

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт проблем машиноведения Российской академии наук»

На правах рукописи



Григорьева Полина Михайловна

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА ИЗ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Специальность: 1.1.8 — Механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Полянский Владимир Анатольевич

Санкт-Петербург — 2022

Оглавление

Введение	4
1 Влияние переменного коэффициента диффузии на распространение фронта химической реакции	19
1.1 Постановка задачи определения кинетики фронта химической реакции	20
1.1.1 Химическое сродство и кинетика химической реакции . . .	22
1.1.2 Постановка задачи диффузии	25
1.2 Аналитические решения для некоторых краевых задач	29
1.2.1 Двумерный плоский фронт химической реакции	29
1.2.2 Сферический фронт химической реакции	33
1.2.3 Фронт химической реакции в телах с аксиальной симметрией	37
1.3 Численные результаты и обсуждение	43
1.3.1 Результаты для плоского фронта химической реакции . . .	44
1.3.2 Результаты для сферического фронта химической реакции	50
1.3.3 Результаты для фронта химической реакции в телах с аксиальной симметрией	55
1.4 Основные результаты	65
2 Экстракция водорода из его соединений с титаном	68
2.1 Экспериментальные методики	71
2.2 Определение энергии активации методом Киссингера	74
2.3 Результаты и обсуждение	76
2.4 Основные результаты	81
3 Аналитическая модель диффузии водорода из внешней среды в металлы	83
3.1 Постановка задачи диффузии и определяющие соотношения . . .	85

3.1.1	Химический потенциал в случае газа, диффундирующего внутри линейно-упругого изотропного твердого тела	88
3.1.2	Учет ловушечных мод в полученном уравнении диффузии	91
3.2	Постановка некоторых краевых задач	97
3.2.1	Связанная задача диффузии в сплошном цилиндре	97
3.2.2	Связанная задача диффузии в плоском теле	100
3.3	Численное решение и обсуждение результатов	102
3.3.1	Результаты и обсуждение	105
3.4	Основные результаты	115
Заключение		118
Список литературы		122

Введение

Повышение прочности металлов и сплавов является одним из основных направлений развития современных технологий, поскольку способствует не только экономии ресурсов, но и получению принципиально новых уникальных конструкций. Одной из проблем, возникающих в ходе разработки таких сплавов и конструкций из них, является критическая зависимость механических характеристик высокопрочных металлов от концентрации водорода. За последние столетия прочность сталей, используемых в промышленности, увеличилась примерно в пять–шесть раз, а предельно допустимые концентрации водорода в них уменьшились примерно в 50-100 раз [1]. Индуцированное водородом разрушение может происходить даже локально, при средних концентрациях водорода в металле, находящихся в допустимых пределах в рамках существующих моделей водородного охрупчивания. В связи с этим, исследование характера распределения концентрации водорода внутри металлов и сплавов является важной и актуальной задачей, и в будущем позволит разрабатывать обоснованные методики прогнозирования и оценки остаточного ресурса конструкций.

Актуальность темы исследования

Доля высокопрочных материалов, используемых во всех отраслях человеческой деятельности, постоянно растет. Например, интенсивно разрабатываемые высокопрочные стали широко используются в автомобильной промышленности, в качестве крепежных элементов различных прочностных конструкций, а также в газотранспортной системе, где в последнее десятилетие все трубы газопроводов изготавливаются из специальных высокопрочных сталей, что позволяет снизить металлоемкость и увеличить давление прокачиваемого газа. Кроме того, интенсивно ведутся работы по созданию новых высокоэнтропийных сплавов с программируемыми свойствами.

Нарушение процессов эксплуатации таких конструкций может привести к незащищенности металла от агрессивной среды [2, 3]. Однако в последнее десяти-

тилетие, по мере приближения технологий к предельно возможным механическим и химическим характеристикам сплавов, растет влияние водорода как малого параметра на прочностные характеристики этих металлов и сплавов. При моделировании, прогнозировании и расчете прочностных конструкций необходимо учитывать все новые и новые аспекты накопления и перераспределения водорода и их взаимное влияние с напряженно-деформированным состоянием и механическими характеристиками металла. В частности, последние экспериментальные данные свидетельствуют о том, что продиффундировавший внутрь металла водород распределяется в его объеме неравномерно, образуя тонкий приповерхностный слой толщиной порядка характерного размера зерна, который оказывает наиболее значимое влияние на прочностные свойства металла [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

В ряду открытых вопросов находится исследование процесса диффузии водорода в зависимости от физико-механических характеристик материала, его напряженно-деформированного состояния и внешних механических воздействий. Ныне существующие модели диффузии в твердых телах в большинстве случаев разработаны для описания частных экспериментов с образцами стандартной формы, находящимися в простом одноосном напряженно-деформированном состоянии. Они зачастую рассматривают лишь один канал диффузии, равномерное распределение водорода по образцу или неоднородности и дефекты микроструктуры, которые в литературе принято называть ловушками, поскольку считается, что они могут накапливать водород. В силу огромного разнообразия возможных типов ловушек, с помощью известных моделей можно описать любой эксперимент, но простое сопоставление параметров, полученных в разных опытах, показывает многократный разброс значений (так, например, константа диффузии водорода в справочниках указываются с точностью до порядка величины [11]).

Таким образом, для всех современных технологий, связанных с разработкой и применением высокопрочных металлов и сплавов, обеспечение безопасно-

го функционирования готовых объектов и прогнозирование техногенных угроз невозможны без разработки новых моделей взаимного влияния перераспределения и накопления водорода в металле. Требуется существенно модифицировать и улучшить существующие модели транспорта водорода.

Помимо задач о водородной деградации металлов и их сплавов, вопрос о корректном описании абсорбции и транспорта водорода в металлы возникает в проблемах хранения и перевозки изотопов водорода, что на данный момент является одной из острых проблем в водородной энергетике и ядерной промышленности. Кроме того, некоторые технологии используют водородное насыщение металлами для их последующей обработки в состоянии сверхпластичности [12]. Вопросы влияния механических напряжений на диффузию газа в твердое тело при протекающей химической реакции рассматривается также в задачах об окислении кремния, наиболее часто встречающихся при разработке кремниевых интегральных схем.

Работа посвящена описанию диффузии с помощью линейной неравновесной термодинамики, которая из первых принципов позволяет учесть различные аспекты транспорта водорода в металл из внешней среды, влияние напряженно-деформированного состояния металла на процесс массопереноса, а также ввести дополнительный канал диффузии по ловушкам в рамках единого подхода. Такой метод позволяет описывать процесс диффузии для широкого спектра внешних условий, материалов и преобладающих аспектов диффузии водорода, по сути являясь универсальным и адаптируемым под различные эксперименты без необходимости пересчитывать константы материалов.

Степень разработанности темы исследования

Проблема водородной деградации металлов известна более 150 лет. М. Фреми [13] еще в середине XIX века заметил, что горячие металлы склонны в большой степени поглощать водород, и сталь приобретает свои характеристики как металла только при полном удалении поглощенного водорода из нее. Позже

Джонсон [14] установил, что пассивация металлов кислотами хоть и защищает их от коррозии, все же способствует насыщению водородом и, как следствие, сильному снижению пластичности и ударной вязкости. Примерно в это же время появляются работы, описывающие проблему водородного охрупчивания металла, насыщенного водородом [15, 16]. Стоит отметить, что в течение долгого времени, вплоть до сих пор, проникновение водорода в металлы связывали с агрессивной коррозионной средой и равномерным распределением водорода в металлы, поскольку количественные измерения распределений водорода внутри металлов представляют собой особую сложность. Метод выделения серебром [17, 18] и другие схожие методы, например, [19], предоставляют только количественное распределение водорода внутри металла. Ключевыми работами в этом направлении являются подходы и экспериментальные данные Софрониса [20, 21], Трояно [22, 23], Койямы [24] и Джукича [25].

Эксперименты показывают, что металлы абсорбируют водород и из некоррозионной среды – в частности, водород проникает в металлы из водяной пленки, возникающей на поверхности образца, и из водяного пара, присутствующего в воздухе [26, 27] – и распределяется не равномерно, а аккумулируется в тонком приповерхностном слое, который стабилен и не размывается вглубь металла со временем [28, 5, 7, 29]. Существующие модели, описывающие транспорт и перераспределение водорода в металлах, зачастую не учитывают отсутствие агрессивной среды вне металла и не описывают возникновения больших градиентов концентраций водорода внутри металлических образцов. Стоит отметить, что при изучении водородных проблем исследователи часто в принципе не рассматривают диффузию водорода, которая каким-либо образом зависела бы от механических нагрузок [30, 31]. Применяющиеся в таких случаях нацелены на то, чтобы оценить влияние больших пластических деформаций на уже продиффундировавший водород [32, 33, 34], либо оценить влияние количества (не распределения) диффузно-подвижного водорода на развитие водородной хрупкости [35, 36].

В научной литературе нет однозначной определенности, как учитывать влияние напряженно-деформированного состояния твердого тела на диффузию газа внутрь его. В большом количестве работ, в которых определение количества продиффундировавшего вещества не является первостепенной задачей, используется классический закон Фика [37], полагающий, что скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации газовой компоненты. При этом коэффициент диффузии, являющийся коэффициентом пропорциональности в уравнении Фика, полагается зависящим от температуры по закону Аррениуса [38], где в показатель экспоненты входит энергия активации. Эта энергия активации может быть как и параметром материала, так и зависеть от напряженно-деформированного состояния металла, внешних нагрузок различной природы, а также микроструктуры самого металла (обзор различных моделей, описывающих зависимость энергии активации от различных параметров, приведен, например, в обзорной статье [39]).

В дальнейшем широкое распространение получили основанные на термодинамике необратимых процессов модели, представляющие из себя обобщение уравнений типа Фурье, согласно которым необратимые процессы могут быть описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами. В рамках этого подхода скорость диффузии пропорциональна термодинамическим силам, которые могут быть выражены через градиенты соответствующих потенциалов. Эти потенциалы могут зависеть от напряженно-деформированного состояния, изменения объема, жесткости или других механических характеристик твердого материала, от изменения концентрации газа (см., например, [40, 41, 42, 43, 44]). В ряде работ связанную с напряжениями термодинамическую силу записывают через химические потенциалы материалов, используя в качестве химического потенциала деформируемого твердого тела тензор Эшелби ([45, 46, 47]). Такие модели, однако, часто дают сложные для решения кинетические уравнения, зачастую описывают специфические экс-

перименты и вследствие этого имеют сложности, связанные с определением модельных констант.

При аппроксимации экспериментальных данных, связанных с диффузией водорода, применение уравнения Фика и его модифицированных версий показали большой разброс модельных констант. Дакен и Смит [48] объясняли это явление тем, что в случае абсорбции и транспорта водорода в металлы фиковская диффузия работает только при малых значениях концентрации водорода внутри образцов. Это утверждение привело к введению понятия связанного водорода, который накапливается внутри неоднородностей и дефектов структуры материала, называемых ловушками ([49, 50, 51]). Дополнительные определяющие соотношения для связанного водорода впервые были записаны в дифференциальной форме МакНаббом и Фостером [52], и впоследствии упрощены до алгебраической зависимости Ориани [53]. В ловушечном подходе предполагается, что закон Фика применим только для диффузионно-подвижного водорода, а общая концентрация газа в металле складывается из суммы связанного и диффузионно-подвижного водорода. Усложнение этих моделей привело к тому, что в зависимости от разных типов ловушек в материале вся система может иметь несколько определяющих уравнений, описывающих диффузию связанного водорода по ловушкам разного типа, причем большое количество констант в таких моделях позволяет описать почти любой эксперимент [54]. Обзор ловушечных моделей приведен в работах [55, 56]. Учет напряженно-деформированного состояния в таком подходе происходит через феноменологическое задание зависимости констант моделей от деформаций (чаще всего, пластических) [57, 58] либо через ввод дополнительных слагаемых в уравнение диффузии [59, 60]. Стоит отметить, что ввиду сложности решения получаемых уравнений даже те зависимости, которые учитывали напряженно-деформированное состояние с помощью тензора Эшелби, чаще всего линеаризуются до зависимости от градиента шаровой части тензора напряжений или его инвариантов [61, 62].

Существуют модели, которые рассматривают наиболее строгий подход к построению уравнения массопереноса. Они рассматривают многокомпонентную среду, в которой одним из компонентов является твердое тело, а каждый из каналов диффузии описывается отдельным уравнением для газового компонента. В этих моделях для всех компонентов записываются балансовые соотношения и дополнительные предположения о характере внутренних сил взаимодействия, из которых в конечном счете выводится уравнение для эффективной среды (например, такими работами являются [63] и [64]). Работы, посвященные многоканальной диффузии водорода [65, 66, 29], описывают диффузии малых концентраций водорода из неагрессивной среды, что позволяет использовать принцип суперпозиции и избежать возможных влияний нелинейности и адекватно описать эксперимент, однако напряженно-деформированное состояние в них учитывается в том числе и через силы взаимодействия, что затрудняет исследование влияние напряжений и деформаций на транспорт водорода.

Стоит отметить, что существуют физические модели, которые описывают диффузию водорода с помощью квантомеханических подходов, в частности, погружного потенциала и теории функционала плотности [67, 68, 69]. Их недостатком, помимо непрямого учета напряженно-деформированного состояния металла и большого количества констант модели, является сложность решения получаемых уравнений.

Таким образом, для наиболее полного рассмотрения влияния напряженно-деформированного состояния металла на транспорт водорода внутрь его необходимо дальнейшее обобщение методов, учет массопереноса диффузноподвижного и связанного водорода, а также более тщательное рассмотрение различных полей напряжений и деформаций.

Некоторые подходы предлагают рассматривать абсорбцию и десорбцию водорода как химическую реакцию первого рода, основываясь на фундаментальном подходе Киссинджера [70]. Эти подходы лежат в основе экспериментального метода определения энергии активации – метода термодесорбционных спек-

тров [71, 72]. Используя этот метод, можно адекватно оценить только поверхностную сорбцию и десорбцию [65], поэтому при определении энергии активации этим методом необходимо пренебречь диффузией водорода внутри исследуемого образца. Это противоречит экспериментальным данным, поскольку учет диффузии даже в относительно небольших образцах вносит существенные изменения в значение энергии активации [73]. Более того, некоторые эксперименты показывают, что значение энергии активации изменяется с изменением температуры или даже во время изотермического процесса [74]. Обычно в этом случае изломом аррениусовских зависимостей пренебрегают или рассматривают как сумму энергий активации для каждого типа ловушек [75]. Все вышеперечисленные факторы приводят к большим различиям и неопределенностям в значениях энергии активации для одних и тех же материалов [29, 76].

Таким образом, вопрос применимости подхода Киссинджера и метода термодесорбционных спектров для определения модельных констант остается открытым. Необходимо более тщательное изучение экспериментальных данных и учет механических свойств экспериментальных образцов.

Стоит отметить, что диффузия газа может влиять и на химическую реакцию, протекающую в твердом теле вследствие этой диффузии. При этом не только сам процесс массопереноса, как было отмечено выше, но и химическая реакция могут зависеть от напряженно-деформированного состояния твердого тела. Одна из первых работ в исследовании влияния напряжений в твердом теле на кинетику химической реакции была предложена Као, который в работе [77] предложил моделировать напряжения в цилиндрических конструкциях и постулировал закон, который связывал между собой скорость реакции и нормальную компоненту тензора напряжений. Эти идеи получили дальнейшее развитие в работах, где эмпирически были связаны воздействие нормального напряжения и давления с параметром скорости поверхностной реакции и коэффициентом диффузии [78, 79, 80]. Дальнейшее распространение получили работы, учитывающие зависимость скорости химической реакции от напряже-

ний в рамках подхода линейной-неравновесной термодинамики через скалярную величину химического потенциала [81, 41, 82]. Их дальнейшем развитием стал учет тензорной природы химического потенциала, обсуждавшийся в работах [83, 84, 85, 86]. При использовании этих подходов возник вопрос, насколько необходимо совместно учитывать зависимость процессов химической реакции и диффузии от напряженно-деформированного состояния твердого тела [87].

Вопрос адекватного учета зависимости химической реакции в твердом теле, поддерживаемой за счет диффузии газа, от напряженно-деформированного состояния твердого тела до конца не прояснен. Исследование влияния механических напряжений на химическую реакцию в твердом теле, в частности, необходимость дополнительного учета зависимости диффузии от них, остается открытым.

Цели работы и задачи

Целью работы является анализ влияния напряженно-деформированного состояния металлов на процесс абсорбции и транспорта водорода внутрь них с учетом нескольких каналов диффузии в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики.

Основными задачами работы являются:

1. Описание влияния процесса диффузии, зависящего от напряженно-деформированного состояния твердого тела, на скорость протекания химической реакции в этом теле.
2. Определение энергии активации для изотопов водорода с помощью метода термодесорбционных спектров.
3. Разработка теоретических основ, моделей и численных алгоритмов для решения задачи о взаимном влиянии напряженно-деформированного состояния металла на накопление и перераспределение водорода внутри него в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики с учетом второго канала диффузии, описывающим поток связанного водорода.

Методы исследования

Для анализа влияния процесса массопереноса, зависимого от механических напряжений, на скорость химической реакции в твердых телах использовались методы механики сплошных сред. Для обработки экспериментальных результатов, полученных методом вакуумной экстракции, использовался метод термодесорбционных спектров. Моделирование поведения металла осуществлялось в рамках классической теории упругости. Для описания диффузионных процессов использовался подход линейной неравновесной термодинамики, ловушечная модель МакНабба и Фостера, подходы рациональной механики. Численные решения связанных задач об определении напряженно-деформированного состояния металла и транспорта водорода внутрь него основывались на применении метода конечных разностей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты позволяют описать влияние деформаций конструкционных материалов на транспорт водорода из внешней некоррозионной среды. Они также позволяют предсказать формирование областей с локальными высокими градиентами продиффундировавшего газа и определить распределение водорода внутри металла в зависимости от напряженно-деформированного состояния материала. В частности, предложенные в работе подходы к моделированию диффузии позволяют описать возникновение тонкого приповерхностного слоя, насыщенного водородом, что может быть использовано при дальнейшем изучении механизмов водородной деградации и диффузии газов внутри твердых тел в общем случае. Кроме того, полученные результаты могут послужить теоретической базой для разработки практических методик прогнозирования и оценки остаточного ресурса конструкционных материалов.

Результаты работы могут быть использованы и при разработке методов хранения и транспортировки изотопов водорода, а также при разработке методик оценки остаточного ресурса кремниевых интегральных микросхем.

Научная новизна

1. Определен вклад диффузии, зависящей от механических напряжений, в скорость локализованной на ее фронте химической реакции в твердом теле, кинетика которой описывается с учетом тензорной величины химического сродства. Данное исследование было впервые проведено в рамках одного подхода линейной неравновесной термодинамики. Впервые было проведено сравнение различных способов учета зависимости коэффициента диффузии от приложенных и индуцированных химической реакцией напряжений или деформаций, была предложена рациональная модель тензодиффузии и проанализирована целесообразность ее применимости.
2. Исследованы дискретные термодесорбционные спектры водорода и его изотопов при ступенчатом изменении температуры экстракции. На основе найденных из экспериментальных данных значений энергии активации был сделан вывод о том, что диффузия водорода из гидрида титана не определяется его разложением, как химического соединения. Исследование применимости классического подхода Киссинджера для определения энергии активации и порядка химической реакции по данным термодесорбционных спектров было произведено впервые.
3. Уточнены и дополнены модели диффузии газа, учитывающие напряженно-деформированное состояние твердого тела в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики. Модели специфицированы на случай транспорта водорода внутрь металлов. Проанализирован учет влияния напряженно-деформированного состояния твердого тела, концентрации газовой компоненты в нем, учтены различные каналы диффузии, описывающие транспорт связанного водорода. Ловушечная модель с учетом тензора поврежденности металла была предложена впервые. Впервые были записаны и решены уравнения МакНаба и Фостера и уравнения диффузии с полным

учетом вклада напряженно-деформированного состояния в процесс транспорта водорода.

4. Разработаны и верифицированы программы для новых численных конечно-элементных реализаций разработанных моделей диффузии в применении к краевым задачам об определении напряженно-деформированного состояния твердого тела и его взаимовлиянии на диффузию газа внутрь его, в частности, для длинного цилиндра под осевым растяжением, а также для плоской полубесконечной полукруглой трещины, в рамках теории упругости.
5. Разработана совокупность моделей и подходов, описывающих возникновение и поведение насыщенного водородом тонкого приповерхностного слоя металлических образцов, наблюдаемого экспериментально.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Определен вклад диффузии, зависящей от механических напряжений, в скорость локализованной на ее фронте химической реакции в твердом теле, кинетика которой описывается с учетом тензорной величины химического сродства. На основе анализа балансовых соотношений двухкомпонентной системы твердое тело-газ предложена рациональная модель тензодиффузии. Для сравнения различных способов учета зависимости коэффициента диффузии от напряженно-деформированного состояния твердого тела были аналитически решены связанные краевые задачи механохимии для плоского блока, цилиндра и шара.
2. В результате анализа дискретных термодесорбционных спектров водорода и его изотопов при ступенчатом изменении температуры экстракции с помощью классического подхода Киссинджера получены значения энергии активации для процесса абсорбции и десорбции водорода в титан. Проведен анализ зависимости энергии активации от времени десорбции, количества

вышедшего водорода и температуры его экстракции. На основе найденных из экспериментальных данных значений энергии активации был сделан вывод о том, что диффузия водорода из гидрида титана не определяется его разложением, как химического соединения.

3. Уточнены и дополнены модели диффузии газа, учитывающие напряженно-деформированное состояние твердого тела в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики. Модели специфицированы на случай транспорта водорода внутрь металлов. Проанализирован учет влияния напряженно-деформированного состояния твердого тела, концентрации газовой компоненты в нем, учтены различные каналы диффузии, описывающие транспорт связанного водорода. Впервые предложена ловушечная модель с учетом тензора поврежденности металла, феноменологически описывающая диффузию водорода в ловушечных модах, описываемых микро и нано дефектами металла.
4. Разработаны и верифицированы программы для новых численных конечно-элементных реализаций разработанных моделей диффузии в применении к краевой задаче об определении напряженно-деформированного состояния длинного цилиндра под осевым растяжением в рамках теории упругости, а также к краевой задаче об определении напряженно-деформированного состояния плоской полубесконечной полукруглой трещины в рамках теории упругости.
5. Разработана совокупность моделей и подходов, описывающих возникновение и поведение насыщенного водородом тонкого приповерхностного слоя металлических образцов, наблюдаемого экспериментально.

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечивается строгой математической постановкой задач, корректным использованием математического аппа-

рата, выполнимостью предельных переходов к известным решениям в случае аналитического решения задач и сравнения численных решений с результатами точных аналитических решений для случаев, допускающих предельный переход к этим решениям.

Личный вклад автора

Все основные теоретические результаты получены и проанализированы лично автором, лично автором написаны и реализованы численные методы для решения краевых задач диффузии. Выбор направлений исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем д.т.н., профессором В.А. Полянским, и с д.ф.-м.н Е.Н. Вильчевской. Обсуждение ряда вопросов, касающихся анализа диффузии, обсуждались совместно с Dr. rer. nat., профессором Мюллером. Численные расчеты обсуждались с д.ф.-м.н. Н. М. Бессоновым. Экспериментальные данные результатов экстракции водорода были предоставлены к.ф.-м.н. Ю.А. Яковлевым.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на нескольких ежегодных международных летних школах-конференциях «Advanced Problems in Mechanics» (г. Санкт-Петербург, 2019 – 2022 гг.); ежегодных научно-практических конференциях с международным участием «Неделя науки СПбГПУ» (г. Санкт-Петербург, 2018 г., 2019 г., 2020 г.); ежегодных международных конференциях «Corrosion In The Oil&Gas Industry» (г. Санкт-Петербург, 2019 г., 2021 г.); XXII Зимней школе по механике сплошных сред (г. Пермь, 2021 г.); LXIV международной конференции "Актуальные проблемы прочности" (г. Екатеринбург, 2022 г.), семинаре лаборатории математических методов механики материалов ИПМаш РАН (руководитель семинара – д.ф.-м.н. А. Б. Фрейдин), семинарах кафедры механики сплошных сред и материаловедения ТУ Берлина (руководитель семинара – проф. В. Мюллер).

В полном объеме диссертационная работа докладывалась на городском семинаре по механике ИПМаш РАН (руководитель семинара – д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев) и семинаре по прикладным задачам механики ИПМаш РАН (руководители семинара – д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН А.К. Беляев и д.т.н. В.А. Полянский).

Публикации

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 работах [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97], в том числе в 2 работах в изданиях, рекомендованном ВАК РФ, и в 6 работах в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет **NAN** страницы и содержит **NAN** рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает в себя **NAN** источников.

1 Влияние переменного коэффициента диффузии на распространение фронта химической реакции

Глава посвящена определению влияния зависимости процесса диффузии от учета напряженно-деформированного состояния твердого тела на кинетику химической реакции, протекающей в этом твердом теле. Для описания химической реакции в твердом теле и скорости ее протекания используется подход Фрейдина, Вильчевской и других ([84, 85, 86]), который был разработан в рамках линейной неравновесной термодинамики и классической механики сплошных сред. Он основан на аналитическом выражении для тензора химического сродства, которое, с одной стороны, позволяет учесть влияние напряженно-деформированного состояния в рамках классической парадигмы физической химии; с другой стороны, показывает, что в твердых телах скорость реакции на ориентированном элементе поверхности зависит от ориентации элемента по отношению к напряжениям.

В этой главе сравнивается влияние зависящего от напряжения сродства и зависящей от напряжения диффузии на кинетику фронта химической реакции. В рамках первого подхода напряжения влияют на распространение фронта химической реакции, так как они появляются в выражении для химического сродства и в соответствующем кинетическом уравнении, которое связывает химическое сродство со скоростью реакции. Второй подход сводит проблему распространения фронта химической реакции под действием напряжений к задаче диффузии с правильным выбором модели диффузии и параметров этой модели, зависящих от напряжения. Выражение для тензора химического сродства в работах ([84, 85, 86]) было получено в рамках так называемого подхода твердого каркаса, где преобразованный в результате химической реакции материал рассматривается как каркас для диффундирующей газовой составляющей. Поэтому дополнительные деформации каркаса, которые могут быть вызваны газовой составляющей, кроме как собственные деформации, в этой главе не рассматриваются, и соответственно, дополнительные члены в уравнении диф-

фузии не вводятся, а в качестве влияния напряженно-деформированного состояния на диффузию используется только зависимость коэффициента диффузии от напряжений. Обычно в моделях диффузии, зависящей от напряжений, используется скалярная характеристика тензора напряжений. Эта характеристика может быть определена по-разному, например, как давление, как нормальное напряжение, как интенсивность касательных напряжений, и выбор между ними осуществляется интуитивно. Поэтому в этой главе также делается попытка связать коэффициент диффузии с тензором напряжений или деформаций физически разумным образом, а именно с деформациями твердого каркаса, что приводит к тензорной диффузионной модели.

На основе модели химического сродства, рассматриваемой в совокупности с различными моделями диффузии, в главе оценивается кинетика распространения фронта химической реакции для различных краевых задач. Полученные результаты сравниваются, чтобы понять, как диффузия под действием напряжений влияет на распространение фронта химической реакции, какой из коэффициентов диффузии оказывает большее влияние на кинетику фронта химической реакции. Кроме того, из результатов выводится диапазон значений внешних нагрузок, при котором зависимостью коэффициента диффузии от напряжений по сравнению с химическим сродством под действием напряжений можно пренебречь и считать постоянной.

Результаты главы 1 опубликованы в работах [89, 90, 94, 95, 96, 97].

1.1 Постановка задачи определения кинетики фронта химической реакции

В этой главе изучается влияние механических напряжений на кинетику химической реакции между твердыми и газообразными компонентами, а именно:



где B_- и B_+ относятся к деформируемым твердым компонентам, и B_* - к компоненте диффундирующего газа; n_- , n_+ и n_* - стехиометрические коэффициенты.

В работе считается, что реакция сосредоточена на плоскости фронта, Γ , который разделяет области, занятые исходной и прореагировавшей компонентой. Реакция поддерживается диффузией газовой компоненты B_* из внешней среды.

Таким образом, реакция включает два процесса - объемную диффузию газа через преобразованный материал и саму химическую реакцию. Оба процесса могут зависеть от механических напряжений.

Влияние внешних и внутренних напряжений на кинетику фронта реакции изучалось многими исследователями, и был разработан ряд моделей. Например, Као в [98, 77] начал моделировать напряжения в цилиндрических конструкциях и постулировал связь между скоростью реакции и радиальной составляющей напряжения. Позже Сутарья и Олдхэм [78] предложили более конкретную зависимость. Следуя традициям материаловедения, они эмпирически связывают воздействие нормального напряжения σ_{nn} и давления p с двумя определяющими величинами, во-первых, с параметром скорости поверхностной реакции k_* и, во-вторых, коэффициент диффузии D в рамках экспоненциального подхода Больцмана, а именно:

$$k_* = k_0(T) \exp\left(\frac{\sigma_{nn} V_k}{kT}\right), \quad D = D_0(T) \exp\left(-\frac{p V_d}{kT}\right), \quad (2)$$

где k_0 и D_0 - зависящие от температуры коэффициенты скорости реакции и диффузии для свободного от механических напряжений состояния, k - константа Больцмана, T - температура, V_k и V_d - два подгоночных параметра, размер которых равен некоторому объему. Отметим, что зависимости параметров от напряжений были введены эвристически. Выбор параметров моделей основывался на корректировке теоретических результатов и экспериментальных данных по кинетике окисления.

Напряжения могут также влиять на процесс диффузии через дополнительные зависящие от напряжения члены в уравнении диффузии (см., например, [56, 41, 40, 43, 99, 100]). Эти дополнительные члены обычно связаны с изменени-

ем объема или жесткости твердого материала или с изменением концентрации газа.

Другой подход, позволяющий учесть влияние напряженно-деформированного состояния на фронте химической реакции на скорость распространения фронта, был представлен в работах [84, 101, 86], который считает химическое сродство тензорной величиной.

1.1.1 Химическое сродство и кинетика химической реакции

Понятие химического сродства A было введено Гибсоном и Донде [102, 103] (и далее развито в рамках линейной неравновесной термодинамики, см., например, [104]) как фактор, сопряженный со скоростью реакции, ω , в выражении диссипации за счет химической реакции. Было показано, что химическое сродство равно комбинации химического потенциала составляющих реакции:

$$A = - \sum n_k M_k \mu_k, \quad (3)$$

где μ_k - химический потенциал на единицу массы, M_k - молярная масса k -той компоненты. Стохиометрический коэффициент n_k входит в сумму со знаком плюс, если k -тая компонента порождается в результате химической реакции, и со знаком минус, если k -тая компонента в результате этой реакции производится.

Зависимость скорости реакции от сродства образует дополнительное определяющее уравнение. В рамках линейной неравновесной термодинамики Пригожиным [105] было введено следующее кинетическое уравнение:

$$\omega = k_* c \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right\}. \quad (4)$$

Здесь c - молярная концентрация газовой компоненты, R - газовая постоянная.

В случае химических реакций в газах и жидкостях напряжения определяются скалярной величиной, а именно давлением. Таким образом, химические потенциалы и химическое сродство являются скалярами. В случае твердых фаз химический потенциал становится тензором. Это было мотивировано тем фактом, что фазовое равновесие на границе раздела в деформируемом твердом

теле должно зависеть от ориентации границы раздела по отношению к напряжению. В результате химическое сродство также должно быть тензором (более подробно этот вопрос обсуждается, например, в работах [84, 83, 106, 107]).

Выражение тензора химического сродства было получено в результате анализа уравнений баланса массы, количества движения и энергии и энтропийного неравенства, записанного для химической реакции между газообразными и твердыми составляющими произвольной реологии [84] (см. также [101] и Приложение в [86]). В частности, было показано, что скорость реакции на элементе ориентированной области с нормальным символом $\mathbf{n}$ сопряжена с нормальной составляющей тензора химического сродства

$$A_{nn} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} \quad (5)$$

тензора $\mathbf{A}$ в выражении для диссипации за счет распространения фронта химической реакции.

Для случая линейных упругих твердых компонентов нормальная составляющая химического сродства указана в [84, 122]. В этих работах рассмотрен квазистатический случай. Также для простоты игнорировался тепловой эффект реакции. С учетом этих предположений нормальная составляющая тензора химического сродства записывается как:

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} [\gamma(T) + 1/2 \boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_- - 1/2 \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ch}}) + 1/2 \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_-)] + n_* RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}, \quad (6)$$

где M_- - молярная масса и ρ_- - плотность твердой компоненты B_- ; тензора напряжений Коши определяются по соотношениям Дюамеля-Неймана, которые в случае изотропного линейно-упругого тела являются законом Гука:

$$\boldsymbol{\sigma}_- = \mathbf{C}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_-, \quad \boldsymbol{\sigma}_+ = \mathbf{C}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ch}}) \quad (7)$$

Здесь $\mathbf{C}_\pm$ - тензора жесткости твердых компонент, $\boldsymbol{\varepsilon}_\pm$ - тензора деформации, $c(\Gamma)$ - концентрация газа на фронте реакции.

Кроме того, c_* - это некая нормировочная концентрация, которую необходимо правильно выбрать. Один из возможных способов - отождествить ее с растворимостью газа в преобразованном материале B_+ . ϵ_{ch} - деформация, вызванная химическим превращением. В этой главе предполагается, что он изотропную объемную природу, $\epsilon_{\text{ch}} = \epsilon_{\text{ch}} \mathbf{I}$, где $\mathbf{I}$ - единичный тензор. Параметр $\gamma(T)$ определяется химической энергией составляющих. Если задана температура T , то $\gamma(T)$ является параметром модели.

Если заменить скалярное химическое сродство нормальным компонентом тензора химического сродства в (4), скорость реакции будет выражаться как:

$$\omega = k_* c \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A_{nn}}{RT} \right) \right\}. \quad (8)$$

Баланс массы на фронте реакции записывается как

$$\rho_- V = n_- M_- \omega, \quad (9)$$

где V - нормальная составляющая скорости фронта реакции. Итого, выражение для скорости распространения фронта химической реакции выглядит следующим образом:

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* c \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A_{nn}}{RT} \right) \right\}. \quad (10)$$

Фронт реакции распространяется, только если $A_{nn} > 0$. Случай $A_{nn} = 0$ соответствует химическому равновесию, когда прямая химическая реакция равна обратной, и стационарному фронту химической реакции. Таким образом, равновесная концентрация компонента B_* , c_{eq} на фронте реакции может быть найдена из уравнения $A_{nn} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left(\gamma(T) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\epsilon}_- - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\epsilon}_+ - \boldsymbol{\epsilon}_{\text{ch}}) + \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\epsilon}_+ - \boldsymbol{\epsilon}_-) \right) \\ + n_* RT \ln \frac{c_{\text{eq}}}{c_*} = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Если равновесная концентрация, c_{eq} , находится из уравнения (11), а текущая концентрация $c(\Gamma)$ определяется путем решения задачи диффузии, то нормальная составляющая тензора химического сродства может быть вычислена

по формуле:

$$A_{nn} = n_* \left(\ln \frac{c(\Gamma)}{c_*} - \ln \frac{c_{eq}}{c_*} \right) = \ln \left(\frac{c(\Gamma)}{c_{eq}} \right)^{n_*}. \quad (12)$$

В этом случае нормальная компонента скорости распространения химического фронта:

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* c(\Gamma) \left(1 - \left(\frac{c_{eq}}{c(\Gamma)} \right)^{n_*} \right). \quad (13)$$

Следовательно, задача нахождения скорости распространения фронта химической реакции (и в дальнейшем – зависимости толщины приращенного слоя от времени) сводится к следующим задачам: найти напряженно-деформированное состояние на фронте реакции, найти равновесную концентрацию c_{eq} из уравнения (11), найти концентрацию на фронте реакции $c(\Gamma)$ из решения задачи диффузии, подставить c_{eq} и $c(\Gamma)$ к формуле для скорости фронта химической реакции (13) и, наконец, проинтегрировать уравнение (13), чтобы найти зависимость положения фронта химической реакции от времени.

1.1.2 Постановка задачи диффузии

Концентрация газа на фронте реакции и внутри преобразованного материала определяется в соответствии с уравнением диффузии. Как было упомянуто выше, в этой работе считается, что в уравнении диффузии отсутствует какое-либо дополнительное влияние, кроме напряженно-деформированного состояния на скорость прохождения газовой компоненты через участок площади, то есть на коэффициент диффузии. В этом случае уравнение диффузии запишется в виде классического уравнения диффузии в соответствии с законами Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c), \quad (14)$$

где D - коэффициент диффузии. В этой главе предполагается, что процесс диффузии является стационарным, поскольку он идет намного быстрее, чем процесс распространения фронта. Тогда это уравнение принимает вид:

$$\nabla \cdot (D \nabla c) = 0. \quad (15)$$

Граничные условия выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial c}{\partial n} + \alpha(c_* - c) &= 0 \quad \text{at } \Omega, \\ D \frac{\partial c}{\partial n} + n_* k_* c \left(1 - \left(\frac{c_{\text{eq}}}{c}\right)^{n_*}\right) &= 0 \quad \text{at } \Gamma. \end{aligned} \quad (16)$$

Первое условие следует из непрерывности потока массы на внешней поверхности тела Ω . Здесь n - внешняя нормаль к B_+ , α - коэффициент поверхностного массопереноса в B_+ . Если $\alpha \gg D$, то первое условие вырождается в $c = c_*$ и соответствует заданию концентрации на внешней границе. Второе условие следует из баланса масс на фронте реакции Γ . Оно означает, что весь диффузионный поток расходуется на химическую реакцию.

В этой главе рассмотрены три различные модели диффузии. В первой модели используется постоянный коэффициент диффузии. Вторая модель основана на широко используемой зависимости коэффициента диффузии от давления ([108, 77, 81]):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{pV_d}{kT}\right), \quad p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11}^+ + \sigma_{22}^+ + \sigma_{33}^+). \quad (17)$$

Как было отмечено выше, это выражение для коэффициента диффузии носит феноменологический характер и основано на интуитивной оценке экспериментальных данных [78].

Аргументы, ведущие к выбору третьей модели, основаны на предположениях, обосновывающихся на методах механики сплошных сред. Чтобы получить зависимость коэффициента диффузии от напряженного состояния твердого материала на основе рациональной теории сплошных сред, в этой главе рассматривается двухкомпонентная система, состоящая из твердого и газообразного компонентов.

Для простоты рассматривается стационарная одномерная диффузия:

$$\rho_g = \rho_g(x_1), \quad du_g/dt = V_g(x_1), \quad du_s/dt = V_s(x_1), \quad (18)$$

где u_s and u_g представляют собой смещения твердой и газовой компонент соответственно и предполагают, что твердое тело является изотропным линейно-

упругим материалом. Тогда уравнения баланса количества движения для газового и твердого компонентов и баланса массы для газового компонента выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{E_+(1-\nu_+)}{(1+\nu_+)(1-2\nu_+)} \frac{d^2 u_s}{dx_1^2} + f_{sg} = 0, \\ \frac{dp_g}{dx_1} - f_{sg} = 0, \\ \frac{d(\rho_g V_g)}{dx_1} = 0. \end{cases} \quad (19)$$

Здесь E_+ и ν_+ - модуль Юнга и коэффициент Пуассона компоненты B_+ , f_{sg} сила вязкого трения, которая находится по формуле

$$f_{sg} = \rho_g a (V_s - V_g), \quad (20)$$

где $V_s - V_g$ - относительная скорость между твердым телом и газом, и a - параметр вязкого трения, который может зависеть от напряжений (деформаций) в твердом теле. Отсутствие какого-либо трения, кроме вязкого, позволяет использовать соотношения Дюамеля-Неймана, таким образом, $p_g = \frac{RT}{M_g} \rho_g$. Решением системы уравнений является концентрация в виде

$$u_s = c_1 \exp(-c_2 x_1) + c_3 x_1 + \frac{RT}{M_g a} c_2 t + c_4, \quad (21)$$

где c_1, c_2, c_3, c_4 - константы интегрирования. Тогда поток диффузии, определяющийся по формуле

$$j = \rho_g (V_s - V_g) \quad (22)$$

равен

$$j = \frac{\lambda_+ + 2\mu_+}{a} c_1 c_2^2 \exp(-c_2 x_1), \quad (23)$$

где $\lambda_+ = \frac{E_+ \nu_+}{(1+\nu_+)(1-2\nu_+)}$ и $\mu_+ = \frac{E_+}{2(1+\nu_+)}$ - параметры Ламе (упругие).

Сравнивая эти два выражения и принимая во внимание, что $c = \rho_g / M_g$, мы видим, что поток диффузии пропорционален градиенту концентрации газовой компоненты:

$$j = \frac{RT}{a} \frac{dc}{dx_1}, \quad (24)$$

что приводит к тому, что выведенный закон диффузии совпадает с законом Фика с учетом того, что коэффициент пропорциональности равен $\frac{RT}{a}$. Таким образом, можно сделать вывод, что деформации или напряжения могут влиять на диффузию только через параметр a . Схожие выводы были получены и ранее, например, в работах [109, 63].

Параметр a определяет, насколько легко молекулы газа могут диффундировать. Следовательно, это зависит от расстояния между зернами. При рассмотрении механических нагрузок мы предполагаем, что параметр a обратно связан с деформациями, изменяющими межзерновое пространство в плоскости, перпендикулярной диффузионному потоку. Другими словами, предполагается, что деформация вдоль направления диффузионного потока ε_{11} не влияет на диффузию. Тогда коэффициент диффузии в направлении x_1 равен:

$$D = D_0(1 + \beta(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})), \quad (25)$$

где β - некий постоянный параметр.

Следовательно, в трехмерном случае мы приходим к модели тензорной диффузии, в которой коэффициент диффузии зависит от направления потока:

$$\mathbf{D} = D_0 \begin{bmatrix} 1 + \beta_1(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \beta_2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \beta_3(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{11}) \end{bmatrix}. \quad (26)$$

Чтобы сравнить кинетику фронта химической реакции с коэффициентами диффузии, задаваемыми (17) и (25), необходимо оценить неизвестный параметр предложенной модели, β . Если разложить в ряд экспоненту коэффициента (17) и переписать его через деформации, используя закон Гука, то из сравнения полученного выражения с (25) можно заметить, что эти два подхода согласуются, если параметр β равен

$$\beta_* = \frac{V_d E_+}{(1 - 2\nu_+) T k}. \quad (27)$$

Стоит отметить, что в целом эти два подхода дают разные результаты. Например, в случае одноосного растяжения в направлении диффузионного потока феноменологический подход (17) приводит к увеличению коэффициента диф-

фузии, в то время как тензорная диффузия (25) замедляет диффузию, поскольку межзерновое пространство в плоскости, перпендикулярной диффузионному потоку, уменьшается из-за эффекта Пуассона.

1.2 Аналитические решения для некоторых краевых задач

1.2.1 Двумерный плоский фронт химической реакции

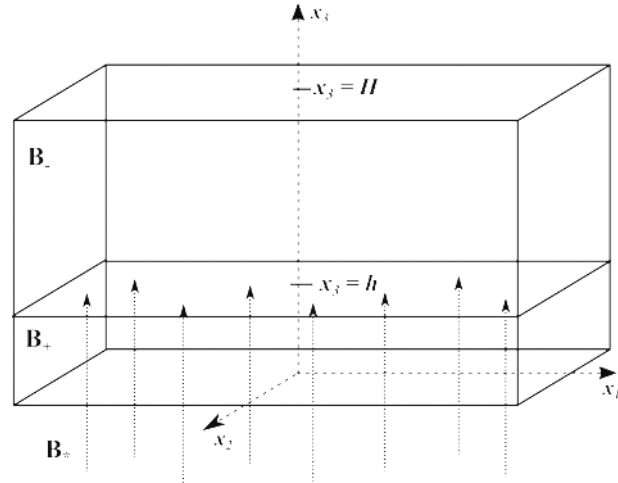


Рис. 1: Плоский фронт реакции.

В этой краевой задаче мы рассматриваем трехмерный параллелепипед $x_1 \in [-l_1, l_1]$, $x_2 \in [-l_2, l_2]$, $x_3 \in [0, H]$ (Рис. 1) состоящий из двух сплошных блоков “+” и “-”, разделенных плоским фронтом реакции в позиции $x_3 = h$. Ввиду симметрии мы предполагаем, что концентрация не зависит от x_1 - и x_2 -координат, поэтому $c = c(x_3)$, $c(\Gamma) = c(h)$.

Решение, которое мы ищем, должно отвечать нескольким ограничениям на различных границах и вдоль фронта химической реакции. Во-первых, нижняя и верхняя части системы свободны от напряжений. Во-вторых, на фронте химической реакции вектор напряжения должен быть непрерывным. В-третьих, на фронте химической реакции применяются условия когерентности.

Мы рассматриваем два случая граничных условий на гранях, перпендикулярных фронту реакции, задаются либо перемещения $\mathbf{u}_1 = u_1 \mathbf{e}_1$, $\mathbf{u}_2 = u_2 \mathbf{e}_2$ или напряжения, интегрально эквивалентные силам $\mathbf{F}_1 = F_1 \mathbf{e}_1$, $\mathbf{F}_2 = F_2 \mathbf{e}_2$. Оба из

этих случаев удовлетворяют плоско-напряженному состоянию, то есть

$$\sigma_{33}^{\pm} = 0. \quad (28)$$

Заданные перемещения

Если заданы компоненты перемещения u_1, u_2 , то деформация равномерно распределяется по высоте блока:

$$\varepsilon_{11,22}^{-} = \varepsilon_{11,22}^{+} = \varepsilon_{1,2}^0 = \frac{u_{1,2}}{l_{1,2}}. \quad (29)$$

Кроме того, деформации сдвига равны нулю, так что $\varepsilon_{ij}^{\pm} = 0$, if $i \neq j$. Поскольку $\sigma_{33}^{\pm} = 0$, ε_{33}^{-} , ε_{33}^{+} можно вычислить по закону Гука, а следовательно, и нормальную компоненту химического сродства:

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left[\gamma(T) + \left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \left((\varepsilon_1^0)^2 + (\varepsilon_2^0)^2 \right) + \right. \quad (30)$$

$$\left. 2 \left(\frac{\nu_- E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_1^0 \varepsilon_2^0 + \frac{2E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch}(\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0) - \frac{2E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch}^2 \right] + n_* RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}.$$

Реакция распространяется, только если $A_{nn} > 0$. Следовательно, без внешней нагрузки ($\varepsilon_1^0 = 0$, $\varepsilon_2^0 = 0$) фронт реакции распространяется только при достаточно большом энергетическом параметре:

$$\gamma > \gamma_* = \frac{2E_+}{1 - \nu_+} \varepsilon_{ch}^2. \quad (31)$$

Если $\gamma = \gamma_*$, реакция блокируется при

$$\left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \left((\varepsilon_1^0)^2 + (\varepsilon_2^0)^2 \right) + \left(\frac{\nu_- E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_1^0 \varepsilon_2^0 + \quad (32)$$

$$\frac{E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch}(\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0) < 0.$$

Уравнение (17) может быть переписано как:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{V_d}{kT} \frac{E_+}{3(1 - \nu_+)} (\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 - 2\varepsilon_{ch}) \right). \quad (33)$$

Так как коэффициент диффузии D зависит только от параметров материалов и заданных деформаций и не зависит от x_3 -координаты, стационарное уравнение диффузии (15) принимает вид:

$$\Delta c = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} = 0, \quad (34)$$

откуда мы заключаем, что профиль концентрации внутри металла должен быть линейным, $c = c_1 x_3 + c_2$. Из граничных условий (16) мы можем получить явные выражения для констант интегрирования c_1 и c_2 . Тогда, согласно уравнению (13), скорость реакции фронта равна:

$$V = \frac{M_- k_* D \alpha (c_* - c_{\text{eq}})}{\rho_- (D \alpha + k_* \alpha h - D k_*)}. \quad (35)$$

Если мы используем коэффициент диффузии, представленный в формуле (25), который также не зависит от координаты x_3 , получаем такое же решение.

Далее, имея в виду реакцию первого порядка (например, дегидрация), положим n_* и n_- равными единице. Вводя безразмерные параметры,

$$\xi = \frac{h}{H}, \quad t_* = \frac{M_- k_* c_*}{H \rho_-} t, \quad \kappa_1 = \frac{k_* H}{D_0}, \quad \kappa_2 = \frac{k_*}{\alpha}, \quad (36)$$

мы можем переписать уравнение (35) как

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c_*}}{1 + \kappa_1 \xi + \kappa_2} \quad (37)$$

для постоянного коэффициента диффузии и как

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c_*}}{1 + \frac{\kappa_1 \xi}{\bar{A}} + \kappa_2} \quad (38)$$

для коэффициента диффузии, зависящего от напряжений, где

$$\bar{A} = \exp \left(\frac{V_d}{kT} \frac{E_+}{3(1 - \nu_+)} (\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 - 2\varepsilon_{\text{ch}}) \right), \quad (39)$$

если мы определяем коэффициент диффузии с помощью (17), и

$$\bar{A} = 1 + \beta (\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0), \quad (40)$$

если мы используем тензорный коэффициент диффузии (25). В результате выражение для зависимости роста нового материала от времени имеет вид:

$$\xi = -\frac{\kappa_2 + 1}{\kappa_1} + \sqrt{\left(\frac{\kappa_2 + 1}{\kappa_1} \right)^2 + \frac{2 \left(1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c} \right) t}{\kappa_1}} \quad (41)$$

для постоянного коэффициента диффузии, и

$$\xi = -\frac{\bar{A}(\kappa_2 + 1)}{\kappa_1} + \sqrt{\left(\frac{\bar{A}(\kappa_2 + 1)}{\kappa_1} \right)^2 + \frac{2\bar{A} \left(1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c} \right) t}{\kappa_1}}. \quad (42)$$

для коэффициента диффузии, зависящего от напряжений.

Заданные усилия

Будем считать, что деформации зависят от координаты линейно, что обусловлено плоско-напряженным состоянием,

$$\varepsilon_{11,22}^{\pm} = A_{1,2}^{\pm} x_3 + B_{1,2}^{\pm}, \quad (43)$$

где $A_{1,2}^{\pm}$ и $B_{1,2}^{\pm}$ - некоторые постоянные коэффициенты. В силу условий непрерывности перемещений на фронте реакции можно найти, что $A_{1,2}^{+} = A_{1,2}^{-} = A_{1,2}$ and $B_{1,2}^{+} = B_{1,2}^{-} = B_{1,2}$. Тогда перемещения равны:

$$u_{1,2}^{+} = u_{1,2}^{-} = A_{1,2} x_3 + B_{1,2}, \quad u_3^{\pm} = -\frac{1}{2} A_1 x_1^2 - \frac{1}{2} A_2 x_2^2 + f^{\pm}(x_3) \quad (44)$$

и следовательно $\varepsilon_{ij}^{\pm} = 0$ для $i \neq j$.

Используя закон Гука, находим третью компоненту тензора деформаций:

$$\varepsilon_{33}^{\pm} = -\frac{\nu_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}} ((A_1 + A_2)x_3 + B_1 + B_2) + \frac{1 + \nu_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}} \varepsilon_{ch}^{\pm},$$

$$\varepsilon_{ch}^{+} = \varepsilon_{ch}, \quad \varepsilon_{ch}^{-} = 0 \quad (45)$$

и для нормальных напряжений:

$$\sigma_{11}^{\pm} = \frac{E_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}^2} ((A_1 + \nu_{\pm} A_2)x_3 + B_1 + \nu_{\pm} B_2) - \frac{E_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}} \varepsilon_{ch}^{\pm},$$

$$\sigma_{22}^{\pm} = \frac{E_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}^2} ((\nu_{\pm} A_1 + A_2)x_3 + \nu_{\pm} B_1 + B_2) - \frac{E_{\pm}}{1 - \nu_{\pm}} \varepsilon_{ch}^{\pm}. \quad (46)$$

Остальные четыре константы можно получить из уравнений для равновесия сил и моментов:

$$\int_0^H \sigma_{1,2}^0 dx_3 = \int_0^h \sigma_{11,22}^{+}|_{x_{1,2}=l_{1,2}} dx_3 + \int_h^H \sigma_{11,22}^{-}|_{x_{1,2}=l_{1,2}} dx_3,$$

$$\sigma_{1,2}^0 = \frac{F_{1,2}}{H},$$

$$\int_0^H x_3 \sigma_{1,2}^0 dx_3 = \int_0^h x_3 \sigma_{11,22}^{+}|_{x_{1,2}=l_{1,2}} dx_3 + \int_h^H x_3 \sigma_{11,22}^{-}|_{x_{1,2}=l_{1,2}} dx_3. \quad (47)$$

В отличие от заданных перемещений напряженно-деформированное состояние на фронте химической реакции зависит от положения фронта. Однако в случае постоянного коэффициента диффузии концентрация газа на фронте

химической реакции находится из (34), выражение для скорости фронта аналогично (35), а равновесная концентрация можно найти из уравнения (30) заменяя

$$\varepsilon_{1,2}^0 = A_{1,2}(h, F_{1,2})x_3 + B_{1,2}(h, F_{1,2}). \quad (48)$$

Непостоянный коэффициент диффузии в этом случае также зависит от положения фронта реакции и имеет вид:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{E_+ V_d}{3kT(1 - \nu_+)} ((A_1 + A_2)x_3 + B_1 + B_2 - 2\varepsilon_{\text{ch}}) \right). \quad (49)$$

Тогда уравнение диффузии (15) выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(D_0 \exp(\tilde{A}x_3 + \tilde{B}) \frac{\partial c}{\partial x_3} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 c}{dx_3^2} + \tilde{A} \frac{dc}{dx_3} = 0, \quad (50)$$

где $\tilde{A} = A_1 + A_2$, $\tilde{B} = B_1 + B_2 - 2\varepsilon_{\text{ch}}$.

Решение этого уравнения приводит к экспоненциальному профилю концентрации:

$$c = c_1 \exp(-\tilde{A}x_3) + c_2, \quad (51)$$

где c_1 и c_2 могут находится из граничного условия (16). Наконец, нормальная составляющая скорости фронта реакции имеет вид:

$$V = \frac{M_-}{\rho_-} \frac{D_0 \exp(\tilde{B}) \tilde{A} \alpha c_* k_* \left(1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c_*} \right)}{D_0 \exp(\tilde{B}) \tilde{A} (\alpha + k_*) + \alpha k_* (1 - \exp(-\tilde{A}h))}, \quad (52)$$

и используя переобозначения (36), мы можем переписать ее как:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c_*}}{1 + \frac{\kappa_1}{\exp(\tilde{B}) \tilde{A}} (1 - \exp(-\tilde{A}\xi)) + \kappa_2}. \quad (53)$$

1.2.2 Сферический фронт химической реакции

Рассмотрим сферическое тело $r \in [0, r_o]$ (Рисунок 2), на которое действует внешнее давление $p = -\sigma_0$ или фиксированное радиальное смещение u_0 на внешней поверхности. Пусть фронт реакции распространяется от внешней поверхности. Ввиду симметрии задачи мы предполагаем, что фронт реакции

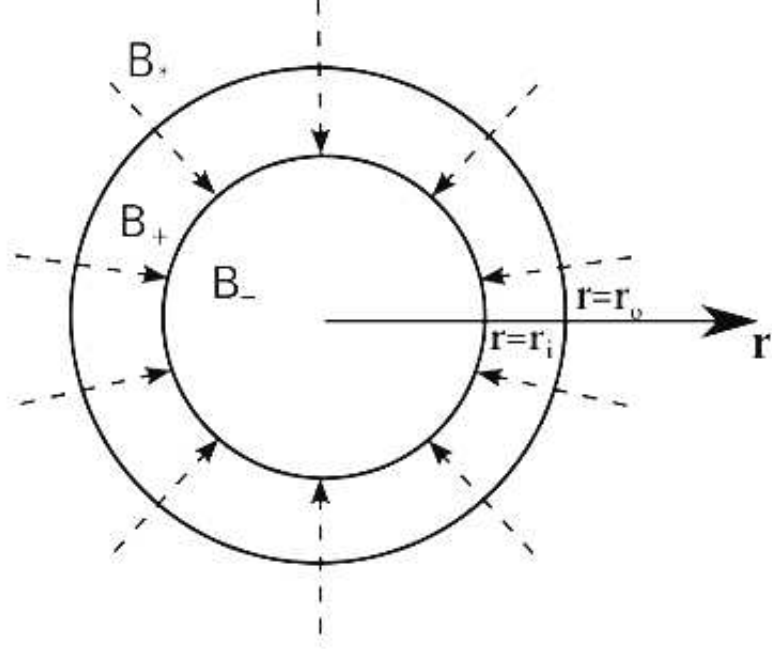


Рис. 2: Сферический фронт реакции.

представлен сферической поверхностью в позиции $r = r_i$. Также предполагается, что концентрация не зависит от координат ϑ и φ , а является функцией только r , $c = c(r)$, $c(\Gamma) = c(r_i)$.

Смещения можно найти из решения Ламе для сфер [110]:

$$u_r = Ar + \frac{B}{r^2}. \quad (54)$$

Константы $A_{\pm}$ и $B_{\pm}$ определяются из условий непрерывности перемещений и усилий на фронте реакции и неособенности решения в центре тела. Следовательно, радиальная составляющая смещения равна:

$$u_- = A_- r, \quad u_+ = A_+ r + \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^2}, \quad (55)$$

где:

$$A_+ = A_- \frac{(1 - 2\nu_+) (E_- (1 + \nu_+) + 2E_+ (1 - 2\nu_-))}{3E_+ (1 - 2\nu_-) (1 - \nu_+)} + \frac{E_+}{1 - 2\nu_+} \varepsilon_{ch}. \quad (56)$$

Параметр A_- Может быть найден из граничных условий. Если в их качестве заданы перемещения $u_0(r_o)$, тогда:

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \frac{3u_0}{r_o} - 3k_+ (1 - \xi^3) \varepsilon_{ch}}{3k_- + 4\mu_+ + 3(k_+ - k_-) \xi^3} \quad (57)$$

и если заданы усилия, то:

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \sigma_0 + 4k_+ \mu_+ (1 - \xi^3) \varepsilon_{\text{ch}}}{k_+ (3k_- + 4\mu_+) - 4\mu_+ (k_+ - k_-) \xi^3}, \quad (58)$$

где $k_{\pm} = \frac{E_{\pm}}{3(1-2\nu_{\pm})}$ объемный модуль упругости.

Здесь и далее переобозначим $\xi = \frac{r_i}{r_o}$ и запишем уравнение для определения равновесной концентрации:

$$\begin{aligned} \frac{M_-}{\rho_-} \left[\gamma(T) + \frac{1}{2(\lambda_+ + 2\mu_+)} (12(k_- - k_+) \mu_+ A_-^2 + 3k_+ (3k_- + 8\mu_+) A_- \varepsilon_{\text{ch}} \right. \\ \left. - 12\mu_+ k_+ \varepsilon_{\text{ch}}^2) \right] + RT \ln \frac{c(\xi)}{c_*} = 0. \end{aligned} \quad (59)$$

Уравнение диффузии в сферических координатах выглядит как:

$$D \frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \left(\frac{dD}{d\zeta} + \frac{2}{\zeta} D \right) \frac{dc}{d\zeta} = 0, \quad \zeta = \frac{r}{r_o}. \quad (60)$$

В этой задаче след тензора напряжений выглядит следующим образом:

$$\text{Tr } \boldsymbol{\sigma}^+ = \sigma_r^+ + \sigma_{\varphi}^+ + \sigma_{\vartheta}^+ = \frac{E_+}{1 - 2\nu_+} (A_+ - \varepsilon_{\text{ch}}), \quad (61)$$

и, так как A_+ не зависит от r , и, следовательно, от ζ , коэффициент диффузии (17) также не зависит от ζ . Таким образом, при постоянном коэффициенте диффузии и феноменологическом коэффициенте диффузии (17) из (60) следует, что дифференциальное уравнение для концентрации имеет вид:

$$\frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \frac{2}{\zeta} \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (62)$$

Решением этого уравнение является

$$c = \frac{c_1}{\zeta} + c_2. \quad (63)$$

Две константы интегрирования, c_1 и c_2 , могут быть определены из граничных условий в уравнении (16).

Переходя к безразмерным параметрам:

$$\xi = \frac{h}{r_o}, \quad t_* = \frac{M_- k_* c_*}{r_o \rho_-} t, \quad \kappa_1 = \frac{k_* r_o}{D_0}, \quad \kappa_2 = \frac{k_*}{\alpha}, \quad (64)$$

получаем дифференциальное уравнение распространения фронта химической реакции:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{\text{eq}}/c_*}{1 + \kappa_1\xi - \kappa_1\xi^2 + \kappa_2\xi^2} \quad (65)$$

для постоянного коэффициента диффузии и

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{\text{eq}}/c_*}{1 + \frac{\kappa_1}{\bar{B}}\xi - \frac{\kappa_1}{\bar{B}}\xi^2 + \kappa_2\xi^2} \quad (66)$$

для коэффициента диффузии (17), где

$$\bar{B} = \exp\left(\frac{V_d}{kT} \frac{E_+}{1 - 2\nu_+} (A_+ - \varepsilon_{\text{ch}})\right). \quad (67)$$

Подстановка $\tilde{\xi} = 1 - \xi$ приводит к уравнению роста толщины нового материала, образующегося в результате химической реакции.

В случае сферической симметрии тензорный коэффициент (25) равен

$$D = D_0(1 + \beta(\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ + \varepsilon_{\theta\theta}^+)). \quad (68)$$

Принимая во внимание, что

$$\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ = \varepsilon_{\theta\theta}^+ = A_+ + (A_- - A_+)\frac{\xi^3}{r^3} \quad (69)$$

дифференциальное уравнение для определения концентрации становится равным:

$$\left(1 + 2\beta\left(A_+ + \frac{B\xi^3}{\zeta^3}\right)\right) \frac{d^2c}{d\zeta^2} + \frac{2(\zeta^3(1 + 2A_+\beta) - B\beta\xi^3)}{\zeta^4} \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (70)$$

Обозначая $p = 1 + 2\beta A_+$, $q = 2B\beta$ и с учетом граничных условий получаем скорость распространения фронта химической реакции:

$$V = \frac{6p^{2/3}q^{1/3}\alpha D_0(c_* - c_{\text{eq}})}{k_*r_o\alpha\xi\left(2\sqrt{3}(f_1 + f_2) + f_3\right) + 6p^{2/3}q^{1/3}(\alpha + k_*\xi^2)D_0}, \quad (71)$$

где

$$\begin{aligned} f_1 &= \tan^{-1} \frac{2\sqrt[3]{\frac{p}{q}} - 1}{\sqrt{3}}, \\ f_2 &= \tan^{-1} \frac{1 - \frac{2}{\xi}\sqrt[3]{\frac{p}{q}}}{\sqrt{3}}, \\ f_3 &= \ln \frac{(p + q)}{(p + q\xi^3)} \left(\frac{p^{1/3} + q^{1/3}\xi}{p^{1/3} + q^{1/3}}\right)^3. \end{aligned} \quad (72)$$

Любой из возможных преобразованных материалов (диоксид кремния или гидрид какого-либо металла) - довольно хрупкий материал. Соответствующее изменение объема очень велико, и трансформационные напряжения станут огромными с увеличением толщины слоя. Следовательно, по физическим причинам не имеет смысла рассматривать прогнозируемую толщину преобразованного слоя, превышающую более половины всей толщины материала. Это означает, что $0,5 < \xi < 1$. Используя разложение в степенной ряд около $\xi = 1$ и вводя безразмерные параметры (64), получаем:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{(1 + 2A_- \beta)(1 - c_{eq}/c_*)}{(1 + 2A_- \beta)(1 + \kappa_2 \xi^2) + \kappa_1 \xi - \kappa_1 \xi^2}. \quad (73)$$

Подставляя $\tilde{\xi} = 1 - \xi$, получаем уравнение роста толщины нового материала, образующегося в результате химической реакции.

1.2.3 Фронт химической реакции в телах с аксиальной симметрией

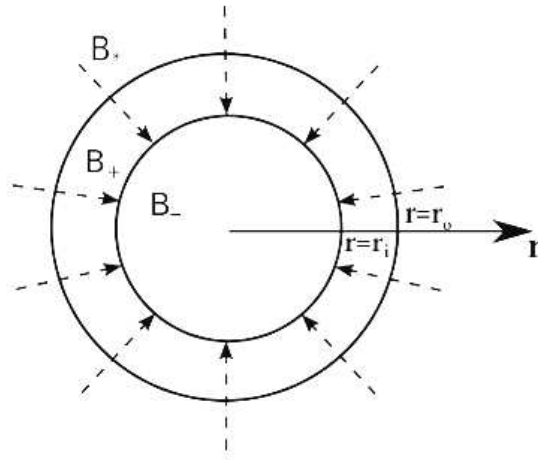


Рис. 3: Цилиндрический фронт реакции в сплошном цилиндре.

В качестве первого примера тела с аксиальной симметрией мы рассматриваем сплошной цилиндр радиуса r_0 ($r \in [0, r_0]$, Рисунок 3), состоящий из двух слоев “+” и “-” компонент, которые разделены фронтом реакции, чье положение определяется цилиндрической поверхностью $r = r_i$ и распространяется с наружной поверхности вглубь тела. Из-за симметрии мы предполагаем, что концентрация не зависит от z - и φ -координат, и что она является функцией

только r , $c = c(r)$, $c(\Gamma) = c(r_i)$. Кроме того, мы рассматриваем случай плоской деформации, что означает, что химическое превращение происходит только в плоскости, перпендикулярной оси симметрии.

Решение, которое мы ищем, должно соответствовать нескольким ограничениям на различных границах и вдоль фронта химической реакции. Во-первых, на фронте химической реакции должны соблюдаться условия непрерывности нормальной компоненты перемещений и тензора напряжений:

$$[u_r]|_{r=r_i} = 0, [\sigma_{rr}]|_{r=r_i} = 0 \quad (74)$$

Во-вторых, перемещение должно быть конечным при $r = 0$.

Как и в случае со сферическим фронтом химической реакции, мы будем рассматривать два случая граничных условий на внешней поверхности цилиндра, а именно либо фиксированное радиальное смещение, u_0 , либо назначение давления, $p = \sigma_0$.

Перемещения в исходном и преобразованном материалах задаются решением Ламе для цилиндра ([110]):

$$u_r^\mp = A^\mp r + \frac{B^\mp}{r}. \quad (75)$$

Принимая во внимание все условия, мы получаем:

$$u_r^- = A^- r, \quad u_r^+ = A^+ r + \frac{A^- - A^+}{r}, \quad (76)$$

где

$$A^+ = \frac{k_- + 2\mu_+}{k_+ + 2\mu_+} A^- + \frac{k_+}{k_+ + 2\mu_+} \varepsilon_{\text{ch}}, \quad (77)$$

и $k_\pm = 2(\lambda_\pm + \mu_\pm)$ являются плоскими модулями упругости.

Параметр A^- может быть найден из заданных граничных условий, а именно:

$$A^- = \frac{\bar{u}_0 (k_+ + 2\mu_+) - k_+ \varepsilon_{\text{ch}} (1 - \xi^2)}{k_- + 2\mu_+ + (k_+ - k_-) \xi^2}, \quad \bar{u}_0 = \frac{u_0}{r_0} \quad (78)$$

в случае заданных на границе фиксированных перемещений u_0 или

$$A^- = \frac{\bar{\sigma}_0 + 2\varepsilon_{\text{ch}} (1 - \xi^2)}{\frac{k_-}{\mu_+} + \frac{k_-}{k_+} \xi^2 + 2(1 - \xi^2)}, \quad \bar{\sigma}_0 = \frac{\sigma_0 (k_+ + 2\mu_+)}{k_+ \mu_+} \quad (79)$$

в случае заданного внешнего давления σ_0 .

В обоих случаях $\xi = \frac{r_i}{r_0}$ – это относительная позиция фронта химической реакции. Таким образом, соотношение для равновесной концентрации принимает вид:

$$\frac{M_-}{\rho_-} \left(\gamma(T) + \frac{1}{k_+ + 2\mu_+} \left[2(k_- - k_+) \mu_+ A^{-2} + k_+ (k_- + 4\mu_+) A^- \varepsilon_{\text{ch}} - 2k_+ \mu_+ \varepsilon_{\text{ch}}^2 \right] \right) + RT \ln \frac{c(\xi)}{c_*} = 0. \quad (80)$$

Для того чтобы найти критическое значение энергетического параметра γ_* , при котором химическая реакция будет идти в отсутствие внешних нагрузок, надо вспомнить, что реакция распространяется, только если $A_{nn} > 0$. Положив в выражении (80) равными нулю внешние нагрузки, получаем следующее выражение:

$$\gamma > \gamma_* = \frac{2k_+ \mu_+}{k_+ + 2\mu_+} \varepsilon_{\text{ch}}^2. \quad (81)$$

Поскольку уравнение диффузии не будет зависеть от кривизны фронта химической реакции, мы рассмотрим его далее после постановки еще одной краевой задачи для тела с аксиальной симметрией.

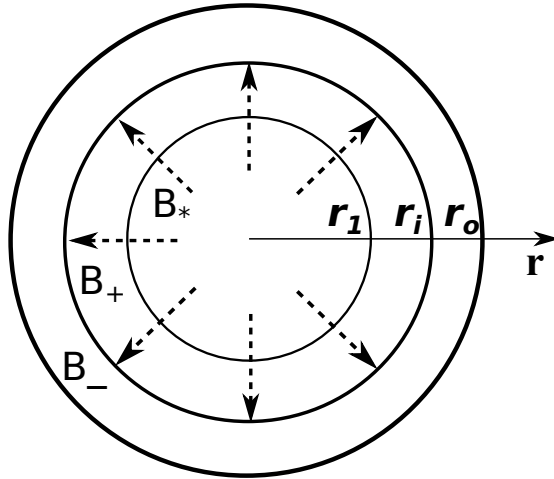


Рис. 4: Цилиндрический фронт реакции, распространяющийся изнутри полого цилиндра.

Рассмотрим толстостенную трубу, представляющую собой полый цилиндр $r \in [r_1, r_0]$ (Рисунок 4), содержащую большое количество газа внутри, который может вступать в химическую реакцию. Мы считаем, что реакция начинается

на внутренней поверхности трубы и формирует слой, состоящий из превращенного материала $r \in [r_1, r_i]$, где $r = r_i$ является позицией фронта химической реакции. Мы считаем, что внешняя поверхность цилиндра свободна от напряжений, а внутри возможно задание только одного типа граничных условий: это заданное на внутренней поверхности давление $p = \sigma_0$. Тогда решения Ламе для толстостенной трубы ([110]) будут выглядеть следующим образом:

$$u_r^- = A^- r + \frac{B^-}{r}, \quad u_r^+ = A^+ r + \frac{B^+}{r}, \quad (82)$$

где

$$\begin{aligned} B^- &= r_i^2 (A^+ - A^-) + B^+, \\ B^+ &= \frac{k_- r_0^2 A^- + 2\mu_- r_i^2 (A^- - A^+)}{2\mu_-}, \\ A^+ &= \frac{A^- [\mu_- \xi^2 (k_- + 2\mu_+) + k_- (\mu_+ - \mu_-)] + k_+ \mu_- \varepsilon_{\text{ch}} \xi^2}{\mu_- \xi^2 (k_+ + 2\mu_+)}. \end{aligned}$$

Аналогично случаю сплошного цилиндра, параметр $\xi = r_i/r_0$ обозначает относительное положение фронта химической реакции по отношению к внешнему радиусу полого цилиндра. Для простоты модели и для того, чтобы убрать из рассмотрения несущественные для задачи параметры, мы предполагаем, что количество газа внутри трубы уменьшается незначительно, поэтому давление на внутренней поверхности остается неизменным.

Параметр A^- может быть определен из граничного условия на внутренней поверхности полого цилиндра следующим образом:

$$\begin{aligned} A^- &= \frac{k_+ \mu_- \mu_+ \xi^2 [2(\xi^2 - \xi_1^2) \varepsilon_{\text{ch}} - \bar{\sigma}_0 \xi_1^2]}{d_1 \xi^4 + d_2 \xi^2 \xi_1^2 + d_3 \xi^2 + d_4 \xi_1^2}, \\ d_1 &= 2\mu_+ (k_+ \mu_+ - k_- \mu_-), \\ d_2 &= k_+ \mu_- (2\mu_+ - k_-), \\ d_3 &= k_- \mu_+ (k_+ + 2\mu_-), \\ d_4 &= k_+ k_- (\mu_+ + \mu_-), \quad \xi_1 = \frac{r_1}{r_0}. \end{aligned} \quad (83)$$

Уравнение для равновесной концентрации в этом случае выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{M_-}{\rho_-} \left(\gamma(T) + \frac{1}{2\mu_-^2 \xi^4 (k_+ + 2\mu_+)} \xi^2 (d_5 \xi^2 + d_6) \right) + RT \ln \frac{c(\xi)}{c_*} &= 0, \\ d_5 &= 2\mu_-^2 \left(2k_- \mu_+ (A^-)^2 + k_+ (k_- + 4\mu_+) A^- \varepsilon_{\text{ch}} - 2k_+ \mu_+ \varepsilon_{\text{ch}}^2 \right), \\ d_6 &= 2\mu_- A^- (\mu_+ (k_-^2 + k_+ k_- + 2k_+ \mu_-) A^- + k_+ k_- (2\mu_+ - \mu_-) \varepsilon_{\text{ch}}). \end{aligned}$$

Уравнение диффузии, общее и для случая сплошного цилиндра, и для полый трубы, в цилиндрических координатах выглядит следующим образом:

$$D \frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \left(\frac{dD}{d\zeta} + \frac{1}{\zeta} D \right) \frac{dc}{d\zeta} = 0 \quad (84)$$

где $\zeta = r/r_0$.

Для сплошного и для полого цилиндра шаровая часть тензора напряжений выглядит одинаково:

$$\text{Tr } \boldsymbol{\sigma}^+ = \sigma_{rr}^+ + \sigma_{\varphi\varphi}^+ + \sigma_{zz}^+ = (3k_+ - 2\mu_+) (A^+ - \varepsilon_{\text{ch}}). \quad (85)$$

В обеих постановках задачи с аксиальной симметрией коэффициент A^+ не зависит от координаты r и, следовательно, не зависит и от параметра ζ . Таким образом, экспоненциальный коэффициент диффузии (17) также не зависит от параметра ζ . Таким образом, в случае постоянного коэффициента диффузии и в случае феноменологического коэффициента диффузии (17), уравнение диффузии (84) принимает следующий вид:

$$\frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (86)$$

Решением этого уравнения является линейный профиль концентрации:

$$c = c_1 \ln(\zeta) + c_2. \quad (87)$$

Константы интегрирования, c_1 и c_2 , находятся из граничных условий (16). Для сплошного цилиндра внешняя поверхность, Ω , соответствует $\zeta = 1$, а поверхность фронта химической реакции, Γ , соответствует $\zeta = \xi$. Для случая

полой трубы внешняя поверхность, Ω , соответствует $\zeta = r_1/r_0$, а поверхность фронта химической реакции, Γ , соответствует $\zeta = \xi$.

Переходя к безразмерным параметрам,

$$t_* = \frac{M_- k_* c_*}{r_0 \rho_-} t, \quad \kappa_1 = \frac{k_* r_0}{D_0}, \quad \kappa_2 = \frac{k_*}{\alpha}, \quad (88)$$

мы получаем следующее дифференциальное уравнение распространения фронта химической реакции:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{\text{eq}}/c_*}{1 + \kappa_1 \xi \ln \xi - \kappa_2 \xi} \quad (89)$$

для постоянного коэффициента диффузии

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{\text{eq}}/c_*}{1 + \frac{\kappa_1}{\bar{B}} \xi \ln \xi - \kappa_2 \xi} \quad (90)$$

для феноменологического коэффициента диффузии (17), где

$$\bar{B} = \exp \left[\frac{V_D}{kT} (3k_+ - 2\mu_+) (A^+ - \varepsilon_{\text{ch}}) \right]. \quad (91)$$

Подстановка $\tilde{\xi} = 1 - \xi$ дает уравнение для роста относительной толщины преобразованного слоя.

Рассмотрим теперь тензорный коэффициент диффузии (25), который в случае аксиальной симметрии равен

$$D = D_0(1 + \beta \varepsilon_{\varphi\varphi}^+), \quad (92)$$

причем деформация $\varepsilon_{\varphi\varphi}^+$ в превращенном слое равна

$$\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ = A^+ + (A^- - A^+) \frac{\xi^2}{\zeta^2}. \quad (93)$$

Дифференциальное уравнение для нахождения концентрации в этом случае выглядит следующим образом:

$$\left[1 + \beta \left(A^+ + \frac{B\xi^2}{\zeta^2} \right) \right] \frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \frac{\zeta^2 + A^+ \zeta^2 \beta - B\beta \xi^2}{\zeta^3} \frac{dc}{d\zeta} = 0, \quad (94)$$

где $B = A^- - A^+$. Вводя безразмерные параметры по формулам (88), мы получаем дифференциальное уравнение для роста толщины превращенного слоя:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt_*} &= \frac{1 - c_{\text{eq}}/c_*}{1 + \kappa_1 \ln(\psi \xi^2) - \kappa_2 \lambda \xi}, \\ \psi &= \frac{1 + A^- \beta}{1 + A^+ \beta + B\beta \xi^2}. \end{aligned} \quad (95)$$

В случае полого цилиндра дифференциальные уравнения для распространения фронта химической реакции при различных зависимостях коэффициента диффузии от напряжения, (89), (90) и (95), остаются неизменными. Однако, чтобы получить уравнение для роста относительной толщины преобразованного слоя $\tilde{\xi}$, необходимо использовать замену

$$\tilde{\xi} = \frac{r_i - r_1}{r_0 - r_1} = \frac{\xi - \xi_1}{1 - \xi_1}. \quad (96)$$

1.3 Численные результаты и обсуждение

Параметры материала

Образование гидридов металлов в различных конструкциях при контакте для хранения водорода – одна из частых проблем водородной промышленности ([111, 112, 56]). Кроме того, некоторые экспериментальные работы (например, [111, 113, 114, 115]) отмечают, что причиной формирования приповерхностного водородного слоя может быть не диффузия, а химическая реакция формирования гидридов, поддерживаемая диффузией водорода через трансформированный слой к фронту химической реакции.

Однако стоит отметить, что ввиду больших неопределенностей с экспериментальными методиками определения констант (которые в том числе будут обсуждаться во второй главе) и со значениями параметров модели для реакций образования или распада гидридов, а также в связи с не до конца проясненными эффектами влияния приповерхностного слоя на сорбцию и десорбцию водорода, для более наглядного изучения построенных моделей и влияния диффузии на скорость протекания химической реакции в твердом теле для дальнейших расчетов мы будем использовать параметры сухого окисления кремния.

Материальные параметры реакции приведены в Таблице 1. Выбор значений ρ_-/M_- , $E_{\pm}$ и $\nu_{\pm}$ примерно соответствует поликремнию и диоксиду кремния (см., например, [116, 117]). Значения для k_* , α были взяты из [118]. Значение D_0 в публикациях существенно различается: в [119] и в [120] оно примерно на 3 порядка выше, чем в [118]. Окисление кремния сопровождается значи-

тельным увеличением молярного объема ($\varepsilon_{\text{ch}} \approx 0,3$), что может привести к огромным внутренним напряжениям. Однако, поскольку диоксид кремния не является чисто упругим твердым телом, часть внутренней деформации будет ослабляться из-за вязкости. Поскольку цель данной работы – сравнить влияние напряжения на кинетику химической реакции через зависящую от напряжения диффузию и химическое сродство для простейшего случая линейных упругих твердых компонентов, мы берем $\varepsilon_{\text{ch}} = 0,03$. Это значение соответствует подходу с малой деформацией и игнорирует вязкое поведение. Таким образом, параметры в Таблице 1 можно рассматривать как параметры некоего искусственного материала. Значение энергетического параметра γ_* , которое используется для вычислений, может быть вычислено из (31), используя введенные значения для упругих параметров и ε_{ch} .

Таблица 1: Параметры

Параметр	Компонента B_-	Компонента B_+
Подуль Юнга E , GPa	163	60
Коэффициент Пуассона ν	0.23	0.17
Деформация хим. трансформации ε_{ch}	-	0.03
ρ/M , mol/m ³	8.29e4	не используется
Температура, K	1173	
Коэффициент диффузии D_0 , m ² /s	6.61E-14	
Константа скорости реакции k_* , m/s	0.36E-6	
Газовый коэффициент переноса α , m/s	не используется	0.028

1.3.1 Результаты для плоского фронта химической реакции

Рассмотрим сначала случай заданных перемещений или деформаций. Начнем с демонстрации основных особенностей кинетики химической реакции в зависимости от различных параметров модели. После этого будет исследован рост нового слоя материала для различных моделей диффузии.

На Рисунке 5 соотношение между равновесной концентрацией $\frac{c_{eq}}{c_*}$ и внешними деформациями ε_1^0 и ε_2^0 , рассмотрено при постоянном коэффициенте диффузии. Видно, что при заданных значениях ε_2^0 растяжение во втором направлении приводит к общему снижению значений равновесной концентрации (синяя пунктирная линия), тогда как сжатие имеет противоположный эффект (красная пунктирная кривая). Увеличение или уменьшение энергетического параметра γ сдвигает кривые соответственно вверх или вниз. Малые энергетические параметры могут привести к $\frac{c_{eq}}{c_*} > 1$. Это означает, что реакция может остановиться.

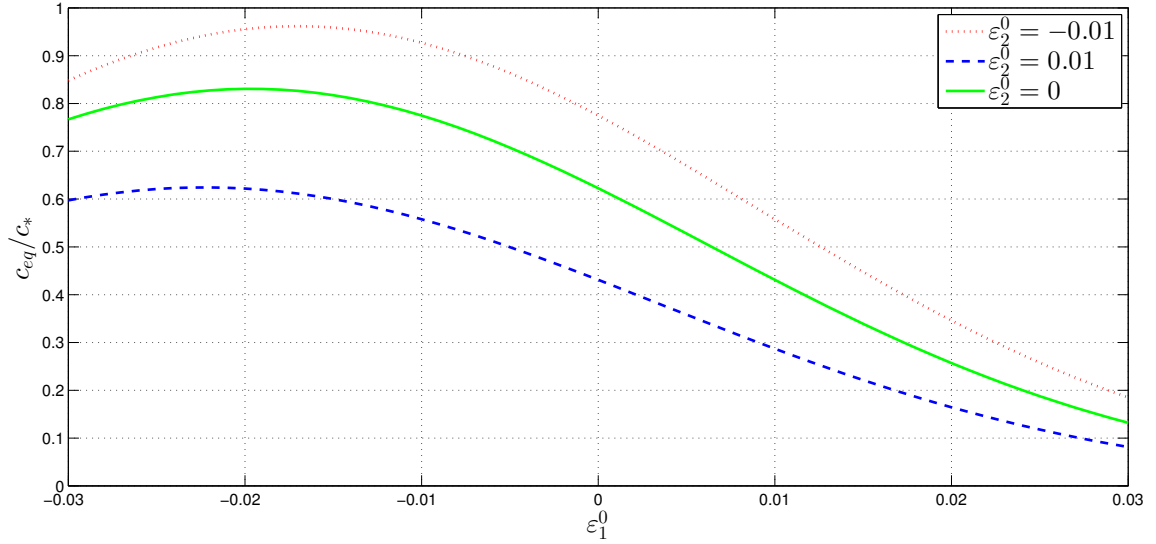


Рис. 5: Зависимость $\frac{c_{eq}}{c_*}$ от ε_1^0 при различных ε_2^0 , $\gamma = 3.6\gamma_*$.

Зависимость относительной толщины нового слоя материала от времени представлена на рисунке 6. Видно, что двухосное растяжение ускоряет реакцию, а двухосное сжатие приводит к замедлению. Сочетание деформаций разного знака не оказывает существенного влияния на кинетику реакции.

Чтобы сравнить распространение фронта химической реакции, прогнозируемое различными моделями диффузии, мы оцениваем разницу между кинетикой фронтов для постоянной и зависящей от напряжения диффузии, обозначенной как

$$\text{Difference, \%} = (\xi(D) - \xi(D_0)) \cdot 100\% \quad (97)$$

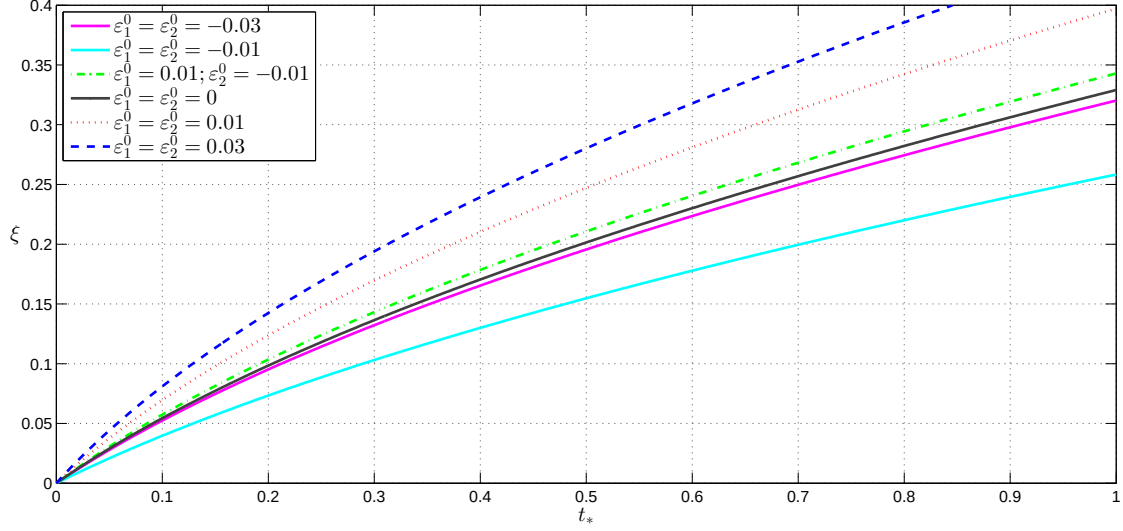


Рис. 6: Зависимость относительной толщины ξ от нормализованного времени t_* в случае параллелепипеда, $\gamma = 3.6\gamma_*$, заданы перемещения.

Необходимо отметить, что параметр Difference не характеризует относительную ошибку между различными моделями. Скорее, он оценивает, как диффузия, учитывающая влияние напряженно-деформированного состояния, влияет на распространение фронта химической реакции по сравнению с моделью, использующей постоянный коэффициент диффузии. Положительное значение Difference означает, что учет зависимости коэффициента диффузии от напряжений ускоряет реакцию, тогда как отрицательные значения указывают на то, что переменный коэффициент диффузии приводит к замедлению распространения скорости химической реакции.

Начнем с феноменологического коэффициента диффузии (17). Зависимости относительной разницы от нормированного времени для различных значений внешней нагрузки представлены на Рисунке 7. Видно, что если принять во внимание коэффициент диффузии, зависящий от напряжения, рост нового слоя материала замедляется (мы наблюдаем отрицательные значения для разницы). Разница тем больше, чем сильнее сжат блок.

При $t_* = 0,5$ значения ξ близки к 0,25, которые увеличиваются до 0,4 для $t_* = 1$. Значения разницы находятся в диапазоне между 5-20%. Это достаточно большая разница, однако линейная упругая модель становится совершенно

нереалистичной при таких высоких значениях ξ , потому что реальная собственная деформация намного выше, чем предполагаемая, и в этом случае необходимо учитывать вязкую релаксацию. Кроме того, материал может просто сломаться, если напряжения будут слишком высокими, что добавляет еще одно ограничение на величину ξ .

Более того, разные источники приводят совершенно разные значения для диффузии, кривые построены при наименьшем значении D_0 , встречающимся в литературе. Из рис. 8 видно, что при увеличении D_0 разница между двумя подходами будет уменьшаться.

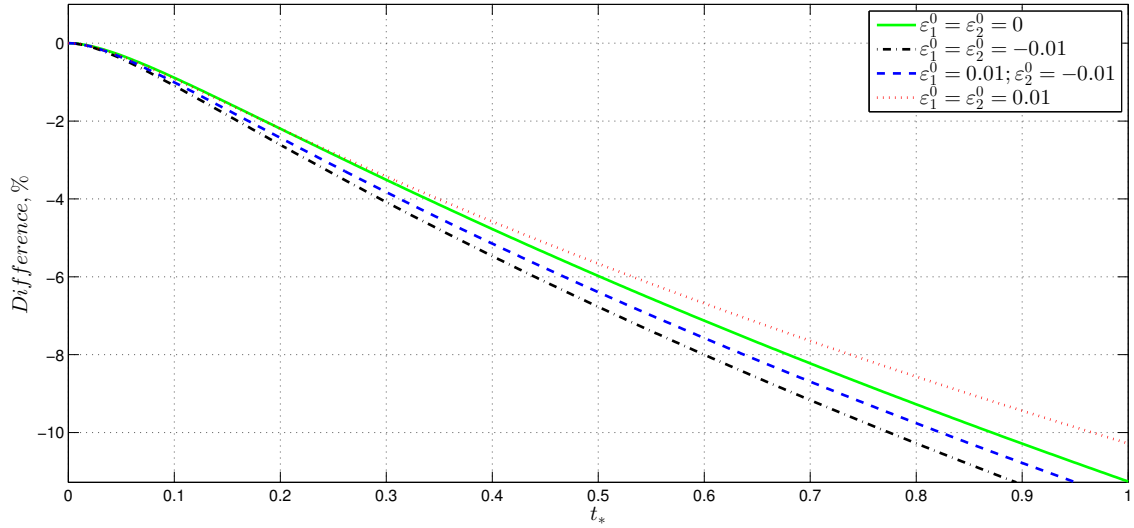


Рис. 7: Зависимость относительной разницы от времени t_* для параллелепипеда, $\gamma = 3.6\gamma_*$, заданные деформации.

На рис. 9 мы рассматриваем феноменологический и тензорный коэффициенты диффузии, (17) и (25), соответственно. В случае заданных деформаций растяжения распространение фронта химической реакции для тензорной диффузии идет быстрее при постоянном коэффициенте диффузии. В случае деформаций сжатия распространение всегда замедляется, но в обоих случаях разница между подходами относительно мала, и ею можно пренебречь.

Разница между подходами становится более очевидной из Рисунка 10. Для случаев растяжения, а также для деформаций сжатия относительная разница между кинетикой роста слоя трансформированного материала с постоян-

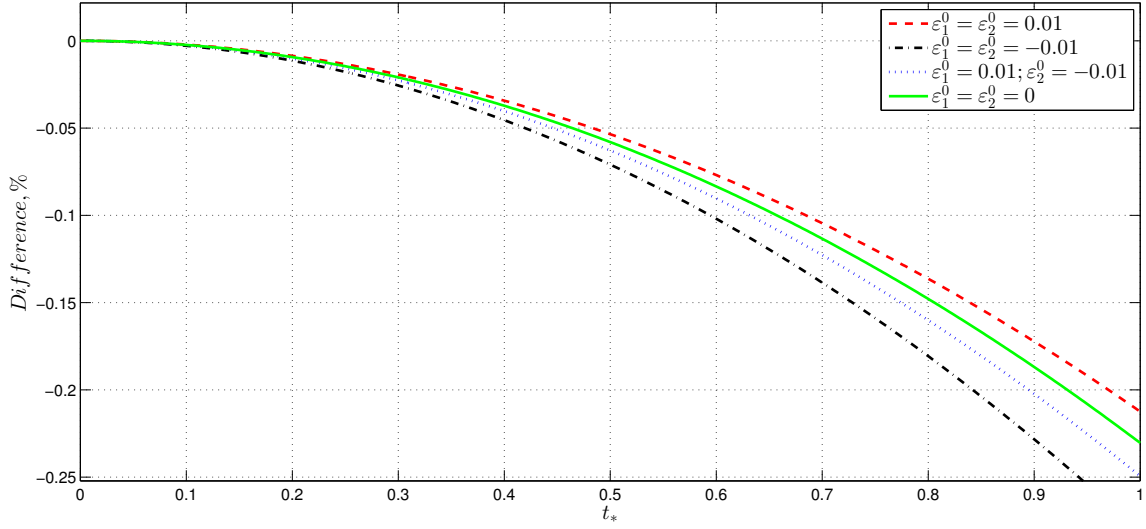


Рис. 8: Зависимость относительной разницы от времени t_* для параллелепипеда, $\gamma = 3.6\gamma_*$, $\tilde{D}_0 = 1000D_0$, заданные деформации.

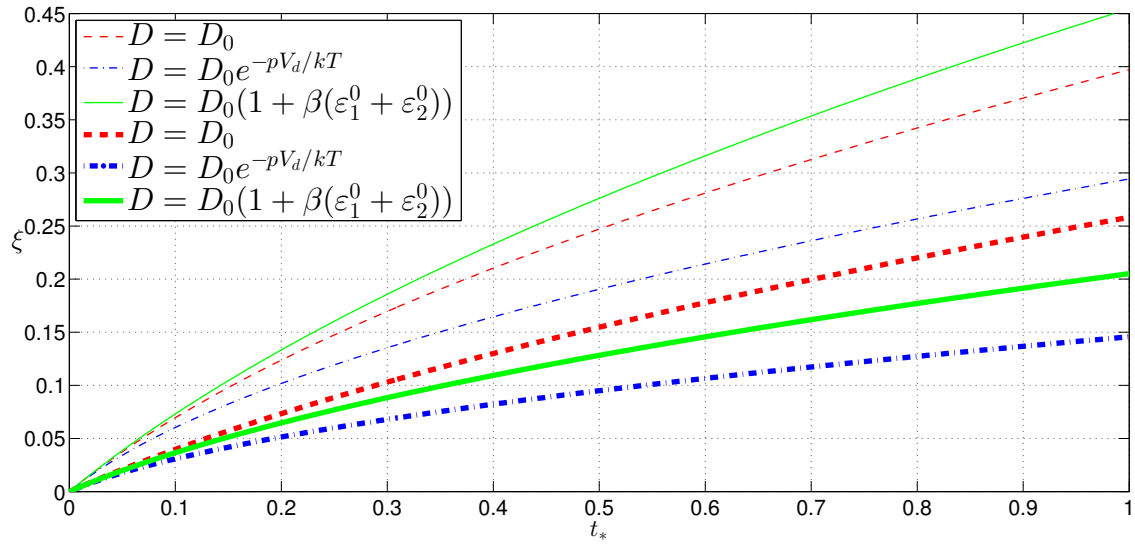


Рис. 9: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для параллелепипеда, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 3.6\gamma_*$, тонкие линии соответствуют $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0 = 0.01$, жирные линии соответствуют $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0 = -0.01$.

ным коэффициентом диффузии и тензорным коэффициентом диффузии (25) не превышает 6%.

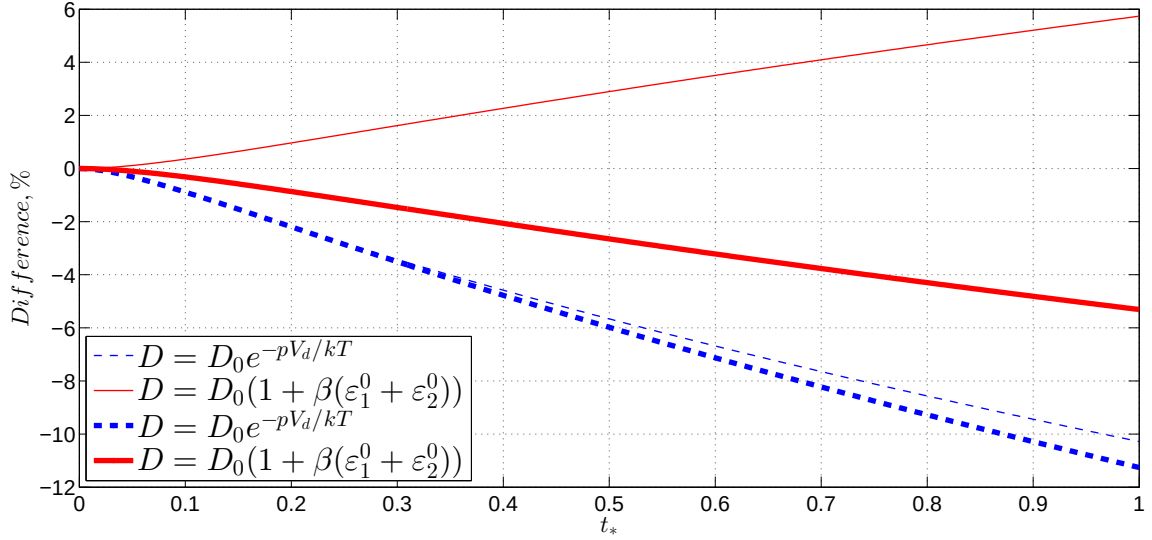


Рис. 10: Зависимость относительной разницы от времени t_* для параллелепипеда, тонкие линии соответствуют $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0 = 0.01$, жирные линии соответствуют $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0 = -0.01$.

Подводя итог, можно сделать вывод, что если в качестве граничного условия заданы перемещения или деформации, влияние диффузии под воздействием напряжения на кинетику плоского фронта относительно невелико, и им можно пренебречь.

Теперь рассмотрим случай заданного напряжения. В отличие от предписания перемещений равновесная концентрация и, как следствие, скорость фронта химической реакции зависят от высоты окислительного слоя, т.е. от хода окисления. На Рисунке 11 показан рост нового слоя материала при постоянном коэффициенте диффузии и различных значениях приложенных извне нормированных напряжений:

$$\bar{\sigma}_{1,2} = \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \sigma_{1,2}^0 \quad (98)$$

Аналогично случаю заданных деформаций сжатие замедляет распространение фронта реакции, а растяжение приводит к его ускорению.

Сравнение распространения фронта химической реакции при постоянном коэффициенте диффузии и феноменологическом коэффициенте диффузии (17)

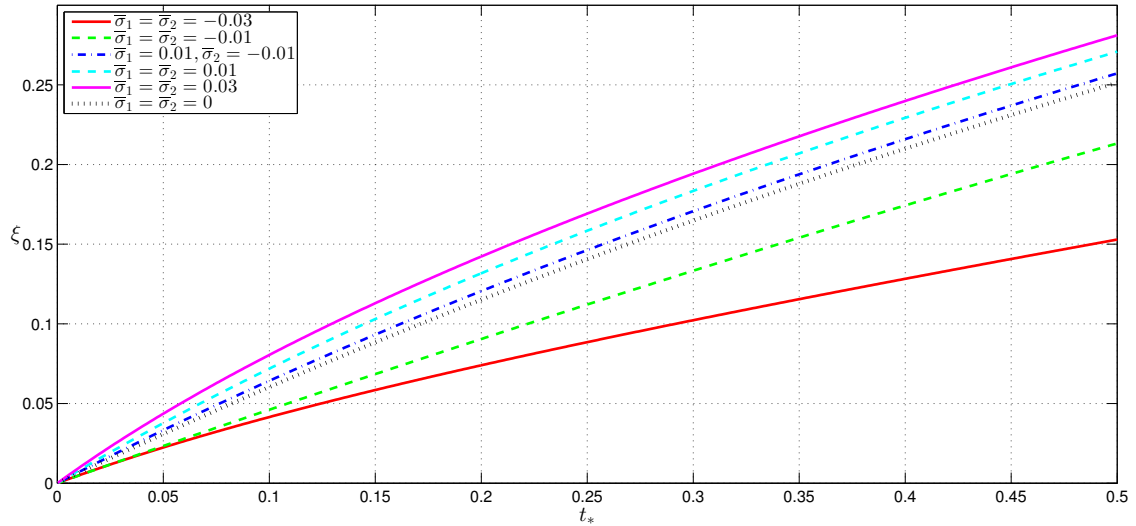


Рис. 11: Зависимость относительной толщины ξ от нормализованного времени t_* , $\gamma = 3.6\gamma_*$, заданные напряжения.

представлено на Рисунке 12. Еще раз следует сделать вывод, что при учете зависимости коэффициента диффузии от напряжений реакция будет замедляться. Внешнее сжатие увеличивает разницу между подходами, но разница в количестве все равно не велика. Дополнительные расчеты, как на Рисунке 8, показывают, что он становится еще меньше, если коэффициент диффузии D_0 увеличивается.

Если рассматривать коэффициент тензорной диффузии, то получаются результаты, аналогичные случаю фиксированных перемещений. Характеристики кривых остаются аналогичными показанным на Рисунке 10, но абсолютное значение величины Difference уменьшается.

1.3.2 Результаты для сферического фронта химической реакции

Зависимости равновесной концентрации от положения фронта химической реакции и подробное исследование кинетики фронта в сферически-симметричных задачах при постоянном D_0 представлены в [121, 122]. В данной работе мы рассматриваем только влияние зависящей от напряжений диффузии на скорость фронта химической реакции. Другими словами, мы сравниваем решения уравнений (65), (66) и (73).

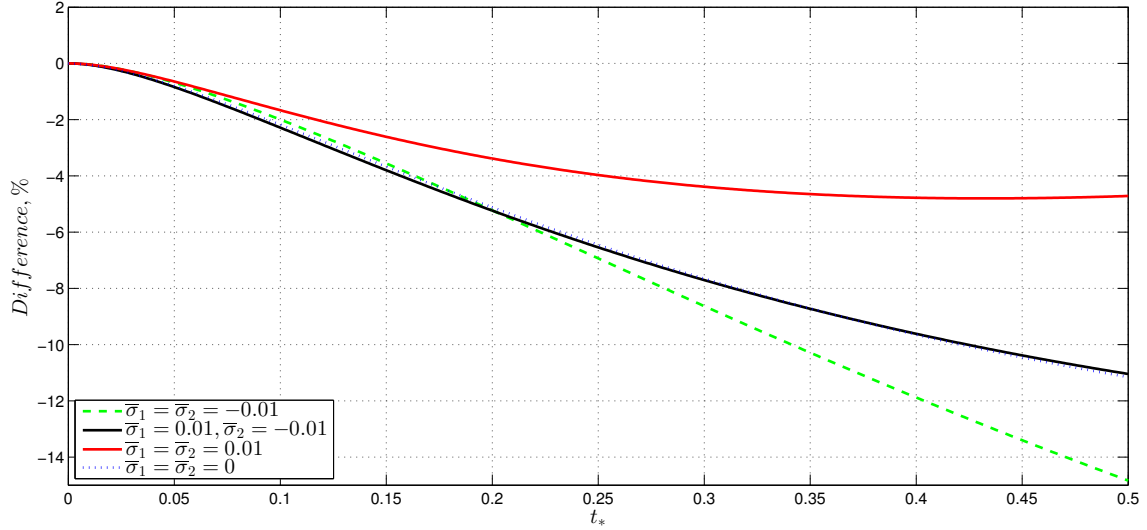


Рис. 12: Зависимость относительной разницы от времени t_* для параллелепипеда, $\gamma = 3.6\gamma_*$, предсказаны напряжения.

Сначала рассмотрим феноменологический коэффициент диффузии (17). Результаты сравнения различных подходов для разных значений фиксированного смещения на поверхности тела показаны на рисунке 13. Ситуация аналогична распространению плоского фронта реакции: при учете зависимости коэффициента диффузии от напряжений рост трансформированного слоя, как правило, замедляется. Причина замедления - трансформационные деформации. При фиксированных граничных условиях накопленные деформации трансформации создают сжимающие внутренние напряжения, которые, в свою очередь, замедляют процесс диффузии.

Наконец, на рисунке 14 показан аналог рисунка 13, но для нагружения напряжением. Как и прежде, видно, что диффузия под действием напряжений замедляет распространение фронта химической реакции. Однако различие подходов в случае заданных напряжений несколько меньше, чем в случае фиксированных перемещений, так как в первом случае границы тела не фиксируются и могут более свободно расширяться за счет химических превращений, при меньшем величина сжимающих внутренних напряжений. Тем не менее, по сравнению с результатами, представленными на рисунке 12, влияние диффузии, зависящей от напряжений, более существенно даже для напряжений рас-

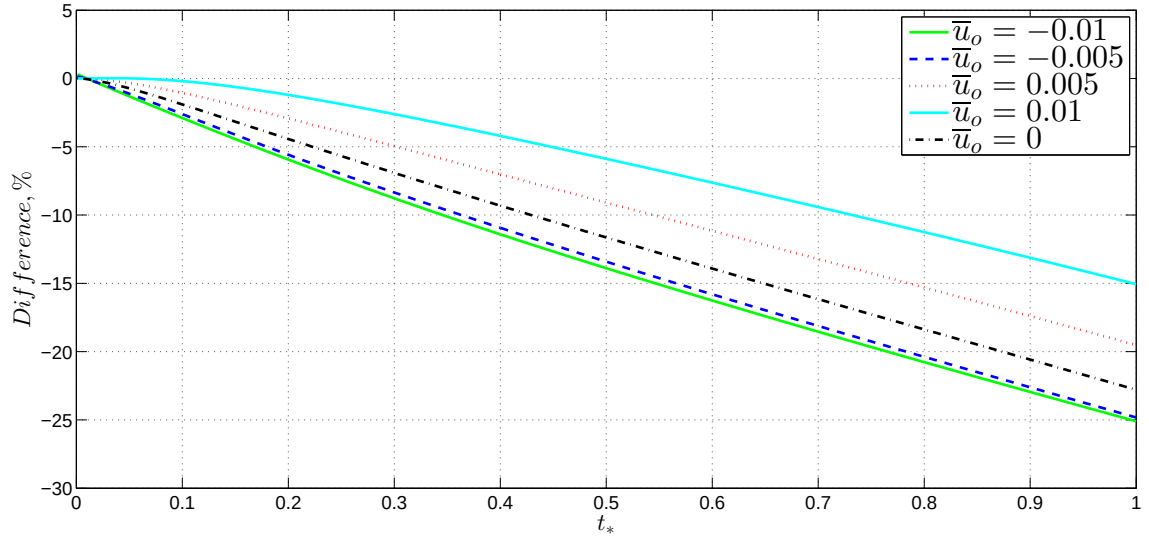


Рис. 13: Зависимость относительной разности от нормированного времени t_* для сферы, $\gamma = 3.6\gamma_*$, задана деформация ($\bar{u}_0 = u_0/r_0$).

тяжения. Следовательно, если выбрать зависимость коэффициента диффузии от напряжений в виде (17), то для этой краевой задачи зависимость коэффициента диффузии от напряжений в конечном итоге следует учитывать даже при получении оценочных результатов.

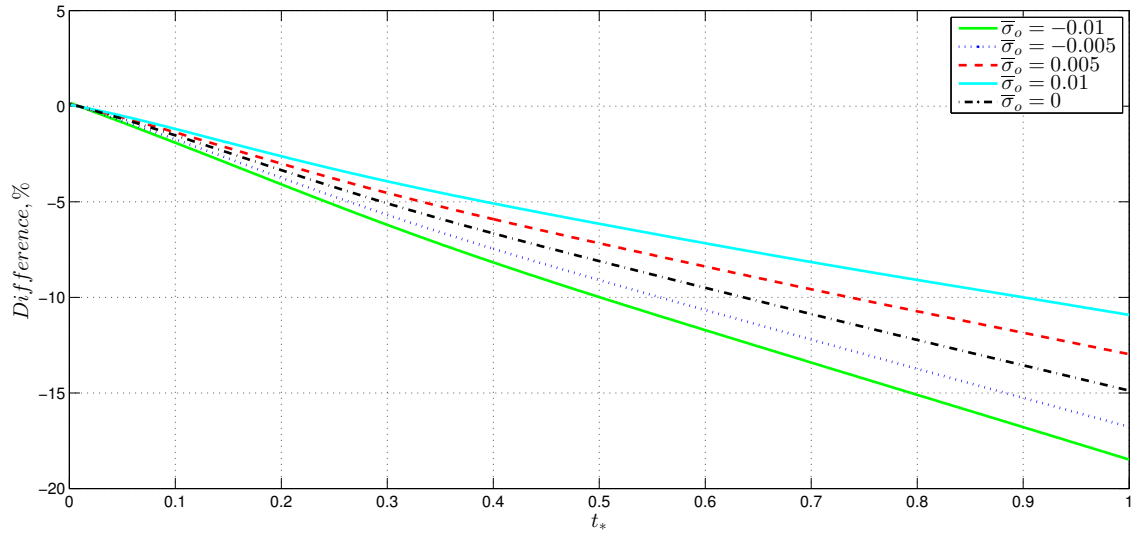


Рис. 14: Зависимость относительной разницы от времени t_* для сферы, $\gamma = 3.6\gamma_*$, заданные напряжения.

Кинетика фронта реакции для всех трех коэффициентов диффузии и внешних смещений при растяжении и сжатии представлена на рисунках 15 и 16 соответственно. В обоих случаях разница между кинетикой роста слоя трансфор-

мированного материала с постоянным коэффициентом диффузии и тензорным коэффициентом диффузии (25) меньше, чем такая же разница для постоянного коэффициента диффузии и эмпирического коэффициента диффузии (17), особенно для растяжения. Причина этого в том, что внутренние напряжения, возникающие из-за деформации трансформации, весьма значительны, особенно при сжатии, и оказывают заметное влияние на коэффициент диффузии, в то время как деформации в плоскости $\vartheta - \varphi$ малы при фиксированном радиальном смещении внешней поверхности и незначительно влияют на коэффициент диффузии.

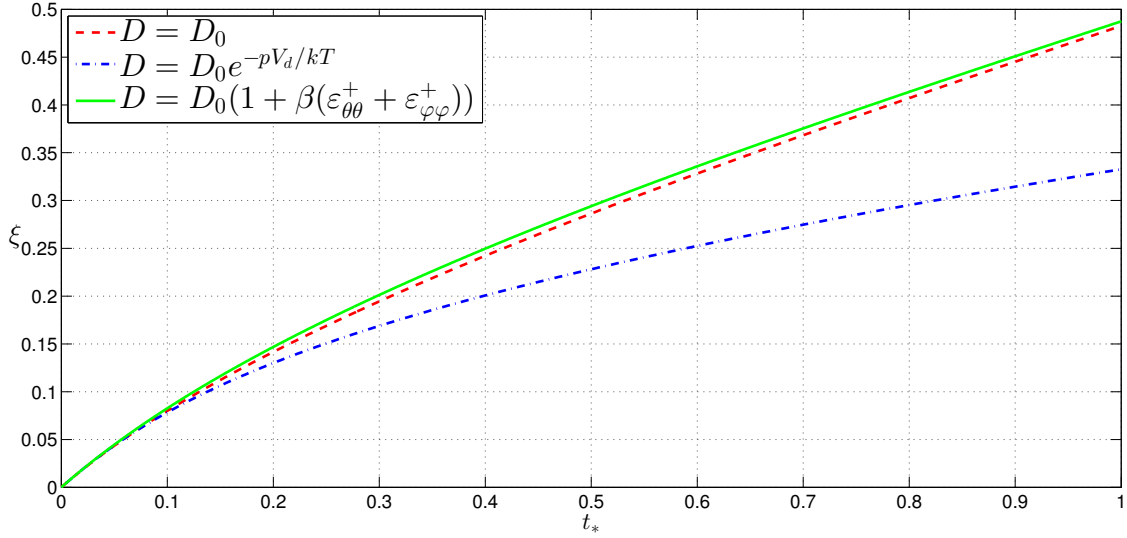


Рис. 15: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферы, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 3.6\gamma_*$, $\bar{u}_o = 0.01$.

Разница между подходами становится более очевидной из рисунков 17 и 18. В случае деформаций растяжения и сжатия относительная разница между кинетикой роста слоя трансформированного материала с постоянным коэффициентом диффузии и тензорным коэффициентом диффузии (25) не превышает 7%. Следовательно, если рационально введенный тензорный коэффициент диффузии (25) учитывать для расчетов, не требующих высокой точности, а только оценивая модель, можно пренебречь различием и не учитывать зависимость коэффициента диффузии от механических напряжений.

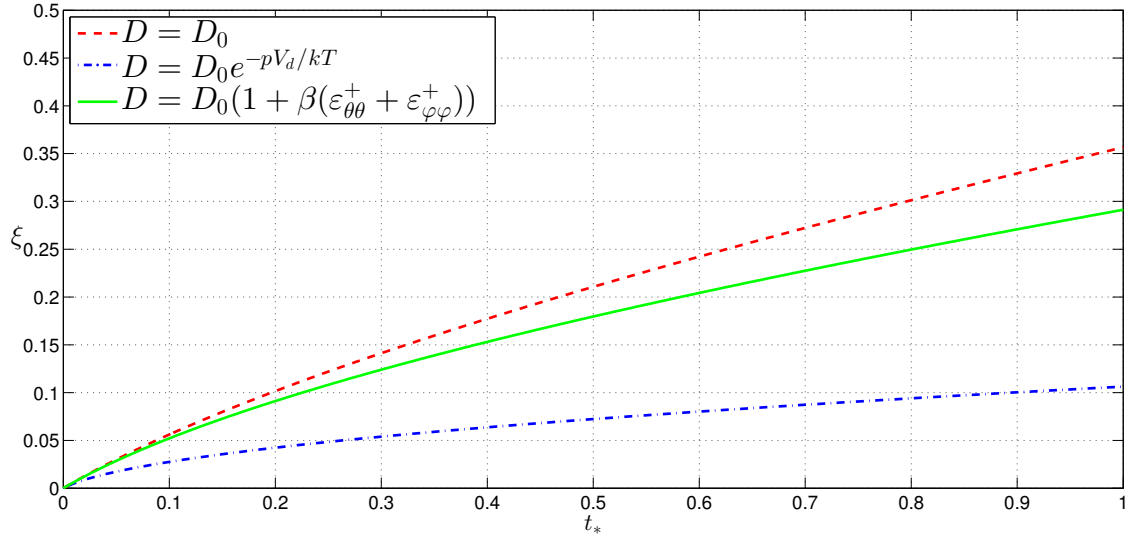


Рис. 16: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферы, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 3.6\gamma_*$, $\bar{u}_o = -0.01$.

Такая же характеристика различия и кинетического поведения сохраняется в случае заданных напряжений, но в этом случае относительная разница не превышает 5%. Следовательно, для этого коэффициента диффузии можно пренебречь разницей и пренебречь зависимостью коэффициента диффузии от механических напряжений с достаточно высокой точностью.

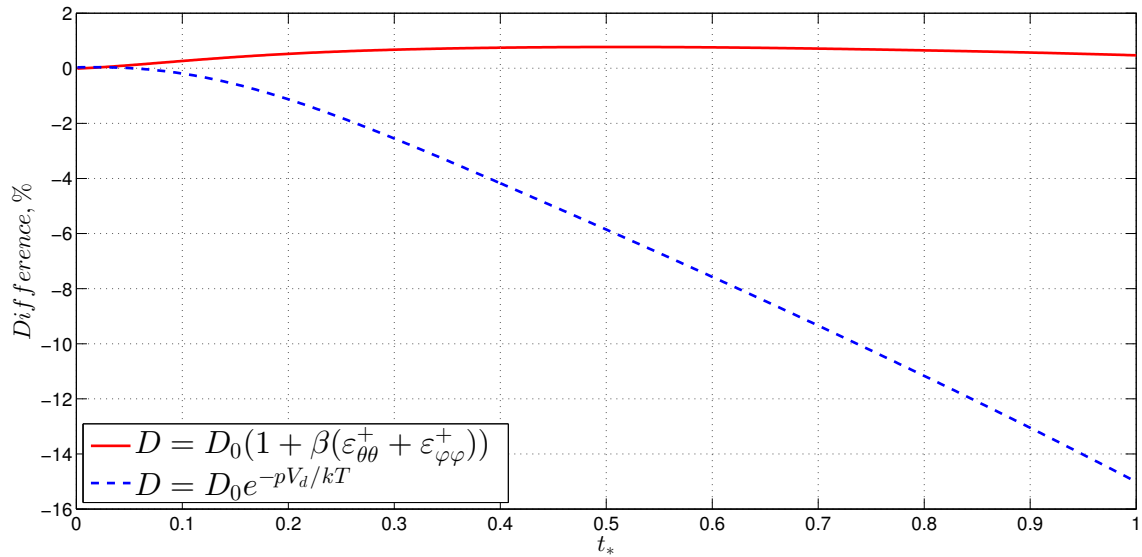


Рис. 17: Зависимость относительной разницы от времени t_* для сферы, $\bar{u}_o = 0.01$.

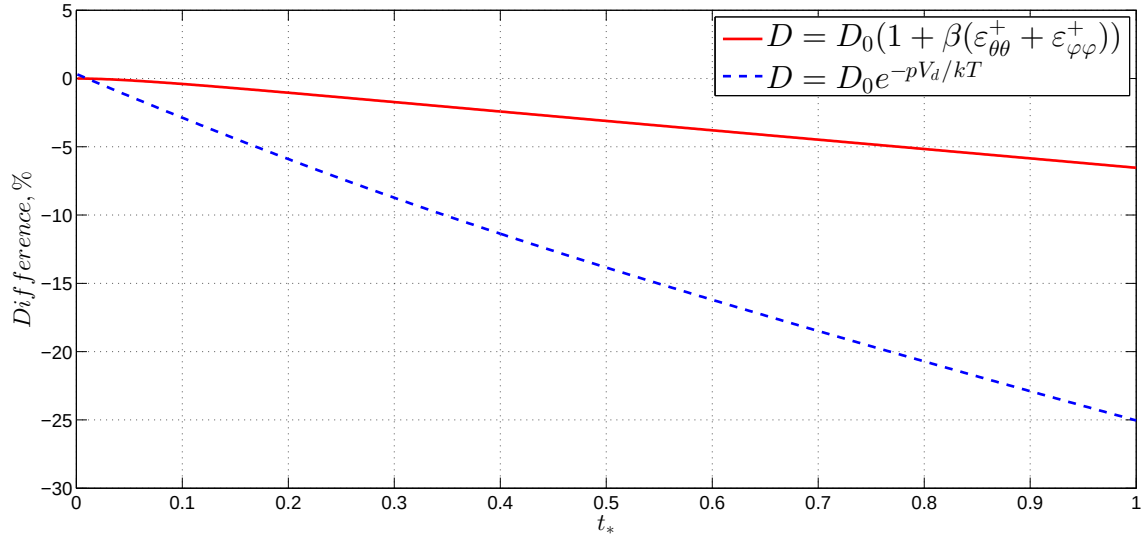


Рис. 18: Зависимость относительной разницы от времени t_* для сферы, $\bar{u}_o = -0.01$.

1.3.3 Результаты для фронта химической реакции в телах с аксиальной симметрией

Численные результаты для сплошного цилиндра

Подробное исследование кинетики химической реакции для постоянного коэффициента диффузии D_0 в случае сплошного цилиндра было выполнено в [86]. В этой краевой задаче мы будем рассматривать только влияние диффузии, зависящей от напряжения, на скорость распространения фронта химической реакции.

Как и ранее, введем относительную разницу между положениями фронта реакции, которая будет использоваться при обсуждении различных моделей диффузии, как:

$$\Delta = \frac{r_i(D) - r_i(D_0)}{r_0} \cdot 100\% = [\xi(D) - \xi(D_0)] \cdot 100\%. \quad (99)$$

Рассмотрим сначала случай заданного смещения (деформации) снаружи твердого цилиндра в контексте феноменологического коэффициента диффузии (17). Зависимости относительной разницы от нормированного времени для различных значений внешней деформации (растягивающей и сжимающей) представлены на Рисунке 19. Учет зависимости коэффициента диффузии приводит к

замедлению роста новых слоев материала. Это является следствием фиксированной внешней границы: распространение фронта химической реакции приводит к накоплению трансформационной деформации, которая, поскольку тело не может расширяться, создает возрастающие сжимающие внутренние напряжения. В результате коэффициент диффузии (17) уменьшается и реакция замедляется. Однако при достаточно большом растяжении внешней границы (голубая линия) коэффициент диффузии, зависящий от напряжения, первоначально ускоряет химическую реакцию, поскольку теперь растягивающее напряжение из-за внешней нагрузки преобладает над сжимающим напряжением из-за химического превращения и облегчает процесс диффузии. Кроме того для случая сжатия мы наблюдаем немонотонное поведение: при малых значениях $\overline{u_0}$ (синяя пунктирная кривая) разница меньше, чем в случае отсутствующих нагрузок (черная кривая), однако при больших значениях она выше (красная пунктирная кривая). Это может быть связано с тем фактом, что граничное условие сжатия уже значительно замедляет реакцию при постоянном коэффициенте диффузии. Следовательно, учет зависимости коэффициента диффузии от напряжения в меньшей степени влияет на разницу между подходами. При больших деформациях растяжения (голубая линия) коэффициент диффузии, зависящий от напряжения, первоначально ускоряет химическую реакцию, но затем в конечном итоге также приводит к ее замедлению. Это обусловлено граничным условием: в случае заданных перемещений/деформаций мы фиксируем внешние границы тела. Когда химическая реакция распространяется и появляются деформации, вызванные химическим превращением, тело не может свободно расширяться, что создает дополнительное внутреннее напряжение. Кроме того для случая сжатия мы наблюдаем немонотонное поведение: при малых значениях $\overline{u_0}$ (синяя пунктирная кривая) разница ниже ненагруженного случая (черная кривая), однако при больших значениях она выше (красная пунктирная кривая). Это может быть связано с нелинейностью задачи.

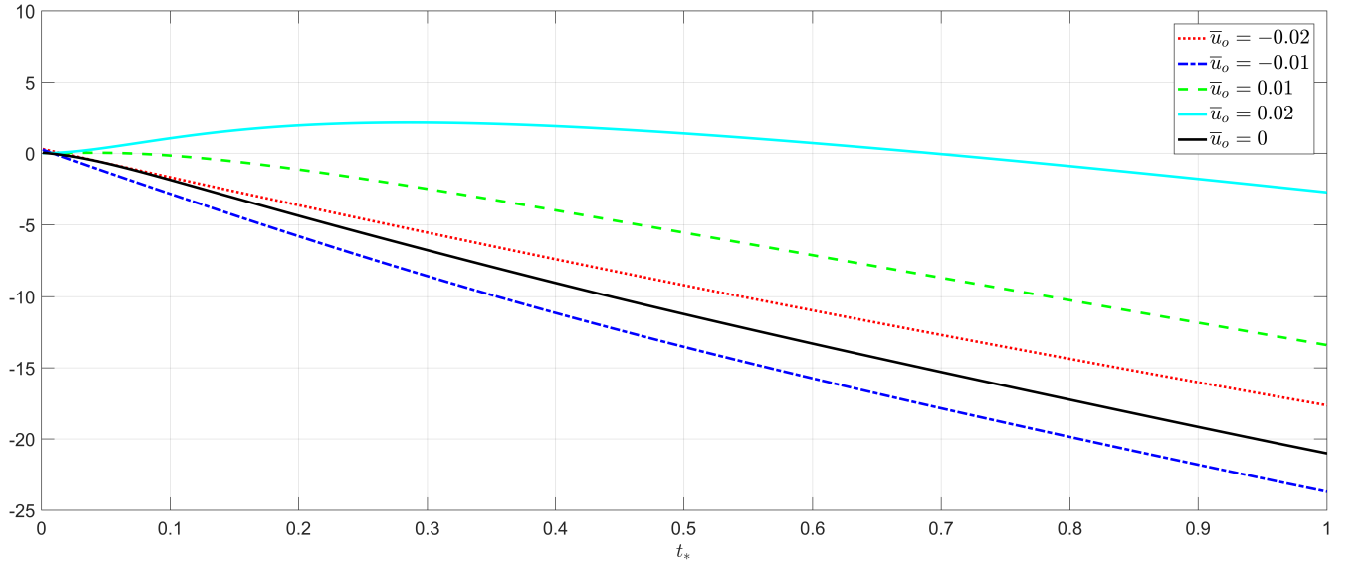


Рис. 19: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для цилиндра, $\gamma = 5\gamma_*$, заданы напряжения.

Рассмотрим случай напряжений, заданных на внешней поверхности цилиндра. Будем рассматривать безразмерное напряжение (98). В общем, учет зависимости коэффициента диффузии от напряжений замедляет рост преобразованного слоя, как в случае заданной деформации (рисунок 20). По сравнению со случаем отсутствия внешнего напряжения (черная линия) разница монотонно увеличивается в случае сжимающих напряжений (красные и синие пунктирные кривые). Она меньше для растягивающих напряжений (зеленая и голубая кривые). Для случая заданного напряжения различия между прогнозируемым ростом меньше (сравните, например, зеленые линии на двух рисунках), потому что, задавая напряжение мы не фиксируем внешнюю границу тела. Тело может свободно расширяться в плоскости симметрии во время химических превращений, не создавая дополнительных внутренних напряжений. Однако для сжимающих напряжений (синие и красные пунктирные кривые) разница довольно существенна. Следовательно, в этой краевой задаче нельзя пренебрегать зависимостью коэффициента диффузии (17) от напряжения, даже если цель состоит только в том, чтобы получить оценку роста.

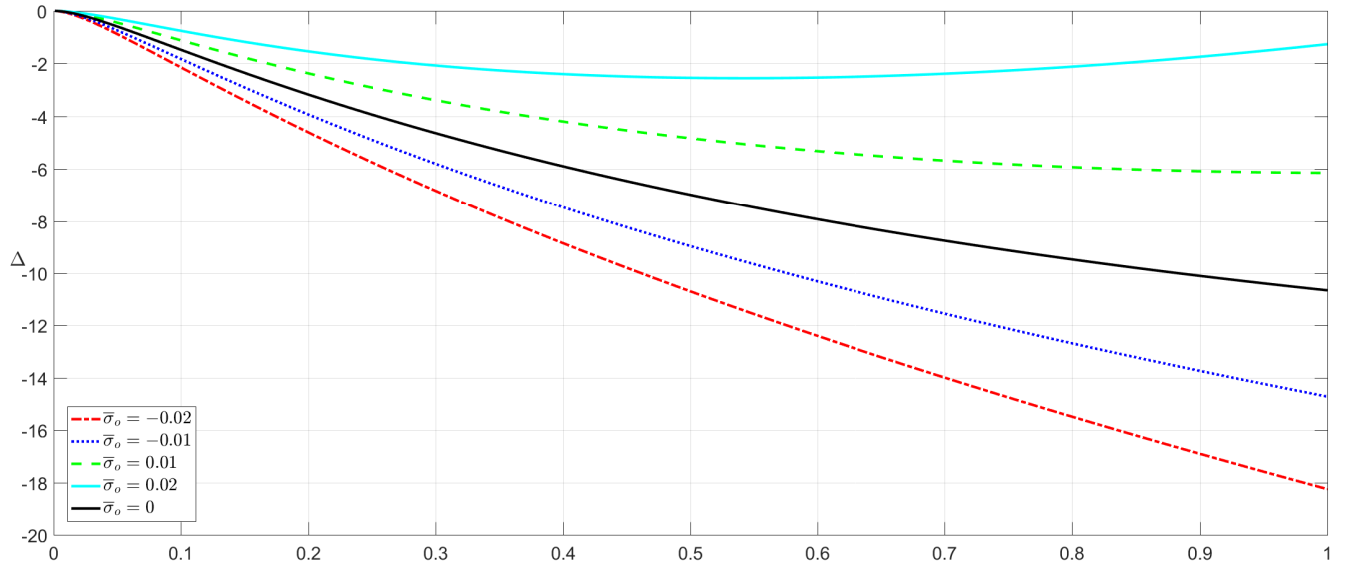


Рис. 20: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для цилиндра, $\gamma = 5\gamma_*$, заданы напряжения.

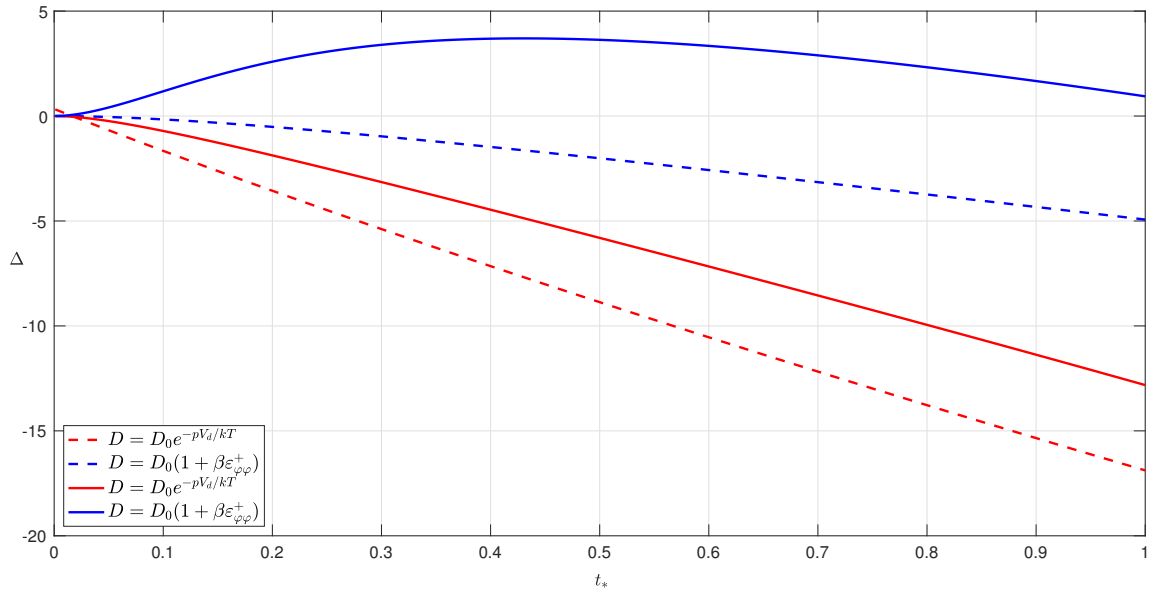


Рис. 21: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для цилиндра, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, пунктирные кривые – заданы сжимающие напряжения, сплошные кривые – заданы растягивающие напряжения.

Рассмотрим влияние тензорного коэффициента диффузии (25) на кинетику фронта химической реакции (рисунок 21). Если на внешней границе тела задано растягивающее напряжение, то такого рода зависимость напряжения от коэффициента диффузии всегда ускоряет распространение фронта химической реакции (синяя сплошная кривая), поскольку внешнее растягивающее радиальное

напряжение приводит к положительным тангенциальным деформациям и, как следствие, облегчает подачу газа к фронту химической реакции. Первоначально это ускорение довольно сильное, но со временем оно ослабевает, поскольку накапливаются дополнительные тангенциальные деформации, которые являются сжимающими, из-за объемного расширения химического превращения во время распространения фронта реакции. В случае внешнего сжимающего напряжения (синяя пунктирная кривая) наблюдается замедление. В обоих случаях, при заданном растяжении или сжатии, разница между кинетикой трансформированного слоя материала между тензорным коэффициентом диффузии из (25) и постоянным меньше, чем такая же разница с феноменологическим коэффициентом диффузии согласно (17) (синяя и красная сплошная линия, синяя и красная пунктирные линия на графике). Это можно объяснить тем фактом, что радиальное напряжение играет значительную роль в случае феноменологического коэффициента диффузии, в то время как радиальная деформация не влияет на тензорный коэффициент диффузии.

Более того, при одних и тех же значениях деформации растяжения и сжатия разница между кинетикой слоя трансформированного материала с использованием постоянного коэффициента диффузии и тензорного коэффициента диффузии (25) принимает разные значения. В случае деформации сжатия эта разница больше. Это можно увидеть, сравнив относительные разницы на рисунке 17. Этот эффект возникает потому, что тело может расширяться на величину фиксированного смещения после химического преобразования для фиксированных смещений границы, что не создает дополнительных внутренних деформаций.

Как для растягивающих, так и для сжимающих напряжений относительная разница между кинетикой роста трансформированного материала между тензорным коэффициентом диффузии и постоянным не превышает 5% (сплошная и пунктирная синие кривые).

Следовательно, когда более обоснованный тензорный коэффициент диффузии (25) используется в расчетах, которые не требуют высокой точности и приводят только к модельной оценке, можно пренебречь разницей и пренебречь зависимостью коэффициента диффузии от механических напряжений.

Результаты для фронта химической реакции в полом цилиндре

Рассмотрим влияние толщины стенки на кинетику фронта химической реакции с постоянным коэффициентом диффузии. Рисунок 22 показывает, что это сильно влияет на скорость распространения фронта химической реакции и ее зависимость от времени. Показано, что для сравнительно тонкостенных цилиндров зависимости относительной толщины слоев от времени почти линейны, что указывает на то, что рост в основном контролируется реакцией. Для относительно толстостенного цилиндра ($r_0 = 10r_1$) кривая является параболической, и поэтому рост в большей степени контролируется диффузией. Далее в расчетах, чтобы учесть наибольшее влияние диффузии на скорость распространения фронта химической реакции, будем полагать $\xi_1 = 0.1$.

На этом же графике можно заметить, как монотонное поведение кривых кинетик меняется со временем. Это можно объяснить внутренним напряжением, накапливающимся в процессе химической реакции. В целом мы можем сказать, что чем больше внешний радиус, тем больше будет замедляться распространение фронта химической реакции.

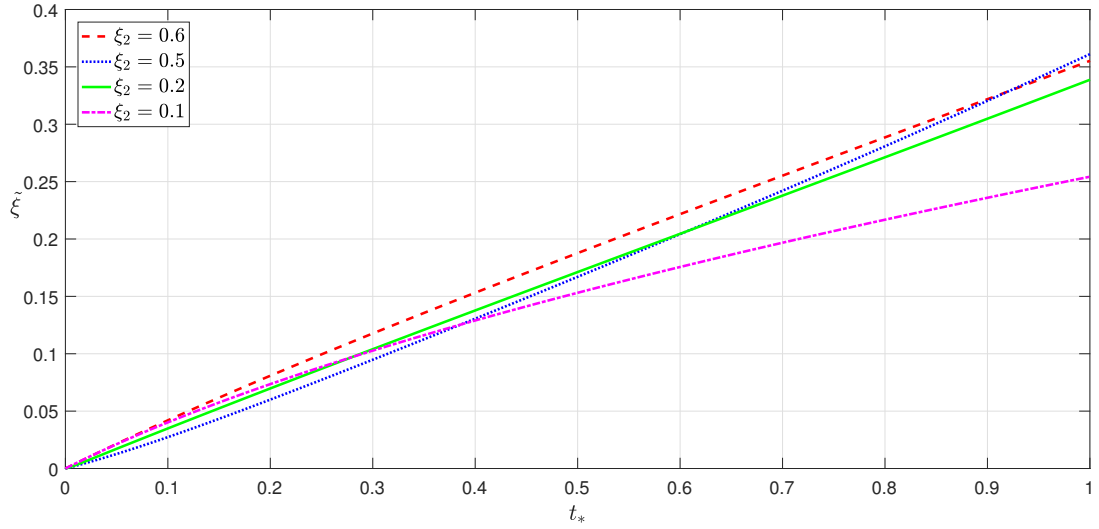


Рис. 22: Зависимость толщины $\tilde{\xi}$ от нормированного времени t_* для полых цилиндров с разной толщиной стенки, $\bar{\sigma}_0 = 0$, $\gamma = 5\gamma_*$.

Рассмотрим феноменологический коэффициент диффузии (17). В этом случае влияние зависящей от напряжения диффузии на скорость фронта химической реакции значительно (рисунок 23). Величина разницы достигает более 15%. Заданное напряжение немного увеличивает относительную разницу. Таким образом, как и в случае с твердым цилиндром, мы не можем пренебрегать зависимостью коэффициента диффузии от напряжений. Сравнивая графики на рисунках 23 и 20, можно заметить, что для свободной внешней границы влияние зависящей от напряжения диффузии на кинетику больше в случае полого цилиндра, чем для сплошного. Это может быть объяснено наличием внешней границы, которая может деформироваться в процессе химической реакции дополнительно к внутренней границе и, следовательно, приводит к дополнительным напряжениям.

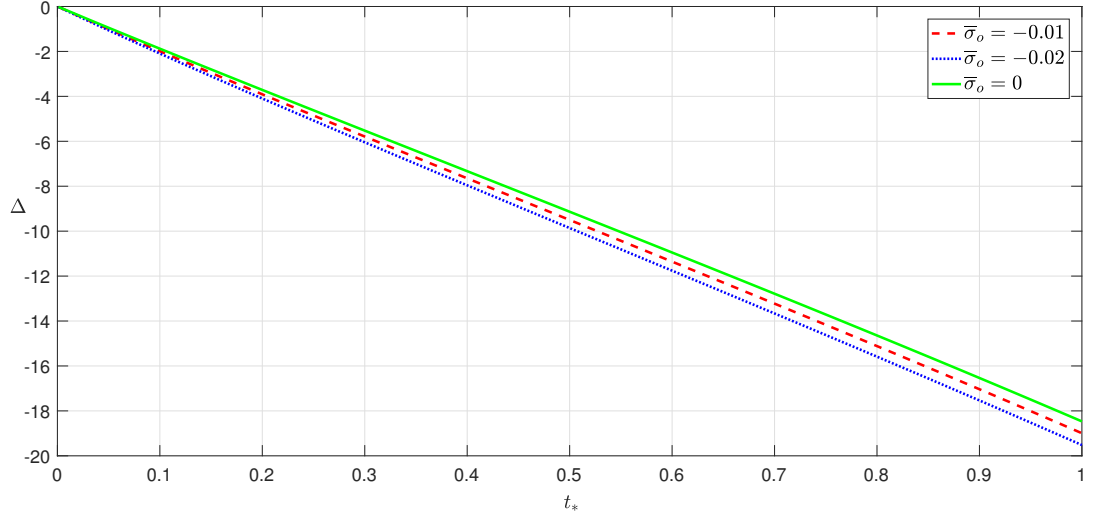


Рис. 23: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для полого цилиндра, $\gamma = 5\gamma_*$, $\xi_1 = 0.1$.

Сравним кинетику распространения фронта химической реакции для трех различных коэффициентов диффузии (рисунок 24). Химическая реакция замедляется в обоих случаях с учетом зависимости коэффициента диффузии от напряжений. В отличие от случая сплошного цилиндра, тензорный коэффициент диффузии вносит больший вклад в замедление фронта, чем феноменологический. Это происходит потому, что в случае полого цилиндра тангенциальные деформации значительно больше. Кроме того, напряжения имеют разные знаки, таким образом, давление, представляющее собой сумму напряжений, меньше, что приводит к меньшему феноменологическому коэффициенту диффузии.

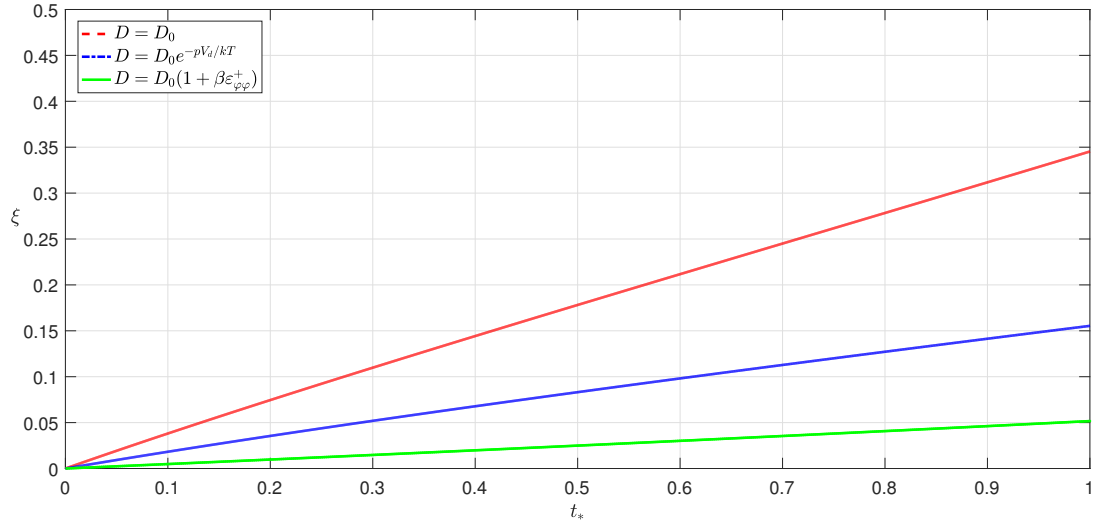


Рис. 24: Зависимость толщины ξ от нормированного времени t_* для полого цилиндра, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, $\xi_1 = 0, 1$, $\bar{\sigma}_0 = -0, 01$.

Рассмотрим влияние тензорного коэффициента диффузии (25) на кинетику фронта химической реакции. Из графиков на рисунке 25 видно, что задание напряжения на внутренней границе замедляет распространение фронта химической реакции. В этой краевой задаче разница для роста слоя преобразованного материала между использованием тензорного коэффициента диффузии (25) больше, чем такая же разница при использовании коэффициента диффузии (17).

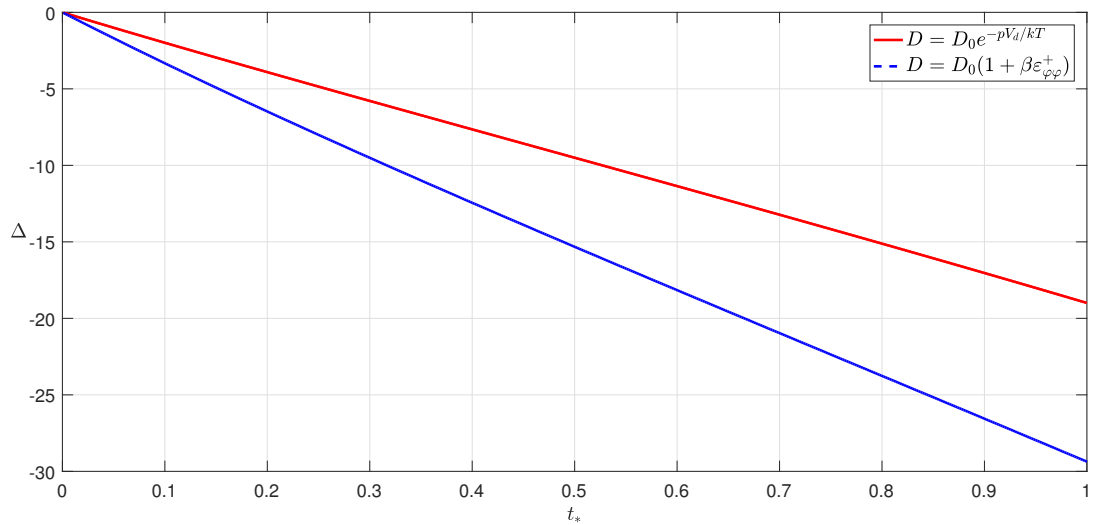


Рис. 25: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для полого цилиндра, $\gamma = 5\gamma_*$, $\xi_1 = 0.1$.

Отметим, что для обеих моделей диффузии, (17) и (25), разница превышает 15%. Таким образом, в этом случае разницей между зависящим от напряжения и постоянным коэффициентом диффузии можно пренебречь только на малых временах или для оценок.

Сравнение результатов для сплошного и полого цилиндров в случае заданных сжимающих напряжений показано на рисунке 26. Видно, что в случае полого цилиндра всегда необходимо учитывать зависимость диффузии от напряжений, в то время как в случае сплошного цилиндра относительная разница между положениями фронта реакции для тензорного и постоянного коэффициента диффузии не превышает 10%.

Как правило, феноменологический коэффициент диффузии приводит к большим различиям по сравнению со случаем постоянной диффузии, в частности, особенно заметно это для полого цилиндра. Мы интерпретируем это различным действием напряжений: в случае сплошного цилиндра все напряжения являются сжимающими, в то время как для полого цилиндра касательные напряжения являются растягивающими.

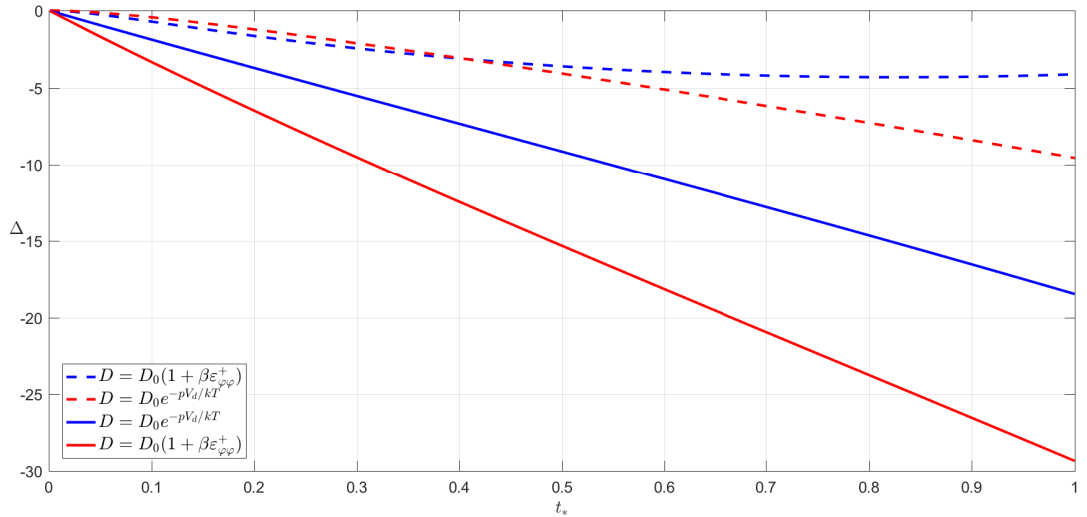


Рис. 26: Зависимость относительной разницы от нормированного времени t_* для твердого тела и для полого цилиндра (пунктирная и сплошная кривые соответственно), $\gamma = 5\gamma_*$, все внешние поверхности свободна от нагрузки.

1.4 Основные результаты

- В рамках подхода линейной неравновесной термодинамики была рассмотрена кинетика распространения фронта химической реакции, которая протекает в твердом теле и поддерживается за счет диффузии водорода через нее. В качестве модели, описывающей распространение фронта химической реакции в твердом теле, и учитывающей влияние напряжений на кинетику фронта, а также его ориентацию по отношению к полю напряжений внутри, использовалась модель тензорного химического сродства, предложенная Фрейдиным, Вильчевской и другими ([84, 85, 86]). Была найдена формула для скорости распространения фронта химической реакции, поставлена задача диффузии, учитывающая влияние напряжений и на диффузию газа к фронту химической реакции.
- Для учета влияния напряженно-деформированного состояния на диффузию газа к фронту химической реакции был рассмотрен используемый в литературе коэффициент диффузии, постулирующий феноменологическую зависимость от шаровой части тензора напряжений ([108, 77, 81]). Кроме того, из анализа уравнений сплошной двухкомпонентной среды был предложен тензорный коэффициент диффузии, зависящий от компонент тензора деформаций, перпендикулярных направлению распространения диффузионного потока. Этот коэффициент был предложен впервые.
- Задача о нахождении кинетики фронта химической реакции и задача диффузии были решены для различных постановок: прямоугольного блока, сферы, сплошного цилиндра и полый толстостенной трубы. Задача о распространении фронта химической реакции с учетом модели тензорного химического сродства в прямоугольном блоке была решена впервые. Для каждой из краевых задач учет зависимой от напряженно-деформированного состояния твердого тела диффузии, а также анализ влияния выбора моде-

ли диффузии на распространение фронта химической реакции, был произведен впервые.

- В случае заданных напряжений на границах тела как и для прямоугольного блока, так и для шара, разница между скоростями роста превращенного слоя для различных коэффициентов диффузии мала. Это позволяет пренебречь зависимостью коэффициента диффузии от напряжений и облегчить дальнейшие вычисления, так как использование постоянного коэффициента диффузии уменьшает количество необходимых параметров модели и соответственно, количество экспериментов и расчетов, необходимых для нахождения этих параметров. В случае заданных деформаций разница существенна, и если в блоке ею можно пренебречь, то в случае сферического тела необходимо учитывать зависимость коэффициента диффузии. Это происходит потому, что в результате химической реакции возникает дополнительная деформация химического превращения, а возможности для расширения тела вследствие этой деформации ограничены. Эти же ограничения ведут к тому, что коэффициент диффузии критическим образом влияет на распространение фронта химической реакции в телах с аксиальной симметрией.
- Предложенная модель тензодиффузии оказывает меньшее влияние на скорость распространения фронта химической реакции, чем учет эмпирически заданной зависимости коэффициента диффузии от напряжений. Это происходит потому, что в эмпирически задаваемом коэффициенте не учитывается компонента напряжений, действующей по направлению диффузионного потока. Она не влияет на скорость распространения диффузионного потока, так как не деформирует каркас твердого тела в достаточной мере для того, чтобы менять расстояние между ячейками материала и, соответственно, менять проницаемость материала. Однако в случае, например, сферического тела или тел с аксиальной симметрией, эта компонента велика, и ее учет кардинально меняет значение коэффициента диффузии и

скорость распространения химической реакции. При учете же рационально взятого коэффициента диффузии, в котором отсутствует компонента деформаций, направленная по оси распространения диффузионного потока, разница между кинетиками для краевой задачи о прямоугольном параллелепипеде, сфере и сплошном цилиндре оказывается достаточно малой, чтобы ею пренебречь. Тем не менее, наличие дополнительной свободной границы и кривизна поверхности фронта реакции в полый трубе оказывают значительное влияние на диффузионный процесс, поэтому в этой задаче необходимо учитывать зависимость коэффициента диффузии от напряженно-деформированного состояния.

2 Экстракция водорода из его соединений с титаном

Глава посвящена определению параметра энергии активации для водорода в его соединениях с металлом методом анализа термодесорпционных спектров водорода.

Энергия активации – это характеристика, описывающая силу взаимодействия водорода со структурными элементами металла и его подвижность внутри металла. Эта характеристика определяется экспериментально для каждого материала и представляет собой табличное значение.

Некоторые экспериментальные работы (например, [111, 113, 114, 115]) отмечают, что диффузия водорода внутрь металлов сопровождается образованием гидридов, и, таким образом, возникновение тонкого приповерхностного наводороженного слоя может рассматриваться как слой химически превращенного вещества. В этом случае корректное определение энергии активации может послужить толчком для дальнейшего описания абсорбции водорода внутрь металлов.

Одной из наиболее распространенных моделей для описания диффузии водорода в металлы является уже упомянутая ранее ловушечная модель [52, 53], который разделяет потоки водорода на поток внутри объема по границам зерен и поток водорода, который поглощается и накапливается в ловушках – дислокациях, неоднородностях, пустотах, микротрещинах и других дефектах. Константы, используемые в этой модели (такие как коэффициент диффузии, вероятность перехода водорода из нормального узла решетки в узел ловушки и вероятность выхода водорода из узла ловушки в нормальный узел решетки), экспоненциально зависят от энергии активации водорода [123, 124], что делает критичным точное определение ее значения.

Другой тип моделей, широко используемых для описания абсорбции водорода в металлы, это вероятностные модели [55, 69]. Они объясняют поглощение и диффузию водорода методами статистической физики. Они также используют

энергию активации водорода для учета влияния ловушек на процесс переноса водорода из внешней среды.

Модели многоканальной диффузии [76, 66] описывают процесс, используя законы Фика, но при этом также учитывают диффузионные каналы, соответствующие захваченным модам. Они также используют значение энергии активации водорода.

Стоит также отметить, что значение энергии активации сорбции и десорбции водорода при разложении гидридов фактически определяет значение химической связи металла и водорода. Считается, что при сорбции водорода внутрь некоторых металлов он формирует химическое соединение, гидрид, а десорбция водорода является, соответственно, реакцией разложения этого гидрида [115, 113, 125]. Экспериментальное подтверждение этого предположения и определение энергии активации позволит не только описывать возникновение наводороженного приповерхностного слоя в рамках механохимии, но и станет важным вкладом в развитие технологии хранения водорода в химическом сочетании с титаном (или некоторыми другими металлами) в виде аморфного порошка или твердых образцов [126, 127, 128].

Титан поглощает водород и его изотопы при относительно низких температурах (начиная с 300°C) и обладает достаточной емкостью (эксперименты показывают, что он может удерживать до двух атомов водорода на один атом титана [129]). Это долгосрочное хранение основано на идее, что десорбция сохраненного изотопа водорода происходит при достаточно высоких температурах, когда химическая связь разрывается или срабатывает ловушка, заполненная водородом. Однако иногда соединение изотопа титана и водорода разлагается при нормальных условиях. Поэтому этот метод необходимо исследовать более точно.

Энергию активации можно оценить различными методами, например спектральными методами (их подробный обзор приведен, например, в работе [130]), или путем измерения водородопроницаемости при различных температурах. Но

часто эти методы адекватно работают только для образцов определенной формы или структуры. Например, водородопроницаемость можно измерить только для тонких образцов в виде пленок или мембран ([131, 132]).

Метод термодесорбционных спектров [71] основан на подходе Киссингера [70], который предлагает рассматривать извлечение водорода из образца как химическую реакцию первого порядка с энергией активации, равной энергии связи. Используя этот метод, можно адекватно оценить только поверхностную сорбцию и десорбцию [133], поэтому для использования этого метода необходимо пренебречь диффузией водорода внутри исследуемого образца. Это противоречит экспериментальным данным, поскольку учет диффузии даже в относительно небольших образцах вносит существенные изменения в значение энергии активации [73, 134].

Более того, некоторые эксперименты показывают, что значение энергии активации изменяется с изменением температуры или даже во время изотермического процесса [74]. Это явление связано с включением различных типов ловушек и многоканальной диффузией. Обычно в этом случае изломом аррениусовских зависимостей пренебрегают или рассматривают как сумму энергий активации для каждого типа ловушек [75].

В данной работе мы используем метод термодесорбционных спектров для исследования образцов гидридов титана и десорбции из них водорода. Для того, чтобы не учитывать влияние диффузии водорода из образца при его десорбции, а также исключить возможные поверхностные эффекты (их влияние на экспериментальные результаты и более детальный анализ приведен в работах [135, 136]) термодесорбционные спектры исследуем аморфные порошковые образцы. Мы исследуем энергию активации, используя метод, предложенный Аррениусом, и на основе полученных данных делаем предположения о природе процесса десорбции и о моделях диффузии, которые используются для более точного описания процесса поглощения, десорбции и диффузии водорода.

Результаты главы 2 опубликованы в работе [93].

2.1 Экспериментальные методики

Одним из методов измерения концентрации водорода в образце твердого вещества, который используется как в научных экспериментальных исследованиях, так и в промышленном контроле, является метод вакуумной горячей экстракции (VHE) [130, 137, 138, 139]. В данной работе получены экспериментальные данные промышленного анализатора водорода АВ-1 с масс-спектрометрической регистрацией временной зависимости потока водорода из образца при его нагреве в вакууме. Перед измерениями в водородном анализаторе образцы взвешивают на аналитических весах.

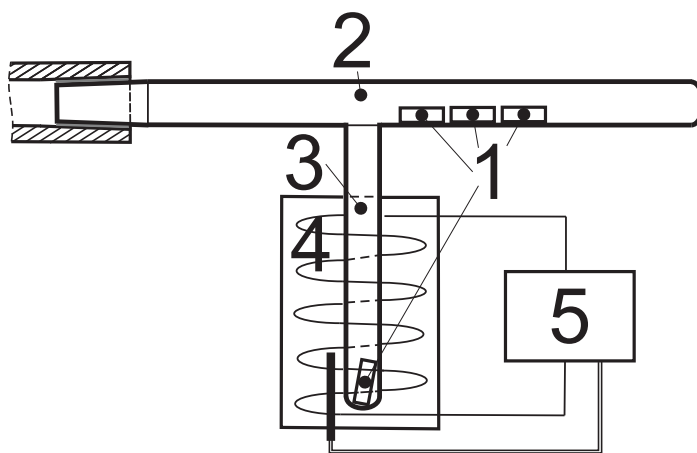


Рис. 27: Система экстракции анализатора водорода: 1 - пробы или емкость для порошка и мелких частиц, 2 - экстрактор, 3 - аналитический отросток, 4 - радиационная печь с термопарой, 5 - терморегулятор печи

На рисунке 27 (более подробное описание анализатора можно найти в работе [140]) показана система пробоподготовки, состоящая из экстракционной системы 2, 3 (материал - кварцевое стекло) и радиационной печи 4 с постоянной температурой во время анализ. Цилиндрические образцы (1), помещенные в холодную трубу экстрактора (2), изготовлены из тонкого кварцевого стекла.

Во время анализа образец (1) без нарушения вакуума помещается в аналитическую экстракторную трубу (3) с постоянной температурой экстракции, автоматически поддерживаемой нагревателем (4) на трубе. Функциональная схема анализатора представлена на рисунке 28. Анализатор состоит из экстрактора, инфракрасной печи с регулятором температуры, вакуумной системы, масс-

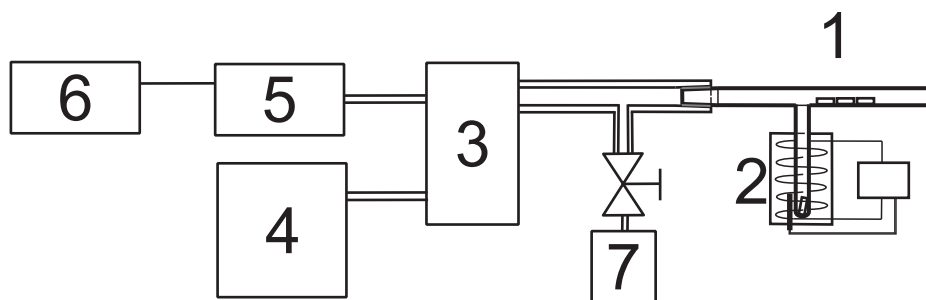


Рис. 28: Функциональная схема анализатора водорода АВ-1: 1 - экстрактор с пробами; 2 - радиационная печь с терморегулятором, 3 - азотная ловушка; 4 - вакуумный насос; 5 - масс-спектрометр; 6 - цифровая система регистрации с монитором; 7 - система газовой калибровки

спектрометра, аналого-цифрового преобразователя и компьютера со специальным программным обеспечением для работы с анализатором. Экстрактор состоит из трех соединенных между собой труб: холодного трубопровода для хранения образцов перед анализом, трубопровода для хранения образцов после анализа и аналитического (горячего) трубопровода. Образцы могут перемещаться из одной трубы в другую, не нарушая вакуума.

Когда горячая труба экстрактора нагревается, из ее стенок начинает вытекать водород. Эти потоки водорода называются фоновыми потоками. При дальнейшем нагревании интенсивность этих потоков продолжает увеличиваться, и они могут вызвать серьезные ошибки, если образец анализируется во время нагрева экстрактора. Потоки водорода из самого нагретого экстрактора могут быть сопоставимы с потоком водорода из образца или даже превышать его. Поэтому важно уменьшить влияние фоновых потоков на измерения (см. работу [141]). Однако при постоянной температуре эти фоновые потоки выходят на стабильный уровень. Чтобы получить преимущество этого во время экспериментов, тестовые образцы сначала загружали в холодный побег экстрактора. Тогда в системе создается вакуум. Когда вакуум достигает необходимого уровня, в пустой горячей трубе экстрактора поддерживается температура экстракции до тех пор, пока фоновые потоки не достигнут стабильного уровня. Затем образцы загружаются в горячую трубу экстрактора и выдерживаются

до тех пор, пока поток водорода не достигнет фонового уровня. Это означает, что поток водорода из образца отсутствует.

Учитывая значительное влияние фоновых потоков, мы применяем процедуру ступенчатого повышения температуры экстракции. После того, как система экстракции подготовлена (образцы загружены, вакуум откачан), температура устанавливается ниже температуры, обычно необходимой для извлечения всего водорода из образца (для большинства гидридов она находится в диапазоне $350 - 800^{\circ}\text{C}$). Объем экстрактора непрерывно откачивается вакуумными насосами анализатора до рабочего давления $100\text{ }\mu\text{Па}$. После установления фоновых потоков анализируемая проба перемещается в горячую трубу и нагревается до температуры экстракции. Выделившийся поток водорода измеряется масс-спектрометрическим анализатором. После того, как поток водорода уменьшился в несколько раз, мы пошагово повышаем температуру и повторяем эксперимент. Измерения заканчиваются, когда поток водорода падает до фоновых значений.

В результате анализа пробы была получена зависимость потока водорода из экстракционной системы от времени (кривая экстракции). Абсолютные значения потока водорода рассчитываются с использованием калибровочного коэффициента. Масса выделившегося водорода определяется как интеграл во времени из кривой экстракции относительно фонового потока водорода.

Массовые и объемные концентрации рассчитываются с использованием начальной массы образца и массы водорода, извлеченного из образца.

Для анализа образцов аморфного порошка используются контейнеры из чистого железа диаметром 7 мм и высотой 15 мм со съемной крышкой. Толщина стенки контейнера около 0,3 мм. Крышка контейнера закреплена неплотно, чтобы обеспечить удаление воздуха из контейнера под вакуумом и извлечение водорода из внутренней части контейнера. Пустой контейнер дегазируется в течение часа в вакууме при температуре 900°C перед использованием для измерений.

В качестве образцов в этой работе мы анализируем гидриды титана. Образцы представляют собой порошки с размером частиц от 10 до 100 мкм. В сопроводительных документах производители указали водородный фактор x , TiH_x . Некоторые производители указали диапазон $0,95 < x < 1,1$. После интегрирования кривой извлечения выяснилось, что некоторые из них деградировали до начала эксперимента во время транспортировки и хранения от TiH_2 до $\text{TiH}_{0,3}$. Однако такие образцы по-прежнему могут давать кривые экстракции.

2.2 Определение энергии активации методом Киссингера

Для определения энергии активации мы используем идею Киссингера [70] о том, что десорбцию водорода из металла можно рассматривать как химическую реакцию, описываемую уравнением

$$\frac{dc}{dt} = k(1 - c)^n \quad (100)$$

где c – концентрация десорбирующего водорода, k – константа скорости реакции, n – порядок реакции. С достаточной точностью можно предположить, что реакция разложения гидрида является реакцией первого порядка, и $n = 1$. Таким образом, мы можем решить уравнение (100) и получить выражение для концентрации:

$$c = 1 - A \exp^{-kt} \quad (101)$$

где A – какая-то константа интегрирования. Если мы обозначим поток водорода $\frac{dc}{dt}$ как q_H , из уравнений (100) и (101) получим

$$q_H = Ak \exp^{-kt} \quad (102)$$

и, логарифмируя, получим линейную зависимость логарифма потока от времени:

$$\ln q_H = \ln(Ak) - kt. \quad (103)$$

Эту формулу можно использовать для построения графика при обработке экспериментальных кинетических измерений. Зависимость расхода водорода q_H от времени t графически выражается прямой линией, наклон которой равен $-k$. Таким образом, имея линейный график, мы можем легко вычислить константу скорости k . Для вычисления энергии активации E_a из константы скорости мы используем закон Аррениуса ([38])

$$k = k_0 \exp^{-\frac{E_a}{k_b T}}, \quad (104)$$

где T – температура, а k_b – постоянная Больцмана. Здесь и далее мы будем определять константу Больцмана в электронвольтах: в этом случае энергия активации также будет измеряться в эВ и определяться как энергия, приходящаяся на одну молекулу. Логарифмируя обе части уравнения для константы скорости реакции, получаем

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{k_b T}. \quad (105)$$

Снова строим линейный график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и находим его наклон, равный $-\frac{E_a}{k_b}$.

Таким образом, чтобы получить значение энергии активации из зависимости потока водорода от времени, нужно, во-первых, найти область линейной зависимости $\ln q_H$ от t , а во-вторых, найти область линейной зависимости $\ln k$ на $1/T$.

2.3 Результаты и обсуждение

Получены кривые экстракции для образцов в виде порошка. Сводка экспериментальных данных представлена в таблице 2.

Таблица 2: Экспериментальные данные

Тип соединения	Температура, ° С	Интеграл по потоку за все время измерения, ppm
TiH ₂ -r	554, 590, 620, 690, 747, 900	2.1
TiD ₂ -s	360, 370, 400	2.4
TiD	400, 450, 500, 900	2.25
TiH ₂ -q	380, 390, 400	2.3
TiH _x	350	2.4
TiH _x	350	2.2
TiH _x	350	2.4

В целом, все кривые извлечения выглядят очень похоже. Типичная кривая экстракции представлена на рис. 29. Легко заметить, что на кривой экстракции есть несколько типичных участков: после ступенчатого повышения температуры требуется некоторое время, чтобы образец нагрелся, а затем водород начинает выбрасываться - поток уменьшается экспоненциально. Затем через какое-то время температура снова повышается, поток подскакивает и снова начинает уменьшаться. Эта процедура повторяется несколько раз.

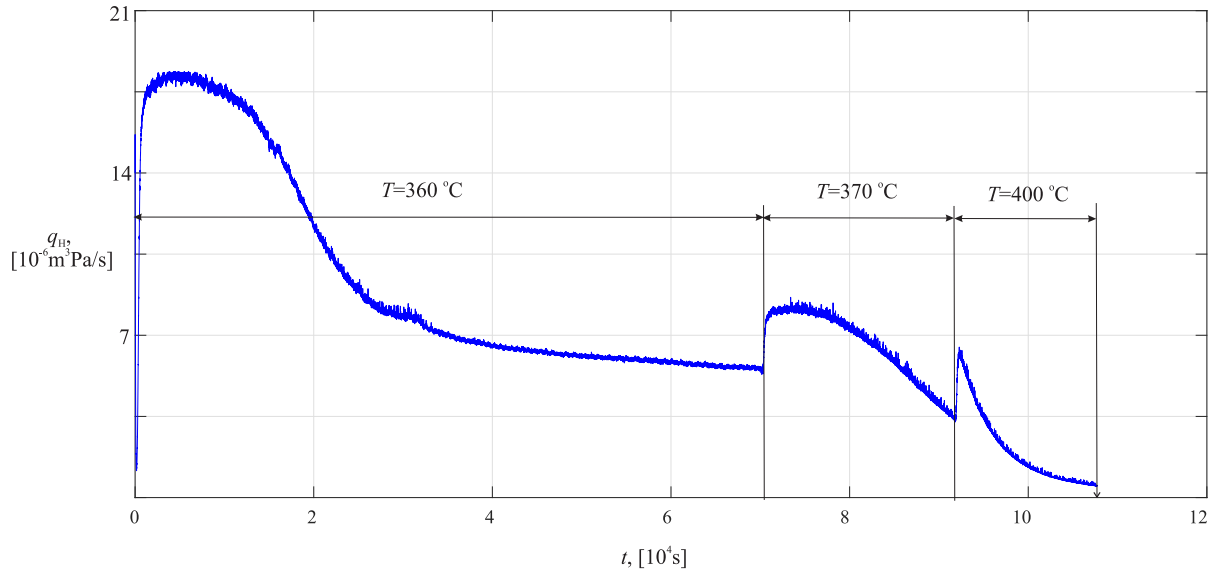


Рис. 29: Экстракционная кривая для порошка $\text{TiD}_2\text{-s}$ (см. Таблицу 2), при температурах $T = 360^\circ \text{C}$, 370°C , 400°C .

Сначала рассмотрим зависимость Аррениуса для $\text{TiH}_2\text{-r}$ (первый пример из Таблицы 2). Красные маркеры на рис. 30 обозначают значения, полученные в результате обработки экспериментальных данных (кривая извлечения для TiH_2 при температурах $T = 554^\circ \text{C}$, 590°C , 620°C , 690°C , 747°C , 900°C). Наклон линейной зависимости, умноженный на постоянную Больцмана, равен энергии активации. В этом случае мы имеем две очевидные линейные зависимости: $E_a = 1.880 \pm 0.375$ для более низких температур $T = 554^\circ \text{C}$, 590°C , 620°C , 690°C (синяя пунктирная и пунктирная линия) и $E_a = 0,136 \pm 0,033$ для более высоких температур $T = 747^\circ \text{C}$, 900°C (зеленая пунктирная линия).

Этот эффект уже наблюдался экспериментально, например, в работах [142, 143, 144], но до сих пор нет уверенности, почему изменяется энергия активации. Авторы статьи [74] утверждают, что при более низких температурах различные ловушки оказывают большее влияние на процесс десорбции, чем химическое связывание при высоких температурах, поэтому для более низких температур значение E_a фактически равно $E_a^l = E_a + E_{traps}$, а для высоких температур E_a имеет табличное значение E_a . Влияние ловушек на количество водорода

подтверждается многими исследователями, [144, 55, 134, 145]. Они относятся к структуре металлической решетки, неоднородностям, микротрещинам и другим дефектам или структуре материала.

Эти объяснения не могут быть применены к нашему случаю, поскольку мы исследуем десорбцию водорода из порошка, а не из образца с металлической решеткой, поэтому у нас не может быть какой-либо объемной диффузии или большинства типов ловушек, которые изменяют значение энергии активации. Кроме того, получаемые значения энергии активации намного ниже, чем энергия химической связи (которая составляет примерно 1-4 эВ). Таким образом, мы делаем вывод, что наш эксперимент не может быть описан с помощью модели Киссинджера как химическая реакция первого порядка. Одним из объяснений могут быть микроканалы или пустоты в зернах частиц порошка, которые хранят водород и открываются при высоких температурах, обеспечивая более интенсивный поток экстракции.

В работе [136] объяснение двух пиков на спектрах термодесорбции и, как следствие, двух значений $\ln k$ объясняется как следствие скин-эффекта. Концентрация водорода в металлах на границе превышает концентрацию в объеме более чем в десять раз, образуя пограничный слой водорода. Извлечение металла с таким распределением водорода дает два пика на спектрах термодесорбции для одной температуры, что приводит к двум значениям $\ln k$. Следует заметить, что это объяснение указывает на то, что гидриды титана - это не химическое соединение, а смесь металла и диффузионного водорода.

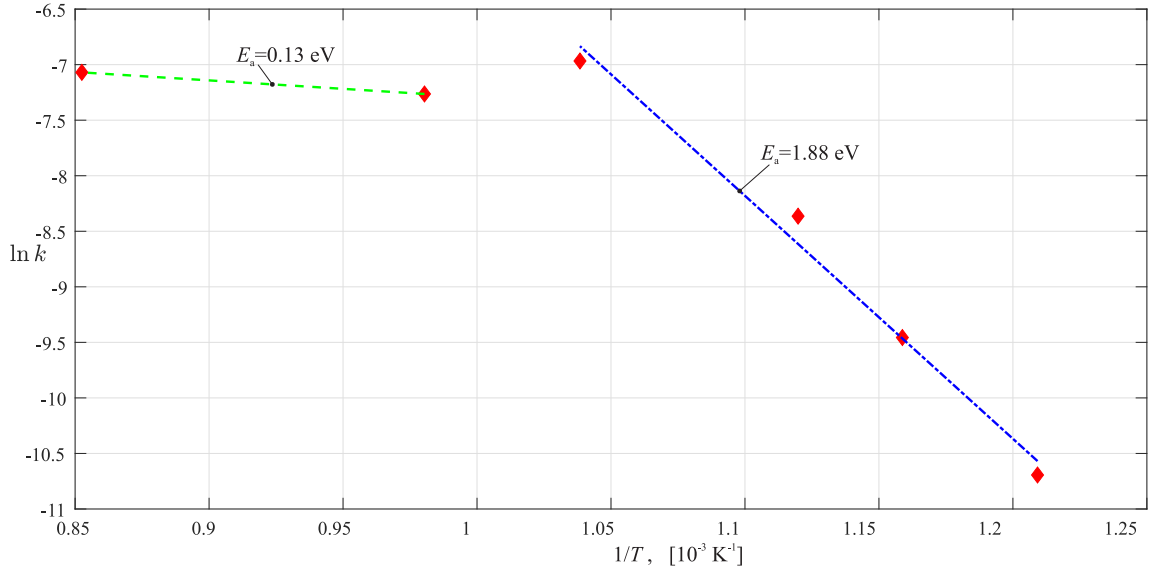


Рис. 30: Аррениусовские зависимости для порошковых образцов $\text{TiH}_2\text{-r}$ (см Таблицу 2), при температурах $T = 554^\circ \text{ C}$, 590° C , 620° C , 690° C , 747° C , 900° C .

Все результаты обработок аррениусовской зависимости для образцов из таблицы показаны на рисунке 31. Разные цвета и маркеры (см. Таблицу 2) соответствуют разным образцам - за исключением черных треугольников, где показаны три разных эксперимента для TiH_x при температуре $T = 350^\circ \text{ C}$.

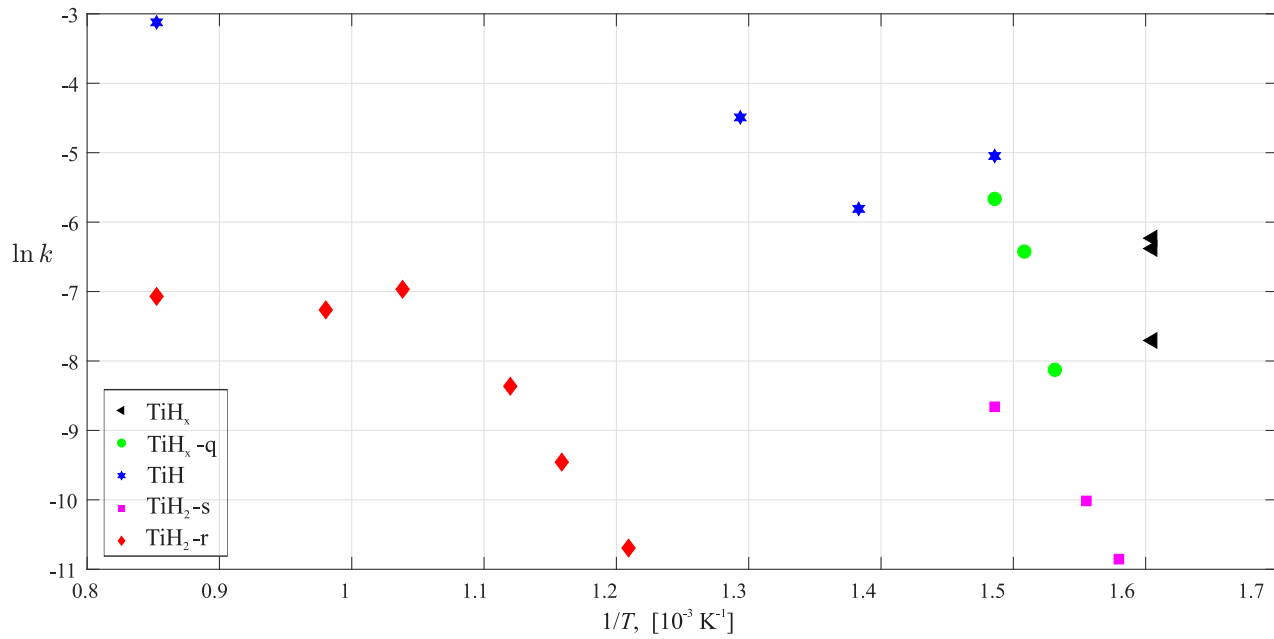


Рис. 31: Аррениусовские зависимости для образцов порошка TiH_2 , TiH_x , TiH (см таблицу 2)

Из рисунка 31 хорошо видно, что результаты хорошо согласуются с линейными зависимостями даже для разных образцов. На рисунке 32 показаны результаты линеаризации экспериментальных точек и энергии активации, соответствующие этим линиям.

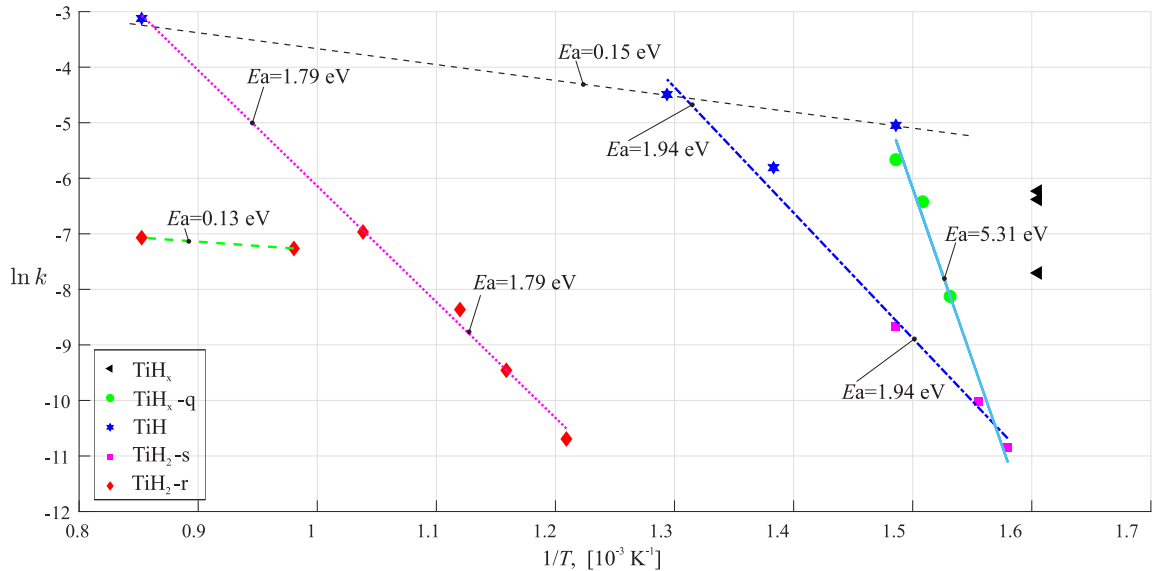


Рис. 32: Аррениусовские зависимости и линеаризация для образцов TiH_2 , TiH_x , TiH (см таблицу 2).

Из рисунка 32 видно, что у нас есть тенденция к уменьшению энергии активации с ростом температуры (или, наоборот, к увеличению в диапазоне низких температур). Хотя этот эффект снова можно объяснить влиянием некоторых ловушек или неоднородностей, мы до сих пор не имеем четкого представления о процессах, происходящих во время экстракции, и о том, как они влияют на значение энергии активации. Кроме того, у нас есть некоторые дополнительные неопределенности.

У нас есть две точки с температурой 900°C (одна для TiH_2 , а другая для TiH , это крайние левые точки на рисунке 32). Значение $\ln k$ полностью различается в этих точках, и они соответствуют разным линейным зависимостям - даже если мы линеаризуем наши результаты другим способом (например, линеаризуем результаты только для каждого образца). Аналогичная ситуация наблюдается для TiH_2 при 360°C и 370°C - эти две точки хорошо укладываются на

две линейные зависимости, хотя значения энергий активации, соответствующие им, сильно различаются (от $E_a = 1.94 \pm 0.505$ до $E_a = 5.309 \pm 1.108$ эВ).

Значения энергий активации в среднем диапазоне температур (примерно 400-700 °С) имеют довольно близкие значения: $E_a = 1,94 \pm 0,505$ эВ и $E_a = 1,794 \pm 0,431$ эВ. Но снова возникает следующая проблема: для точек около 400 °С мы имеем два значения энергии активации, которые, как было сказано выше, очень сильно различаются.

Наконец, у нас есть три точки при температуре 350 °С, все для TiH_x (черные треугольники на рисунке 31, рисунке 32). Хотя две точки достаточно близки, чтобы быть отклонением от одной точки, третья имеет отличное значение $\ln k$, что фактически означает, что значение энергии активации при температуре 350 °С близко к бесконечности.

Все эти явления требуют объяснения, на данный момент в литературе не присутствующего. Одно из возможных объяснений состоит в том, что масса выброшенного водорода влияет на значение энергии активации. Как мы упоминали ранее, несмотря на то, что наши образцы были стандартными гидридами титана TiH_2 , некоторые из них деградировали до $TiH_{0.3}$. Тем не менее, если рассматривать процесс десорбции как химическую реакцию первого порядка (согласно модели Киссингера), зависимость энергии активации от массы водорода должна играть какую-то существенную роль. Мы снова заключаем, что это объяснение состоит в том, что гидриды титана не являются химическим соединением, а представляют собой смесь или композит титана и водорода, хранящиеся в неоднородностях зерен титана.

2.4 Основные результаты

- Для экспериментального нахождения энергии активации водорода в его соединениях с титаном методом термодесорбционных спектров были обработаны экспериментальные кривые экстракции водорода из его соединения с титаном в форме аморфного порошка.

- В качестве модели десорбции водорода были использована модель Киссингера, описывающая десорбцию водорода из его соединений с металлами как химическую реакцию разложения первого рода. Были построены логарифмические линейные зависимости потока от времени и константы скорости химической реакции от температуры, и из угла наклона прямых были найдены энергии активации.
- Было получено, что энергия активации даже для одного образца меняется в зависимости от температуры, что, согласно модели Киссингера, не должно наблюдаться в реакциях разложения химических веществ. Энергия активации, определяемая на основе термодесорбционных спектров для нескольких образцов, не может быть определена однозначно, а для некоторых температур вообще стремится к бесконечности.
- Величины энергий активации не соответствуют типичным значениям энергий активаций, характерных для химических связей. Значения энергии активации при больших температурах (или, соответственно, малых $1/T$), соответствуют значениям энергий активаций, которыми обладают ловушечные моды для связанного (диффундирующего по этим модам) водорода. Однако остальные значения не могут быть объяснены как принятые в литературе: как сумма энергий активации химической реакции и ловушечной моды.

3 Аналитическая модель диффузии водорода из внешней среды в металлы

Глава посвящена построению аналитической модели диффузии водорода в твердое тело, которая будет учитывать напряженно-деформированное состояние твердого тела из первых принципов, а также позволит описать возникновение и эволюцию тонкого приповерхностного наводороженного слоя, который отличается повышенным содержанием водорода по отношению ко всему объему тела, и который стабилен во времени. Поскольку экспериментальные результаты главы 2 ставят под сомнение формирование приповерхностного наводороженного слоя как химического соединения, для описания абсорбции и дальнейшего перераспределения водорода в твердом теле будет использован подход линейной неравновесной термодинамики, в частности, теория химического потенциала. Введенная Онзагером и Пригожиным в рамках линейной неравновесной термодинамики ([148, 149]) для многокомпонентных смесей диффундирующих газов, она используется для описания термодинамических процессов и фазовых переходов, происходящих внутри твердых тел, а также для различных систем диффузии при термомеханических нагрузках.

В рамках линейной неравновесной термодинамики можно рассматривать различные термомеханические нагрузки, действующие на систему диффундирующего газа в твердом теле. Химический потенциал может включать влияние напряженно-деформированного состояния твердого тела, пластических деформаций, тепловых потоков в системе, ловушечных мод и других эффектов, влияющих на процесс диффузии. Можно отметить, что, хотя некоторые явления не могут быть введены феноменологически (например, пластичность или влияние ловушечных мод), теория химического потенциала является единственной теорией, которая позволяет учесть все эти эффекты в рамках одного подхода. Это позволяет не вводить дополнительных ограничений на диапазон внешних условий, чтобы модель соответствовала эксперименту. Более того, даже феноменологический учет любого эффекта в химическом потенциале осуществ-

ляется в соответствии с основными принципами механики и термодинамики. Например, влияние пластичности можно рассматривать через деформации (используя разложение градиента деформации на упругую и пластическую части) или путем введения дополнительного члена в объемную энергию твердого тела и учета диссипации этой энергии при пластических эффектах.

В этой главе проверяются основные принципы теории химических потенциалов и проводится исследование, как на диффузию влияют различные аспекты, сопутствующие транспорту водорода: напряженно-деформированное состояние твердого тела, индуцированные диффузией собственные деформации, ловушечные моды. Мы также хотим выяснить, могут ли они объяснить возникновение тонкого приповерхностного слоя, насыщенного водородом, который наблюдается при диффузии водорода в металлы из окружающей среды.

Для того, чтобы посмотреть, насколько вообще подход линейной неравновесной термодинамики подходит для описания диффузии водорода в металлах, в данной главе исследования ограничиваются изотропным сплошным телом для металла. Дополнительные аспекты транспорта водорода внутрь металлов вводятся поэтапно: в первую очередь построена модель, которая рассматривает диффузию водорода в металлы как диффузию идеального газа в изотропное линейно-упругое тело. Это предположение соответствует случаю, когда внешние нагрузки и концентрации водорода недостаточно велики, чтобы вызвать пластические деформации. Кроме того, это предположение позволяет проверить эффект Горского [150], который состоит в том, что зоны растягивающих напряжений привлекают диффузно-подвижный водород.

Далее в построенную модель добавлен учет ловушечных мод, который будет учитывать оседание и перераспределение связанного водорода в ловушечных модах. Этот связанный водород, "диффундирующий по ловушкам возникает благодаря нескольким реальным физическим механизмам, которые могут быть описаны различными ловушечными модами ([153, 124, 154, 155]). Многие работы, посвященные диффузии водорода в металлах, рассматривают эту диф-

фузию исключительно как диффузию, протекающую в основном с помощью ловушечного механизма (основополагающие работы [53, 52], и многие другие, например [56, 156, 157, 158, 159]), где микроловушки имеют различную природу и учитывают различные характеристики термомеханических нагрузок, прикладываемых к материалу. Мы вводим учет ловушечных мод двумя способами: с помощью классического подхода МакНабба и Фостера и Ориани [52, 53], которые вводят дополнительное определяющее соотношение для заполненности водородом ловушечных мод, и с помощью тензора поврежденности, который учитывает поток по ловушечным модам как стоковый член в уравнении диффузии, отвечающий за диффузию по поврежденностям и неоднородностям материала [151, 152].

Полученные модели применяются для различных краевых задач: распределения водорода внутри сплошного цилиндра, находящегося под действием растягивающих напряжений по оси его симметрии, и распределения водорода в среде с плоской полукруглой полубесконечной трещиной. Решения этих задач анализируются, чтобы понять, как напряженно-деформированное состояние твердого тела, а также выбор модели перераспределения водорода в ловушках взаимно влияют на распределение водорода внутри твердого тела. Мы также хотим выяснить, могут эти модели объяснить возникновение стабильного во времени насыщенного водородом приповерхностного слоя, наблюдаемого при диффузии водорода в металлы из окружающей среды.

Результаты главы 3 опубликованы в работах [88, 91, 92].

3.1 Постановка задачи диффузии и определяющие соотношения

Химический потенциал μ был введен Гиббсом [102] как скалярная величина, используемая для описания термодинамического равновесия в многокомпонентных и многофазных системах. Несмотря на то, что изначально химический потенциал вводился как внутренняя характеристика системы в фазовом переходе, в линейной термодинамике считается, что с его помощью можно описывать

и диффузионные процессы. В частности, Пригожин показал, что массоперенос происходит вследствие действия термодинамических сил [104], причем эти термодинамические силы пропорциональны градиенту химического потенциала с некоторым коэффициентом, известным как коэффициент Онзагера [148].

Следуя неравновесному линейному термодинамическому подходу, определим диффузионный поток $\mathbf{j}$ как

$$\mathbf{j} = -\frac{Dc}{RT}\nabla\mu, \quad (106)$$

где D - постоянная диффузии, c - концентрация, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, и μ - химический потенциал диффундирующей компоненты. Коэффициент Онзагера здесь это $\frac{Dc}{RT}$, известная величина, найденная Онзагером для двухкомпонентной системы. Химический потенциал идеального газа в вакууме равен [105]

$$\mu_g = \mu_0(T) + RT \ln \frac{c}{c_*}. \quad (107)$$

Здесь c_* - некая отсчетная концентрация (чаще всего принимаемая за равновесную концентрацию или концентрацию на границе рассматриваемой области), и μ_0 - отсчетный химический потенциал, зависящий только от температуры.

Химический потенциал диффундирующего компонента состоит из химического потенциала самого газа, а также других факторов, влияющих на процесс диффузии. Они входят в уравнение (106) как слагаемые в общем химическом потенциале диффундирующего компонента. Несмотря на то, что многие работы рассматривают электрохимическое насыщение металлов водородом или рассматривают абсорбцию водорода как абсорбцию его ионов [160, 161, 162], мы не будем рассматривать никаких дополнительных электрохимических воздействий или полей, поскольку приповерхностный слой, который мы хотим описать, возникает без каких либо дополнительных внешних сил лишь в результате абсорбции водорода из внешней среды [65, 29, 66, 163]. Кроме того, мы не будем рассматривать никаких эффектов теплопроводности, таким образом, температура является постоянным параметром модели. Стоит также отметить, что большинство задач водородной хрупкости сопровождаются рассмотрением

пластических эффектов. Выбор построения модели диффузии позволяет учесть пластические эффекты из первых принципов, добавив учет пластических деформаций и пластической диссипации в выражение для тензора химического потенциала твердого тела, однако эти задачи зачастую сопряжены с разрушением металла, уже насыщенного водородом. На данном этапе пластичность не входит в рассмотрение.

Исторически химический потенциал твердого тела вводился как скалярная величина по аналогии с химическим потенциалом газа, однако еще Гиббс отмечал, что соответствующая термодинамическая сила должна зависеть и от ориентации полей напряжений в твердом теле. Ларше и Каном [164, 165, 45, 46] были получены соотношения для тензорной формы химического потенциала, который в дальнейшем широко использовался для описания процессов диффузии в твердых телах [41, 47, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172]. Полный химический потенциал твердого тела определяется классическим тензором энергии-импульса Эшелби:

$$\mu_s = M \left(f \mathbf{E} - \frac{1}{\rho} \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{S} \right) \quad (108)$$

где M – молярная масса твердого тела, ρ – его плотность, f – плотность объемной энергии ($f = w/\rho$), $\mathbf{F}$ – деформационный градиент, $\mathbf{S}$ – тензор напряжений Пиола-Кирхгоффа.

В этой работе мы будем рассматривать химический потенциал твердого тела в его полном представлении ([164, 165, 45, 46]). В качестве учета зависимости диффузионных процессов от напряженно-деформированного состояния зачастую учитывают только первый член разложения химического потенциала в ряд, который пропорционален градиенту шаровой части тензора напряжений, то есть давлению [40, 41, 42, 43, 44]. Минусы так называемой бародиффузии состоят в том, что учет только шаровой части накладывает строгие ограничения на спектр граничных условий. В этой работе мы будем рассматривать полный химический потенциал твердого тела.

Для того, чтобы учесть полный химический потенциал системы, нам необходимо найти какую-то скалярную величину тензора химического потенциала твердого тела, которая будет входить в качестве слагаемого в выражение для полного химпотенциала. Поскольку у нас нет никаких фазовых переходов или движущейся границы, а тело изотропное, диффузионный поток, индуцированный напряженно-деформированным состоянием твердого тела, пропорционален следу тензора химического потенциала ([47, 172, 174]).

Итого, полный диффузионный поток равен

$$\mathbf{j} = -\frac{Dc}{RT}\nabla\mu = -\frac{Dc}{RT}\nabla(\mu_g + \text{tr}\boldsymbol{\mu}_s). \quad (109)$$

3.1.1 Химический потенциал в случае газа, диффундирующего внутрь линейно-упругого изотропного твердого тела

Водородные проблемы касаются сталей, которые, как известно, можно рассматривать как линейноупругие изотропные тела.

В случае линейных деформаций объемная энергия твердого тела равна

$$w = \eta(T) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (110)$$

где η - объемная плотность свободной энергии твердого тела, находящегося в свободном состоянии (так называемая химическая энергия). Она зависит только от температуры.

Таким образом, мы можем записать выражение для скалярного химического потенциала твердого тела $\mu_s = \text{tr}\boldsymbol{\mu}_s$:

$$\mu_s = \frac{M}{\rho} (3\eta(T) + \frac{3}{2}\boldsymbol{\varepsilon}_e \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_e - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_e - \text{tr}\boldsymbol{\sigma}) \quad (111)$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}_e$ - тензор линейно-упругой деформации, $\boldsymbol{\sigma}$ - тензор напряжений Коши, $\mathbf{C}$ тензор упругих модулей. Деформации $\boldsymbol{\varepsilon}_*$ - это деформации, индуцированные диффузией водорода внутрь металла. Мы полагаем, что они зависят только от концентрации абсорбировавшегося газа, $\boldsymbol{\varepsilon}_* = \boldsymbol{\varepsilon}_*(c)$. Воспользуемся соотношениями Дюамеля-Неймана в форме закона Гука, чтобы выразить тен-

зор напряжений Коши через деформации:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \cdot \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_*) \quad (112)$$

Таким образом получаем выражение для скалярной величины химического потенциала твердого тела:

$$\mu_s = \frac{M}{\rho} \left[3\eta(T) + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_*) \cdot \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_*) \right] \quad (113)$$

Так как $\eta(T)$ не зависит от координат, и мы считаем что изменение плотности твердого тела ρ незначительно, для градиента химического потенциала твердого тела мы получаем:

$$\nabla \mu_s = \frac{M}{2\rho} \nabla [(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_*) \cdot \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_*)] \quad (114)$$

Мы считаем, что твердое тело является изотропным, поэтому переписываем тензор жесткость с помощью двух упругих постоянных: модуля Юнга E и коэффициента Пуассона ν . Мы также следуем идеям из задач термоупругости и полагаем, что деформация твердой фазы, вызванной диффузионным газовым компонентом, пропорциональна концентрации:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_* = \alpha c \mathbf{E}. \quad (115)$$

Таким образом, мы получаем:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_s = \frac{E}{2\rho(1+\nu)} \nabla \left[\frac{\nu}{1-2\nu} (\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} - 3\alpha c)^2 + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \right. \\ \left. - 2\alpha c \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} + 3\alpha^2 c^2 - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \right] \end{aligned} \quad (116)$$

В качестве определяющего уравнения воспользуемся уравнением баланса массы. Поскольку диффузия протекает за счет абсорбции водорода через внешнюю поверхность твердого тела, и пока мы не рассматриваем влияние на диффузию ловушечных мод, баланс массы в интегральном виде записывается как

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c dV = - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}. \quad (117)$$

Баланс массы в локальной форме принимает вид, более известный в литературе как первый закон Фика [37]:

$$-\dot{\mathbf{j}} = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (118)$$

Подставляя полученные выражения химического потенциала твердого тела и газа в уравнение для полного химического потенциала (109) и раскрывая скобки, получаем уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + Vc) \quad (119)$$

где

$$D_{\text{eff}} = D_0 \left(1 + \frac{cM}{RT\rho} \frac{E}{1-2\nu} [-\alpha \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} + 3\alpha^2 c] \right) \quad (120)$$

$$V = \frac{D_0 M E}{RT\rho} \left(\frac{\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \nabla (\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}) - \frac{1}{1-2\nu} \alpha c \nabla (\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}) + \frac{1}{2(1+\nu)} \nabla (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \right) \quad (121)$$

В этом новом уравнении диффузии коэффициент при градиенте концентрации (так называемый эффективный коэффициент диффузии) не является постоянным значением. Он зависит от напряженно-деформированного состояния твердого тела, упругих постоянных, концентрации газового компонента в твердом теле (металле) и температуры в системе. В уравнении диффузии мы также получаем дополнительный член, пропорциональный концентрации газа. Коэффициент пропорциональности также зависит от термомеханических нагрузок в системе. Этот член представляет собой силу, которая замедляет диффузию и возрастает, когда концентрация в твердом веществе увеличивается.

Также можно отметить, что полученное уравнение не накладывает никаких ограничений на значения температур, деформаций, модулей упругости, значений концентрации и градиентов концентрации и деформаций внутри тела, за исключением того, что мы принимаем в рассмотрение такое поле деформаций, чтобы оставаться в рамках линейной теории упругости.

Учитывая последнее предположение, мы можем попробовать упростить выражения (120) и (121). Во-первых, поскольку мы ограничиваем себя линейно-упругими напряжениями, мы можем убрать последнее слагаемое из уравнения (121) как второго порядка малости. Во-вторых, деформации ϵ_* , индуцированные продиффундировавшим газом, также не должны превышать значения, характерные для линейно-упругих деформаций. Для сталей это не больше, чем 3%–5% деформаций, и таким образом, последнее слагаемое (120) также можно отбросить за порядком малости. Отметим, что во втором и третьем слагаемом уравнение (121) деформации умножаются на градиент деформаций – поскольку мы ожидаем получить большие неоднородности в распределении концентрации, мы также можем получить и высокие градиенты деформаций, а значит, эти слагаемые отбрасывать нельзя. Таким образом, окончательно уравнение диффузии газа в твердое тело, которое учитывает взаимовлияние напряженно-деформированного состояния этого твердого тела, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + Vc) \\ D_{\text{eff}} &= D_0 \left(1 - \frac{cM\alpha}{RT\rho} \frac{E}{1-2\nu} \text{tr}\epsilon \right) \\ V &= \frac{D_0ME\nabla(\text{tr}\epsilon)}{RT\rho(1-2\nu)} \left(\frac{\nu}{1+\nu} \text{tr}\epsilon - \alpha c \right)\end{aligned}\quad (122)$$

3.1.2 Учет ловушечных мод в полученном уравнении диффузии

Эксперименты показывают, что водород не только диффундирует через кристаллическое вещество металла, но и перераспределяется в ловушечных режимах. Это перераспределение водорода возникает благодаря нескольким реальным физическим механизмам, которые могут быть описаны различными ловушечными моделями [153, 154, 124, 155]. Следовательно, диффузия водорода в металлах должна рассматриваться не только как обычная диффузия по границам зерен, но и учитывать второй канал диффузии. Кроме того, многие работы, посвященные диффузии водорода в металлах, рассматривают про-

цесс абсорбции и дальнейшего транспорта водорода внутрь металлов исключительно как диффузию, протекающую в основном с помощью ловушечного механизма (основополагающие работы [52, 53], и многие другие, например [156, 56, 157, 158, 159]), где микроловушки имеют различную природу и учитывают различные характеристики термомеханических нагрузок, прикладываемых к материалу. Такие модели специфичны и неадекватно описывают все разнообразные экспериментальные данные. Это приводит к тому, что коэффициенты диффузии водорода в справочниках различаются на несколько порядков при одной и той же температуре (например, [11]).

Следует также отметить, что большинство моделей ловушек и объемной диффузии были проверены для малых градиентов концентрации водорода в материале. Это не позволяет учесть разницу уровней концентрации водорода внутри металлических образцов, наблюдаемую экспериментально, и требует существенной модификации этих моделей.

Для более точного описания наблюдаемого экспериментально приповерхностного слоя с высокой концентрацией водорода, который относительно стабилен во времени и не расширяется вглубь металла вследствие диффузии, в уравнение диффузии, полученное в предыдущем разделе в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики вводится стоковый член.

Ловушечная модель МакНабба и Фостера

Введем учет ловушечных мод с помощью классической модели МакНабба и Фостера. В этой модели предполагается, что диффузия в объеме и диффузия по ловушечным модам идут независимым друг от друга образом. Следовательно, мы можем разложить полную концентрацию водорода на сумму концентраций диффузно подвижного водорода c_L и связанного водорода (то есть диффундирующего по ловушкам) c_T :

$$c = c_L + c_T. \quad (123)$$

Для того, чтобы рассчитать концентрацию водорода в ловушках, МакНабб и Фостер две дополнительные величины: θ_T , степень заполненности ловушек, и N_T , объемную плотность распределения количества ловушек связанного водорода. Соответственно, концентрация водорода в ловушках в таком случае будет равна

$$c_T = \theta_T N_T. \quad (124)$$

Плотность распределения количества ловушек N_T считается известной (например, из эксперимента). Чаще всего ее связывают с пластическими деформациями [57, 58, 20, 175], однако эта связь в большинстве случаев постулируется феноменологически, и таким образом, зависит от времени лишь косвенно. Реальные экспериментальные данные хоть и дают адекватную картину распределения всех тех неоднородностей структуры, микрповреждений и тд, которые называются ловушками, не показывают зависимость величины N_T от времени. Поэтому для того, чтобы ориентироваться на экспериментальные данные, будем считать, что N_T не зависит от времени.

Определяющее уравнение для заполненности ловушек выглядит, согласно [52], следующим образом:

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = c_L p (1 - \theta_T) - k \theta_T. \quad (125)$$

Здесь p – это вероятность перескока из решетки в ловушку, а k – наоборот, из ловушки в решетку. Именно эти величины, как упоминалось в главе 2, связаны с энергиями активации: $p = p_0 \exp(-E_T/RT)$, $k = k_0 \exp(-(E_T + E_a)/RT)$, где E_T – энергия захвата водорода, а E_a – энергия связи водорода.

Правая часть уравнения диффузии считается верной для диффузно-подвижного водорода c_L . Кроме того, экспериментальные данные показывают [176], что на напряженно-деформированное состояние твердого тела влияет водород с низкой энергией связи, то есть диффузионно подвижный водород. Таким образом, $\epsilon_* = \alpha c_L \mathbf{E}$, и уравнение диффузии будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial \theta_T}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c_L + V c_L), \\
D_{\text{eff}} &= D_0 \left(1 - \frac{c_L M \alpha}{RT \rho} \frac{E}{1 - 2\nu} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \right), \\
V &= \frac{D_0 M E \nabla (\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon})}{RT \rho (1 - 2\nu)} \left(\frac{\nu}{1 + \nu} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} - \alpha c_L \right)
\end{aligned} \tag{126}$$

Слагаемое $\frac{\partial \theta_T}{\partial t}$ в левой части уравнения (126) фактически является стоковым членом в уравнении диффузии. Помимо того, что само наличие стокового члена будет замедлять продвижение газа вглубь твердого тела, перед ним стоит множитель N_T . Так как он полагается сильно нелинейным (из экспериментальных данных или из экспоненциальной зависимости от повреждений, как это принято во многих моделях, связанных с пластичностью и разрушением, например, в [146]), то влияние этого слагаемого будет только усиливаться, что служит предпосылкой для возникновения высоких градиентов концентрации у поверхности.

Тем не менее, эта модель имеет свои недостатки. Как было описано выше, значения N_T могут сильно повлиять на результаты решения задачи; при этом четкой определенности, как задавать зависимость этого параметра от координаты, времени или напряженно-деформированного состояния, на данный момент нет. Поскольку в водородных проблемах чаще всего считается важным не распределение водорода, а его количество внутри твердого тела, фактически, большинство исследователей подбирают N_T так, чтобы распределение водорода и его общая масса соответствовали наблюдаемым экспериментальным результатам (например, в работе [58] для получения наблюдаемой экспериментально больших градиентов концентрации водорода у границы N_T задают экспоненциально зависимым от пластической деформации, которую также полагают сконцентрированной у границы). Помимо этого, встает вопрос и о других параметрах этой модели: как было показано в главе 2, энергия активации является неоднозначно определенным параметром, и может зависеть от температуры,

количества продиффундировавшего водорода и структуры материала, что противоречит теоретическим предпосылкам ловушечной модели [52].

Для того, чтобы исследовать альтернативный вариант описания ловушечных мод, мы предлагаем еще одну модель диффузии связанного водорода.

Ловушечная модель с помощью тензора поврежденности

Недавние экспериментальные работы [151], [152] исследуют поврежденность металлов и таким образом могут служить источником экспериментальных данных о поврежденности и ее распределении по объему металла. В частности, в работе [152], расширяя идею скалярной величины поврежденности, был предложен тензор поврежденности $\mathbf{D}$, который определяется как

$$(\mathbf{E} - \mathbf{D}) \cdot \mathbf{n} \delta S = \bar{\mathbf{n}}(\delta S - \delta S_T) \quad (127)$$

где δS - площадь некоторой элементарной площадки, δS_T - площадь повреждений на этой площадке, $\mathbf{n}$ - нормаль, задающая исследуемый поток, $\bar{\mathbf{n}}$ - нормаль к элементарной площадке.

Поскольку диффузия по ловушечным модам фактически является дополнительным потоком через повреждения твердого тела (микротрещины, поры, дислокации и т.д.), будем считать, что в дополнение к обычному диффузионному потоку в системе присутствует поток через повреждения металла. Поскольку поток диффузии газа $\mathbf{j}$ определяется как количество вещества, проходящего через единицу поверхности за единицу времени

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{V} S, \quad (128)$$

мы предполагаем, что поток связанного водорода "застревает" в повреждениях материала. Фактически, мы предлагаем определить стоковый поток через поврежденности $\mathbf{j}_T$ как

$$\mathbf{j}_T = \mathbf{D} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{D} \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + \mathbf{V} c). \quad (129)$$

Этот поток добавляется в уравнение (3.1.1) как тормозящий поток, и в конечном счете, уравнение диффузии в этом случае будет выглядеть как

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + \mathbf{V}c - \mathbf{D} \cdot D_{\text{eff}} \nabla c - \mathbf{D} \cdot \mathbf{V}c). \quad (130)$$

Несмотря на феноменологическую природу рассуждений и введения тензора поврежденности в качестве параметра, определяющего стоковый член, эта модель имеет свои преимущества. Во-первых, определение зависимости компонент тензора поврежденности от координаты проводится не зависящим от транспорта, десорбции или какого-либо другого явления, связанного с мобильностью водорода. Само понятие тензора поврежденности возникло при описании поврежденности металлов волновыми методами, а именно, методом акустической анизотропии [151], [152]. Рассмотрение его для описания параметра позволит избежать проблем, возникавших при рассмотрении модели МакНабба и Фостера при введении объемной плотности распределения количества ловушек связанного водорода N_T . Во-вторых, этот стоковый член можно рассматривать как первый шаг к введению независимой модели поврежденности, которая будет описывать распределение повреждений в твердом теле, их зависимость от времени, координаты и напряженно-деформированного состояния твердого тела (работы в этом направлении были проведены, например, в [177, 178]).

Во всех вышеперечисленных случаях (диффузия под действием напряжений, учет ловушечных мод по модели МакНабба, учет ловушечных мод с помощью тензора поврежденности) поля деформаций мы ищем из соотношений Дюамеля-Неймана. Поскольку мы рассматриваем линейное изотропное тело, плотность которого не меняется со временем, и пренебрегаем действием внешних массовых сил, эти соотношения принимают форму закона Гука:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \Rightarrow \frac{\nu}{1 - 2\nu} \nabla (\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0. \quad (131)$$

3.2 Постановка некоторых краевых задач

3.2.1 Связанная задача диффузии в сплошном цилиндре

Поскольку большая часть экспериментов проводится на цилиндрических образцах, в которых растягивающие напряжения приложены вдоль оси симметрии, мы рассматриваем краевую задачу для цилиндра при одноосном растяжении. Цилиндр радиуса r_{out} расположен так, что ось симметрии направлена вдоль оси $0z$; $r \in [0, r_o]$ (Рисунок 33). Мы считаем, что линейные параметры цилиндра вдоль оси z значительно превышают радиус r_{out} , и таким образом, мы можем воспользоваться гипотезой плоских сечений и принципом Сен-Венана и считать, что аксиальная деформация в каждом из них постоянна:

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \varepsilon_z = const. \quad (132)$$

В силу симметрии мы считаем, что $u_r = u_r(r)$ и не зависят от z -координаты, и тогда полное перемещение, согласно принципу суперпозиции линейной теории упругости, записывается как

$$\mathbf{u}(r, z) = u_r(r)\mathbf{e}_r + u_z(z)\mathbf{e}_z. \quad (133)$$

Мы предполагаем, что водород абсорбируется только с боковой поверхности, и в силу симметрии концентрация зависит только от r -координаты, $c = c(r)$.

Уравнение упругости в цилиндрических координатах будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\varphi}{r} = 0. \quad (134)$$

Здесь σ_r , σ_φ и σ_z являются компонентами тензора напряжений Коши:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z - 3\alpha c \right) + \frac{\partial u_r}{\partial r} - \alpha c \right] \\ \sigma_\varphi &= \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z - 3\alpha c \right) + \frac{u_r}{r} - \alpha c \right] \\ \sigma_z &= \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z - 3\alpha c \right) + \varepsilon_z - \alpha c \right] \end{aligned} \quad (135)$$

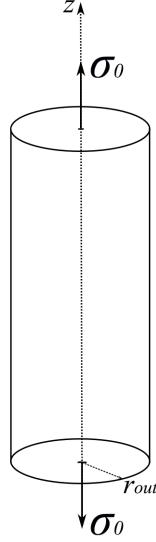


Рис. 33: Цилиндрический образец при осевом растяжении; водород диффундирует через внешнюю границу образца при $r = r_{out}$.

Граничные условия задаются растягивающим одноосным напряжением и свободной от напряжений боковой поверхностью, а также ограниченным перемещением в центре цилиндра:

$$\begin{aligned} u_r|_{r=0} < \infty; \quad \sigma_r|_{r=r_{out}} &= 0 \\ \sigma_z|_{z=\pm h} &= \sigma_0. \end{aligned} \quad (136)$$

Поскольку мы придерживаемся гипотезы плоских сечений, из выражения для σ_z , положив его равным σ_0 , можем получить выражение для нахождения ε_z :

$$\int_0^{r_{out}} \left(\varepsilon_z + \frac{\nu}{1-\nu} \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] - \alpha c \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) r dr = \frac{\sigma_0(1-2\nu)(1+\nu)}{E(1-\nu)}. \quad (137)$$

Уравнение диффузии записывается как:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} + Vc \right) + \frac{1}{r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} + Vc \right) \quad (138)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\text{eff}} &= D_0 \left(1 - \frac{cM\alpha}{RT\rho} \frac{E}{1-2\nu} \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z \right] \right) \\ V &= \frac{D_0ME}{RT\rho(1-2\nu)} \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \left[\frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z \right) - \alpha c \right] \end{aligned} \quad (139)$$

Граничным условием является ограниченность решения в центре цилиндра и поддерживаемая постоянной концентрация на внешней поверхности тела:

$$c|_{r=0} < \infty; \quad c|_{r=r_{out}} = c_*. \quad (140)$$

В качестве граничного условия для концентрации на поверхности цилиндра можно было бы задать поток по аналогии с граничными условиями (16) из главы 1. Однако в случае диффузии водорода в сталь реальные значения коэффициента диффузии на несколько порядков меньше коэффициента поверхностного массопереноса, и можно считать, что граница насыщается водородом до значения c_* мгновенно.

Исходное состояние - отсутствие водорода в твердом теле:

$$c|_{t=0} = 0. \quad (141)$$

Следует отметить, что у нас есть члены, зависящие от концентрации в упругой задаче, и коэффициенты, зависящие от деформаций в уравнении диффузии. Таким образом, мы имеем связанную задачу, и эти два уравнения не могут быть решены по отдельности.

В случае, если мы рассматриваем влияние ловушечных мод, у нас появляется дополнительное уравнение, определяющее ловушки. Если мы рассматриваем модель МакНабба и Фостера, то мы дополнительно решаем уравнение (125), а задача диффузии выглядит как

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial \theta_T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c_L}{\partial r} + V c_L \right) + \frac{1}{r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c_L}{\partial r} + V c_L \right) \\ D_{\text{eff}} &= D_0 \left(1 - \frac{c_L M \alpha}{RT \rho} \frac{E}{1 - 2\nu} \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z \right] \right) \\ V &= \frac{D_0 M E}{RT \rho (1 - 2\nu)} \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \left[\frac{\nu}{1 + \nu} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \varepsilon_z \right) - \alpha c_L \right]. \end{aligned} \quad (142)$$

Для решения дифференциального уравнения (125), являющегося определяющим уравнением для степени заполненности ловушек θ_T , необходимо начальное условие. Будем считать, что ловушки заполняются вместе с транспортом

диффузно-подвижного водорода внутрь тела (то есть до начала диффузии водорода в теле не присутствовал и не перераспределялся по ловушечным модам), и, таким образом,

$$c|_{t=0} = 0. \quad (143)$$

Отметим также, что, несмотря на то, что θ_T зависит от координаты непрямым образом (через зависимость от нее c_L), и поэтому не нуждается в дополнительном граничном условии.

Если мы рассматриваем учет транспорта связанного водорода по ловушечным модам с помощью тензора поврежденности, то, учитывая, что в этой краевой задаче для цилиндра $\mathbf{j} = j\mathbf{e}_r$, $\nabla c = \frac{\partial c}{\partial r}\mathbf{e}_r$, уравнение диффузии выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} + Vc - D_{rr} D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} - D_{rr} Vc \right) \\ + \frac{1}{r} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} + Vc - D_{rr} D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial r} - D_{rr} Vc \right) \end{aligned} \quad (144)$$

В этой задаче никаких дополнительных начальных или граничных условий не требуется.

3.2.2 Связанная задача диффузии в плоском теле

Рассмотрим бесконечное тело с полубесконечной трещиной начального полукруглого отверстия r_0 , из соображений симметрии будем рассматривать правую половину интересующей нас геометрии (рисунок 34). Мы применяем асимптотические граничные условия на круговом расстоянии $R = 10000r_0$ от вершины трещины, что позволяет рассматривать нашу задачу в подходе малых деформаций и не противоречить уравнениям упругости. Предположим, что в начальный момент в твердом теле водорода нет:

$$c|_{t=0} = 0. \quad (145)$$

Мы считаем, что водород диффундирует изнутри трещины, причем в отличие от задачи с цилиндром, во избежание физических противоречий мы

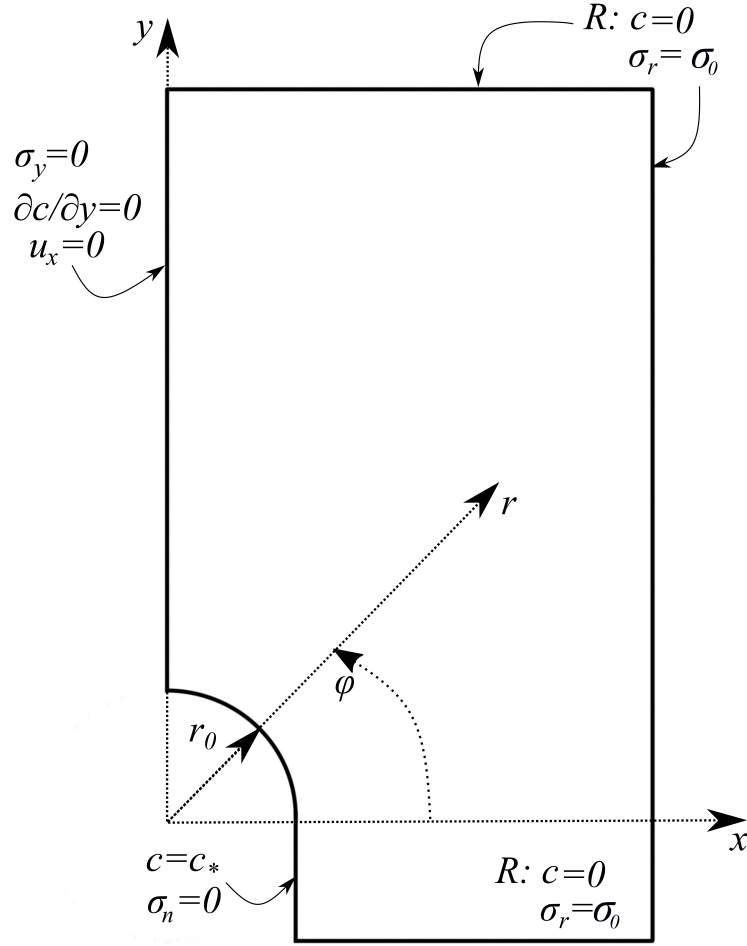


Рис. 34: Геометрия бесконечной плоскости с полубесконечным отверстием радиуса r_0 . Показаны все граничные условия.

будем задавать не концентрацию, а поток, а на бесконечности (то есть при $R = 10000r_0$) водород отсутствует:

$$c|_{r=r_0} = c_*, \quad \frac{\partial c}{\partial n} c|_{x=r_0, y<0} = \beta(c|_{x=r_0, y<0} - c_*), \quad c|_{r=R} = 0. \quad (146)$$

На бесконечности действуют напряжения σ_0 , поверхность трещины свободна от нагружения:

$$\sigma_r|_{r=r_0} = 0, \quad \sigma_r|_{x=r_0, y<0} = 0, \quad \sigma_r|_{r=R} = \sigma_0. \quad (147)$$

И дополнительно, поскольку мы рассматриваем только часть геометрии, мы накладываем условия сшивки, а именно – отсутствие скачка концентрации, нормальных перемещений и касательных напряжений:

$$\frac{\partial c}{\partial x}|_{x=0, y>r_0} = 0, \quad \sigma_y|_{x=0, y>r_0} = 0, \quad u_x|_{x=0, y>r_0} = 0. \quad (148)$$

Разделим нашу геометрию на две области: $x > 0$ (первая) и $x < 0$ (вторая). Первую область разумно представлять в полярных координатах, вторую – в декартовых. Таким образом, мы будем иметь два набора уравнений для решения задачи.

3.3 Численное решение и обсуждение результатов

Поскольку поставленные краевые задачи являются связанными, мы решаем их численно. Для этого воспользуемся методом конечных разностей [180] и аппроксимируем уравнения диффузии и упругости конечно-разностными схемами. Для того, чтобы обеспечить консервативность физических величин безотносительно к ошибкам, которые вносятся конечно-разностной схемой, будем пользоваться интегральными формами балансовых соотношений. В частности, уравнение упругости (131) в интегральном виде выглядит следующим образом:

$$\int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} dS = 0, \quad (149)$$

а уравнение диффузии следует из интегрального баланса массы (117), где диффузионный поток $\mathbf{j}$ записывается с помощью химических потенциалов:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c dV = \int_S \mathbf{n} \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + \mathbf{V} c) \quad (150)$$

В случае задания ловушечных мод с помощью тензора поврежденности соответственно меняется правая часть уравнения (150), при описании ловушек методом МакНабба мы оставляем определяющее уравнение для ловушек в его первоначальной форме.

Поскольку концентрация c и перемещения u являются величинами, которые задаются в точках пространства, мы аппроксимируем их в узлах сетки. σ , D_{eff} , V являются коэффициентами сил (или термодинамических сил), поэтому их мы задаем в ячейках сетки.

Шаг по времени τ будем обозначать индексом n (n от 0 до N).

В задаче об одноосном растяжении цилиндра мы вводим одномерную разностную сетку $r_i = i\Delta r_i$, $i = 0 \dots M - 1$. Поскольку мы ожидаем сильных

нелинейных эффектов у границы, мы используем неравномерное распределение сетки, которое сгущается к внешней границе по правилу геометрической прогрессии. Ячейка, расположенная между i -тым и $i + 1$ -ым узлом, обозначается как $(i + 1/2)$, а координата ее центра находится по формуле $r_{i+1/2} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$. Объем, который приходится на каждый узел от 1 до $M - 1$ равен $V_i = r_i \Delta \varphi (r_{i+1/2} - r_{i-1/2})$. Объемы граничных узлов находятся по формулам $V_{M-1} = r_{M-1} \Delta \varphi (r_{M-1} - r_{M-1-1/2})$ для узла $M - 1$ и $V_0 = \Delta \varphi r_{1/2}^2 / 2$ для 0-го узла.

Переменные, которые мы определяем в узлах (то есть концентрация s и перемещение u), аппроксимируются следующим образом:

$$\psi(r_i) = \psi_i, \quad \frac{\partial \psi_i}{\partial r} = \frac{1}{r_{i+1/2} - r_{i-1/2}} \left(\frac{\psi_{i+1} + \psi_i}{2} - \frac{\psi_i + \psi_{i-1}}{2} \right) \quad (151)$$

Переменные, которые определяются в ячейках (то есть коэффициент диффузии D_{eff} и коэффициент V) аппроксимируются следующим образом:

$$\psi(r_{i+1/2}) = \psi_{i+1/2} = \frac{\psi_{i+1} + \psi_i}{2}, \quad \frac{\partial \psi_{i+1/2}}{\partial r} = \frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{\Delta r_i} \quad (152)$$

Уравнение для нахождения аксиальной деформации (137) аппроксимируем через сумму, чтобы учесть интегрирование:

$$\begin{aligned} \varepsilon_z = & (r_{i+1} - r_i) \frac{1}{\sum_{i=0}^{M-2} r_{i+1/2} (r_{i+1} - r_i)} \times \\ & \times \left(\frac{\sigma_0 (1 - 2\nu)(1 + \nu)}{E(1 - \nu)} - \frac{\nu}{1 - \nu} \sum_{i=0}^{M-2} \left[\frac{r_{i+1/2}}{\Delta r_i} (u_{i+1}^n - u_i^n) + \frac{u_{i+1}^n - u_i^n}{2} \right] \right. \\ & \left. + \alpha \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \sum_{i=0}^{M-2} r_{i+1/2} \frac{c_{i+1} + c_i}{2} \right). \end{aligned} \quad (153)$$

Уравнение упругости (149) в узлах $i = 1 \dots M - 2$ аппроксимируется следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r_{i+1/2} - r_{i-1/2}} \left[\frac{r_{i+1/2}}{\Delta r_i} (u_{i+1} - u_i) - \frac{r_{i-1/2}}{\Delta r_{i-1}} (u_i - u_{i-1}) \right] - \frac{1}{r_i} u_i \\ & + \alpha \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \left[c_i - \frac{1}{r_{i+1/2} - r_{i-1/2}} \left(r_{i+1/2} \frac{c_{i+1} + c_i}{2} - r_{i-1/2} \frac{c_i + c_{i-1}}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (154)$$

Из ограниченности решения следует, что в узле $i = 0$ уравнение упругости сводится к условию нулевых перемещений, $u_0 = 0$.

Уравнение диффузии (150) в узлах $i = 1 \dots M-2$ аппроксимируем с использованием противопотоковой схемы, которая применяется в уравнениях переноса при моделировании дополнительной термодинамической силы [180]:

$$r_i \frac{c_i - c_i^n}{\tau} = \frac{1}{r_{i+1/2} - r_{i-1/2}} \left[D_{\text{eff}(i+1/2)} \frac{r_{i+1/2}}{\Delta r_i} (c_{i+1} - c_i) - D_{\text{eff}(i-1/2)} \frac{r_{i-1/2}}{\Delta r_{i-1}} (c_i - c_{i-1}) \right. \\ \left. + r_{i+1/2} \left(\frac{|V_{i+1/2}| + V_{i+1/2}}{2} c_{i+1} - \frac{|V_{i+1/2}| - V_{i+1/2}}{2} c_i \right) \right. \\ \left. - r_{i-1/2} \left(\frac{|V_{i-1/2}| + V_{i-1/2}}{2} c_i - \frac{|V_{i-1/2}| - V_{i-1/2}}{2} c_{i-1} \right) \right] \quad (155)$$

Все конечно-разностные уравнения решаются с помощью алгоритма Томаса (метода прогонки для трехдиагональной матрицы) [180].

Уравнения диффузии с учетом ловшечных мод записываются аналогично; компоненты тензора поврежденности D_{rr} определяются в ячейках, а добавка производной заполненности ловушек с помощью модели МакНабба учитывается не как потоковый член, а как стоковый член в уравнении, $N_{Ti} \frac{\theta_{Ti} - \theta_{Ti}^n}{\tau}$. Уравнение для определения заполненности ловушек записывается как уравнение по узлам.

Численная схема верифицируется на известном решении уравнения для задачи тепло- и массопереноса в телах с аксиальной симметрией с краевыми условиями Дирихле (первого типа) [181]:

$$c(r, t) = c_* \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n J_1(\mu_n)} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_0 t}{r_{out}^2} \right) J_0 \left(\mu_n \frac{r}{r_{out}} \right) \right] \quad (156)$$

где J_0 и J_1 – функции Бесселя, μ_n – нули функции Бесселя, $J_0(\mu_n) = 0$.

Для решения задачи о полубесконечной трещине исходную геометрию (рисунки 34) мы делим на две части, которые разделены между собой прямой $y = 0$. Зададим в первой области полярную конечно-разностную сетку $r_i = i\Delta r$, $\varphi_i = i\Delta\varphi$, $x_i = i\Delta x$, $y_i = i\Delta y$. Здесь мы будем задавать равномерную сетку, поскольку в силу естественных причин контрольные объемы у поверхности трещины будут меньше, чем контрольные объемы точек, отдаленных от нее. Для того, чтобы склеить эти области, мы введем дополнительные условия на

перемещения и концентрации вдоль прямой $y = 0$:

$$u|_{\varphi=0, r=r_i} = u|_{y=0, x=x_i}, \quad c|_{\varphi=0, r=r_i} = c|_{y=0, x=x_i}. \quad (157)$$

Все дальнейшие процедуры аналогичны построению численной схемы для цилиндра.

3.3.1 Результаты и обсуждение

При решении краевой задачи о сплошном цилиндре мы моделируем эксперимент о водородном насыщении цилиндрических образцов в течение 96 часов [7, 184]. После насыщения образцов в водородосодержащей среде они были разделены на несколько равных частей, с некоторых из которых срезались слои толщиной в 60, 110 и 210 мкм. В результате измерений концентраций водорода по массе с помощью масс-спектроскопического метода было получено, что слой толщиной 110 мкм содержит весь водород, а слой толщиной 60 мкм – не менее 70% всего водорода. Для описания возникновения приповерхностного слоя мы будем ориентироваться на эти экспериментальные результаты.

Значения плотности, молярной массы, упругих констант стали, а также коэффициент диффузии водорода взяты из [179] для стали Т24. Параметры ловушечной модели p и k взяты из работы [60] для стали. Параметр α , соответствующий расширению за счет диффузии водорода, выбран так, чтобы все деформации твердого тела оставались в диапазоне линейно-упругой области. Все параметры представлены в таблице 3.

Зависимость компонент тензора поврежденности от координаты – из работы [151].

Работы [58, 183] постулируют экспоненциальную зависимость распределения ловушечных мод от пластической деформации. В свою очередь, пластическая деформация в этих исследованиях зависит от координаты, поскольку авторы модели считают, что наибольшее значение пластической деформации скапливается у границы. Поскольку мы не рассматриваем влияние пластических эффектов, положим $N_T = N_{T0} \exp(\gamma(1 - r))$. Согласно [183], $N_{T0} = 8.5 * 10^{20}$ 1/м,

а само значение поврежденности при продвижении вглубь материала меняется почти в 100 раз. Поэтому значение показателя экспоненты можно положить $\gamma = -4.6$.

Так как все уравнения можно переписать для нормированной концентрации c/c_* , знание величины внешней концентрации c_* не требуется.

Поскольку мы рассматриваем возможности представленной модели, мы можем пренебречь возможными неточностями или несоответствиями в параметрах и рассматривать их как параметры какого-то модельного материала.

Таблица 3: Физические и геометрические параметры материала.

Параметры	Значение
Коэффициент диффузии D_0 , $\text{мм}^2/\text{с} \cdot 10^{-7}$	0.035
Температура T , К	293
Модуль Юнга E , ГПа	182
Коэффициент Пуассона ν	0.295
ρ/M , моль/ м^3	14.5e3
Внешний радиус r_{out} / радиус раскрытия трещины r_0 , мм	1.1
Вероятность захвата атома водорода ловушкой $p \cdot 10^6$, 1/с	2.13
Вероятность вылета атома водорода из ловушки $k \cdot 10^{-3}$, 1/с	5.63

Решение связанной задачи диффузии в сплошном цилиндре

Нам удалось провести расчеты только за время менее 60 часов: при достаточном насыщении водородом образца эксперименты начинают показывать возникновение пластичности на поверхности твердого тела, и, соответственно, мы приближаемся к рамкам применимости модели. Фактически, мы можем утверждать, что мы исследуем только начало процесса диффузии и возможное зарождение приграничного слоя.

Двумя основными параметрами, определяющими процесс диффузии, являются эффективный коэффициент диффузии D_{eff} и коэффициент при линейном

члене концентрации V . Оба они зависят от концентрации водорода и величины деформации.

Значение коэффициента диффузии существенно зависит от концентрации водорода и напряженно-деформированного состояния стали, так как значение эффективного коэффициента диффузии различается внутри образца почти в десять раз (рисунок 35). Также можно отметить, что эффективный коэффициент диффузии увеличивается со временем, а скорость его роста непостоянна и со временем уменьшается. Профиль зависимости эффективного коэффициента диффузии от координаты практически не меняется.

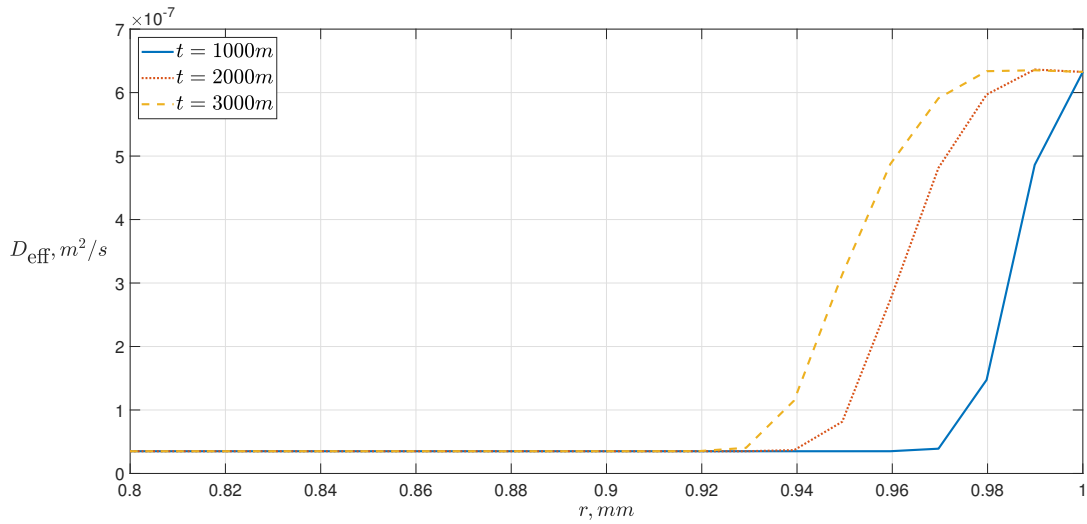


Рис. 35: Зависимость эффективного коэффициента диффузии D_{eff} от координаты при различных временах, $\sigma_0 = 0.1$ ГПа.

Коэффициент дополнительной термодинамической силы концентрации V во втором члене уравнения (119) меняется со временем не так критично (рисунок 36), однако значение слагаемого Vc в уравнении диффузии по порядку величины сопоставимо со слагаемым $D_{\text{eff}}c$.

Хотя в короткие промежутки времени водород довольно быстро проникает в металл, из рисунка 37 мы видим, что через некоторое время процесс перераспределения водорода замедляется, а затем с увеличением времени распределение концентраций водорода меняется незначительно. Мы также можем заметить, что хотя коэффициент диффузии все еще велик в этой пограничной зоне, коэффициент диффузии в объеме значительно меньше (рисунок 35). Это приводит

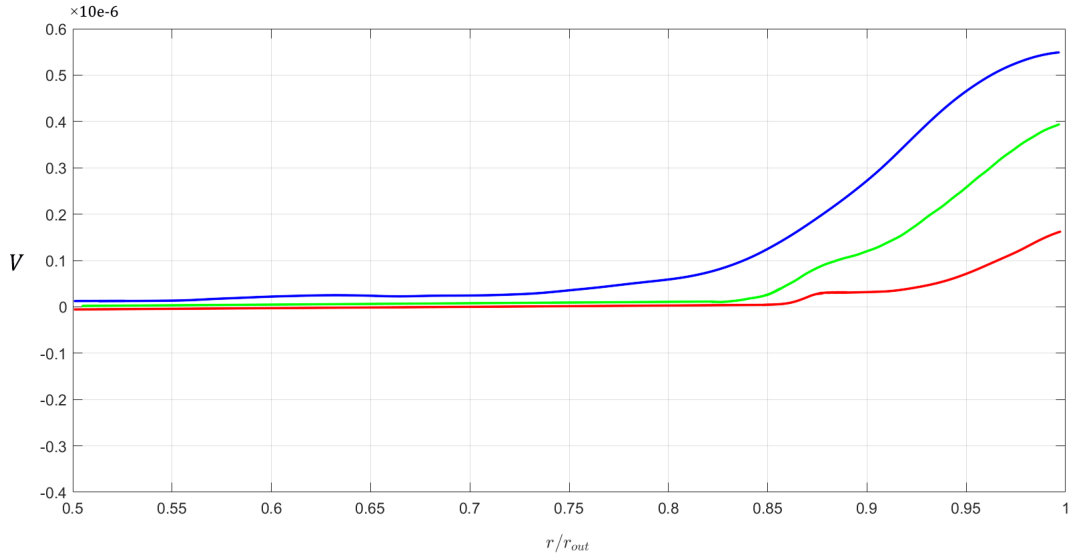


Рис. 36: Зависимость коэффициента V от координаты при различных временах, $\sigma_0 = 0.1$ ГПа.

к большому насыщению водородом пограничного слоя, а не к классическому распространению профиля концентрации вглубь.

Этот экспериментально наблюдаемый эффект обычно связывают с заполнением водородных ловушек внутри кристаллической решетки металла. Однако экспериментально наблюдаемое многократное отличие концентрации водорода в центральной и приграничной частях образцов часто необъяснимо, поскольку экспериментальные образцы изготавливаются таким образом, чтобы механическая обработка не нарушала исходную однородность металла во всем объеме образца. В нашей модели мы получаем эффект замедления распространения водорода при его транспорте внутри металла из общих положений нелинейной неравновесной термодинамики, которая ранее описывалась только с помощью эмпирических или феноменологических терминов, вводимых в уравнение диффузии.

Полученный профиль концентрации внутри металла сильно неоднороден: значения концентрации вблизи границы и в тонком пограничном слое в сотни раз превышают концентрацию внутри образца. Это указывает на то, что в случае исследования образования приповерхностного наводороженного слоя кор-

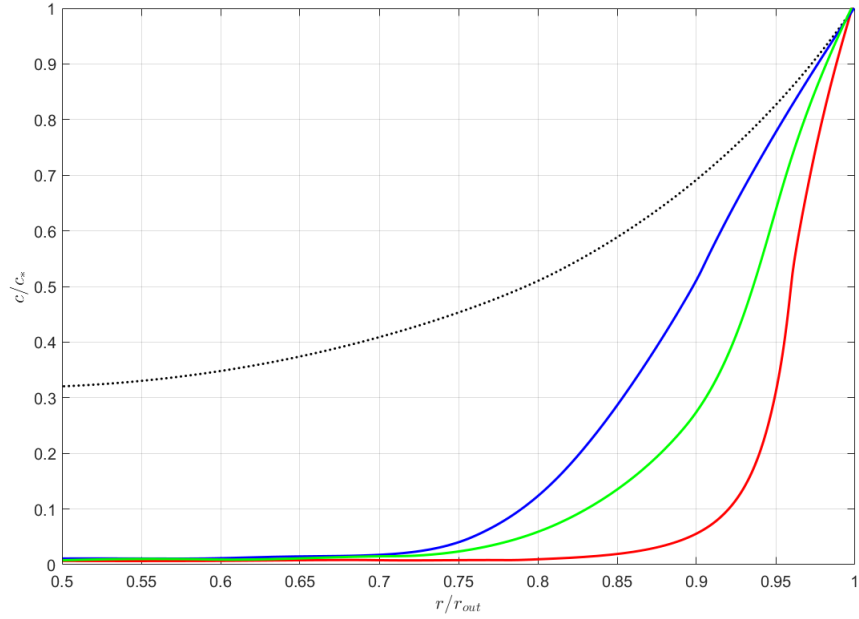


Рис. 37: Зависимость отношения концентрации к величине внешней концентрации c/c_* от координаты с интервалом $t = 1000$ минут (черным пунктиром показано аналитическое решение уравнения диффузии без учета напряженно-деформированного состояния для $t = 3000$ минут), $\sigma_0 = 0.1$ ГПа.

ректный учет напряженно-деформированного состояния может частично описать возникновение локальных высоких градиентов концентрации.

Увеличение растягивающих осевых напряжений существенно не меняет процесс диффузии и профиль концентрации (рис. 38). С увеличением растягивающих напряжений диффузия происходит быстрее, значительно ускоряясь при напряжениях, близких к пределу текучести. Это связано как с тем фактом, что кристаллическая решетка металла расширяется, позволяя молекулам водорода диффундировать в металл с меньшим сопротивлением, так и с тем фактом, что растяжение вдоль оси симметрии снижает величину запирающих напряжений, тем самым ослабляя эффект блокировки.

Рассмотрим теперь решения уравнение диффузии с учетом ловушечной модели. На рис. 39 и 40 представлены решения краевых задач при различных значениях времени (1000, 2000 и 3000 минут от начала процесса диффузии).

На рисунке 39 представлена зависимость решения уравнения диффузии с учетом ловушечных мод по МакНаббу. Мы видим, что профиль концентрации

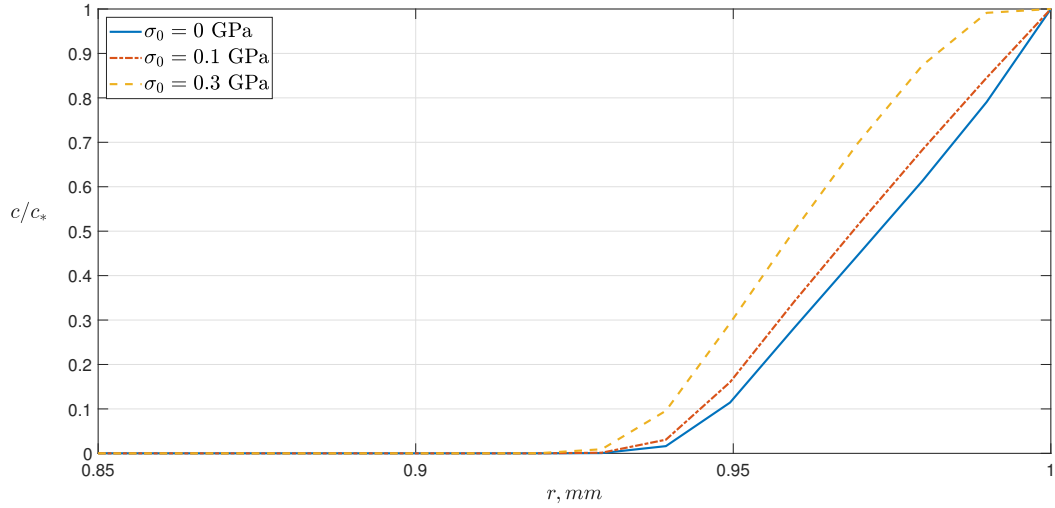


Рис. 38: Зависимость отношения концентрации к величине внешней концентрации c/c_* от координаты при различных значениях аксиальных напряжений σ_0 , $t = 800$ мин.

практически не продвигается в глубь металла со временем, демонстрируя тот самый запирающий эффект и образование приповерхностного слоя, который наблюдался экспериментально. Стоит отметить, однако, что этот результат был получен с использованием феноменологической зависимости N_T от координаты [58], которая была построена исходя из предположений о сильно неравномерном распределении водорода по образцу в результате его транспорта из внешней среды. При задании линейного распределения ловушек N_T таих сильных градиентов концентрации у поверхности не наблюдается. Мы можем сделать вывод о том, что именно экспоненциальное задание распределения ловушек оказывает критическое влияние на характер транспорта водорода внутрь металлов. Модель МакНабба может быть использована в качестве вспомогательной модели при решении водородных задач, однако описывать возникновение пограничного слоя из первых принципов, основываясь на физических представлениях о процессах, не может.

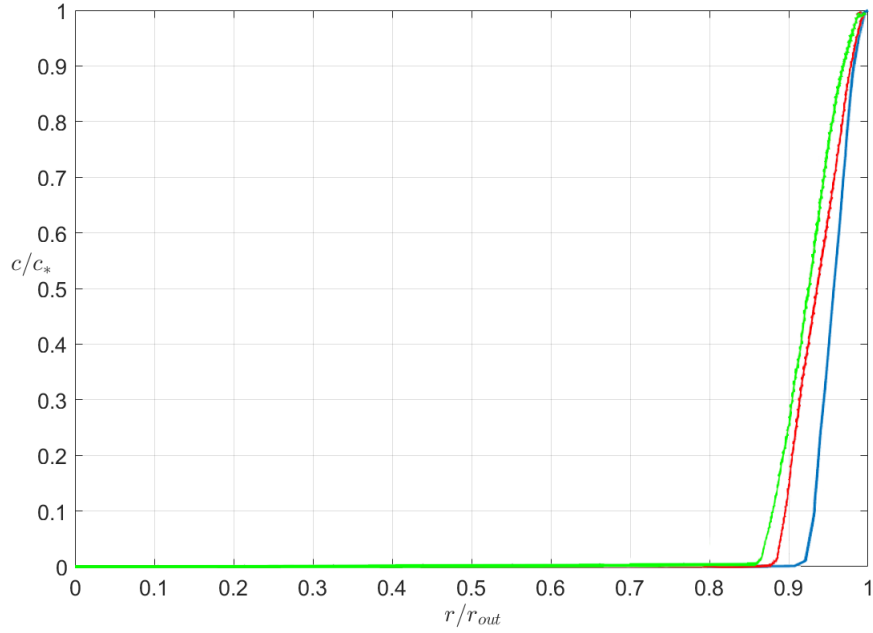


Рис. 39: Профиля концентрации при различных временах с интервалом $t = 1000$ минут. Ловушечные моды учитываются через модель МакНабба, распределение ловушек N_T задано экспоненциально.

Учет диффузии водорода по ловушкам с помощью тензора поврежденности (рисунок 40) приводит к тому, что явный запирающий эффект не создается, и со временем градиент концентрации имеет тенденцию к сглаживанию, а сам водород – к продвижению в глубь металлического образца. По всей видимости, результат связан с независимостью компонент тензора поврежденности от времени и, как следствие, учесть степень заполненности этих ловушек, а также перераспределение водорода из них в межзеренные промежутки (и наоборот) оказывается невозможным.

Однако этот подход остается привлекательным для дальнейших исследований. Во-первых, мы получили, что задание некоторой стоковой модели, распределение которой получается из независимых процессу диффузии экспериментальных исследований, позволяет описать замедление продвижения приповерхностного насыщенного водородом слоя. Во-вторых, в качестве этой стоковой модели может быть выбран не только тензор поврежденности, но и любые другие модели, рационально учитывающие влияние неоднородностей, микроструктуры

и прочих дефектов металла на диффузию водорода (например, такие исследования проводились в [177, 178]).

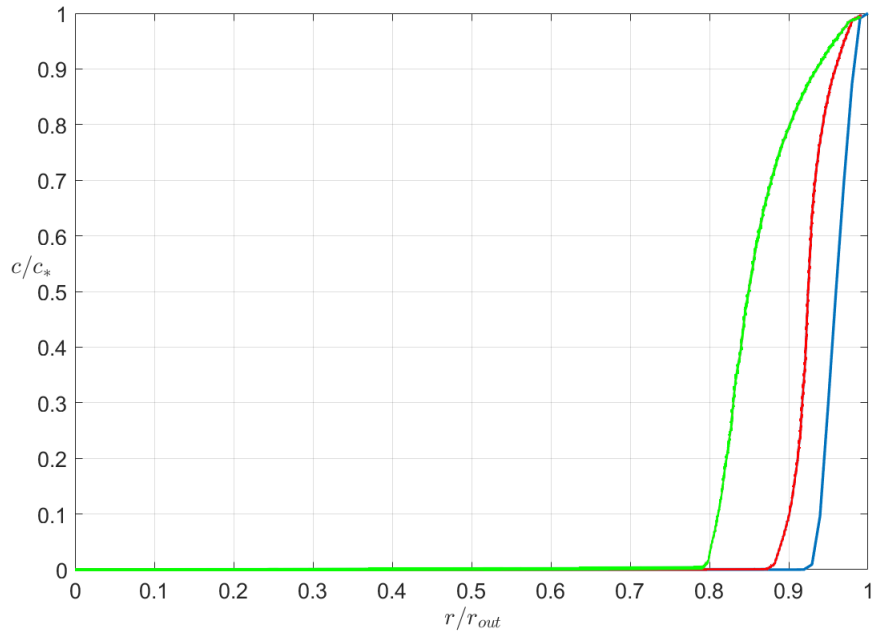


Рис. 40: Профиля концентрации при различных временах с интервалом 1000 минут. Ловушечные моды учитываются с помощью тензора поврежденности.

Мы видим, что профили концентраций, их характер, отличаются не сильно, и в целом, модель МакНабба можно заменить моделью диффузии, построенной с помощью тензора поврежденности. Эта замена позволяет более физично учитывать распределение ловушек. Однако она не учитывает заполняемость ловушек и "выключение" диффузии, как это происходит в модели МакНабба: в отличие от ярко выраженного поверхностного слоя, который практически не изменяется со временем, вторая модель не может остановить распространение водорода внутрь металлов. Дополнение этой модели некими определяющими соотношениями, чтобы она могла более точно описывать эволюцию поверхностного слоя, является направлением дальнейших исследований.

Стоит отметить, что во всех случаях применения ловушечной модели водород концентрируется в зоне, не превышающей расстояние $0.15r/r_{out}$, что при рассматриваемом нами внешнем радиусе в 1.1 мм (таблица 3) действительно

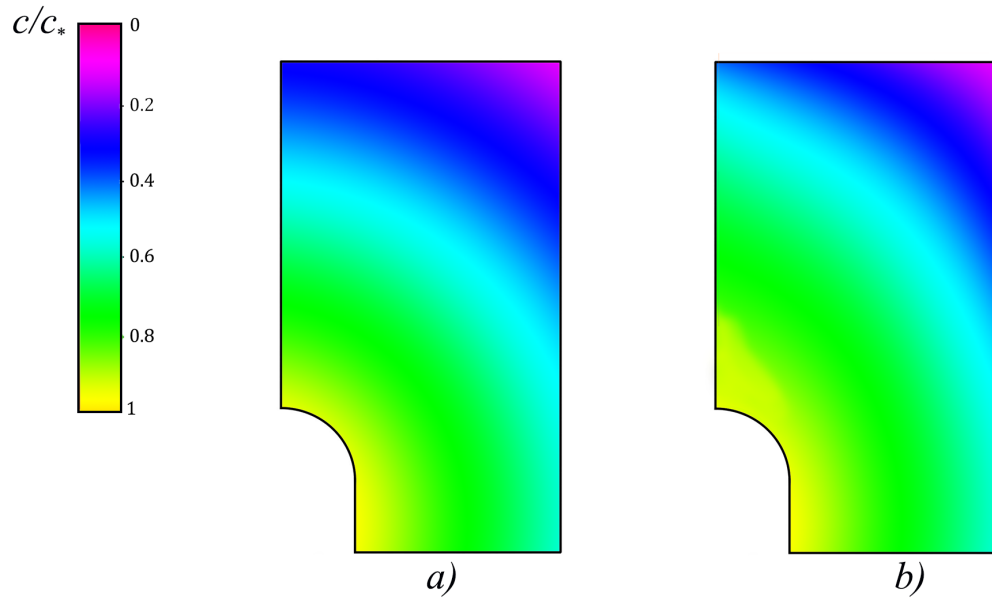


Рис. 41: Численное решение уравнения диффузии для заданной геометрии в момент времени $t = 1000$ минут после начала процесса диффузии; а) – результирующее распределение водорода для уравнения диффузии; б) – для диффузии с учетом стокового члена через тензор поврежденности).

представляет собой величину, близкую к экспериментальным результатам в 110 мкм, на которые мы ориентируемся.

Решение связанной задачи диффузии в плоском теле

Зависимости концентраций водорода от координаты показаны на рисунках 41, 42 и 43. Поскольку в задаче о растяжении одноосного цилиндра мы выяснили, что модель МакНабба описывает возникновение приграничного насыщенного водородом слоя в силу задаваемого распределения ловушек, обратимся сразу к ловушечной модели с учетом тензора поврежденности.

Мы видим, что использование полного химического потенциала даже в случае линейной упругости приводит к формированию слоя с повышенными локальными концентрациями водорода. Учет ловушечной модели захвата водорода получаем пограничный слой, углубляющийся в твердый материал в вершине трещины. Это происходит из-за более высоких значений деформаций по направлению φ , и диффузионный поток становится более восприимчивым к изменению величины деформаций. Это соответствует наблюдаемым экспери-

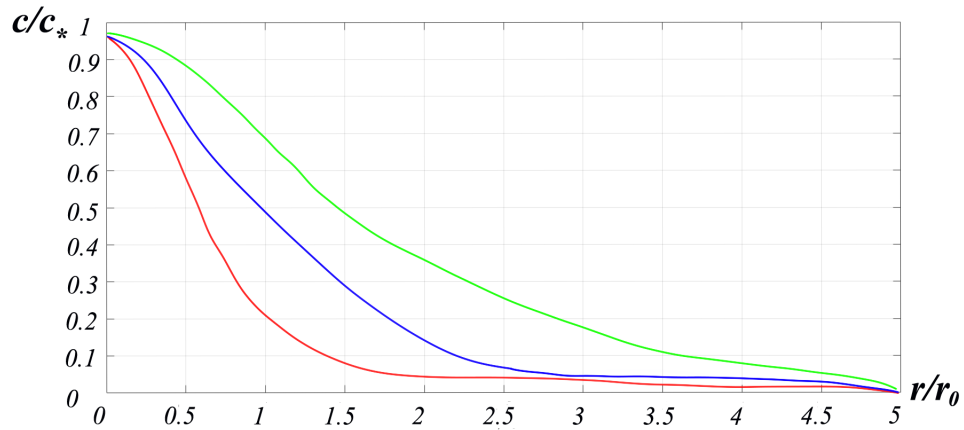


Рис. 42: Зависимость распределения водорода от координаты в различные периоды времени (красная линия – 1000 мин, синяя линия – 2000 мин, зеленая линия – 3000 мин), без учета стоковых членов.

ментам, которые показывают, что водородное охрупчивание делает трещину более нестабильной по сравнению с поведением трещины в безводородной среде. Крайне неравномерное распределение водорода по всей поверхности трещины также может быть причиной наблюдаемого экспериментально растрескивания вдоль направления роста трещины. (например, [182, 159]).

Из рисунка 42 видно, что даже отсутствие стокового члена приводит к высоким градиентам концентрации на поверхности трещины. Однако линейное поле упругих напряжений не может удержать этот градиент концентрации, и пограничный слой со временем начинает размываться, как если бы диффузия шла вообще без влияния напряженно-деформированного состояния. Поскольку экспериментально мы не наблюдаем этого размытия, можно сделать вывод, что в общем случае полученное нами уравнение баланса массы может служить основой для описания диффузии водорода в стали, но необходимы дополнительные модификации этого уравнения.

Рассмотрим теперь влияние учета ловушечных мод на распределение водорода внутри металла (рисунок 43).

Учет стокового члена в уравнении диффузии существенно меняет картину распределения водорода (рисунок 43). Возникающие градиенты концентрации сохраняются во времени, и пограничный слой не размывается, как в предыду-

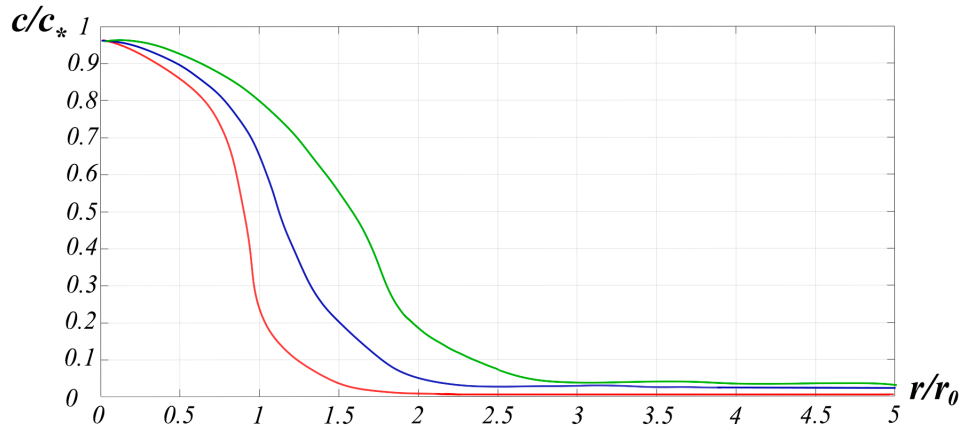


Рис. 43: Зависимость распределения водорода от координаты в различные периоды времени (красная линия – 1000 мин, синяя линия – 2000 мин, зеленая линия – 3000 мин), учтена ловушечная модель, описываемая тензором поврежденности.

щем случае, а продвигается вглубь металла, поддерживая высокие градиенты концентрации водорода. Следует отметить, что полученные результаты были получены не с использованием модели захвата МакНабба, которая является феноменологической и требует уточнения параметров материала от эксперимента к эксперименту, а с использованием понятия тензора поврежденности, значения которого могут быть взяты из независимого эксперимента. Можно также предположить, что полученные результаты свидетельствуют о том, что модели учета микроповреждений металлов могут существенно улучшить описание диффузии водорода в металлы без необходимости использования противоречивой модели Мак-Набба.

3.4 Основные результаты

- В рамках линейной неравновесной термодинамики была разработана новая модель диффузии газовой компоненты в твердое тело, подвергающееся термо-механическим нагрузкам. Было получено локальное уравнение диффузии газовой компоненты, учитывающее напряженно-деформированное состояние твердого тела и его взаимовлияние на диффузионный процесс, температуру в системе, концентрацию проникшей внутрь твердого тела га-

зовой компоненты. Модель была специфицирована для случая диффузии водорода в металлы.

- Для построенной модели диффузии водорода в металлы была предложены модели стоковых членов, которые описывают второй канал диффузии связанного водорода по ловушечным модам. Была рассмотрена классическая модель МакНабба и Фостера, описывающая диффузию по ловушкам в терминах заполненности этих ловушек. Кроме того, на основе рациональных рассуждений была предложена модель диффузии с использованием тензора поврежденности.
- Для анализа влияния напряженно-деформированного состояния, а также для анализа вклада диффузии по ловушкам были решены две краевые задачи: задача об аксиальном растяжении сплошного цилиндра, через свободную боковую поверхность которого диффундирует водород, а также плоская задача о полубесконечной полукруговой трещине, через поверхность которой диффундирует водород.
- Было показано, что при моделировании диффузии вблизи поверхности важно учитывать напряженно-деформированное состояние металла, которое может привести к существенному локальному увеличению концентрации.
- Модель МакНабба и Фостера позволяет достаточно точно описать возникновение приповерхностного наводороженного слоя, однако сильные нелинейные профили концентрации и запирающий диффузию эффект возникают только вследствие задания нелинейного распределения ловушек. Предложенная модель ловушечных мод с использованием тензора поврежденности не показывает запирающий эффект, однако описывает возникновение локальных увеличений концентрации у поверхности.

- Описано возникновение приповерхностного наводороженного слоя с повышенными содержаниями водорода. Результаты моделирования удовлетворяют экспериментальным количественно и качественно.

Заключение

В работе дополнена модель диффузии газовой составляющей в твердое тело, основанная на теории химических потенциалов и принципах линейной неравновесной термодинамики, и предложены улучшения как для учета диффузии в химических реакциях в твердых телах, так и для описания процессов массопереноса водорода в металлы. Проведен анализ влияния напряженно-деформированного состояния металла на диффузионный процесс для случая линейно-упругих напряжений, а также для случая линейного изотропного кинематического упрочнения. Учтены различные способы описания диффузии связанного водорода.

Получены следующие основные результаты:

- Было исследовано влияние диффузии под действием напряжений на скорость распространения фронта химической реакции. Для описания этих процессов использована модель тензора химического сродства, а также рассмотрена зависимость коэффициента диффузии от механических нагрузок. В дополнение к рассмотрению феноменологически мотивированной зависимости коэффициента диффузии от напряжения процесс диффузии также исследовался на основе рационально сформулированной модели тензорной диффузии. Кинетика распространения фронта химической реакции в зависимости от приложенных внешних нагрузок исследована для двух краевых задач: прямоугольного блока в плоско-напряженном состоянии и тела со сферической симметрией. Проведено сравнение результатов для трех типов закона диффузии: один с постоянным коэффициентом диффузии, феноменологически мотивированный и предложенный тензорный, рациональный подход.
- Для определения энергии связи водорода в гидриде титана были проведены различные эксперименты в одних и тех же условиях на порошковых образцах гидрида титана. На основании экспериментальных данных методом горячей вакуумной экстракции водорода построены спектры термодесорб-

ции при ступенчатом изменении температуры. Следуя модели Киссинджера, согласно которой распад твердого тела является химической реакцией первого порядка, были построены зависимости Аррениуса, из которых были определены значения энергии связи.

- В результате применения подхода линейной неравновесной термодинамики было получено уравнение локального баланса диффузионной составляющей, учитывающее зависимость процесса диффузии от напряженно-деформированного состояния твердого тела, концентрации газовой составляющей внутри него и других термомеханических характеристик. Новое уравнение диффузии представляет собой модифицированное уравнение Фика с непостоянным коэффициентом диффузии и дополнительным членом в выражении для диффузионного потока, который линейно пропорционален концентрации газового компонента, а коэффициент пропорциональности также зависит от деформаций в твердом веществе и концентрации газа. Это уравнение было специфицировано на случай транспорта водорода в металлы из внешней среды, были исследованы влияния линейно-упругих полей напряжений. В уравнение несколькими способами был введен второй канал диффузии, отвечающий за массоперенос связанного водорода.
- Для анализа результатов полученных моделей диффузии и их верификации были численно решены осесимметричная и плоская задачи. Разработаны, построены и апробированы численные методы для решения связанных краевых задач диффузии.
- Разработан и реализован комплексный подход к описанию возникновения и поведения насыщенного водородом поверхностного слоя в металлах, наблюдаемого экспериментально.

Полученные результаты позволили наиболее полно описать ряд наблюдаемых экспериментально феноменов, возникающих в результате транспорта водорода из внешней среды в металлы. В частности, были предложены рацио-

нальные модели диффузии, описывающие возникновение больших локальных градиентов концентрации водорода из первых принципов. Данные модели могут быть использованы в дальнейшем для разработки комплексных теорий, описывающих проблемы водородного охрупчивания, для прогноза износа и времени эксплуатации конструкционных материалов, а также при создании более общих теорий о транспорте газовой компоненты внутрь твердого тела.

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы. Во-первых, при моделировании химических процессов в твердых телах с использованием методов, основанных на тензорном представлении химического сродства, зависимостью диффузии от напряжений и влиянием напряженно-деформированного состояния на нее можно пренебречь. Во-вторых, анализ экспериментальных результатов горячей вакуумной экстракции водорода из его соединений с титаном говорит о том, что, по всей видимости, гидрид нельзя считать химическим соединением, поскольку энергии активации абсорбции и десорбции водорода соответствуют не энергии активации химических связей, а смеси, возникшей в результате окклюзии. Эти же результаты ставят под вопрос адекватность описания значений распределения водорода в металле, полученной методом термодесорбционных спектров, и свидетельствуют о том, что модели диффузии, использующие своими константами различные энергии активации, скорее всего не смогут описать широкий спектр экспериментов. В-третьих, решение связанных краевых задач диффузии свидетельствует о значительном влиянии напряженно-деформированного состояния на распределение водорода внутри металла. Несмотря на то, что линейно-упругие поля напряжений и деформаций не способны создать стабильный во времени поверхностный слой, уже они способствуют неклассическому решению диффузии и возникновению больших локальных градиентов концентраций. При рассмотрении второго канала диффузии как массопереноса связанного водорода вместо ловушечной модели МакНабба, имеющей проблемы с самосогласованностью и определением

констант модели, можно использовать модель с использованием тензора поврежденности.

Список литературы

- [1] Nie Y. et al. Hydrogen embrittlement of a 1500-MPa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain structure //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – Т. 43. – №. 5. – С. 1670-1687.
- [2] Figueroa D., Robinson M. J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels //Corrosion Science. – 2008. – Т. 50. – №. 4. – С. 1066-1079.
- [3] Sriraman K. R. et al. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings //Electrochimica Acta. – 2013. – Т. 105. – С. 314-323.
- [4] Хрусталеv Ю. А. и др. Образование водорода при сухом трении металлов //Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – №. 5. – С. 1355-1357.
- [5] Martinsson A., Sandstrom R. Hydrogen depth profile in phosphorus-doped, oxygen-free copper after cathodic charging //Journal of Materials Science. – 2012. – Т. 47. – №. 19. – С. 6768-6776.
- [6] Alekseeva E. L. et al. Surface vs diffusion in TDS of hydrogen //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2019. – Т. 121. – С. 01012.
- [7] Polyanskiy V. A. et al. Phenomenon of skin effect in metals due to hydrogen absorption //Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2019. – Т. 31. – №. 6. – С. 1961-1975.
- [8] Omura T. et al. Effect of surface hydrogen concentration on hydrogen embrittlement properties of stainless steels and Ni based alloys //ISIJ International. – 2016. – Т. 56. – №. 3. – С. 405-412.
- [9] Maier G. et al. Effect of vanadium-alloying on hydrogen embrittlement of austenitic high-nitrogen steels //Procedia Structural Integrity. – 2018. – Т. 13. – С. 1053-1058.

- [10] Wu R. et al. Charging, degassing and distribution of hydrogen in cast iron. – Stockholm : Svensk kornbronslehantering (SKB), 2015.
- [11] Григорьев И. С. и Мейлихов Е. З. Физические величины. Справочник //Москва: Энергоатомиздат. – 1991.
- [12] Колачев Б. А. и др. О благоприятном влиянии водорода на технологическую пластичность титановых сплавов //Технология легких сплавов. – 1974. – №. 7. – С. 32.
- [13] Fremy M. E. Researches on hydrates, stannic and metastannic acids //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1847. – Т. 30. – №. 202. – С. 380-382.
- [14] Johnson W. H. II. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids //Proceedings of the Royal Society of London. – 1875. – Т. 23. – №. 156-163. – С. 168-179.
- [15] Richardson O. W., Nicol J., Parnell T. I. The diffusion of hydrogen through hot platinum //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1904. – Т. 8. – №. 43. – С. 1-29.
- [16] Andrew J. H. A few suggestions on the theories of occlusion of gases by metals //Transactions of the Faraday Society. – 1919. – Т. 14. – С. 232-239.
- [17] Ronevich J. A. et al. Improvement of the hydrogen microprint technique on AHSS steels //Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2012. – Т. 1. – №. 2. – С. 79-84.
- [18] Akiyama E., Matsuoka S. Hydrogen visualization in steels using Ag decoration method //Materials Transactions. – 2015. – Т. 56. – №. 6. – С. 793-797.
- [19] Evers S., Senoz C., Rohwerder M. Hydrogen detection in metals: a review and introduction of a Kelvin probe approach //Science and technology of advanced materials. – 2013.

- [20] Birnbaum H. K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture //Materials Science and Engineering: A. – 1994. – T. 176. – №. 1-2. – C. 191-202.
- [21] Robertson I. M. et al. Hydrogen embrittlement understood //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – T. 46. – №. 6. – C. 2323-2341.
- [22] Steigerwald E. A., Schaller F. W., Troiano A. R. The role of stress in hydrogen induced delayed failure //Trans. Met. Soc. AIME. – 1960. – T. 218.
- [23] Troiano A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. – 2016.
- [24] Koyama M. et al. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel //Acta Materialia. – 2014. – T. 70. – C. 174-187.
- [25] Djukic M. B. et al. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion //Engineering Fracture Mechanics. – 2019. – T. 216. – C. 106528.
- [26] Kasuya T. et al. Modelling of Hydrogen Diffusion in a Weld Cold Cracking Test: Part 1, Experimental Determinations of Apparent Diffusion Coefficient and Boundary Condition //ISIJ International. – 2021. – C. ISIJINT-2020-523.
- [27] Diehl D., Schneider E. L., Clarke T. G. R. Formation of hydrogen blisters during the solution treatment for aluminum alloys //Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. – 2021. – T. 18.
- [28] Wu T. I., Wu J. C. Effects of cathodic charging and subsequent solution treating parameters on the hydrogen redistribution and surface hardening of Ti-6Al-4V alloy //Journal of alloys and compounds. – 2008. – T. 466. – №. 1-2. – C. 153-159.

- [29] Arseniev D. G. et al. Benchmark study of measurements of hydrogen diffusion in metals //Dynamical Processes in Generalized Continua and Structures. – Springer, Cham, 2019. – C. 37-61.
- [30] Diaz A., Alegre J. M., Cuesta I. I. Coupled hydrogen diffusion simulation using a heat transfer analogy //International Journal of Mechanical Sciences. – 2016. – T. 115. – C. 360-369.
- [31] Jemblie L., Olden V., Akselsen O. M. A coupled diffusion and cohesive zone modelling approach for numerically assessing hydrogen embrittlement of steel structures //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 16. – C. 11980-11995.
- [32] Charles Y., Nguyen H. T., Gasp?rini M. FE simulation of the influence of plastic strain on hydrogen distribution during an U-bend test //International Journal of Mechanical Sciences. – 2017. – T. 120. – C. 214-224.
- [33] Cui T. C., Liu P. F., Gu C. H. Finite element analysis of hydrogen diffusion/plasticity coupled behaviors of low-alloy ferritic steel at large strain //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 31. – C. 20324-20335.
- [34] Sezgin J. G. et al. Modelling of hydrogen induced pressurization of internal cavities //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 22. – C. 15403-15414.
- [35] Saini N., Pandey C., Mahapatra M. M. Effect of diffusible hydrogen content on embrittlement of P92 steel //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 27. – C. 17328-17338.
- [36] Stashchuk M., Dorosh M. Analytical evaluation of hydrogen induced stress in metal //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 9. – C. 6394-6400.

- [37] Fick A. V. On liquid diffusion //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1855. – T. 10. – №. 63. – C. 30-39.
- [38] Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren //Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1889. – T. 4. – №. 1. – C. 226-248.
- [39] Volkl J., Alefeld G. Diffusion of hydrogen in metals //Hydrogen in metals I. – 1978. – C. 321-348.
- [40] Aloke P. et al. Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids. – Cham : Springer International Publishing, 2014. – C. 115-139.
- [41] Cui Z., Gao F., Qu J. Interface-reaction controlled diffusion in binary solids with applications to lithiation of silicon in lithium-ion batteries //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2013. – T. 61. – №. 2. – C. 293-310.
- [42] Mehrer H. Diffusion in solids under pressure //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – T. 309. – C. 91-112.
- [43] Knyazeva A. G. Cross effects in solid media with diffusion //Journal of applied mechanics and technical physics. – 2003. – T. 44. – №. 3. – C. 373-384.
- [44] Serdyukov S. I. Higher order heat and mass transfer equations and their justification in extended irreversible thermodynamics //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2013. – T. 47. – №. 2. – C. 89-103.
- [45] Larche F. C., Cahn J. L. The effect of self-stress on diffusion in solids //Acta Metallurgica. – 1982. – T. 30. – №. 10. – C. 1835-1845.
- [46] Larche F. C., Voorhees P. W. Diffusion and stresses: basic thermodynamics //Defect and diffusion forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1996. – T. 129. – C. 31-36.

- [47] Wu C. H. The role of Eshelby stress in composition-generated and stress-assisted diffusion //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2001. – T. 49. – №. 8. – C. 1771-1794.
- [48] Darken L. S., Smith R. P. Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid //Corrosion. – 1949. – T. 5. – №. 1. – C. 1-16.
- [49] Pressouyre G. M. A classification of hydrogen traps in steel //Metallurgical Transactions A. – 1979. – T. 10. – №. 10. – C. 1571-1573.
- [50] Lecoester F., Chene J., Noel D. Hydrogen embrittlement of the Ni-base Alloy 600 correlated with hydrogen transport by dislocations //Materials Science and Engineering: A. – 1999. – T. 262. – №. 1-2. – C. 173-183.
- [51] Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel //Metallurgical Transactions A. – 1980. – T. 11. – №. 6. – C. 861-890.
- [52] McNabb A., Foster P. K. A new analysis of diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels //Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1963. – T. 227. – №. 3. – C. 618
- [53] Oriani R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel //Acta metallurgica. – 1970. – T. 18. – №. 1. – C. 147-157.
- [54] Zaika Y. V., Bormatova E. P. Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations //International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – T. 36. – №. 1. – C. 1295-1305.
- [55] Kirchheim R. Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals //Progress in Materials Science. – 1988. – T. 32. – №. 4. – C. 261-325.
- [56] Toribio J., Kharin V. A generalised model of hydrogen diffusion in metals with multiple trap types //Philosophical Magazine. – 2015. – T. 95. – №. 31. – C. 3429-3451.

- [57] Krom A. H. M., Bakker A. D. Hydrogen trapping models in steel //Metallurgical and materials transactions B. – 2000. – T. 31. – №. 6. – С. 1475-1482.
- [58] Taha A., Sofronis P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement //Engineering Fracture Mechanics. – 2001. – Т. 68. – №. 6. – С. 803-837.
- [59] Winzer N., Khader I. Hydrogen diffusion and trapping in bodies undergoing rolling contact //Wear. – 2013. – Т. 303. – №. 1-2. – С. 451-458.
- [60] Benannoune S. et al. Numerical simulation of the transient hydrogen trapping process using an analytical approximation of the McNabb and Foster equation //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Т. 43. – №. 18. – С. 9083-9093.
- [61] Shewmon P. (ed.). Diffusion in solids. – Springer, 2016.
- [62] Saliya K., Panicaud B., Labergere C. Advanced modeling and numerical simulations for the thermo-chemico-mechanical behaviour of materials with damage and hydrogen, based on the thermodynamics of irreversible processes //Finite Elements in Analysis and Design. – 2019. – Т. 164. – С. 79-97.
- [63] Indeitsev D., Mochalova Y. Mechanics of multi-component media with exchange of mass and non-classical supplies //Dynamics of Mechanical Systems with Variable Mass. – Springer, Vienna, 2014. – С. 165-194.
- [64] Индейцев Д. А., Мочалова Ю. А. Поверхностная диффузия водорода под действием динамических нагрузжений образца //Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2018. – Т. 1. – №. 3. – С. 86-100.
- [65] Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Y. A. Experimental determination of parameters of multichannel hydrogen diffusion in solid probe

- //international journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39. – №. 30. – С. 17381-17390.
- [66] Belyaev A. K. et al. The description of deformation and destruction of materials containing hydrogen by means of rheological model //St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2015. – Т. 1. – №. 3. – С. 305-314.
- [67] Fukai Y., Sugimoto H. Diffusion of hydrogen in metals //Advances in Physics. – 1985. – Т. 34. – №. 2. – С. 263-326.
- [68] Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах //Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №. 10. – С. 1107-1129.
- [69] Myers S. M. et al. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids //Reviews of Modern Physics. – 1992. – Т. 64. – №. 2. – С. 559.
- [70] Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis //Analytical chemistry. – 1957. – Т. 29. – №. 11. – С. 1702-1706.
- [71] Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects //Journal of alloys and Compounds. – 2002. – Т. 330. – С. 59-63.
- [72] Testi M., Bartali R., Crema L. Design and optimization of Isochoric Differential Apparatus (IDA) to reduce uncertainty in H_2 sorption process measurements //International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Т. 45. – №. 18. – С. 10775-10796.
- [73] Padhy G. K. et al. Determination of apparent diffusivity of hydrogen in 9Cr-1MoVNbN steel using hot extraction-PEMHS technique //International journal of hydrogen energy. – 2013. – Т. 38. – №. 25. – С. 10683-10693.

- [74] Pisarev A. A. et al. Hydrogen permeability through metals //VII International School-Conference for young scientists and specialists IHISM'11: Interaction of hydrogen isotopes with structural materials. School-Conference materials. – 2011.
- [75] Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. Elementary processes near the interface between hydrogen gas and solid //Journal of nuclear materials. – 1997. – T. 248. – C. 52-59.
- [76] Andronov D. Y. et al. Application of multichannel diffusion model to analysis of hydrogen measurements in solid //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – №. 1. – C. 699-710.
- [77] Kao D. B. et al. Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides //IEEE transactions on electron devices. – 1988. – T. 35. – №. 1. – C. 25-37.
- [78] Sutardja P., Oldham W. G. Modeling of stress effects in silicon oxidation //IEEE Transactions on Electron Devices. – 1989. – T. 36. – №. 11. – C. 2415-2421.
- [79] Rafferty C. S. Stress effects in silicon oxidation—simulation and experiments. – Stanford University, 1990.
- [80] Rao V. S., Hughes T. J. R. On modelling thermal oxidation of silicon I: Theory //International Journal for Numerical Methods in Engineering. – 2000. – T. 47. – №. 1?3. – C. 341-358.
- [81] Loeffel K., Anand L. A chemo-thermo-mechanically coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction //International Journal of Plasticity. – 2011. – T. 27. – №. 9. – C. 1409-1431.

- [82] Levitas V. I., Attariani H. Anisotropic compositional expansion and chemical potential for amorphous lithiated silicon under stress tensor //Scientific Reports. – 2013. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-5.
- [83] Rusanov A. I. Thermodynamic aspects of materials science //Russian Chemical Reviews. – 2016. – Т. 85. – №. 1. – С. 1.
- [84] Freidin A. B. Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids //ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. – American Society of Mechanical Engineers, 2013.
- [85] Freidin A. B., Vilchevskaya E. N., Korolev I. K. Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids //International Journal of Engineering Science. – 2014. – Т. 83. – С. 57-75.
- [86] Vilchevskaya E. N., Freidin A. B. On kinetics of chemical reaction fronts in elastic solids //Surface effects in solid mechanics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. – С. 181-194.
- [87] Jia Z., Li T. Stress-modulated driving force for lithiation reaction in hollow nano-anodes //Journal of Power Sources. – 2015. – Т. 275. – С. 866-876.
- [88] Григорьева П.М. Влияние выбора ловушечной модели на диффузию водорода в металлы из внешней среды // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. Т. 15. № 3. -С. 71-82.
- [89] Grigoreva P., Vilchevskaya E. N., Muller W. H. Modeling stress-affected chemical reactions in solids—a rational mechanics approach // Advances in Mechanics of Microstructured Media and Structures. – Springer, Cham, 2018. – С. 157–183.
- [90] Grigoreva P., Vilchevskaya E. N., Muller W. H. Stress and Diffusion Assisted Chemical Reaction Front Kinetics in Cylindrical Structures //Contributions to Advanced Dynamics and Continuum Mechanics. – Springer, Cham, 2019. – С. 53–72.

- [91] Grigoreva P., Vilchevskaya E., Polyanskiy V. The influence of elastic deformations in high-strength structural materials on the hydrogen transport //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2021. – Т. 225. – С. 1010.
- [92] Grigoreva P. M., Vilchevskaya E. N., Polyanskiy V. A. Influence of Linear Elastic Stresses on Hydrogen Diffusion into Metals //Advances in Hydrogen Embrittlement Study. – 2021. – С. 143–157.
- [93] Grigoreva P. M. et al. Determination of the Activation Energy of Hydrogen from Their Compounds with Titanium //Advances in Hydrogen Embrittlement Study. – 2021. – С. 131–142.
- [94] Grigoreva P. M., Vilchevskaya E. N. Influence of diffusion models on chemical reaction front kinetics //Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2018. – Т. 2018. – №. 6. – С. 59–82.
- [95] Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Решение связанных краевых задач механохимии //Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Лучшие доклады. – 2018. – С. 218–222.
- [96] Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Кинетика фронта химической реакции в телах с осевой симметрией в задачах механохимии //Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. отв.ред. Я.А. Гатаулин – 2018. – С. 74–77.
- [97] Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Выбор модели диффузии и его влияние на кинетику химической реакции // Проблемы динамики взаимодействия деформируемых сред. Труды IX международной конференции. – 2018. – С. 133-137.
- [98] Kao D. B. et al. Two-dimensional silicon oxidation experiments and theory //1985 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 1985. – С. 388-391.
- [99] Knyazeva A. G., Shanin S. A. Modeling of evolution of growing coating composition //Acta Mechanica. – 2016. – Т. 227. – №. 1. – С. 75-104.

- [100] Knyazeva A. G., Nazarenko N. N. Coupled Model of a Biological Fluid Filtration Through a Flat Layer with Due Account for Barodiffusion //Transport in Porous Media. – 2022. – T. 141. – №. 2. – C. 331-358.
- [101] Freidin A. B. On the chemical affinity tensor for chemical reactions in deformable materials //Mechanics of Solids. – 2015. – T. 50. – №. 3. – C. 260-285.
- [102] Gibbs J. W. Thermodynamics. – Longmans, Green and Company, 1906. – T. 1.
- [103] De Donder T. Thermodynamic theory of affinity: A book of principles. – Stanford university press, 1936.
- [104] Prigogine I., Defay R. Treatise on Thermodynamics Based on the Methods of Gibbs and De Donder. – Longmans, Green, 1954. – T. 1.
- [105] Prigogine I., Van Rysselberghe P. Introduction to thermodynamics of irreversible processes //Journal of The Electrochemical Society. – 1963. – T. 110. – №. 4.
- [106] Podstrigach Y. S. Diffusion theory of the anelasticity of metals //Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 1965. – T. 6. – №. 2. – C. 56-60.
- [107] Wyrwal J., Marynowicz A., Swirska J. On tensorial forms of thermodynamic potentials in mixtures theory //International Journal of Solids and Structures. – 2009. – T. 46. – №. 11-12. – C. 2293-2297.
- [108] Yen J. Y., Hwu J. G. Stress effect on the kinetics of silicon thermal oxidation //Journal of Applied Physics. – 2001. – T. 89. – №. 5. – C. 3027-3032.
- [109] Indeitsev D. A., Semenov B. N., Sterlin M. D. The phenomenon of localization of diffusion process in a dynamically deformed solid //Doklady Physics. – SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2012. – T. 57. – №. 4. – C. 171-173.
- [110] Лурье А. И. Теория упругости. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1970.

- [111] Kelly S. T., Clemens B. M. Moving interface hydride formation in multilayered metal thin films //Journal of Applied Physics. – 2010. – T. 108. – №. 1. – C. 013521.
- [112] Kikkinides E. S. Design and optimization of hydrogen storage units using advanced solid materials: General mathematical framework and recent developments //Computers and chemical engineering. – 2011. – T. 35. – №. 9. – C. 1923-1936.
- [113] Vigeholm B. et al. Formation and decomposition of magnesium hydride //Journal of the Less Common Metals. – 1983. – T. 89. – №. 1. – C. 135-144.
- [114] Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage //Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – T. 288. – №. 1-2. – C. 217-225.
- [115] Stander C. M. Kinetics of decomposition of magnesium hydride //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1977. – T. 39. – №. 2. – C. 221-223.
- [116] Hopcroft M. A., Nix W. D., Kenny T. W. What is the Young's Modulus of Silicon? //Journal of microelectromechanical systems. – 2010. – T. 19. – №. 2. – C. 229-238.
- [117] El-Kareh B., Hutter L. N. Fundamentals of semiconductor processing technology. – Springer Science and Business Media, 2012.
- [118] Deal B. E., Grove A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon //Journal of applied physics. – 1965. – T. 36. – №. 12. – C. 3770-3778.
- [119] Delph T. J. Intrinsic strain in SiO_2 thin films //Journal of applied physics. – 1998. – T. 83. – №. 2. – C. 786-792.
- [120] M.Lin. Stress effects and oxidant diffusion in the planar oxidation. PhD thesis, Lehigh University, 1999.

- [121] Freidin A. et al. Chemical reactions in spherically symmetric problems of mechanochemistry //Acta Mechanica. – 2016. – T. 227. – №. 1. – C. 43-56.
- [122] Vilchevskaya E. N., Freidin A. B., Morozov N. F. Kinetics of the chemical reaction front in spherically symmetric problems of mechanochemistry //Doklady Physics. – Pleiades Publishing, 2015. – T. 60. – №. 4. – C. 175-179.
- [123] Kunnick A. J., Johnson H. H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron //Acta Metallurgica. – 1980. – T. 28. – №. 1. – C. 33-39.
- [124] Turnbull A., Carroll M. W., Ferriss D. H. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel //Acta Metallurgica. – 1989. – T. 37. – №. 7. – C. 2039-2046.
- [125] Evard E., Gabis I., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH_2 : experimental studies, mechanism and modelling //International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – T. 35. – №. 17. – C. 9060-9069.
- [126] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view //Journal of alloys and compounds. – 1999. – T. 293. – C. 877-888.
- [127] Martin M. et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – T. 238. – №. 1-2. – C. 193-201.
- [128] Young K., Nei J. The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications //Materials. – 2013. – T. 6. – №. 10. – C. 4574-4608.
- [129] Heung L. K. Titanium for long-term tritium storage. – Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (United States), 1994. – №. WSRC-TR-94-0596.

- [130] Nickel N. H., Brendel K., Saleh R. Laser crystallization of hydrogenated amorphous silicon //physica status solidi (c). – 2004. – T. 1. – №. 5. – C. 1154-1168.
- [131] Akamatsu T. et al. Electrochemical method for measuring hydrogen permeability through metals //Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – T. 393. – №. 1-2. – C. 302-306.
- [132] Al-Mufachi N. A., Rees N. V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – T. 47. – C. 540-551.
- [133] Broom D. P. The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials //International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – T. 32. – №. 18. – C. 4871-4888.
- [134] Wei F. G., Enomoto M., Tsuzaki K. Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb–Foster model in simulation of thermal desorption spectrum //Computational materials science. – 2012. – T. 51. – №. 1. – C. 322-330.
- [135] Belyaev A. K. et al. Necessity of 3D modeling for simulation of impact of skin effect of hydrogen charging on the binding energy of traps determined from the thermal desorption spectra //Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2022. – C. 1-15.
- [136] Polyanskiy V. A. et al. Impact of skin effect of hydrogen charging on the Choo-Lee plot for cylindrical samples //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – T. 46. – №. 9. – C. 6979-6991.
- [137] Petushkov E. E., Tserfas A. A., Maksumov T. M. Determination of hydrogen in molybdenum by a diffusion-manometric method //Secondary emission and structural properties of solids. – Springer, Boston, MA, 1971. – C. 107-109.

- [138] Konar J., Banerjee N. G. Vacuum heating hydrogen determination in aluminium and aluminium alloys //NML Technical Journal. – 1974. – T. 16. – №. 1-2. – C. 18-19.
- [139] Sayi Y. et al. Determination of H_2 and D_2 content in metals and alloys using hot vacuum extraction //Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 1998. – T. 230. – №. 1-2. – C. 5-9.
- [140] Kudinova N. R. et al. Determining the bound energies of dissolved hydrogen on the basis of a multichannel diffusion model in a solid //St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2015. – T. 1. – №. 4. – C. 347-355.
- [141] Zumberov P. et al. Calculating the activation energies of nickel, manufactured using 3D printing technology, with multichannel hydrogen diffusion model //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2019. – T. 121. – C. 04017.
- [142] Kehr K. W. Theory of the diffusion of hydrogen in metals //Hydrogen in metals I. – 1978. – C. 197-226.
- [143] Orimo S. et al. Hydrogen desorption property of mechanically prepared nanostructured graphite //Journal of Applied Physics. – 2001. – T. 90. – №. 3. – C. 1545-1549.
- [144] Escobar D. P. et al. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy //Materials Science and Engineering: A. – 2012. – T. 551. – C. 50-58.
- [145] Ebihara K., Kaburaki H. Numerical modeling of thermal desorption spectra of hydrogen: A review of thermal desorption models //ISIJ international. – 2012. – T. 52. – №. 2. – C. 181-186.
- [146] Sofronis P., Liang Y., Aravas N. Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys //European Journal of Mechanics-A/Solids. – 2001. – T. 20. – №. 6. – C. 857-872.

- [147] Tapia-Bastidas C. V., Atrens A., Gray E. M. A. Thermal desorption spectrometer for measuring ppm concentrations of trapped hydrogen //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Т. 43. – №. 15. – С. 7600-7617.
- [148] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I //Physical review. – 1931. – Т. 37. – №. 4. – С. 405.
- [149] Glansdorff P., Prigogine I. On a general evolution criterion in macroscopic physics //Physica. – 1964. – Т. 30. – №. 2. – С. 351-374.
- [150] Gorsky W. S. Theorie der elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art) //Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. – 1935. – Т. 8. – С. 457-471.
- [151] Семенов А. С. и др. Влияние поврежденности поверхностного слоя на акустическую анизотропию //Прикладная механика и техническая физика. – 2018. – Т. 59. – №. 6. – С. 201-210.
- [152] Беляев А. К., Полянский В. А., Третьяков Д. А. Оценка механических напряжений, пластических деформаций и поврежденности посредством акустической анизотропии //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2020. – №. 4. – С. 130-151.
- [153] Lopez-Suarez A. et al. Improvement of titanium hydrogenation by low energy ion irradiation //International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Т. 40. – №. 11. – С. 4194-4199.
- [154] Hadam U., Zakroczymski T. Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques //International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Т. 34. – №. 5. – С. 2449-2459.

- [155] Liu Q. et al. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels //Corrosion Science. – 2016. – T. 111. – C. 770-785.
- [156] Oudriss A. et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel //Acta Materialia. – 2012. – T. 60. – №. 19. – C. 6814-6828.
- [157] Takahashi J., Kawakami K., Kobayashi Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel //Acta Materialia. – 2018. – T. 153. – C. 193-204.
- [158] Depover T., Van den Eeckhout E., Verbeken K. Hydrogen induced mechanical degradation in tungsten alloyed steels //Materials Characterization. – 2018. – T. 136. – C. 84-93.
- [159] Zhang Z. et al. On the role of precipitates in hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of a nickel-based superalloy //Corrosion Science. – 2019. – T. 146. – C. 58-69.
- [160] Laureys A. et al. Effect of deformation and charging conditions on crack and blister formation during electrochemical hydrogen charging //Acta Materialia. – 2017. – T. 127. – C. 192-202.
- [161] Escobar D. P. et al. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging //Corrosion Science. – 2011. – T. 53. – №. 10. – C. 3166-3176.
- [162] Bentley A. P., Smith G. C. Phase transformation of austenitic stainless steels as a result of cathodic hydrogen charging //Metallurgical Transactions A. – 1986. – T. 17. – №. 9. – C. 1593-1600.
- [163] Frolova K. et al. Modelling of a hydrogen saturated layer within the micropolar approach //New Achievements in Continuum Mechanics and Thermodynamics. – Springer, Cham, 2019. – C. 117-128.

- [164] Larche F., Cahn J. W. A nonlinear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress //Acta Metallurgica. – 1978. – T. 26. – №. 1. – C. 53-60.
- [165] Larche F. C., Cahn J. W. Thermochemical equilibrium of multiphase solids under stress //Acta Metallurgica. – 1978. – T. 26. – №. 10. – C. 1579-1589.
- [166] Bowen R. M., Wiese J. C. Diffusion in mixtures of elastic materials //International Journal of Engineering Science. – 1969. – T. 7. – №. 7. – C. 689-722.
- [167] Fried E., Gurtin M. E. Coherent solid-state phase transitions with atomic diffusion: a thermomechanical treatment //Journal of statistical physics. – 1999. – T. 95. – №. 5. – C. 1361-1427.
- [168] Neogi P., Kim M., Yang Y. Diffusion in solids under strain, with emphasis on polymer membranes //AIChE Journal. – 1986. – T. 32. – №. 7. – C. 1146-1157.
- [169] Adrover A. et al. Stress-induced diffusion of hydrogen in metallic membranes: cylindrical vs. planar formulation. I //Journal of alloys and compounds. – 2003. – T. 358. – №. 1-2. – C. 268-280.
- [170] Penrose O. On the elastic driving force in diffusion-induced grain boundary motion //Acta materialia. – 2004. – T. 52. – №. 13. – C. 3901-3910.
- [171] Svoboda J. et al. Kinetics of interfaces during diffusional transformations //Acta Materialia. – 2001. – T. 49. – №. 7. – C. 1249-1259.
- [172] Maugin G. A. On the thermomechanics of continuous media with diffusion and/or weak nonlocality //Archive of applied mechanics. – 2006. – T. 75. – №. 10. – C. 723-738.
- [173] Eshelby J. D. The elastic energy-momentum tensor //Journal of elasticity. – 1975. – T. 5. – №. 3. – C. 321-335.

- [174] Lazar M., Kirchner H. O. K. The Eshelby stress tensor, angular momentum tensor and dilatation flux in gradient elasticity //International Journal of Solids and Structures. – 2007. – Т. 44. – №. 7-8. – С. 2477-2486.
- [175] Delafosse D., Magnin T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems //Engineering fracture mechanics. – 2001. – Т. 68. – №. 6. – С. 693-729.
- [176] Полянский А. М., Полянский В. А., Яковлев Ю. А. Исследование процессов усталости и разрушения металлических материалов с привлечением метода определения энергии связи водорода в твердом теле //Деформация и разрушение материалов. – 2009. – №. 3. – С. 39-44.
- [177] Frolova K. P. et al. Modeling the skin effect associated with hydrogen accumulation by means of the micropolar continuum //Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2021. – Т. 33. – №. 3. – С. 697-711.
- [178] Frolova K. P., Vilchevskaya E. N., Bessonov N. M. On modeling of stress-induced diffusion within micropolar and classical approaches //ZAMM?Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. – 2022. – С. e202100505.
- [179] Rhode M. et al. Hydrogen trapping in T24 Cr-Mo-V steel weld joints—microstructure effect vs. experimental influence on activation energy for diffusion //Welding in the World. – 2018. – Т. 62. – №. 2. – С. 277-287.
- [180] Самарский А. А. Введение в численные методы. – Лань, 2009. - С. 137-174.
- [181] Полянин А., Зайцев В. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики. – Litres, 2022.
- [182] Drexler A. et al. On the local evaluation of the hydrogen susceptibility of cold-formed and heat treated advanced high strength steel (AHSS) sheets //Materials Science and Engineering: A. – 2021. – Т. 800. – С. 140276.

- [183] Sofronis P., McMeeking R. M. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1989. – T. 37. – №. 3. – C. 317-350.
- [184] Alekseeva E. L. et al. Boundary layer influence on the distribution of hydrogen concentrations during hydrogen-induced cracking test of steels //Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2018. – T. 3. – C. 43-57.