

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

Ю. В. Заика¹, Н. И. Родченкова²

Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
¹zaika@krc.karelia.ru, ²nirodchenkova@krc.karelia.ru

Одним из важных требований к изделиям из циркониевых сплавов активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода, поскольку водородное охрупчивание может стать одной из причин разрушения циркониевой оболочки. Наибольший охрупчивающий эффект оказывают гидриды, так как они могут служить участками образования и развития трещин. Задача состоит в анализе динамики границы фазового перехода и оценке распределений концентраций в гидриде и в сплаве. В статье представлены математическая модель динамики границы гидрирования циркониевого сплава с учетом фазового перехода и итерационный вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи со свободной границей раздела фаз на основе неявных разностных схем.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер [1–9]. Энтузиасты говорят не только об энергетике, но и о водородной экономике [6]. Некоторые математические модели дегидрирования и водородопроницаемости, связанные с тематикой данной статьи, исследованы в [10–14]. Одним из важных требований к изделиям из циркониевых сплавов активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода, поскольку водородное охрупчивание может стать одной из причин разрушения циркониевой оболочки. В зависимости от уровня содержания водорода и температуры эксплуатации водород может находиться в циркониевых сплавах в виде твердого раствора или образовывать гидридные фазы. Наибольший охрупчивающий эффект оказывают гидриды, так как они могут служить источниками образования и развития трещин. При разработке модели гидрирования циркониевого сплава авторы следовали работе [15]. Проблема состоит в моделировании динамики свободной границы фазового перехода и оценке распределений концентраций диффундирующего атомарного водорода в гидриде и в сплаве. В статье представлены модель гидрирования пластины из сплава с учетом фазового перехода (гидридообразования) и итерационный вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи со свободной границей раздела фаз на основе неявных разностных схем.

Математическая модель динамики гидрирования

Вначале кратко опишем условия эксперимента (подробнее см. [15]). Пластина из сплава $Zr-1Nb$ шлифуется с одной стороны, другая сторона практически водородонепроницаема, торцами пренебрегаем; температура образца T и давление газообразного водорода p поддерживаются постоянными (предпринимаются специальные меры охлаждения).

Выделим тонкий объемный слой, в котором при относительно большом давлении напуска ($p \approx 2$ атм) распределение H можно считать равномерным. Только с некоторой начальной глубины ℓ_0 начинает ощущаться диффузионное сопротивление. Когда концентрация растворенного атомарного водорода достигает определенного предела, этот слой образует начальную корку гидрида. Переходный период от начала формирования зародышей гидрида до образования тонкого слоя считаем быстрым в масштабе времени дальнейшего медленного переноса водорода в образец сквозь растущий слой гидрида. Поставим задачу описания именно динамики границы фазового перехода при минимальной информации физико-химического характера, учитывая ограниченные возможности прямых измерений концентраций и потоков.

Обозначим: L – толщина пластины; ℓ_0 – толщина слоя, в который водород абсорбируется относительно легко и еще не ощущается диффузионное сопротивление (будущая начальная корка гидрида); $u(t)$ – концентрация H в ℓ_0 -слое ($1n/cm^3$); Q – концентрация, по достижении которой решетка перестраивается и раствор преобразуется в гидрид; $c(t, x)$ – концентрация H в $(L - \ell_0)$ -слое; μ – газокинетическая константа. Температура пластины и давление напуска водорода постоянны ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$).

Согласно кинетической теории газов плотность J_p падающего на поверхность потока частиц (в данном случае молекул H_2) связана с давлением p по формуле Герца-Кнудсена: $J_p = p / \sqrt{2\pi m k T}$ (k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы H_2). В контексте эксперимента удобно в качестве единиц измерений выбрать $[x, \ell, L] = \text{см}$, $[p] = \text{Торр}$. Тогда численно получаем зависимость $J_p = \mu p$, $\mu(T) \approx 2,474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$ ($[\mu] = 1_{H_2} / (\text{Торр см}^2 \text{ с})$, $[T] = \text{К}$, под корнем численное значение температуры). Поскольку диффундирует атомарный водород, то для единообразия подсчет будем вести в атомах H : $J_p = 2\mu p$. Но только малая часть H окажется в абсорбированном состоянии: $J_{\text{abs}} = 2\mu s p$ ($s \ll 1$). Множитель s имеет смысл доли налетающих H , которые оказались в итоге в приповерхностном объеме. Объединяем более элементарные стадии физадсорбции, диссоциации и растворения в одну: s – эффективный коэффициент абсорбции.

Этап I: растворение H в $Zr-1Nb$

Для диффузионного слоя толщины $(L - \ell_0)$ имеем стандартную краевую задачу:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in (\ell_0, L), \quad t > 0, \quad (1)$$

$$c(0, x) = 0, \quad x \in [\ell_0, L], \quad c(t, \ell_0) = u(t), \quad \partial_x c(t, L) = 0. \quad (2)$$

Граничное условие $c(t, \ell_0) = u(t)$ отражает непрерывность распределения H в сплаве, а $\partial_x c|_L = 0$ – непроницаемость стороны пластины $x = L$. Здесь и в дальнейшем считаем, что коэффициенты подчиняются закону Аррениуса по температуре, в частности $D = D_0 \exp\{-E_D / [RT]\}$. В течение одного эксперимента поддерживается $T = \text{const}$.

Для концентрации $u(t)$ запишем ОДУ, исходя из баланса потоков:

$$\dot{u}(t)\ell_0 = 2\mu s p - bu^2 + D\partial_x c|_{\ell_0}, \quad u(0) = 0 \quad (\dot{u} \equiv du / dt). \quad (3)$$

Содержательный смысл уравнения: за одну секунду через 1 см^2 абсорбировалось за счет давления $2\mu s p$ атомов H , но есть встречный поток десорбции bu^2 (b – эффективный коэффициент рекомбинации) и диффузионный отток. Рассогласование плотностей этих потоков идет на накопление атомов водорода в ℓ_0 -слое ($\dot{u}\ell_0$). Уравнение (3) нужно рассматривать совместно с (1)–(2), поскольку $u(t)$ определяет граничную концентрацию в (2). При небольшом p (без образования гидрида) в равновесии (когда производные равны нулю) имеем

$$2\mu s p - b\bar{u}^2 = 0 \Rightarrow \bar{u} = \Gamma\sqrt{p}, \quad \Gamma \equiv \sqrt{2\mu s / b}.$$

Следовательно, динамика (3) в статике согласуется с законом Сивертса $\bar{u} \propto \sqrt{p}$, Γ – коэффициент растворимости. Подчеркнем, что речь идет о растворенном (атомарном) диффузионно подвижном водороде. В эксперименте «насыщение-дегазация» учитывается общее поглощение водорода, включая обратимый захват ловушками и гидридные фазы – коэффициент Γ может иметь другой смысл и численное значение. Технически нетрудно учесть обратимый захват атомов H в $(L - \ell_0)$ -слое дефектами материала, но в рассматриваемой задаче считаем сплав достаточно однородным, захват в ловушки – второстепенный фактор.

Этап II: движение границы фазового перехода

По достижении концентрации $u(t)$ порогового уровня $Q = Q(T)$ происходит образование гидрида. Считаем, что этот переходный процесс относительно быстрый. Итак, $u(t) = Q \Rightarrow \ell_0$ -корка превратилась в гидрид. Начинаем новый отсчет времени ($t = 0$) и моделируем рост гидридной фазы. К этому моменту $c(0, x) = \phi(x)$ (распределение водорода с предыдущего этапа), $\phi(\ell_0) = Q$, ℓ_0 -слой уже гидридный и сквозь него диффундирует растворенный H . Обозначим концентрацию H в гидриде через $v(t, x)$. Общая концентрация равна $Q + v(t, x)$. Подчеркнем, что гидрид – новый материал и далее

рассматривается уже свободный диффундирующий водород безотносительно к химически связанному (концентрации Q). Ситуация аналогична известному мнению: «Правильнее, по всей вероятности, считать, что часть водорода прочно удерживается дефектами решетки и поэтому не должна учитываться при определении концентрации, градиент которой входит в уравнение закона Фика, т. е. часть водорода является полуинертной примесью. Закон Фика применим только к оставшейся части» [Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. – М., 1960, с. 512].

В пластине с растущей коркой гидрида ($x = \ell(t)$ – граница раздела фаз, $\ell(0) = \ell_0$) запишем диффузионные уравнения:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad x \in (0, \ell(t)), \quad v(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell_0], \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in (\ell(t), L), \quad c(0, x) = \phi(x), \quad x \in [\ell_0, L]. \quad (5)$$

Здесь D_* – коэффициент диффузии H в новом материале (гидриде). Граничные условия на «входе-выходе» запишем аналогично этапу I:

$$2\mu s_* p - b_* v^2(t, 0) = -D_* \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_L = 0. \quad (6)$$

В гидриде градиент концентрации подвижного водорода возникает практически сразу, поскольку диффундировать сквозь гидрид значительно труднее. Нет «накопительного» слоя (аналога ℓ_0 -слоя на этапе I). Свободная граница раздела фаз $x = \ell(t)$ уже подвижна, и для «склейки» диффузионных уравнений требуется два условия на стыке $x = \ell(t)$. Начнем с уравнения типа Стефана, описывающего динамику движения свободной границы раздела фаз:

$$[v(t, \ell(t)) + Q - c(t, \ell(t))] \dot{\ell}(t) = -D_* \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{\ell(t)} + D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\ell(t)} \quad (\dot{\ell} \equiv d\ell / dt).$$

Появляется разрыв концентраций: $v(t, \ell) + Q > Q > c(t, \ell)$, $\ell = \ell(t)$, $t > 0$.

При этом концентрация $v(t, \ell)$ должна быть пренебрежимо малой (нет существенного «сопротивления» со стороны Zr -сплава). Принимаем $v(t, \ell(t)) = 0$. Поступающий поток из δ -фазы уходит на формирование нового слоя гидрида (сдвиг границы $x = \ell(t)$) и в раствор.

Таким образом, принимаем следующие условия на свободной границе раздела фаз:

$$v(t, \ell(t)) = 0, \quad [Q - c(t, \ell(t))] \dot{\ell}(t) = -D_* \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{\ell} + D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\ell}. \quad (7)$$

Вначале $[...] = 0$ ($c(0, \ell_0) = \phi(\ell_0) = Q$), потом ($t > 0$) появляется разрыв концентраций ($[...] > 0$) и $\dot{\ell}(t) > 0$. Фронт движется с концентрацией Q (общей) в сторону $x = L$. В пределе ($t \rightarrow +\infty$) имеем $\ell(t) \rightarrow L$. Скорость движе-

ния фронта замедляется. Уровень $c(t, x)$ выравнивается и медленно растет до значения Q в пределе, когда слоем $Zr-1Nb$ уже можно пренебречь.

Вычислительный алгоритм

Этап I: растворение H в $Zr-1Nb$

Следуя технике разностных схем, введем сетку $\{x_m = \ell_0 + mh_x, m = 0, 1, \dots, M\}$ ($h_x = (L - \ell_0) / M$) по пространственной переменной и сетку по времени $\{t_n = nh_t, n = 0, 1, \dots\}$. Обозначим через $\{C_m^n\}$, $\{U^n\}$ приближенные значения концентраций в $(L - \ell_0)$ -слое ($c(t_n, x_m)$) и в ℓ_0 -слое ($u(t_n)$) соответственно. Рассмотрим неявную схему для уравнения диффузии (1) и неявный метод Эйлера для ОДУ (3)

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{h_t} = D \frac{C_{m-1}^{n+1} - 2C_m^{n+1} + C_{m+1}^{n+1}}{h_x^2}, \quad (8)$$

$$\ell_0 \frac{U^{n+1} - U^n}{h_t} = 2\mu s p - b(U^{n+1})^2 + D \frac{-3C_0^{n+1} + 4C_1^{n+1} - C_2^{n+1}}{2h_x}, \quad C_0^{n+1} = U^{n+1}.$$

Рассмотрим уравнения перехода с n -го слоя на $(n+1)$ -й слой по времени ($n \geq 0, 0 < m < M$):

$$w \equiv h_x^2 h_t^{-1} D^{-1}, \quad C_{m-1}^{n+1} - [w + 2]C_m^{n+1} + C_{m+1}^{n+1} + wC_m^n = 0.$$

Значения в начальный момент времени известны: $C_m^0 = U^0 = 0$ ($0 \leq m \leq M$). Следуя методу прогонки (алгоритм Томаса), ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(n+1)$ -м слое по времени в виде

$$C_m^{n+1} = \alpha_{m+1} C_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}, \quad m = 0, \dots, M-1.$$

Прогоночные коэффициенты следующие ($m = 1, 2, \dots, M-1$):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + w - \alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + wC_m^n}{2 + w - \alpha_m}. \quad (9)$$

Для нахождения начальных коэффициентов α_1, β_1 воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения $C_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (8) справа заменяем $n+1$ на n). На $(n+1)$ -м слое по времени аппроксимируем производную $\partial_x c|_{\ell_0} \approx [-3C_0^{n+1} + 4C_1^{n+1} - C_2^{n+1}] / 2h_x$ и подставим в ОДУ (3). Принимая во внимание первое из граничных условий (2), имеем $U^{n+1} = C_0^{n+1}$. В итоге получаем выражение $C_0^{n+1} = f_0(C_1^{n+1}, C_2^{n+1})$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$b(C_0^{n+1})^2 + A_1 C_0^{n+1} + A_2 = 0,$$

$$A_1 = \ell_0 h_t^{-1} + 3D[2h_x]^{-1}, A_2 = -2\mu sp + D[C_2^{n+1} - 4C_1^{n+1}][2h_x]^{-1} - \ell_0 U^n h_t^{-1}.$$

Зная численное значение C_0^{n+1} и выражение $C_0^{n+1} = \alpha_1 C_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = C_0^{n+1}$. По α_1 , β_1 вычисляем оставшиеся прогоночные коэффициенты α_m , β_m , $m = 2, \dots, M$.

Ближайшая цель – найти значение C_M^{n+1} , необходимое для реализации метода прогонки. Рассмотрим второе краевое условие непроницаемости при $x=L$ в (2). Используем разностную аппроксимацию $\partial_x c|_{x=L} \approx [C_{M-2}^{n+1} - 4C_{M-1}^{n+1} + 3C_M^{n+1}]/2h_x = 0$ и находим выражение

$$C_M^{n+1} = [(4 - \alpha_{M-1})\beta_M - \beta_{M-1}][(\alpha_{M-1} - 4)\alpha_M + 3]^{-1}.$$

Следующий этап: с текущими приближениями значений C_0^{n+1} , C_M^{n+1} решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $C_{1,2}^{n+1}$ (и остальные значения C_m^{n+1} для $m = 3, \dots, M-1$). Далее снова пользуемся формулой $C_0^{n+1} = f_0(C_1^{n+1}, C_2^{n+1})$. После этого корректируем значения прогоночных коэффициентов (9), определяем $C_M^{n+1} = [(4 - \alpha_{M-1})\beta_M - \beta_{M-1}] \times [(\alpha_{M-1} - 4)\alpha_M + 3]^{-1}$ и повторяем вычисления (возвращаясь к началу абзаца) до установления граничных значений $C_{0,M}^{n+1}$ (обычно 2-3 итерации). Критерием окончания вычислений на Этапе I является выполнение условия $U^{n+1} \geq Q = 0,98\bar{u}$ (в программной реализации при текущих значениях параметров).

Результат окончания этапа I: образовался гидридный слой толщины ℓ_0 с концентрацией водорода $u = Q$, а в слое раствора толщины $(L - \ell_0)$ имеется распределение концентрации растворенного водорода $\phi(x)$.

Этап II: движение границы фазового перехода

Авторы остановились на следующем варианте алгоритма: движущиеся отрезки $[0, \ell(t)]$ и $[\ell(t), L]$ преобразуются в $[0, 1]$ с последующим выбором равномерных сеток. Соответствующая замена переменных с новым отсчетом времени ($t_0 = 0$): $(t, x) \leftrightarrow (t, y)$, $x = \ell(t)y$, $\hat{v}(t, y) = v(t, x(t, y))$; $(t, x) \leftrightarrow (t, z)$, $x = \ell(t) + z[L - \ell(t)]$, $\hat{c}(t, z) = c(t, x(t, z))$.

Краевая задача (4)–(7) гидрирования после замены переменных:

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = \frac{D_*}{\ell^2(t)} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial y^2} + \frac{\dot{\ell}(t)y}{\ell(t)} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y}, \quad y \in (0,1), \quad (10)$$

$$\hat{v}(0, y) = 0 \quad (0 \leq y \leq 1), \quad \hat{v}(t, 1) = 0,$$

$$2\mu_{s*}p - b_*\hat{v}^2(t, 0) = -\frac{D_*}{\ell(t)} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} \Big|_{y=0}; \quad (11)$$

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} = \frac{D}{[L - \ell(t)]^2} \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial z^2} + \frac{\dot{\ell}(t)(1-z)}{L - \ell(t)} \frac{\partial \hat{c}}{\partial z}, \quad (12)$$

$$\hat{c}(0, z) = \psi(z) \quad (0 \leq z \leq 1), \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0, \quad (13)$$

$$[Q - \hat{c}(t, 0)]\dot{\ell}(t) = -\frac{D_*}{\ell(t)} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} \Big|_{y=1} + \frac{D}{L - \ell(t)} \frac{\partial \hat{c}}{\partial z} \Big|_{z=0}. \quad (14)$$

Начальное распределение $\psi(z)$ определяется первым этапом. Формально можно забыть о физическом смысле функции $\ell(t)$ как границы раздела фаз и рассматривать ее как функциональный параметр. Если формально считать распределения $\hat{v}(t, y)$, $\hat{c}(t, z)$ известными, то из условия Стефана (14) получаем нелинейное функционально-дифференциальное уравнение $\dot{\ell}(t) = G(t, \ell(\cdot))$. По решению $\ell(t)$ определяются коэффициенты модели. Поэтому вычислительный алгоритм основан на неявных разностных схемах и носит итерационный характер. Итерации будут связаны с уточнением значения $\dot{\ell}(t)$ на каждом временном слое.

Введем следующие сетки: $\{y_m = mh_y, m = 0, 1, \dots, M\}$, $h_y = 1/M$ – шаг по пространственной переменной y ; $\{z_k = kh_z, k = 0, 1, \dots, K\}$, $h_z = 1/K$ – шаг по пространственной переменной z ; $\{t_n = nh_t, n = 0, 1, \dots\}$, h_t – шаг по времени t . После введения соответствующих нормировок оставим прежние обозначения для функций $\hat{v} := \hat{v}/\bar{v}$, $\hat{c} := \hat{c}/\bar{u}$, $\bar{v} = \sqrt{2\mu_{s*}p/b_*}$, $\bar{u} = \sqrt{2\mu_{s*}p/b}$. Обозначим через $\{\hat{V}_m^n\}$, $\{\hat{C}_k^n\}$ приближенные значения концентраций в гидридном $\ell(t)$ -слое ($\hat{v}(t_n, y_m)$) и в $(L - \ell(t))$ -слое раствора ($\hat{c}(t_n, z_k)$).

1. Начальный этап: от $t = 0$ к $t_1 = \Delta t$

Будем рассматривать последовательно два слоя: сначала гидридный, потом слой раствора $Zr-1Nb$ (это соответствует и последовательности движения растворенного водорода).

1.1. Гидридный слой. Полагаем $\dot{\ell}_0 \equiv \dot{\ell}(0) = 0$. Параметр $\dot{\ell}_0$ подлежит итерационному уточнению, значение ℓ_0 известно. Полагаем в краевой задаче (10)–(11) $\dot{\ell} = 0$, $\ell = \ell_0$:

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = \frac{D_*}{\ell_0^2} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial y^2}, \quad y \in (0,1), \quad \hat{v}(0,y) = 0, \quad y \in [0,1], \quad \hat{v}(t,1) = 0, \quad (15)$$

$$2\mu s_* p - b_* \hat{v}^2(t,0) = -\frac{D_*}{\ell_0} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} \Big|_{y=0}. \quad (16)$$

Для уравнения диффузии (15) в безразмерной форме ($\hat{v} := \hat{v} / \bar{v}$) рассмотрим неявную разностную схему на слое 1: $m = 1, \dots, M-1$,

$$\frac{\hat{V}_m^1 - \hat{V}_m^0}{h_t} = \frac{D_*}{\ell_0^2} \frac{\hat{V}_{m-1}^1 - 2\hat{V}_m^1 + \hat{V}_{m+1}^1}{h_y^2}. \quad (17)$$

Рассмотрим уравнения перехода с нулевого на первый слой по t ($n \geq 0, 0 < m < M$):

$$\hat{V}_{m-1}^1 - [w_2 + 2]\hat{V}_m^1 + \hat{V}_{m+1}^1 + w_2 \hat{V}_m^0 = 0, \quad w_2 \equiv \ell_0^2 h_y^2 / [h_t D_*].$$

Начальные данные известны: $\hat{V}_m^0 \equiv 0$ ($0 \leq m \leq M$). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на первом слое в виде $\hat{V}_m^1 = \alpha_{m+1} \hat{V}_{m+1}^1 + \beta_{m+1}$, $m = 0, \dots, M-1$. Прогоночные коэффициенты ($m = 1, \dots, M-1$):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + w_2 - \alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + w_2 \hat{V}_m^0}{2 + w_2 - \alpha_m}. \quad (18)$$

Для нахождения начальных коэффициентов α_1, β_1 воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения $\hat{V}_{1,2}^1$ по явной разностной схеме (в равенстве (17) справа заменяем 1 на 0). На первом слое по t аппроксимируем производную $\partial_y \hat{v}|_{y=0} \approx [-3\hat{V}_0^1 + 4\hat{V}_1^1 - \hat{V}_2^1] / 2h_y$ и подставляем в граничное условие (16):

$$2\mu s_* \frac{p}{\bar{v}} - b_* \bar{v} (\hat{V}_0^1)^2 = -\frac{D_*}{\ell_0} \frac{-3\hat{V}_0^1 + 4\hat{V}_1^1 - \hat{V}_2^1}{2h_y}.$$

В итоге получаем $\hat{V}_0^1 = f_1(\hat{V}_1^1, \hat{V}_2^1)$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$b_* \bar{v} (\hat{V}_0^1)^2 + B_1 \hat{V}_0^1 + B_2 = 0, \quad B_1 = 3D_* [2h_y \ell_0]^{-1}, \\ B_2 = D_* [\hat{V}_2^1 - 4\hat{V}_1^1] [2h_y \ell_0]^{-1} - 2\mu s_* p \bar{v}^{-1}.$$

Зная численное значение \hat{V}_0^1 и выражение для $\hat{V}_0^1 = \alpha_1 \hat{V}_1^1 + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0, \beta_1 = \hat{V}_0^1$. По α_1, β_1 вычисляем оставшиеся коэффициенты $\alpha_m, \beta_m, m = 2, \dots, M$ по формулам (18). Необходимо значение \hat{V}_M^1 для реализации прогонки. Из краевого условия $\hat{v}(t,1) = 0$ получаем $\hat{V}_M^1 = 0$.

Следующий этап: с текущими приближениями значений $\hat{V}_{0,M}^1$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{V}_{1,2}^1$ (и остальные значения \hat{V}_m^1 , $m = 3, \dots, M - 1$). После этого возвращаемся к уточнению $\hat{V}_0^1 = f_1(\hat{V}_1^1, \hat{V}_2^1)$ в силу (16), корректируем коэффициенты (18) и повторяем вычисления (возвращаясь к предыдущему абзацу) до установления распределения $\hat{v}(t_1, y)$ $[\hat{V}_m^1, m = 0, \dots, M]$. Шаг по времени мал, достаточно нескольких итераций.

1.2. Слой раствора $Zr-1Nb$. Переходим к задаче (12)–(13), возвращаясь к слою $t = 0$:

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} = \frac{D}{[L - \ell_0]^2} \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial z^2}, \quad (19)$$

$$\hat{c}(0, z) = \psi(z), \quad z \in [0, 1], \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0. \quad (20)$$

Недостающее условие определяем из уравнения Стефана (14): $\dot{\ell}_0 = 0, \hat{v} = 0 \Rightarrow \partial_z \hat{c} \Big|_{z=0} = 0$.

Для безразмерного уравнения диффузии (19) ($\hat{c} := \hat{c} / \bar{u}$) рассмотрим неявную схему на первом слое по времени: $k = 1, \dots, K - 1$,

$$\frac{\hat{C}_k^1 - \hat{C}_k^0}{h_t} = \frac{D}{[L - \ell_0]^2} \frac{\hat{C}_{k-1}^1 - 2\hat{C}_k^1 + \hat{C}_{k+1}^1}{h_z^2}. \quad (21)$$

Уравнения перехода на первый слой ($n \geq 0, 0 < k < K$): $w_4 \equiv [L - \ell_0]^2 h_z^2 / [h_t D]$,

$$\hat{C}_{k-1}^1 - [w_4 + 2]\hat{C}_k^1 + \hat{C}_{k+1}^1 + w_4\hat{C}_k^0 = 0.$$

Начальные данные: $\hat{C}_k^0 = \psi(z_k)$ ($0 \leq k \leq K$). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на первом слое по t в виде $\hat{C}_k^1 = \alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^1 + \beta_{k+1}$, $k = 0, \dots, K - 1$. Прогоночные коэффициенты ($k = 1, \dots, K - 1$):

$$\alpha_{k+1} = \frac{1}{2 + w_4 - \alpha_k}, \quad \beta_{k+1} = \frac{\beta_k + w_4\hat{C}_k^0}{2 + w_4 - \alpha_k}. \quad (22)$$

Для нахождения начальных коэффициентов α_1, β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{C}_{1,2}^1$ по явной разностной схеме (в равенстве (21) справа заменяем 1 на 0). На первом слое аппроксимируем производную $\partial_z \hat{c} \Big|_{z=0} \approx [-3\hat{C}_0^1 + 4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1] / 2h_z$ и приравниваем к нулю в силу $\partial_z \hat{c} \Big|_{z=0} = 0$ (это условие выполняется только при переходе с нулевого на первый слой по вре-

мени, в дальнейшем используется условие Стефана на подвижной границе раздела фаз). В итоге получаем $\hat{C}_0^1 = [4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1]/3$. Зная значение \hat{C}_0^1 и выражение $\hat{C}_0^1 = \alpha_1\hat{C}_1^1 + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{C}_0^1$. По α_k , β_k вычисляем коэффициенты α_k , β_k , $k = 2, \dots, K$ по формулам (22).

Теперь найдем значение \hat{C}_K^1 , необходимое для реализации прогонки. Рассмотрим краевое условие непроницаемости (20). На первом слое по t аппроксимируем производную $\partial_z \hat{c}|_{z=1} \approx [\hat{C}_{K-2}^1 - 4\hat{C}_{K-1}^1 + 3\hat{C}_K^1]/2h_z = 0$ и подставим вместо $\hat{C}_{K-2, K-1}^1$ выражение $\hat{C}_k^1 = \alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^1 + \beta_{k+1}$ при соответствующих k . В итоге получаем $\hat{C}_K^1 = [(4 - \alpha_{K-1})\beta_K - \beta_{K-1}][(\alpha_{K-1} - 4)\alpha_K + 3]^{-1}$. Следующий этап: с текущими приближениями значений $\hat{C}_{0, K}^1$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{C}_{1, 2}^1$ (и остальные значения \hat{C}_k^1 , $k = 3, \dots, K - 1$).

После этого возвращаемся к уточнению $\hat{C}_0^1 = [4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1]/3$, корректируем коэффициенты (22) и повторяем вычисления (возвращаясь к предыдущему абзацу) до установления распределения $\hat{c}(t_1, z)$, $z \in [0, 1]$ $[\hat{C}_k^1, k = 0, \dots, K]$. Шаг по времени мал, достаточно нескольких итераций. При этом на начальном этапе понизится входная концентрация $\hat{c}(t_1, 0) < Q$.

1.3. *Итерационное уточнение $\dot{\ell}_0$* . После этих вычислений в уравнении Стефана (14) получаем $[Q - \hat{c}(t_1, 0)] > 0$ и положительную правую часть. Находим новое приближение $\dot{\ell}_0 > 0$ и возвращаемся в начало алгоритма (пункт 1.1). Заметим, что теперь в пунктах 1.1, 1.2 необходимо учитывать слагаемые в правых частях диффузионных уравнений (10), (12), содержащие $\dot{\ell}_0$. Формально нужно перейти к п. 2.1–2.3 (при $n = 0$) и продолжить вычисления до установления $\dot{\ell}_0$. Через несколько итераций получаем установившееся значение $\dot{\ell}_0$ и определяем $\ell_1 = \ell_0 + \dot{\ell}_0 h_t$. Переходим к слою $t_1 = \Delta t$, приняв в качестве начального приближения $\dot{\ell}_1 = \dot{\ell}_0$. Далее уточняем значение $\dot{\ell}_1$ и $\hat{v}(t_2, y)$, $\hat{c}(t_2, z)$ по изложенной схеме.

2. Переход от n -го к $(n+1)$ -му слою по t

Опишем алгоритм нахождения распределений на $(n+1)$ -м слое по времени $\hat{v}(t_{n+1}, y)$ $[\hat{V}_m^{n+1}, m = 0, \dots, M]$, $\hat{c}(t_{n+1}, z)$ $[\hat{C}_k^{n+1}, k = 0, \dots, K]$, зная распределения $\hat{v}(t_n, y)$, $\hat{c}(t_n, z)$.

2.1. *Гидридный слой*. Начальное значение скорости движения свободной границы раздела фаз $\dot{\ell}(t_n) \equiv \dot{\ell}(t_{n-1})$ берется с предыдущего временного слоя.

Параметр $\dot{\ell}(t_n)$ подлежит итерационному уточнению, значение $\ell(t_n)$ известно. Для уравнения диффузии (10) в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему на $(n+1)$ -м слое: $m = 1, \dots, M-1$,

$$\frac{\hat{V}_m^{n+1} - \hat{V}_m^n}{h_t} = \frac{D_*}{\ell^2(t_n)} \frac{\hat{V}_{m-1}^{n+1} - 2\hat{V}_m^{n+1} + \hat{V}_{m+1}^{n+1}}{h_y^2} + \frac{\dot{\ell}(t_n)y_m}{\ell(t_n)} \frac{\hat{V}_{m+1}^{n+1} - \hat{V}_{m-1}^{n+1}}{2h_y}. \quad (23)$$

Рассмотрим уравнения перехода с n -го слоя по t на $(n+1)$ -й слой ($n \geq 0, 0 < m < M$):

$$\begin{aligned} [1 - w_3]\hat{V}_{m-1}^{n+1} - [w_2 + 2]\hat{V}_m^{n+1} + [1 + w_3]\hat{V}_{m+1}^{n+1} + w_2\hat{V}_m^n &= 0, \\ w_2(t_n) \equiv \frac{\ell^2(t_n)h_y^2}{h_t D_*}, \quad w_3(t_n; m) \equiv \frac{\ell(t_n)\dot{\ell}(t_n)y_m h_y}{2D_*}. \end{aligned}$$

Ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(n+1)$ -м слое в виде $\hat{V}_m^{n+1} = \alpha_{m+1}\hat{V}_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}$, $m = 0, \dots, M-1$. Прогоночные коэффициенты ($m = 1, 2, \dots, M-1$):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1 + w_3}{2 + w_2 + (w_3 - 1)\alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{(1 - w_3)\beta_m + w_2\hat{V}_m^n}{2 + w_2 + (w_3 - 1)\alpha_m}. \quad (24)$$

Для нахождения α_1, β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{V}_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (23) справа заменяем $n+1$ на n). На $(n+1)$ -м слое по t аппроксимируем $\partial_y \hat{v}|_{y=0} \approx \left[-3\hat{V}_0^{n+1} + 4\hat{V}_1^{n+1} - \hat{V}_2^{n+1} \right] / 2h_y$ и подставим в граничное условие (11):

$$2\mu_* \frac{p}{\bar{v}} - b_* \bar{v} \left(\hat{V}_0^{n+1} \right)^2 = - \frac{D_*}{\ell(t_n)} \frac{-3\hat{V}_0^{n+1} + 4\hat{V}_1^{n+1} - \hat{V}_2^{n+1}}{2h_y}.$$

В итоге получаем $\hat{V}_0^{n+1} = f_1(\hat{V}_1^{n+1}, \hat{V}_2^{n+1})$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$\begin{aligned} b_* \bar{v} (\hat{V}_0)^2 + B_1 \hat{V}_0 + B_2 &= 0, \quad B_1 = 3D_* [2h_y \ell]^{-1}, \\ B_2 &= D_* [\hat{V}_2 - 4\hat{V}_1] [2h_y \ell]^{-1} - 2\mu_* p \bar{v}^{-1}, \quad V = V^{n+1}. \end{aligned}$$

Зная значение \hat{V}_0^{n+1} и выражение $\hat{V}_0^{n+1} = \alpha_1 \hat{V}_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{V}_0^{n+1}$. По α_1, β_1 вычисляем коэффициенты α_m, β_m , $m = 2, \dots, M$ по формулам (24).

Теперь найдем значение \hat{V}_M^{n+1} , необходимое для реализации прогонки. Из краевого условия $\hat{v}(t, 1) = 0$ получаем $\hat{V}_M^{n+1} = 0$. Следующий этап: с текущими приближениями $\hat{V}_{0,M}^{n+1}$ решаем обратным ходом прогонки трехдиаго-

нальную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{V}_{1,2}^{n+1}$ (и остальные \hat{V}_m^{n+1} , $m = 3, \dots, M - 1$).

После этого возвращаемся к уточнению $\hat{V}_0^{n+1} = f_1(\hat{V}_1^{n+1}, \hat{V}_2^{n+1})$ в силу (11), корректируем значения коэффициентов (24) и повторяем вычисления до установления распределения $\hat{v}(t_{n+1}, y)$ $[\hat{V}_m^{n+1}, m = 0, \dots, M]$. Шаг по времени мал, достаточно нескольких итераций.

2.2. Слой раствора $Zr-1Nb$. Переходим к краевой задаче (12)–(14), возвращаясь к предыдущему слою $t = t_n$. Недостающее граничное условие определяем из уравнения Стефана (14). Для уравнения диффузии (12) в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему на $(n+1)$ -м слое: $k = 1, \dots, K - 1$,

$$\frac{\hat{C}_k^{n+1} - \hat{C}_k^n}{h_t} = \frac{D}{[L - \ell]^2} \frac{\hat{C}_{k-1}^{n+1} - 2\hat{C}_k^{n+1} + \hat{C}_{k+1}^{n+1}}{h_z^2} + \frac{\dot{\ell}[1 - z_k]}{L - \ell} \frac{\hat{C}_{k+1}^{n+1} - \hat{C}_{k-1}^{n+1}}{2h_z}. \quad (25)$$

Рассмотрим уравнения перехода с n -го слоя по t на $(n+1)$ -й слой ($n \geq 0, 0 < k < K$):

$$\begin{aligned} [1 - w_5]\hat{C}_{k-1}^{n+1} - [w_4 + 2]\hat{C}_k^{n+1} + [1 + w_5]\hat{C}_{k+1}^{n+1} + w_4\hat{C}_k^n &= 0, \\ w_4(t_n) \equiv \frac{[L - \ell(t_n)]^2 h_z^2}{h_t D}, \quad w_5(t_n; k) \equiv \frac{[L - \ell(t_n)]\dot{\ell}(t_n)[1 - z_k]h_z}{2D}. \end{aligned}$$

Ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(n+1)$ -м слое в виде $\hat{C}_k^{n+1} = \alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^{n+1} + \beta_{k+1}$, $k = 0, \dots, K - 1$. Прогоночные коэффициенты ($k = 1, 2, \dots, K - 1$):

$$\alpha_{k+1} = \frac{1 + w_5}{2 + w_4 + (w_5 - 1)\alpha_k}, \quad \beta_{k+1} = \frac{(1 - w_5)\beta_k + w_4\hat{C}_k^n}{2 + w_4 + (w_5 - 1)\alpha_k}. \quad (26)$$

Для нахождения α_1 , β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{C}_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (25) справа заменяем $n+1$ на n). На $(n+1)$ -м слое аппроксимируем производные $\partial_y \hat{v}|_{y=1} \approx [\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_M^{n+1}]/2h_y$, $\partial_z \hat{c}|_{z=0} \approx [-3\hat{C}_0^{n+1} + 4\hat{C}_1^{n+1} - \hat{C}_2^{n+1}]/2h_z$ и подставим в граничное условие (14):

$$\begin{aligned} & \left[\frac{Q}{\bar{u}} - \hat{C}_0^{n+1} \right] \dot{\ell}(t_n) = \\ & = - \frac{D_* \bar{v}}{\ell(t_n) \bar{u}} \frac{\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_M^{n+1}}{2h_y} + \frac{D}{L - \ell(t_n)} \frac{-3\hat{C}_0^{n+1} + 4\hat{C}_1^{n+1} - \hat{C}_2^{n+1}}{2h_z}. \end{aligned}$$

В итоге получаем $\hat{C}_0^{n+1} = f_2(\hat{C}_1^{n+1}, \hat{C}_2^{n+1})$ (\hat{V}_{M-i}^{n+1} , $i = 0, 1, 2$ подсчитаны в пункте 2.1):

$$\hat{C}_0^{n+1} = \left[w_6 \frac{Q}{u} + \hat{C}_2^{n+1} - 4\hat{C}_1^{n+1} + w_7 \left[\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_M^{n+1} \right] \right] [w_6 - 3]^{-1},$$

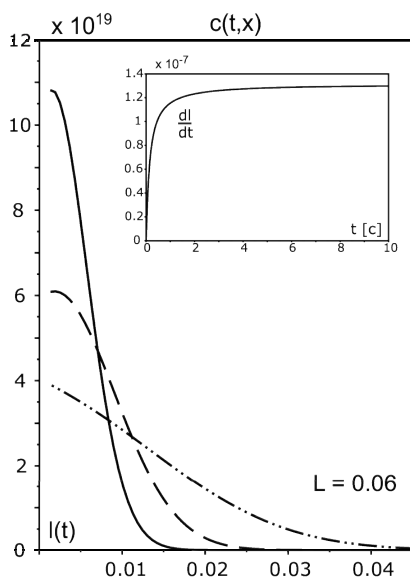
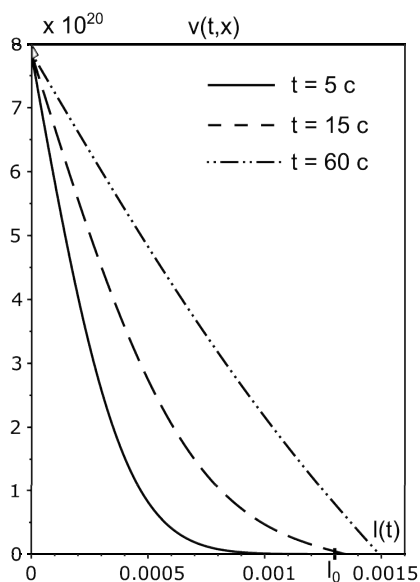
$$w_6(t_n) \equiv \frac{2h_z[L - \ell(t_n)]\dot{\ell}(t_n)}{D}, \quad w_7(t_n) \equiv \frac{D_*}{D} \frac{L - \ell(t_n)}{\ell(t_n)} \frac{\bar{v}}{\bar{u}} \frac{h_z}{h_y}.$$

Зная значение \hat{C}_0^{n+1} и выражение $\hat{C}_0^{n+1} = \alpha_1 \hat{C}_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{C}_0^{n+1}$. По α_1 , β_1 вычисляем оставшиеся коэффициенты α_k , β_k , $k = 2, \dots, K$ по формулам (26).

Найдем значение \hat{C}_K^{n+1} , необходимое для прогонки. Рассмотрим краевое условие непроницаемости (13). На $(n+1)$ -м слое по t аппроксимируем производную $\partial_z \hat{c}|_{z=1} \approx [\hat{C}_{K-2}^{n+1} - 4\hat{C}_{K-1}^{n+1} + 3\hat{C}_K^{n+1}] / 2h_z = 0$ и подставляем вместо $\hat{C}_{K-2, K-1}^{n+1}$ соответствующие соотношения $\hat{C}_k^{n+1} = \alpha_{k+1} \hat{C}_{k+1}^{n+1} + \beta_{k+1}$. В итоге имеем $\hat{C}_K^{n+1} = [(4 - \alpha_{K-1})\beta_K - \beta_{K-1}] [(\alpha_{K-1} - 4)\alpha_K + 3]^{-1}$. Следующий этап: с текущими приближениями $\hat{C}_{0, K}^{n+1}$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{C}_{1, 2}^{n+1}$ (и остальные значения \hat{C}_k^{n+1} , $k = 3, \dots, K-1$). После этого возвращаемся к уточнению $\hat{C}_0^{n+1} = f_2(\hat{C}_1^{n+1}, \hat{C}_2^{n+1})$ в силу (14), корректируем значения прогоночных коэффициентов (26) и повторяем вычисления до установления $\hat{c}(t_{n+1}, z) [\hat{C}_k^{n+1}, k = 0, \dots, K]$.

2.3. Итерационное уточнение $\dot{\ell}$. После указанных вычислений из уравнения Стефана (14) находим новое приближение $\dot{\ell}(t_n) > 0$ и возвращаемся в начало излагаемого алгоритма (Этап II, пункт 2.1). Через несколько итераций получаем установившееся значение $\dot{\ell}(t_n)$ и определяем $\ell(t_{n+1}) = \ell(t_n) + \dot{\ell}(t_n)h_t$. Переходим к слою t_{n+1} , приняв в качестве начального приближения $\dot{\ell}(t_{n+1}) = \dot{\ell}(t_n)$. Далее уточняем $\dot{\ell}(t_{n+1})$ и $\hat{v}(t_{n+2}, y)$, $\hat{c}(t_{n+2}, z)$ по изложенной схеме.

Тестирование алгоритма (см. рис.) проводилось при следующих входных данных (ориентируясь на работы [15]–[17]): $L = 6 \times 10^{-2}$ см, $\ell_0 = 1,3 \times 10^{-3}$, $p = 1520$ Торр, $T = 593$ К, $Q = 2 \times 10^{20}$ см $^{-3}$, $D_0 = 2,2 \times 10^{-3}$ см 2 с $^{-1}$, $E_D = 35 \times 10^3$ Дж/моль, $D_{*0} = 1,5 \times 10^{-3}$ см 2 с $^{-1}$, $E_{D*} = 59 \times 10^3$ Дж/моль, $b = 5 \times 10^{-23}$ см 4 с $^{-1}$, $b_* = 3 \times 10^{-24}$ см 4 с $^{-1}$, $s = 7 \times 10^{-7}$, $s_* = 6 \times 10^{-8}$.



Заключение

При проведении экспериментальных исследований практически невозможно на основе доступных внешних измерений определить распределение водорода в материале в зависимости от времени, поскольку атомарный растворенный водород является чрезвычайно подвижной фазой внедрения. В статье представлена модель движения фронта гидрирования пластины из циркониевого сплава, учитывающая динамику абсорбционно-десорбционных процессов. На основе неявных разностных схем разработан итерационный вычислительный алгоритм решения соответствующей нелинейной краевой задачи. Это позволяет по варьируемым входным значениям параметров предварительно оценивать глубину гидрирования за заданное время (или время по заданной глубине), корректируя план исследований. Обратная задача параметрической идентификации – самостоятельная проблема и в данной статье она не затрагивается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-00744).

Список литературы

1. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987.
3. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.
4. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008.
5. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.

6. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press, 2009.

7. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010.

8. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // *Technical Physics*. 1999. Vol. 44. Iss. 1. P. 90–94. doi:10.1134/1.1259257.

9. Lototsky M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr. Metal hydride hydrogen compressors: a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. Iss. 11. P. 5818–5851. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.158.

10. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence // *Acta Mechanica*. 2008. Vol. 195. Iss. 1. P. 295–304.

11. 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. Iss. 17. P. 9060–9069. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.092.

12. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: Diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // *Applied Mathematical Modelling*. 2009. Vol. 33. Iss. 10. P. 3776–3791. doi:10.1016/j.apm.2008.12.018.

13. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. Iss. 1. P. 1295–1305. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.099.

14. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // *Mathematical Modelling*. Nova Sci. Publishers. 2013. P. 269–302.

15. Pushilina N. S., Kudiiarov V. N., Laptev R. S., Lider A. M., Teresov A. D. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 284. P. 63–68. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.082.

16. Majer G., Renz W., Barnes R. G. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994. P. 2935–2942.

17. Черняева Т. П., Остапов А. В. Водород в цирконии // *Вопросы атомной науки и техники*. 2014. № 2 (90). С. 3–16.