

06
Эволюция состава поверхностного слоя циркониевого сплава при внешнем тепловом воздействии

© А.Л. Маслов, Н.Н. Назаренко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055 Томск, Россия
e-mail: masloaleksey@rambler.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2023 г.
В окончательной редакции 24 октября 2023 г.
Принято к публикации 24 октября 2023 г.

Представлена макромодель эволюции состава в цилиндрическом образце в условиях кратковременного теплового воздействия. В модели учитываются перекрестные эффекты и химические реакции. Проведена оценка напряжений и деформаций. Величина напряжений зависит от исходного состава, химических реакций и перекрестных эффектов. Задача дополнена микромоделью, в которой исследована диффузия вблизи поверхности образца. В микромодели учтены зеренная структура материала образца и явление релаксации потоков массы при диффузии. Исследовано влияние времен релаксации на скорость образования продуктов химической реакции.

Ключевые слова: диффузия, циркониевые сплавы, границы зерен, механические напряжения, деформации.

DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56905.59-23

Введение

Сплавы циркония являются основным конструкционным материалом для деталей активной зоны и тепловыделяющих сборок атомных энергетических реакторов [1,2]. Наиболее ответственными изделиями являются оболочечные трубы, так как разгерметизация оболочек тепловыделяющих элементов реактора (ТВЭЛов) при эксплуатации приводит к аварийным ситуациям и практически недопустима. Оболочки ТВЭЛов работают в очень сложных условиях воздействия температуры, радиации, коррозионной среды и напряжений. Снаружи оболочечные трубы ТВЭЛов подвергаются коррозионному воздействию теплоносителя с температурой до 380°C, а образующиеся при этом продукты коррозии, ухудшая теплоотдачу, могут приводить к локальным перегревам. Одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является коррозионная стойкость.

Цирконий и его сплавы реагируют с водой в жидком состоянии и в виде водного пара. Цирконий при этом окисляется, оставшийся водород диффундирует в металл, и сам может вступать с ним в реакцию. Такой процесс оказывает существенное влияние на свойства циркониевых сплавов и работоспособность изготовленных из них изделий.

Водород в металлах обладает необычайно большой диффузионной подвижностью, в том числе и при низких температурах. Однако с повышением температуры диффузионная подвижность водорода заметно увеличивается. При этом коэффициент диффузии, который используется для количественной характеристики процессов диффузии водорода и кислорода в металлах, возрастает с ростом температуры по экспоненциальному закону. При нагревании выше 250°C Zr поглощает водород с обра-

зованием соединения переменного состава ZrH_x , выше 400°C водород из этого соединения освобождается.

Кроме температуры существенное влияние на скорость диффузии водорода в металлах вызывает действие напряжений, а также возникновение градиентов температур или напряжений. Водород диффундирует в области действия наименьших температур и наибольших растягивающих напряжений, образуя локальные (хрупкие) зоны с повышенным уровнем наводороживания.

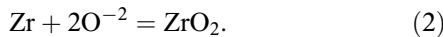
Эти материалы, помимо низкого сечения поглощения нейтронов, должны выдерживать сочетание сложных условий воздействия высоких доз радиации, высоких температур, коррозии [3–6]. Одним из возможных способов уменьшения неблагоприятного воздействия этих факторов может быть нанесение различных покрытий и модификация поверхностей изделий [7]. Отметим, что на процесс диффузии может существенно влиять зеренная структура материала, различие в свойствах внутризеренной области и зернограничной области и т.д. [8]. Последнее особенно актуально для материалов, у которых размер зерен настолько мал, что существенная часть объема материала состоит из границ между зернами (это так называемые нанокристаллические материалы) [9]. Таким образом, определенный интерес также представляют циркониевые сплавы, образованные зернами, размеры которых существенно меньше 100 nm [10]. Таким образом, важно, в частности, изучить окисление циркониевых сплавов кислородом в диапазоне температур 600–1200 K с учетом их зернистой структуры. В работах [11–14] авторы исследовали свойства и структурное состояние циркониевых сплавов при воздействии импульсным электронным пучком (ИЭП) или импульсным пучком ионов (ИИП). Они показали, что воздействие ИПП и образование ZrO_2 позволяют снизить скорость

поглощения водорода и повысить стойкость изделия к наводороживанию.

В настоящей работе проведена оценка механических напряжений в цилиндрическом образце из циркониевого сплава, подвергающегося внешнему импульсному тепловому воздействию при диффузии в сплав кислорода и водорода. Для исследования диффузии вблизи поверхности использована микромодель, учитывающая зернистую структуру образца. В настоящей работе рассмотрены лишь малые времена, непосредственно при воздействии. Имеющие важную практическую значимость долговременные процессы могут быть предметом других исследований.

1. Постановка задачи

Рассмотрим трубу, изготовленную из циркониевого сплава, которая является деталью активной зоны тепловыделяющих сборок атомных энергетических реакторов (рис. 1, а). В процессе охлаждения она подвергается коррозии. За счет диффузии водорода и кислорода в подложку (которая изначально состояла из циркониевого сплава) возможно дополнительное образование гидроксида циркония и оксида циркония по следующим суммарным реакциям:



В системе одновременно находятся 3 диффузанта (Zr, H, O) и два химических соединения, миграцией которых можно пренебречь.

Для исследования диффузии водорода и кислорода в сплаве на микроуровне с учетом зернистой структуры материала образец представим состоящим из двух областей: зернограничной и внутризеренной. Внутризеренные области имеют форму одинаковых прямоугольников, расположенных на одинаковом расстоянии друг от

друга и разделенных граничными областями (рис. 1, б). Эти области характеризуются разными коэффициентами диффузии и скоростями химических реакций диффузانتов с материалом образца. Вводя обозначения для концентраций, представленные в табл. 1, запишем уравнения баланса и кинетические уравнения в виде

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + W, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + r_k, \quad k = 1, 2 \quad (4)$$

$$\rho \frac{C_i}{\partial t} = r_i, \quad i = 4, 5, \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^5 C_j = 1, \quad (6)$$

где T — температура, [K]; ρ — плотность, [kg/m³]; C_p — изобарная теплоемкость, [J/(kg·K)]; \mathbf{J}_q и \mathbf{J}_i — потоки тепла и массы, r_k — источники и стоки компонентов в реакциях; W — суммарное химическое тепловыделение.

Скорости реакций зависят от концентраций по закону действующих масс, а от температуры — по закону Аррениуса:

$$\varphi_1 = k_1 C_3 C_1^2 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad \varphi_2 = k_2 C_2^2 C_3 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right). \quad (7)$$

Тогда в соответствии с (1), (2) источники и стоки массы в химических реакциях примут вид

$$\begin{aligned} r_1 &= -\varphi_2, & r_2 &= -2\varphi_2, & r_3 &= -\varphi_1 - \varphi_2, \\ r_4 &= \varphi_1, & r_5 &= \varphi_2, \end{aligned} \quad (8)$$

а суммарное химическое тепловыделение — вид

$$W = Q_1^\sigma \varphi_1 + Q_2^\sigma \varphi_2, \quad (9)$$

где k_i — предэкспоненты, 1/s ($i = 1, 2$), E_i — энергии активации ($i = 1, 2$), [J/mol]; Q_1^σ и Q_2^σ — теплоты реакций. Потоки тепла и массы, в которых учитываются перекрестные явления, в соответствии с [15] запишем следующим образом:

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{12} \nabla C_2 - C_1 D_{11} S_{T1} \rho \nabla T - t_1 \frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial t},$$

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D_{21} \nabla C_1 - \rho D_{22} \nabla C_2 - C_2 D_{22} S_{T2} \rho \nabla T - t_2 \frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial t},$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T - A_1 \nabla C_1 - A_2 \nabla C_2 - t_q \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t}. \quad (10)$$

где D_{ik} , A_1 , A_2 — коэффициенты переноса; $A_1 = D_{11} Q_1^* + D_{21} Q_2^*$, $A_2 = D_{12} Q_1^* + D_{22} Q_2^*$, включающие теплоты переноса $Q_k^* = \rho R T^2 S_{T k} f_{kk} m_k^{-1}$, $k = 1, 2$; m_k — молярные массы компонентов, [kg/mol]; R — универсальная газовая постоянная; t_q , t_k — времена релаксации к равновесному состоянию потоков тепла и массы; $S_{T k}$ —

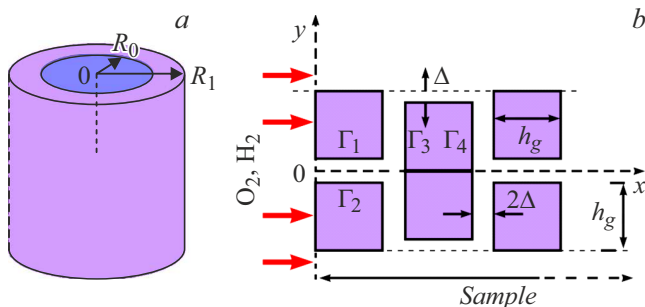


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи на макроуровне (а) и к постановке задачи о зернограничной диффузии (б).

Таблица 1. Обозначения для концентраций

Вещество	H ⁺	O ²⁻	Zr	ZrH ₂	ZrO ₂
Обозначение	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅

коэффициенты $S_{\sigma\sigma}$, связанные с коэффициентами термомодиффузии соотношениями:

$$S_{T1} = \frac{D_{T1}}{D_{11}}, \quad S_{T2} = \frac{D_{T2}}{D_{22}}. \quad (11)$$

Подставляя (10) в (3) и (4), приходим к трем дифференциальным уравнениям второго порядка как по времени, так и по пространственным переменным:

$$\begin{aligned} & t_q \rho C_\sigma \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \rho C_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_T \nabla T) \\ & + \nabla \cdot (A_1 \nabla C_1) + \nabla \cdot (A_2 \nabla C_2) + t_q \frac{\partial W}{\partial t} + W, \\ & t_{1\rho} \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial C_1}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho D_{11} \nabla C_1) + \nabla \cdot (\rho D_{12} \nabla C_2) \\ & + \nabla \cdot (C_1 D_{11} S_{T1} \rho \nabla T) + t_{1\rho} \frac{\partial r_1}{\partial t} + \rho r_1, \\ & t_{2\rho} \frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial C_2}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho D_{21} \nabla C_1) + \nabla \cdot (\rho D_{22} \nabla C_2) \\ & + \nabla \cdot (C_2 D_{22} S_{T2} \rho \nabla T) + t_{2\rho} \frac{\partial r_2}{\partial t} + \rho r_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Полагая, что поток тепла однородно распределен вдоль боковой поверхности цилиндрической детали, а ее торцы — теплоизолированы, приходим к одномерной задаче в цилиндрической системе координат:

$$\begin{aligned} & t_q \rho C_\sigma \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \rho C_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \\ & \times \left[r \lambda_T \frac{\partial T}{\partial r} + r A_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + r A_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \right] + t_q \frac{dW}{dt} + W, \\ & t_{1\rho} \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \\ & \times \left[r C_1 D_{11} S_{T1} \rho \frac{\partial T}{\partial r} + r \rho D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial r} + r \rho D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right] \\ & + t_{1\rho} \frac{\partial r_1}{\partial t} + \rho r_1, \\ & t_{2\rho} \frac{\partial^2 C_2}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \\ & \times \left[r C_2 D_{22} S_{T2} \rho \frac{\partial T}{\partial r} + r \rho D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial r} + r \rho D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right] \\ & + \rho t_2 \frac{\partial r_2}{\partial t} + \rho r_2. \\ & \frac{dC_4}{dt} = r_4; \quad \frac{dC_5}{dt} = r_5; \quad (13) \\ & t = 0: \quad C_i = C_{i0}(r); \quad .i = 1 - 5; \quad T = T_0 \\ & r = R_0: \quad \mathbf{J}_i = 0, \quad i = 1, 2, \quad \mathbf{J}_q = 0; \end{aligned}$$

$$r = R_1: \quad \mathbf{J}_i = 0, \quad i = 1, 2, \quad J_q = \begin{cases} q_0, & t < t_i, \\ 0, & t \geq t_i. \end{cases}$$

Подзадачу о диффузии на микроуровне рассмотрим в прямоугольной системе координат. Пусть верхний индекс при концентрации диффузанта обозначает место его нахождения: B — в зернограничной области, G — в внутризеренной области (рис. 1, b). Эту подзадачу рассмотрим в изотермическом приближении, пренебрегая перекрестными эффектами.

Уравнения диффузии для этого случая имеют вид

$$\begin{aligned} & t_i^j \rho \frac{\partial^2 C_i^j}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial C_i^j}{\partial t} \\ & = \rho D_i^j \nabla \cdot (\nabla C_{i,B}) - t_i^j \rho \frac{\partial r_i^j}{\partial t} - \rho r_i^j, \\ & i = 1, 2, \quad j = B, G. \end{aligned} \quad (14)$$

При этом потоки диффузантов во внутризеренной и зернограничной областях имеют вид

$$\mathbf{J}_i^j = -D_i^j \rho \nabla C_i^j - t_i^j \frac{\partial \mathbf{J}_i^j}{\partial t}, \quad i = 1, 2, \quad j = B, G. \quad (15)$$

Кинетические уравнения аналогичны уравнениям из (13), с тем отличием, что учитывают разницу в скоростях реакций в различных областях:

$$\rho \frac{dC_i^j}{dt} = r_i^j, \quad i = 4, 5, \quad j = B, G. \quad (16)$$

Концентрацию C_5^j можно найти из уравнения баланса массы (6). В начальный момент времени диффузант в подложке отсутствует, продуктов реакций также нет:

$$\begin{aligned} t = 0: \quad C_1^j = C_2^j = C_4^j = C_5^j = \frac{\partial C_1^j}{\partial t} = \frac{\partial C_2^j}{\partial t} = 0, \\ j = B, C. \end{aligned}$$

На внешней границе заданы концентрации диффузантов

$$x = 0: \quad C_1 = C_{01}, \quad C_2 = C_{02}. \quad (17)$$

На всех внутренних границах выполняются условия четвертого рода. Например, для $0 \leq x \leq h_g, y = \Delta$:

$$C_1^B = C_1^G, \quad \mathbf{J}_1^B = \mathbf{J}_1^G, \quad C_{21}^B = C_2^G, \quad \mathbf{J}_2^B = \mathbf{J}_2^G. \quad (18)$$

Оставшиеся условия:

$$x \rightarrow \infty: \quad \mathbf{J}_1^j = \mathbf{J}_2^j = 0, \quad y = 0,$$

$$y = \Delta + h_g: \quad \mathbf{J}_1^j = \mathbf{J}_2^j = 0, \quad j = B, G. \quad (19)$$

Условия (19) верны как для зерен, так и для межзеренных границ.

Таблица 2. Обозначения в безразмерной постановке задачи (20)–(26)

$\Phi_1 = C_3 C_1^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_1 (\theta-1)}{Ar (\theta+\sigma)}\right), \Phi_2 = C_3 C_2^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_2 (\theta-1)}{Ar (\theta+\sigma)}\right)$	$L_1 = \frac{D_{11}^0 C_0 \rho}{\lambda_T} \exp\left(-\frac{E_{D1}}{RT_*}\right)$
$\Phi_{D1} = \exp\left(\frac{1}{Ar} \frac{(\theta-1)}{(\theta+\sigma)}\right), \Phi_{D2} = \exp\left(\frac{\varepsilon_D (\theta-1)}{Ar (\theta+\sigma)}\right)$	$L_2 = \frac{D_{22}^0 C_0 \rho}{\lambda_T} \exp\left(-\frac{E_{D2}}{RT_*}\right)$
$\bar{Q}_1^\sigma = \frac{Q_1^\sigma}{\rho C_\sigma (T_* - T_0)}, \bar{Q}_2^\sigma = \frac{Q_2^\sigma}{\rho C_\sigma (T_* - T_0)}$	$\bar{S}_{T1} = S_{T1}(T_* - T_0); \bar{S}_{T2} = S_{T2}(T_* - T_0)$
$\bar{k}_1 = t_* k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_*}\right), \bar{k}_2 = t_* k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_*}\right)$	$\sigma = \frac{T_0}{T_* - T_0}, Ar = \frac{RT_*}{E_{D1}}, \delta = \frac{R^2}{\kappa T_*}$
$\bar{A}_1 = (\theta + \sigma)^2 [L_1 \gamma_1 \Phi_{D1} f_{11}^0 \bar{S}_{T1} f_{11}^0 + L_2 \gamma_2 \Phi_{D2} f_{21}^0 \bar{S}_{T2} f_{22}^0]$	$\varepsilon_1 = \frac{E_1}{E_{D1}}; \varepsilon_2 = \frac{E_2}{E_{D1}}; \varepsilon_D = \frac{E_{D2}}{E_{D1}}$
$\bar{A}_2 = (\theta + \sigma)^2 [L_1 \gamma_1 \Phi_{D1} f_{12}^0 \bar{S}_{T1} f_{11}^0 + L_2 \gamma_2 \Phi_{D2} f_{22}^0 \bar{S}_{T2} f_{22}^0]$	$\gamma_1 = \frac{\rho R_1}{m_1 C_\sigma}; \gamma_2 = \frac{\rho R_2}{m_2 C_\sigma}$
$f_{11}^0 = 1 + \frac{m_1}{m_3} \frac{C_1}{1-C_1-C_2}, f_{22}^0 = 1 + \frac{m_2}{m_3} \frac{C_2}{1-C_1-C_2},$	$\bar{W} = \bar{Q}_1^\sigma \bar{k}_1 \bar{\varphi}_1 + \bar{Q}_2^\sigma \bar{k}_2 \bar{\varphi}_2$
$f_{12}^0 = 1 - \frac{m_1}{m_3} \frac{C_1}{1-C_1-C_2}, f_{21}^0 = 1 - \frac{m_2}{m_3} \frac{C_2}{1-C_1-C_2},$	$\tau_1 = \frac{t_1}{t_*}; \tau_2 = \frac{t_2}{t_*}; \tau_q = \frac{t_q}{t_*}$

2. Метод решения термодиффузионной задачи

Для численного решения задачи (13) перейдем к безразмерным переменным:

$$\xi = \frac{r}{x_*}, \quad \theta = \frac{T - T_0}{T_* - T_0},$$

$$\tau = \frac{t}{t_*}, \quad \bar{\mathbf{J}}_i = \frac{\mathbf{J}_i}{\mathbf{J}_*}, \quad \bar{\mathbf{J}}_q = \frac{\mathbf{J}_q}{\mathbf{J}_{q*}},$$

где используются следующие масштабы: $x_* R_2$ — внешний радиус детали, $t_* = t_i$ — длительность внешнего импульса, $T_* = \frac{q_0 x_*}{\lambda_T} + T_0$, $\mathbf{J}_* = \frac{\rho \kappa T}{R_2}$, $\mathbf{J}_{q*} = \frac{\lambda_T (T_* - T_0)}{x_*}$, а $\kappa_T = \frac{\lambda_T}{\rho C_\sigma}$ — коэффициент температуропроводности, по размерности совпадающий с коэффициентами диффузии. Тогда задача примет вид

$$\tau_q \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tau^2} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot \bar{A}_1 \frac{\partial C_1}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot \bar{A}_2 \frac{\partial C_2}{\partial \xi} \right) + \tau_q \frac{\partial \bar{W}}{\partial \tau} + \bar{W}, \quad (20)$$

$$\tau_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_1}{\partial \tau} = \frac{L_1}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot f_{11}^0 \Phi_{D1} \frac{\partial C_1}{\partial \xi} \right) + \frac{L_2}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot f_{12}^0 \Phi_{D1} \frac{\partial C_2}{\partial \xi} \right) + \frac{L_1 \bar{S}_{T1}}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot C_1 f_{11}^0 \Phi_{D1} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) - \tau_1 \frac{\partial \bar{r}_1}{\partial \tau} - \bar{r}_1, \quad (21)$$

$$\tau_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_2}{\partial \tau} = \frac{L_2}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot f_{21}^0 \Phi_{D2} \frac{\partial C_1}{\partial \xi} \right) + \frac{L_2}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot f_{22}^0 \Phi_{D2} \frac{\partial C_2}{\partial \xi} \right) + \frac{L_2 \bar{S}_{T2}}{\delta} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \cdot C_2 f_{22}^0 \Phi_{D2} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) - \tau_2 \frac{\partial \bar{r}_2}{\partial \tau} - \bar{r}_2, \quad (22)$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = \bar{r}_4, \quad (23)$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = \bar{r}_5, \quad (24)$$

$$\tau = 0: \quad C_i = C_{i0}(\xi), \quad i = 1-5, \quad \theta = 0. \quad (25)$$

$$\xi = 1: \quad \bar{\mathbf{J}}_i = 0 \quad i = 1, 2, \quad \bar{\mathbf{J}}_q = \begin{cases} 1, & \tau < 1, \\ 0, & \tau \geq 1. \end{cases} \quad (26)$$

Функции, коэффициенты и параметры представлены в табл. 2.

Появившиеся в безразмерной постановке задачи безразмерные параметры имеют вполне определенный физический смысл и представляют собой отношения характерных масштабов для разных процессов. Например, δ — аналог параметра Франк-Каменецкого — есть квадрат отношения радиуса изделия к величине теплового пограничного слоя, который формируется в детали за время действия импульса; L_1 и L_2 — числа Льюиса или отношения коэффициентов диффузии к коэффициенту температуропроводности; \bar{k}_1 и \bar{k}_2 — отношения времени действия импульса к характерным временам реакций при температуре T_* , которая достигается при нагреве детали потоком величины q_0 за это же время; \bar{Q}_1^σ и \bar{Q}_2^σ — отношения теплот переноса к запасу тепла в прогревом слое при его нагреве до T_* и т.д. От их величин зависит результат.

Источниковые слагаемые в уравнениях диффузии и кинетики принимают вид:

$$\bar{r}_1 = -\bar{\varphi}_2, \quad \bar{r}_2 = -2\bar{\varphi}_2, \quad \bar{r}_3 = -\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_2,$$

$$r_4 = \bar{\varphi}_1, \quad \bar{r}_5 = \bar{\varphi}_2, \quad \bar{W} = \bar{Q}_1^\sigma \bar{\varphi}_1 + \bar{Q}_2^\sigma \bar{\varphi}_2. \quad (27)$$

3. Метод решения задачи о зернограничной диффузии

Для численного решения задачи (16)–(19) на микроуровне перейдем к иным безразмерным переменным [16]:

$$X = \frac{x}{x_*}, \quad Y = \frac{y}{y_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \bar{\mathbf{J}}_i = \frac{\mathbf{J}_i}{\mathbf{J}_*},$$

Таблица 3. Физические величины веществ и соединений

Величина	Водород	Кислород	Сплав Zr	ZrH ₂	ZrO ₂
E, kJ/mol	34.704–47.239	72.3–120.5	141–172	25.3	12.8
S, kJ/(mol·K)	131	205	39.08	35.2	50.4
H, kJ/mol	39.2	966.5	–1099	–166.1	–1100.6
m, kg/mol	1 · 10 ^{–3}	16 · 10 ^{–3}	91 · 10 ^{–3}	93 · 10 ^{–3}	123 · 10 ^{–3}
ρ, kg/m ³	0.09	1141	6511	5620	6000
λ, W/(m·K)	0.167	0.0258	20.96	–	2.5
C _p , kJ/(kg·K)	14.5	0.919	0.291	–	0.4
T _{melt} , K	13	54	2128	1073	2973

где используются следующие масштабы: $x_* = y_* = \Delta$ — половина ширины зернограничной области, t_* — длительность внешнего импульса, $J_* = \frac{\Delta}{t_*}$, $\bar{D}_i^j = \frac{t_*}{\Delta^2} D_i^j$, $i = 1, 2, j = B, G$. Тогда задача примет вид

$$\begin{aligned} \tau_1^B \frac{\partial^2 C_1^B}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_1^B}{\partial \tau} &= \bar{D}_1^B \frac{\partial^2 C_1^B}{\partial X^2} + \bar{D}_1^B \frac{\partial^2 C_1^B}{\partial Y^2} - \bar{r}_1^B - \tau_1^B \frac{\partial \bar{r}_1^B}{\partial \tau}, \\ \tau_1^G \frac{\partial^2 C_1^G}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_1^G}{\partial \tau} &= \bar{D}_1^G \frac{\partial^2 C_1^G}{\partial X^2} + \bar{D}_1^G \frac{\partial^2 C_1^G}{\partial Y^2} - \bar{r}_1^G - \tau_1^G \frac{\partial \bar{r}_1^G}{\partial \tau}, \\ \tau_2^B \frac{\partial^2 C_2^B}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_2^B}{\partial \tau} &= \bar{D}_2^B \frac{\partial^2 C_2^B}{\partial X^2} + \bar{D}_2^B \frac{\partial^2 C_2^B}{\partial Y^2} - \bar{r}_2^B - \tau_2^B \frac{\partial \bar{r}_2^B}{\partial \tau}, \\ \tau_2^G \frac{\partial^2 C_2^G}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_2^G}{\partial \tau} &= \bar{D}_2^G \frac{\partial^2 C_2^G}{\partial X^2} + \bar{D}_2^G \frac{\partial^2 C_2^G}{\partial Y^2} - \bar{r}_2^G - \tau_2^G \frac{\partial \bar{r}_2^G}{\partial \tau}. \end{aligned} \quad (28)$$

Условия на внешних границах

$$\begin{aligned} X = 0: \quad C_1^j &= C_{10}, \quad C_2^j = C_{20}, \\ X \rightarrow \infty: \quad C_i^j &= 0. \end{aligned} \quad (29)$$

$$Y = 0, \quad Y = \bar{h}_g + 1: \quad \bar{J}_i^B = \bar{J}_i^G = 0.$$

Условия на внутренних границах

$$C_B = C_G, \quad \bar{J}_i^B = \bar{J}_i^G. \quad (30)$$

Начальные условия

$$\tau = 0: \quad C_i^B = 0, \quad \frac{\partial C_i^B}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i^G}{\partial \tau} = 0, \quad (31)$$

$i = 1, 2, j = B, G$.

4. Оценка параметров модели

Поскольку часть физических величин известна и представлена в табл. 3 и 4 или с большой погрешностью, или плохо определимы, полезно оценить область изменения параметров. Используя свойства Zr, H, O, ZrH₂, ZrO₂, имеющиеся в справочной литературе [17–27], найдем $Ar = [10^{-2} \dots 0.3]$, $\sigma = [0.5 \dots 1.5]$, $L_1 = [10^{-2} \dots 10^{-1}]$, $L_2 = [10^{-2} \dots 10^{-1}]$, $\bar{S}_{T1} = [10^{-1} \dots 20]$, $\bar{S}_{T2} = [10^{-1} \dots 20]$, $\varepsilon_D = [0.5 \dots 1.5]$, $\tau_1 = [10^{-2} \dots 30]$, $\tau_2 = [10^{-3} \dots 30]$, $\tau_q = [10^{-1} \dots 10]$, $\bar{k}_1 = [10^5 \dots 10^7]$, $\bar{k}_2 = [10^4 \dots 10^6]$, $\bar{Q}_1^6 = [10^{-2} \dots 10]$, $\bar{Q}_2^6 = [10^{-2} \dots 10]$. Видим, что параметры модели варьируются в широком диапазоне.

Таблица 4. Формально-кинетические параметры реакций

Параметры	I	II
$k_i, 1/s$	$1.60 \cdot 10^{22}$	$3.90 \cdot 10^{21}$
$E_{ai}, J/mol$	$4.48 \cdot 10^4$	$1.739 \cdot 10^5$
$Q, J/m^3$	–166.1	–1100.6

5. Задача о механическом равновесии

Вторая часть задачи — задача о механическом равновесии полого цилиндра. Необходимо найти напряжения в полом цилиндре конечных размеров, вызванные действием кратковременного теплового импульса. Силой тяжести и внешним давлением можно пренебречь. Пренебрегая влиянием торцов, можно считать, что сечения цилиндра, перпендикулярные к ее оси, остаются плоскими и работают в одинаковых условиях, так что радиальные перемещения зависят только от радиуса. В этом случае задача о равновесии в цилиндрической системе координат будет одномерной. Для нее справедливы соотношения: $\varepsilon_{rr} = \frac{du}{dr}$, $\varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u}{r}$, $\varepsilon_{r\varphi} = \varepsilon_{rz} = \varepsilon_{\varphi,z} = 0$.

Гипотеза плоских сечений позволяет считать, что относительное удлинение в направлении z — величина постоянная, $\varepsilon_{zz} = \text{const}$.

Эта величина далее явно присутствует во всех формулах и требует определения на основе дополнительного условия. Уравнения равновесия для выбранных условий в цилиндрической системе координат имеют вид: $\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0$.

Граничное условие

$$r = R_0: \quad \sigma = 0 \quad (32)$$

говорит о том, что внутренняя поверхность свободна от нагрузки. Внешняя поверхность также свободна от усилий:

$$r = R_1: \quad \sigma = 0. \quad (33)$$

В (32), (33) использованы следующие обозначения: σ — радиальная компонента тензора напряжений, u — радиальное перемещение. К выписанным уравнениям и условиям нужно добавить соотношения

Дюамеля–Неймана, которые для нашей задачи принимают вид

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \frac{du}{dr} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ &\times \left(\frac{u}{r} + \varepsilon_{zz} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega, \\ \sigma_{\varphi\varphi} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \frac{u}{r} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ &\times \left(\frac{du}{dr} + \varepsilon_{zz} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega, \\ \sigma_{zz} &= \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \varepsilon_{zz} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ &\times \left(\frac{u}{r} + \frac{du}{dr} \right) - \frac{E}{3(1-2\nu)} \omega, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma_{rz} = \sigma_{\varphi z} = 0,$$

где E и ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона.

При учете термических и концентрационных напряжений имеем $\omega = 3 [\alpha_T(T - T_0) + \sum_{i=1}^n \alpha_i(C_i - C_{i0})]$, где α_i — линейные коэффициенты концентрационного расширения, α_T — линейный коэффициент теплового расширения; C_i — массовые концентрации компонентов (реагентов и продуктов реакции), $i = 1, 2, 3, 4, 5$.

Решение задачи о равновесии найдем в виде

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r} \int_{P_0}^r \omega(r) r dr + \frac{P}{2} r + \frac{B}{r}, \\ e_{rr} \equiv \varepsilon &= \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[\omega(r) - \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr \right] + \frac{P}{2} - \frac{B}{r^2}, \\ e_{\varphi\varphi} \equiv \varepsilon &= \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr + \frac{P}{2} + \frac{B}{r^2}, \\ \sigma &= - \frac{E}{3(1-\nu)} \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr + \frac{E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ &\times \left[\frac{P}{2} + \nu \varepsilon_{zz} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{BE}{1+\nu}. \end{aligned}$$

Здесь A, B — постоянные интегрирования. Далее для удобства введем новые „постоянные“ интегрирования

$$F = \frac{E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left[\frac{A}{2} + \nu \varepsilon_{zz} \right], \quad G = \frac{BE}{1+\nu}. \quad (35)$$

Тогда выражения для ненулевых компонентов тензоров напряжений и деформаций примут вид

$$\sigma = - \frac{E}{3(1-\nu)} \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr + F - \frac{G}{r^2}, \quad (36)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \frac{E}{3(1-\nu)} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr + F + \frac{G}{r^2} - \frac{E}{3(1-\nu)} \omega, \quad (37)$$

$$\sigma_{zz} = - \frac{E}{3(1-\nu)} \omega + 2F\nu - E\varepsilon_{zz}, \quad (38)$$

$$e_{rr} \equiv \varepsilon = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[\omega(r) - \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr \right] + \frac{A}{2} - \frac{B}{r^2}, \quad (39)$$

$$e_{\varphi\varphi} \equiv \varepsilon = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2} \int_{R_0}^r \omega(r) r dr + \frac{A}{2} - \frac{B}{r^2}. \quad (40)$$

Постоянные интегрирования и величину находим, используя условия (32)–(34).

6. Безразмерные переменные в задаче о механическом равновесии

В полученном решении (26)–(30) переходим к безразмерным переменным:

$$S = \frac{\sigma}{\sigma_*}, \quad e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}, \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_*},$$

$$\bar{u} = \frac{u}{u_*}, \quad \xi = \frac{r}{x_*},$$

где $S = S_{rr}$ ($S_{\varphi\varphi}$), $e = e_{rr}$ ($e_{\varphi\varphi}$, e_{zz}), а $\sigma_* = 3E\alpha_T(T_* - T_0)$, $\varepsilon_* = 3\alpha_T(T_* - T_0)$, $\omega_* = 3\alpha_T(T_* - T_0)$, $u_* = \omega_* x_*$ — согласованные с предыдущим масштабы.

Уравнения (36)–(40) в безразмерных переменных и граничные условия примут вид

$$S_{rr} = - \frac{1}{3(1-\nu)} \frac{1}{\xi^2} \int_{\xi_0}^{\xi} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi + \bar{F} - \frac{\bar{G}}{\xi^2}, \quad (41)$$

$$S_{\varphi\varphi} = \frac{1}{3(1-\nu)} \int_{\xi_0}^{\xi} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi + \bar{F} + \frac{\bar{G}}{\xi^2} - \frac{1}{3(1-\nu)} \bar{\omega}, \quad (42)$$

$$S_{zz} = - \frac{1}{3(1-\nu)} \bar{\omega} + 2\bar{F}\nu - e_{zz}, \quad (43)$$

$$e_{rr} = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[\bar{\omega}(\xi) - \frac{1}{\xi^2} \int_{\xi_0}^{\xi} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi \right] + \frac{\bar{P}}{2} - \frac{\bar{B}}{\xi^2}, \quad (44)$$

$$e_{\varphi\varphi} = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{\xi^2} \int_{\xi_0}^{\xi} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi + \frac{\bar{P}}{2} - \frac{\bar{B}}{\xi^2}, \quad (45)$$

$$\xi = \xi_0: \quad S = 0, \quad (46)$$

$$\xi = 1: \quad S = 0, \quad (47)$$

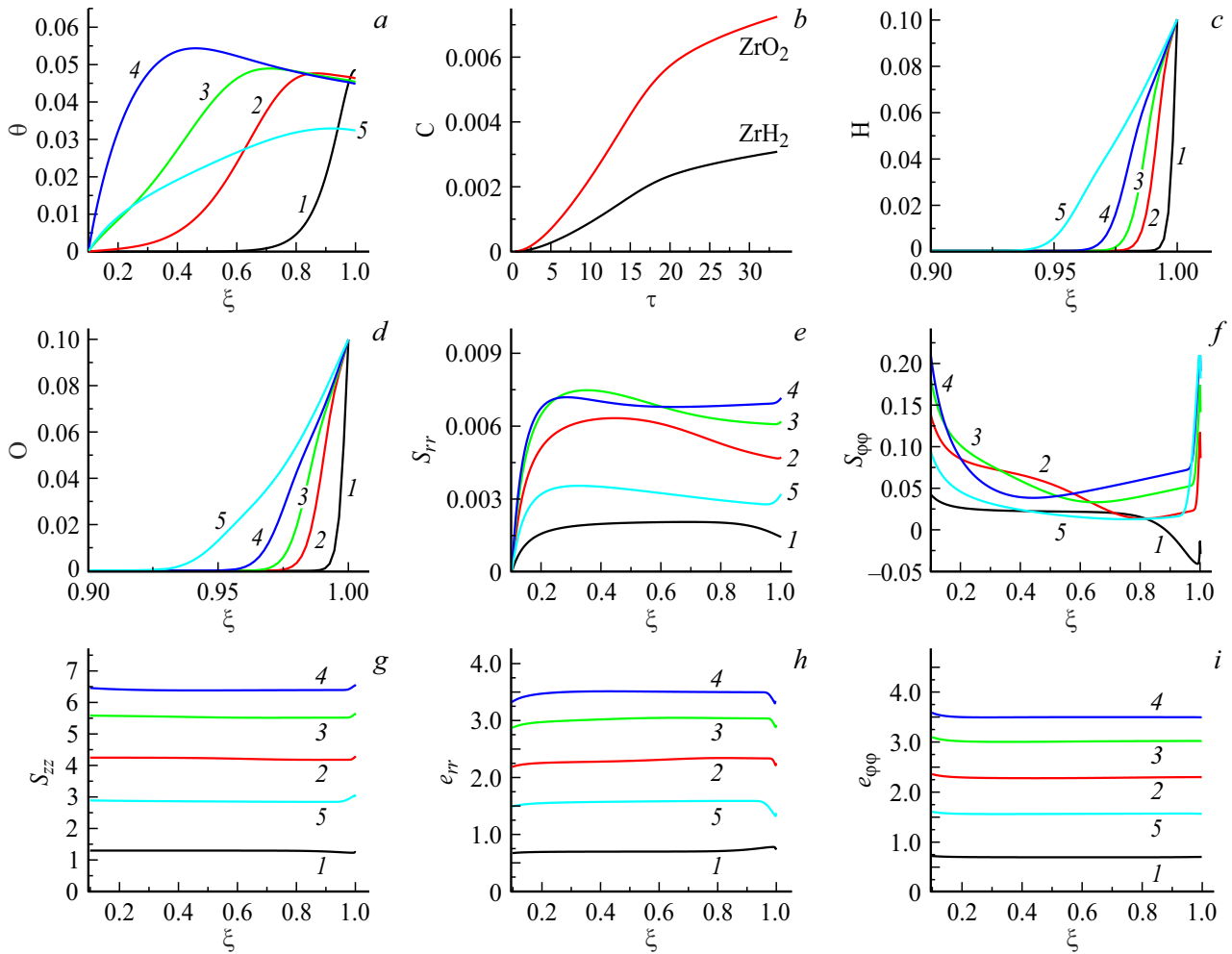


Рис. 2. Распределение температуры (а), концентраций водорода и кислорода (с, d), напряжений (е–g), деформаций (h, i) по пространству в последовательные моменты времени, τ : 1 – 1, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 9, 5 – 15 и концентраций веществ, образующихся в реакциях во времени (b) с учетом химических реакций $k_1 = 1 \cdot 10^4$, $k_2 = 3 \cdot 10^5$.

где

$$\bar{\omega} = \theta + \sum_{k=1}^n g_k (C_k - C_{k0}), \quad g_k = \frac{\alpha_k - \alpha_{k0}}{\alpha_T (T_* - T_0)},$$

$$k = 1 - 5, \quad \bar{F} = \frac{F}{3E\alpha_T(T_* - T_0)}, \quad \bar{G} = \frac{G}{3E\alpha_T(T_* - T_0)},$$

$$\bar{P} = \frac{P}{3\alpha_T(T_* - T_0)}, \quad \bar{B} = \frac{B}{3\alpha_T(T_* - T_0)}.$$

Подставляя (41)–(45) в условия (46), (47), получим систему линейных алгебраических уравнений относительно постоянных интегрирования. Система уравнений в новых обозначениях для нахождения постоянных \bar{F} , \bar{G} следует из выписанных граничных условий:

$$\bar{F} - \frac{\bar{G}}{\xi_0^2} = 0, \quad (48)$$

$$-\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{\xi_1} \int_{\xi_0}^{\xi_1} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi + \bar{F} - \frac{\bar{G}}{\xi_1^2} = 0, \quad (49)$$

$$2\bar{F}_\nu = e_{zz}. \quad (50)$$

Из системы (48)–(50) находим \bar{F} , \bar{G} и e_{zz} , которые имеют вид

$$\bar{F} = \frac{\xi_1}{\xi_1^2 - \xi_0^2} \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{\xi_0}^{\xi_1} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi,$$

$$\bar{G} = \frac{\xi_0^2 \xi_1}{\xi_1^2 - \xi_0^2} \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{\xi_0}^{\xi_1} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi,$$

$$e_{zz} = \frac{2\nu \xi_1}{\xi_1^2 - \xi_0^2} \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{\xi_0}^{\xi_1} \bar{\omega}(\xi) \xi d\xi.$$

Задача (14)–(20) решалась численно с помощью специально разработанного алгоритма, основанного на неявной разностной схеме второго порядка по пространству и по времени для дифференциального уравнения

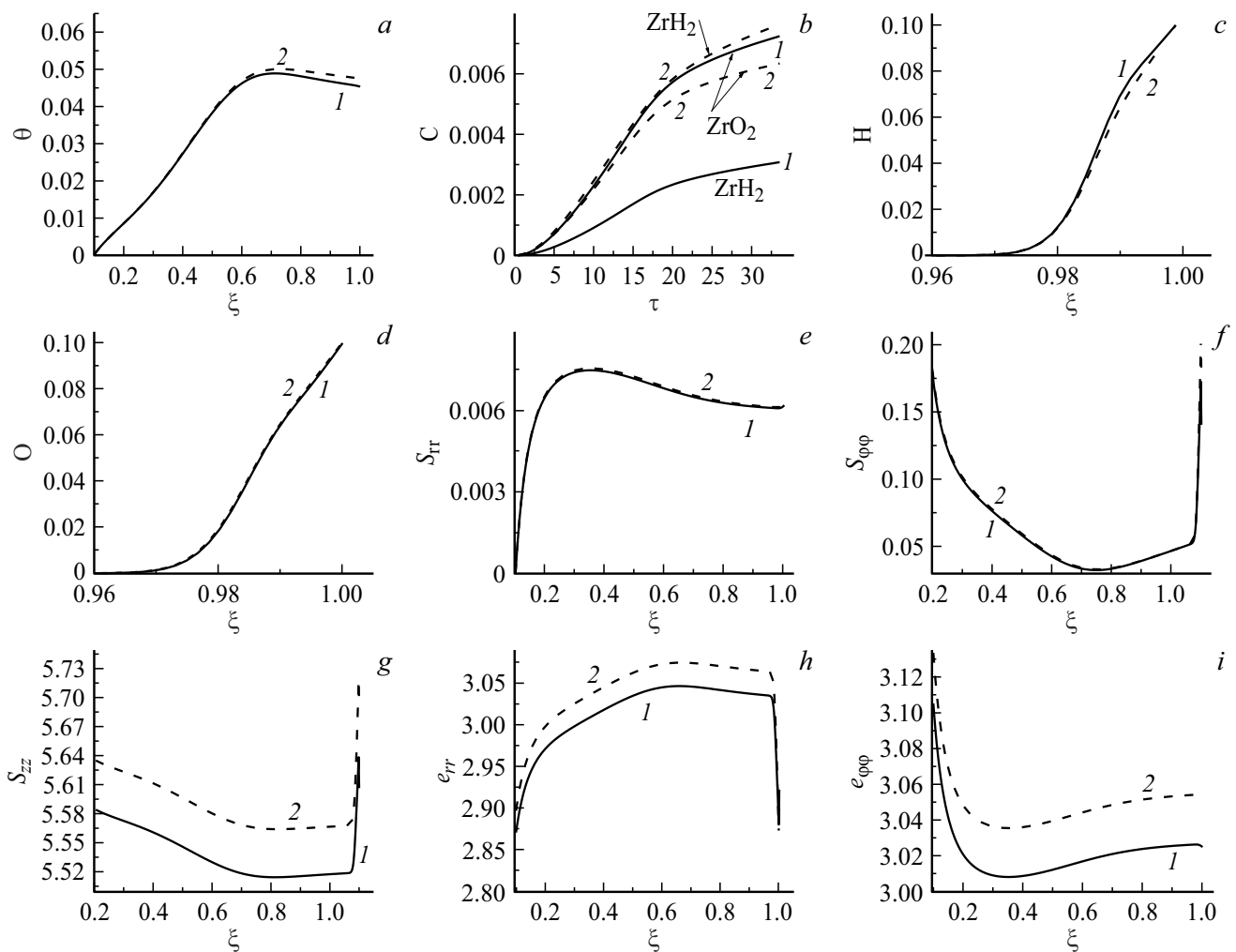


Рис. 3. Распределение температуры (a), концентраций водорода и кислорода (c, d), напряжений (e–g), деформаций (h, i) по пространству в последовательные моменты времени $\tau = 6$ и концентраций веществ, образующихся в реакциях во времени (b), при варьировании константы скорости первой реакции: 1 — $k_1 = 1 \cdot 10^4$, $k_2 = 3 \cdot 10^5$; 2 — $k_1 = 4 \cdot 10^4$, $k_2 = 3 \cdot 10^5$.

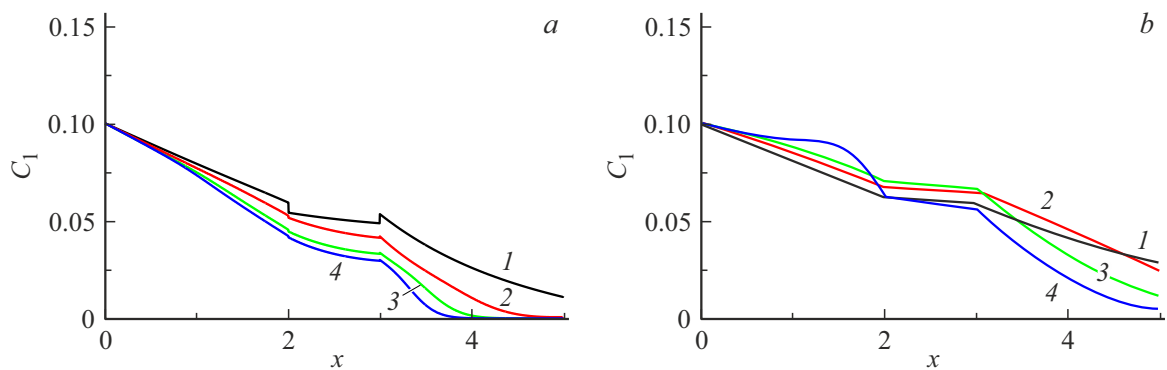


Рис. 4. Концентрации диффундирующего водорода в зернограничной ($Y = 0.5$) (a) и во внутривзеренной областях ($Y = 1.5$) (b) при разных временах релаксации. Размер зерен $\bar{h}_g = 2$, отношение коэффициентов диффузии $\bar{D}_B/\bar{D}_G = 10$, отношение скоростей реакций $k_B/k_G = 200$. В качестве единичного масштаба длины взята половина ширины зернограничной области. Распределения показаны в момент времени $\tau = 27$. 1 — $\tau_B = \tau_G = 0$; 2 — $\tau_B = 5$, $\tau_G = 10$; 3 — $\tau_B = 10$, $\tau_G = 20$; 4 — $\tau_B = 15$, $\tau_G = 30$.

теплопроводности и диффузии. Нелинейные множители и слагаемые на каждом временном слое были линеаризо-

ваны и вычислялись через величины, уже известные из предыдущего слоя. Полученные разностные уравнения

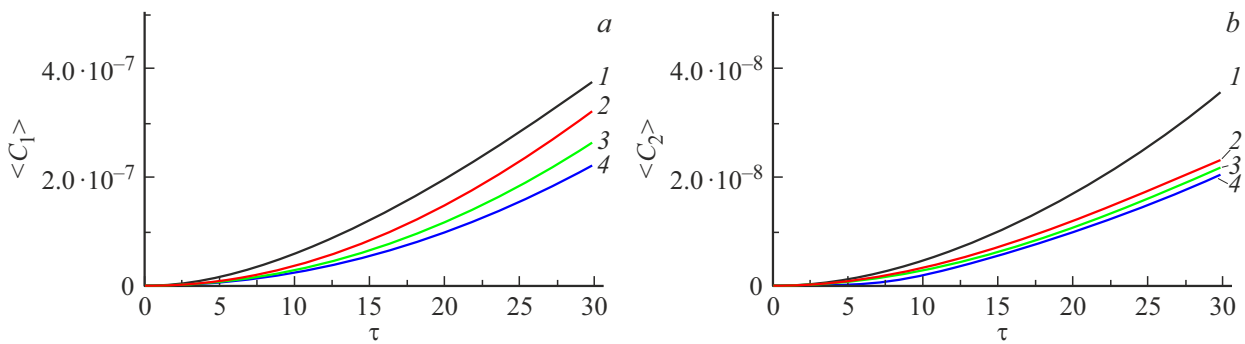


Рис. 5. Средние концентрации продуктов реакций при разных временах релаксации в различные моменты времени. Размер зерен $\bar{h}_g = 2$, отношение коэффициентов диффузии $\bar{D}_B/\bar{D}_G = 10$, отношение скоростей реакций $k_B/d_G = 200$. В качестве единичного масштаба длины взята половина ширины зернограничной области. 1 — $\tau_B = \tau_G = 0$; 2 — $\tau_B = 5$, $\tau_G = 10$; 3 — $\tau_B = 10$, $\tau_G = 20$; 4 — $\tau_B = 15$, $\tau_G = 30$.

были приведены к виду, удобному для применения метода прогонки. Граничные условия также аппроксимированы со вторым порядком аппроксимации с помощью разложения сеточных функций в точки, ближайших к границе, в ряды Тейлора относительно граничных точек. Сходимость проверяли с помощью экстраполяции на нулевой шаг. Во всех расчетах контролировалось выполнение закона сохранения массы.

Компоненты тензоров напряжений и деформаций рассчитывались с помощью формул (41)–(45) и табл. 4. Были зафиксированы следующие параметры: $Ar = 0.3$, $\sigma = 0.6$, $L_1 = 1 \cdot 10^{-1}$; $L_2 = 3 \cdot 10^{-1}$; $\delta = 50$, $\varepsilon_D = 1$, $\varepsilon_1 = 2.1$, $\varepsilon_2 = 2.6$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 1$, $\bar{Q}_1^\sigma = 5$, $\bar{Q}_2^\sigma = 3$, $g_1 = 0.6$, $g_2 = 0.9$, $g_3 = 1.8$, $g_4 = 1.2$, $g_5 = 1.4$, $\bar{\alpha}_T = 1.2$, $\xi_0 = 0.1$, $\xi_1 = 1$, $\bar{E} = 1$, $\tau_1 = 5$, $\tau_2 = 5$, $\tau_q = 10$. В расчетах варьировались следующие безразмерные параметры: \bar{k}_1 , \bar{k}_2 — константы скоростей реакции, \bar{S}_{T1} , \bar{S}_{T2} — коэффициенты Сорэ.

7. Анализ численных результатов

На рис. 2 представлено распределение температуры, концентраций, напряжений и деформаций в последовательные моменты времени при временах релаксации $\tau_1 = 5$, $\tau_2 = 5$, $\tau_g = 10$. При выбранном наборе параметров от внешней поверхности детали движется тепловая волна (рис. 2, *a*). Водород и кислород (рис. 3, *c, d*) глубже диффундируют в подложку и вследствие реакций вблизи внешней поверхности образца образуются оксид циркония и гидрид циркония (рис. 2, *b*). Среднеинтегральные концентрации оксида циркония и гидроксида циркония представлены на рис. 2, *b*. Напряжения и деформации увеличиваются (рис. 2, *e–h*, линии 1–3), а с момента времени больше максимального времени релаксации ($\tau_q = 10$) начинают уменьшаться (рис. 2, *e–h*, линии 4, 5). На волне касательных напряжений (рис. 2, *f*) вблизи внешней границы можно видеть искажения, которые соответствуют изменяющемуся составу со временем (образование оксида циркония и гидроксида циркония).

При увеличении константы скорости первой реакции, т. е. образования гидроксида циркония (рис. 3), увеличивается его концентрация, а концентрация водорода и оксида циркония уменьшается, и незначительно увеличивается температура. При этом радиальные напряжения и деформации увеличиваются, что, очевидно, явно связано с изменениями в составе.

Увеличение константы скорости второй реакции (образование оксида циркония) практически не влияет на распределение концентрации, радиальных и касательных напряжений и лишь незначительно сказывается на распределении температуры в образце, что связано с ростом тепловыделения в реакции (на рисунке не приведено). Учет эффектов Сорэ и Дюфура в большей степени проявляется на распределении напряжений и деформаций (на рисунке не приведено). Качественный характер распределений всех величин остается прежним.

Ниже представлены некоторые примеры расчетов процессов, происходящих на микроуровне. Более высокие значения концентрации диффузанта будут во внутриверной области, где происходит его накопление. При малых временах, незначительно превышающих времена релаксации, отчетливо видны концентрационные волны в зернограничных областях (рис. 4). При этом чем больше время релаксации, тем четче выражены эти волны.

Образование продуктов реакций можно описать через средние концентрации $\langle C_i \rangle = \frac{1}{S} \int_{\Omega_s} C_i ds$, $i = 1, 2$, S — площадь рассматриваемой области Ω_s (рис. 5).

Таким образом, при более высоких временах релаксации продукты в среднем образуются медленнее.

Заключение

В работе представлена макромодель эволюции состава цилиндрического образца в условиях кратковременного теплового воздействия. Проиллюстрировано влияние на температуру и сопутствующие напряжения эффектов Сорэ и Дюфура и констант скоростей двух реакций.

На микроуровне при учете зеренной структуры материала во внутризеренной области имеет место накопление диффузантов, а в зернограничной области диффузанты быстро расходятся. На характер распределения напряжений и деформаций оказывает влияние учет эффектов Соре и Дюфура и изменение состава, в том числе влияние констант скоростей реакции образования оксида циркония и гидрида циркония. При учете явления релаксации потоков массы характер насыщения поверхностных областей материала диффузантами носит волнообразный характер. Полученные результаты и подобный подход к решению задачи может быть использован при описании процессов эксплуатации металлических изделий в экстремальных условиях.

Благодарности

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А.Г. Князевой за помощь в постановке задачи и полезные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Госкорпорации РОСАТОМ № 20-21-00064.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. *Materials Science and Technology* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, NY, 1994)
- [2] С.А. Никулин. *Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов* (Изд-во „МИСИС“, М., 2007)
- [3] S.J. Zinkle, G.S. Was. *Acta Mater.*, **61** (3), 735 (2013). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.004
- [4] S.J. Zinkle, L.L. Snead. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **44** (1), 241 (2014). DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113627
- [5] T. Allen, J. Busby, M. Meyer, D. Petti. *Mater. Today*, **13** (12), 14 (2010). DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70220-0
- [6] B. Ensor, A.M. Lucente, M.J. Frederick, J. Sutliff, A.T. Motta. *J. Nucl. Mater.*, **496**, 301 (2017). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.08.046
- [7] Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen, H. Abe. *Nucl. Eng. Design*, **316**, 131 (2017). DOI: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.031
- [8] C. Herzig, S.V. Divinski. *Mater. Transactions*, **44** (1), 14 (2003).
- [9] C. Suryanarayana, C.C. Koch. *Hyperfine Interactions*, **130** (5), 5 (2000).
- [10] L. Chen, Z. Wang, H. Zhu, P.A. Burr, J. Qu, Yi. Huang, L. Balogh, M. Preuss, O. Muránsky. *Scripta Mater.*, **210**, 114410 (2022). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114410
- [11] И.П. Чернов, С.В. Иванова, М.Х. Кренинг, Н.В. Коваль, В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Е.Н. Степанова, О.М. Степанова, Ю.П. Черданцев. *ЖТФ*, **82** (3), 81 (2012).
- [12] И.П. Чернов, Н.С. Пушилина, Е.В. Березнеева, А.М. Лидер, С.В. Иванова. *ЖТФ*, **83** (9), 38 (2013).
- [13] И.П. Чернов, Е.В. Березнеева, П.А. Белоглазова, С.В. Иванова, И.В. Киреева, А.М. Лидер, Г.Е. Ремнев, Н.С. Пушилина, Ю.П. Черданцев. *ЖТФ*, **84** (4), 68 (2014).
- [14] И.П. Чернов, Е.В. Березнеева, Н.С. Пушилина, В.Н. Кудияров, Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, С.В. Иванова, А.Н. Николаева. *ЖТФ*, **85** (2), 102 (2015).
- [15] А.Г. Князева, В.Г. Демидов. *Вестник Пермского гос. тех. ун-та. Механика*, **3**, 84 (2011).
- [16] М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева. *Вычислительная механика сплошных сред*, **12** (1), 57 (2019).
- [17] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, М.Е. Бродов, М.В. Быстров, Б.В. Виноградов, Л.И. Винокурова, Э.Б. Гельман, А.П. Геппе, И.С. Григорьев, К.Г. Гуртовой, В.С. Егоров, А.В. Елецкий, Л.К. Зарембо, В.Ю. Иванов, В.Л. Ивашина, В.В. Игнатъев, Р.М. Имамов, А.В. Инюшкин, Н.В. Кадобнова, И.И. Карасик, К.А. Кикоин, В.А. Криворучко, В.М. Кулаков, С.Д. Лазарев, Т.М. Лифшиц, Ю.Э. Любарский, С.В. Марин, И.А. Маслов, Е.З. Мейлихов, А.И. Мигачев, С.А. Миронов, А.Л. Мусатов, Ю.П. Никитин, Л.А. Новицкий, А.И. Обухов, В.И. Ожогин, Р.В. Писарев, Ю.В. Писаревский, В.С. Птускин, А.А. Радциг, В.П. Рудаков, Б.Д. Сумм, Р.А. Сюняев, М.Н. Хлопкин, И.Н. Хлюстиков, В.М. Черепанов, А.Г. Чертов, В.Г. Шапиро, В.М. Шустряков, С.С. Якимов, В.П. Яновский. *Физические величины: Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991)
- [18] A. Züttel. *Materials for Hydrogen Storage*, **6** (9), 24 (2003).
- [19] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008)
- [20] Т.П. Черняева, А.В. Остапов. *Вопросы атомной науки и техники*, **2**, 3 (2014).
- [21] R.K. Siripurapu. *Intern. J. Nucl. Energy*, **2014**, 1 (2014).
- [22] К. Маккей. *Водородные соединения металлов* (Мир, М., 1968)
- [23] C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthiner, F. Miserque, F. Gaudier. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **44** (39), 21264 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.034>
- [24] X. Ma, C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, J.C. Brachet. *J. Nucl. Mater.*, **377**, 359 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.03.012>
- [25] M. Arimondi, U. Anselmi-Tamburini, A. Gobetti, Z.A. Munir, G. Spinolo. *J. Phys. Chem. B.*, **101** (41), 8059 (1997).
- [26] А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник* (Современная школа, Минск, 2005)
- [27] P.L. Brown, E. Curty, B. Grambow. *Chemical Thermodynamics of Zirconium* (Elsevier Science, Churchill, 2005)