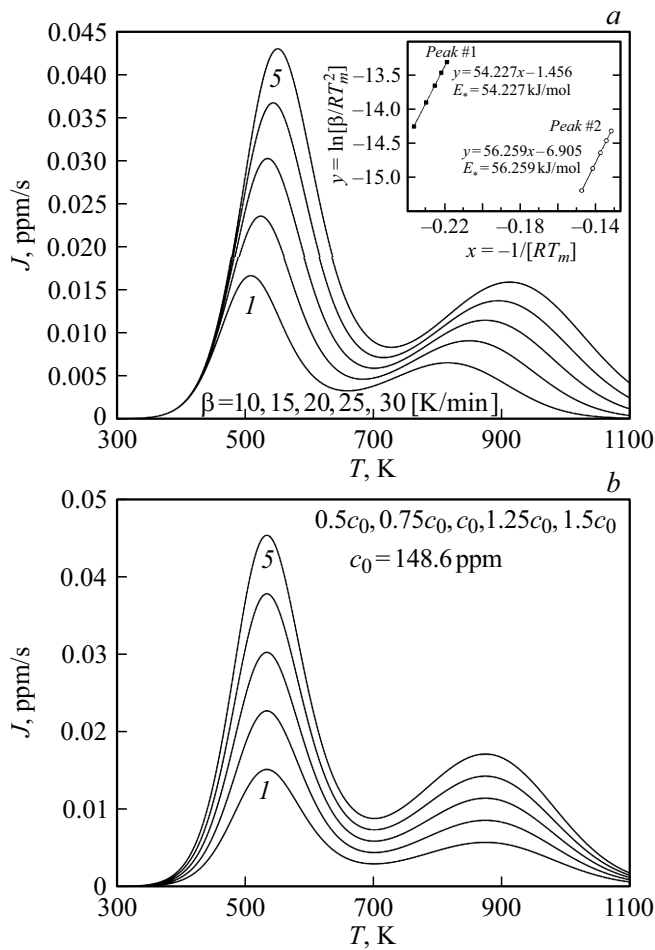


Рис. 2. Модель для усредненной концентрации, сумма двух реакций.

рис. 2, *a*) вычислялись энергии активации пиков. Несмотря на то, что модельным пикам соответствуют дробный порядок реакции (отличный от единицы), довольно точно удалось восстановить энергии активации пиков. Точки в координатах Киссинджера расположились практически на прямой. На рис. 2, *b*) представлено изменение спектров при варьировании начальной равномерной общей концентрации. Доли десорбировавшегося водорода, приходящиеся на пики, остаются неизменными. Аналогично — при варьировании толщины пластины. Температуры максимумов результирующего суммарного спектра практически не меняются.

На рис. 3 представлено влияние параметров в модельной краевой задаче (2). На рис. 3, *a*) показаны спектры термодесорбции при варьировании скорости нагрева. Качественно получили спектры такие же, как на рис. 2, *a*). Численный спектр в краевой задаче отражает взаимодействие процессов в объеме и на поверхности, а потому доли „участия“ этих процессов в пиках могут меняться при изменении скорости нагрева. Отметим, что и в этой модели точки в координатах Киссинджера расположились практически на прямой. Поэтому нель-

зя считать, что расположение температур максимумов пиков в координатах Киссинджера на одной прямой свидетельствует о лимитировании только диффузией.

На рис. 3, *b*) представлено изменение спектров при варьировании начальной равномерной концентрации. Температуры максимумов результирующего суммарного спектра несколько сдвигаются при изменении начальной концентрации. Отметим, что при уменьшении начальной концентрации (кривая 1 на рис. 3, *b*) высокотемпературный пик практически не различим на фоне максимума низкотемпературного пика.

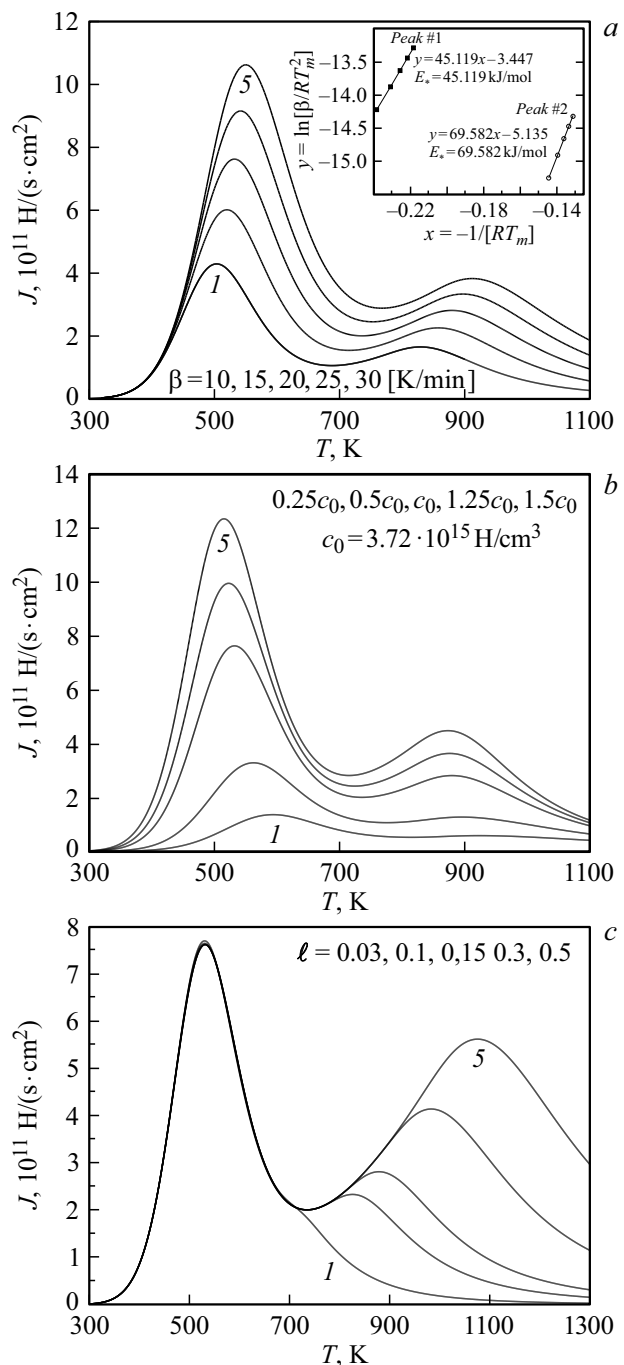


Рис. 3. Модель в форме краевой задачи. Влияние параметров.

На рис. 3, с представлена динамика спектров при варьировании толщины образца. Выявлено качественно различное поведение пиков. Низкотемпературный пик, связанный с поверхностными процессами, не меняется. При изменении толщины (объема образца) меняется доля высокотемпературного пика (связанного с диффузионными процессами в объеме). Для высокотемпературного пика наблюдается склейка восходящих фронтов.

Приведем кратко выводы из результатов численного моделирования. Обе модели (наложение реакций 1–2 порядков в терминах усредненных концентраций захваченного в объеме водорода и нелинейная краевая задача с учетом динамического взаимодействия поверхность–объем) позволяют достаточно точно аппроксимировать экспериментальный спектр. Варьирование скоростей нагрева и начального уровня насыщения не позволяет надежно отдать предпочтение одному из сценариев. Необходимо провести дополнительный эксперимент на образце другой толщины. Если остается соизмеримость пиков (площадей под ними), то предпочтительнее объяснение в терминах захвата в объеме с различными энергиями связи (например, для „пористых“ материалов). Если первый пик остался практически на месте, а второй заметно вырос с увеличением толщины, то это взаимодействие поверхности с объемом, а не захват с различными энергиями связи.

### Финансирование работы

Финансирование работы осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.А. Юхимчук (ред.) *Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования* (РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2009)
- [2] Ю.С. Нечаев. УФН, **176** (6), 581 (2006). DOI: 10.1070/PU2006v049n06ABEH002424
- [3] А.А. Писарев, И.В. Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко. *Проницаемость водорода через металлы* (МИФИ, М., 2008)
- [4] Ю.С. Нечаев, Е.А. Денисов, А.О. Черетаева, Н.А. Шурыгина, Е.К. Костикова, С.Ю. Давыдов. УФН, **193** (9), 994 (2023). DOI: 10.3367/UFNг.2022.11.039274
- [5] П. Шьюмон. *Диффузия в твердых телах* (Металлургия, М., 1966)
- [6] А.П. Захаров (ред.) *Взаимодействие водорода с металлами* (Наука, М., 1987)
- [7] T. Allam, X. Guo, M. Lipinska-Chwałek, A. Hamada, E. Ahmed, W. Bleck. *J. Mater. Res. Technol.*, **9** (6), 13524 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.085

- [8] Yu.V. Zaika, E.K. Kostikova. *Adv. Mater. Sci. Appl.*, **3** (3), 120 (2014). DOI: 10.5963/AMSA0303003