

УДК: 519.633:539.219.3

# Вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи водородопроницаемости с динамическими граничными условиями и концентрационно-зависимым коэффициентом диффузии

Ю. В. Заика<sup>а</sup>, Н. И. Родченкова<sup>б</sup>

Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН,  
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

E-mail: <sup>а</sup> zaika@krc.karelia.ru, <sup>б</sup> nirodchenkova@krc.karelia.ru

Получено 20.03.2024, после доработки — 28.06.2024.

Принято к публикации 24.07.2024.

Рассматривается нелинейная краевая задача водородопроницаемости, соответствующая следующему эксперименту. Нагретая до достаточно высокой температуры мембрана из исследуемого конструкционного материала служит перегородкой вакуумной камеры. После предварительного вакуумирования и практически полной дегазации на входной стороне создается постоянное давление газообразного (молекулярного) водорода. С выходной стороны в условиях вакуумирования с помощью масс-спектрометра определяется проникающий поток.

Принята линейная модель зависимости коэффициента диффузии растворенного атомарного водорода в объеме от концентрации, температурная зависимость в соответствии с законом Аррениуса. Поверхностные процессы растворения и сорбции-десорбции учтены в форме нелинейных динамических краевых условий (дифференциальные уравнения динамики поверхностных концентраций атомарного водорода). Математическая особенность краевой задачи состоит в том, что производные по времени от концентраций входят как в уравнение диффузии, так и в граничные условия с квадратичной нелинейностью. В терминах общей теории функционально-дифференциальных уравнений это приводит к так называемым уравнениям нейтрального типа и требует разработки более сложного математического аппарата. Представлен итерационный вычислительный алгоритм второго (повышенного) порядка точности решения соответствующей нелинейной краевой задачи на основе явно-неявных разностных схем. Явная составляющая применяется к более медленным подпроцессам, что позволяет на каждом шаге избегать решения нелинейной системы уравнений.

Приведены результаты численного моделирования, подтверждающие адекватность модели экспериментальным данным. Определены степени влияния вариаций параметров водородопроницаемости («производные») на проникающий поток и распределение концентрации атомов Н по толщине образца, что важно, в частности, для задач проектирования защитных конструкций от водородного охрупчивания и мембранных технологий получения особо чистого водорода. Вычислительный алгоритм позволяет использовать модель и при анализе экстремальных режимов для конструкционных материалов (перепады давления, высокие температуры, нестационарный нагрев), выявлять лимитирующие факторы при конкретных условиях эксплуатации и экономить на дорогостоящих экспериментах (особенно это касается дейтерий-третиевых исследований).

Ключевые слова: водородопроницаемость, поверхностные процессы, численное моделирование, нелинейные краевые задачи, разностные схемы

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств государственного задания Института прикладных математических исследований КарНЦ РАН.

UDC: 519.633:539.219.3

# Computational algorithm for solving the nonlinear boundary-value problem of hydrogen permeability with dynamic boundary conditions and concentration-dependent diffusion coefficient

Yu. V. Zaika<sup>a</sup>, N. I. Rodchenkova<sup>b</sup>

Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Science,  
11 Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910, Russia

E-mail: <sup>a</sup> zaika@krc.karelia.ru, <sup>b</sup> nirodchenkova@krc.karelia.ru

*Received 20.03.2024, after completion — 28.06.2024.  
Accepted for publication 24.07.2024.*

The article deals with the nonlinear boundary-value problem of hydrogen permeability corresponding to the following experiment. A membrane made of the target structural material heated to a sufficiently high temperature serves as the partition in the vacuum chamber. Degassing is performed in advance. A constant pressure of gaseous (molecular) hydrogen is built up at the inlet side. The penetrating flux is determined by mass-spectrometry in the vacuum maintained at the outlet side.

A linear model of dependence on concentration is adopted for the coefficient of dissolved atomic hydrogen diffusion in the bulk. The temperature dependence conforms to the Arrhenius law. The surface processes of dissolution and sorption-desorption are taken into account in the form of nonlinear dynamic boundary conditions (differential equations for the dynamics of surface concentrations of atomic hydrogen). The characteristic mathematical feature of the boundary-value problem is that concentration time derivatives are included both in the diffusion equation and in the boundary conditions with quadratic nonlinearity. In terms of the general theory of functional differential equations, this leads to the so-called neutral type equations and requires a more complex mathematical apparatus. An iterative computational algorithm of second-(higher-)order accuracy is suggested for solving the corresponding nonlinear boundary-value problem based on explicit-implicit difference schemes. To avoid solving the nonlinear system of equations at every time step, we apply the explicit component of difference scheme to slower sub-processes.

The results of numerical modeling are presented to confirm the fitness of the model to experimental data. The degrees of impact of variations in hydrogen permeability parameters (“derivatives”) on the penetrating flux and the concentration distribution of H atoms through the sample thickness are determined. This knowledge is important, in particular, when designing protective structures against hydrogen embrittlement or membrane technologies for producing high-purity hydrogen. The computational algorithm enables using the model in the analysis of extreme regimes for structural materials (pressure drops, high temperatures, unsteady heating), identifying the limiting factors under specific operating conditions, and saving on costly experiments (especially in deuterium-tritium investigations).

**Keywords:** hydrogen permeability, surface processes, numerical modeling, nonlinear boundary-value problems, difference schemes

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2024, vol. 16, no. 5, pp. 1179–1193 (Russian).

This study was financially supported from the government assignment of the KarRC RAS (Institute of Applied Mathematical Research).

## Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами вызван, в частности, проблемами защиты от водородной коррозии и перспективами водородной энергетики [Кунин и др., 1972; Писарев и др., 2008; Изотопы водорода. . ., 2009; Лидер, Ларионов, Тюрин, 2015; Заика, Родченкова, Сидоров, 2016; Нечаев и др., 2023]. Настоящая работа является продолжением [Zaika, Sidorov, Rodchenkova, 2018], где подробно описана экспериментальная установка в Институте металлургии УрО РАН, на базе которой проводились представленные исследования. Рассматривается нелинейная краевая задача водородопроницаемости, соответствующая методу прорыва с откачкой на выходе. Мембрана из исследуемого материала является перегородкой вакуумной камеры и предварительно дегазирована, температура образца достаточно высока (в рабочем диапазоне 300–500 °С) и постоянна. На входной стороне скачкообразно создается постоянное давление газообразного водорода. С выходной стороны в условиях вакуумирования определяется проникающий поток.

Наращение концентрации растворенного атомарного водорода до определенного уровня приводит к замедлению диффузии. Принята линейная модель зависимости коэффициента диффузии  $D$  от концентрации (термодинамическое обоснование см. в [Кунин и др., 1972]). По температуре зависимость  $D$  — в соответствии с законом Аррениуса. Такие задачи хорошо изучены, но в рамках стандартных граничных условий. На выходной стороне в приповерхностном объеме принимается нулевая концентрация атомарного водорода. На входе обычно считается, что практически мгновенно (при относительно большом давлении) концентрация достигает локально равновесного уровня, пропорционального корню из давления (закон Сивертса).

Недостатком такой модели является то, что из рассмотрения исключается динамика поверхностных процессов растворения и сорбции-десорбции. В представленной работе эти процессы учтены в форме нелинейных динамических граничных условий: записаны дифференциальные уравнения для поверхностных концентраций атомарного водорода. Тем самым производная по времени участвует не только в диффузионном уравнении, но и в граничных условиях. Это существенно усложняет краевую задачу. Если иметь в виду общую теорию функционально-дифференциальных уравнений, то подобные задачи относятся к так называемому нейтральному типу и требуют более сложного математического аппарата и программного обеспечения.

Ловушки (захват атомов Н неоднородностями материала), безусловно, существуют. Но определяющее влияние захвата в объеме по существу прикладной задачи необходимо обосновывать. В задаче газоразделения для тонких и быстропроницаемых мембран ловушками пренебрегаем в силу относительной малости объема и высокой степени однородности материала.

В работе представлена математическая модель водородопроницаемости с учетом динамики поверхностных процессов и концентрационно-зависимого коэффициента диффузии. Разработан итерационный вычислительный алгоритм второго порядка точности для решения поставленной нелинейной краевой задачи на основе неявных разностных схем (алгоритм прогонки) и схемы «предиктор – корректор» (двухстадийная схема Рунге – Кутты), приведены результаты численного моделирования. После верификации модели можно уже численно моделировать различные ситуации (например, реакцию на скачкообразный ступенчатый характер входного давления), экономя на экспериментальных затратах.

Модель адаптирована к экспериментальным условиям и диапазону данных по сплавам с высокой водородопроницаемостью на основе металлов 5-й группы, представленных в публикациях [Zhang et al., 2006; Dolan, 2010; Алимов и др., 2014; Заика, Родченкова, Сидоров, 2016]. Модели и численные методы для задач со свободной границей (дегидрирования) изложены в [Zaika, Rodchenkova, 2009], [Заика, Родченкова, 2006; Заика, Родченкова, 2008]. Модель быстрой водородопроницаемости в классе ОДУ предложена в [Заика, Родченкова, 2017]. Отметим также обстоятельные работы [Lanjekar, Panwar, 2023; Polyanskiy et al., 2023; Lider et al.,

2023], содержащие обзоры (сотни ссылок), в том числе и по водородным мембранным технологиям.

## Модель водородопроницаемости

**Уравнение диффузии.** Рассмотрим перенос водорода сквозь образец материала (пластину из исследуемого сплава толщины  $\ell$ ). Температура  $T$  образца постоянна в течение одного эксперимента. Концентрация растворенного атомарного водорода относительно мала, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. В качестве модели диффузии примем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D(c, T) \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad D(c, T) = D_*(T) \left( 1 - \varepsilon \frac{c}{\bar{c}} \right) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon D_*}{2\bar{c}} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}, \quad x \in (0, \ell), \quad t > 0, \end{aligned}$$

где  $c(t, x)$  – концентрация диффундирующего атомарного водорода в объеме,  $D$  – коэффициент диффузии (подробное описание зависимости  $D(c)$  см. ниже). Начальные данные (в силу предварительной дегазации) нулевые:  $c(0, x) = 0$ ,  $x \in [0, \ell]$ . Перепишем уравнение диффузии в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f_*, \quad f_*(\varepsilon, c(t, \cdot), T) = -\frac{\varepsilon D_*}{2\bar{c}} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Запись  $c(t, \cdot)$  подчеркивает, что по пространственной переменной рассматривается функция в целом (в  $f_*$  входит производная), а не ее конкретное значение  $c(t, x)$ . Пусть формально известно решение  $c(t, x)$ ,  $t > 0$ ,  $x \in (0, \ell)$ . Тогда второе слагаемое в (1) можно формально представить как  $f_*(\varepsilon, t, x, T)$  и интерпретировать как плотность «источников» атомов H, которые «мешают» диффузии «свободных» H (с коэффициентом диффузии  $D_*(T)$ ).

**Коэффициент диффузии.** Нарастание концентрации растворенного водорода внутри мембраны в направлении равновесного уровня (соответствующего текущим постоянным давлению  $p = \bar{p}$  и температуре  $T = \bar{T}$ ) приводит к замедлению диффузии, поэтому принимаем:

- 1) линейную модель зависимости коэффициента диффузии  $D$  от концентрации (например, палладиевые фильтры, работающие на больших плотностях потока):  $D = D(c, T) = D_*(T) \left[ 1 - \varepsilon \frac{c}{\bar{c}} \right]$ , где  $\bar{c} = \bar{c}(T, p)$ ; параметры модели – равновесная объемная концентрация,  $\varepsilon = -\frac{\varepsilon}{\bar{c}}$  – параметр влияния водорода на собственную активность,  $\varepsilon \in [0, 1]$ ;
- 2) температурную зависимость по закону Аррениуса  $D_* = D_*(T) = D_0 \exp\left\{-\frac{E_D}{RT}\right\}$ , где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_D$  – энергия активации.

С вычислительной точки зрения  $\varepsilon$  часто принимают за малый параметр. При  $\varepsilon = 0$  получаем задачу  $D \neq D(c)$ ,  $D = D_*(T)$ , а при  $\varepsilon = 1$  и  $c \rightarrow \bar{c}$  диффузия существенно замедляется вследствие того, что  $D(c, T) \rightarrow 0$ .

**Граничные условия.** Из баланса потоков получаем нелинейные граничные условия:

$$\frac{dq_0}{dt} = J_{\text{ads}} - J_{\text{des},0} - J_{\text{diff},0}, \quad q_0(0) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dq_\ell}{dt} = -J_{\text{des},\ell} + J_{\text{diff},\ell}, \quad q_\ell(0) = 0, \quad J_{\text{ads}} = 2\mu s p \left[ 1 - \frac{q_0}{q_{\text{max}}} \right]^2, \quad (3)$$

$$J_{\text{des},\{0,\ell\}} = b^{(1,2)}(T) q_{0,\ell}^2(t), \quad J_{\text{diff},\{0,\ell\}} = -D(c, T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0,\ell}.$$

Здесь  $q_0(t)$ ,  $q_\ell(t)$  — концентрации атомов водорода на входной и выходной поверхностях мембраны,  $J_{\text{ads, des, diff}}$  — плотности потоков адсорбции, десорбции (с поверхности) и диффузии (в объеме).

Подробнее остановимся на потоках. Газообразный водород в рассматриваемом эксперименте находится в молекулярной форме, но для единообразия, поскольку диффундирует атомарный водород, подсчет будем вести в атомах. Отсюда двойка в потоке адсорбции. Согласно кинетической теории газов плотность  $J_p$  падающего на поверхность потока частиц (в данном случае молекул  $\text{H}_2$ ) связана с давлением газа  $p$  по формуле Герца – Кнудсена:

$$J_p = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

( $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса молекулы водорода). В качестве единиц измерения длины и давления выберем  $[\ell] = \text{см}$ ,  $[p] = \text{торр}$ . Тогда численно получаем зависимость

$$J_p = \mu p, \quad \mu(T) \approx \frac{2,474 \cdot 10^{22}}{\sqrt{T}}$$

( $[\mu] = 1_{\text{H}_2}/(\text{торр} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с})$ ,  $[T] = \text{К}$ ). На поверхности происходят процессы физической адсорбции, хемосорбции, диссоциации молекул на атомы, растворения. Лишь малая часть «налетающих» атомов Н окажется в адсорбированном состоянии. Это отражается множителем  $s$ . Можно вместо  $2s$  написать  $s$  (как параметр модели: доля молекул, оставшаяся в форме атомов на поверхности). Но удобнее в записи  $2s$  безразмерный вероятностный множитель  $s$  интерпретировать как долю адсорбируемых атомов Н. Таким образом,  $2\mu s p$  — результирующий поток атомов на поверхность без разделения на более элементарные стадии и учета ограниченной емкости поверхности. Учтем емкость поверхности, введя множитель  $\left[1 - \frac{q_0}{q_{\text{max}}}\right]^2$ : чем ближе значение поверхностной концентрации  $q_0$  к максимальной возможной  $q_{\text{max}}$ , тем ниже поток адсорбции  $J_{\text{ads}}$ . Квадрат у вероятностного множителя обусловлен тем, что на поверхности необходимы две вакансии рядом для хемосорбции молекулы в форме атомов.

Из геометрических соображений (с учетом размера атома водорода) примерно (по порядку величины)  $q_{\text{max}} = 10^{15} 1_{\text{H}}/\text{см}^2$ . Далее,  $J_{\text{des}, \{0, \ell\}} = b^{(1,2)} q_{0, \ell}^2$  ( $[J_{\text{des}}] = 1_{\text{H}}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ) — это плотности потоков десорбции из образца. Квадратичность по законам химической кинетики является следствием соединения двух атомов водорода в молекулу, которая и покидает поверхность,  $b^{(1,2)}$  — коэффициенты десорбции. Для  $s$  и  $b^{(1,2)}$  также предполагаем аррениусовскую зависимость от температуры. По крайней мере формально: в экспоненте «энергия активации»  $E_s$  может оказаться и отрицательной величиной как линейная комбинация энергий активаций и теплот поверхностных процессов на пути «из газа в раствор».

**Связь концентраций  $q$  и  $c$ .** Давление  $p = \bar{p}_{\text{H}_2}$  на входе и температура  $T = \bar{T}$  фиксированы в течение эксперимента, следовательно, нужно ориентироваться на равновесные концентрации именно при этих условиях (как на максимально возможные в условиях вакууммирования на выходе). Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянные давление насыщения  $p = p_s$  молекулярного водорода и температуру  $T$ , то через некоторое время установятся равновесные поверхностные и объемная концентрации  $\tilde{q}$ ,  $\tilde{c}$ . В равновесии приравниваем плотности адсорбционного и десорбционного потоков:  $J_{\text{ads}} = J_{\text{des}}$  (в уравнении (2) приравниваем производные к нулю),

$$2\mu s p_s \left[1 - \frac{\tilde{q}}{q_{\text{max}}}\right]^2 = b \tilde{q}^2, \quad \sqrt{\frac{2\mu s p_s}{b}} \left[1 - \frac{\tilde{q}}{q_{\text{max}}}\right] = \tilde{q} \Rightarrow \tilde{q} = \tilde{q}(p_s, T; \text{параметры модели}).$$

По определенному таким образом значению  $\tilde{q}$  вычисляется  $\tilde{c} = g(T)\tilde{q} \leq c_{\text{max}}$  — равновесная концентрация  $c$  (при текущих  $p_s, T$ ). Здесь  $g$  — параметр быстрого растворения или локального

равновесия «поверхность – объем». Из физических соображений (по порядкам величин)  $c_{\max} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $q_{\max} = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , и тогда ограничимся  $g \leq 10^6$ . В эксперименте на выходе поддерживается вакуум, поэтому  $\tilde{q}$ ,  $\tilde{c}$  – это верхние оценки текущих концентраций.

Более точная модель растворения на поверхности имеет форму баланса потоков:

$$k^-(T)q_{0,\ell}(t) \left[ 1 - c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1} \right] - k^+(T)c_{0,\ell}(t) \left[ 1 - q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1} \right] = \mp D(c_{0,\ell}, T)c_x|_{0,\ell}, \quad c_{0,\ell} = c(t, \{0, \ell\}).$$

Образно: «вход в объем – выход на поверхность = потоку диффузии». Множители [...] учитывают степени заполнения поверхности и приповерхностного объема.

Но когда диффузия значительно медленнее растворения (температура не слишком низкая) и концентрации малы, получаем условие быстрой растворимости:  $c_{0,\ell} = (\approx)gq_{0,\ell}$ , где  $g = \frac{k^-}{k^+}$ . Если поверхность изотропна (в смысле  $E_{k^-} \approx E_{k^+}$ ), то параметр  $g$  слабо зависит от температуры  $T$ . В дальнейшем обозначение  $E_g$  используем условно: это не энергия активации, а разность  $E_{k^-} - E_{k^+}$ , которая теоретически может быть и отрицательной.

**Краевая задача.** Запишем модель в компактной форме:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f_*, \quad f_* = -\frac{\varepsilon D_*}{2c} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}, \quad x \in (0, \ell), \quad t > 0, \quad c(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell], \quad (4)$$

$$\frac{dq_0}{dt} = J_{\text{ads}} - J_{\text{des},0} - J_{\text{diff},0}, \quad q_0(0) = 0, \quad c_{0,\ell}(t) = g(T)q_{0,\ell}(t), \quad J_{\text{diff},\{0,\ell\}} = -D(c, T)\partial_x c|_{0,\ell}, \quad (5)$$

$$\frac{dq_\ell}{dt} = -J_{\text{des},\ell} + J_{\text{diff},\ell}, \quad q_\ell(0) = 0, \quad J_{\text{des},0}(t) = b^{(1)}(T)q_0^2(t), \quad J_{\text{des},\ell}(t) = b^{(2)}(T)q_\ell^2(t). \quad (6)$$

Подчеркнем математическую особенность модели. Основная трудность связана с тем, что в терминах теории функционально-дифференциальных уравнений модель можно записать в обобщенной форме:  $\dot{q}(t) = \mathcal{F}(t, q(t), q_{[0,t]}, \dot{q}_{[0,t]})$ . Это следствие того, что производная по времени входит не только в уравнение диффузии, но и в граничные условия. В более простой ситуации это конкретизировано, например, в [Zaika, Kostikova, 2017]. Избавиться от производной интегрированием по частям в правой части нельзя (появится расходящийся ряд). Уже в теории обыкновенных дифференциальных уравнений отмечается существенное различие между уравнениями в нормальной форме (разрешенными относительно производной) и общим случаем  $\mathcal{F}(x, y, y') = 0$ .

**Уточнение постановки задачи.** Цель работы состоит в разработке разностной схемы и вычислительного алгоритма для моделирования десорбционных  $J_{\text{des},\{0,\ell\}}$  и диффузионных  $J_{\text{diff},\{0,\ell\}}$  потоков, объемной  $c(t, x)$  и поверхностных  $q_{0,\ell}(t)$  концентраций. Результат счета контролируется физическими соображениями качественного характера, выходом распределения  $c(t, x)$  на стационарный режим с ростом времени и соблюдением следующих материальных балансов.

**Критерий I.** Общее количество атомов водорода в объеме образца в любой момент времени  $t$  равно разности значений количества водорода, диффузионно поступившего в образец через входную поверхность (приповерхностный объем), и количества водорода, диффузионно вышедшего через выходную поверхность (приповерхностный объем) за время  $t$ :

$$\int_0^\ell c(t, x) dx = \int_0^t J_{\text{diff},0}(\tau) d\tau - \int_0^t J_{\text{diff},\ell}(\tau) d\tau.$$

*Критерий II.* Выходная поверхностная концентрация определяется разностью между количеством водорода, диффузионно подошедшего к выходной поверхности, и количеством водорода, десорбировавшего с этой поверхности:

$$q_\ell(t) = \int_0^t J_{\text{diff},\ell}(\tau) d\tau - \int_0^t J_{\text{des},\ell}(\tau) d\tau.$$

*Критерий III.* Подсчет полного материального баланса затруднителен (на входе необходимо оценить расход водорода при поддержании относительно высокого давления), а на выходе в условиях вакуумирования достаточно точно определяется проникающий поток. После выхода концентрации  $H$  и проникающего потока на стационарные режимы можно положить  $\partial_t c = 0$  ( $t \geq t_s$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = 0 &\Rightarrow \frac{d}{dx} \left( D(c, T) \frac{dc}{dx} \right) = 0 \Rightarrow -D_*(T) \left( 1 - \varepsilon \frac{c}{\bar{c}} \right) \frac{dc}{dx} = a_1 \equiv \bar{J}_{\text{diff}} = \text{const}, \\ \frac{d}{dx} \left[ D_* c - \frac{\varepsilon D_*}{2\bar{c}} c^2 \right] &= -a_1 \Rightarrow D_* \left[ c - \frac{\varepsilon}{2\bar{c}} c^2 \right] = -a_1 x + a_0, \quad a_1 > 0. \end{aligned}$$

Получили квадратное уравнение для стационарного распределения  $c(x)$ . Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации, а только от температуры, получим линейное распределение. Зная (после вычислений) стационарные значения  $\bar{c}_0$  при  $x = 0$  и  $\bar{c}_\ell$  при  $x = \ell$  (левые части  $D_*[\dots]$ ), находим коэффициенты  $a_1, a_0$  из системы двух линейных уравнений. Решая далее квадратное уравнение относительно концентрации в объеме, находим стационарное распределение  $c = \bar{c}(x)$ :

$$\bar{c}(x) = \frac{\bar{c}}{\varepsilon} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon}{\bar{c}} \left[ A_0 \left( 1 - \frac{x}{\ell} \right) + A_\ell \frac{x}{\ell} \right]} \right), \quad A_0 = \bar{c}_0 - \frac{\varepsilon}{2\bar{c}} \bar{c}_0^2, \quad A_\ell = \bar{c}_\ell - \frac{\varepsilon}{2\bar{c}} \bar{c}_\ell^2.$$

Его можно сравнить с численно полученным стационарным распределением  $c(t_s, x)$ .

$$\text{Критерий IV. } \bar{J}_{\text{diff}} = a_1 \approx \bar{J}(t) = b^{(2)}(T) q_\ell^2(t), \quad t \geq t_s, \quad a_1 = D_*(A_0 - A_\ell) \ell^{-1}.$$

## Разностная схема и вычислительный алгоритм

Отметим, что даже краевая задача I рода для уравнения диффузии является жесткой, как и система ОДУ, полученная методом прямых [Калиткин, Корякин, 2013, с. 175]. В принятой модели водородопроницаемости динамические граничные условия (5), (6) тоже являются жесткими, поскольку они описывают существенно разноскоростные процессы (физико-химические процессы на поверхности и диффузию). Поэтому необходимо ориентироваться на неявные разностные схемы. Однако в нелинейной краевой задаче неявные схемы приведут к необходимости на каждом шаге по времени решать нелинейную систему уравнений. Чтобы этого, по возможности, избежать, будем использовать явно-неявные схемы. Поскольку адсорбция, десорбция и растворение при достаточно высоких температурах (в рабочем диапазоне 300–500 °С) значительно быстрее диффузии, будем описывать эти процессы неявными соотношениями. Правая часть уравнения диффузии (4) представлена в виде суммы двух слагаемых. При численной реализации произведем нормировку  $c \rightarrow \frac{c}{\bar{c}} < 1$ , поэтому во втором слагаемом под знаком производной будет более «пологая» (гладкая) функция  $\left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^2$  по сравнению с  $\frac{c}{\bar{c}}$ . Следовательно, ко второму слагаемому можно предъявить менее жесткие требования при аппроксимации.

Тем самым принимаем некоторую иерархию (расщепление) моделируемых подпроцессов общего результирующего переноса. Нацелимся на «минимальную неявность», чтобы избежать

решения нелинейных систем на каждом шаге, но сохранить устойчивость и адекватность вычислений экспериментальным данным.

Следуя технике разностных схем, введем сетку  $\Omega = \{x_m = mh, m = 0, 1, \dots, M, h = \frac{\ell}{M}\}$  по пространственной переменной и сетку по времени  $\omega = \{t_n = n\tau, n = 0, 1, \dots, N, \tau = \frac{t_{\text{end}}}{N}\}$ . Конечное время эксперимента обычно определяется выходом проникающего потока на стационарное значение. Обозначим аппроксимации  $\widehat{C}_m \approx c(t_{n+1}, x_m)$ ,  $C_m \approx c(t_n, x_m)$ ,  $\widehat{Q}_{0,\ell} \approx q_{0,\ell}(t_{n+1})$ ,  $Q_{0,\ell} \approx q_{0,\ell}(t_n)$ . Рассмотрим разностные операторы

$$\Delta C_m = \frac{C_{m-1} - 2C_m + C_{m+1}}{h^2}, \quad 0 < m < M,$$

$$\Theta C_0 = \frac{-3C_0 + 4C_1 - C_2}{2h}, \quad \Psi C_M = \frac{C_{M-2} - 4C_{M-1} + 3C_M}{2h}.$$

Значения на начальном слое  $n = 0$  (при  $t = 0$ ) известны:  $Q_{0,\ell} = 0$ ,  $C_m = 0$ ,  $0 \leq m \leq M$ . Необходимо описать алгоритм перехода с  $n$ -го на  $(n + 1)$ -й временной слой. Приведем основные идеи предлагаемого авторами алгоритма повышенного порядка точности.

*Общая схема вычислительного алгоритма (поэтапно)*

1. Известны все значения  $C_m$ ,  $Q_{0,\ell}$  на  $n$ -м слое по времени.
2. Подсчитываем сначала вспомогательные значения  $\widehat{Q}_{0,\ell}^*$ ,  $\widehat{C}_m^*$ ,  $0 \leq m \leq M$ .

Для последующего перехода на  $(n + 1)$ -й слой будем использовать схемы «предиктор – корректор», точнее, воспользуемся двухстадийной схемой Рунге – Кутты [Калиткин, Корякин, 2013, с. 22]:

$$\dot{u} = f(u) \Rightarrow \widehat{u} = u + \tau(b_1 w_1 + b_2 w_2), \quad w_1 = f(u), \quad w_2 = f(u + \tau a_2 w_1).$$

В качестве оптимальных (обнуляющих максимальное число слагаемых в невязке) рекомендуются

$$a_2 = \frac{2}{3}, \quad b_1 = \frac{1}{4}, \quad b_2 = \frac{3}{4} \Rightarrow \widehat{u} = u + \tau \left[ \frac{1}{4} f(u) + \frac{3}{4} f \left( u + \frac{2}{3} \tau f(u) \right) \right].$$

Выделяя явно две стадии, получаем

$$u^* = u + \frac{2}{3} \tau f(u), \quad \widehat{u} = u + \tau \left[ \frac{1}{4} f(u) + \frac{3}{4} f(u^*) \right].$$

Воспринимая уравнение диффузии (4) в символической операторной записи (чтобы не загромождать изложение индексами) как  $\dot{c} = F(c)$  и используя трехточечный шаблон (оператор  $\Delta$ ) для аппроксимации вторых производных, можно вычислить  $c^* = c + \frac{2}{3} \tau F(c)$ ,  $c = c|_{t_n}$ . Таким образом, перейдем со слоя  $n$  ( $t_n$ ) на промежуточный  $t_n + \frac{2}{3} \tau$ , при этом  $c^*$  подсчитываются во внутренних узлах, значения  $c^*$  при  $x = 0, \ell$  пока неизвестны.

Обратимся теперь к граничным условиям (5), (6). Остановимся на  $x = 0$ , при  $x = \ell$  вычисления аналогичны. Применим ту же схему («предиктор»):  $t \in [t_n, t_{n+1}]$ ,

$$\dot{q}_0(t) = 2\mu sp \left[ 1 - \frac{q_0(t)}{q_{\max}} \right]^2 - b^{(1)} q_0^2(t) + D(c, T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 \equiv f^0 \Rightarrow q_0^* = q_0 + \frac{2}{3} \tau f^0 \Big|_{t_n}, \quad q_0 = q_0(t_n).$$

Здесь  $q_0$  и  $c$  берутся на слое  $n$ ,  $\partial_x c|_0$  вычисляется по трем граничным точкам тоже на слое  $n$  ( $t_n$ ). В силу  $c_0^* = g q_0^*$  на слое  $t_* = t_n + \frac{2}{3} \tau$  имеются все значения  $c^*$  в узлах (при  $x = \ell \rightarrow c_\ell^*$ ).

Теперь применяем «корректор» (переход на  $(n + 1)$ -й слой):

$$\widehat{c}^* = c + \tau \left[ \frac{1}{4} F(c) + \frac{3}{4} F(c^*) \right].$$



Это значения во внутренних узлах, вторые производные в  $F$  (в (4)) вычисляются на слоях  $t_n$  и  $t_*$  соответственно. На границе  $\widehat{q}_0^* = q_0 + \tau \left[ \frac{1}{4} f^0|_{t_n} + \frac{3}{4} f^* \right]$ , где  $f^*$ : в  $f^0|_{t_n}$  следует поменять  $q_0 = q_0(t_n) \rightarrow q_0^*$ ,  $c \rightarrow c^*$ , градиент  $\partial_x c|_0$  вычисляется по трем точкам на слое  $t_*$ . Далее полагаем  $\widehat{c}_0^* = g\widehat{q}_0^*$ . Для  $x = \ell$  — аналогично. Итак, сформированы вспомогательные приближенные значения  $\widehat{c}^*$  во всех узлах слоя  $t_{n+1} = t_n + \tau$ .

3. Переход  $t_n \rightarrow t_{n+1} = t_n + \tau$ . Возвращаемся на исходный слой  $t = t_n$ , рассматривая отрезок времени  $[t_n, t_{n+1}]$ . Из соображений симметрии (что обычно способствует повышению точности вычислений) и сохранения второго порядка (погрешность  $O(\tau^2 + h^2)$ ) используем формулу трапеций численного интегрирования. В обобщенных обозначениях:

$$\begin{aligned} \dot{c} = F(c) \quad \Rightarrow \quad \widehat{c} = c + \frac{\tau}{2} [F_1(c) + F_1(\widehat{c})] + \frac{\tau}{2} [F_2(c) + F_2(\widehat{c}^*)], \quad (7) \\ F_1(c) = D_* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad F_2(c) = -\frac{\varepsilon D_*}{2c} \cdot \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Производные вычисляются на трехточечных шаблонах. Это даст значения  $\widehat{c}$  во внутренних узлах. Отметим, что «укороченная» часть формулы ( $\varepsilon = 0$ )  $\widehat{c} = c + [F_1(c) + F_1(\widehat{c})] \frac{\tau}{2}$  соответствует разностной неявной схеме Кранка – Николсон:

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{\tau} = \frac{1}{2} D_* [\Lambda C_m^n + \Lambda C_m^{n+1}], \quad \Lambda C_m = \frac{C_{m-1} - 2C_m + C_{m+1}}{h^2}.$$

Обратим внимание на то, что сохранена неявность для первого («главного») слагаемого в правой части уравнения (4). Это приведет к использованию стандартного метода прогонки для решения линейных систем с трехдиагональной матрицей. Во втором слагаемом, к которому предъявляются менее жесткие требования (функция  $(\frac{\varepsilon}{c})^2$  гладже  $\frac{\varepsilon}{c} < 1$ ), вместо  $\Lambda \left[ (C_m^{n+1})^2 \right]$  применяем вспомогательные приближенные значения  $\Lambda \left[ (C_m^{*n+1})^2 \right]$ . Такой вариант «предиктора – корректора» позволяет сохранить порядок  $O(\tau^2 + h^2)$  и избежать решения систем квадратичных уравнений большой размерности. Итак, для внутренних узлов  $(n + 1)$ -го слоя получили явно-неявную схему второго порядка с учетом различной степени гладкости  $\left( \left( \frac{\varepsilon}{c} \right)^2 \text{ и } \frac{\varepsilon}{c} \right)$ .

Соответствующая (7) разностная аппроксимация имеет вид

$$\begin{aligned} \widehat{C}_m = C_m + \frac{\tau}{2} D_* [\Lambda C_m + \Lambda \widehat{C}_m] - \frac{\tau}{2} \cdot \frac{\varepsilon D_*}{2c} [\Lambda C_m^2 + \Lambda \widehat{C}_m^{*2}], \\ \Lambda C_m = \frac{C_{m-1} - 2C_m + C_{m+1}}{h^2} \quad \Rightarrow \quad \widehat{C}_{m+1} - (2 + s)\widehat{C}_m + \widehat{C}_{m-1} + f_m^* = 0, \\ f_m^* \equiv sC_m + h^2 \Lambda C_m - \frac{\varepsilon h^2}{2c} [\Lambda C_m^2 + \Lambda \widehat{C}_m^{*2}], \quad s \equiv \frac{2h^2}{D_* \tau}. \end{aligned}$$

Условие устойчивости метода прогонки выполнено, трехдиагональная матрица обладает диагональным преобладанием:  $|2 + s| > 2$  в силу  $s > 0$ . Значения в начальный момент времени известны:  $C_m = 0$  ( $0 \leq m \leq M$ ),  $Q_{0,\ell} = 0$ . Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на  $(n + 1)$ -м слое по времени в виде  $\widehat{C}_m = \alpha_{m+1} \widehat{C}_{m+1} + \beta_{m+1}$ ,  $m = 0, \dots, M - 1$ . Прогночные коэффициенты:

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + s - \alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + f_m^*}{2 + s - \alpha_m}, \quad m = 1, \dots, M - 1. \quad (8)$$

Для нахождения начальных коэффициентов  $\alpha_1, \beta_1$  воспользуемся граничным условием (5). Проинтегрируем его по  $t \in [t_n, t_{n+1}]$ , используя формулу трапеций:

$$\widehat{Q}_0 - Q_0 = \frac{1}{2}[J_{\text{ads}}(Q_0) + J_{\text{ads}}(\widehat{Q}_0)]\tau - \frac{1}{2}[J_{\text{des}}(Q_0) + J_{\text{des}}(\widehat{Q}_0)]\tau + \frac{1}{2}[D(C_0, T)\Theta C_0 + D(\widehat{C}_0^*, T)\Theta \widehat{C}_0^*]\tau, \quad \widehat{C}_0 = g\widehat{Q}_0. \quad (9)$$

В силу условия быстрой растворимости  $c_0(t) = g(T)q_0(t)$  коэффициент  $D$  при  $t = t_{n+1}$  сразу реагирует:  $C_0 \rightarrow \widehat{C}_0^*$ . Уравнение (9) – квадратное относительно  $\widehat{Q}_0$ . Выбираем положительный корень, соответствующий априорным физически оправданным оценкам. Зная значение  $\widehat{C}_0 = g\widehat{Q}_0$  и выражение  $\widehat{C}_0 = \alpha_1\widehat{C}_1 + \beta_1$ , получаем  $\alpha_1 = 0, \beta_1 = \widehat{C}_0$ . По  $\alpha_1, \beta_1$  прямым ходом прогонки вычисляем оставшиеся коэффициенты  $\alpha_m, \beta_m, m = 2, \dots, M$ , по формулам (8).

Ближайшая цель – найти значение  $\widehat{C}_M$ , необходимое для реализации обратного метода прогонки. Запишем разностную аппроксимацию уравнения (6), используя формулу трапеций численного интегрирования:  $\widehat{C}_M = g\widehat{Q}_\ell$ ,

$$\widehat{Q}_\ell - Q_\ell = -\frac{1}{2}[J_{\text{des}}(Q_\ell) + J_{\text{des}}(\widehat{Q}_\ell)]\tau + \frac{1}{2}[D(C_M, T)\Psi C_M + D(\widehat{C}_M^*, T)\Psi \widehat{C}_M^*]\tau. \quad (10)$$

В силу условия быстрой растворимости  $c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t)$  в коэффициенте  $D$  при  $t = t_{n+1}$  меняется значение граничной объемной концентрации:  $C_M \rightarrow \widehat{C}_M^*$ . Уравнение (10) – квадратное относительно  $\widehat{Q}_\ell$ . Корни – разных знаков. Выбираем положительное значение в соответствии с физическим смыслом. Обратным ходом прогонки решаем систему линейных уравнений, находя новые приближения концентраций  $\widehat{C}_{1,2}, \widehat{C}_{M-1,M-2}$  (и значения  $\widehat{C}_m, m = 3, \dots, M-3$ ).

4. После прогонки изменятся значения во внутренних узлах. Можно организовать итерационную процедуру, если на  $[0, \ell]$  перезагрузить массив  $\widehat{C} \rightarrow \widehat{C}^*$ , заново определить  $\widehat{Q}_{0,\ell}$  и вернуться к п. 1.

## Результаты численного моделирования

В среде *Scilab* разработано программное обеспечение для численного моделирования десорбционных  $J_{\text{des},\{0,\ell\}}$  и диффузионных  $J_{\text{diff},\{0,\ell\}}$  потоков, объемной  $c(t, x)$  и поверхностных  $q_{0,\ell}(t)$  концентраций с учетом концентрационно-зависимого коэффициента диффузии  $D(c, T)$ .

При численном моделировании использовались следующие базовые (опорные) значения параметров (по порядкам величин):  $\varepsilon \in [0, 1], \ell = 0,04$  см,  $T = 573$  К,  $p = 35$  торр,  $D_*(T) = 10^{-6}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $b^{(1)} = 3 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $b^{(2)} = 10^{-17}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $s = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $g = 10^3$  см<sup>-1</sup>,  $c_{\text{max}} = 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $q_{\text{max}} = 10^{15}$  см<sup>-2</sup>,  $\mu = \frac{2,474 \cdot 10^{22}}{\sqrt{T}}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> · торр<sup>-1</sup>. Вариации параметров модели определяются конкретным материалом мембраны.

Представим некоторые результаты вычислительных экспериментов, которые показывают качественные эффекты (следствия) учета  $D = D(c, T)$  и нелинейных динамических граничных условий. Кроме того, вариации параметров модели позволяют оценить степень их влияния на характеристики переноса (в частности, на стационарный проникающий поток), выявить лимитирующие факторы при конкретных условиях эксплуатации материала.

На иллюстрациях ниже указан лишь варьируемый параметр при прочих фиксированных. Начнем с коэффициента диффузии  $D$ . После численного решения краевой задачи (когда уже известны все концентрации: равновесные, поверхностные и объемные) получаем формально зависимость  $D = D(t, x)$ , изображенную в частных случаях на рис. 1–4. Интересно проследить качественные и количественные различия установления  $D(t)$  на входе и выходе мембраны ( $x = 0, \ell$ ) во времени при различных значениях параметра  $\varepsilon$ , регулирующего чувствительность

Зависимость  $D(t)$  при  $\varepsilon = \{0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,95\}$

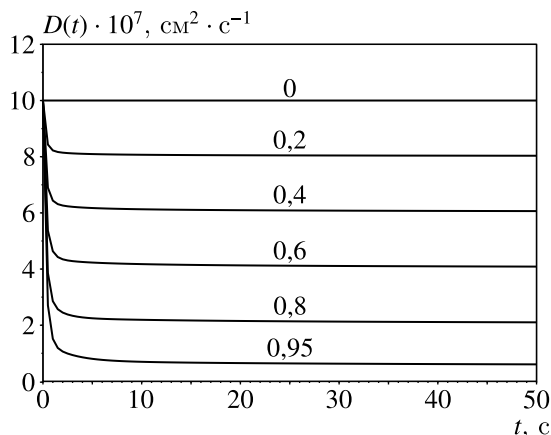


Рис. 1. Коэффициент диффузии при  $x = 0$

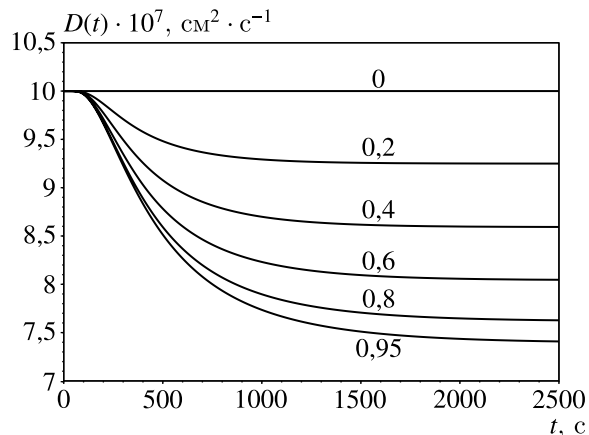


Рис. 2. Коэффициент диффузии при  $x = \ell$

Зависимость  $D(t)$  при  $x = \{\frac{\ell}{3}, \frac{\ell}{2}, \frac{2\ell}{3}\}$

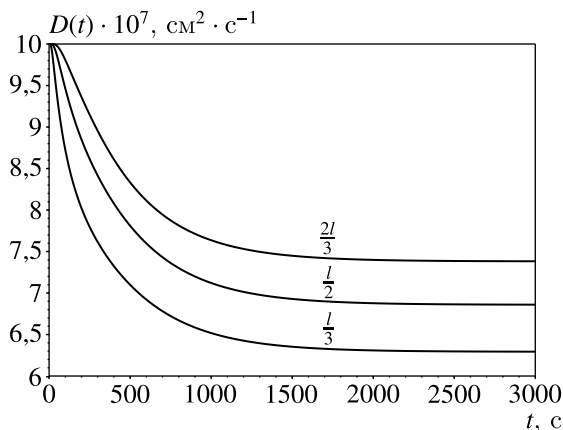


Рис. 3. Коэффициент диффузии при  $\varepsilon = 0,5$

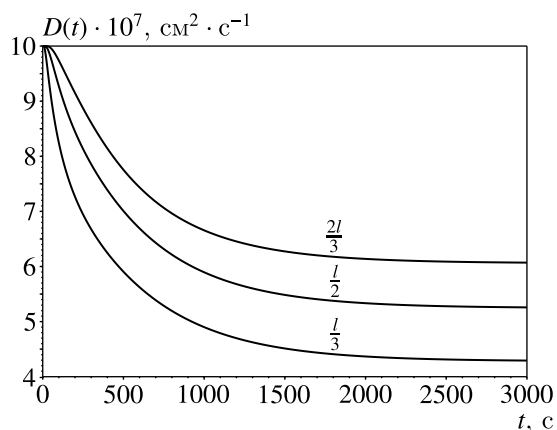


Рис. 4. Коэффициент диффузии при  $\varepsilon = 0,9$

к приближению концентрации к равновесной. При этом следует иметь в виду, что стационарное распределение не является линейным (см. выше *критерий III*). Градиенты концентрации различны по толщине мембраны при равенстве диффузионных потоков одному и тому же стационарному значению (произведение коэффициента  $D$  и градиента постоянно в отличие от каждого из сомножителей).

Можно проследить эту динамику и по толщине (при каждом фиксированном  $\varepsilon$ ).

Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от концентрации приводит к тому, что стационарный профиль распределения  $N$  уже не линейный, а выпуклый («выпуклый вниз»).

Остановимся теперь на случае, когда поверхности близки по составу: в модели равны соответствующие коэффициенты десорбции (см. рис. 5, 6). Интересно отметить, что с ростом  $b$  сначала стационарное значение проникающего потока растет, а потом начинает снижаться. После некоторого критического значения (точки перегиба) десорбция на входе настолько большая (относительно), что существенно снижается проникновение в объем, и рост  $b$  на выходе уже не может это компенсировать.

В то же время увеличение в рассматриваемом диапазоне параметров коэффициента быстрого растворения (локального равновесия «поверхность – объем») приводит к монотонному ро-

Зависимость  $J_{\text{des},\ell}$  от  $b = b^{(1,2)} = \{1, 2, 5, 10, 50, 100\} \cdot 10^{-17}$

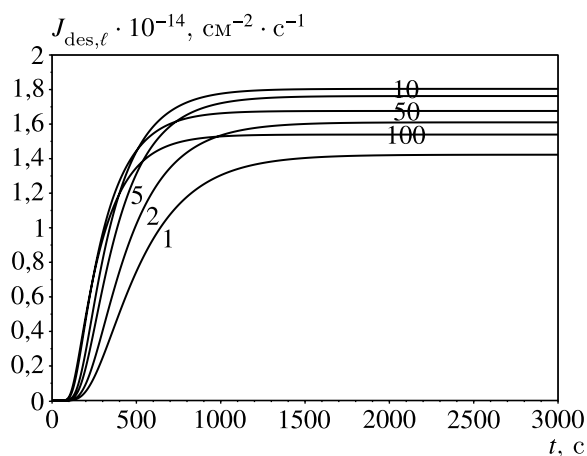


Рис. 5. Десорбционный поток при  $\varepsilon = 0$

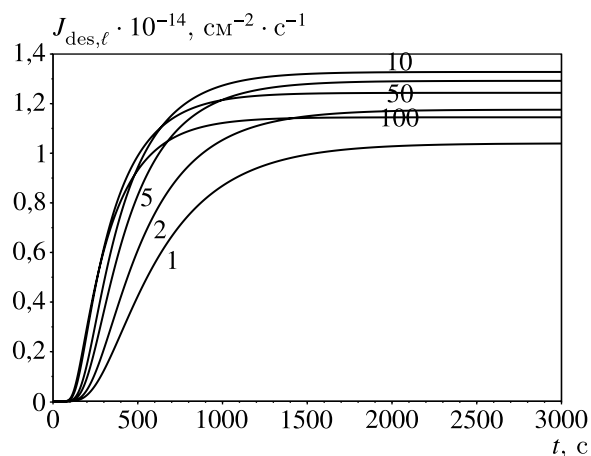


Рис. 6. Десорбционный поток при  $\varepsilon = 0,5$

сту проникающего потока (его влияние на входе существеннее). Отметим «малую скорость» (производную) влияния: увеличение  $g$  на два порядка дает рост проникающего потока лишь в разы (на входе больше растворяется, но на выходе меньше выходит на поверхность).

Прокомментируем зависимости на рис. 7–8. На входе происходит относительно быстрая стабилизация концентрации. При этом концентрация растет с увеличением  $\varepsilon$ , поскольку с уменьшением  $D$  снижается отток водорода в объем. На выходе зависимость от  $\varepsilon$  обратная.

Зависимость граничных концентраций  $c_{0,\ell}(t)$  от  $\varepsilon = \{0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,95\}$

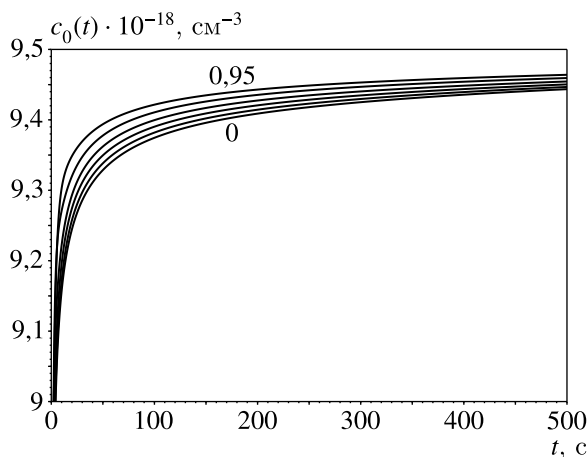


Рис. 7. Зависимость  $c_0(t; \varepsilon)$

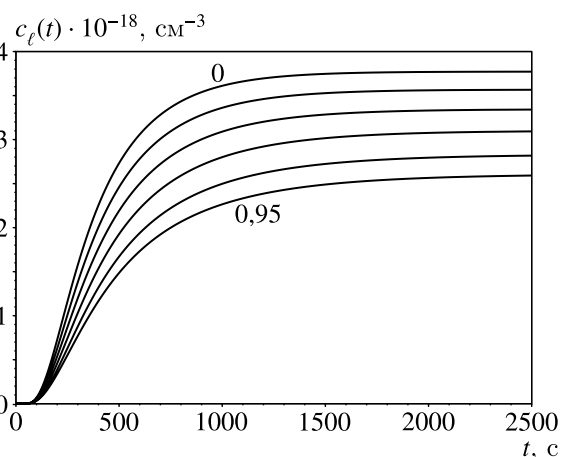
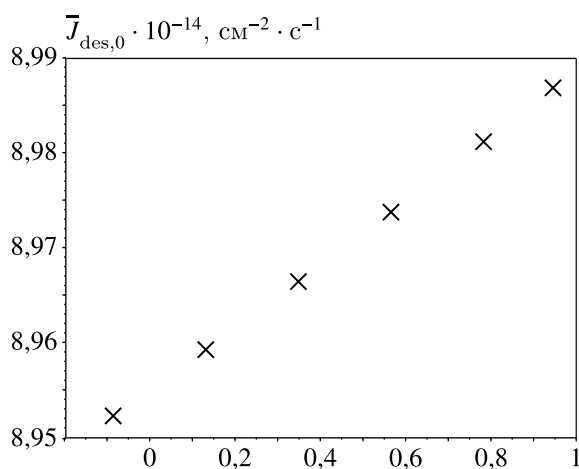
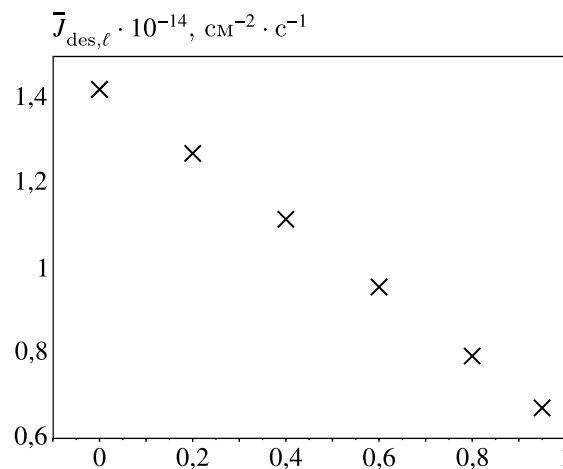
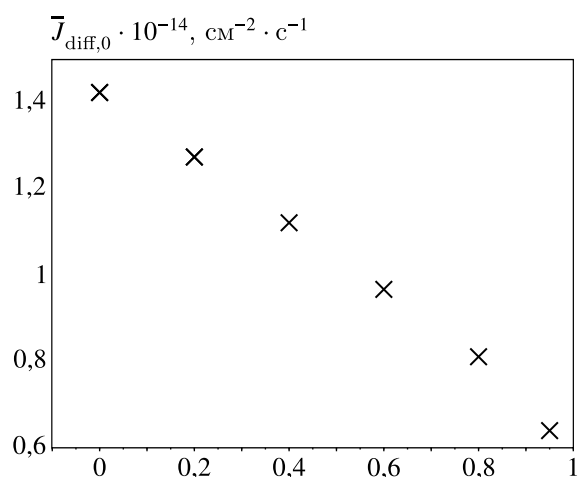
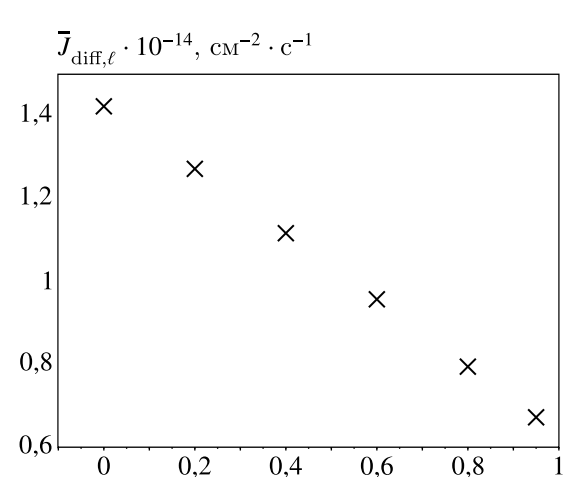


Рис. 8. Зависимость  $c_\ell(t; \varepsilon)$

Аналогичная ситуация с потоком десорбции: на входе он растет с увеличением концентрации (вследствие уменьшения диффузионного оттока в объем), а на выходе падает (см. рис. 9, 10). Диффузионные стационарные потоки падают монотонно и на входе, и на выходе (см. рис. 11, 12).

В заключение прокомментируем следующее явление. Со значительным ростом входного давления в широком диапазоне происходит быстрая стабилизация входной объемной концентрации, но поверхность не выходит на полное заполнение: с ростом адсорбции нарастает и встречный поток десорбции. В то же время выходное стационарное значение потока продолжает монотонно расти. Это соответствует следующему выводу [Писарев и др., 2008, с. 31]: «Важно,

Зависимость значений стационарных потоков от  $\varepsilon$ Рис. 9. Зависимость  $\bar{J}_{des,0}$  от  $\varepsilon$ Рис. 10. Зависимость  $\bar{J}_{des,\ell}$  от  $\varepsilon$ Рис. 11. Зависимость  $\bar{J}_{diff,0}$  от  $\varepsilon$ Рис. 12. Зависимость  $\bar{J}_{diff,\ell}$  от  $\varepsilon$ 

что насыщение поверхности, приводящее к прекращению дальнейшего роста проникающего потока, должно происходить при таких высоких давлениях, которые никто из экспериментаторов не использует. Именно поэтому ни в одном из экспериментов насыщения проникновения при увеличении давления не наблюдалось».

## Заключение

В работе представлена математическая модель водородопроницаемости конструкционных материалов с нелинейными динамическими граничными условиями и концентрационно-зависимым коэффициентом диффузии. Основная сложность связана с тем, что производная по времени входит не только в уравнение диффузии, но и в граничные условия.

Разработан итерационный вычислительный алгоритм решения соответствующей нелинейной краевой задачи на основе явно-неявных разностных схем повышенного (второго) порядка точности и приведены результаты численного моделирования. Проиллюстрирована степень влияния вариаций параметров модели на десорбционные, диффузионные потоки и их стационарные значения. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации приводит к тому, что стационарное распределение растворенного атомарного водорода в объеме уже нелинейно. При этом

поток по толщине мембраны сохраняет постоянное значение. Выявлено, что с ростом коэффициента десорбции проникающий стационарный поток немонотонен, есть точка экстремума-максимума (сначала растёт, но потом начинает уменьшаться). Это связано с тем, что на входе потока адсорбции начинает увеличиваться «противодействие» потока десорбции. На адекватных экспериментальным данным значениях параметров показаны соответствующие количественные зависимости.

После верификации модели на конкретных экспериментальных данных можно численно моделировать различные ситуации (например, реакцию на скачкообразный ступенчатый характер входного давления, работу в экстремальных условиях эксплуатации), экономя на экспериментальных затратах и выявляя лимитирующие факторы.

## Список литературы (References)

- Алимов В. Н., Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Лившиц А. И. Перенос водорода металлами 5-й группы: достижение максимальной плотности потока сквозь ванадиевую мембрану // Письма в журнал технической физики. — 2014. — Т. 40, № 5. — С. 88–94.
- Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I.* Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane // Technical Physics Letters. — 2014. — Vol. 40, No. 3. — P. 228–230. — DOI: 10.1134/S1063785014030031 (Original Russian paper: *Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I.* Perenos vodoroda metallami 5-i gruppy: dostizhenie maksimal'noi plotnosti potoka skvoz' vanadievuyu membranu // Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki. — 2014. — Vol. 40, No. 5. — P. 88–94.)
- Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Диффузионный пик ТДС-спектра дегидрирования: краевая задача с подвижными границами // Математическое моделирование. — 2008. — Т. 20, № 11. — С. 67–79.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Diffuzionnyi pik TDS-spektra degidrirovaniya: kraevaya zadacha s podvizhnymi granitsami [Diffusion peak of TDS-spectrum of dehydrogenation: boundary-value problem with moving bounds] // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2008. — Vol. 20, No. 11. — P. 67–79 (in Russian).
- Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Моделирование быстрой водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, № 5. — С. 651–658. — DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44435.2014
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Modelling of fast hydrogen permeability of alloys for membrane gas separation // Technical Physics. — 2017. — Vol. 62, No. 5. — P. 669–676. — DOI: 10.1134/S1063784217050279 (Original Russian paper: *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Modelirovanie bystroj vodorodopronitsaemosti splavov dlya membrannogo gazorazdeleniya // Zhurnal tekhnicheskoi fiziki. — 2017. — Vol. 87, No. 5. — P. 651–658.)
- Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Математическое моделирование. — 2006. — Т. 18, № 4. — С. 100–112.
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Modelirovanie vysokotemperaturnogo pika TDS-spektra degidrirovaniya [Modelling high-temperature peak of TDS spectra of dehydrogenation] // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2006. — Vol. 8, No. 4. — P. 100–112 (in Russian).
- Заика Ю. В., Родченкова Н. И., Сидоров Н. И. Моделирование водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения // Компьютерные исследования и моделирование. — 2016. — Т. 8, № 1. — С. 121–135. — DOI: 10.20537/2076-7633-2016-8-1-121-135
- Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I., Sidorov N. I.* Modelirovanie vodorodopronitsaemosti splavov dlya membrannogo gazorazdeleniya [Modeling of H<sub>2</sub>-permeability of alloys for gas separation membranes] // Computer Research and Modeling. — 2016. — Vol. 8, No. 1. — P. 121–135 (in Russian).
- Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / ред. А. А. Юхимчук. — Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
- Izotopy vodoroda. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya* [Hydrogen isotopes. Fundamental and applied research] / ed. A. A. Yukhimchuk. — Sarov: RFYaTs-VNIIEF, 2009 (in Russian).
- Калиткин Н. Н., Корякин П. В. Численные методы: в 2 кн. Кн. 2. Методы математической физики. — М.: Издательский центр «Академия», 2013.
- Kalitkin N. N., Korjakin P. V.* Chislennye metody: v 2 kn. Kn. 2. Metody matematicheskoi fiziki [Numerical methods: in 2 b. B. 2. Methods of mathematical physics]. — Moscow: Izdatel'skii tsentr "Akademiya", 2013 (in Russian).
- Кунин Л. Л., Головин А. М., Суровой Ю. Н., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. — М.: Наука, 1972.
- Kunin L. L., Golovin A. M., Surovoi Yu. N., Khokhrin V. M.* Problemy degazatsii metallov [Problem of metal degassing]. — Moscow: Nauka, 1972 (in Russian).

- Лидер А. М., Ларионов В. В., Тюрин Ю. И.* Перенос и накопление энергии в системах «водород – металл» при радиационном воздействии. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015.  
*Lider A. M., Larionov V. V., Tyurin Yu. I.* Perenos i nakoplenie energii v sistemakh “vodorod – metall” pri radiatsionnom vozdeistvii [Energy transfer and accumulation in hydrogen-metal systems under radiation exposure]. — Tomsk: Izd-vo TPU, 2015 (in Russian).
- Нечаев Ю. С., Денисов Е. А., Черетаева А. О., Шурыгина Н. А., Костикова Е. К., Давыдов С. Ю.* Методика термодесорбционного изучения состояний водорода в углеродных материалах и наноматериалах // Успехи физических наук. — 2023. — Т. 193, № 9. — С. 994–1000. — DOI: 10.3367/UFNr.2022.11.039274  
*Nechaev Yu. S., Denisov E. A., Cheretaeva A. O., Shurygina N. A., Kostikova E. K., Davydov S. Yu.* Method of thermal desorption study of hydrogen states in carbon materials and nanomaterials // Physics-Uspekhi. — 2023. — Vol. 66, No. 9. — P. 936–942. — DOI: 10.3367/UFNe.2022.11.039274 (Original Russian paper: *Nechaev Yu. S., Denisov E. A., Cheretaeva A. O., Shurygina N. A., Kostikova E. K., Davydov S. Yu.* Metodika termodesorbtsionnogo izucheniya sostoyanii vodoroda v uglerodnykh materialakh i nanomaterialakh // Uspekhi fizicheskikh nauk. — 2023. — Vol. 193, No. 9. — P. 994–1000.)
- Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С.* Проницаемость водорода через металлы. — М.: МИФИ, 2008.  
*Pisarev A. A., Tsvetkov I. V., Marenikov E. D., Yarko S. S.* Pronitsaemost’ vodoroda cherez metally [Hydrogen permeability through metals]. — Moscow: MIFI, 2008 (in Russian).
- Dolan M. D.* Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // Journal of Membrane Science. — 2010. — Vol. 362, No. 1–2. — P. 12–28. — DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068
- Lanjekar P. R., Panwar N. L.* Hydrogen gas separation through membrane technology and sustainability analysis of membrane: a review // Emergent Materials. — 2023. — Vol. 6. — P. 1727–1750. — DOI: 10.1007/s42247-023-00561-5
- Lider A., Kudiiarov V., Kurdyumov N., Lyu J., Koptsev M., Travitzky N., Hotza D.* Materials and techniques for hydrogen separation from methane-containing gas mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48, No. 73. — P. 28390–28411. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.345
- Polyanskiy V. A., Arseniev D. G., Chevrychkina A. A., Yakovlev Yu. A.* Hydrogen skin effect vs. hydrogen diffusion // Progress in Continuum Mechanics. Advanced Structured Materials / H. Altenbach, H. Irschik, A. V. Porubov (eds.). — Cham: Springer Cham, 2023. — Vol. 196. — P. 377–400. — DOI: 10.1007/978-3-031-43736-6\_22
- 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. — P. 405–415. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104
- 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, No. 10. — P. 3776–3791. — DOI: 10.1016/j.apm.2008.12.018
- Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Rodchenkova N. I.* Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, No. 17. — P. 8333–8341. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.137
- Zhang Y., Maeda R., Komaki M., Nishimura C.* Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes // Journal of Membrane Science. — 2006. — Vol. 269, No. 1–2. — P. 60–65. — DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.018