

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук



На правах рукописи

Дудин Дмитрий Сергеевич

ОПИСАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОЛЕВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СВЯЗАННЫМИ УРАВНЕНИЯМИ ХЕМОМЕХАНИКИ

Специальность 1.1.8 —

«Механика деформируемого твёрдого тела»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Келлер Илья Эрнстович

Пермь — 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ПОДХОДОВ К ФОРМУЛИРОВКЕ СВЯЗАННЫХ УРАВНЕНИЙ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДЕФОРМИРУЕМОМ ТВЁРДОМ ТЕЛЕ	12
1.1 Связанные механохемодиффузионные процессы в технологиях обработки материалов и при эксплуатации деталей машин	12
1.2 Модели связанных процессов взаимной диффузии и химических реакций в деформируемом твёрдом теле	14
1.3 Особенности описания взаимной диффузии в твёрдых телах	17
1.4 Экспериментальное исследование взаимной диффузии в твёрдых телах	20
1.5 Проблема разделения движения в связанных уравнениях взаимной диффузии и деформирования	22
1.6 Описание коррозии уравнениями диффузии и химических реакций в деформируемом твёрдом теле	25
1.7 Выводы из обзора	28
ГЛАВА 2. СВЯЗАННЫЕ МОДЕЛИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В ДЕФОРМИРУЕМОМ ТВЁРДОМ ТЕЛЕ С РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ	31
2.1 Характеристические системы отсчёта	31
2.1.1 Формы записи балансовых уравнений вещества	31
2.1.2 Семейство характеристических систем отсчёта α	33
2.1.3 Семейство характеристических систем отсчёта β	36
2.1.4 Семейство характеристических систем отсчёта γ	38
2.1.5 Условие молекулярной несжимаемости	40
2.1.6 Баланс количества движения в многокомпонентной сплошной среде	41
2.2 Модели взаимной диффузии в упруговязком теле	44
2.2.1 Геометрические соотношения	45
2.2.2 Уравнения баланса химического состава	47

2.2.3	Свободная энергия Гельмгольца	49
2.2.4	Термодинамическое неравенство	50
2.2.5	Реологические соотношения и химические потенциалы	52
2.2.6	Диффузионные потоки при различных способах разделения движения	53
2.2.7	Сводка уравнений моделей	58
2.3	Качественное исследование моделей	60
2.3.1	Задача релаксации возмущений	60
2.3.2	Результаты сравнения моделей	63
2.4	Выводы по главе 2	71

ГЛАВА 3. МОДЕЛЬ ХЕМОМЕХАНИКИ, ОСНОВАННАЯ НА КОМБИНИРОВАННОМ ПОДХОДЕ К ОПИСАНИЮ СВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ 73

3.1	Связанные уравнения модели реакционной взаимной диффузии и упруговязкопластического деформирования	73
3.1.1	Конфигурации и деформации	73
3.1.2	Кинематические соотношения	78
3.1.3	Маркерный и материальный подходы к описанию диффузии	80
3.1.4	Напряжения и уравнение равновесия	84
3.1.5	Свободная энергия Гельмгольца	84
3.1.6	Термодинамическое неравенство	86
3.1.7	Реологические соотношения	88
3.1.8	Кинетические уравнения диффузии и химических реакций	93
3.1.9	Начальные и граничные условия	96
3.2	Сводка уравнений геометрически нелинейной модели	97
3.3	Сводка уравнений геометрически линейной модели	100
3.4	Выводы по главе 3	103

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ НИХРОМА NI70CR30 105

4.1	Постановка задачи	105
4.2	Результаты расчёта	108

4.2.1	Распределение химического состава	108
4.2.2	Профили напряжений	111
4.2.3	Профили деформаций	114
4.2.4	Глубина и скорость распространения оксида	115
4.3	Выводы по главе 4	118

ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКСИДНОЙ И СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ

	СПЛАВА FE76CR24	120
5.1	Постановка задачи	120
5.2	Результаты моделирования процесса окисления	125
5.2.1	Распределение химического состава	125
5.2.2	Профили напряжений	128
5.2.3	Профили деформаций	131
5.2.4	Глубина и скорость распространения продуктов коррозии	133
5.3	Результаты моделирования сульфидно-оксидной коррозии	137
5.3.1	Распределение химического состава	137
5.3.2	Профили напряжений	140
5.3.3	Профили деформаций	142
5.3.4	Глубина и скорость распространения продуктов коррозии	143
5.4	Выводы по главе 5	148

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	150
-----------------------------	------------

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	152
---	------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156
------------------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы диссертации

С повышением рабочих температур и нагрузок современных газотурбинных двигателей возрастает опасность воздействия на детали (например, компрессора и турбины высокого давления) агрессивных продуктов сгорания топлива и веществ из окружающей среды (водород, кислород, сернистые соединения, компоненты морской соли), вызывающих обеднение поверхностного слоя жаропрочных сплавов легирующими элементами, коррозионные повреждения и растрескивание. Высокотемпературная солевая коррозия сопровождается взаимной диффузией компонентов сплава и агрессивных веществ, химическими реакциями, ростом деформаций, возникновением и релаксацией вызванных ими напряжений, поэтому для прогнозирования коррозионной стойкости сплава требуется связанная модель хемомеханики. В рамках этого подхода не была описана структура продуктов коррозии, состоящая из слоёв сульфидов и оксидов элементов металлического сплава. Существуют инженерные модели коррозионной повреждаемости, которые описывают рост толщины коррозионного слоя и сопутствующие процессы ползучести и накопления повреждённости. Также развиваются модели роста локальных коррозионных повреждений (пятен и трещин) по различным мультифизическим механизмам растворения и разрушения металла, в рамках которых исследуется эволюция границы локализованной коррозии с использованием расширенного метода конечных элементов или метода фазового поля. Оба таких подхода, с описанием однородного или локализованного распространения коррозии, не рассматривают взаимную диффузию и химические реакции компонентов сплава и агрессивных веществ, а также их взаимосвязь с деформациями и напряжениями в теле. В электрохимических теориях коррозии вводится электрическое поле, как дополнительная сила, стимулирующая взаимную диффузию электрически заряженных частиц, что существенно при описании коррозионного разъедания в растворах электролитов. Но слоистую структуру продуктов высокотемпературной солевой коррозии можно описать в рамках химической теории, которая несколько упрощает постановку задачи. Современные экспериментальные методы способны дать подробную информацию об эволюции неоднородного по толщине распределения химического состава в коррозионной зоне во времени. Поэтому формулировка

связанной модели, способной описывать такую эволюцию при плоскопараллельном росте коррозионного слоя в эксперименте, является актуальной задачей, решение которой способствует инжинирингу коррозионно стойких сплавов и прогнозированию их поведения в условиях воздействий агрессивных веществ и нагрузок. С помощью такого инструмента можно было бы проверить некоторые гипотезы, понять механизмы и получить количественные оценки параметров процесса в зависимости от сплава и агрессивного вещества. В частности, представляет интерес объяснение механизмов формирования сложной слоистой структуры продуктов коррозии, эволюции деформаций и напряжений, вызванных изменением химического состава в коррозионном слое, их влияние на скорость коррозии и замедление процесса обеднения поверхности сплава некоторыми его компонентами.

Цель диссертационной работы

Теоретически описать экспериментально наблюдаемые закономерности высокотемпературной солевой коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений и деформаций.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Разработать связанную модель взаимной диффузии компонентов металлического сплава и агрессивных веществ в вязкоупругом деформируемом твёрдом теле с использованием маркерного и материального описания диффузии и конвективного движения материала.
- Сформулировать термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения связанных процессов взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом многокомпонентном твёрдом теле в геометрически нелинейной постановке.
- На основе построенной модели исследовать процессы высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочных металлических сплавов никель-хром и железо-хром для описания наблюдаемого в эксперименте роста и химического состава слоёв продуктов коррозии, изучения роли напряжений, их релаксации, геометрически нелинейных эффектов, и механизмов, контролирующих коррозию.

Научная новизна

- Установлена неэквивалентность моделей механодиффузии с материальным или маркерным описанием диффузии и конвективного движения материала,

которая требует дополнительной гипотезы о разделении движения на диффузионную и конвективную составляющие.

- Выведены связанные уравнения хемомеханики, включающие балансовые уравнения и термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения взаимной диффузии, химических реакций и упруговязкопластического деформирования многокомпонентного твёрдого тела в геометрически нелинейной постановке, в которых принято материальное описание деформирования и маркерное описание диффузии.
- Впервые теоретически описано образование слоистой структуры продуктов коррозии в ходе высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплавов никель-хром и железо-хром.

Теоретическая и практическая значимость

- Теоретическая значимость сформулированной модели хемомеханики заключается в комбинации естественных подходов: материального — для описания деформирования твёрдого тела и маркерного — для описания взаимной диффузии компонентов металлического сплава в условиях существенного изменения химического состава. Данные условия имеют место не только в процессах высокотемпературной солевой коррозии.
- Разработанная модель хемомеханики может быть развита для теоретического описания а) сопряжённых процессов повреждаемости, зарождения развития микротрещин, отслоением слоя продуктов коррозии, питтингового механизма коррозии, б) применением модели к другим сплавам и агрессивным веществам для изучения особенностей протекания процессов высокотемпературной солевой коррозии, в) применением модели к задачам коррозии магниевых сплавов, применяемых в хирургии, г) поверхностных слоёв металлических сплавов при азотировании, цементировании, ионной имплантации.

Методология и методы диссертационного исследования

Процессы высокотемпературной коррозии металлических сплавов описываются моделью многокомпонентного деформируемого твёрдого тела в рамках классической термодинамики необратимых процессов, в которой учтена связанность процессов взаимной диффузии компонентов металлического сплава и агрессивных веществ с сопровождающими химическими реакциями и упруговязкопластического деформирования твёрдого тела.

Положения, выносимые на защиту

1. Модели механо диффузии с материальным или маркерным описанием диффузии и конвективного движения материала являются неэквивалентными, и требуется принятие дополнительной гипотезы о разделении движения на диффузионную и конвективную составляющие.
2. Модель хемомеханики, включающая в себя балансовые уравнения и термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения взаимной диффузии, химических реакций и упруговязкопластического деформирования многокомпонентного твёрдого тела в геометрически нелинейной постановке, позволяет более полно использовать данные базовых экспериментов, отражает характер и связанность диффузионных и деформационных процессов при высокотемпературной солевой коррозии металлических сплавов.
3. В численном расчёте высокотемпературной оксидной коррозии сплава никель-хром по модели хемомеханики установлено а) учёт напряжений в законах диффузии и химических реакций, а также конвективного массопереноса, описываемого конечными вязкопластическими деформациями и деформациями набухания, изменяют скорость роста коррозинного слоя до 35%, б) процесс коррозии является двухстадийным: первая стадия контролируется химическими процессами, вторая — диффузионными.
4. В численном расчёте высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава железо-хром по модели хемомеханики установлено а) различное химическое сродство компонентов металлического сплава с компонентами агрессивных веществ приводит к образованию слоистой структуры продуктов коррозии, б) учёт напряжений в законах диффузии и химических реакций, а также конвективного массопереноса, описываемого конечными вязкопластическими деформациями и деформациями набухания, изменяют скорость роста коррозинных слоёв до 35%, в) процесс коррозии является двухстадийным: первая стадия контролируется химическими процессами, вторая — диффузионными.

Достоверность

Достоверность результатов исследования обеспечена:

- термодинамически согласованными и материально объективными уравнениями связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования многокомпонентного твёрдого тела для изотропного материала;

- геометрически нелинейной формулировкой уравнений для описания больших деформаций материала коррозионных слоёв и учётом вязкопластических деформаций для экспериментально наблюдаемой релаксации остаточных напряжений при росте коррозионного слоя, которые сводятся к упругопластической модели Simo – Miehe в отсутствии изменения химического состава и вязких деформаций;
- описанием взаимной диффузии компонентов металлического сплава относительно маркеров, которое общепринято в физике металлов и опирается на базовые эксперименты;
- соответствием аналитических выражений эффективных коэффициентов диффузии связанных уравнений хемомеханики в асимптотических пределах известным выражениям, отвечающим простым структурным моделям;
- сходимостью численного расчёта модели хемомеханики, реализованной в виде пользовательской программы в пакете COMSOL Multiphysics, при измельчении конечно элементной сетки;
- способностью модели хемомеханики качественно и количественно описывать экспериментально наблюдаемые толщины, химический состав слоистой структуры и напряжений на поверхности образца от времени, верификацией коэффициентов диффузии либо толщин слоёв с помощью независимых экспериментальных данных.

Апробация

Основные положения работы докладывались на XIII и XV Всероссийских школах «Математическое моделирование и биомеханика в современном университете» (Дивноморское, 2019, 2021 г.), XI Всероссийской научной конференции с международным участием «Математическое моделирование и краевые задачи» (Самара, 2019 г.), XXIX-XXXIII Всероссийских конференциях «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2020-2024 гг.), XV Международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2021 г.), Научной конференции «Проблемы прочности, динамики и ресурса» (Нижний Новгород, 2019 г.), XLVII, XLIX, I International Conferences “Advanced Problems in Mechanics” (Санкт-Петербург, 2019, 2021, 2022 г.), XII и XIII Всероссийских съездах по теоретической и прикладной механике (Уфа, 2019 г. и Санкт-Петербург, 2023 г.), Международном конгрессе молодых учёных (Сочи, 2021 г.), XXII-XXIV Зимних школах по механике сплошных сред (Пермь, 2021-2025 гг.), Всероссийской конферен-

ции «Механика деформируемого твердого тела в проектировании конструкций» (Пермь, 2022 г.), Всероссийская конференция «Математические проблемы механики сплошных сред», посвящённая 105-летию со дня рождения академика Л.В. Овсянникова (Новосибирск, 2024 г.), Всероссийской конференции «Математическое моделирование в механике», посвящённая 50-летию ИВМ СО РАН, (Красноярск, 2024 г.), I и II конференциях «Фундаментальная механика в новых материалах, конструкциях, технологиях» (Пермь, 2023, 2024 гг.), семинаре по механике сплошной среды им. Л.А. Галина ИПМех РАН под руководством академика И.Г. Горячевой и профессора Ю.Н. Радаева (Москва, 2024 г.), семинаре «Механика макро и наноструктур» под руководством д.ф.-м.н. С. Н. Коробейникова и д.ф.-м.н. А. В. Шутова в Институте гидродинамики СО РАН им. М. А. Лаврентьева (Новосибирск, 2026 г.).

Реализация работы

Работа выполнялась в рамках госзадания Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН и крупного научного проекта при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535).

Личный вклад соискателя

В проведенном исследовании его автором выполнены анализ литературы, формулировка связанных уравнений взаимной диффузии компонент и химических реакций в упруговязкопластическом теле в геометрически нелинейной постановке, качественный анализ модели, получение из нее известных частных результатов, обработка экспериментальных данных, реализация процедуры подбора констант модели по данным эксперимента, численная реализация задачи и исследование описания ею процессов высокотемпературной солевой коррозии в ряде сплавов.

Публикации

Основные научные результаты диссертации отражены в статьях [1–9] (6 в рецензируемых журналах и 3 в коллективных монографиях по механике деформируемого твёрдого тела, 6 из которых реферируются международными базами цитирования, а 4 входят в список ВАК).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 169 страниц, включая 37 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 138 наименований.

Благодарности

Выражаю благодарность В. З. Пойлову, Д. В. Саулину, А. Л. Казанцеву, С. А. Смирнову (ПНИПУ), А. В. Шутову (ИГиЛ СО РАН), а также оппонентам и коллегам за ценные идеи и интерес к работе.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ПОДХОДОВ К ФОРМУЛИРОВКЕ СВЯЗАННЫХ УРАВНЕНИЙ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДЕФОРМИРУЕМОМ ТВЁРДОМ ТЕЛЕ

1.1 Связанные механохемодиффузионные процессы в технологиях обработки материалов и при эксплуатации деталей машин

Протекание связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования в металлических сплавах наблюдается при формировании поверхностных упрочняющих покрытий ионно-плазменными технологиями, образования коррозионной пленки на поверхности нагруженных изделий в агрессивных средах, а также в ходе процессов механоактивации при интенсивных пластических деформациях в металлических порошках и плотных средах с высокой концентрацией границ раздела.

Технологический процесс обработки поверхности посредством ионно-плазменного азотирования сопровождается взаимной диффузией ионов азота и материала основы с образованием перенасыщенного азотом твёрдого раствора и нитридных соединений и возникновением значительных внутренних напряжений [10]. Поток ионов азота проникает в поверхностный слой материала, создавая неравномерное распределение концентраций и встречный поток компонентов металлического сплава, что порождает поле несовместных собственных деформаций и отрицательные остаточные напряжения в градиентном поверхностном слое. В свою очередь механическое отклик материала оказывает влияние на кинетику процесса: отрицательные напряжения могут изменять химические потенциалы компонентов и замедлять взаимную диффузию. Эксперименты показывают значительное увеличение поверхностной твердости и износостойкости, что является следствием фазовых превращений и формирования поля сжимающих остаточных напряжений, подавляющего зарождение и развитие трещин при внешнем нагружении [11]. Кроме того, используются комбинированные технологии обработки с предварительным деформационным наноструктурированием поверхности [12], которые изменяют механо-диффузи-

онные свойства материала и создают предварительное напряжённое состояние, что оказывает влияние на скорость внедрения ионов азота.

Связанные уравнения взаимной диффузии, химических реакций и деформирования необходимы для описания высокотемпературной газовой коррозии (в частности, оксидной и сульфидно-оксидной) жаропрочных сплавов, применяемых в нагруженных элементах газотурбинных двигателей – рабочих и сопловых лопатках, дисках турбин [13–15]. При температурах свыше 750–900 °С эти процессы характеризуются образованием слоистой структуры продуктов коррозии на поверхности сплава, а при более низких температурах 600–750 °С имеют преимущественно питтинговый характер [16]. Коррозия сопровождается диффузионным массопереносом компонентов агрессивной среды (кислород, сера, хлор) в материал с одновременным выносом легирующих компонентов из объёма к поверхности [17–19]. При этом на поверхности и в приповерхностном слое протекают химические реакции с образованием оксидов, сульфидов и хлоридов. Коррозионный слой обладает собственными механическими свойствами отличными от свойств исходного сплава [15] и испытывает напряжения, вызванные неоднородными деформациями набухания за счёт разности плотностей продуктов коррозии и сплава. Кроме того, вращающиеся детали газотурбинных двигателей высоконагружены, на них действуют: положительные радиальные напряжения, вызванные центробежными силами и ускоряющие диффузионные процессы [20]; циклические нагрузки, в том числе термоциклические с образованием градиентов полей температур, являющихся дополнительным источником неоднородных напряжений и движущей силой для диффузии [21]; высокие температуры, способствующие ползучести сплава и продуктов химических реакций, а также влияющие на скорость движения компонентов в материале. Изменённые механические и структурные характеристики поверхности и напряжения могут инициировать образование и развитие трещин, часто берущих начало в коррозионно-ослабленных зонах. По тому же механизму происходит деградация защитных покрытий, что может приводить к отслоению покрытия после достижения критической толщины оксидной плёнки [17].

В работах [22–24] исследовались механизмы локальной коррозии биоразлагаемых магниевых сплавов, ориентированных на применение в хирургических имплантах. Формирование слоя продуктов коррозии на поверхности сплава приводит к возникновению значительных остаточных напряжений, достигающих 290 МПа в поверхностном слое толщиной 20–30 мкм, что достаточно для

пластического деформирования подложки [22]. Хрупкий аморфный коррозионный слой подвержен образованию микротрещин, что при действии внутренних напряжений, вызванных собственными деформациями хемодиффузионной природы, может приводить к преждевременному разрушению имплантата. По этой причине развиваются методы подавления коррозии магниевых сплавов с использованием ингибиторов и многофункциональных защитных покрытий [25–27], долговечность которых может быть рассчитана в рамках связанных постановок.

Достаточно труднообъяснимые процессы превращений наблюдаются в сплошных и порошковых металлических материалах при интенсивных пластических деформациях, которые реализуются с помощью кручения под высоким давлением [28; 29] или равноканального углового прессования [30]. Наблюдаемые процессы распада, расслоения металлических твёрдых растворов могут иметь темп, на много порядков превышающий темп самодиффузии их компонентов [28; 29]. Авторы работы [29] выявили, что распад твёрдого раствора Al–Mg₁₂ в ходе интенсивного сдвигового воздействия в накованях Бриджмена приводит к полному распаду (гомогенизации) твёрдого раствора, и показали возможность описания данного распада как аномально быстрой диффузии со скоростью, на девять порядков превышающей скорость самодиффузии. Быстрая диффузия наблюдается и в ходе интенсивных пластических деформаций никелевых сплавов [30], порождающих большую концентрацию высокоугловых границ зёрен с два раза меньшей энтальпией активации диффузии, чем у необработанного материала. Поэтому необходимо выяснить, в каких пределах связанность деформационных и диффузионных процессов с фазовыми превращениями может объяснять эти аномалии.

1.2 Модели связанных процессов взаимной диффузии и химических реакций в деформируемом твёрдом теле

Связанные системы уравнений диффузионного массопереноса с сопровождающими химическими реакциями в деформируемой среде направлены на описание неоднородности химического состава и возникающих от неё напряжений.

Деформации, вызванные диффузией компонентов, химическими реакциями и образованием новых фаз могут достигать нескольких десятков процентов, что требует формулировки модели с нелинейными геометрическими [31–40] и реологическими [31–35] соотношениями. Последние необходимы для адекватного описания механического поведения металлов и сплавов в условиях разбухания материала, которые приводят к значительным напряжениям и их релаксации при повышенных температурах, что также влияет на диффузионный массоперенос и скорости химических реакций в связанных системах.

Диффундирующие компоненты многокомпонентной среды необязательно должны быть химически инертны друг к другу. Химические реакции в уравнениях многокомпонентного континуума учитываются в виде источников (стоков) компонента вещества в соответствующих законах сохранения. В простейшем случае движимой силой такой реакции является скалярная термодинамическая сила – химическое сродство [41]. В связанных системах диффузии, химических реакций и деформирования оно зависит от напряжений [33–35; 42–44], что может значительно замедлять продвижение фронта химической реакции. В деформируемом твёрдом теле авторы работ [37; 45–47] развивают концепцию тензора химического сродства. Здесь скорость химической реакции зависит от линейной формы первого тензора напряжений Пиолы – Кирхгофа, что позволяет определить условие блокировки фронта реакции за счёт действия на него механических напряжений.

Перекрестные эффекты в связанных процессах могут быть учтены через недиагональную матрицу кинетических коэффициентов и недиагональную матрицу квадратичной формы термодинамического потенциала [44; 48–50]. Условие положительности кинетической матрицы коэффициентов, удовлетворяющей соотношениям взаимности Онзагера, приводит к термодинамически совместной системе определяющих соотношений. В [48; 50] показывается, что коэффициенты диффузии зависят от недиагональных компонентов этой матрицы, а значит оказывают влияние на скорость диффузии. В [44] в термодинамическом потенциале учитываются поперечные члены, связанные с изменением химического состава посредством химических реакций.

Описание процессов диффузии в деформируемом твёрдом теле может дополняться уравнениями эволюции внутренней структуры материала, включающей границы зёрен, фаз, вакансионные вихри и так далее, и требует введения дополнительных термодинамических параметров состояния. В ра-

боте [48] для описания структурно-неоднородного континуума используется площадь внутренних поверхностей раздела, приходящаяся на единицу объёма, и показывается, что коэффициенты диффузии в поликристалле оказываются отличными от коэффициентов для монокристалла за счёт вклада энергии границ, а коэффициенты граничной диффузии, существенно превосходящие объёмные, зависят от суммарной энергии внутренних поверхностей. В более поздней работе [50] подход, учитывающий потоки вакансий и внутренние границы раздела, используется для получения коэффициентов саммодиффузии однокомпонентного поликристаллического материала. В [51] показывается необходимость учёта источников (стоков) вакансий, в отсутствие которых накладываются кинематические ограничения на потоки компонентов, замедляется взаимная диффузия и растут внутренние напряжений. Напротив, высокая плотность источников снимает ограничения на диффузионный перенос, приводит к росту собственных вязких деформаций и, как следствие, к релаксации напряжений.

Для описания возникновения и влияния на диффузионную кинетику градиентного поверхностного слоя с резко изменяющимися свойствами, наблюдаемого в металлических образцах после насыщения водородом, в [52] использовалась модель микрополярного континуума. Этот слой толщиной порядка сотни микрометров характеризуется высокой плотностью дефектов (микротрещин, дислокаций, вакансий), которые вызывают локальные вращения зёрен, могут приводить к моментным напряжениям и повышенной плотности упругой энергии, влияющей на диффузионный массоперенос. Также градиентный поверхностный слой может описываться градиентными слагаемыми [53], в которых вводятся параметры характерных масштабов неоднородности, позволяющие более гибко описывать сильно изменяющиеся профили концентраций веществ и влияющие на поле напряжений.

Технологии обработки поверхностей сплавов с применением высокоэнергетических частиц и скоростных механических воздействий порождают развитие достаточно быстрых диффузионных и деформационных процессов, которые описываются связанными моделями с уравнениями релаксации диффузионных потоков [54; 55]. Применение электрохимических теорий к описанию диффузии ионов в деформируемых твёрдых телах [39; 56; 57] вводит напряжённость электрического поля как дополнительную движущую силу диффузии. В качестве дополнительной движущей силы может выступать и градиент среднего напряжения [38; 42–44], способный как замедлять, так и ускорять взаимную

диффузию. Диффундирующие компоненты могут запереться в дефектах кристаллической структуры, таких как дислокации, границы зёрен, границы дисперсных фаз и так далее, что отражается в уравнениях диффузии в виде объёмных источников (стоков) компонентов [40;58;59]. Такое заперение создаёт локальное изменение химического состава и приводит к значительному росту напряжений.

Нелинейные связанные задачи взаимной диффузии в деформируемых телах обычно решаются численно [38; 51; 54]. Аналитические решения системы уравнений диффузии и механики для тел простейшей формы в случае постоянства коэффициентов диффузии и отсутствия влияния напряжений на диффузионный массоперенос (что не исключает влияние процессов диффузии на напряженное состояние) обсуждаются в [60].

1.3 Особенности описания взаимной диффузии в твёрдых телах

Под *взаимной диффузией* подразумевается процесс, в котором химический состав изменяется в достаточно широком диапазоне концентраций, при этом компоненты находятся в окружении с изменяемым химическим составом и коэффициентами диффузии [21]. Данная ситуация имеет большое практическое значение для рассматриваемых в работе процессов 1.1.

Для описания диффузии компонентов сплошной среды (атомов, молекул, ионов металлического сплава) вводится понятие парциальной скорости — средней скорости движения определённого компонента в элементарном объёме материала в пространственной системе отсчёта¹. Уравнения баланса масс для каждого компонента могут быть записаны в терминах парциальных скоростей и связаны с балансовыми уравнениями массы, количества движения, тепла и энтропии, также записанными для каждого компонента (теория смеси Трусделла или смеси второго типа) [61–64]. Но в твёрдых телах (особенно деформируемых) удобно ввести локальную систему отсчёта, которая движется с некоторой скоростью, и рассмотреть относительно неё диффузионные потоки компонентов, определяемые градиентом концентраций и другими движущими

¹ Система отсчёта — три взаимно неподвижных тела, относительно которых описывается движение какой-либо материальной точки среды

силами [21]. Такая система отсчёта называется *характеристической*, а скорость её движения — *характеристической скоростью* [65]. В этом случае уравнения механики будут записываться для смеси компонентов в целом, а кинематика деформационного движения будет определяться полем конвективной скорости (обусловленной как нескомпенсированными потоками массы компонентов, так и деформациями материала). Такой подход к построению модели взаимной диффузии в многокомпонентном деформируемом твёрдом теле (теория смеси первого типа) [55; 62; 62; 63; 65–68] подразумевает описание баланса количества движения, тепла и энтропии едиными уравнениями для смеси в целом и уравнениями баланса переменных химического состава для каждого из компонентов. В таком случае определяющие уравнения связывают напряжения, деформации, переменные химического состава и диффузионные потоки, соотношениями разрешёнными термодинамикой и условиями симметрии.

В качестве характеристической скорости можно выбрать скорость, определяемую средневзвешенной суммой парциальных скоростей [65–67]. В этом случае сумма диффузионных потоков относительно такой характеристической системы отсчёта будет равна нулю, то есть диффузионные потоки будут сбалансированы. Каждый из диффузионных потоков характеризуется коэффициентом диффузии, поэтому в N -компонентной среде есть только $N - 1$ независимых коэффициентов диффузии относительно такой характеристической системы отсчёта. Каждый из коэффициентов, называемых *коэффициентами взаимной диффузии*, может быть определён в эксперименте на диффузионную пару (раздел 1.4) [69–71].

В качестве характеристической скорости можно взять скорость маркеров — инертных включений, химически и диффузионно не взаимодействующих с компонентами материала [21; 72; 73]. В этом случае диффузионные потоки будут несбалансированы, поэтому в N -компонентной среде будут N независимых коэффициентов диффузии относительно такой характеристической системы отсчёта. Физическая природа несбалансированности диффузионных потоков может состоять в существовании потока вакансий или других дефектов [74; 75], обеспечивающих взаимную диффузию. Каждый из коэффициентов, называемых *парциальными коэффициентами диффузии*, может быть определён в эксперименте на диффузионную пару с внедрёнными маркерами [21; 72].

Для получения выражений коэффициентов взаимной диффузии через парциальные коэффициенты диффузии требуются конкретизация связанности

диффузионных процессов рассматриваемых компонентов с другими процессами, модерирующими взаимную диффузию. Например, с напряжённостью электрического поля в ионных кристаллах (коэффициент взаимной диффузии Нернста – Планка) [21], с потоками вакансий в твёрдых телах (коэффициент взаимной диффузии Назарова – Гурова) [76], с вязкими деформациями в аморфных материалах [38]. Далее приводятся примеры выражений коэффициентов взаимной диффузии через парциальные коэффициенты диффузии для двухкомпонентной среды. В [77] скорость маркера определяется суммой несбалансированных диффузионных потоков, что приводит к коэффициенту взаимной диффузии Даркена

$$D^{Darken} = \xi_1 D_2 + \xi_2 D_1,$$

где D_1 , D_2 — парциальные коэффициенты диффузии, ξ_1 , ξ_2 — мольные доли первого и второго компонента. В модели Даркена не учитывается неравновесный поток вакансий, способствующий взаимной диффузии компонентов. Эта особенность была учтена в коэффициенте взаимной диффузии по Маннингу [60]

$$D^{Manning} = (\xi_1 D_2 + \xi_2 D_1) \left(1 + \frac{2\xi_1 \xi_2 (D_1 - D_2)^2}{\beta (\xi_1 D_2 + \xi_2 D_1) (\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2)} \right),$$

где β — константа, определяемая типом кристаллической структуры материала. Видно, что $D^{Manning} > D^{Darken}$, поэтому учёт «вакансионного ветра» увеличивает скорость взаимной диффузии. Расчёты показывают разницу в коэффициентах, составляющую не более 25% [60]. В рамках модели «дырочного газа» [76; 78], предполагающей систему не взаимодействующих вакансий, получен коэффициент взаимной диффузии Назарова – Гурова

$$D^{Nazarov-Gurov} = \frac{D_1 D_2}{\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2}.$$

Аналогичный коэффициент диффузии получается в ходе взаимной диффузии в ионных кристаллах при условии локальной электрической нейтральности, которое обеспечивает нулевой суммарный диффузионный поток [21]

$$D^{Nernst-Planck} = D^{Nazarov-Gurov}$$

и называется коэффициентом взаимной диффузии Нернста – Планка. Авторами статей [38; 79] для анализа системы связанных уравнений взаимной диффузии в

вязкоупругой двухкомпонентной среде использовался метод возмущений, который позволяет получить зависимости времён релаксации, являющихся мерами скоростей возвращения возмущенного состояния системы к равновесному состоянию, от длины волны возмущения. Найдено, что при малых и больших длинах волн скорость релаксации определяется коэффициентами взаимной диффузии, структурно соответствующими коэффициенту взаимной диффузии Назарова – Гурова и коэффициенту взаимной диффузии Даркена, причём взаимная диффузия на малых длинах волн модерируется объёмным напряженным состоянием.

1.4 Экспериментальное исследование взаимной диффузии в твёрдых телах

Идентификация коэффициентов взаимной диффузии осуществляется в эксперименте на диффузионную пару [21; 70; 72; 73] (рисунок 1.1а). Совмещённые по одному из торцов пластины из двух материалов, содержащих одну, две и более компонентов, помещаются в муфельную печь, где они отжигаются при заданной температуре. По окончании отжига образцы разрезаются перпендикулярно плоскости торца для регистрации химического состава вдоль длины среза с применением дифрактометра. Далее решается обратная задача нахождения коэффициентов взаимной диффузии, зависящих от химического состава, по известным профилям химического состава с помощью метода Матано – Больцмана или других расчётных методов [69–71]. Здесь рассматриваются сбалансированные диффузионные потоки, которые определены в пространственной системе отсчёта, совпадающей с характеристической системой отсчёта, движущейся со средневзвешенной скоростью парциальных скоростей компонентов, в отсутствии конвективного переноса.

С другой стороны, тот же самый эксперимент на диффузионную пару можно провести с внедрённой в границу раздела системой маркеров [21; 72] (рисунок 1.1б) и рассмотреть диффузионные потоки относительно них. Маркеры как дополнительный объект рассмотрения в эксперименте обеспечивают большую информативность описания взаимной диффузии, а именно — столько независимых парциальных коэффициентов диффузии, сколько

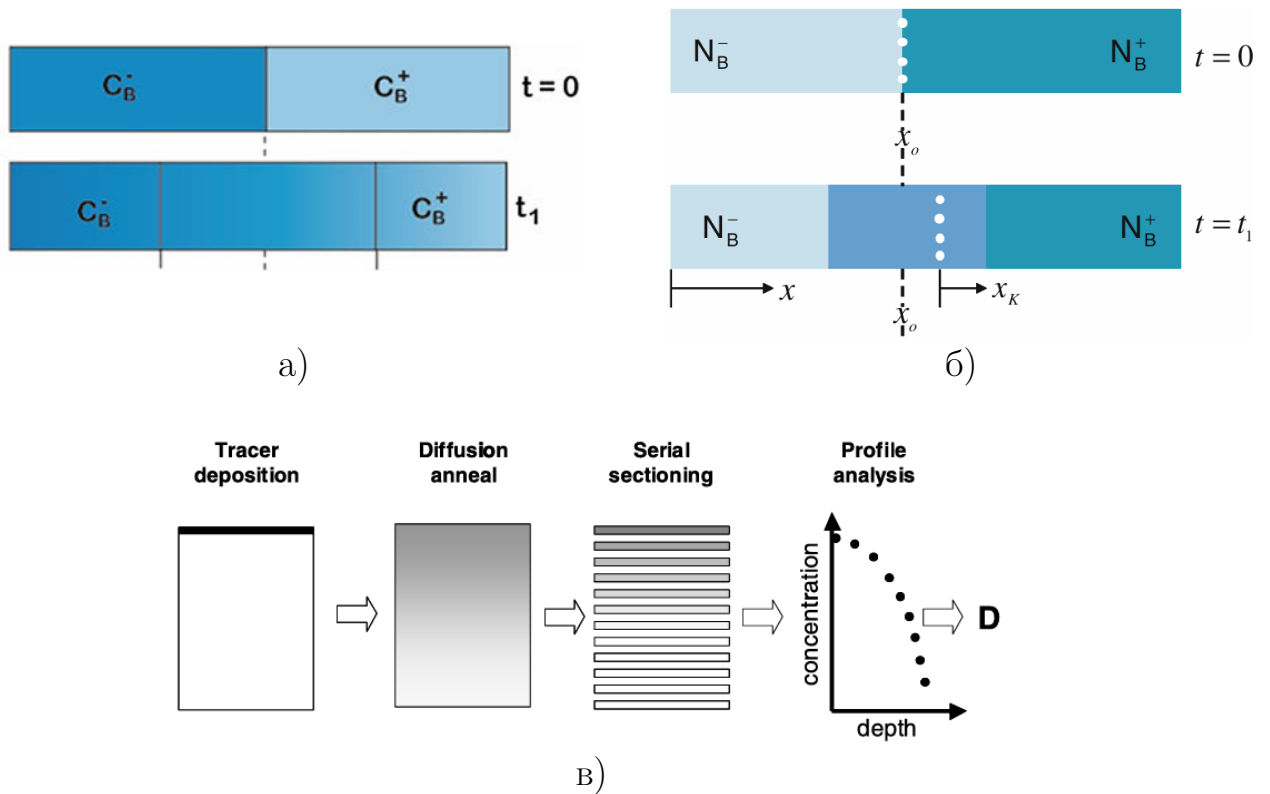


Рисунок 1.1 — Схематическое представление экспериментальных методов определения коэффициентов диффузии: (а) метод диффузионной пары [72], (б) метод диффузионной пары с маркерами [72], (в) метод трейсеров [21]

рассматривается компонентов. В ходе отжига под действием несбалансированных диффузионных потоков маркеры будут изменять своё положение в пространственной системе отсчёта. Этот процесс получил название эффекта Киркендалла [80], что является подтверждением существования вакансионного механизма взаимной диффузии в твёрдых телах. Впервые эффект Киркендалла был математически описан Даркеном [77]. Положение маркера регистрируется в каждый момент времени и вычисляется его средняя скорость. Затем используются методы решения обратных задач диффузии для определения коэффициентов взаимной диффузии с последующим переходом к парциальным коэффициентами диффузии по известной скорости маркера в рамках модели Даркена или других моделей [21; 69; 72].

Существует способ определения коэффициентов диффузии, при котором на поверхность образца наносятся изотопы исследуемого компонента (трейсеры) с последующим отжигом в печи (рисунок 1.1в). После отжига снимается пространственная картина распределения трейсеров с помощью вторичной-ионной масс-спектрометрии с послойным травлением ионным пуч-

ком либо другими методами [21]. При малых концентрациях трейсеров порядка нескольких ppm (миллионных долей) «коэффициент диффузии трейсеров» будет совпадать с коэффициентом диффузии исследуемого компонента. При обработке результатов эксперимента условие малости концентрации трейсеров позволяет использовать решение уравнения диффузии для тонкого слоя в полубесконечном образце (решение Гаусса). Коэффициент диффузии трейсера k -го компонента D_k^* связан с парциальными коэффициентами диффузии D_k

$$D_k = \Phi D_k^*$$

через термодинамический фактор Φ . Термодинамический фактор возникает в ходе диффузии в среде с неоднородным химическим составом и может быть определён методами статической физики [73]. Малые концентрации трейсеров при использовании метода трейсеров позволяют положить $\Phi \approx 1$, что неприменимо для метода диффузионной пары. Метод трейсера также позволяет измерять коэффициенты «самодиффузии», то есть коэффициент диффузии компонента материала, состоящего только из этого компонента. Отметим, что метод диффузионной пары в этом случае неприменим, в силу неразличимости диффундирующих атомов от недиффундирующих.

1.5 Проблема разделения движения в связанных уравнениях взаимной диффузии и деформирования

При построении связанной модели взаимной диффузии и деформирования необходимо иметь в виду, что для конвективной и диффузионной составляющих движения могут быть приняты различные определения. Конвективное движение представляет собой переносное движение локального объёма материала, изменяющего свой химический состав посредством диффузии и химических реакций. Оно возникает в ходе деформирования твёрдого тела и подчиняется уравнениям механики. Понятие локального объёма материала с переменным химическим составом можно определить по-разному, например, так, чтобы в нём сохранялась масса, число молей компонентов либо объём вещества [65–68]. Каждый из этих вариантов оказывается удобным при решении подходящей задачи, определяет конвективную скорость и диктует соответствующую запись законов

сохранения вещества. В деформируемых телах с диффузией можно определить диффузионные потоки относительно такого локального материального объёма [65; 66]. В этом случае характеристическая скорость будет задаваться средневзвешенной суммой парциальных скоростей компонентов, а диффузионные потоки окажутся сбалансированными. Диффузионные потоки также можно определить относительно системы отсчёта, связанной с маркерами, недеформируемыми точечными включениями малой концентрации, самостоятельно не диффундирующими и не вступающими в химические реакции. В этом случае характеристическая скорость будет равна скорости маркеров, а диффузионные потоки окажутся несбалансированными. Более того, можно отождествить локальный материальный объём с маркером, то есть принять равенство конвективной скорости и скорости маркера [38; 79; 81].

В классических работах [65; 66] дана подробная классификация характеристических скоростей, определяемых средневзвешенной суммой парциальных скоростей компонентов. В качестве основных характеристических скоростей можно выделить барицентрическую $\mathbf{v}^{\alpha m}$ (индекс m от *mass*), среднюю молярную $\mathbf{v}^{\alpha p}$ (индекс p от *particle*) и среднюю объёмную $\mathbf{v}^{\alpha v}$ (индекс v от *volume*) скорости

$$\mathbf{v}^{\alpha m} = \sum_{k=1}^N x_k \mathbf{v}_k, \quad \mathbf{v}^{\alpha p} = \sum_{k=1}^N \xi_k \mathbf{v}_k, \quad \mathbf{v}^{\alpha v} = \sum_{k=1}^N \varphi_k \mathbf{v}_k,$$

где x_k , ξ_k и φ_k — массовые, молярные и объёмные доли k -го компонента, \mathbf{v}_k — парциальная скорость k -го компонента.

Связанные модели взаимной диффузии и деформирования в [55; 65–68] строятся в предположении равенства конвективной и барицентрической скорости, что позволяет записать уравнение движения (равновесия) в форме, соответствующей сплошной среде с одним компонентом [62]. То есть, в уравнении движения отсутствуют слагаемые, отвечающие за потерю массы материального объёма в силу закона сохранения полной плотности. В работах [48; 50; 54] для моделирования нелинейных связанных процессов диффузии в вязкоупругом теле использована барицентрическая скорость. Здесь рассматриваются уравнения в динамической постановке с учётом релаксации потоков тепла и компонентов, вакансионного ветра и с учётом эволюции внутренних границ раздела. Получены коэффициенты диффузии в поликристаллах, состоящих из одного и нескольких компонентов, с учётом микроструктурных особенностей

металлического сплава. Влияние неравновесных вакансий с учётом их производства на взаимную диффузию компонентов изучалось в [51] с использованием средней молярной скорости. В работе проанализировано влияние интенсивности источников (стоков) вакансий с учётом различных соотношений между коэффициентами диффузии компонентов и показано, что рост вакансионных источников приводит к более быстрой релаксации напряжений за счёт роста деформаций ползучести, имеющей диффузионную природу, вследствие ускорения процессов взаимной диффузии. В несвязанной постановке в работе [78] выведен коэффициент взаимной диффузии трёхкомпонентной смеси, один из компонентов которой отождествлялся с вакансиями, с использованием средней молярной скорости в качестве характеристической. Автор даёт альтернативный подход к описанию эффекта Киркендалла, который ранее был описан в рамках моделей [77; 82] с использованием маркерной скорости.

Модели, использующие в качестве конвективной и характеристической скорости скорость маркера, развивались авторами работ [21; 38; 72–74; 77; 79; 81–85]. Релаксация малых возмущений химического состава и напряжений механически и термодинамически равновесного состояния посредством процессов взаимной диффузии в вязкоупругом теле в рамках маркерного описания рассматривались в [79], где установлено, что в зависимости от характерной длины возмущения в системе реализуются различные релаксационные режимы, контролируемые взаимной диффузией, деформационными процессами либо и тем и другим процессом. Аналогичный анализ был проведён в работе [38] для вязкого аморфного тела с учётом необратимости процессов объёмного внедрения — вязкого механизма, лимитирующего релаксационные процессы на малых характерных масштабах. Авторы работы [83] для расчета вязкоупругих деформаций, вызванных взаимной диффузией в двухкомпонентном сплаве, записывали уравнения диффузии и равновесия с использованием средней объёмной скорости, которая обеспечивала их упрощение. Затем через диффузионные потоки определялись поле скоростей перемещений маркеров и деформации материала. В [81] с помощью маркерного подхода описан процесс самодиффузии компонента под действием электрической движущей силы и получены аналитические решения для одномерных связанных задач диффузии и вязкого течения. В работе [85] для описания движения фронта оксидного слоя в сплаве NiAl формулируется одномерная задача с подвижной границей, скорость которой определяется кинетическим уравнением, а процессы в объёме материала описываются свя-

занной моделью взаимной диффузии и вязкого деформирования. Выявлено, что на границе разделения в сплаве могут возникать как положительные, так и отрицательные трансверсальные напряжения в зависимости от соотношения коэффициентов диффузии N_i , A_i и скорости движения границы.

1.6 Описание коррозии уравнениями диффузии и химических реакций в деформируемом твёрдом теле

Несвязанные модели коррозии, применяемые в инженерной практике, базируются на кинетических уравнениях движения границы коррозионного слоя и коррозионной повреждаемости [86–88]. Этот подход позволяет рассчитывать ресурс детали в ходе коррозионного воздействия, он опирается на результаты экспериментов при различных силовых и температурных воздействиях и позволяет достаточно просто идентифицировать модель по этим результатам, содержит минимальное количество кинетических параметров, но он не опирается на термодинамику необратимых процессов, которой это воздействие подчинено, и поэтому его применение даёт начальную оценку коррозионной стойкости. Скорость разъедания материала может предсказываться в рамках моделей с анодными (катодными) плотностями потоков [56; 57; 89–92], в которых учитываются электрохемодиффузионные процессы в агрессивной среде. Они описывают процессы развития локальных коррозионных повреждений на поверхности материала (питтингов), но не прогнозируют напряжения и не учитывают их влияние на процесс коррозии. Современные подходы к расчёту процессов коррозии базируются на первопринципах термодинамики, позволяют выявлять структуру коррозионного слоя и создаваемые ею напряжения и учитывают хемодиффузионную природу этого явления.

Метод фазового поля позволяет моделировать процессы высокотемпературного окисления, питтинговую коррозию с и без пассивационной плёнки, коррозионное (в том числе водородное) растрескивание и явно учитывать микроструктурные неоднородности (поры, трещины, вторые фазы и так далее) и их влияние на процессы коррозии [93]. Для описания разъедания материала в ванне электролита используется безразмерная фазовая переменная, значения которой определяют состояние материала (электролит или металл) в точке

пространства [94–97]. Такие модели эффективно описывают коррозионное разъедание в растворах электролитов, когда масштабы разъедаемого материала значительно больше, чем толщина коррозионной плёнки. В работах [98; 99] в качестве фазовой переменной используется поле повреждаемости для описания коррозионного разъедания материала под напряжениями, вызванное частицами вторых фаз, и продвижения трещины в условиях агрессивной среды и механических нагрузок. Значимая зависимость развития коррозионного питтинга от разницы электрических потенциалов сплава и электролита показана в работах [100; 101], в том числе с применением подхода «мультифазового» моделирования (multi-phase-field modeling). В моделях [102; 103] учитываются режимы развития питтинга, при которых движение границы электролит-металл контролируется разъеданием, имеющим электрохимическую природу, концентрационной диффузией либо пассивационным слоем, препятствующим коррозии.

Описание движения коррозионного фронта, остаточных напряжений, вызванных несовместными деформациями при неоднородном изменении химического состава, и влияния напряжений на скорость коррозии возможно при рассмотрении связанной системы уравнений механики, диффузионного массопереноса и химических реакций. При повышенных температурах в таких моделях необходимо учитывать пластические и вязкие деформации, возникающие не только в металле, но и в продуктах коррозии [104; 105]. Также особенность рассматриваемого явления состоит в наличии электрически заряженных компонентов, на диффузионное движение которых оказывают влияние электрические силы, что учитывается в моделях, основанных на электрохемодиффузионном механизме коррозии [39; 59; 106]. Тем не менее широкое распространение получил хемодиффузионный подход к описанию коррозии, в котором влияние электрических сил на диффузионный массоперенос скрыто содержится в коэффициентах диффузии, что упрощает постановку задачи и используется во множестве моделей [32–35; 42–44; 85].

Для описания процесса окисления алюминия в [34] формулируется связанная модель диффузии и деформационных процессов с учётом конечных пластических деформаций и деформаций набухания в неоднородном поле температур. Особенностью модели является учёт степени протекания химической реакции в термодинамическом потенциале, что позволяет подробно описать химическую кинетику. Модель окисления в ходе связанных процессов диффузии, химических реакций и малых упруговязких деформаций в неоднородном по-

ле температур, также учитывающая степень протекания химических реакций как дополнительную термодинамическую переменную, предложена в [44]. В [33] исследуется окисление трубки карбида кремния с помощью связанной модели диффузии и конечных вязкоупругих деформаций и показывается значительное влияние вязкой компоненты деформаций на напряжённно-деформированное состояние при изменении температуры. В [42] описывалась оксидная коррозия и процесс цементации хромистой стали при плоскопараллельном движении коррозионного фронта в рамках связанной модели взаимной диффузии, химических реакций и малых упругих деформаций и деформаций набухания. Результаты моделирования адекватно описывают эволюцию толщины оксида хрома и распределение напряжений при сравнении с экспериментальными данными. Описание оксидной коррозии хромистой стали в рамках модели с конечными деформациями производилось в [43], где продемонстрирована необходимость учёта влияния напряжений на химические и диффузионные процессы для описания изменения толщины коррозионного слоя, наблюдаемого в эксперименте. Окисление алюминия в рамках связанной модели диффузии с химическими реакциями и конечными упругопластическими деформациями описывалось авторами работы [35]. Показано соответствие расчётных результатов изменения массы образца со временем с экспериментальными при различных температурах, резкое изменение в профиле напряжений (порядка 25%) на границе реакционной зоны и слоя оксида и наличие существенных деформаций (порядка 40%) в оксидной зоне. В [33–35; 42; 43] среднее напряжение и его градиент оказывают влияние на диффузионные потоки и скорости химических реакций. Модели прогнозируют значительные (несколько ГПа) сжимающие остаточные напряжения в оксидном слое, замедляющие продвижение коррозионного фронта. Наличие значительных деформаций и напряжений в коррозионном слое подтверждается рисунком 1.2, где показан образец из сплава ВТ6 после выдержки в сульфате натрия при температуре 900 °С с отслаивающимся тонким коррозионным слоем.

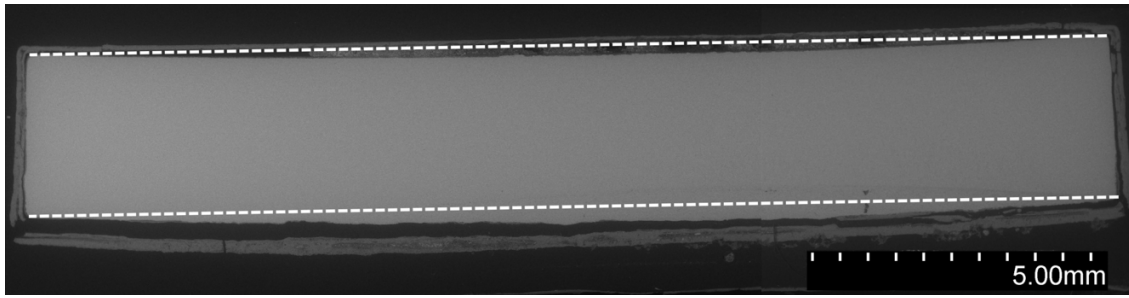


Рисунок 1.2 — Общий вид шлифа образца VT6 после выдержки с Na_2SO_4 в течение четырёх часов при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ (исследование проводилось в ПНИПУ Пойловым В. З., Смирновым С. А., Казанцевым А. Л.)

1.7 Выводы из обзора

Модели связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования в металлических сплавах необходимы для решения широкого круга прикладных задач, в частности, для описания высокотемпературной оксидной и солевой коррозии деталей газотурбинных двигателей при высоких механических и температурных нагрузках. Процессы хемодиффузионной природы не только изменяют физико-механические свойства материала, но и порождают несовместное поле деформаций, которое с учётом их конечности приводит к значительным напряжениям, оказывающим влияние на взаимную диффузию реагирующих компонентов. Описание взаимной диффузии производится в различных характеристических системах отсчёта, относительно которых задаются диффузионные потоки и коэффициенты диффузии, определяемые в экспериментах на диффузионную пару с либо без распределённых на границе маркеров. Эксперимент с маркерами является более информативным и позволяет определить N парциальных коэффициентов диффузии в N -компонентной среде, а не $N - 1$ коэффициентов взаимной диффузии в их отсутствии. Описание кинематики деформирования производится через поле конвективной скорости, определение которой в многокомпонентной сплошной среде является неоднозначным и совпадает с одним из определений характеристической скорости. В литературе выделяются два подхода к построению связанных систем взаимной диффузии и деформирования: первый предполагает использование средневзвешенной суммы парциальных скоростей (барицентрической, средней молярной или средней объёмной, в целом —

материальной скорости (1.5)), а второй — скорости маркеров, в качестве характеристической и конвективной скоростей. С другой стороны, не найдено работ, в которых взаимная диффузия и деформирование описываются в рамках разных подходов, хотя построение таких систем не противоречит первопринципам термодинамики. Например, в качестве конвективной скорости можно использовать барицентрическую скорость, обеспечивая сохранение полной плотности в материальном объёме, а в качестве характеристической — маркерную скорость, чтобы учесть все N коэффициентов диффузии для полноты информации. Несмотря на теоретическую связь коэффициентов взаимной диффузии и парциальных коэффициентов диффузии, соответствующие модели связанных процессов не будут эквивалентными, поскольку в них по-разному определяется понятие локального материального объёма многокомпонентной сплошной среды.

На основе обзора источников сделаны следующие выводы:

- Процессы в современных газотурбинных двигателях сопровождаются высокотемпературной солевой коррозией в условиях больших нагрузок. Прогнозирование коррозионной стойкости перспективных авиационных двигателей требует постановки системы термодинамически согласованных связанных уравнений взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом многокомпонентном твёрдом теле с конечными деформациями.
- Существуют инженерные модели коррозионной повреждаемости, описывающие рост толщины коррозионного слоя и сопутствующие процессы ползучести и накопления повреждённости; модели, описывающие рост локальных коррозионных повреждений (пятен и трещин) с помощью метода фазового поля; электрохимические теории коррозии, учитывающие влияние электрического поля.
- Образование слоистой структуры продуктов высокотемпературной солевой коррозии с различным химическим составом слоёв наблюдается в экспериментах, но теоретическое описание этого явления не найдено.
- Не найдено связанных моделей взаимной диффузии и деформирования, сочетающих естественные а) материальное описание деформирования твёрдого тела и б) маркерное описание взаимной диффузии. Материальный подход к описанию деформирования определяет локальный материальный объём так, чтобы в нём сохранялась масса, число молей

компонентов либо суммарный объём вещества, что позволяет записывать соответствующие законы сохранения в материальной системе отсчёта. Маркерный подход к описанию диффузии позволяет учесть коэффициенты диффузии всех компонентов, то есть является более информативным по сравнению с материальным.

- Высокотемпературная оксидная и солевая коррозия может быть описана в рамках хемодиффузионного подхода и без введения явных границ между слоями продуктов коррозии и границы между продуктами коррозии и металлом, что позволяет не учитывать электрические поля и их влияние на взаимную диффузию, возникающее при использовании электрохемодиффузионного подхода, и позволяет исключить условия непрерывности на множественных границах между слоями.

Исходя из обзора источников и цели диссертационной работы поставлены следующие задачи:

1. Разработать связанную модель взаимной диффузии компонентов металлического сплава и агрессивных веществ в вязкоупругом деформируемом твёрдом теле с использованием маркерного и материального описания диффузии и конвективного движения материала.
2. Сформулировать термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения связанных процессов взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом многокомпонентном твёрдом теле в геометрически нелинейной постановке.
3. На основе построенной модели исследовать процессы высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочных металлических сплавов никель-хром и железо-хром для описания наблюдаемого в эксперименте роста и химического состава слоёв продуктов коррозии, изучения роли напряжений, их релаксации, геометрически нелинейных эффектов, и механизмов, контролирующих коррозию.

Содержание главы опубликовано в обзорных частях статей [3; 8; 9].

ГЛАВА 2. СВЯЗАННЫЕ МОДЕЛИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В ДЕФОРМИРУЕМОМ ТВЁРДОМ ТЕЛЕ С РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

2.1 Характеристические системы отсчёта

2.1.1 Формы записи балансовых уравнений вещества

Связанные модели процессов взаимной диффузии и вязкоупругого деформирования, базирующиеся на классической термодинамике необратимых процессов [55;61;62;65–68], будут строиться для смеси первого типа [62], то есть для смеси, описываемой одним уравнением баланса локального количества движения и уравнениями баланса переменных химического состава для каждого из компонентов. В работе будут использоваться следующие обозначения. Компонент k в N -компонентной среде ($k = \overline{1, N}$) измеряется числом молей N_k и характеризуется молярной массой m_k и молярным объёмом V_k . Ввиду слабой зависимости молярных объёмов от химического состава в сплавах [21] далее она не учитывается. Содержание k -го компонента в элементарном объёме материала dv в текущий момент времени t определяется мольной концентрацией x_k^p , плотностью x_k^m либо объёмной долей x_k^v

$$x_k^p = c_k = \frac{dN_k}{dv}, \quad x_k^m = \rho_k = m_k c_k, \quad x_k^v = \varphi_k = V_k c_k. \quad (2.1)$$

По повторяющимся индексам далее суммирование не предполагается. Локальный химический состав характеризуют мольные доли ξ_k^p , массовые доли ξ_k^m либо относительные объёмные доли ξ_k^v

$$\xi_k^\varkappa = \frac{x_k^\varkappa}{x^\varkappa}, \quad x^\varkappa = \sum_{k=1}^N x_k^\varkappa, \quad \sum_{k=1}^N \xi_k^\varkappa = 1, \quad \varkappa = \{p, m, v\}. \quad (2.2)$$

Относительные объёмные доли рассматривают в смесях, в которых присутствуют недиффундирующие компоненты, исключаемые из уравнений баланса, а также при наличии упругих объёмных деформаций. Современные дифрактометры способны определять пространственное распределение химического состава вещества в диффузионной зоне для любого из рассмотренных описаний.

Введём абсолютную скорость k -го компонента \mathbf{v}_k [65], которая не зависит от способа осреднения в силу

$$\mathbf{v}_k^p = \frac{\sum_{i=1}^{M_k} \mathbf{v}_k^i}{M_k}, \quad \mathbf{v}_k^m = \frac{\sum_{i=1}^{M_k} m_k \mathbf{v}_k^i}{\sum_{i=1}^{M_k} m_k}, \quad \mathbf{v}_k^v = \frac{\sum_{i=1}^{M_k} V_k \mathbf{v}_k^i}{\sum_{i=1}^{M_k} V_k}, \quad \mathbf{v}_k = \mathbf{v}_k^p = \mathbf{v}_k^v = \mathbf{v}_k^m,$$

где \mathbf{v}_k^i и M_k — абсолютная скорость i -ой частицы k -го компонента и количество частиц k -го компонента в локальном материальном объёме. Она рассматривается здесь только для установления связей между вводимыми ниже плотностями потоков и диффузионными потоками, которые выступают в качестве основных переменных в теории смесей в рамках классической термодинамики необратимых процессов.

Определим плотность молярного $\varkappa = p$, массового $\varkappa = m$ и объёмного $\varkappa = v$ потока k -го компонента

$$\mathcal{J}_k^\varkappa = x_k^\varkappa \mathbf{v}_k, \quad (2.3)$$

вместе с которыми записываются уравнения баланса k -го компонента при отсутствии объёмных источников

$$\frac{\partial x_k^\varkappa}{\partial t} = -\hat{\nabla} \cdot \mathcal{J}_k^\varkappa, \quad (2.4)$$

где $\hat{\nabla}$ — оператор Гамильтона в текущей конфигурации. Плотности потоков компонентов (2.3) задаются относительно неподвижной пространственной системы отсчёта и характеризуют скорость притока (оттока) компонентов в локальный пространственный объём, поэтому уравнения баланса компонентов (2.4) записываются в текущей конфигурации, определяющей текущее (в момент времени t) положение материальных частиц в пространстве. Суммирование (2.4) по компонентам ведёт к уравнению

$$\frac{\partial x^\varkappa}{\partial t} = -\hat{\nabla} \cdot \mathcal{J}^\varkappa, \quad \mathcal{J}^\varkappa = \sum_{k=1}^N \mathcal{J}_k^\varkappa. \quad (2.5)$$

Диффузия компонентов рассматривается относительно локальной системы отсчёта, движущейся со скоростью $\boldsymbol{\omega}$ и называемой *характеристической системой отсчёта*. Соответствующая скорость называется *характеристической скоростью*. Введём диффузионный поток k -го компонента следующим

образом

$$\mathbf{j}_k^\omega = x_k^\omega (\mathbf{v}_k - \boldsymbol{\omega}), \quad (2.6)$$

где для единообразия здесь и далее будет приниматься $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\varkappa}$. Индекс ω отражает зависимость диффузионного потока от выбора характеристической скорости $\boldsymbol{\omega}$. Из уравнений (2.3) и (2.6) следует связь

$$\mathcal{J}_k^\omega = \mathbf{j}_k^\omega + x_k^\omega \boldsymbol{\omega}. \quad (2.7)$$

В системе отсчёта, движущейся со скоростью $\boldsymbol{\omega}$, балансовое уравнение (2.4) принимает вид

$$\frac{d_\omega x_k^\omega}{dt} + x_k^\omega \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\omega} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^\omega, \quad \frac{d_\omega}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\nabla}. \quad (2.8)$$

Суммирование (2.8) по всем компонентам ведёт к уравнению

$$\frac{d_\omega x^\omega}{dt} + x^\omega \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\omega} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}^\omega, \quad \mathbf{j}^\omega = \sum_{k=1}^N \mathbf{j}_k^\omega. \quad (2.9)$$

Независимые наборы переменных состояния можно составить из N парциальных величин x_k^ω (2.1) либо из одной суммарной величины x^ω и $N - 1$ относительных величин ξ_k^ω (2.2). Из (2.8) следует запись балансовых уравнений для относительных величин

$$x^\omega \frac{d_\omega \xi_k^\omega}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^\omega + \xi_k^\omega \hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}^\omega, \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.10)$$

из которых только $N - 1$ являются независимыми. Описание состава с помощью мольных долей позволяет использовать естественную форму термодинамических потенциалов, построенных методами статической термодинамики. Массовые переменные удобны при написании уравнения движения сплошной среды, а объёмные — в случае пренебрежения зависимостью молярных объёмов от состава и использования подходящих характеристических систем отсчёта.

2.1.2 Семейство характеристических систем отсчёта α

Определим семейство характеристических систем отсчёта α таким образом, чтобы в локальном материальном объёме деформируемого твёрдого

тела сохранялась масса, количество моль компонентов либо объём вещества. Скорость характеристической системы отсчёта семейства α формально определяется следующим образом [55; 61; 62; 65–68]

$$\mathbf{v}^\alpha = \sum_{k=1}^N \frac{\mathcal{J}_k^\alpha}{x^\alpha}, \quad \sum_{k=1}^N \xi_k^\alpha = 1, \quad (2.11)$$

то есть с учётом определения плотностей потоков (2.3) средневзвешенной суммой парциальных скоростей компонентов. Характеристическая скорость, диффузионные потоки, коэффициенты диффузии и производная по времени в такой системе отсчёта будут снабжаться индексами $\alpha \in \{\alpha p, \alpha t, \alpha v\}$, где p , t и v характеризуют способ описания состава вещества. Переменные состава и плотности потоков веществ, не зависящие от системы отсчёта, также будут снабжаться данными индексами для единообразия. В каждой из систем отсчёта семейства α будут сбалансированы диффузионные потоки

$$\mathbf{j}^\alpha = \sum_{k=1}^N \mathbf{j}_k^\alpha = 0, \quad (2.12)$$

что следует из (2.11) с учётом связи (2.7).

В силу сбалансированности диффузионных потоков (2.12) удобно использовать $N - 1$ независимых уравнений баланса химического состава в виде (2.9)

$$x^\alpha \frac{d_\alpha \xi_k^\alpha}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^\alpha, \quad \frac{d_\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \hat{\nabla}, \quad k = \overline{1, N-1} \quad (2.13)$$

вместе с уравнением баланса вещества (2.9)

$$\frac{d_\alpha x^\alpha}{dt} + x^\alpha \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^\alpha = 0, \quad (2.14)$$

которое означает сохранение суммарной величины x^α в локальном материальном объеме. Это не мешает локальному химическому составу изменяться с течением времени.

Законы диффузии для бинарной смеси в характеристической системе α могут быть записаны в виде

$$\mathbf{j}_k^\alpha = -x^\alpha D_k^\alpha \nabla \xi_k^\alpha, \quad k = \overline{1, 2}. \quad (2.15)$$

Из уравнения (2.12) следует зависимость коэффициентов D_k^α законов диффузии (2.15)

$$\sum_{k=1}^2 D_k^\alpha \hat{\nabla} \xi_k^\alpha = 0, \quad \sum_{k=1}^2 \hat{\nabla} \xi_k^\alpha = 0, \quad (2.16)$$

Таблица 2.1 — Характеристические скорости и уравнения диффузии для бинарной смеси

ω	Ограничение	Балансы	Законы диффузии	Коэффициенты
$\mathbf{v}^\alpha = \frac{\mathcal{J}_A^\alpha + \mathcal{J}_B^\alpha}{x^\alpha}$	$\mathbf{j}_A^\alpha + \mathbf{j}_B^\alpha = 0$	$x^\alpha \frac{d_\alpha \xi_A^\alpha}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_A^\alpha,$ $\frac{d_\alpha x^\alpha}{dt} + x^\alpha \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^\alpha = 0$	$\mathbf{j}_A^\alpha = -x^\alpha D^\alpha \hat{\nabla} \xi_A^\alpha$	$D^\alpha = D_A^\alpha = D_B^\alpha,$ $D^\alpha = \xi_B^\beta D_A^\beta + \xi_A^\beta D_B^\beta$
$\mathbf{v}^\beta = -\frac{\mathbf{j}_A^\beta + \mathbf{j}_B^\beta}{x^\beta}$	$\mathcal{J}_A^\beta + \mathcal{J}_B^\beta = 0$	$\frac{\partial x_A^\beta}{\partial t} = -\hat{\nabla} \cdot \mathcal{J}_A^\beta,$ $\frac{\partial x_B^\beta}{\partial t} = 0$	$\mathcal{J}_A^\beta = -x^\beta D^\beta \hat{\nabla} \xi_A^\beta$	$D^\beta = \xi_B^\beta D_A^\beta + \xi_A^\beta D_B^\beta$ D_A^β, D_B^β независимы
$\mathbf{v}^\gamma = \frac{\mathcal{J}_A^\gamma + \mathcal{J}_B^\gamma}{x^\alpha} - \frac{\mathbf{j}_A^\gamma + \mathbf{j}_B^\gamma}{x^\gamma}$	—	$x^\gamma \frac{d_\gamma \xi_k^\gamma}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^\gamma +$ $+ \xi_k^\gamma \hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}^\gamma,$ $\frac{d_\gamma x^\gamma}{dt} + x^\gamma \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^\gamma =$ $-\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}^\gamma$	$\mathbf{j}_A^\gamma = -x^\gamma D_A^\gamma \hat{\nabla} \xi_k^\gamma$ $\mathbf{j}_B^\gamma = -x^\gamma D_B^\gamma \hat{\nabla} \xi_k^\gamma$	$D_A^\gamma = D_A^\beta, D_B^\gamma = D_B^\beta$

что выполняется только при $D_1^\alpha = D_2^\alpha = D^\alpha$. Коэффициент D^α называется коэффициентом взаимной диффузии (таблица 2.1, первая строка) и определяется в эксперименте на диффузионную пару [21; 69; 71; 72]. Для N -компонентной смеси при $N > 2$ законы диффузии записываются в форме, отличной от (2.15), и характеризуются $N - 1$ коэффициентами взаимной диффузии для $N - 1$ независимых диффузионных потоков [66].

Уравнения (2.11), (2.12) для различных $\alpha_1 \neq \alpha_2$, $\alpha \in \{\alpha p, \alpha t, \alpha v\}$ оказываются совместными. Существуют невырожденные связи диффузионных потоков [65]

$$\mathbf{j}_k^{\alpha_2} = \frac{x_k^{\alpha_2}}{x_k^{\alpha_1}} \mathbf{j}_k^{\alpha_1} - x_k^{\alpha_2} \sum_{i=1}^N \frac{\xi_i^{\alpha_2} \mathbf{j}_i^{\alpha_1}}{x_i^{\alpha_1}}, \quad (2.17)$$

из которых следует зависимость коэффициентов диффузии $D_k^{\alpha_1} = D_k^{\alpha_2}$ [65; 66]. Связь (2.17) имеет место только в характеристических системах семейства α .

Система уравнений диффузии, состоящая из $N - 1$ уравнений баланса химического состава (2.13) и закона сохранения (2.14), дополненная $N - 1$ законами диффузии для диффузионных потоков, является незамкнутой и требует дополнительных уравнений для нахождения характеристической скорости. Определение характеристической скорости (2.11) лишь накладывает ограничение на диффузионные потоки (2.12).

2.1.3 Семейство характеристических систем отсчёта β

Определим характеристическую систему отсчёта семейства β таким образом, чтобы её движение контролировалось только взаимной диффузией компонентов. Формальное определение скорости характеристической системы отсчёта семейства β будет выглядеть следующим образом

$$\mathbf{v}^\beta = - \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{j}_k^\beta}{x^\beta}, \quad (2.18)$$

где индекс $\beta \in \{\beta p, \beta m, \beta v\}$ содержит в себе принадлежность к семейству характеристических систем отсчёта β и способ описания химического состава. Это равенство в применении к (2.7), а затем к (2.5), ведёт к сбалансированности плотностей потоков и уравнению баланса

$$\mathcal{J}^\beta = \sum_{k=1}^N \mathcal{J}_k^\beta = 0, \quad \frac{\partial x^\beta}{\partial t} = 0, \quad (2.19)$$

которое означает сохранение суммарной величины x^β в локальном пространственном объеме, то есть её стационарность. Такие характеристические системы отсчёта удобны при определении парциальных коэффициентов диффузии в экспериментах с диффузионной парой с помещёнными на границу раздела маркерами [21; 72; 73; 77; 80; 82], когда можно пренебречь деформационной составляющей движения, а диффузионные потоки являются несбалансированными. Сбалансированность плотностей потоков компонентов \mathcal{J}_k^β оставляет независимыми диффузионные потоки \mathbf{j}_k^β в системе отсчёта данного семейства, а также коэффициенты D_k^β законов диффузии

$$\mathbf{j}_k^\beta = -x^\beta D_k^\beta \hat{\nabla} \xi_k^\beta, \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.20)$$

что следует из совместности уравнений (2.6), (2.18) и (2.19)₁. Физическая природа несбалансированности диффузионных потоков \mathbf{j}_k^β может быть вызвана термодинамическими силами электрической природы [21], потоком вакансий или других точечных дефектов [74; 75], обеспечивающих взаимную диффузию. Этот поток явно не рассматривается в рамках феноменологического подхода, где влияние «вакансионного ветра» отражается в выражениях для парциальных коэффициентов диффузии D_k^β через коэффициенты диффузии трейсеров

[21; 72; 73; 75]. Для бинарной смеси законы (2.20) с учётом (2.6) и (2.18) записываются через плотности потоков

$$\mathcal{J}_k^\beta = -x^\beta D^\beta \hat{\nabla} \xi_k^\beta, \quad k \in \{A, B\}, \quad D^\beta = \xi_B^\beta D_A^\beta + \xi_A^\beta D_B^\beta \quad (2.21)$$

с помощью одного коэффициента взаимной диффузии D^β . Коэффициенты взаимной диффузии могут быть определены из решения обратной задачи при известных экспериментально определённых профилях распределения компонентов в эксперименте с диффузионной парой [21; 69; 71; 72]. Полная система уравнений баланса вещества приведена во второй строке таблицы 2.1. Для бинарной смеси коэффициент взаимной диффузии D^α равен коэффициенту взаимной диффузии D^β (таблица 2.1, строка 1).

Покажем, что уравнения (2.19)₁ при различных $\beta_1 \neq \beta_2$, $\beta_i \in \{\beta p, \beta m, \beta v\}$ являются несовместными и $\mathbf{v}_k^{\beta_1} \neq \mathbf{v}_k^{\beta_2}$. Если это не так, то есть $\mathbf{v}_k^{\beta_1} = \mathbf{v}_k^{\beta_2} = \mathbf{v}_k^\beta$, тогда из (2.19)₁ с учётом (2.3) можно получить систему двух уравнений

$$x_1^{\beta_1} \mathbf{v}_1^\beta + x_2^{\beta_1} \mathbf{v}_2^\beta + \dots + x_N^{\beta_1} \mathbf{v}_N^\beta = 0, \quad x_1^{\beta_2} \mathbf{v}_1^\beta + x_2^{\beta_2} \mathbf{v}_2^\beta + \dots + x_N^{\beta_2} \mathbf{v}_N^\beta = 0,$$

которая является совместной при условии $x_N^{\beta_2} x_k^{\beta_1} = x_N^{\beta_1} x_k^{\beta_2}$, означаящем $m_1 = m_2 = \dots = m_N$ и $V_1 = V_2 = \dots = V_N$, то есть неразличимость компонентов. Поэтому (2.19)₁ в отличие от (2.12) накладывает дополнительное кинематическое ограничение на диффузионный массоперенос. Из ограничения $\mathbf{v}^\alpha = 0$ следует сбалансированность плотностей потоков компонентов (2.19)₁, что соответствует формальному переходу из системы отчёта α в систему β .

Система уравнений диффузии, состоящая из $N - 1$ уравнений баланса химического состава (2.4) и условия стационарности суммарной величины x^β (2.19)₂, дополненная $N - 1$ законами диффузии для плотностей потоков \mathcal{J}_k^β , является замкнутой и поэтому не может использоваться для записи кинематически связанных систем уравнений взаимной диффузии и деформирования. Тем не менее, указанная система может дополняться уравнениями механики с механическими константами, зависящими от переменных химического состава, а также диффузионными потоками, зависящими от градиента среднего напряжения или его линейной формы.

2.1.4 Семейство характеристических систем отсчёта γ

Определим характеристическую систему отсчёта семейства γ , скорость которой связана со скоростью маркеров — инертных частиц, химически и диффузионно не взаимодействующих с компонентами материала — в деформируемом твёрдом теле [38; 79; 81; 83; 85]. Формальное определение скорости характеристической системы отсчёта семейства γ будет выглядеть следующим образом

$$\mathbf{v}^\gamma = \sum_{k=1}^N \frac{\mathcal{J}_k^\gamma}{x^\gamma} - \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{j}_k^\gamma}{x^\gamma}. \quad (2.22)$$

Определение характеристической скорости \mathbf{v}^γ не накладывает ограничения на потоки, что следует из совместности уравнений (2.22), (2.3) и (2.6).

Законы диффузии в характеристической системе семейства γ можно записать так

$$\mathbf{j}_k^\gamma = -x^\gamma D_k^\gamma \hat{\nabla} \xi_k^\gamma, \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.23)$$

где коэффициенты диффузии соответствуют парциальным коэффициентам диффузии $D_k^\gamma = D_k^\beta$, определяемым в эксперименте на диффузионную пару с помещёнными на границу раздела маркерами [21; 72]. Диффузионные потоки \mathbf{j}_k^γ относительно маркера остаются несбалансированными. В соответствующей системе уравнений, приведённых в третьей строке таблицы 2.1, скорость перемещения, переменные состояния, диффузионные потоки веществ и коэффициенты диффузии снабжены индексом $\gamma \in \{\gamma p, \gamma m, \gamma v\}$, который содержит в себе принадлежность к семейству систем отсчёта и способ описания химического состава.

Если даны сбалансированные \mathfrak{S}_k и несбалансированные \mathbf{u}_k потоки k -го компонента

$$\sum_{k=1}^N \mathfrak{S}_k = 0, \quad \sum_{k=1}^N \mathbf{u}_k \neq 0, \quad \mathbf{u}_k = -x^\omega D_k^\omega \hat{\nabla} \xi_k^\omega,$$

то закон диффузии для бинарной смеси для сбалансированных потоков имеет вид

$$\mathfrak{S}_k = -x^\omega D^\omega \hat{\nabla} \xi_k^\omega, \quad D^\omega = \xi_B^\omega D_A^\omega + \xi_A^\omega D_B^\omega.$$

Это следует из соотношения (аналог связи (2.7))

$$\mathfrak{S}_k = \mathbf{v}_k + x_k^\omega \Delta \mathbf{v}, \quad (2.24)$$

где $\Delta \mathbf{v}$ — разность скоростей рассматриваемых систем, откуда с учётом сбалансированности \mathfrak{S}_k сначала вытекает

$$\Delta \mathbf{v} = - \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{v}_k}{x_k^\omega},$$

а затем с учётом (2.24) выводятся соотношения

$$\mathfrak{S}_A = \xi_B^\omega \mathbf{v}_A - \xi_A^\omega \mathbf{v}_B, \quad \mathfrak{S}_B = \xi_A^\omega \mathbf{v}_B - \xi_B^\omega \mathbf{v}_A,$$

из которых следует искомый результат. В качестве сбалансированных потоков можно принять \mathbf{j}_k^α либо \mathcal{J}_k^β , а в качестве несбалансированных — \mathbf{j}_k^β либо \mathbf{j}_k^γ . Применение данного утверждения к диффузионным потокам \mathbf{j}_k^α и \mathbf{j}_k^γ даёт

$$D^\alpha = \xi_B^\gamma D_A^\gamma + \xi_A^\gamma D_B^\gamma.$$

Следует отметить, что выше это же утверждение в применении к плотностям потоков \mathcal{J}_k^β и \mathbf{j}_k^β приводило к (2.21).

Покажем связь коэффициентов диффузии законов, записанных для разных переменных состава. Рассмотрим характеристическую систему отсчёта, связанную с маркерами, с парциальными скоростями \mathbf{v}_k и скоростями $\mathbf{v}^{\gamma_1} = \mathbf{v}^{\gamma_2}$, в которой осуществим переход от переменных состава γ_1 к γ_2 . Для бинарной смеси закон диффузии (2.20) с учётом связи

$$x_A^{\gamma_2} x_B^{\gamma_2} (x^{\gamma_1})^2 \hat{\nabla} \xi_k^{\gamma_1} = x_A^{\gamma_1} x_B^{\gamma_1} (x^{\gamma_2})^2 \hat{\nabla} \xi_k^{\gamma_2},$$

следующей из определений для $\xi_k^{\gamma_1}$ и $\xi_k^{\gamma_2}$, принимает вид

$$\mathbf{j}_k^{\gamma_1} = -x^{\gamma_2} D_k^{\gamma_1} \frac{x_A^{\gamma_1} x_B^{\gamma_1} x^{\gamma_2}}{x_A^{\gamma_2} x_B^{\gamma_2} x^{\gamma_1}} \hat{\nabla} \xi_k^{\gamma_2}.$$

Далее диффузионные потоки $\mathbf{j}_A^{\gamma_1}$, $\mathbf{j}_B^{\gamma_1}$ записываются в переменных $x_A^{\gamma_2}$ и $x_B^{\gamma_2}$

$$\frac{x_A^{\gamma_2}}{x_A^{\gamma_1}} \mathbf{j}_A^{\gamma_1} = x_A^{\gamma_2} (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^{\gamma_1}) = -x^{\gamma_2} D_A^{\gamma_1} \frac{\xi_B^{\gamma_1}}{\xi_B^{\gamma_2}} \hat{\nabla} \xi_A^{\gamma_2},$$

$$\frac{x_B^{\gamma_2}}{x_B^{\gamma_1}} \mathbf{j}_B^{\gamma_1} = x_B^{\gamma_2} (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}^{\gamma_1}) = -x^{\gamma_2} D_B^{\gamma_1} \frac{\xi_A^{\gamma_1}}{\xi_A^{\gamma_2}} \hat{\nabla} \xi_B^{\gamma_2}$$

откуда следуют зависимости коэффициентов диффузии систем γ_1 и γ_2

$$\xi_B^{\gamma_2} D_A^{\gamma_2} = \xi_B^{\gamma_1} D_A^{\gamma_1}, \quad \xi_A^{\gamma_2} D_B^{\gamma_2} = \xi_A^{\gamma_1} D_B^{\gamma_1}. \quad (2.25)$$

Формулы (2.25) позволяют осуществлять переходы между коэффициентами диффузии при её описании различными переменными состава.

Система уравнений диффузии, состоящая из N уравнений баланса химического состава (2.8) и дополненная N законами диффузии (2.23), является незамкнутой и требует дополнительных уравнений для нахождения характеристической скорости. Определение характеристической скорости (2.22) не накладывает ограничений ни на диффузионные потоки, ни на плотности потоков и несёт формальный характер.

2.1.5 Условие молекулярной несжимаемости

Системы уравнений взаимной диффузии и деформирования могут формулироваться с учётом условия молекулярной несжимаемости [21], которое записывается в одной из двух эквивалентных форм

$$\sum_{k=1}^N \varphi_k = 1, \quad dv = \sum_{k=1}^N V_k dN_k, \quad (2.26)$$

где φ_k — объёмная доля k -го компонента (2.1). Таким образом, условие молекулярной несжимаемости не означает несжимаемость среды в понимании механики деформируемого твёрдого тела, а определяет материальный объём dv как структуру, непрерывно заполненную парциальными объёмами компонентов. В таблице 2.2 приведены соотношения для бинарной смеси при описании объёмными переменными состава в различных системах отсчёта с условием молекулярной несжимаемости. В системах уравнений семейств α и γ это условие приводит к дополнительному ограничению на скорость изменения объёма (таблица 2.2, третий столбец). В таблице для прозрачности использован индекс описания состава v , что не означает равенства переменных в различных строчках таблицы. Любое из описаний допускает изменение химического состава локального материального объёма.

Таблица 2.2 — Бинарные смеси при условии молекулярной несжимаемости

Семейство систем отсчёта	$\boldsymbol{\omega}$ и ограничение на потоки	Балансовые уравнения	Законы диффузии	Коэффициенты диффузии
α	$\mathbf{v}^v = \mathcal{J}_A^v + \mathcal{J}_B^v$ $\mathbf{j}_A^v + \mathbf{j}_B^v = 0$	$\frac{d_v \varphi_A}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_A^v$ $\hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^v = 0$ $\varphi_A + \varphi_B = 1$	$\mathbf{j}_A^v = -D^v \hat{\nabla} \varphi_A$	$D^v = D_A^v = D_B^v$
β	$\mathbf{v}^v = \mathbf{j}_A^v + \mathbf{j}_B^v$ $\mathcal{J}_A^v + \mathcal{J}_B^v = 0$	$\frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = -\hat{\nabla} \cdot \mathcal{J}_A^v$ $\varphi_A + \varphi_B = 1$	$\mathcal{J}_A^v = -D^v \hat{\nabla} \varphi_A$	$D^v = \varphi_B D_A + \varphi_A D_B$
γ	$\mathbf{v}^v = \mathcal{J}_A^v + \mathcal{J}_B^v$ $-\mathbf{j}_A^v - \mathbf{j}_B^v$	$\dot{\varphi}_A + \varphi_A \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^v = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_A^v$ $\hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}^v = -\hat{\nabla} \cdot (\mathbf{j}_A^v + \mathbf{j}_B^v)$ $\varphi_A + \varphi_B = 1$	$\mathbf{j}_A^v = -D_A \hat{\nabla} \varphi_A$ $\mathbf{j}_B^v = -D_B \hat{\nabla} \varphi_B$	D_A, D_B

2.1.6 Баланс количества движения в многокомпонентной сплошной среде

Описание связанных процессов взаимной диффузии и деформирования строится для смеси первого типа [62], то есть для смеси кинематика движения которой описывается полем конвективной скорости \mathbf{v} , удовлетворяющим уравнению баланса количества движения для смеси в целом. Кинематика движения каждого из компонентов N -компонентной сплошной среды определяется парциальными скоростями \mathbf{v}_k , $k = \overline{1, N}$, влияющими на конвективную скорость. В этом случае необходимо установить связь между единственной конвективной скоростью и N парциальными скоростями компонентов, которая является неоднозначной. В качестве конвективной скорости можно принять любую из скоростей характеристических систем отсчёта семейства α либо γ , что будет влиять не только на скорость деформирования среды, но и на уравнение баланса количества движения, которое имеет вид

$$\rho \dot{\mathbf{v}} + \mathbf{j} + \mathbf{j} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} + \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} \mathbf{j}}{\rho} \right) = \hat{\nabla} \cdot \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k^b \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right) + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k, \quad (2.27)$$

где за $\boldsymbol{\sigma}_k$ и \mathbf{F}_k обозначен тензор напряжений Коши k -го компонента и объёмная внутренняя сила, действующая на k -ый компонент, \mathbf{j} и \mathbf{j}_k^b — полный материальный диффузионный поток и барицентрический диффузионный поток k -го

КОМПОНЕНТА

$$\mathbf{j} = \sum_{k=1}^N \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad \mathbf{j}_k^b = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_b), \quad \mathbf{v}_b = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{v}_k. \quad (2.28)$$

Здесь и далее используется обозначение для материальной производной

$$\dot{\chi} = \frac{d\chi}{dt} = \frac{\partial\chi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla}\chi. \quad (2.29)$$

Для вывода уравнения баланса количества движения смеси в целом (2.27) воспользуемся уравнениями теории смесей для каждого из компонентов [61;62]

$$\rho_k \frac{d_k \mathbf{v}_k}{dt} = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}_k + \mathbf{F}_k, \quad \frac{d_k \mathbf{v}_k}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v}_k, \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.30)$$

в которых преобразуется левая часть с учётом материальной производной (2.29) и соотношений для относительной скорости k -го компонента \mathbf{u}_k

$$\dot{\rho}_k + \rho_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k, \quad \mathbf{j}_k = \rho_k \mathbf{u}_k, \quad \mathbf{u}_k = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}, \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.31)$$

что приводит к выражению

$$\rho_k \frac{d_k \mathbf{v}}{dt} = \rho_k \left(\dot{\mathbf{v}}_k + (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v}_k \right) = \rho_k \dot{\mathbf{v}} + \rho_k \dot{\mathbf{u}}_k + \rho_k \mathbf{u}_k \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} + \rho_k \mathbf{u}_k \cdot \hat{\nabla} \mathbf{u}_k. \quad (2.32)$$

Далее преобразуются отдельные слагаемые в (2.32)

$$\begin{aligned} \rho_k \dot{\mathbf{u}}_k &= \frac{d\rho_k \mathbf{u}_k}{dt} - \mathbf{u}_k \dot{\rho}_k = \frac{d\rho_k \mathbf{u}_k}{dt} + \rho_k \mathbf{u}_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{u}_k \hat{\nabla} \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k), \\ \rho_k \mathbf{u}_k \cdot \hat{\nabla} \mathbf{u}_k &= \hat{\nabla} \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k \mathbf{u}_k) - \mathbf{u}_k \hat{\nabla} \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k), \end{aligned} \quad (2.33)$$

где в первом преобразовании использовано уравнение баланса масс k -го компонента (2.31). Теперь выражение (2.32) суммируется по всем компонентам с учётом (2.33) и определения полного материального диффузионного потока (2.28)

$$\sum_{k=1}^N \rho_k \frac{d_k \mathbf{v}_k}{dt} = \rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\mathbf{j}} + \mathbf{j} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} + \sum_{k=1}^N \hat{\nabla} \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k \mathbf{u}_k). \quad (2.34)$$

Последнее слагаемое в (2.34) переписывается с учётом определения (2.31), записанного в виде $\mathbf{u}_k = \mathbf{v}_b - \mathbf{v} + \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_b$, сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.12) при $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}t$ и выражений (2.28)

$$\sum_{k=1}^N \hat{\nabla} \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k \mathbf{u}_k) = \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j}\mathbf{j}}{\rho} \right) + \sum_{k=1}^N \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j}_k^b \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right). \quad (2.35)$$

После последовательной подстановки (2.34) и (2.35) в просуммированное по всем компонентам уравнение баланса количества движения (2.30) получаем искомое выражение (2.27).

В балансе количества движения (2.27) необходимо определить тензор напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}$ для смеси в целом, а также суммарную внутреннюю силу. Различные формы определений представлены в таблице 2.3. В случае совпадения конвективной и барицентрической скорости $\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$ уравнение принимает форму, полученную для однокомпонентной сплошной среды (первая строка), поскольку локальный материальный объём определён так, чтобы в нём сохранялась масса. В случаях, если $\mathbf{v} \neq \mathbf{v}_b$ уравнение движения может принимать различные формы, зависящие от способа осреднения $\boldsymbol{\sigma}$ и суммарной внутренней силы по компонентам. При использовании маркерного подхода к описанию деформирования $\mathbf{v} = \mathbf{v}_m$ используется вариант осреднения, представленный во второй строке таблицы 2.3 [38; 79; 81; 83–85], что также даёт форму уравнения движения для среды с одной компонентой, но в этом случае суммарная внутренняя сила оказывается несбалансированной. Также такой вариант записи не согласуется с уравнением Мещерского, которое описывает динамику движения материальной точки с переменной массой и содержит в качестве слагаемого скорость изменения массы

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \sum_{k=1}^N (\mathbf{w}_k - \mathbf{v}) \dot{M}_k + \mathbf{F},$$

где $M(t)$ — масса материальной точки, $\mathbf{v}(t)$ — скорость материальной точки, $\mathbf{w}_k(t)$ — скорость присоединяющейся (отделяющейся) k -ой частицы, $\dot{M}_k(t)$ — скорость изменения массы материальной точки за счёт присоединения (отделения) k -ой частицы, $\mathbf{F}(t)$ — результирующая внешняя сила, действующая на материальную точку. В общем, при $\mathbf{v} \neq \mathbf{v}_b$ вклад несбалансированных диффузионных потоков в уравнение движения материального объёма с переменной массой является неоднозначным и требует дополнительной оценки.

Таблица 2.3 — Балансы количества движения для смеси в целом при различных осреднениях по компонентам

Осреднение	Баланс количества движения
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_b, \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0, \boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right)$	$\rho \dot{\mathbf{v}} = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$
$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right),$ $\sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = \dot{\mathbf{j}} + \mathbf{j} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} + \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} \mathbf{j}}{\rho} \right)$	$\rho \dot{\mathbf{v}} = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$
$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k}{\rho_k} \right), \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0$	$\rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\mathbf{j}} + \mathbf{j} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$
$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right), \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0$	$\rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\mathbf{j}} + \mathbf{j} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{v} + \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} \mathbf{j}}{\rho} \right) = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$
$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k}{\rho_k} \right) - \mathbf{j} \mathbf{v} - \mathbf{v} \mathbf{j}, \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0$	$\rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\mathbf{j}} - \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{j} - \mathbf{v} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{j} = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$
$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\boldsymbol{\sigma}_k - \frac{\mathbf{j}_k \mathbf{j}_k^b}{\rho_k} \right) - \mathbf{j} \mathbf{v} - \mathbf{v} \mathbf{j}, \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0$	$\rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\mathbf{j}} - \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla} \mathbf{j} - \mathbf{v} \hat{\nabla} \cdot \mathbf{j} + \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} \mathbf{j}}{\rho} \right) = \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}$

2.2 Модели взаимной диффузии в упруговязком теле

Под *взаимной диффузией* подразумевается процесс, в котором химический состав изменяется в достаточно широком диапазоне концентраций, при этом компоненты находятся в окружении с изменяемым химическим составом и коэффициентами диффузии [21]. Поэтому в рамках взаимной диффузии не рассматривается описание диффузионного движения относительно какого-то одного из компонентов [45; 52; 64; 107]. Для экспериментального определения коэффициентов диффузии компонентов используется метод маркеров (метод Киркендалла) — инертных точечных включений, внедрённых в границу раздела диффузионной пары, испытывающих перенос в процессе взаимной диффузии. С помощью этих коэффициентов записывается закон диффузии в подвижной характеристической системе отсчёта, связанной с маркерами. Существует также экспериментальный метод, определяющий коэффициенты диффузии относительно неподвижной границы раздела диффузионной пары. Локаль-

ный закон диффузии компонентов деформируемого металлического сплава можно записать с использованием первого либо второго методов. Движение компонентов определяется диффузионной (относительной) и деформационной (переносной) составляющей, разделение которых неоднозначно. Для описания первой вводится характеристическая скорость, а второй — конвективная скорость, которые не обязаны совпадать, и поэтому при составлении кинематически связанных уравнений взаимной диффузии и деформирования необходима связь между этими скоростями для замыкания системы уравнений. Связанные уравнения взаимной диффузии упруговязкого тела в соответствующих локальных системах отсчёта не эквивалентны и не одинаково удобны для постановки краевых задач и изучения процессов.

Далее в данной главе для теоретического сравнения подходов формулируются уравнения соответствующих моделей взаимной диффузии в упруговязкой среде в рамках классической линейной термодинамики необратимых процессов. Уравнения записываются в геометрически линейной формулировке. Геометрически нелинейная формулировка модели с маркерным описанием диффузии для больших деформаций будет рассмотрена в главе 3. Рассматривается трёхкомпонентная среда локальное состояние которой описывается: а) тензором напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}$, б) тензором малых деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$, в) мольными концентрациями k -ых компонентов c_k (2.1) либо г) массовыми долями x_k (2.2) и полной плотностью $\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3$.

2.2.1 Геометрические соотношения

Обозначим \mathbf{X} и \mathbf{x} — радиусы-векторы места материальной точки, а dV и dv — её объёмы, в отсчётный $t = 0$ и текущий t моменты времени, а $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$ — вектор её перемещения. Отсчётная конфигурация недеформирована и свободна от напряжений. Для вывода линеаризованных уравнений деформаций будет использоваться тензор малых деформаций

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla), \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{3} \varepsilon^V \mathbf{I} + \mathbf{e}, \quad (2.36)$$

где $\varepsilon^V = (dv - dV) / dV$ и $\mathbf{e} = \text{dev}(\boldsymbol{\varepsilon})$ — объёмная деформация и девиаторная часть тензора деформаций, ∇ — оператор Гамильтона в отсчётной конфигура-

ции. Объёмная деформация раскладывается на упругую ε_e^V и неупругую ε_s^V составляющие

$$\varepsilon^V = \varepsilon_e^V + \varepsilon_s^V,$$

что соответствует схеме последовательного соединения реологических элементов (рисунок 2.1а). Девiator тензора малых деформаций раскладываются на упругую и линейно-вязкоупругую части, которые соединяются последовательно и соответствуют модели стандартного линейного тела (рисунок 2.1б) — наиболее простой реологической модели, описывающей ползучесть и релаксацию напряжений в деформируемом твёрдом теле [108].

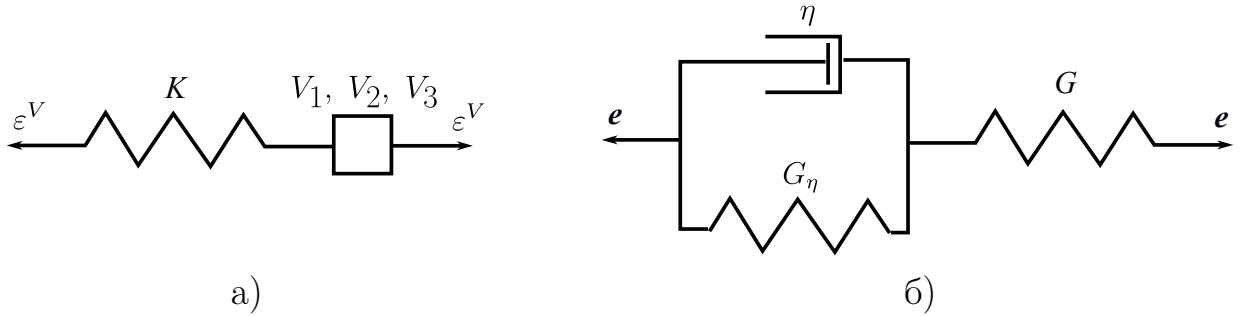


Рисунок 2.1 — Соединения реологических элементов для объёмных деформаций (а) и девиаторной части тензора деформаций (б)

Неупругие объёмные деформации для трёхкомпонентной смеси можно записать следующим образом

$$\varepsilon_s^V = \sum_{k=1}^3 V_k(\xi_1, \xi_2) C_k - 1, \quad (2.37)$$

где $C_k = dN_k/dV$ — концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации, $\xi_k = c_k/c$ — мольная доля k -го компонента, $c = c_1 + c_2 + c_3$ — полная концентрация, V_k — мольный объём k -го компонента. Равенство (2.37) следует из предположения о плотной упаковке объёма dv атомами компонентов

$$dv = (1 + \varepsilon_e^V) \sum_{k=1}^3 V_k(\xi_1, \xi_2) dN_k. \quad (2.38)$$

Разделив (2.38) на dV и линеаризуя правую часть, получим выражение для якобиана относительного изменения объёма $J = dv/dV$, зависящего от химического состава

$$J = \sum_{k=1}^3 V_k(\xi_1, \xi_2) C_k + \varepsilon_e^V.$$

Записывая J в линеаризованном виде

$$J \approx 1 + \varepsilon^V = 1 + \varepsilon_s^V + \varepsilon_e^V, \quad (2.39)$$

можно получить (2.37). Из совместности (2.37), (2.39) с учётом связей концентраций в отсчётной и текущей конфигурации $C_k = Jc_k$, $k = \overline{1,3}$ выводится выражение для объёмных упругих деформаций

$$\varepsilon_e^V = (1 + \varepsilon^V) \left(1 - \sum_{k=1}^3 V_k c_k \right) \approx 1 + \varepsilon^V - \sum_{k=1}^3 \varphi_k, \quad (2.40)$$

где $\varphi_k = c_k V_k$ — объёмная доля k -го компонента. Соотношение (2.40) является обобщением условия молекулярной несжимаемости (2.26) на упругие среды. Уравнения (2.40) в библиографических источниках обнаружено не было.

Далее будет использоваться обозначение для материальной производной

$$\dot{\chi} = \frac{d\chi}{dt} = \frac{\partial \chi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla} \chi$$

произвольной полевой величины χ , где \mathbf{v} — абсолютная скорость локального материального объёма, также называемая конвективной.

2.2.2 Уравнения баланса химического состава

Диффузионные потоки определяются относительно характеристической системы отсчёта, имеющей скорость $\boldsymbol{\omega}$. Различные характеристические системы отсчёта обсуждались в разделе 2.1. Ниже сравниваются два описания диффузии. В первом из них химический состав описывается массовыми долями компонентов x_k и полной плотностью ρ , а в качестве характеристической рассматривается барицентрическая система отсчёта, движущаяся с абсолютной скоростью $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$. Во втором описании химический состав описывается мольными концентрациями c_k , а в качестве характеристической скорости рассматривается абсолютная скорость маркера $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$.

Барицентрические диффузионные потоки согласно определениям (2.11) и (2.6) с индексами $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\alpha}t$ определяются равенствами

$$\mathbf{j}_k^b = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_b), \quad k = \overline{1,3}, \quad \mathbf{v}_b = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{v}_k, \quad (2.41)$$

где \mathbf{v}_k — парциальная скорость k -го компонента, и являются сбалансированными (2.12)

$$\mathbf{j}_1^b + \mathbf{j}_2^b + \mathbf{j}_3^b = 0. \quad (2.42)$$

Уравнения баланса переменных химического состава (2.9) и (2.10) в барицентрической системе отсчёта записываются в виде

$$\rho \frac{d_b x_k}{dt} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^b, \quad \frac{d_b \rho}{dt} + \rho \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}_b = 0, \quad \frac{d_b}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_b \cdot \hat{\nabla}, \quad k = \overline{1,2}, \quad (2.43)$$

где $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ в силу определения $x_k = \rho_k / \rho$.

В маркерном описании определение характеристической скорости (2.11) не накладывает ограничения на диффузионные потоки. Далее используются мольные диффузионные потоки (2.6) (индекс $\omega = \gamma p$)

$$\mathbf{j}_k^m = c_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_m), \quad \mathbf{j}_1^m + \mathbf{j}_2^m + \mathbf{j}_3^m \neq 0, \quad (2.44)$$

в которых более естественно записываются уравнения баланса переменных химического состава (2.8) относительно маркерной характеристической системы отсчёта

$$\frac{d_m c_k}{dt} + c_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}_m = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k^m, \quad \frac{d_m}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_m \cdot \hat{\nabla}, \quad k = \overline{1,3}. \quad (2.45)$$

Скорость маркера \mathbf{v}_m выражается через барицентрическую скорость и маркерные диффузионные потоки

$$\rho \mathbf{v}_m = \rho \mathbf{v}_b - \sum_{k=1}^3 m_k \mathbf{j}_k^m. \quad (2.46)$$

Связь (2.46) возникает при суммировании маркерных диффузионных потоков, записанных в форме

$$\mathbf{j}_k^m = c_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_b) + c_k(\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_m) \quad (2.47)$$

с учётом определения (2.41) и условия сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.42). Подставляя (2.46) в (2.47) вместе с (2.41), получаем однозначное определение барицентрических диффузионных потоков через маркерные

$$\mathbf{j}_k^b = m_k \mathbf{j}_k^m - x_k \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{j}_i^m, \quad k = \overline{1,3}. \quad (2.48)$$

Связи (2.48) не нарушают условие сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.42). Поскольку уравнения (2.48) являются линейно зависимыми, не удаётся однозначно определить маркерные диффузионные потоки через барицентрические.

2.2.3 Свободная энергия Гельмгольца

В качестве основного термодинамического потенциала изотермической системы принимается плотность свободной энергии Гельмгольца $\psi = d\Psi/dV$, приходящаяся на единицу объёма отсчётной конфигурации. Использование отсчётной конфигурации при аддитивном разложении свободной энергии на упругую часть ψ_e и энергию смешения ψ_{mix} позволяет исключить из последней зависимость от изменения объёма материального элемента и использовать при её построении методы статистической термодинамики. Потенциал свободной энергии принимается в форме

$$\psi = \psi_{mix} + \psi_e = \sum_{k=1}^3 F_k^{mix}(\xi_1, \xi_2) C_k + \frac{K}{2} \varepsilon_e^{V2} + G I_1^e + \frac{\tau_{rel} G}{\tau_{ret} - \tau_{rel}} I_2^e, \quad (2.49)$$

где K, G — объёмный и сдвиговой упругие модули, $I_i^e = \mathbf{e}_i^e : \mathbf{e}_i^e$ — удвоенный второй инвариант девиатора \mathbf{e}_i^e , $i = \overline{1,2}$, \mathbf{e}_1^e и \mathbf{e}_2^e — девиаторы тензоров упругих деформаций в упругом и упруговязком элементах (рисунок 2.1б), $\tau_{ret} > \tau_{rel}$ — времена релаксации и запаздывания. Поскольку потенциал свободной энергии (2.49) зависит от переменных состояния

$$\psi = \psi(C_1, C_2, C_3, \varepsilon_e^V, \mathbf{e}_1^e, \mathbf{e}_2^e)$$

его материальная производная имеет вид

$$\dot{\psi} = \sum_{k=1}^3 F_k \dot{C}_k + F_V \dot{\varepsilon}_e^V + \mathbf{F}_1 : \dot{\mathbf{e}}_1^e + \mathbf{F}_2 : \dot{\mathbf{e}}_2^e, \quad (2.50)$$

$$F_k = \frac{\partial \psi}{\partial C_k}, \quad k = \overline{1,3}, \quad F_V = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_e^V}, \quad \mathbf{F}_i = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{e}_i^e}, \quad i = \overline{1,2}, \quad (2.51)$$

где F_k — парциальная энергия смешения k -го компонента. Учитывая (2.49), величины в (2.50) принимают вид

$$F_V = K \varepsilon_e^V, \quad \mathbf{F}_1 = 2G \mathbf{e}_1^e, \quad \mathbf{F}_2 = \frac{2G \tau_{rel}}{\tau_{ret} - \tau_{rel}} \mathbf{e}_2^e, \quad (2.52)$$

$$F_k = F_k^{mix}, \quad \sum_{k=1}^3 \dot{F}_k C_k = 0,$$

где изменениями упруговязких свойств в зависимости от химического состава пренебрегается. Свободная энергия ψ является однородной функцией первого порядка по концентрациям, что приводит к последнему соотношению в (2.52). В следующем разделе будет показано, что при отсутствии напряжений парциальные энергии смещения F_k , $k = \overline{1,3}$ совпадают с химическими потенциалами. Этот факт позволяет воспользоваться выражениями химических потенциалов, полученными методами статистической термодинамики

$$F_k = RT \ln(\gamma_k \xi_k), \quad k = \overline{1,3}, \quad (2.53)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — термодинамическая температура, γ_k — коэффициент активности k -го компонента.

2.2.4 Термодинамическое неравенство

Для построения термодинамически обоснованных физических соотношений записывается термодинамическое неравенство (следствие первого и второго закона термодинамики), согласно которому скорость изменения свободной энергии Гельмгольца не может превышать скорость подвода энергии извне [109]

$$\int_V \dot{\psi} dV + \sum_{k=1}^3 \int_{\partial V} \frac{\mu_k}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{N} dS - \int_V J \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} dV \leq 0, \quad (2.54)$$

где μ_k и \mathbf{J}_k — химический потенциал и материальный диффузионный поток k -го компонента в отсчётной конфигурации, V и ∂V — объём тела и ограничивающая его поверхность в отсчётный момент времени, \mathbf{N} — внешняя нормаль к поверхности в отсчётный момент времени, $\mathbf{D} = (\hat{\nabla} \mathbf{v} + \mathbf{v} \hat{\nabla})/2$ — тензор деформаций скорости, $J = dv/dV$ — якобиан относительного изменения объёма. Здесь необходимо отметить, что материальный диффузионный поток в текущей конфигурации \mathbf{j}_k определяется относительно конвективной скорости

$$\mathbf{j}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad k = \overline{1,3}.$$

Используя баланс компонентов с оператором Гамильтона ∇ в отсчётной конфигурации

$$m_k \dot{C}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k, \quad k = \overline{1,3},$$

а также теорему о дивергенции, переходим в (2.54) к объёмному интегралу

$$\int_V \left(J\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \dot{\psi} + \sum_{k=1}^3 \left(\mu_k \dot{C}_k - \frac{1}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k \right) \right) dV \geq 0.$$

Записанное неравенство верно для любого произвольно выделенного объёма материала, поэтому имеет место локальная форма

$$J\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \sum_{k=1}^3 \left((\mu_k - F_k) \dot{C}_k - \frac{1}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k \right) - F_V \dot{\varepsilon}_e^V - \mathbf{F}_1 : \dot{\mathbf{e}}_1^e - \mathbf{F}_2 : \dot{\mathbf{e}}_2^e \geq 0, \quad (2.55)$$

в которой учтено выражение для свободной энергии (2.50) и использованы обозначения F_V , \mathbf{F}_1 , \mathbf{F}_2 (2.51).

Разложим тензор напряжений $\boldsymbol{\sigma}$ на шаровую и девиаторную части $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_m \mathbf{I} + \mathbf{s}$, и воспользуемся соотношением справедливым при малых деформациях

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right) \approx \frac{1}{2} \left(\hat{\nabla} \mathbf{v} + (\hat{\nabla} \mathbf{v})^T \right) = \mathbf{D},$$

где во втором равенстве использовалось определение $\boldsymbol{\varepsilon}$ (2.36) и условие неизменности отсчётной конфигурации во времени (коммутативность операций дифференцирования), а затем условие малости деформаций (близость отсчётной и текущей конфигурации), тогда мощность напряжений $\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \approx \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \sigma_m \dot{\varepsilon}_e^V + \mathbf{s} : \dot{\mathbf{e}}$, что позволяет записать (2.55) в следующей форме

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^3 \left(\left(\frac{\mu_k - F_k}{V_k} + \sigma_m \right) \frac{V_k \dot{C}_k}{J} - \frac{\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k}{J m_k} \right) + \left(\mathbf{s} - \frac{\mathbf{F}_1}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_1^e + \\ + \left(\mathbf{s} - \frac{\mathbf{F}_2}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_2^e + \left(\sigma_m - \frac{F_V}{J} \right) \dot{\varepsilon}_e^V \geq 0. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Далее термодинамическое неравенство (2.56) записывается в терминах текущей конфигурации. Для этого используются связи для мольных концентраций $C_k = J c_k$, $k = \overline{1,3}$, диффузионных потоков $\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k = J \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k$, $k = \overline{1,3}$ [36] и определяются истинные скорости объёмного внедрения $i_k = V_k \dot{C}_k / J = V_k \dot{c}_k + c_k V_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v}$, $k = \overline{1,3}$ [110]. Учитываются равенства $\mathbf{e}_2^e = \mathbf{e}^v$ и $\mathbf{s} = \mathbf{s}^e + \mathbf{s}^v$ (рисунок 2.1), где \mathbf{s}^e и \mathbf{s}^v девиаторы напряжений в упругом и вязком элементах, соединённых

параллельно. С учётом всего этого получаем локальную форму термодинамического неравенства

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\mu_k - F_k}{V_k} + \sigma_m \right) i_k - \sum_{k=1}^3 \frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k + \mathbf{s}^v : \dot{\mathbf{e}}^v + \\ & + \left(\mathbf{s} - \frac{\mathbf{F}_1}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_1^e + \left(\mathbf{s}^e - \frac{\mathbf{F}_2}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_2^e + \left(\sigma_m - \frac{F_V}{J} \right) \dot{\epsilon}_e^V \geq 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Знаку равенства в (2.57) соответствует протекание обратимых процессов, в частности — упругого деформирования. К обратимым процессам здесь был условно приписан процесс объёмного внедрения, но этот процесс полагался диссипативным в [38]. Потеря энергии системой возникает за счёт диффузии и вязких деформаций, которые обеспечивают строгое неравенство в (2.57). Трём реологическим элементам модели стандартного линейного тела (рисунок 2.1) соответствует два упругих и одно вязкое $\mathbf{s}^v : \dot{\mathbf{e}}^v$ слагаемые в (2.57).

2.2.5 Реологические соотношения и химические потенциалы

Следуя подходу классической термодинамики необратимых процессов, определяющие соотношения будут строиться в линейной форме. Тогда свойство изотропии среды позволяет из (2.57) записать неравенства для слагаемых, содержащих переменные состояния разного тензорного ранга (принцип Кюри) [67]. Удовлетворение соответствующего неравенства с учётом обратимости упругих и необратимости вязких процессов приводит к необходимости выполнения условий

$$\left(\mathbf{s}^e - \frac{\mathbf{F}_2}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_2^e = 0, \quad \left(\mathbf{s} - \frac{\mathbf{F}_1}{J} \right) : \dot{\mathbf{e}}_1^e = 0, \quad \mathbf{s}^v : \dot{\mathbf{e}}^v \geq 0, \quad (2.58)$$

из которых следует

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{F}_1}{J}, \quad \mathbf{s}^e = \frac{\mathbf{F}_2}{J}, \quad \mathbf{s}^v = 2 \frac{\tau_{ret} \tau_{rel} G}{\tau_{ret} - \tau_{rel}} \dot{\mathbf{e}}^v. \quad (2.59)$$

Линеаризация (2.59) с учётом (2.52), $\mathbf{s} = \mathbf{s}^e + \mathbf{s}^v$ и условия малости деформаций приводит к основному уравнению стандартного линейного тела для девиаторов

$$\dot{\mathbf{s}} + \frac{\mathbf{s}}{\tau_{rel}} = 2G \left(\dot{\mathbf{e}} + \frac{\mathbf{e}}{\tau_{ret}} \right). \quad (2.60)$$

Аналогично выводятся определяющие уравнения для ε_e^V и i_k в предположении обратимости процесса объёмного внедрения и отсутствия связи между ним и объёмной упругой деформацией

$$\sum_{k=1}^3 \left(\frac{\mu_k - F_k}{V_k} + \sigma_m \right) i_k = 0, \quad \left(\sigma_m - \frac{F_V}{J} \right) \dot{\varepsilon}_e^V = 0. \quad (2.61)$$

Отметим, что равенства (2.58)_{1,2} и (2.61) также следуют из (2.57) при локальном продолжении процесса изменения независимых переменных [111]. Равенства (2.61) удовлетворяются для любых значений i_k и $\dot{\varepsilon}_e^V$, поэтому

$$\sigma_m = F_V = K \varepsilon_e^V, \quad \mu_k = F_k - \sigma_m V_k = RT \ln(\gamma_k \xi_k) - \sigma_m V_k, \quad k = \overline{1,3}, \quad (2.62)$$

где учтены выражения (2.52), (2.53) и малость деформаций $J \approx 1$. В отсутствии средних напряжений $\sigma_m = 0$ химические потенциалы принимают форму, следующую из принципов статистической термодинамики $\mu_k = RT \ln(\gamma_k \xi_k)$, $k = \overline{1,3}$. Справедливость соотношений (2.60) и (2.62) не зависит от выбранного описания взаимной диффузии и деформирования.

Скорость изменения упругой свободной энергии (2.50) с учётом (2.59), (2.62)₁, $\mathbf{s} = \mathbf{s}^e + \mathbf{s}^v$ и малости деформаций даёт

$$\dot{\psi}_e = \sigma_m \dot{\varepsilon}_e^V + (\mathbf{s}^e + \mathbf{s}^v) : \dot{\mathbf{e}}_1^e + \mathbf{s}^e : \dot{\mathbf{e}}_2^e.$$

Вязкие напряжения \mathbf{s}^v обеспечивают диссипацию энергии $\dot{\psi}_e$ на замкнутой траектории нагружения.

2.2.6 Диффузионные потоки при различных способах разделения движения

Для удовлетворения диффузионной части термодинамического неравенства при различных описаниях взаимной диффузии и деформирования понадобится соотношение

$$\sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_i^b \cdot \left(\frac{\hat{\nabla} \mu_i}{m_i} - \frac{\hat{\nabla} \mu_3}{m_3} \right) = \sum_{k=1}^3 \mathbf{j}_k^m \cdot \hat{\nabla} \mu_k - (\mathbf{v}_m - \mathbf{v}_b) \cdot \hat{\nabla} \sigma_m, \quad (2.63)$$

которое следует из суммы уравнений при использовании определений диффузионных потоков (2.41) и (2.44)

$$\frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k^b = c_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_b) = \mathbf{j}_k^m + c_k (\mathbf{v}_m - \mathbf{v}_b), \quad k = \overline{1,3} \quad (2.64)$$

и подстановки в это уравнение условие сбалансированности (2.42) и равенства

$$\sum_{k=1}^3 c_k \hat{\nabla} \mu_k = \sum_{k=1}^3 c_k \hat{\nabla} F_k - \hat{\nabla} \sigma_m \sum_{k=1}^3 \varphi_k \approx -\hat{\nabla} \sigma_m,$$

полученного с помощью определения химических потенциалов (2.62)₂, условия однородности ψ (2.52)₅ при $C_k = Jc_k$ и $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \approx 1$ (2.40), справедливого при пренебрежении малыми деформациями.

Конкретизируем слагаемые с диффузионными потоками в термодинамическом неравенстве (2.57), для чего зададим конвективную скорость \mathbf{v} и выберем способ описания диффузии. В первой специализации выберем в качестве конвективной скорости и маркерную скорость

$$\mathbf{j}_k = m_k \mathbf{j}_k^m, \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_m, \quad (2.65)$$

что позволяет записать следующее неравенство при маркерном описании диффузии $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$

$$\sum_{k=1}^3 \frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k = \sum_{k=1}^3 \mathbf{j}_k^m \cdot \hat{\nabla} \mu_k \leq 0,$$

которое удовлетворяется соотношениями без учёта перекрёстных эффектов

$$\frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k = \mathbf{j}_k^m = -c_k M_k \hat{\nabla} \mu_k, \quad k = \overline{1,3}, \quad (2.66)$$

где $M_k > 0$ — коэффициент мобильности k -го компонента.

Теперь, также принимая (2.65), перепишем диффузионную часть неравенства (2.57) с учётом (2.63) в терминах барицентрических диффузионных потоков $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$. Но поскольку из трёх независимых компонентов, находящихся во взаимной диффузии, невозможно объективно выбрать один исключаемый компонент, далее выбирается третий:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k = \sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_i^b \cdot \left(\frac{\hat{\nabla} \mu_i}{m_i} - \frac{\hat{\nabla} \mu_3}{m_3} \right) + (\mathbf{v}_m - \mathbf{v}_b) \cdot \hat{\nabla} \sigma_m \leq 0,$$

которое без учёта перекрёстных эффектов удовлетворяется следующим образом

$$\mathbf{j}_i^b = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right), \quad i = \overline{1,2}, \quad \rho \mathbf{v}_m - \rho \mathbf{v}_b = -L_v \hat{\nabla} \sigma_m, \quad (2.67)$$

где $L_i > 0$, $L_v > 0$ — кинетические коэффициенты. Осталось записать диффузионные потоки в материальной системе отсчёта, для чего воспользуемся связями диффузионных потоков (2.64) с учётом решения термодинамического неравенства (2.67), гипотезы (2.65) и $\rho_k = m_k c_k$, $x_k = \rho_k / \rho$:

$$\mathbf{j}_i = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_i L_v \hat{\nabla} \sigma_m, \quad i = \overline{1,2}, \quad (2.68)$$

$$\mathbf{j}_3 = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_3 L_v \hat{\nabla} \sigma_m,$$

где при получении \mathbf{j}_3 использовано условие сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.42). В этом случае несбалансированность материальных диффузионных потоков согласно (2.68) при $x_1 + x_2 + x_3 = 1$

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + \mathbf{j}_3 = L_v \hat{\nabla} \sigma_m$$

определяется градиентом среднего напряжения.

Во второй специализации примем в качестве конвективной скорости барицентрическую скорость

$$\mathbf{j}_k = \mathbf{j}_k^b, \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_b, \quad k = \overline{1,3}. \quad (2.69)$$

При описании взаимной диффузии в рамках барицентрического подхода $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$ необходимо учесть условие сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.42), тогда диффузионная часть неравенства (2.57) с учётом (2.69) примет вид

$$\sum_{k=1}^3 \frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k = \sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_i^b \cdot \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) \leq 0. \quad (2.70)$$

Это неравенство в предположении отсутствия перекрёстных эффектов удовлетворяется так

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i^b = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right), \quad i = \overline{1,2}, \quad (2.71)$$

$$\mathbf{j}_3 = \mathbf{j}_3^b = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right),$$

где кинетические коэффициенты L_i строго положительны, а при получении \mathbf{j}_3 использовано условие сбалансированности (2.42).

Теперь, также принимая (2.69) при описании взаимной диффузии в рамках маркерного подхода $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$, используем выражение (2.63) и связь разности маркерной и барицентрической скоростей с суммой маркерных диффузионных потоков (2.46), чтобы получить диффузионную часть термодинамического неравенства (2.57) в терминах маркерных диффузионных потоков

$$\sum_{k=1}^3 \frac{1}{m_k} \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k = \sum_{k=1}^3 \mathbf{j}_k^m \cdot \left(\hat{\nabla} \mu_k + \frac{m_k}{\rho} \hat{\nabla} \sigma_m \right) \leq 0 \quad (2.72)$$

Без учёта перекрёстных эффектов неравенство (2.72) удовлетворяется соотношениями

$$\mathbf{j}_k^m = -c_k M_k \left(\hat{\nabla} \mu_k + \frac{m_k}{\rho} \hat{\nabla} \sigma_m \right), \quad k = \overline{1,3}, \quad (2.73)$$

где коэффициенты мобильности компонентов M_k строго положительны. Перейдём из маркерной системы отсчёта в материальную с помощью связей диффузионных потоков (2.48) и принятого подхода (2.69)

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k = & -\rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k + x_k \sum_{i=1}^3 \rho_i M_i \hat{\nabla} \mu_i + \\ & + \left(x_k \sum_{i=1}^3 m_i x_i M_i - m_k x_k M_k \right) \hat{\nabla} \sigma_m, \quad k = \overline{1,3}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Полученные соотношения удовлетворяют условию сбалансированности барицентрических диффузионных потоков (2.42). Материальные диффузионные потоки в рамках различных подходов к описанию взаимной диффузии и деформирования (2.66), (2.68), (2.71) и (2.74) не эквивалентны.

Итоговые соотношения сведены в таблицу 2.4. Описание диффузии в подходах к разделению движения, представленных в первой и четвёртой строке таблицы, ведётся в характеристической системе γp (раздел 2.1.4), а в подходах второй и третьей строки — в характеристической системе αm (раздел 2.1.2). Маркерный подход (первая строка таблицы) и барицентрический подход (третья строка таблицы) к разделению движения применялся в работах [38; 79; 81; 83–85] и [48; 50; 54; 55; 62; 65–68] соответственно. Использование комбинированных подходов (вторая и четвёртая строка) к разделению движения в библиографических источниках найдено не было.

Таблица 2.4 — Материальные диффузионные потоки в рамках различных подходов к описанию взаимной диффузии и деформирования

Подход	Законы диффузии
	$\dot{\rho}_k + \rho_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k, \quad k = \overline{1,3}$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_m$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\mathbf{j}_k = -\rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k, \quad k = \overline{1,3}$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_m$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$	$\mathbf{j}_i = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_i L_v \hat{\nabla} \sigma_m, \quad i = \overline{1,2}$ $\mathbf{j}_3 = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_3 L_v \hat{\nabla} \sigma_m$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$	$\mathbf{j}_i = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right), \quad i = \overline{1,2},$ $\mathbf{j}_3 = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right)$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\mathbf{j}_k = -\rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k + x_k \sum_{i=1}^3 \rho_i M_i \hat{\nabla} \mu_i +$ $+ \left(x_k \sum_{i=1}^3 m_i x_i M_i - m_k x_k M_k \right) \hat{\nabla} \sigma_m, \quad k = \overline{1,3}.$

В пренебрежении влияния градиента среднего напряжения на диффузионные потоки из четырёх типов законов диффузии (таблица 2.4) остаётся только два типа законов диффузии, записанных в барицентрической системе отсчёта. В этом случае, вторая и третья строки таблицы эквивалентны

$$\mathbf{j}_i^b = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right), \quad i = \overline{1,2}, \quad \mathbf{j}_3^b = -\mathbf{j}_1^b - \mathbf{j}_2^b. \quad (2.75)$$

Первая и четвёртая строки с учётом связи барицентрических и маркерных диффузионных потоков (2.48) также приводятся к одному выражению

$$\mathbf{j}_i^b = -\rho_i M_i \hat{\nabla} \mu_i + x_i \sum_{k=1}^3 \rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k, \quad i = \overline{1,2}, \quad \mathbf{j}_3^b = -\mathbf{j}_1^b - \mathbf{j}_2^b. \quad (2.76)$$

В следующем разделе с учётом соотношений для химических потенциалов (2.62) будет найдена связь между кинетическими коэффициентами L_i , $i = \overline{1,2}$ и коэффициентами мобильности M_k , $k = \overline{1,3}$, при которых законы диффузии (2.75) и (2.76) совпадают. Однозначное определение трёх коэффициентов мобильности через два кинетических коэффициента не возможно, поэтому маркерное описание диффузии более информативно по сравнению с барицентрическим.

2.2.7 Сводка уравнений моделей

Далее будет рассматриваться подход к описанию деформирования, при котором конвективная скорость равна барицентрической скорости $\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$, то есть материальное описание деформирования. Ниже индексы b в диффузионных потоках и производных по времени будут опущены. Такое описание деформирования определяет локальный материальный объём с сохраняющейся массой и однозначно задаёт баланс количества движения, чего нельзя сказать об описаниях деформирования материальных объёмов с переменной массой (раздел 2.1.6). Воспользуемся соотношением Нернста-Эйнштейна, связывающим коэффициенты диффузии с коэффициентами мобильности, $D_k = RTM_k$ [21], соотношениями, связывающими коэффициенты взаимной диффузии с кинетическими коэффициентами $\tilde{D}_i = RTL_i/(\rho m_i x_i x_3)$, $i = \overline{1,2}$, выражениями для химических потенциалов (2.62) в предположении $\gamma_k \equiv const$, соотношениями $\xi_k = c_k/c$, $c_k = \rho_k/m_k$, $x_k = \rho_k/\rho$, и с учётом всего этого диффузионные потоки в (2.71) и (2.73) примут вид

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k^m &= -D_k \left(\hat{\nabla} c_k - \xi_k \hat{\nabla} c + \frac{x_k - \varphi_k}{RT} \hat{\nabla} \sigma_m \right), \\ \mathbf{j}_i &= -\rho m_i \tilde{D}_i \left(\rho_3 B_i \hat{\nabla} x_i - \rho_i B_3 \hat{\nabla} x_3 - \frac{x_i x_3}{RT} \left(\frac{V_i}{m_i} - \frac{V_3}{m_3} \right) \hat{\nabla} \sigma_m \right), \\ B_k &= \frac{\sum_{j=1}^3 m_j (1 - x_j) - m_k}{c \prod_{j=i}^3 m_j}, \quad k = \overline{1,3} \quad i = \overline{1,2}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Коэффициенты взаимной диффузии $\tilde{D}_i = RTL_i/(\rho m_i x_i x_3)$, $i = \overline{1,2}$ записываются через парциальные коэффициенты диффузии $D_k = RTM_k$, $k = \overline{1,3}$ следующим образом

$$\tilde{D}_k = D_k + \frac{m_3}{m_k} D_3 - \frac{1}{m_k} \sum_{i=1}^3 m_i x_i D_i, \quad k = \overline{1,2}. \quad (2.78)$$

Для вывода зависимости (2.78) рассмотрим систему в отсутствие напряжений $\boldsymbol{\sigma} = 0$. Воспользуемся связью барицентрических и маркерных диффузионных потоков (2.48) с учётом выражений для \mathbf{j}_k^m (2.71) и $\boldsymbol{\mu}_k$ (2.62), чтобы получить

$$\mathbf{j}_k = -c m_k D_k (1 - x_k) \hat{\nabla} \xi_k + c x_k \sum_{i \neq k, i \leq 3} m_i D_i \hat{\nabla} \xi_i, \quad k = \overline{1,2}. \quad (2.79)$$

Таблица 2.5 — Система связанных уравнений взаимной диффузии и упруговязкого деформирования для маркерного и барицентрического подхода к описанию диффузии при $\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$

	$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}$
Баланс веществ	$\frac{d_m c_k}{dt} + c_k \nabla \cdot \mathbf{v}_m = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k^m$ $\rho \mathbf{v}_m = \rho \mathbf{v} - \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{j}_i^m, \quad k = \overline{1,3}$	$\rho \dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k, \quad k = \overline{1,2}$ $\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$
Диффузионные потоки	$\mathbf{j}_k^m = -D_k (\nabla c_k - \xi_k \nabla c) - D_k \frac{x_k - \varphi_k}{RT} \nabla \sigma_m$ $\xi_k = \frac{c_k}{c}, \quad c = c_1 + c_2 + c_3,$ $\varphi_k = c_k V_k, \quad k = \overline{1,3}$	$\mathbf{j}_k = -\rho m_k D_k \left(\rho_3 B_k \nabla x_k - \rho_k B_3 \nabla x_3 - \frac{x_k x_3}{RT} \left(\frac{V_k}{m_k} - \frac{V_3}{m_3} \right) \nabla \sigma_m \right)$ $\tilde{D}_k = D_k + \frac{m_3}{m_k} D_3 - \frac{1}{m_k} \sum_{i=1}^3 m_i x_i D_i, \quad k = \overline{1,2}$ $B_i = \frac{\sum_{j=1}^3 m_j (1 - x_j) - m_i}{c \prod_{j=i}^3 m_j}, \quad i = \overline{1,3}$
Уравнение равновесия	$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad \boldsymbol{\sigma} = \sigma_m \mathbf{I} + \mathbf{s}$	
Объёмные деформации	$\varepsilon_e^V = 1 + \varepsilon^V - \sum_{k=1}^3 V_k c_k$	$\varepsilon_e^V = 1 + \varepsilon^V - \rho \sum_{k=1}^3 \frac{V_k}{m_k} x_k$
Реологические соотношения	$\dot{\mathbf{s}} + \frac{\mathbf{s}}{\tau_{rel}} = 2G \left(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{\mathbf{e}}{\tau_{rel}} \right), \quad \sigma_m = K \varepsilon_e^V$	
Кинематические уравнения	$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla), \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{3} \varepsilon^V \mathbf{I} + \mathbf{e}$ $\dot{\chi} = \frac{\partial \chi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \chi, \quad \frac{d_m \chi}{dt} = \frac{\partial \chi}{\partial t} + \mathbf{v}_m \cdot \nabla \chi$	

С другой стороны, из соотношений для \mathbf{j}_i (2.71) и связей $\tilde{D}_i = RTL_i/(\rho m_i x_i x_3)$, $i = \overline{1,2}$ с учётом выражения для μ_k (2.62) следует

$$\mathbf{j}_k = -\rho m_k x_k x_3 \tilde{D}_k \left(\frac{\hat{\nabla} \xi_k}{m_k \xi_k} - \frac{\hat{\nabla} \xi_3}{m_3 \xi_3} \right), \quad k = \overline{1,2}. \quad (2.80)$$

Из совместности уравнений для \mathbf{j}_k (2.79) и (2.80) с учётом $\hat{\nabla} \xi_3 = -\hat{\nabla} \xi_1 - \hat{\nabla} \xi_2$ и независимости $\hat{\nabla} \xi_1$, $\hat{\nabla} \xi_2$ следует (2.78).

Уравнения равновесия и баланса переменных химического состава (2.43) или (2.45), соотношения для диффузионных потоков (2.77), девиаторной (2.60) и шаровой (2.62) частей тензора напряжений, геометрические уравнения (2.36) и выражение для объёмных деформаций (2.40) составляют связанную систему уравнений. Уравнения для обеих моделей сведены в таблице 2.5. В них учтено условие малости деформаций, подразумевающее малое отличие отсчётной конфигурации от текущей, что позволяет положить $\nabla \approx \hat{\nabla}$ в уравнениях диффузии и вести описание в пространственной системе координат (в декартовой системе координаты обозначены так $\{x, y, z\}$, раздел 2.3).

2.3 Качественное исследование моделей

2.3.1 Задача релаксации возмущений

Качественные особенности рассматриваемых моделей связанных реологических и диффузионных процессов можно выявить с помощью модельной задачи, в которой вводятся следующие гипотезы:

- Компоненты могут диффундировать только вдоль координаты x

$$c_k = c_k(x, t), \quad x_k = x_k(x, t), \quad \rho = \rho(x, t), \quad k = \overline{1, 3}. \quad (2.81)$$

- Деформации подчинены условиям

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon(x, t) \neq 0, \quad \varepsilon_{ij} \equiv 0, \quad ij = \{xy, xz, yy, yz, zz\}. \quad (2.82)$$

- Напряжения подчинены условиям

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma(x, t) \neq 0, \quad \sigma_{ij} \equiv 0, \quad ij = \{xx, xy, xz, yz\}. \quad (2.83)$$

Гипотеза (2.82) удовлетворяет условию совместности малых деформаций

$$\nabla \times \boldsymbol{\varepsilon} \times \nabla = \left(-\frac{\partial \varepsilon_{xx}(x, t)}{\partial z} \mathbf{a}_y \mathbf{a}_x + \frac{\partial \varepsilon_{xx}(x, t)}{\partial y} \mathbf{a}_z \mathbf{a}_x \right) \times \nabla = 0 \times \nabla \equiv 0,$$

а предположение (2.83) удовлетворяет уравнению равновесия

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \sigma(x, t)}{\partial z} \mathbf{a}_z + \frac{\partial \sigma(x, t)}{\partial y} \mathbf{a}_y \equiv 0,$$

где $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ — базисные векторы декартовой системы координат. Условия (2.81)–(2.83) подставляются в уравнения таблицы 2.5, что приводит к нелинейным системам в частных производных, имеющих однородное стационарное решение

$$c_k(x,t) \equiv c_k^0, \quad x_k(x,t) \equiv x_k^0, \quad \rho(x,t) \equiv \rho^0, \quad \sigma_m \equiv \sigma_m^0, \quad \mathbf{v} \equiv 0, \quad k = \overline{1,3}, \quad (2.84)$$

являющееся механически и термодинамически равновесным.

Исследуется скорость релаксации малых возмущений решения (2.84), которую описывают линеаризованные вблизи него уравнения. Из (2.83) и (2.82) следует $s_{xx} = -2\sigma/3 = -\sigma_m$, $e_{xx} = 2\varepsilon^V/3 = 2\varepsilon/3$. Также вблизи рассматриваемого решения $\dot{\chi} \approx \partial\chi/\partial t$ для любого поля χ . Уравнение (2.60) преобразуется к виду

$$\frac{\partial\sigma_m}{\partial t} + \frac{\sigma_m}{\tau_{rel}} = -\frac{4G}{3} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{\tau_{ret}} \right). \quad (2.85)$$

Линейная система уравнений модели с маркерным описанием диффузии будет состоять из трёх уравнений баланса переменных химического состава (2.45) с учётом выражений для диффузионных потоков (2.77) и связи маркерной и барицентрической скоростей (2.46), реологического уравнения (2.85) вместе с упругим соотношением $\sigma_m = K\varepsilon_e^V$ и (2.40):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_k}{\partial t} + c_k^0 \frac{\partial v_m}{\partial x} &= D_k \left(\frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} - \xi_k^0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{x_k^0 - \varphi_k^0}{RT} \frac{\partial^2 \sigma_m}{\partial x^2} \right), \\ \frac{\partial v_m}{\partial x} &= \frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{\rho^0} \sum_{i=1}^3 m_i D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \xi_i^0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{x_i^0 - \varphi_i^0}{RT} \frac{\partial^2 \sigma_m}{\partial x^2} \right), \\ \frac{\partial\sigma_m}{\partial t} + \frac{\sigma_m}{\tau_{rel}} &= -Kk_G \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{\tau_{ret}} \right), \\ \sigma_m &= K \left(1 + \varepsilon - \sum_{i=1}^3 V_i c_i \right), \quad k = \overline{1,3}, \end{aligned} \quad (2.86)$$

где введена упругая константа $k_G = 4G/3K$.

Уравнения модели с материальным описанием диффузии включают закон сохранения массы, два уравнения диффузии (2.43) с учётом соотношений для материальных диффузионных потоков (2.77), реологическое уравнение (2.85) и

выражение для среднего напряжения $\sigma_m = K \varepsilon_e^V$ с учётом (2.40):

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_k}{\partial t} &= m_k \tilde{D}_k \left(\rho_3^0 B_k \frac{\partial^2 x_k}{\partial x^2} - \rho_k^0 B_3 \frac{\partial^2 x_3}{\partial x^2} - \frac{x_k^0 x_3^0}{RT} \left(\frac{V_k}{m_k} - \frac{V_3}{m_3} \right) \frac{\partial^2 \sigma_m}{\partial x^2} \right), \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho^0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= 0, \quad \frac{\partial \sigma_m}{\partial t} + \frac{\sigma_m}{\tau_{rel}} = -K k_G \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{\tau_{ret}} \right), \\ \sigma_m &= K \left(1 + \varepsilon - \rho^0 \sum_{i=1}^3 \frac{V_i x_i}{m_i} \right), \quad k = \overline{1,2}. \end{aligned} \quad (2.87)$$

Решения уравнений (2.86) и (2.87) можно сравнить между собой с использованием связей между переменными состава

$$x_k = \frac{m_k c_k}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3}, \quad \rho = m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3, \quad k = \overline{1,3}.$$

Рассматриваются малые возмущения равновесного решения (2.84) в виде

$$\begin{aligned} c_k(x,t) &= c_k^0 + \hat{c}_k \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \quad k = \overline{1,3}, \\ x_i(x,t) &= x_i^0 + \hat{x}_i \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \quad i = \overline{1,2}, \\ \sigma_m(x,t) &= \sigma_m^0 + \hat{\sigma}_m \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \\ \rho(x,t) &= \rho^0 + \hat{\rho} \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \end{aligned}$$

где $\hat{\sigma}_m, \hat{c}_k, \hat{x}_i, \hat{\rho} \ll 1$ — амплитуды возмущений, λ — длина волны возмущений, задающая его характерный масштаб, τ — время релаксации возмущений. Системы (2.86) и (2.87) примут вид задач на собственные значения с характеристическими уравнениями третьего порядка

$$\mathbf{A} \hat{\mathbf{u}} = \mathbf{0}, \quad P_3(\tau) = 0, \quad (2.88)$$

где $\hat{\mathbf{u}} = \{\hat{\sigma}_m, \hat{c}_1, \hat{c}_2\}$ либо $\hat{\mathbf{u}} = \{\hat{\sigma}_m, \hat{x}_1, \hat{x}_2\}$ — их собственные вектора. Одна из компонент этих векторов будет линейно зависима с остальными в силу выполнения закона сохранения массы $\hat{\rho} = -\rho^0 \hat{\varepsilon}$, либо $m_3 \hat{c}_3 = -m_1 \hat{c}_1 - m_2 \hat{c}_2 - \rho^0 \hat{\varepsilon}$ для обеих систем (2.86), (2.87). Аналитическое решение задачи (2.88) проводилось в системе компьютерной алгебры *Wolfram Mathematica*. Характеристические уравнения (2.88) для каждой модели определяют ветви $\tau = \tau_k(\lambda)$, $k = \overline{1,3}$ зависимостей времён релаксации возмущений от характерного масштаба возмущений.

2.3.2 Результаты сравнения моделей

Численное решение характеристического уравнения (2.88)₂ — ветви времён релаксации $\tau = \tau_k(\lambda)$, $k = \overline{1,3}$ в зависимости от характерного масштаба возмущений — показано на рисунках 2.2 и 2.3. Рассматривается взаимная диффузия трёхкомпонентного металлического сплава Fe65-Ni20-Cr15 при $T = 700^\circ\text{C}$, а также диффузия только Ni и Cr в этом сплаве. Парциальные коэффициенты диффузии заимствованы из работы [112]. Упругие, вязкие и диффузионные характеристики рассматриваемого сплава сведены в таблицу 2.6.

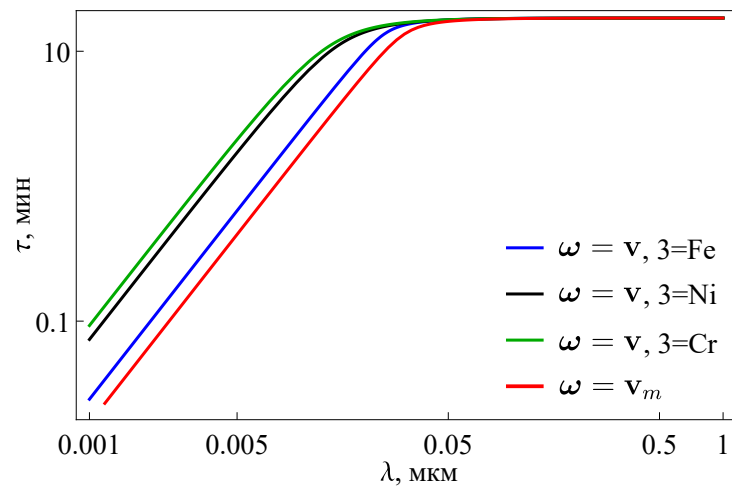
Положение ветвей времён релаксации для трёхкомпонентного сплава оказалось зависящим от порядка нумерации компонентов при материальном описании, поскольку решение (2.77) термодинамического неравенства для барцентрических потоков зависит от выбора двух компонентов из трёх. Из рисунка 2.2 видно, что совокупность этих кривых изменяет своё положение, если в качестве третьего компонента взять Fe, либо Ni, либо Cr. Соответствующее решение термодинамического неравенства накладывает ограничение положительности на те или иные коэффициенты перед градиентами химических потенциалов в потоках \mathbf{j}_{Fe} , \mathbf{j}_{Cr} , \mathbf{j}_{Ni} в зависимости от исключённого диффузионного потока. Любое из трёх решений будет отличаться от решения в рамках маркерного подхода. Использование последнего выглядит предпочтительным, поскольку не содержит такой неопределённости. Для двухкомпонентного сплава в рамках материального описания диффузии зависимость от нумерации не наблюдается (рисунок 2.3), но это является исключением для многокомпонентных сплавов.

Каждая из ветвей времён релаксации обладает асимптотами при бесконечно больших $\lambda \rightarrow \infty$ и малых $\lambda \rightarrow 0$ длинах волн одного из двух видов:

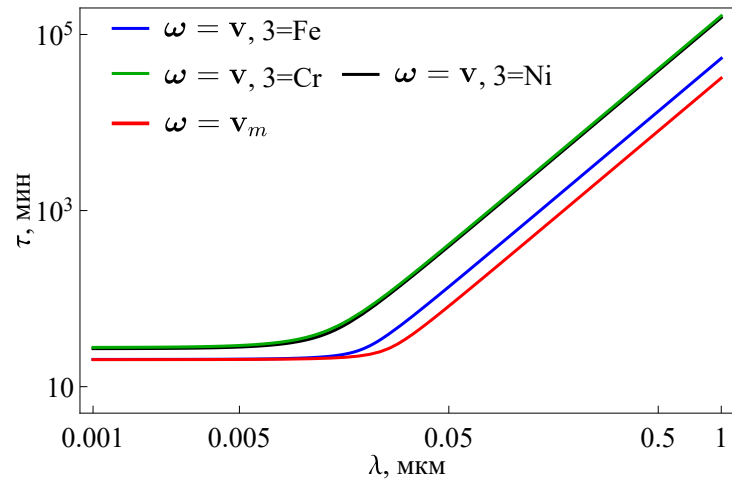
- Горизонтальная (вязкая) асимптота характеризуется постоянным временем релаксации $\tau = \tau_v$, а релаксационные процессы подчиняются уравнению

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{u}}{\tau_v}$$

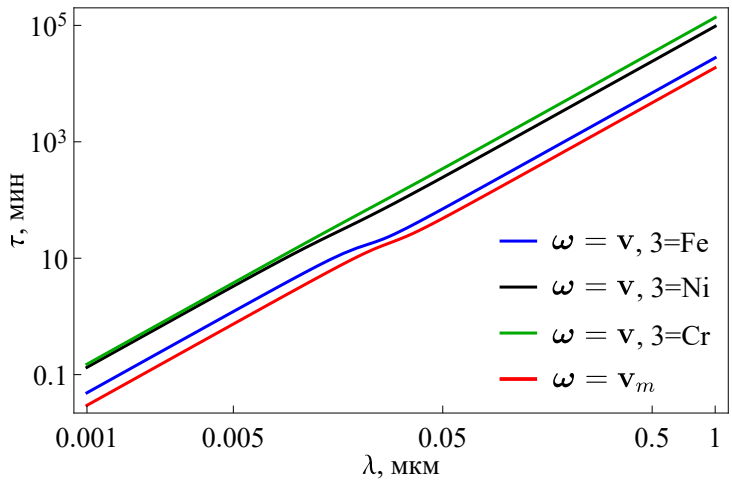
при $\mathbf{u} = \hat{\mathbf{u}} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right)$.



а)



б)



в)

Рисунок 2.2 — Ветви времён релаксации возмущений для Fe65-Ni20-Cr15 при взаимной диффузии трёх компонентов, полученные по моделям с материальным $\omega = \mathbf{v}$ и маркерным $\omega = \mathbf{v}_m$ описаниями диффузии: первая (а), вторая (б), третья (в) ветви

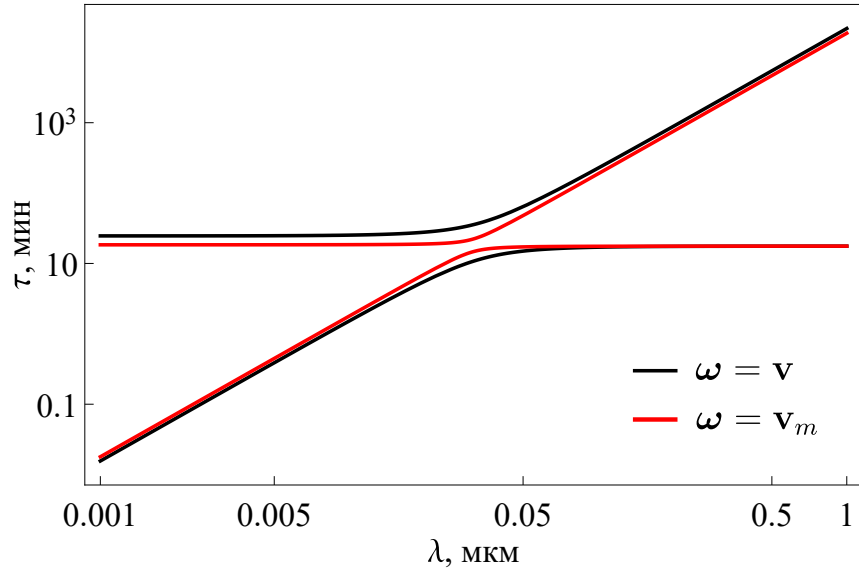


Рисунок 2.3 — Ветви времён релаксации возмущений для Fe65-Ni20-Cr15 при взаимной диффузии двух компонентов Ni и Cr, полученные по моделям с материальным $\omega = \mathbf{v}$ и маркерным $\omega = \mathbf{v}_m$ описаниями диффузии

- Наклонная (диффузионная) асимптота определяется эффективным коэффициентом диффузии $\hat{D} = 4\pi^2\tau/\lambda^2$, содержащим диффузионные и упруговязкие свойства среды. Здесь процессы подчиняются второму закону Фика

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \hat{D} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial x^2}$$

$$\text{при } \mathbf{u} = \hat{\mathbf{u}} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{4\pi^2 t}{\lambda^2 \hat{D}}\right).$$

В узких диапазонах длин волн ветвей времён релаксации имеются переходные участки, возникающие только в связанных моделях. Здесь их математический анализ не производится.

Для трёхкомпонентного сплава эффективные коэффициенты взаимной диффузии при маркерном (верхний индекс m) и материальном (верхний индекс b) описаниях диффузии в асимптотических случаях находятся из решения квадратичного уравнения

$$\hat{D}^2 - b^b \hat{D} + c^b = 0, \quad \hat{D}^2 - b^m \hat{D} + c^m = 0, \quad (2.89)$$

$$b^b = \sum_{k=1}^2 b_k^b \tilde{D}_k, \quad b^m = \sum_{k=1}^3 b_k^m D_k, \quad c^b = c \tilde{D}_1 \tilde{D}_2, \quad c^m = \sum_{i \neq j \leq 3} c_{ij}^m D_i D_j$$

где коэффициенты b_k^b , b_k^m , c , c_{ij}^m , различающиеся в зависимости от асимптотического случая, здесь не приводятся. Аналитические выражения \hat{D} для

Таблица 2.6 — Значения коэффициентов для сплава Fe65-Ni20-Cr15 при 700°C

	Обозначение	Ед. изм.	Значение
Массовая доля Ni	x_1^0	-	0.20
Массовая доля Cr	x_2^0	-	0.15
Мольный объём Ni	V_1	см ³ /моль	6.6
Мольный объём Cr	V_2	см ³ /моль	7.23
Мольный объём Fe	V_3	см ³ /моль	7.09
Молярная масса Ni	m_1	г/моль	58.7
Молярная масса Cr	m_2	г/моль	52
Молярная масса Fe	m_3	г/моль	55.85
Объёмные упругие деформации	ε_e^{V0}	-	0.001
Модуль сдвига	G	ГПа	52.5
Объёмный модуль упругости	K	ГПа	140
Время релаксации	τ_{rel}	мин	12
Время запаздывания	τ_{ret}	мин	290
Температура	T	°C	700
Коэффициент диффузии Ni	D_1	см ² /мин	$7.4 \cdot 10^{-15}$
Коэффициент диффузии Cr	D_2	см ² /мин	$1.4 \cdot 10^{-14}$
Коэффициент диффузии Fe	D_3	см ² /мин	$9.4 \cdot 10^{-15}$

рассматриваемого сплава не сводятся к простейшим схемам соединения диффузионных элементов: последовательному [77] (рисунок 2.4а) или параллельному [76] (рисунок 2.4б). Такое сведение возможно, если $\hat{D}_1 \gg \hat{D}_2$, откуда по теореме Виета имеем приближённое решение $\hat{D}_1 \approx b^b$, $\hat{D}_2 \approx c^b/b^b$ либо $\hat{D}_1 \approx b^m$, $\hat{D}_2 \approx c^m/b^m$, для которого эффективные коэффициенты диффузии \hat{D}_1 , \hat{D}_2 соответствуют последовательному и параллельному соединению диффузионных элементов. Если одна из компонентов диффундирует значительно быстрее другой: $D_1 \gg D_2$, то скорость взаимной диффузии при последовательном соединении соответствующих диффузионных элементов определяется компонентой D_1 , а при параллельном — D_2 . Численные значения \hat{D} приведены в таблице 2.7.

Для двухкомпонентной среды при $\lambda \rightarrow 0$ и $\lambda \rightarrow \infty$ у кривых на рисунке 2.3 имеется одна наклонная ветвь, для которой оба описания дают эффективные коэффициенты диффузии, определяемые последовательным соединением двух диффузионных элементов с различными весовыми коэффициентами (ри-

Таблица 2.7 — Вязкие времена релаксации и эффективные коэффициенты взаимной диффузии для сплава Fe65-Ni20-Cr15

		$\omega = \mathbf{v}_m$	$\omega = \mathbf{v}$		
			3 = Fe	3 = Ni	3 = Cr
$\lambda \rightarrow \infty$					
\hat{D}_1^∞	$10^{-15} \frac{\text{МИН}}{\text{СМ}^2}$	13.5	1.86	9	1.73
\hat{D}_2^∞		7.9	1.55	4.7	1.55
τ_v^∞	МИН		17.6		
$\lambda \rightarrow 0$					
\hat{D}_1^0	$10^{-15} \frac{\text{МИН}}{\text{СМ}^2}$	14.4	2.73	1.25	9.6
\hat{D}_2^0		8.55	1.68	0.39	5.19
τ_v^0	МИН	13.6	27.9	58.8	20.4

сунок 2.4а)

$$\hat{D}_m^\infty = \sum_{k=1}^2 (1 - \xi_k^0) D_k + \frac{K}{RT} \frac{\tau_{rel} k_G}{\tau_{ret} + k_G \tau_{rel}} \left(\frac{V_2}{m_2} - \frac{V_1}{m_1} \right) \sum_{k=1}^2 (-1)^k m_k D_k (\varphi_k^0 - x_k^0) (1 - x_k^0), \quad (2.90)$$

$$\hat{D}_b^\infty = m_1 x_1^0 x_2^0 \rho^0 D_b \left(\frac{1}{c^0 m_1 m_2 x_1^0 x_2^0} + \frac{K}{RT} \frac{k_G \tau_{rel}}{\tau_{ret} + k_G \tau_{rel}} \left(\frac{V_1}{m_1} - \frac{V_2}{m_2} \right)^2 \right), \quad (2.91)$$

$$D_b = D_1 x_2^0 + \frac{m_2}{m_1} D_2 x_1^0,$$

$$\hat{D}_m^0 = \hat{D}_m^\infty |_{\tau_{ret}=\tau_{rel}}, \quad \hat{D}_b^0 = \hat{D}_b^\infty |_{\tau_{ret}=\tau_{rel}}. \quad (2.92)$$

В рассматриваемом сплаве $D_{Cr} \sim 2D_{Ni}$ [112], поэтому скорость взаимной диффузии определяется обоими коэффициентами диффузии. В расчётах по формулам (2.90)–(2.92) в качестве значений переменных состава принималось $x_{Cr}^0 = 3/7$, $x_{Ni}^0 = 4/7$, что соответствует процентным соотношениям Ni и Cr в сплаве Ni20-Cr15. Несмотря на различие выражений (2.90) и (2.91), численные значения обоих коэффициентов взаимной диффузии в каждом из предельных случаев совпадают с точностью до трёх знаков (таблица 2.8).

Выражения (2.90)–(2.92) показывают явную зависимость скорости протекания взаимной диффузии от упруго-вязких свойств, которая для трёхкомпонентной среды присутствует в коэффициентах b^b , c^b либо b^m , c^m (2.89). Степень

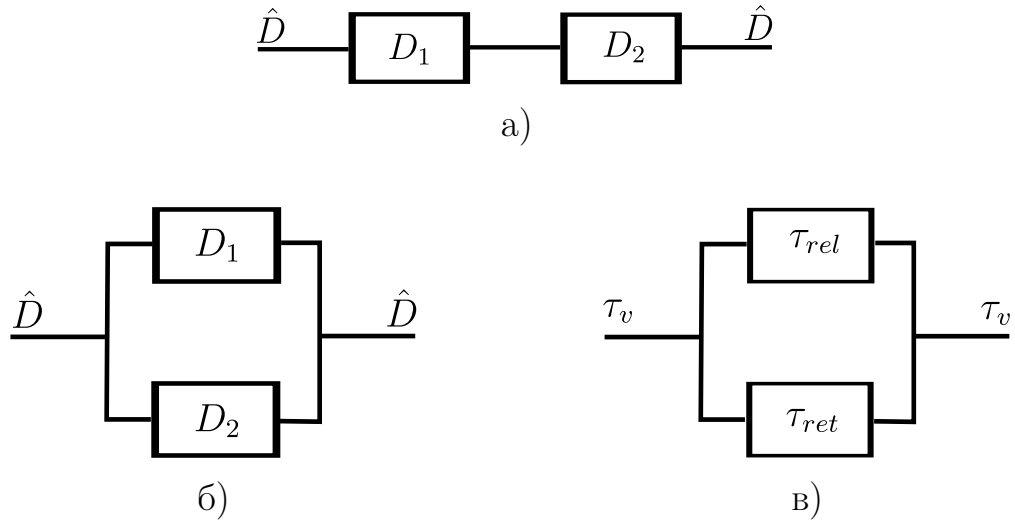


Рисунок 2.4 — Структурные модели эффективных коэффициентов взаимной диффузии при последовательном (а) и параллельном (б) соединении диффузионных элементов и вязких времён релаксации (в)

Таблица 2.8 — Вязкие времена релаксации и эффективные коэффициенты взаимной диффузии для сплава Fe65-Ni20-Cr15 при недиффундирующем Fe

		$\omega = \mathbf{v}_m$	$\omega = \mathbf{v}$
		$\lambda \rightarrow \infty$	
\hat{D}_1^∞	$10^{-15} \frac{\text{МИН}}{\text{СМ}^2}$	11.6	11.6
τ_v^∞	МИН	17.6	
		$\lambda \rightarrow 0$	
\hat{D}_1^0	$10^{-15} \frac{\text{МИН}}{\text{СМ}^2}$	16.2	16.2
τ_v^0	МИН	16.6	24.6

влияния упруго-вязких свойств зависит от принятого описания диффузии, порядка нумерации компонентов при материальном описании и рассматриваемой асимптоты, и может быть оценена через относительное отклонение

$$\Delta(\hat{D}) = \frac{|\hat{D} - \hat{D}_{K=0}|}{\hat{D}} \cdot 100\%,$$

где $\hat{D}_{K=0}$ — эффективный коэффициент диффузии в отсутствии упруго-вязких свойств. Значения отклонений приведены в таблицах 2.9, 2.10. Значения относительного отклонения $\Delta(\hat{D})$ менее 10% будем считать слабым влиянием упруго-вязких свойств на эффективные коэффициенты диффузии, более 10% — сильным.

Таблица 2.9 — Относительное отклонение \hat{D} при отсутствии упруго-вязких свойств для сплава Fe65-Ni20-Cr15

Fe65-Ni20-Cr15		$\omega = \mathbf{v}_m$	$\omega = \mathbf{v}$		
			3 = Fe	3 = Ni	3 = Cr
$\lambda \rightarrow \infty$					
$\Delta(\hat{D}_1^\infty)$	%	0.6	2.1	2	0.7
$\Delta(\hat{D}_2^\infty)$		0.4	1.6	1.7	0.3
$\lambda \rightarrow 0$					
$\Delta(\hat{D}_1^0)$	%	8	33	43	5
$\Delta(\hat{D}_2^0)$		6.4	9	10	55

При $\lambda \rightarrow \infty$ для обоих описаний имеет место слабое влияние упруго-вязких свойств на эффективные коэффициенты диффузии. Для двухкомпонентного сплава из равенств (2.90), (2.91) можно заметить, что модуль объёмной упругости входит в \hat{D} через $K\tau_{rel}k_G/(\tau_{ret} + \tau_{rel}k_G)$, но для выбранного материала с $\tau_{ret} \sim 20\tau_{rel}$ вязкие свойства подавляют влияние упругих на эффективные коэффициенты диффузии, и соответствующее слагаемое оказывается пренебрежимо малым. То же имеет место для трёхкомпонентного сплава.

При $\lambda \rightarrow 0$ вязкие свойства не оказывают влияние на \hat{D} . Для двухкомпонентного сплава это следует из (2.92), а для трёхкомпонентного сплава — из равенств $\hat{D}_{mat,k}^0 = \hat{D}_{mat,k}^\infty|_{\tau_{ret}=\tau_{rel}}$, $\hat{D}_{m,k}^0 = \hat{D}_{m,k}^\infty|_{\tau_{ret}=\tau_{rel}}$ для собственных значений $k = \overline{1,2}$ — решений уравнения (2.89), где при $\tau_{ret} = \tau_{rel}$ исчезает зависимость от вязкости. При этом зависимость от упругих свойств остаётся, а её величина зависит от описания диффузии и нумерации компонентов для материального описания.

Для оценки влияния упруго-вязких свойств на эффективные коэффициенты диффузии в каждом из предельных случаев для обоих описаний можно использовать другой инструмент, основанный на оценке безразмерных коэффициентов разложения $\mathbf{d} = \{d_{11}, d_{12}, d_{21}, d_{22}\}$ потоков \mathbf{j}_k по градиентам переменных состава для трёхкомпонентного сплава

$$\frac{\mathbf{j}_k}{d_{\sigma k}} = d_{1k}\hat{\nabla}x_1 + d_{2k}\hat{\nabla}x_2 + \hat{\nabla}x_\sigma, k = \overline{1,2}$$

(или аналогичного коэффициента d_{11} для двухкомпонентного сплава), где безразмерное напряжение $x_\sigma = \sigma_m K k_G \tau_{ret} / (\tau_{ret} + \tau_{rel} k_G)$ при $\lambda \rightarrow \infty$ и $x_\sigma =$

Таблица 2.10 — Относительное отклонение \hat{D} при отсутствии упруго-вязких свойств для сплава Fe65-Ni20-Cr15 при недиффундирующем Fe

		$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}$
		$\lambda \rightarrow \infty$	
$\Delta(\hat{D}_1^\infty)$	%	2.6	2.6
		$\lambda \rightarrow 0$	
$\Delta(\hat{D}_1^0)$	%	29	28

$\sigma_m K k_G / (1 + k_G)$ при $\lambda \rightarrow 0$. При использовании маркерного описания от разложения диффузионных потоков \mathbf{j}_k^m к разложению диффузионных потоков \mathbf{j}_k можно перейти с помощью равенства (2.48). Если максимальный элемент $\max(\mathbf{d})$ вектора \mathbf{d} достаточно велик, упруго-вязкие свойства слабо влияют на взаимную диффузию, и наоборот. Для всех случаев из таблицы 2.9 с $\Delta(\hat{D}) < 10\%$ значение $\max(\mathbf{d})$ для рассматриваемого трёхкомпонентного сплава при маркерном описании и $\lambda \rightarrow 0$ приблизительно равняется 50, а для обоих описаний при $\lambda \rightarrow \infty$ эта величина превосходит значение 8. Для случаев с $\Delta(\hat{D}) > 10\%$ величина $\max(\mathbf{d})$ не превосходит 2.5.

Перейдём к горизонтальным асимптотам, описывающим эффективные вязкие свойства связанных моделей взаимной диффузии компонентов в упруго-вязком сплаве. Вязкое время релаксации при $\lambda \rightarrow \infty$ не зависит от используемого подхода

$$\tau^\infty = \frac{(1 + k_G)\tau_{ret}\tau_{rel}}{\tau_{ret} + k_G\tau_{rel}}$$

и определяется параллельным соединением элементов (рисунок 2.4в). Независимость τ^∞ от диффузионных свойств объясняется структурой собственного вектора $\hat{\mathbf{u}} = \{\hat{\sigma}_m, 0, 0\}$, запрещающей изменение переменных состава в рассматриваемом предельном случае. При $\lambda \rightarrow 0$ диффузионные свойства могут оказывать значительное или незначительное влияние на вязкие времена (таблицы 2.7, 2.8) в зависимости от описания и нумерации компонентов при материальном описании: отношение τ^0/τ^∞ изменяется от 1.16 до 3.34. Диффузионные свойства в маркерном описании уменьшают вязкое время релаксации на малых характерных масштабах возмущений $\tau^0/\tau^\infty < 1$, то есть вязкая релаксация ускоряется, тогда как при материальном описании вязкая релаксация замедляется.

2.4 Выводы по главе 2

Анализ результатов главы приводит к следующим выводам:

1. Для описания взаимной диффузии компонентов применяется три семейства характеристических систем отсчёта, две из которых (материальная и маркерная) используются для составления связанных систем уравнений взаимной диффузии и деформирования и требуют определения связи между характеристической и конвективной скоростями.
2. Установлены соотношения связывающие диффузионные потоки относительно маркерной и материальной характеристическими системами отсчёта. Записаны балансовые уравнения для переменных химического состава в рамках материального и маркерного описания диффузии. Составлены уравнения диффузии в рамках условия молекулярной несжимаемости.
3. Составлена термодинамически согласованная связанная модель взаимной диффузии и упруговязкого деформирования твёрдого тела. При этом рассмотрено описание диффузии и конвективного движения материала с использованием маркерного и материального подходов. Отдельно рассмотрен *комбинированный* подход, сочетающий описание диффузии с помощью маркерного подхода и материальное описание деформирования.
4. При использовании материального подхода к описанию диффузии удовлетворение термодинамического неравенства выполняется с учётом ограничения на зависимость диффузионных потоков компонентов, и потому содержит неоднозначность. Маркерный подход к описанию диффузионного движения не имеет этой неоднозначности.
5. Анализ времён релаксации малых возмущений связанных процессов взаимной диффузии и вязкоупругого деформирования, в рамках моделей с материальным и *комбинированным* описанием диффузии и деформирования, показал качественное различие результатов моделирования, связанное с выбором скорости локальной системы отсчёта, относительно которой рассматривается взаимная диффузия.
6. Получены выражения для эффективных коэффициентов диффузии и вязкости сплава Fe65-Ni20-Cr15 с использованием механодиффузион-

- ных моделей твёрдого тела, основанных на маркерном и материальном подходе к описанию диффузии и деформирования.
7. Выявлено, что эффективные коэффициенты диффузии при материальном описании чувствительны к упругим свойствам среды на малых характерных масштабах возмущений с наибольшим отклонением в 55%, что не наблюдается при маркерном описании диффузии.
 8. На больших характерных масштабах возмущений упругие свойства не влияют на значения эффективных коэффициентов диффузии, что объясняется подавлением упругих свойств вязкими для рассматриваемого сплава.
 9. В отсутствие диффузии железа (случай двухкомпонентного сплава) ветви времён релаксации по обеим моделям оказались близки друг к другу. Кроме того, чувствительность эффективных коэффициентов диффузии к упруго-вязким свойствам среды оказалась одинаковой. Это даёт основания полагать, что решения одинаковых начально-краевых задач на основе сравниваемых моделей для рассматриваемого материала будут близки друг к другу.
- Содержание главы опубликовано в статьях [1–5] и учебном пособии [109].

ГЛАВА 3. МОДЕЛЬ ХЕМОМЕХАНИКИ, ОСНОВАННАЯ НА КОМБИНИРОВАННОМ ПОДХОДЕ К ОПИСАНИЮ СВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ

3.1 Связанные уравнения модели реакционной взаимной диффузии и упруговязкопластического деформирования

Уравнения связанных процессов взаимной диффузии, упругопластических и вязких деформаций с сопровождающими химическими реакциями в изотермических условиях строятся в рамках классической термодинамики необратимых процессов [65]. Для описания изменения химического состава записываются уравнения баланса масс компонентов N -компонентной сплошной среды, а напряжённо-деформированное состояние задаётся единственным тензором напряжений, удовлетворяющим уравнению равновесия и зависящим от переменных химического состава и деформаций. В модели используются переменные состава, сведённые в таблицу 3.1. Модель является обобщением модели связанных процессов взаимной диффузии и упруговязкого деформирования с маркерным описанием диффузии, построенной в главе 2, на случай N -компонентной реакционной среды с конечными упруговязкопластическими деформациями и деформациями набухания. В качестве основы для определяющих соотношений взята модель неупругой среды для конечных деформаций J. C. Simo, C. Miehe [113–115], реализованной в программных пакетах конечно-элементного анализа *COMSOL Multiphysics*, *SIMULIA Abaqus*, *Ansys*, которая здесь дополнена деформациями набухания, вязкими свойствами, а также зависимостями механических свойств от химического состава.

3.1.1 Конфигурации и деформации

Определим отсчётную конфигурацию деформируемого твёрдого тела \mathcal{K} при $t = 0$ как свободную от напряжений, с радиус-вектором \mathbf{X} и равномерным

Таблица 3.1 — Переменные состава

Обозначение	Расшифровка	Ед. изм.	Определение
N_k	Количество моль k -го компонента	моль	—
m_k	Молярная масса k -го компонента	кг/моль	—
V_k	Мольный объём k -го компонента	м ³ /моль	—
c_k	Концентрация k -го компонента в текущей конфигурации	моль/м ³	$c_k = \frac{dN_k}{dv}$
ρ_k	Плотность k -го компонента в текущей конфигурации	кг/м ³	$\rho_k = m_k c_k$
φ_k	Объёмная доля k -го компонента в текущей конфигурации	—	$\varphi_k = c_k V_k$
C_k	Концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации	моль/м ³	$C_k = \frac{dN_k}{dV}$
\mathcal{P}_k	Плотность k -го компонента в отсчётной конфигурации	кг/м ³	$\mathcal{P}_k = m_k C_k$
Φ_k	Объёмная доля k -го компонента в отсчётной конфигурации	—	$\Phi_k = C_k V_k$
c	Полная концентрация в текущей конфигурации	моль/м ³	$c = \sum_{k=1}^N c_k$
C	Полная концентрация в отсчётной конфигурации	моль/м ³	$C = \sum_{k=1}^N C_k$
ρ	Полная плотность в текущей конфигурации	кг/м ³	$\rho = \sum_{k=1}^N \rho_k$
\mathcal{P}	Полная плотность в отсчётной конфигурации	кг/м ³	$\mathcal{P} = \sum_{k=1}^N \mathcal{P}_k$
ξ_k	Мольная доля k -го компонента	—	$\xi_k = \frac{c_k}{c} = \frac{C_k}{C}$
x_k	Массовая доля k -го компонента	—	$x_k = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{\mathcal{P}_k}{\mathcal{P}}$

распределением мольных долей компонентов N_k^0 , где $k = \overline{1, N}$, а N — число компонентов. Отсчётная конфигурация не привязывается к какому-либо компоненту металла либо продукту коррозии, а задаётся для материального элемента с изменяющимся химическим составом. Например, при $t = 0$ материальный элемент соответствует смеси компонентов металлического сплава, но при $t > 0$ он может соответствовать продукту коррозии. В момент времени $t > 0$ положение материальных точек тела задаётся полем радиуса-вектора \mathbf{x} текущей конфигурации $\hat{\mathcal{K}}$. Переход из отсчётной конфигурации в текущую в каждый момент времени представляется последовательным наложением деформаций

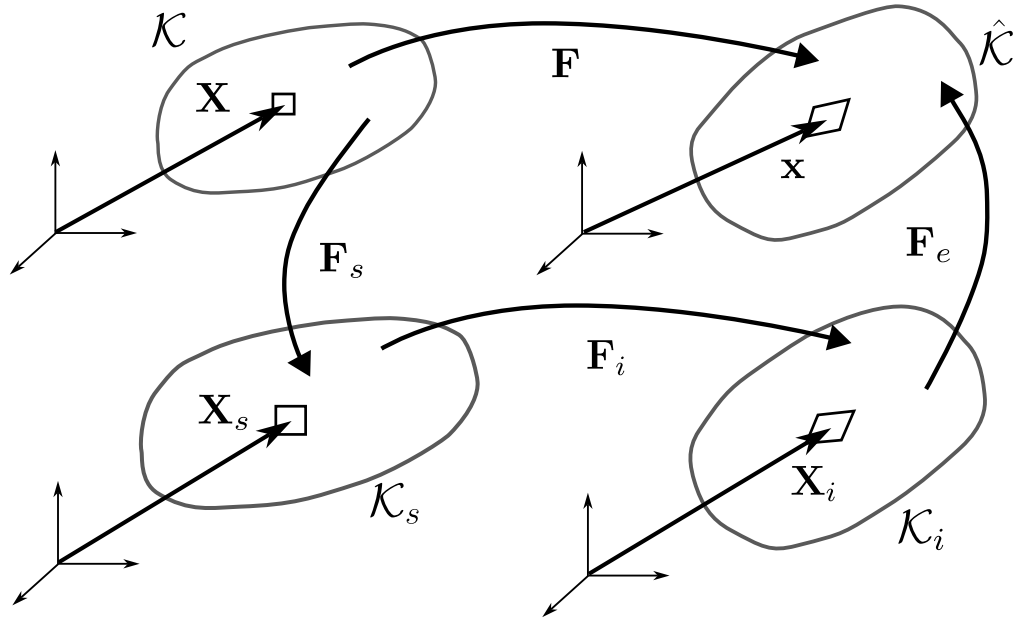


Рисунок 3.1 — Связи конфигураций

набухания, вызванных изменением количества молей компонентов вследствие диффузии и химических реакций и переводящих \mathcal{K} в \mathcal{K}_s , вязкопластических деформаций, переводящих \mathcal{K}_s в \mathcal{K}_i , и упругих деформаций, переводящих \mathcal{K}_i в $\hat{\mathcal{K}}$. Связи конфигураций показаны на рисунке 3.1. Соответствующие связи бесконечно малых линейных материальных элементов $d\mathbf{X}$, $d\mathbf{X}_s$, $d\mathbf{X}_i$ и $d\mathbf{x}$ задаются линейными операторами

$$d\mathbf{X}_s = \mathbf{F}_s \cdot d\mathbf{X}, \quad d\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{X}_s, \quad d\mathbf{x} = \mathbf{F}_e \cdot d\mathbf{X}_i = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}, \quad (3.1)$$

где градиент деформации

$$\mathbf{F} = (\nabla_{\mathbf{x}})^T, \quad \mathbf{F}^{-1} = (\hat{\nabla}_{\mathbf{X}})^T,$$

а ∇ , $\hat{\nabla}$ — операторы Гамильтона в отсчётной и текущей конфигурациях. Обозначения $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$, $\mathbf{A}\mathbf{B}$ используются для обозначения операций скалярного и тензорного произведения пары тензоров \mathbf{A} и \mathbf{B} (пары любых тензоров ранга от 1 и выше в любом сочетании), а \mathbf{A}^T — операции транспонирования тензора второго ранга \mathbf{A} . Согласно (3.1) градиент деформации имеет мультипликативное разложение

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{F}_s, \quad \mathbf{F}_{ei} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i. \quad (3.2)$$

Кинематика зависит от порядка скалярного умножения градиентов деформаций, что является особенностью построения моделей с мультипликативным

разложением [116]. В работе [117] обсуждается подход к построению мультипликативного разложения, в котором такой особенности не возникает. Различные подходы к построению упруговязкопластических моделей с конечными деформациями обсуждаются в [108].

Тензоры деформаций и напряжений определяются в одной из конфигураций \mathcal{K} , \mathcal{K}_s , \mathcal{K}_i либо $\hat{\mathcal{K}}$ и могут быть отнесены к другой конфигурации с помощью операций прямого либо обратного отображений. К рассматриваемым в работе тензорам деформаций и деформаций скорости применимы операции прямого и обратного отображений в виде [118]

$$F_* \circ \boldsymbol{\varepsilon} = F_*(\boldsymbol{\varepsilon}) = \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{F}_*^{-1}, \quad F_*^{-1} \circ \boldsymbol{\varepsilon} = F_*^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \mathbf{F}_*^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{F}_*. \quad (3.3)$$

Операции прямого и обратного отображений для тензоров напряжений определяются так

$$F_*^{-T} \circ \boldsymbol{\Sigma} = F_*^{-T}(\boldsymbol{\Sigma}) = \mathbf{F}_* \cdot \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{F}_*^T, \quad F_*^T \circ \boldsymbol{\Sigma} = F_*^T(\boldsymbol{\Sigma}) = \mathbf{F}_*^{-1} \cdot \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{F}_*^{-T} \quad (3.4)$$

где \circ — символ композиции, \mathbf{B}^T — транспонированный тензор \mathbf{B} , \mathbf{B}^{-1} — обратный тензор \mathbf{B} , $\mathbf{B}^{-T} = (\mathbf{B}^{-1})^T = (\mathbf{B}^T)^{-1}$, а в качестве \mathbf{F}_* может использоваться любой из градиентов деформаций (3.2). Например, если тензор $\boldsymbol{\varepsilon}_s$ определён в конфигурации \mathcal{K}_s , то его отображение в текущую конфигурацию $\hat{\mathcal{K}}$ и отсчётную конфигурацию \mathcal{K} записывается так

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = F_{ei} \circ \boldsymbol{\varepsilon}_s, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = F_s^{-1} \circ \boldsymbol{\varepsilon}_s.$$

В разделе 3.1.6 операции прямого и обратного отображений используются для преобразования термодинамического неравенства с его последующим удовлетворением объективными физическими соотношениями (независящими от наложения жёстких движений), благодаря свойству

$$\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} = F_*^{-T} \circ \boldsymbol{\Sigma} : F_* \circ \boldsymbol{\varepsilon} = F_*^T \circ \boldsymbol{\Sigma} : F_*^{-1} \circ \boldsymbol{\varepsilon}, \quad \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} = \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}), \quad (3.5)$$

что следует из определения двойного скалярного умножения тензоров (3.5)₃, определений (3.3) и свойства следа тензора $\text{tr}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \text{tr}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{A})$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} &= \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) = \text{tr}(\mathbf{F}_*^{-1} \cdot \mathbf{F}_* \cdot \boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{F}_*^T \cdot \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) = \\ &= \text{tr}(\mathbf{F}_* \cdot \boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{F}_*^T \cdot \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{F}_*^{-1}) = F_*^{-T} \circ \boldsymbol{\Sigma} : F_* \circ \boldsymbol{\varepsilon}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma : \boldsymbol{\varepsilon} &= \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) = \text{tr}(\mathbf{F}_* \cdot \mathbf{F}_*^{-1} \cdot \boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \mathbf{F}_*^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) = \\ &= \text{tr}(\mathbf{F}_*^{-1} \cdot \boldsymbol{\Sigma}^T \cdot \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \mathbf{F}_*^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{F}_*) = F_*^T \circ \Sigma : F_*^{-1} \circ \boldsymbol{\varepsilon}.\end{aligned}$$

В принятом обозначении след тензора, используемый в (3.5)₃, совпадает с первым главным инвариантом тензора второго ранга [119].

Примем, что деформации набухания изменяют объём трёхмерного материального элемента, но сохраняют его форму и выполняется условие молекулярной несжимаемости, ранее обсуждаемое в разделе 2.1.5. Первая гипотеза состоит в изотропности тензора \mathbf{F}_s , а вторая в однородной зависимости якобиана относительного изменения объёма от набухания J_s от концентраций компонентов

$$\mathbf{F}_s = l_s \mathbf{I}, \quad l_s = \sqrt[3]{J_s}, \quad J_s = \det(\mathbf{F}_s) = \frac{dV_s}{dV} = \sum_{k=1}^N V_k C_k, \quad (3.6)$$

где \mathbf{I} — единичный тензор, V и V_s — объёмы в отсчётной и набухшей конфигурациях.

Примем также, что вязкопластические деформации изменяют форму трёхмерного материального элемента, сохраняя его объём, а упругие деформации изменяют и форму, и объём этого элемента, что является обычным предположением для металлов, в силу чего

$$J_i = \det(\mathbf{F}_i) = \frac{dV_i}{dV_s} = 1, \quad J_e = \det(\mathbf{F}_e) = \frac{dv}{dV_p} \neq 1, \quad (3.7)$$

где V_i и v — объёмы в конфигурациях \mathcal{K}_i и $\hat{\mathcal{K}}$. Используя (3.2)–(3.7), получаем якобиан относительного изменения объёма

$$J = \det(\mathbf{F}) = \frac{dv}{dV} = J_e J_s. \quad (3.8)$$

Введём правый тензор деформаций Коши – Грина \mathbf{E}_* и левый тензор деформаций Альманси \mathbf{A}_*

$$\mathbf{E}_* = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_*^T \cdot \mathbf{F}_* - \mathbf{I}), \quad \mathbf{A}_* = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \mathbf{F}_*^{-1}), \quad (3.9)$$

где в качестве \mathbf{F}_* может использоваться любой из градиентов деформаций (3.2). Отдельно запишем левую меру упругих деформаций Коши – Грина

$$\mathbf{b}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T, \quad (3.10)$$

определённую в текущей конфигурации $\hat{\mathcal{K}}$. Также необходим тензор деформаций $\mathbf{\Gamma}_i$ [118], определённый в конфигурации \mathcal{K}_i

$$\mathbf{\Gamma}_i = F_i \circ \mathbf{E}_{ei}. \quad (3.11)$$

Поскольку тензор деформаций Коши – Грина \mathbf{E}_{ei} (3.9) задан в конфигурации \mathcal{K}_s , то операция прямого отображения (3.3) переводит его в конфигурацию \mathcal{K}_i .

Тензор деформаций (3.11) после раскрытия операции прямого отображения (3.3)₁ записываются через сумму тензоров деформаций (3.9)

$$\mathbf{\Gamma}_i = \mathbf{E}_e + \mathbf{A}_i, \quad (3.12)$$

что выводится следующим образом

$$\begin{aligned} 2\mathbf{\Gamma}_i &= 2F_i \circ \mathbf{E}_{ei} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot ((\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i)^T \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i - \mathbf{I}) \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \\ &= \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \\ &\quad - \mathbf{I} + \mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = 2(\mathbf{E}_e + \mathbf{A}_i). \end{aligned}$$

3.1.2 Кинематические соотношения

Скорость материального элемента \mathbf{v} определяется материальной производной его радиус-вектора в текущей конфигурации

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial t}, \quad \mathbf{v} = \sum_{k=1}^N x_k \mathbf{v}_k. \quad (3.13)$$

С другой стороны, скорость материального элемента выражается через парциальные скорости \mathbf{v}_k , $k = \overline{1, N}$ компонентов. В (3.13) принято, что скорость материала совпадает с барицентрической скоростью [65]. Обозначения \mathbf{v}_k , $k = \overline{1, N}$ понадобятся далее для определения диффузионных потоков.

Введём градиенты скорости \mathbf{L}_* и тензора деформаций скорости \mathbf{D}_* [111]

$$\mathbf{L}_* = \dot{\mathbf{F}}_* \cdot \mathbf{F}_*^{-1}, \quad \mathbf{L}_* = -\mathbf{F}_* \cdot \dot{\mathbf{F}}_*^{-1}, \quad (3.14)$$

$$\mathbf{D}_* = \text{sym}(\mathbf{L}_*), \quad \text{sym}(\mathbf{B}) = \frac{1}{2}(\mathbf{B} + \mathbf{B}^T), \quad (3.15)$$

где $\text{sym}(\mathbf{B})$ — симметричная часть тензора \mathbf{B} . В качестве \mathbf{F}_* в (3.14) может использоваться любой из градиентов деформаций (3.2). Тензоры деформаций скорости также могут быть записаны через материальную производную правых тензоров деформаций Коши – Грина (3.9)₁ [120]

$$\mathbf{D}_* = F_* \circ \dot{\mathbf{E}}_*, \quad (3.16)$$

что получается при подстановке \mathbf{L}_* (3.14)₁ в определение \mathbf{D}_* (3.15) с учётом прямых и обратных преобразований (3.3) следующим образом

$$\begin{aligned} 2\mathbf{D}_* &= \mathbf{L}_* + \mathbf{L}_*^T = F_* \circ F_*^{-1} \circ \left(\dot{\mathbf{F}}_* \cdot \mathbf{F}_*^{-1} + \mathbf{F}_*^{-T} \cdot \dot{\mathbf{F}}_*^T \right) = \\ &= F_* \circ \left(\mathbf{F}_*^T \cdot \dot{\mathbf{F}}_* + \dot{\mathbf{F}}_*^T \cdot \mathbf{F}_* \right) = 2F_* \circ \dot{\mathbf{E}}_*. \end{aligned}$$

В оригинальных работах J. C. Simo, C. Miehe [113–115] сформулированы соотношения в терминах текущей конфигурации. В работах A. Lion [121; 122] предложен метод вывода этих соотношений в разгруженной конфигурации \mathcal{K}_i . Здесь этот метод модифицируется для реологической модели с последовательным соединением элемента, отвечающего за деформации набухания, вязкопластического и упругого элементов. Для записи объективных реологических соотношений используется производная Коттер – Ривлина [123], записанная в конфигурации \mathcal{K}_i

$$\overset{\Delta}{\boldsymbol{\varepsilon}}_i = F_i \circ (F_i^{-1} \circ \boldsymbol{\varepsilon}_i)^\bullet = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i + \mathbf{L}_i^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i + \boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \mathbf{L}_i \quad (3.17)$$

для тензора $\boldsymbol{\varepsilon}_i$, определённого в \mathcal{K}_i .

Производная Коттер – Ривлина от левого тензора деформаций Альманси \mathbf{A}_i (3.9) совпадает с тензором деформаций скорости \mathbf{D}_i (3.15)

$$\overset{\Delta}{\mathbf{A}}_i = \mathbf{D}_i. \quad (3.18)$$

Выражение (3.18) выводится с учётом определений производной Коттер – Ривлина (3.17) и градиента скорости (3.14)₂ следующим образом

$$\begin{aligned} 2\overset{\Delta}{\mathbf{A}}_i &= 2 \left(\dot{\mathbf{A}}_i + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{L}_i \right) = -\dot{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \dot{\mathbf{F}}_i^{-1} + \\ &+ 2\mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{A}_i + 2\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{L}_i = \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} + \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \cdot \mathbf{L}_i + \\ &+ \mathbf{L}_i^T \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}) + (\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}) \cdot \mathbf{L}_i = \mathbf{L}_i^T + \mathbf{L}_i = 2\mathbf{D}_i. \end{aligned}$$

Производная Коттер – Ривлина для тензора деформаций $\mathbf{\Gamma}_i$ (3.11) с учётом линейности оператора дифференцирования (3.17), связи тензоров деформаций (3.12) и (3.18) записывается следующим образом

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i = \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e + \mathbf{D}_i. \quad (3.19)$$

С другой стороны, эта производная получается при обратном отображении тензора скорости деформаций \mathbf{D}_{ei} , определённого в текущей конфигурации $\hat{\mathcal{K}}$, на конфигурацию \mathcal{K}_i

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i = F_e^{-1} \circ \mathbf{D}_{ei}, \quad (3.20)$$

что получается при подстановке тензора деформаций $\mathbf{\Gamma}_i$ (3.11) в определение производной Коттер – Ривлина (3.17) с учётом прямых и обратных преобразований (3.3) и выражения для тензора скоростей деформаций \mathbf{D}_* (3.16) следующим образом

$$\begin{aligned} \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i &= F_i \circ (F_i^{-1} \circ \mathbf{\Gamma}_i)^\bullet = F_i \circ (F_i^{-1} \circ F_i \circ \mathbf{E}_{ei})^\bullet = F_i \circ \dot{\mathbf{E}}_{ei} = \\ &= F_i \circ F_{ei}^{-1} \circ F_{ei} \circ \dot{\mathbf{E}}_{ei} = F_e^{-1} \circ \mathbf{D}_{ei}. \end{aligned}$$

Мольные объёмы V_k , $k = \overline{1, N}$ считаются постоянными вследствие слабой зависимости мольных объёмов от состава в твёрдых телах [21]. Тогда материальная производная J_s с учётом условия молекулярной несжимаемости (3.6)₃ принимает вид [38]

$$\dot{J}_s = \sum_{k=1}^N V_k \dot{C}_k. \quad (3.21)$$

3.1.3 Маркерный и материальный подходы к описанию диффузии

В качестве основных переменных состава используются массовые доли компонентов x_k , $k = \overline{1, N}$ и полная плотность в отсчётной конфигурации \mathcal{P} . Материальный элемент при этом сохраняет массу, но изменяет химический состав. Остальные переменные состава (концентрации, плотности, мольные и объёмные доли) могут быть выражены через них с использованием таблицы 3.1.

Известны определения диффузионных потоков компонентов относительно различных характеристических систем отсчёта, обсуждаемых в разделе 2.1. При материальном описании диффузионные потоки в текущей конфигурации вводятся следующим образом

$$\mathbf{j}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.22)$$

где \mathbf{v}_k — парциальная скорость k -го компонента, которая ранее фигурировала в определении конвективной скорости (3.13). Далее \mathbf{j}_k будут называться *материальными диффузионными потоками*. Поскольку конвективная скорость \mathbf{v} соответствует барицентрической скорости (3.13)₂, материальные диффузионные потоки являются сбалансированными

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{j}_k = 0. \quad (3.23)$$

В отсчётной конфигурации диффузионный поток k -го компонента \mathbf{J}_k выражается так

$$\mathbf{J}_k = J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{j}_k, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.24)$$

что можно показать следующим образом. Выделим произвольную элементарную материальную площадку $\mathbf{N}dS$ в отсчётной конфигурации и её образ $\mathbf{n}ds$ в текущей конфигурации. Через эти площадки проходит одинаковое количество вещества, поэтому

$$\mathbf{n}ds \cdot \mathbf{j}_k = \mathbf{N}dS \cdot \mathbf{J}_k,$$

что с учётом связи материальных площадок $\mathbf{n}ds = J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{N}dS$ [36] и произвольности выбора $\mathbf{N}dS$ даёт (3.24). Сбалансированность материальных диффузионных потоков в текущей конфигурации (3.23) с учётом определения (3.24) гарантирует их сбалансированность в отсчётной конфигурации

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k = 0.$$

Производство компонентов в материальном объёме возникает в ходе протекания химических реакций. Скорости химических реакций $\dot{\ell}_i$, $i = \overline{1, M}$ связаны с объёмным производством масс компонентов в текущей конфигурации [65]

$$p_k = m_k \sum_{i=1}^M \nu_k^i \dot{\ell}_i, \quad \sum_{k=1}^N p_k = 0, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.25)$$

где \mathbf{v}_k^i — стехиометрический коэффициент k -го компонента в i -ой химической реакции. Сбалансированность объёмного производства (3.25)₂ обеспечивает сохранение массы химических элементов в ходе химической реакции.

Диффузионные потоки и объёмные производства масс компонентов изменяют локальный химический состав в соответствии уравнениями баланса массы [65]

$$\rho \dot{x}_k = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k + p_k, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.26)$$

записанными в текущей конфигурации. Из сбалансированности объёмных производств (3.25)₂ и диффузионных потоков относительно материала (3.23), только $N - 1$ уравнений (3.26) являются независимыми, а из (3.26) следует закон сохранения массы

$$\dot{\rho} + \rho \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.27)$$

для получения которого уравнения (3.26) суммируются с учётом $x_k = \rho_k / \rho$, $k = \overline{1, N}$. Одна из N зависимая массовая доля определяется из равенства $\sum_{k=1}^N x_k = 1$. Выражение (3.27) является следствием определения материального элемента с сохраняющейся массой (но изменяющимся химическим составом).

Переход к отсчётной конфигурации осуществляется с использованием соотношений

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_k = J \hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k, \quad \mathcal{P} = J \rho, \quad \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} = \frac{\dot{J}}{J}, \quad P_k = J p_k, \quad k = \overline{1, N},$$

которые подставляются в (3.26) и (3.27), в результате чего получаются балансовые уравнения в отсчётной конфигурации

$$\mathcal{P} \dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + P_k, \quad P_k = m_k J \sum_{i=1}^M \mathbf{v}_k^i \dot{\ell}_i, \quad \dot{\mathcal{P}} = 0, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.28)$$

Согласно (3.28)₃ плотность материального элемента в отсчётной конфигурации не изменяется, что обеспечивает неизменность её массы со временем и идентифицирует материальный элемент многокомпонентной сплошной среды.

Альтернативный подход к заданию диффузионных потоков в твёрдых материалах связан с движением маркеров. Маркер — это инертная частица, которая не взаимодействует с материалом посредством диффузии и химических реакций [21]. В модели маркеры не вводятся как физические объекты, но

определяется поле скоростей маркеров \mathbf{v}_m . Локальные диффузионные потоки относительно маркера \mathbf{j}_k^m , которые далее называются *маркерными диффузионными потоками*, являются независимыми

$$\mathbf{j}_k^m = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_m), \quad \sum_{k=1}^N \mathbf{j}_k^m \neq 0, \quad (3.29)$$

где скорость маркера \mathbf{v}_m выражается через материальную скорость и маркерные диффузионные потоки

$$\rho \mathbf{v}_m = \rho \mathbf{v} - \sum_{k=1}^N \mathbf{j}_k^m. \quad (3.30)$$

То есть скорость маркера определяется двумя составляющими: движением вместе с материалом и движением за счёт нескомпенсированности маркерных диффузионных потоков. Физические причины нескомпенсированности маркерных диффузионных потоков обсуждались в разделе 1.3. Связь (3.30) получается суммированием маркерных диффузионных потоков (3.29)₂, записанных в форме

$$\mathbf{j}_k^m = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) + \rho_k (\mathbf{v} - \mathbf{v}_m) \quad (3.31)$$

с учётом определения (3.22) и условия сбалансированности (3.23). Далее подстановка (3.30) в (3.31) вместе с (3.22) ведёт к связи диффузионных потоков

$$\mathbf{j}_k = \mathbf{j}_k^m - x_k \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i^m, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.32)$$

Соотношения (3.32) удовлетворяют уравнению баланса материальных диффузионных потоков (3.23). Маркерный подход к описанию диффузии в твёрдом теле использовался во многих работах [21; 38; 72; 73; 77; 79; 81–84]. Но в связанных уравнениях диффузии и механики при таком способе описания диффузии возникает необходимость решить, в какой локальной системе координат записывать уравнения механики. Авторы работ [38; 83] приняли сеть маркеров в качестве материальной системы координат, но, на наш взгляд, такой подход не позволит корректно записать условия на границе, которая является материальной. Далее разрабатывается модель, сочетающая материальный подход к описанию механики многокомпонентной сплошной среды с маркерным подходом для моделирования взаимной диффузии, который мы называем *комбинированным подходом*.

3.1.4 Напряжения и уравнение равновесия

Напряжения, которые испытывает материальный элемент в текущей конфигурации, характеризуются тензором напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}$ [124]

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_m \mathbf{I} + \mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}), \quad \sigma_m = \frac{1}{3} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{3} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{I}. \quad (3.33)$$

где $\text{tr}(\mathbf{A})$ и $\text{dev}(\mathbf{A})$ обозначают след и девиаторную часть тензора второго ранга, σ_m — среднее напряжение. Также введём тензор напряжений Кирхгофа и эффективные напряжения по Мизесу

$$\boldsymbol{\tau} = J \boldsymbol{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}}. \quad (3.34)$$

Используя прямые и обратные преобразования (3.4), введём вторые тензоры напряжений Пиолы – Кирхгофа в разгруженной \mathcal{K}_i и отсчётной \mathcal{K} конфигурации

$$\mathbf{S}_i = F_e^T \circ \boldsymbol{\tau}, \quad \mathbf{S} = F^T \circ \boldsymbol{\tau}. \quad (3.35)$$

Волны деформации распространяются в твёрдом теле значительно быстрее характерного времени диффузии компонентов, поэтому динамические процессы далее не рассматриваются, а через тензоры напряжений можно записать уравнения равновесия в текущей и отсчётной конфигурациях

$$\hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad \nabla \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{S}) = 0.$$

3.1.5 Свободная энергия Гельмгольца

В качестве термодинамического потенциала используется свободная энергия Гельмгольца, плотность которой, приходящаяся на единицу объёма отсчётной конфигурации, будет обозначаться ψ . Предполагается, что свободная энергия аддитивно раскладывается на упругую часть ψ_e и энергию смешения ψ_{mix} , причём последняя не зависит от деформаций материального элемента и выводится методами статистической физики [125]

$$\psi = \psi_{mix}(C_k) + \psi_e(\mathbf{E}_e, C_k), \quad \psi_{mix} = \sum_{k=1}^N \mu_k^0 C_k + RT \sum_{k=1}^N C_k \ln \xi_k, \quad (3.36)$$

$$\psi_e = \frac{K(C_k)}{2} \text{tr}(\mathbf{E}_e)^2 + G(C_k) \text{dev}(\mathbf{E}_e) : \text{dev}(\mathbf{E}_e), \quad (3.37)$$

где K и G — объёмный модуль и модуль сдвига, μ_k^0 — стандартный химический потенциал k -го компонента, R и T — универсальная газовая постоянная и термодинамическая температура, \mathbf{E}_e — упругий правый тензор Коши – Грина (3.9). Принятый наиболее простой вид ψ_{mix} (3.36) содержит наименьшее количество констант, что упрощает идентификацию модели.

Свободная энергия смешения ψ_{mix} является однородной функцией первой степени по концентрациям, поэтому выполняется тождество

$$\sum_{k=1}^N C_k \nabla \frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_k} = 0. \quad (3.38)$$

В (3.38) вместо оператора ∇ могут быть другие дифференциальные операторы.

Материальная производная свободной энергии может быть записана следующим образом

$$\dot{\psi} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_k} \dot{C}_k + F_e^{-T} \circ \bar{\mathbf{S}}_i : F_e \circ \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e - F_e^{-T} \circ (2\mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i) : F_e \circ \mathbf{D}_i, \quad (3.39)$$

где использованы прямые и обратные преобразования тензоров (3.3), (3.4) и обозначение для величины с размерностью напряжений

$$\bar{\mathbf{S}}_i = \frac{\partial \psi_e}{\partial \mathbf{E}_e}. \quad (3.40)$$

Получим представление ψ в виде (3.39). После дифференцирования по времени ψ (3.36) и применения условия малости упругих деформаций в сплаве

$$\frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_k} \gg \frac{\partial \psi_e}{\partial C_k} = \frac{1}{2} \frac{\partial K}{\partial C_k} \text{tr}(\mathbf{E}_e)^2 + \frac{\partial G}{\partial C_k} \text{dev}(\mathbf{E}_e) : \text{dev}(\mathbf{E}_e),$$

где использовано выражение для свободной упругой энергии (3.37), приходим к

$$\dot{\psi} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_k} \dot{C}_k + \dot{\psi}_e. \quad (3.41)$$

Далее понадобятся свойство прямого и обратного преобразований (3.5), тензора деформаций (3.2) и соотношение справедливое для изотропного материала [115; 121]

$$\frac{\partial \psi_e}{\partial \mathbf{E}_e} \cdot \mathbf{E}_e = \mathbf{E}_e \cdot \frac{\partial \psi_e}{\partial \mathbf{E}_e}, \quad (3.42)$$

что с учётом определения производной Коттер – Ривлина (3.17), определений двойного скалярного произведения (3.5)₃, тензора деформаций скорости \mathbf{D}_i (3.15) и свойства следа тензора $\text{tr}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \text{tr}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{A})$ даёт

$$\begin{aligned} \dot{\psi}_e = \frac{\partial \psi_e}{\partial \mathbf{E}_e} : \dot{\mathbf{E}}_e = \bar{\mathbf{S}}_i : \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e - \bar{\mathbf{S}}_i : (\mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_e \cdot \mathbf{L}_i) = \bar{\mathbf{S}}_i : \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e - \\ - \bar{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{E}_e : \mathbf{L}_i^T - \mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i : \mathbf{L}_i = \bar{\mathbf{S}}_i : \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e - 2\mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i : \mathbf{D}_i. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Осталось подставить (3.43) в ψ (3.41) и перейти к переменным в текущей конфигурации с помощью свойства (3.5), чтобы получить искомое представление (3.39).

3.1.6 Термодинамическое неравенство

Сформулируем термодинамическое неравенство для изотермического процесса, устанавливающее энергетически сопряжённые переменные (обобщённые термодинамические потоки и термодинамические силы) и накладывающее ограничения на вид и связанность этих переменных. Согласно термодинамическому неравенству (следствию первого и второго закона термодинамики), скорость изменения свободной энергии не может превышать скорость поступления энергии из внешних источников [109]

$$\int_V \dot{\psi} dV + \sum_{k=1}^N \int_{\partial V} \frac{\mu_k}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{N} dS - \int_V \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} dV \leq 0, \quad (3.44)$$

где μ_k — химический потенциал k -го компонента, $\dot{\mathbf{E}}$ — материальная производная правого тензора полных деформаций Коши – Грина, определённого в (3.9). Принимается, что для каждого из компонентов определена термодинамическая переменная, которая является мерой энергии, содержащейся в одном в моле вещества этого компонента — химический потенциал. Выражение для него находится при удовлетворении термодинамического неравенства. В другом подходе [64] химический потенциал является следствием преобразований законов термодинамики и определяется частной производной свободной энергии по концентрации компонента. Как будет показано ниже, здесь химический потенциал определяется другим выражением.

Применяя теорему о дивергенции к поверхностному интегралу в (3.44) и используя уравнение баланса массы (3.28) вместе с соотношением $x_k = m_k C_k / \mathcal{P}$, интеграл преобразуется к виду

$$\int_{\partial V} \frac{\mu_k}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{N} dS = \int_V \left(-\mu_k \dot{C}_k + \frac{\mu_k}{m_k} P_k + \frac{1}{m_k} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k \right) dV, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.45)$$

Неравенство (3.44) выполняется для произвольного объёма, что при подстановке уравнения (3.45) даёт

$$\sum_{k=1}^N \mu_k \dot{C}_k - \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k}{m_k} - \sum_{k=1}^N \frac{\mu_k P_k}{m_k} + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\psi} \geq 0. \quad (3.46)$$

Мощность напряжений имеет следующее аддитивное разложение

$$\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = \boldsymbol{\tau} : F_e \circ \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e + \boldsymbol{\tau} : F_e \circ \mathbf{D}_i + J_e \sigma_m \sum_{k=1}^N V_k \dot{C}_k, \quad (3.47)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ — тензор напряжений Кирхгофа (3.34)₁. Докажем справедливость (3.47) с использованием свойства прямого и обратного преобразований (3.5) и определений тензоров деформаций (3.2). С начала перепишем мощность напряжений в терминах текущей конфигурации через соотношения для \mathbf{S} (3.35) и \mathbf{D}_* (3.15), (3.16)

$$\begin{aligned} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} &= F^{-T} \circ \mathbf{S} : F \circ \dot{\mathbf{E}} = \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D} = \boldsymbol{\tau} : \text{sym} \left((\mathbf{F}_{ei} \cdot \mathbf{F}_s)^\bullet \cdot (\mathbf{F}_{ei} \cdot \mathbf{F}_s)^{-1} \right) = \\ &= \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}_{ei} + J \sigma : \overset{i}{l}_s \mathbf{I} = \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}_{ei} + J_e \dot{J}_s \sigma_m, \end{aligned} \quad (3.48)$$

где также применено мультипликативное разложение \mathbf{F} (3.2), разложение J (3.8), определения деформаций набухания \mathbf{F}_s (3.6) и среднего напряжения σ_m (3.33). Далее перейдём в конфигурацию \mathcal{K}_i через определение \mathbf{S}_i (3.35) и выражения для производной Коттер – Ривлина от $\boldsymbol{\Gamma}_i$ (3.20)

$$\boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}_{ei} = F_e^T \circ \boldsymbol{\tau} : F_e^{-1} \circ \mathbf{D}_{ei} = \mathbf{S}_i : \overset{\Delta}{\boldsymbol{\Gamma}}_i = \mathbf{S}_i : \overset{\Delta}{\mathbf{E}}_e + \mathbf{S}_i : \mathbf{D}_i, \quad (3.49)$$

где в последнем равенстве использовано аддитивное разложение (3.19). Учёт выражений (3.49), скорости деформаций набухания \dot{J}_s (3.21), тензора напряжений \mathbf{S}_i (3.35) при переходе в текущую конфигурацию в мощности напряжений (3.48) даёт искомое разложение (3.47).

Члены, связанные с объёмным производством компонентов, переписываются через химическое сродство i -ой химической реакции A_i :

$$\sum_{k=1}^N \frac{\mu_k P_k}{m_k} = -J \sum_{i=1}^M A_i \dot{\ell}_i, \quad A_i = - \sum_{k=1}^N \nu_k^i \mu_k, \quad i = \overline{1, M}, \quad (3.50)$$

где использовано уравнение для P_k (3.28)₂.

Перепишем часть неравенства (3.46) через маркерные диффузионные потоки, используя соотношение $\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k = J \mathbf{j}_k \cdot \hat{\nabla} \mu_k$, следующее из (3.24) и $\hat{\nabla} = \mathbf{F} \cdot \nabla$, связь материальных и маркерных диффузионных потоков (3.32) и переменных состава $x_k = m_k c_k / \rho$

$$\sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k}{m_k} = J \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{j}_k^m}{m_k} \cdot \left(\hat{\nabla} \mu_k - \frac{m_k}{\rho} \sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \mu_i \right). \quad (3.51)$$

Наконец, вводя истинные скорости объёмного внедрения $i_k = V_k \dot{C}_k / J$ [38] и подставляя слагаемые с объёмным производством P_k (3.50)₁, диффузионными потоками \mathbf{J}_k (3.51), $\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}}$ (3.47), $\dot{\psi}$ (3.39), $\boldsymbol{\tau} = J \boldsymbol{\sigma}$ в термодинамическое неравенство (3.46), получаем итоговую форму термодинамического неравенства в текущей конфигурации для случая конечных деформаций

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^N \left(\left(\mu_k - \frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_k} \right) \frac{1}{V_k} + J_e \sigma_m \right) i_k - \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{j}_k^m}{m_k} \cdot \left(\hat{\nabla} \mu_k - \frac{m_k}{\rho} \sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \mu_i \right) + \\ & + \sum_{i=1}^M A_i \dot{\ell}_i + \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ \bar{\mathbf{S}}_i \right) : F_e \circ \hat{\mathbf{E}}_e + \left(\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ (2\mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i) \right) : F_e \circ \mathbf{D}_i \geq 0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Неравенство удовлетворяется заданием связей между полученными термодинамическими силами и термодинамическими потоками.

3.1.7 Реологические соотношения

На рисунке 3.2 показана реологическая схема модели. Ниже выводятся упругий и вязкопластический законы деформирования. Для удовлетворения термодинамического неравенства (3.52) используются линейные соотношения.

Тогда свойство изотропии среды позволяет из (3.52) записать неравенства для слагаемых, содержащих переменные состояния разного тензорного ранга (принцип Кюри) [67]. Упругое деформирование является обратимым процессом, поэтому

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ \bar{\mathbf{S}}_i = \frac{1}{J} \mathbf{F}_e \cdot \frac{\partial \psi_e}{\partial \mathbf{E}_e} \cdot \mathbf{F}_e^T, \quad (3.53)$$

где учтено выражение для тензора напряжений Кирхгофа $\boldsymbol{\tau}$ (3.34)₁, выражение $\bar{\mathbf{S}}_i$ (3.40) и раскрыта операция прямого преобразования (3.4). Подставляя упругую свободную энергию ψ_e (3.37) с выражениями для $\boldsymbol{\sigma}$ (3.33) и \mathbf{S} (3.35) в уравнение (3.53), получаем

$$\sigma_m = \frac{K}{J} \text{tr}(\mathbf{E}_e), \quad \mathbf{s} = \frac{2G}{J} \text{dev}(\mathbf{E}_e), \quad (3.54)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}_e \cdot (K \text{tr}(\mathbf{E}_e) \mathbf{I} + 2G \text{dev}(\mathbf{E}_e)) \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T}. \quad (3.55)$$

В соотношениях (3.54), (3.55) задаются эффективные упругие модули, которые определяются согласно правилу смеси

$$K = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j K_j, \quad G = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j G_j,$$

где упругие постоянные K_i и G_i определены для i -ой фазы (металл либо продукт коррозии), а N_p — количество фаз. В частности, при окислении сплава Ni₇₀Cr₃₀ требуются упругие модули сплава (0-ая фаза) и оксида хрома Cr₂O₃ (1-ая фаза). В этом случае объёмный модуль выражается так $K = \bar{x}_0 K_0 + \bar{x}_1 K_1$. Выражения переменных состава \bar{x}_i через массовые доли компонентов определяются для конкретной задачи и даются в разделах 4.1 и 5.1.

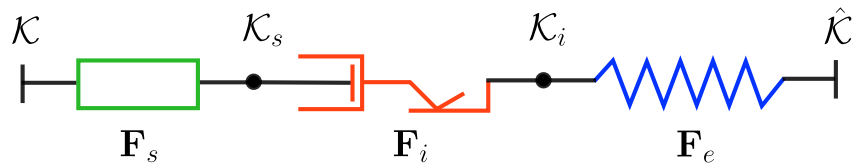


Рисунок 3.2 — Последовательное соединение набухающего, вязкопластического и упругого элементов

Необратимый процесс вязкопластического деформирования в соответствии с (3.52) удовлетворяет неравенству

$$\left(\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ (2\mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i) \right) : F_e \circ \mathbf{D}_i \geq 0. \quad (3.56)$$

Преобразуем левую часть двойного скалярного произведения, используя выражение для $\boldsymbol{\sigma}$ (3.53)

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ (2\mathbf{E}_e \cdot \bar{\mathbf{S}}_i) &= \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{J} \mathbf{F}_e \cdot (\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}) \cdot \bar{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{F}_e^T = \\ &= \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ \bar{\mathbf{S}}_i + \mathbf{b}_e \cdot \frac{1}{J} F_e^{-T} \circ \bar{\mathbf{S}}_i = \mathbf{b}_e \cdot \boldsymbol{\sigma},\end{aligned}\quad (3.57)$$

что с учётом определения двойного скалярного произведения (3.5)₃ и свойства следа тензора $\text{tr}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ приводит к неравенству

$$\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{b}_e \cdot F_e \circ \mathbf{D}_i \geq 0. \quad (3.58)$$

Удовлетворение неравенства (3.58) обеспечивается законом вязкопластического течения [126]

$$\mathbf{D}_i = \frac{3(\dot{\lambda}_p + \dot{\lambda}_c)}{2\bar{\sigma}} \mathbf{F}_e^{-1} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{F}_e. \quad (3.59)$$

где $\dot{\lambda}_p$, $\dot{\lambda}_c$ — множители, $\bar{\sigma}$ — эффективное напряжение Мизеса (3.34)₂, \mathbf{D}_i — вязкопластический тензор деформаций скорости (3.15).

В отсутствие пластического деформирования $\dot{\lambda}_p = 0$ в законе течения (3.59) и накопление деформаций определяется свойствами ползучести

$$\mathbf{D}_i = \frac{3\dot{\lambda}_c}{2\bar{\sigma}} \mathbf{F}_e^{-1} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{F}_e, \quad \dot{\lambda}_p = 0.$$

В противном случае материал испытывает вязкопластические деформации. Закон вязкопластического течения (3.59) не различает отдельно пластические и вязкие деформации, но задаёт их совместное влияние на процесс деформирования. На рисунке 3.2 показан вязкопластический элемент, который позволил получить закон течения Simo – Miehe (3.59), учитывающий пластические и вязкие свойства материала, в разгруженной конфигурации \mathcal{K}_i [121; 122]. Свойства модели Simo – Miehe, благодаря которым она получила широкое распространение в программных продуктах конечно-элементного анализа, обсуждаются в работе [127]. В частности, соотношение (3.59) независимо от наложения жёстких движений на отсчётную и текущую конфигурации (инвариантность) и разгруженную конфигурацию (материальная индифферентность) и независимы к сохраняющим объём изменениям отсчётной конфигурации (w-инвариантность).

Выведем закон вязкопластического течения (3.59). Термодинамическое неравенство (3.58) удовлетворяется соотношением

$$\mathbf{b}_e \cdot F_e \circ \mathbf{D}_i = \dot{\lambda}_i \frac{\partial Q_i}{\partial \boldsymbol{\sigma}}, \quad (3.60)$$

где левая часть уравнения с учётом определения \mathbf{b}_e (3.10) и прямого преобразования (3.3) переписывается следующим образом

$$\mathbf{b}_e \cdot F_e \circ \mathbf{D}_i = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{F}_e^{-1}, \quad (3.61)$$

а правая часть уравнения с использованием потенциала Мизеса $Q_i = \bar{\sigma}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial \boldsymbol{\sigma}} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\partial \sqrt{\mathbf{s} : \mathbf{s}}}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\partial \sqrt{(\boldsymbol{\sigma} - \sigma_m \mathbf{I}) : (\boldsymbol{\sigma} - \sigma_m \mathbf{I})}}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \\ &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{\mathbf{s} : \mathbf{s}}} \frac{\partial (\boldsymbol{\sigma} - \sigma_m \mathbf{I}) : (\boldsymbol{\sigma} - \sigma_m \mathbf{I})}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \frac{3}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma} - \sigma_m \mathbf{I}}{\sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}}} = \frac{3}{2} \frac{\mathbf{s}}{\bar{\sigma}}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Подставляя (3.61), (3.62) в соотношение (3.60) при аддитивном разложении множителя $\dot{\lambda}_i = \dot{\lambda}_p + \dot{\lambda}_c$, получаем искомый закон течения (3.59).

Пластический $\dot{\lambda}_p$ и вязкий $\dot{\lambda}_c$ множители задаются так

$$\dot{\lambda}_c = A_c \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{c,ref}} \right)^{n_c}, \quad \dot{\lambda}_p = h(\mathbf{s}) \left(\sqrt{\frac{2}{3} \mathbf{D}_i : \mathbf{D}_i} - \dot{\lambda}_c \right), \quad (3.63)$$

$$h(\mathbf{s}) = \begin{cases} 1, & \text{if } \bar{\sigma} = \sigma_Y \text{ and } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} > 0, \\ 0, & \text{if } \bar{\sigma} < \sigma_Y \text{ or } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} \leq 0, \end{cases} \quad (3.64)$$

где функция Хэвисайда $h(\mathbf{s})$ определяет испытывает ли материал пластическое деформирование, A_c и n_c — материальные константы закона ползучести, $\sigma_{c,ref} = 1$ МПа — размерная константа, σ_Y — предел текучести на растяжение, а выражение для множителя $\dot{\lambda}_c$ задаёт степенной закон скоростного упрочнения в ходе ползучести. Множитель $\dot{\lambda}_p$ (3.63) выводится из свёртки закона вязкопластического течения (3.59) с самим собой с учётом напряжений Мизеса $\bar{\sigma}$ (3.34).

Записывается закон изотропного степенного упрочнения для материала с эффективными свойствами

$$\sigma_Y = \sigma^0 + b \bar{\epsilon}_p^n, \quad \sigma^0 = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j \sigma_j^0, \quad b = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j b_j, \quad n = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j n_j. \quad (3.65)$$

В (3.65) накопленная пластическая деформация определяется интегралом

$$\bar{\varepsilon}_p = \int_0^t \dot{\lambda}_p d\tau.$$

Покажем, что закон вязкопластического течения в отсутствии деформаций набухания $\mathbf{F}_s = \mathbf{I}$ и вязких свойств $\dot{\lambda}_c = 0$, сводится к модели пластического течения Simo – Miehe [113–115], в которой рассматривалось последовательное соединение упругого и пластического элементов $\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p$. Запишем мультипликативное разложение (3.2)

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{I} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p. \quad (3.66)$$

В этом случае закон течения (3.60) с учётом (3.61) и \mathbf{D}_i (3.16) записывается в виде

$$\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}}_p \cdot \mathbf{F}^{-1} = \dot{\lambda}_p \frac{\partial Q_p}{\partial \boldsymbol{\sigma}}. \quad (3.67)$$

Перепишем $\dot{\mathbf{E}}_p$ (3.9) в терминах обратного тензора правой меры пластических деформаций Коши – Грина $\mathbf{C}_p^{-1} = (\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p)^{-1}$

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{C}}_p^{-1} &= (\mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{F}_p^{-T})^\bullet = -\mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{L}_p \cdot \mathbf{F}_p^{-T} - \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{L}_p^T \cdot \mathbf{F}_p^{-T} = \\ &= -2\mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{F}_p^{-T} = -2\mathbf{C}_p^{-1} \cdot \dot{\mathbf{E}}_p \cdot \mathbf{C}_p^{-1}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

где учтены выражения для тензора градиента скорости \mathbf{L}_p (3.14) и \mathbf{D}_p (3.16). Перепишем левую часть уравнения (3.67) с использованием (3.68)

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}}_p \cdot \mathbf{F}^{-1} &= \\ &= -\frac{1}{2} \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{C}_p \cdot \dot{\mathbf{C}}_p^{-1} \cdot \mathbf{C}_p \cdot \mathbf{F}^{-1} = -\frac{1}{2} \mathbf{F} \cdot \dot{\mathbf{C}}_p^{-1} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{b}_e^{-1}, \end{aligned} \quad (3.69)$$

где применено мультипликативное разложение \mathbf{F} (3.66), определения $\mathbf{C}_i = \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i$ и \mathbf{b}_e (3.10). Подставляя (3.69) в закон течения (3.67), окончательно получаем

$$-\frac{1}{2} \mathbf{F} \cdot \dot{\mathbf{C}}_p^{-1} \cdot \mathbf{F}^T = \dot{\lambda}_p \frac{\partial Q_p}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{b}_e, \quad \mathbf{C}_p = \mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p.$$

что соответствует закону пластического течения Simo – Miehe в текущей конфигурации.

В одномерных задачах, решаемых в главе 4 и главе 5, отсутствуют повороты материального элемента и в этом случае модель вязкопластического течения (3.59) соответствует модели безвихревого течения, реализованной в программном комплексе COMSOL Multiphysics.

3.1.8 Кинетические уравнения диффузии и химических реакций

В термодинамическом неравенстве (3.52) содержатся слагаемые, которые характеризуют обратимые и необратимые процессы, связанные с изменением химического состава материального элемента. Примем, что процессы объёмного внедрения являются обратимыми, и запишем выражения для химических потенциалов

$$\mu_k = \frac{\partial \Psi_{mix}}{\partial C_k} - V_k J_e \sigma_m, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.70)$$

Допущение об обратимости процессов объёмного внедрения не искажает релаксацию возмущений равновесного распределения переменных состояния на конечных пространственных масштабах [38]. Отметим, что равенства (3.53) и (3.70) также следуют из (3.52) при локальном продолжении процесса изменения независимых переменных [111]. Подставляя энергию смешения Ψ_{mix} (3.36)₂ в μ_k (3.70), получаем

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln \xi_k - V_k J_e \sigma_m, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.71)$$

Химические реакции вызывают необратимые процессы изменения химического состава, а их кинетика в соответствии с (3.52) удовлетворяет неравенствам

$$A_i \dot{\ell}_i \geq 0, \quad i = \overline{1, M}, \quad (3.72)$$

где перекрёстные связи между $\dot{\ell}_i$ не учитываются. Для химических реакций задаётся нелинейная кинетика [37], удовлетворяющая неравенству (3.72)

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(-\frac{A_i}{RT} \right) \right), \quad i = \overline{1, M}, \quad (3.73)$$

где k_i – константа скорости i -ой химической реакции. Подставляя в (3.73) химический потенциал (3.71) с учётом приближённого равенства $J_e \approx 1$, получаем

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(A_i^0 - \frac{\sum_{k=1}^N \nu_k^i V_k \sigma_m}{RT} \right) \prod_{k=1}^N \xi_k^{\nu_k^i} \right), \quad i = \overline{1, M}, \quad (3.74)$$

где $A_i^0 = -\sum_{k=1}^N \nu_k^i \mu_k^0 / RT$ – безразмерное стандартное химическое сродство i -ой химической реакции. Зависимость от среднего напряжения σ_m в (3.74)

допускает описание эффекта замедления (ускорения) скорости химической реакции при действии напряжений.

Диффузия компонентов также вызывает необратимые изменения химического состава, что в соответствии с термодинамическим неравенством (3.52) позволяет записать

$$-\mathbf{j}_k^m \cdot \left(\hat{\nabla} \mu_k - \frac{m_k}{\rho} \sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \mu_i \right) \geq 0, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.75)$$

где перекрёстные связи между маркерными диффузионными потоками \mathbf{j}_k^m не рассматриваются. Для выполнения неравенства (3.75) маркерные диффузионные потоки компонентов связываются с сопряженными термодинамическими силами через парциальные коэффициенты диффузии

$$\mathbf{j}_k^m = -\frac{\rho_k D_k}{RT} \left(\hat{\nabla} \mu_k - \frac{m_k}{\rho} \sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \mu_i \right), \quad D_k = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j D_k^j, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.76)$$

где D_k^j — коэффициент диффузии k -го компонента в j -ой фазе. В частности, в процессе окисления сплава $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ требуются коэффициенты диффузии как в оксиде хрома, так и в сплаве. Правило смеси в (3.76) является упрощением нелинейных соотношений [73].

Диффузионные потоки (3.76) могут быть записаны через градиенты массовых долей и среднего напряжения

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k^m = -\rho_k D_k \left(\frac{\rho}{m_k c} \hat{\nabla} x_k - \frac{\rho \xi_k}{c} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \hat{\nabla} x_i \right) + \\ + \frac{m_k D_k}{RT} \left(\varphi_k - x_k \sum_{i=1}^N \varphi_i \right) \hat{\nabla} \sigma_m. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Для получения этого результата слагаемое с суммой по компонентам в (3.76) преобразуется с учётом выражения для химического потенциала μ_k (3.71), соотношения (3.38), связи $\varphi_k = c_k V_k$ и приближённого равенства $J_e \approx 1$.

$$\sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \mu_i = \sum_{i=1}^N c_i \hat{\nabla} \frac{\partial \psi_{mix}}{\partial C_i} - \hat{\nabla} (J_e \sigma_m) \sum_{i=1}^N c_i V_i \approx - \sum_{i=1}^N \varphi_i \hat{\nabla} \sigma_m. \quad (3.78)$$

Затем в (3.76) преобразуется градиент химического потенциала с учётом соотношений $\xi_k = c_k/c$, $c = \sum_{k=1}^N c_k$, $c_k = \rho x_k/m_k$

$$\begin{aligned}\hat{\nabla}\mu_k &= RT\hat{\nabla}\ln\xi_k - V_k\hat{\nabla}\sigma_m = \frac{RT}{m_k}\hat{\nabla}\frac{x_k}{\sum_i x_i/m_i} - V_k\hat{\nabla}\sigma_m = \\ &= \frac{\rho}{m_k c}\hat{\nabla}x_k - \frac{\rho\xi_k}{c}\sum_{i=1}^N\frac{1}{m_i}\hat{\nabla}x_i - V_k\hat{\nabla}\sigma_m, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.79)\end{aligned}$$

Подстановка (3.78) и (3.79) в (3.76) приводит к выражению (3.77).

Определяющие соотношения для материальных диффузионных потоков \mathbf{j}_k выводятся через связь материальных и маркерных диффузионных потоков (3.32) с учётом \mathbf{j}_k^m (3.77)

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_k &= -\rho D_k \xi_k \hat{\nabla}x_k + \rho x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\rho D_k \xi_k}{c} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \hat{\nabla}x_i + \\ &+ \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i \left(\sum_{j=1}^N \varphi_j x_i - \varphi_i \right) + m_k D_k \left(\varphi_k - \sum_{i=1}^N \varphi_i x_k \right) \right) \hat{\nabla}\sigma_m. \quad (3.80)\end{aligned}$$

В этих выражениях имеются слагаемые с градиентом среднего напряжения, способного как замедлять, так и ускорять процессы диффузии.

Диффузионные потоки \mathbf{j}_k (3.80) с использованием выражений для диффузионных потоков в отсчётной конфигурации \mathbf{J}_k (3.24), определения J_s (3.6)₃, $\hat{\nabla} = \mathbf{F} \cdot \nabla$ и связей переменных химического состава $\Phi_k = C_k V_k$, $\mathcal{P} = J\rho$, $C = Jc$ формулируются в терминах отсчётной конфигурации

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_k &= \mathcal{P}\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \left[-D_k \xi_k \nabla x_k + \right. \\ &+ x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P} D_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \nabla x_i + \frac{1}{\mathcal{P}RT} \cdot \\ &\left. \cdot \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k D_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) \nabla \sigma_m \right], \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.81)\end{aligned}$$

Соотношения (3.74) и (3.81) используются в модели, сформулированной в терминах отсчётной конфигурации, и устанавливают дополнительные связи между механической и хемодиффузионной частями уравнений.

3.1.9 Начальные и граничные условия

Система уравнений дополняется начальными и граничными условиями частного вида, которые позволяют ставить наиболее простые задачи коррозии. В начальный момент времени задаётся отсутствие материальной скорости и однородное распределение массовых долей компонентов

$$\mathbf{v}|_{t=0} = 0, \quad x_k|_{t=0} = x_k^0, \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.82)$$

На материальной границе Γ рассматриваемой области в отсчётной конфигурации задаются условия, позволяющие конкретизировать задачу механики. Полная граница разбивается на две части $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$, первая из которых Γ_1 полагается неподвижной, а оставшаяся Γ_2 — свободной от нагрузки

$$\mathbf{v}|_{\Gamma_1} = 0, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}|_{\Gamma_2} = 0. \quad (3.83)$$

Кроме того, будем полагать, что Γ_1 непроницаема для потоков компонентов, а на Γ_2 заданы смешанные условия, допускающие проникновение сквозь неё диффузионных потоков агрессивных компонентов

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_1} = 0, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_2} = J_k^N(x_k), \quad k = \overline{1, N}. \quad (3.84)$$

Правые части выражений в (3.84)₂ задаются в виде

$$\begin{aligned} J_k^N = & -\mathcal{P}d_k\xi_k(x_k - x_k^\Gamma) + \mathcal{P}x_k \sum_{i=1}^N \left(d_i\xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P}d_k\xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j d_j \xi_j^2 \right) \right) (x_i - x_i^\Gamma) \\ & + \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i d_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k d_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) (\sigma_m - \sigma_m^\Gamma), \end{aligned} \quad (3.85)$$

где в качестве x_k^Γ , σ_m^Γ и d_k обозначены массовая доля и среднее напряжение на границе и коэффициент проницаемости k -го компонента. Выражения (3.85) имеют структуру определяющих соотношений (3.80) и получены заменой членов $D_k \nabla x_k$ на $d_k(x_k - x_k^\Gamma)$ и $D_k \nabla \sigma_m$ на $d_k(\sigma_m - \sigma_m^\Gamma)$.

Для коэффициентов проницаемости задаётся связь с коэффициентами диффузии в некоторой фазе D_k^{phase}

$$d_k = \frac{D_k^{phase}}{h_0}, \quad k = \overline{1, N}, \quad (3.86)$$

где h_0 — параметр размерности длины. В качестве D_k^{phase} могут использоваться коэффициенты диффузии в сплаве D_k^0 или в продуктах коррозии. Предположение (3.86) упрощает идентификацию коэффициентов проницаемости в многокомпонентном континууме и требует задания единственного коэффициента h_0 при известных коэффициентах диффузии. Граничные условия содержат влияние напряжений, что характерно для деформируемых твёрдых тел и определяется разницей между химическими потенциалами внешней среды и материала на поверхности [107].

3.2 Сводка уравнений геометрически нелинейной модели

Приведем полную сводку полевых уравнений, начальных и граничных условий связанной задачи хемомеханики N компонентов в N_p -фазном твёрдом теле, записанных в геометрически нелинейной формулировке в терминах отсчётной конфигурации. Рассматриваются квазистатические процессы деформирования, подчиняющиеся уравнениям равновесия. Термодинамический процесс считается изотермическим, а диффузия описывается феноменологическими соотношениями.

Массовые доли компонентов удовлетворяют уравнениям баланса массы

$$\mathcal{P}\dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + m_k J \sum_{i=1}^M \mathbf{v}_k^i \dot{\ell}_i, \quad k = \overline{1, N-1},$$

где диффузионные потоки компонентов определяются следующим образом

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k = \mathcal{P}\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot & \left[-D_k \xi_k \nabla x_k + \right. \\ & + x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P}D_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \nabla x_i + \\ & \left. + \frac{1}{\mathcal{P}RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k D_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) \nabla \sigma_m \right] \end{aligned}$$

с парциальными коэффициентами диффузии, зависящими от химического состава

$$D_k = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j D_k^j, \quad k = \overline{1, N},$$

а скорости химических реакций даются выражениями

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(A_i^0 - \frac{\sum_{k=1}^N \nu_k^i V_k}{RT} \sigma_m \right) \prod_{k=1}^N \xi_k^{\nu_k^i} \right), \quad i = \overline{1, M}.$$

Переменные состава \bar{x}_j , $j = \overline{0, N_p - 1}$ задаются для каждой отдельной задачи и приводятся в разделах 4.1 и 5.1.

Градиенты деформаций задаются соотношениями

$$\mathbf{F} = (\nabla \mathbf{x})^T, \quad \mathbf{F}_e = J_s^{-1/3} \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_i^{-1},$$

а объёмные деформации определяются как

$$J = \det(\mathbf{F}), \quad J_s = \sum_{k=1}^N V_k C_k, \quad J_e = J/J_s, \quad \det(\mathbf{F}_i) = 1.$$

Также используется правый тензор упругих деформаций Коши – Грина

$$\mathbf{E}_e = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}).$$

и вязкопластический тензор деформаций скорости

$$\mathbf{D}_i = \text{sym} \left(\dot{\mathbf{F}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \right).$$

Второй тензор напряжений Пиолы – Кирхгофа удовлетворяет уравнению равновесия и связывается с упругими деформациями следующими соотношениями

$$\nabla \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{S}) = 0,$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}_e \cdot (K \text{tr}(\mathbf{E}_e) \mathbf{I} + 2G \text{dev}(\mathbf{E}_e)) \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T},$$

$$K = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j K_j, \quad G = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j G_j.$$

Упругие соотношения, записанные через тензор напряжений Коши

$$\sigma_m = \frac{K}{J} \text{tr}(\mathbf{E}_e), \quad \mathbf{s} = \frac{2G}{J} \text{dev}(\mathbf{E}_e).$$

Закон вязкопластического течения имеет вид

$$\mathbf{D}_i = \frac{3(\dot{\lambda}_p + \dot{\lambda}_c)}{2\bar{\sigma}} \mathbf{F}_e^{-1} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{F}_e,$$

$$\dot{\lambda}_p = h(\mathbf{s}) \left(\sqrt{\frac{2}{3} \mathbf{D}_i : \mathbf{D}_i} - \dot{\lambda}_c \right), \quad \dot{\lambda}_c = A_c \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{c,ref}} \right)^{n_c}$$

с использованием поверхности текучести по Мизесу

$$h(\mathbf{s}) = \begin{cases} 1, & \text{if } \bar{\sigma} = \sigma_Y \text{ and } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} > 0, \\ 0, & \text{if } \bar{\sigma} < \sigma_Y \text{ or } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} \leq 0 \end{cases}, \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}}$$

и степенного закона деформационного упрочнения

$$\sigma_Y = \sigma^0 + b\bar{\varepsilon}_p^n, \quad \bar{\varepsilon}_p = \int_0^t \dot{\lambda}_p d\tau,$$

$$\sigma^0 = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j \sigma_j^0, \quad b = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j b_j, \quad n = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j n_j.$$

Связи между переменными состава задаются соотношениями

$$C_k = \frac{\mathcal{P}x_k}{m_k}, \quad \Phi_k = C_k V_k, \quad \xi_k = \frac{\mathcal{P}x_k}{Cm_k}, \quad C = \sum_{k=1}^N C_k, \quad x_N = 1 - \sum_{k=1}^{N-1} x_k.$$

Система уравнений дополняется начальными

$$\mathbf{v}|_{t=0} = 0, \quad x_k|_{t=0} = x_k^0, \quad k = \overline{1, N-1},$$

и граничными условиями

$$\mathbf{v}|_{\Gamma_1} = 0, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}|_{\Gamma_2} = 0,$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_2} = J_k^N(x_k), \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_1} = 0, \quad k = \overline{1, N-1},$$

где диффузионные потоки на границе определяются так

$$J_k^N = -\mathcal{P}d_k \xi_k (x_k - x_k^\Gamma) + \mathcal{P}x_k \sum_{i=1}^N \left(d_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P}d_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j d_j \xi_j^2 \right) \right) (x_i - x_i^\Gamma)$$

$$+ \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i d_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k d_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) (\sigma_m - \sigma_m^\Gamma)$$

с коэффициентами проницаемости $d_k = D_k^{phase}/h_0$.

В таблице 3.2 представлены физические и механические постоянные, необходимые для идентификации модели.

Таблица 3.2 — Физические и механические постоянные

Обозначение	Расшифровка	Число констант
\mathcal{P}	Начальная плотность	1
x_k^0	Массовая доля k -го компонента при $t = 0$	N
m_k	Молярная масса k -го компонента	N
V_k	Молярный объем k -го компонента	N
ν_k^i	Стехиометрический коэффициент k -го компонента в i -ой реакции	$N \cdot M$
k_i	Константа скорости i -ой реакции	M
A_i^0	Безразмерное стандартное химическое сродство для i -ой реакции	M
D_k^j	Коэффициент диффузии k -го компонента в j -ой фазе	$N \cdot N_p$
d_k	Коэффициент проницаемости k -го компонента	N
x_k^Γ	Массовая доля k -го компонента на границе	N
R	Универсальная газовая постоянная	1
T	Термодинамическая температура	1
K_j	Объёмный модуль для j -ой фазы	N_p
G_j	Модуль сдвига для j -ой фазы	N_p
σ_j^0	Начальный предел текучести для j -ой фазы	N_p
b_j	Коэффициент упрочнения для j -ой фазы	N_p
n_j^p	Показатель упрочнения для j -ой фазы	N_p
A_c	Коэффициент скорости ползучести	1
n_c	Степень закона ползучести	1

3.3 Сводка уравнений геометрически линейной модели

Уравнения геометрически линейной модели строятся с учётом малости деформаций, поэтому принимается $\hat{\nabla} \approx \nabla$. Рассматриваемая в этом разделе модель отличается от геометрически линейной модели механодиффузии, представленной в разделе 2.2.7, в которой для описания вязкой составляющей использовалась реология стандартного линейного тела, пластические деформации отсутствовали и учитывались три диффундирующие компоненты в отсутствие химических реакций. В качестве основных переменных состава используются массовые доли x_k , $k = \overline{1, N-1}$ и полная плотность ρ . Записываются

уравнения баланса массы (3.26) вместе с (3.25) и закон сохранения массы (3.27)

$$\rho \dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k + m_k \sum_{i=1}^M \nu_k^i \dot{\ell}_i, \quad k = \overline{1, N-1},$$

$$\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho,$$

где диффузионные потоки компонентов определены (3.80)

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k = & -\rho D_k \xi_k \nabla x_k + \rho x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\rho D_k \xi_k}{c} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \nabla x_i \\ & + \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i \left(\sum_{j=1}^N \varphi_j x_i - \varphi_i \right) + m_k D_k \left(\varphi_k - \sum_{i=1}^N \varphi_i x_k \right) \right) \nabla \sigma_m \end{aligned}$$

с парциальными коэффициентами диффузии, зависящими от химического состава

$$D_k = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j D_k^j, \quad k = \overline{1, N}.$$

Выражения для скоростей химических реакций (3.74)

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(A_i^0 - \frac{\sum_{k=1}^N \nu_k^i V_k}{RT} \sigma_m \right) \prod_{k=1}^N \xi_k^{\nu_k^i} \right), \quad i = \overline{1, M}.$$

Полученные уравнения баланса химического состава, записанные в материальной системе отсчёта в массовых переменных, являются обобщением балансовых уравнений химического состава геометрически линейной модели с маркерным описанием диффузии из главы 2, записанных в маркерной системе отсчёта в мольных переменных, на случай N -компонентной среды и химических реакций.

Записывается линейная мера полных деформаций через градиент перемещений $\nabla \mathbf{u}$, которая аддитивно раскладывается на реологические компоненты

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right), \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_s + \boldsymbol{\varepsilon}_i + \boldsymbol{\varepsilon}_e.$$

Деформации набухания $\boldsymbol{\varepsilon}_s$, вязкопластические $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ и упругие деформации $\boldsymbol{\varepsilon}_e$ раскладываются на шаровую и девиаторную составляющие

$$\boldsymbol{\varepsilon}_s = \frac{1}{3} \varepsilon_s^V \mathbf{I}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_i = \text{dev}(\boldsymbol{\varepsilon}_i), \quad \boldsymbol{\varepsilon}_e = \frac{1}{3} \varepsilon_e^V \mathbf{I} + \text{dev}(\boldsymbol{\varepsilon}_e),$$

где объёмные деформации набухания ε_s^V удовлетворяют линеаризованному уравнению (3.6)

$$\varepsilon_s^V = \sum_{k=1}^N \varphi_k - 1.$$

Записывается уравнение равновесия для тензора напряжений Коши (3.33)₁ и упругие соотношения (3.54) в малых деформациях вместе с правилом смеси для определения эффективных упругих модулей

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} &= 0, \quad \boldsymbol{\sigma} = \sigma_m \mathbf{I} + \mathbf{s}, \\ \sigma_m &= K \varepsilon_e^V, \quad \mathbf{s} = 2G \operatorname{dev}(\boldsymbol{\varepsilon}_e), \\ K &= \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j K_j, \quad G = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j G_j. \end{aligned}$$

Закон вязкопластического течения (3.59) с учётом малости деформаций формулируется следующим образом

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i = \frac{3(\dot{\lambda}_p + \dot{\lambda}_c)}{2\bar{\sigma}} \mathbf{s}, \quad \dot{\lambda}_p = h(\mathbf{s}) \left(\sqrt{\frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i} - \dot{\lambda}_c \right),$$

где $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i$ — материальная производная от тензора малых вязкопластических деформаций, с использованием поверхности текучести по Мизесу и функции Хэвисайда

$$h(\mathbf{s}) = \begin{cases} 1, & \text{if } \bar{\sigma} = \sigma_Y \text{ and } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} > 0, \\ 0, & \text{if } \bar{\sigma} < \sigma_Y \text{ or } \mathbf{s} : \dot{\mathbf{s}} \leq 0, \end{cases} \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}}$$

и дополняется законом деформационного степенного упрочнения для материала с эффективными свойствами (3.65)

$$\begin{aligned} \sigma_Y &= \sigma^0 + b \bar{\varepsilon}_p^n, \quad \bar{\varepsilon}_p = \int_0^t \dot{\lambda}_p d\tau, \\ \sigma^0 &= \sum_{i=1}^{N_p} \bar{x}_i \sigma_i^0, \quad b = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j b_j, \quad n = \sum_{j=0}^{N_p-1} \bar{x}_j n_j \end{aligned}$$

и степенным законом скоростного упрочнения в ходе ползучести

$$\dot{\lambda}_c = A_c \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{c,ref}} \right)^{n_c}.$$

Записанная реологическая модель отличается от модели, представленной в разделе 2.2.5, в которой для девиаторных частей тензоров напряжений и деформаций использовалась модель стандартного линейного тела, а пластические деформации отсутствовали.

Связи между переменными состава задаются соотношениями

$$c_k = \frac{\rho x_k}{m_k}, \quad \varphi_k = c_k V_k, \quad \xi_k = \frac{\rho x_k}{c m_k}, \quad c = \sum_{k=1}^N c_k, \quad x_N = 1 - \sum_{k=1}^{N-1} x_k.$$

Система уравнений дополняется начальными (3.82)

$$\mathbf{v}|_{t=0} = 0, \quad x_k|_{t=0} = x_k^0, \quad k = \overline{1, N-1}$$

и граничными условиями (3.83), (3.84), переписанными для пространственной системы отсчёта

$$\mathbf{v}|_{\Gamma_1} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}|_{\Gamma_2} = 0,$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k|_{\Gamma_2} = J_k^N(x_k), \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k|_{\Gamma_1} = 0, \quad k = \overline{1, N-1},$$

где диффузионные потоки на границе с учётом малости деформаций имеют вид (3.85)

$$\begin{aligned} J_k^N = & -\rho d_k \xi_k (x_k - x_k^\Gamma) + \rho x_k \sum_{i=1}^N \left(d_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\rho d_k \xi_k}{c} - \sum_{j=1}^N m_j d_j \xi_j^2 \right) \right) (x_i - x_i^\Gamma) \\ & + \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i d_i (x_i - \varphi_i) + m_k d_k (\varphi_k - x_k) \right) (\sigma_m - \sigma_m^\Gamma) \end{aligned}$$

с коэффициентами проницаемости $d_k = D_k^{phase}/h_0$. Для замыкания системы уравнений задаются переменные состава \bar{x}_i , $i = \overline{0, N_p - 1}$ индивидуальные для каждой задачи. Их вид приведён в разделах 4.1 и 5.1.

3.4 Выводы по главе 3

Анализ главы приводит к следующим выводам.

1. Построена система связанных уравнений хемомеханики, которая описывает взаимную диффузию химически реагирующих компонентов и вызванные этими процессами конечные деформации набухания и упруговязкопластические деформации. Модель сочетает в себе материальный подход к описанию деформирования вместе с описанием диффузии относительно локальной системы отсчёта, связанной с маркерами.
2. В рамках подхода классической термодинамики необратимых процессов построены физические соотношения для N -компонентного деформируемого твёрдого тела, химический состав которого описывается N уравнениями баланса массы и единственным уравнением равновесия, описывающим квазистатический процесс деформирования в изотермических условиях.
3. Получено решение термодинамического неравенства для маркерных диффузионных потоков при материальном описании деформирования, которое отличается от классического решения с материальным описанием процессов взаимной диффузии и деформирования и учитывает все N независимых коэффициентов диффузии, используемых для описания взаимной диффузии в твёрдых деформируемых телах.
4. Применение мультипликативного разложения градиента деформаций позволило учесть конечность деформаций набухания и вязкопластических деформаций. Последние описывают пластическое течение и установившуюся стадию ползучести, которая преимущественно протекает при длительных нагрузках, вызванных неоднородным набуханием материала по глубине. Система уравнений сформулирована в терминах отсчётной конфигурации.
5. Рассмотрено изменение объёмных деформаций элементарного материального объёма за счёт изменения химического состава и упругого деформирования. С учётом этих соотношений термодинамический анализ приводит к зависимости диффузионных потоков компонентов от градиента среднего напряжения и скорости химических реакций от среднего напряжения.

Содержание главы опубликовано в статьях [6; 8].

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ НИХРОМА Ni70Cr30

4.1 Постановка задачи

Связанная модель процессов взаимной диффузии и упруговязкопластического деформирования с сопутствующими химическими реакциями, представленная в главе 3, применена к расчёту окисления нихрома Ni₇₀Cr₃₀ при постоянной температуре 900°C. Коррозионный слой состоит из мелких однородных разнонаправленных кристаллитов [105], что позволяет использовать изотропную модель материала. Механизм окисления, схематизованный на рисунке 4.1, основан на работе [128].

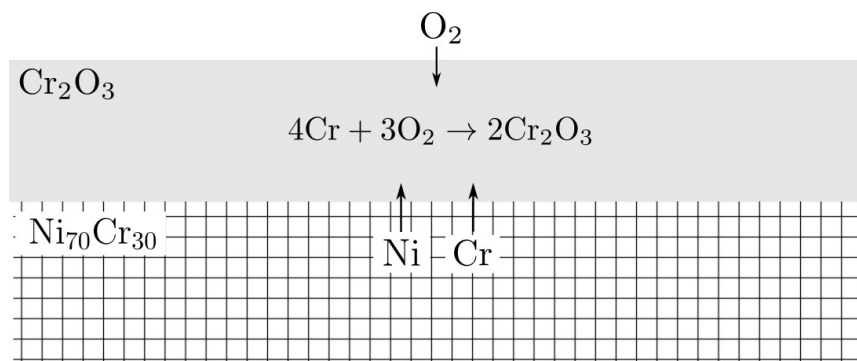
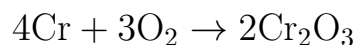


Рисунок 4.1 — Механизм окисления Ni₇₀Cr₃₀ при 900°C

Молекулярный кислород проникает через поверхность внутрь сплава и вызывает встречную диффузию Ni и Cr. В материале кислород реагирует с хромом, образуя оксид хрома III (химическая реакция $i = 1$)



с энергией Гиббса образования $\Delta G = -181$ ккал. Поскольку $\Delta G < 0$, химическая реакция может протекать в прямом направлении без подвода энергии. Термодинамические расчёты химических реакций, проведённые в программном пакете HSC Chemistry, показывают возможность образования оксидов никеля, но их в эксперименте не обнаружено [128], что объясняется малой скоростью химической реакции никеля с кислородом при заданной температуре. В модели учтено 4 компонента: O₂, Ni, Cr, Cr₂O₃, которые далее нумеруются в этом

порядке от 1 до 4. Принимается, что оксид хрома диффузионно неподвижен относительно маркеров, но не материала, то есть $D_4 = 0$.

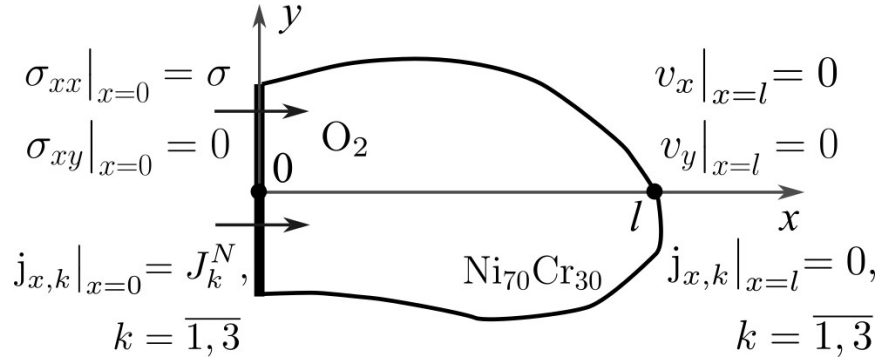


Рисунок 4.2 — Расчётная схема задачи

Закономерности распространения оксида внутрь металла исследуются в задаче о полупространстве с равномерным проникновением кислорода через свободную поверхность по всей её площади. Расчётная схема задачи представлена на рисунке 4.2, на котором показан вырез части полупространства, имеющий длину l , со свободной границей $x = 0$, через которую проникает кислород. При численном решении задачи длина l подбирается таким образом, чтобы в конечный момент времени в окрестности $x = l$ поля напряжений, деформаций и химического состава не отличались от своих значений в начальный момент времени $t = 0$. Это даёт основание считать, что при $x > l$ указанные поля остаются постоянными вдоль x , то есть моделирует полупространство при численном решении. В задаче вводятся следующие гипотезы о полях напряжений, деформаций и химического состава:

- Химический состав однороден вдоль осей y и z

$$x_k = x_k(x,t), \quad k = \overline{1,4}. \quad (4.1)$$

- Компоненты градиента деформации удовлетворяют соотношениям

$$F_{xx} = F_{xx}(X,t), \quad F_{ij} = 1, \quad ij = \{yy,zz,xy,xz,yz\}. \quad (4.2)$$

- В материале реализуется следующее поле напряжений

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{zz}(x,t) \neq 0, \quad \sigma_{xx} \equiv \sigma, \quad \sigma_{ij} = 0, \quad ij = \{xy,xz,yz\}. \quad (4.3)$$

Расчёты проводятся со свободной границей $\sigma = 0$. Гипотезы задачи приводят к одномерной постановке, позволяющей минимизировать количество ненулевых компонент тензоров деформаций и напряжений и значительно сократить время

вычислений. Выбранная форма поля \mathbf{F} (4.2) удовлетворяет условию совместности деформаций

$$\nabla \times \mathbf{F} = \left(\frac{\partial}{\partial X} \mathbf{a}_x + \frac{\partial}{\partial Y} \mathbf{a}_y + \frac{\partial}{\partial Z} \mathbf{a}_z \right) \times (F_{xx}(X,t) \mathbf{a}_x \mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z \mathbf{a}_z) \equiv 0, \quad (4.4)$$

а поле напряжений (4.3) удовлетворяет уравнению равновесия

$$\hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \sigma_{yy}(x,t)}{\partial y} \mathbf{a}_y + \frac{\partial \sigma_{zz}(x,t)}{\partial z} \mathbf{a}_z \equiv 0, \quad (4.5)$$

где \mathbf{a}_x , \mathbf{a}_y , \mathbf{a}_z — базисные векторы декартовой системы координат.

Гипотезы (4.1)–(4.3) применяются к системе уравнений главы 3. Дополнительно задаются переменные состава \bar{x}_i с учётом количества фаз $N_p = 2$ (оксид хрома Cr_2O_3 и сплав $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$)

$$\bar{x}_1 = \begin{cases} \frac{x_1+x_4}{0.6}, & 0 \leq x_1 + x_4 \leq 0.6 \\ 1, & x_1 + x_4 > 0.6 \end{cases}, \quad \bar{x}_0 = 1 - \bar{x}_1, \quad (4.6)$$

где x_1 и x_4 — массовые доли кислорода и оксида хрома. Данное выражение получено аппроксимацией решения задачи взаимной диффузии. Значение функций $\bar{x}_1 = 1$, $\bar{x}_0 = 0$ соответствует оксиду, а $\bar{x}_1 = 0$, $\bar{x}_0 = 1$ — металлу.

Значения механических и физических постоянных, используемых в расчетах, приведены в таблице 4.1, в которой указаны источники данных. Коэффициент диффузии кислорода в металле, а также начальный предел текучести задавались так $D_1^1 = D_1^0$ и $\sigma_1^0 = \sigma_0^0$ ввиду отсутствия данных. Молярные массы и объёмы взяты из справочника. По ним определена плотность сплава $\mathcal{P} = 1/(x_2^0 V_2/m_2 + x_3^0 V_3/m_3)$. Молярный объём молекулярного кислорода V_1 в твёрдом теле был оценен следующим образом

$$V_1 = \frac{2}{3}(V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2V_{\text{Cr}})$$

в предположении, что молярный объём оксида хрома определяется суммой молярных объёмов хрома и кислорода. На этапе настройки модели значение константы скорости химической реакции варьировалось в диапазоне от $k = 10^{-4}$ моль/(с·мкм³) до $k = 10$ моль/(с·мкм³), что значимо не повлияло на результаты решения; поэтому окончательно было принято значение минимальной границы этого диапазона. Значение безразмерного стандартного химического сродства было принято равным $A_0 = -18$ — минимальному по модулю значению, обеспечивающему отсутствие свободного хрома в оксидном слое. Массовые

доли молекулярного кислорода и оксида хрома x_1^Γ и x_4^Γ на границе с учётом отсутствия массовых долей компонентов сплава на границе $x_2^\Gamma = 0$, $x_3^\Gamma = 0$ оказываются связанными соотношением $x_1^\Gamma + x_4^\Gamma = 1$. Значение $x_1^\Gamma = 0.3$ обеспечило адекватное распределение массовых долей этих компонентов вблизи границы и возможность удовлетворить экспериментальным данным о росте слоя оксида со временем. Для задания граничных условий также принимается $D_k^{phase} = D_k^1$, $k = \overline{1,4}$.

Оставшиеся параметры модели h_0 , b_1 , A_c были выбраны из условий описания следующих экспериментальных данных: а) толщина слоя оксида хрома при $t = 180$ мин равна 0.55 мкм [128], б) максимальные отрицательные трансверсальные напряжения на поверхности равны -2330 МПа [105] и в) значение поверхностных трансверсальных напряжений при $t = 300$ мин равно -1000 МПа [105]. Константы определялись отдельно для геометрически нелинейной и геометрически линейной моделей.

Численное моделирование выполняется в прикладном пакете программ *COMSOL Multiphysics*, позволяющем решать пользовательские системы уравнений с использованием метода конечных элементов и неявных схем интегрирования по времени. Область $0 \text{ мкм} \leq X \leq 2 \text{ мкм}$ дискретизируется 200 лагранжевыми квадратичными конечными элементами и устанавливается максимальный шаг по времени $\Delta t = 25$ с. Дальнейшее увеличение количества элементов и уменьшение максимального шага по времени значимо не влияет на результаты расчётов.

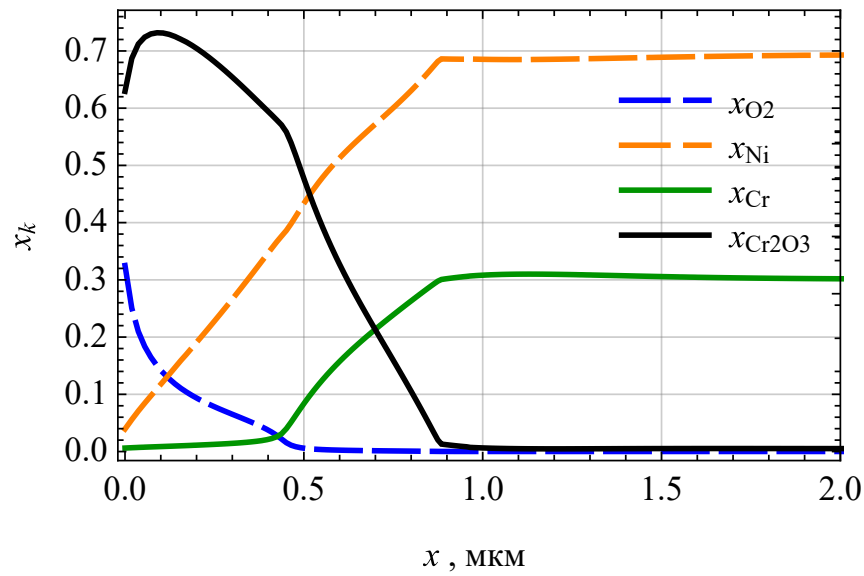
4.2 Результаты расчёта

4.2.1 Распределение химического состава

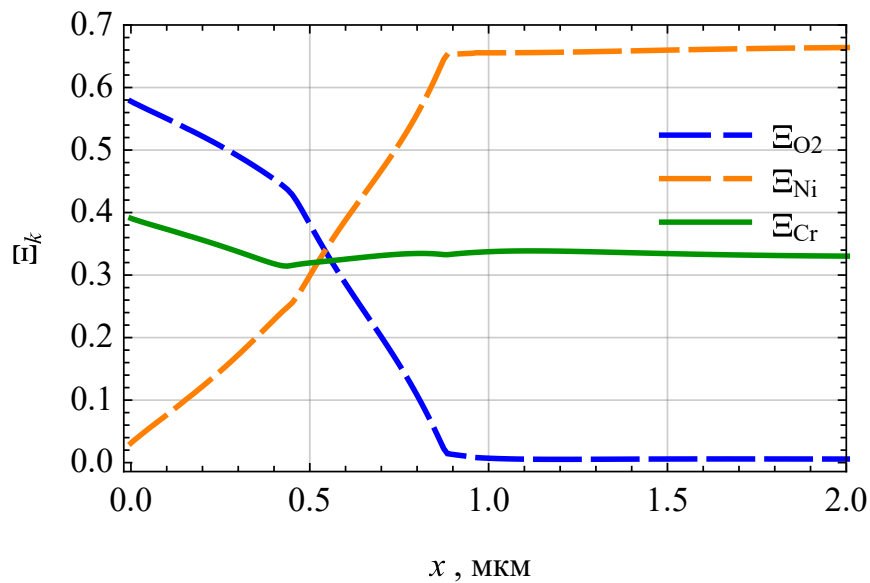
На рисунке 4.3 изображены профили массовых долей компонентов x_k и молярных долей химических элементов Ξ_k в отсутствие свободного кислорода

$$\Xi_{\text{O}} = \frac{3C_4}{C_2 + C_3 + 5C_4}, \quad \Xi_{\text{Ni}} = \frac{C_2}{C_2 + C_3 + 5C_4}, \quad \Xi_{\text{Cr}} = \frac{C_3 + 2C_4}{C_2 + C_3 + 5C_4} \quad (4.7)$$

в текущей конфигурации в конечный момент времени $t = 300$ мин, полученные с помощью связанной геометрически нелинейной формулировки модели. В (4.7)



а)



б)

Рисунок 4.3 — Распределения массовых (а) и молярных долей химических элементов в отсутствии свободного кислорода (б) в конечный момент времени

используются концентрации в отсчётной конфигурации C_k (таблица 3.1). Переменные состава (4.7) могут быть определены методами спектрометрии. На рисунке 4.3 можно выделить три зоны. В зоне оксида хрома $0 \text{ мкм} \leq x \leq 0.45 \text{ мкм}$ отсутствует свободный хром, поэтому химической реакции образования оксида хрома не происходит, но наблюдается взаимная диффузия O_2 , Ni и Cr_2O_3 относительно материала. В зоне химической реакции $0.45 \text{ мкм} < x \leq 0.9 \text{ мкм}$

происходит взаимная диффузия всех компонентов, причём O_2 и Cr_2O_3 движутся вглубь материала, а Ni и Cr навстречу им, и протекает окисление. Зона сплава $x > 0.9$ мкм характеризуется отсутствием кислорода и продукта химической реакции. Размер зоны химической реакции оказался соизмерим размеру зоны оксида хрома при $t = 300$ мин.

Таблица 4.1 — Значения физических и механических постоянных для компонентов (1 – O_2 , 2 – Ni, 3 – Cr, 4 – Cr_2O_3), фаз (0 – $Ni_{70}Cr_{30}$, 1 – Cr_2O_3), геометрически нелинейной и линейной модели

Обозн.	Ед. изм.	Компонент			
		1	2	3	4
x_k^0	—	0	0.7	0.3	0
m_k	г/моль	32	58.69	52	165.38
V_k	см ³ /моль	9.81	6.6	7.23	29.17
v_k^1	—	-3	0	-4	2
D_k^0	см ² /с	$4.4 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$ [129]	$3.3 \cdot 10^{-13}$ [129]	0
D_k^1	см ² /с	$4.4 \cdot 10^{-13}$ [130]	$1.6 \cdot 10^{-12}$ [131]	$5.4 \cdot 10^{-13}$ [130]	0
x_k^Γ	—	0.3	0	0	0.7
\mathcal{P}	кг/м ³		8342.5		
R	Дж/(моль·К)		8.31		
T	К		1173		
k_1	моль/(с·мкм ³)		10^{-4}		
A_1^0	—		-18		
b_0	ГПа		0		
$\sigma_{c,ref}$	МПа		1		
n_c	—		1 [132]		
σ_m^Γ	МПа		0		
			Фаза		
			0	1	
K_i	ГПа		137.5 [132]	179.2 [132]	
G_i	ГПа		63.5 [132]	82.7 [132]	
σ_i^0	МПа		145 [133]	145	
n_i^p	—		0	1	
			Нелинейная	Линейная	
h_0	мкм		0.05	0.13	
b_1	ГПа		5.6	12.5	
A_c	1/с		$9.7 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	

Профили массовых долей оксида хрома в различные моменты времени представлены на рисунке 4.4а. Здесь прослеживается изменение соотношения между размерами зоны оксида и зоны химической реакции со временем. На начальных промежутках времени размер зоны химической реакции значительно превосходит размер зоны оксида, но с течением времени соотношение между размерами зон изменяется на обратное.

4.2.2 Профили напряжений

Гладкие изменения профилей массовых долей по координате обеспечивают гладкие профили трансверсальных напряжений $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$, что показано на рисунке 4.4б. Поскольку поставленную одномерную задачу также можно рассматривать как задачу о бесконечном стержне, находящимся в условиях поперечного стеснения, при проникновении кислорода и набухании материал испытывает сжимающие трансверсальные напряжения во всей области в каждый момент времени. Полученное распределение напряжений является равновесным (4.5), несмотря на отсутствие положительных значений, что объясняется ограничениями на напряжённо-деформированное состояние (4.2)–(4.3), накладываемыми одномерной постановкой. На интервале времени до 230 мин максимальные отрицательные трансверсальные напряжения располагаются на поверхности, однако далее они смещаются вглубь материала. Такое поведение объясняется неоднородной релаксацией напряжений в ходе вязкого течения. Отметим, что максимальные отрицательные трансверсальные напряжения всегда находятся в зоне оксида хрома.

Влияние геометрической нелинейности и ползучести на изменение со временем поверхностных трансверсальных напряжений и распределение трансверсальных напряжений по глубине в конечный момент времени $t = 300$ мин показано на рисунке 4.5. Как по геометрически линейной, так и по геометрически нелинейной модели путём подбора физических констант уравнений пластичности b_1 и ползучести A_c можно добиться удовлетворительного соответствия расчётных и экспериментальных данных. В отсутствии вязкой компоненты деформаций сжимающие трансверсальные напряжения (рисунок 4.5а, оранжевая и красная кривая) возрастают со временем по мере

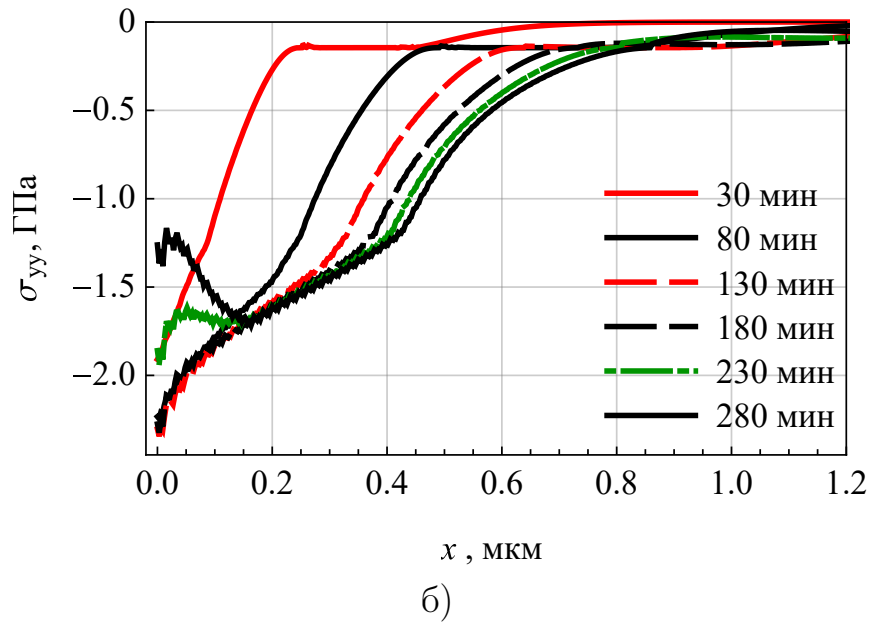
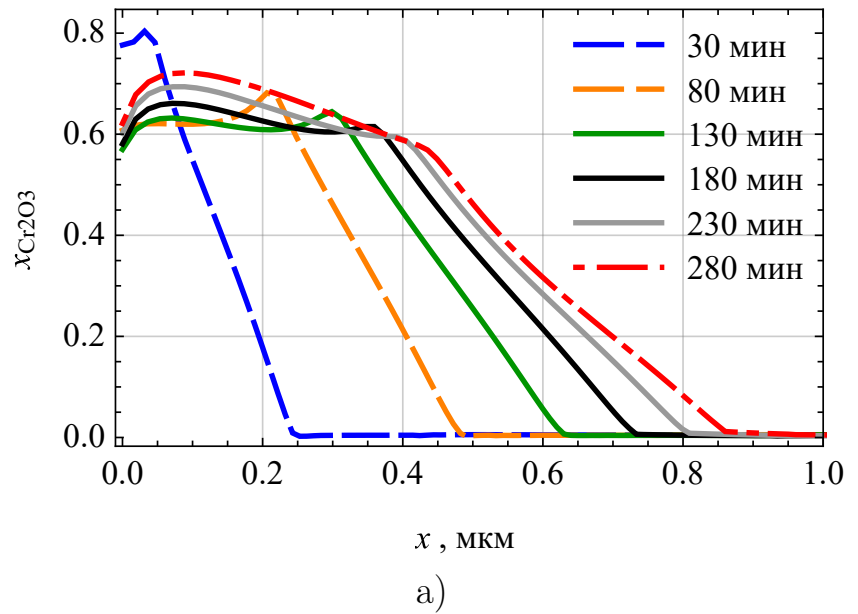
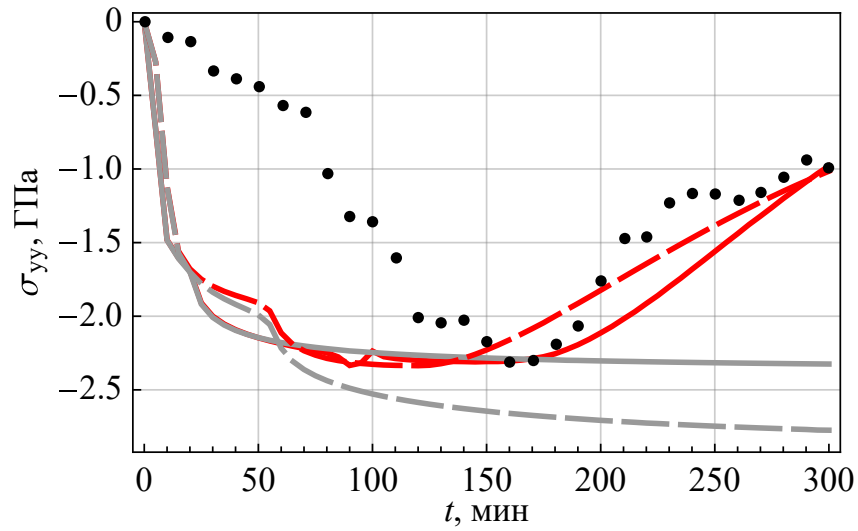
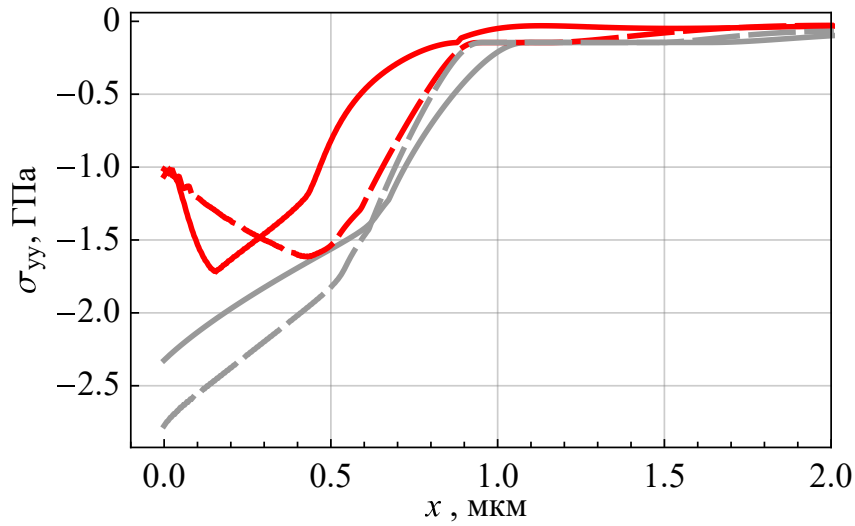


Рисунок 4.4 — Распределение массовой доли оксида хрома (а) и трансверсальных напряжений (б) в различные моменты времени

проникновения продуктов химической реакции вглубь сплава, а максимальное их значение (рисунок 4.5б, оранжевая и красная кривая) всегда располагается на поверхности. Учёт вязкой компоненты деформаций приводит к возникновению экстремума на этих кривых. Релаксация напряжений через ползучесть при использовании геометрически линейных соотношений наблюдается раньше (рисунок 4.5а, $t = 130$ мин, зелёная кривая), чем в геометрически нелинейной формулировке модели (рисунок 4.5а, $t = 175$ мин, синяя кривая). По этой причине максимальные сжимающие напряжения в конечный момент времени располагаются глубже в геометрически линейной формулировке мо-



а)



б)

Рисунок 4.5 — Трансверсальные напряжения на границе $x = 0$ мкм в зависимости от времени (а) и их распределения при $t = 300$ мин (б): красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и химическое сродство; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и химическое сродство; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точки — экспериментальные данные [105]

дели — $x_{max} = 0.44$ мкм против $x_{max} = 0.15$ мкм в геометрически нелинейной формулировке модели (рисунок 4.5б). Наибольшие сжимающие напряжения удовлетворяют данным эксперимента и равны 2330 МПа. Также отметим, что в отсутствии вязкопластических деформаций (упругая постановка) максимальные сжимающие напряжения на поверхности достигают нереальной величины

43 ГПа в конечный момент времени, что обосновывает необходимость учёта механизмов релаксации напряжений.

4.2.3 Профили деформаций

Далее рассмотрим профили продольных деформаций набухания ε_s и вязкопластических деформаций ε_i , показанные на рисунке 4.6. На рисунке в качестве шкалы деформаций для геометрически нелинейной формулировки модели использовалась мера Генки. Все эти компоненты деформаций в коррозионном слое являются растягивающими, объяснение чему проще всего дать для геометрически линейной формулировки модели. Трансверсальные напряжения выражаются через продольные упругие деформации

$$\sigma_{yy} = -\frac{E}{2\nu} \varepsilon_{xx}^e,$$

из системы уравнений

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left((1-\nu)\varepsilon_{xx}^e + \nu(\varepsilon_{yy}^e + \varepsilon_{zz}^e) \right) = 0,$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left((1-\nu)\varepsilon_{yy}^e + \nu(\varepsilon_{xx}^e + \varepsilon_{zz}^e) \right), \quad \varepsilon_{yy}^e = \varepsilon_{zz}^e.$$

Проникновение кислорода и образование оксида хрома обеспечивают растягивающие деформации набухания, что при запрете перемещений в направлении y создаёт отрицательное поле напряжений $\sigma_{yy} < 0$. Вязкопластические свойства материала приводит к релаксации напряжений, поэтому, если за σ_{yy}^{el} , $\varepsilon_{xx}^{e,el}$ обозначить напряжения и упругие деформации, возникающие при решении упругой задачи, имеет место неравенство $|\sigma_{yy}^{el}| > |\sigma_{yy}|$ либо $\varepsilon_{xx}^{e,el} > \varepsilon_{xx}^e$. Но в силу аддитивного разложения $\varepsilon_{xx}^e = \varepsilon - \varepsilon_{xx}^s - \varepsilon_{xx}^i$, неравенства удовлетворяются за счёт положительности вязкопластических деформаций ($\varepsilon_{xx}^i > 0$), препятствующих значительному росту ε_{xx}^e . Глубина слоя деформаций набухания, за пределами которого они исчезают, соответствует глубине слоя вязкопластических деформаций и точке перехода между зоной химической реакции и зоной металла. В целом, неупругие деформации располагаются в зоне оксида и зоне химической реакции и не появляются в зоне металла.

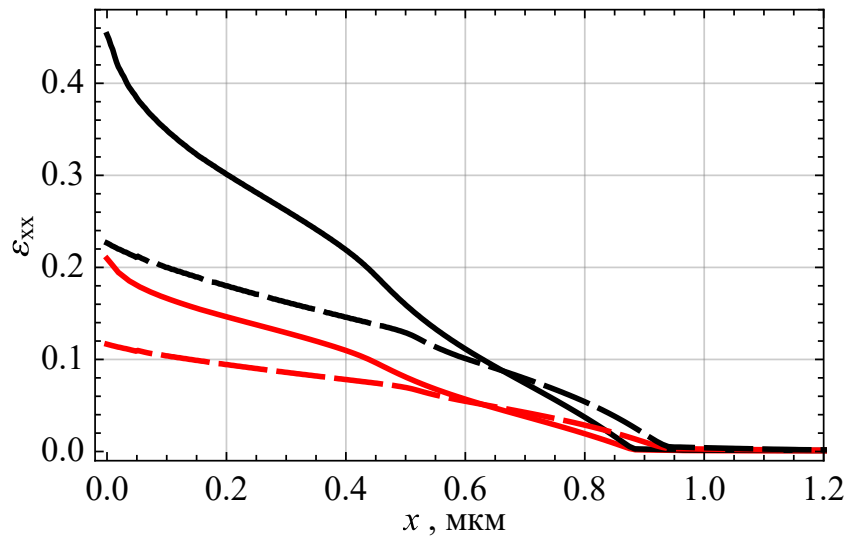


Рисунок 4.6 — Распределение продольных истинных деформаций при $t = 300$ мин: красный цвет — деформации набухания; чёрный цвет — вязкопластические деформации; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель

Расчёт показал линейную связь между вязкопластическими деформациями и деформациями набухания: в случае геометрически нелинейной $\epsilon_s = 0.47\epsilon_i$ и линейной $\epsilon_s = 0.52\epsilon_i$ моделей. Деформации достигают наибольших значений на поверхности, причём деформации набухания и вязкопластичности оказываются значительно больше в геометрически нелинейной формулировке модели — $\epsilon_s^{max} = 0.21$ против $\epsilon_s^{max} = 0.12$ и $\epsilon_i^{max} = 0.43$ против $\epsilon_i^{max} = 0.22$.

4.2.4 Глубина и скорость распространения оксида

Модель позволяет получить зависимость глубины распространения продукта окисления и скорости движения продукта окисления от времени, которые показаны на рисунке 4.7. На этих рисунках также сравниваются результаты расчёта по моделям, построенным на основе геометрически линейных и нелинейных формулировках, с учётом либо без учёта влияния среднего напряжения на скорость химической реакции и градиента среднего напряжения на диффузионные потоки, а также по несвязанной модели взаимной диффузии. Значение глубины h определяется координатой, соответствующей половине максимального значения массовой доли фазы Cr_2O_3 в каждый момент времени $\bar{x}_1(t, h) = 0.5$

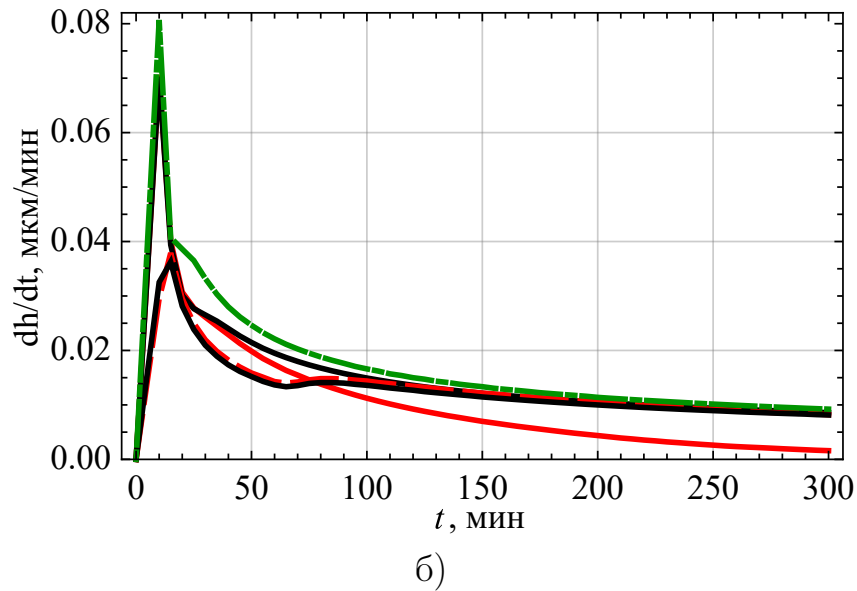
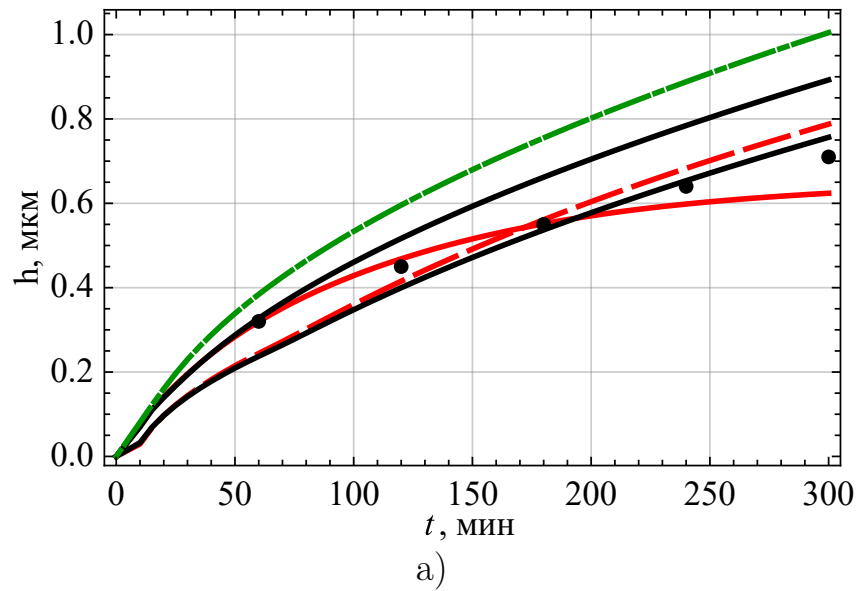


Рисунок 4.7 — Глубина (а) и скорость (б) распространения оксида хрома в зависимости от времени: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и химическое сродство; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точки — экспериментальные данные [128]

(4.6). Это формальное определение, позволяющее оценить «характерную толщину» слоя оксида хрома равную h . Отметим, что результаты по модели взаимной диффузии могут сравниваться с результатами геометрически нелинейной модели, поскольку в них используется один и тот же физический параметр h_0 .

Кинетика процесса окисления может также отслеживаться по зависимости массы поглощённого кислорода M_O , приходящегося на единицу площади, от времени. Здесь эти кривые не приводятся, поскольку расчёт показывает их линейную зависимость от глубины распространения оксида h . При использовании нелинейной и линейной геометрической модели получено $h/M_O = 280$ мкм/(г/м²) и $h/M_O = 310$ мкм/(г/м²), а по несвязанной модели взаимной диффузии $h/M_O = 330$ мкм/(г/м²).

Данные рисунка 4.7б позволяют разделить процесс окисления на две стадии. На первой стадии $t \leq 15$ мин происходит формирование фазы оксида хрома и скорость продвижения оксида контролируется скоростью образования этой фазы. На второй стадии $t > 15$ мин скорость продвижения оксида удовлетворяет асимптотическому соотношению $dh/dt \sim 1/t$, что говорит об определяющем влиянии скорости взаимной диффузии [21]. На длительных промежутках времени влиянием первой стадии можно пренебречь, поэтому коррозия может рассматриваться как процесс, контролируемый взаимной диффузией.

Кривая h , соответствующая модели взаимной диффузии (рисунок 4.7а, зелёная линия) располагается выше кривых, полученных с применением связанной модели (красные линии). Это объясняется противоположной направленностью конвективного и диффузионного движения в каждый момент времени. Движение продукта химической реакции определяется суммой этих движений. Модель, соответствующая геометрически линейной формулировке, не демонстрирует значимого влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций (сравнение зелёной и пунктирной красной линии), чего нельзя сказать о геометрически нелинейной модели. Влияние напряжений через геометрически нелинейные связи на взаимную диффузию оказывается критическим и в течение расчётного времени приводит к значительному замедлению продвижения оксида (рисунок 4.7б, сравнение зелёной и сплошной красной кривых).

4.3 Выводы по главе 4

Анализ результатов главы приводит к следующим выводам.

1. Связанная система уравнений взаимной диффузии и упруговязкого деформирования с сопровождающими химическими реакциями описывает образование и продвижение продукта коррозии и эволюцию напряжённо-деформированного состояния корродирующей поверхности в ходе высокотемпературного окисления сплава $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$.
2. Описан механизм образования слоя оксида хрома и напряжений при высокотемпературном окислении, в ходе которого кислород диффундирует внутрь материала с реакцией образования оксида хрома, что вызывает набухание материала за счёт меньшей плотности оксида по сравнению с плотностью сплава и приводит к образованию сжимающих остаточных напряжений на поверхности.
3. Показано, что учёт связанности процессов взаимной диффузии и деформирования замедляет скорость роста оксида хрома, что объясняется сложным движением компонентов посредством взаимной диффузии и конвекции, при котором конвективный перенос вещества за счёт положительности полных деформаций в направлении движения оксида направлен в противоположную сторону к направлению диффузионного переноса.
4. Взаимная диффузия компонентов является основным механизмом, контролирующим образование коррозионного слоя.
5. Выявлена необходимость учёта эффектов геометрической нелинейности в связанной системе уравнений взаимной диффузии и деформирования при описании процесса окисления сплава из-за появления больших деформаций, достигающих 65%.
6. Пластические свойства оксида хрома ограничили упругие напряжения на начальном временном интервале, что дало адекватные значения максимальных сжимающих остаточных напряжений приблизительно 2.3 ГПа, а вязкие свойства обеспечили релаксацию напряжений со временем, что подтверждается экспериментом.
7. Учёт градиента среднего напряжения в диффузионных потоках и среднего напряжения в скоростях химических реакций приводит к

замедлению продвижения оксида. На рассматриваемом промежутке времени изменение достигает около 30%.

Содержание главы опубликовано в статье [8].

ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКСИДНОЙ И СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ СПЛАВА Fe76Cr24

5.1 Постановка задачи

Связанная модель процессов взаимной диффузии и упруговязкопластических деформаций с сопровождающими химическими реакциями, представленная в главе 3, используется для расчёта процессов оксидной коррозии при постоянной температуре 800°C и сульфидно-оксидной коррозии при постоянной температуре 750°C сплава Fe₇₆Cr₂₄. Коррозионный слой состоит из мелких однородных разнонаправленных кристаллитов [134], что позволяет использовать изотропную модель материала. Механизм оксидной коррозии основан на работе [135] и показан на рисунке 5.1а.

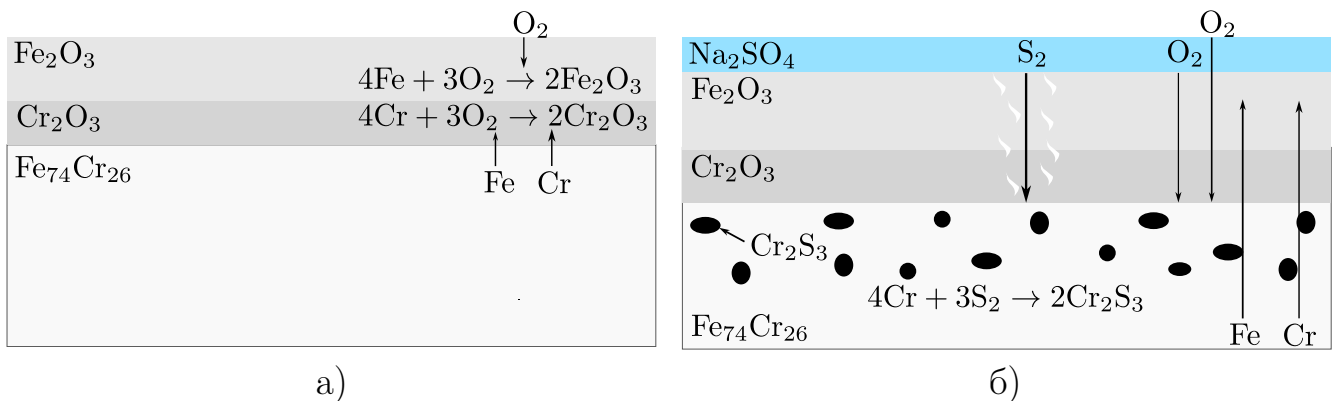


Рисунок 5.1 — Механизм окисления (а) и сульфидно-оксидной коррозии (б) сплава Fe₇₆Cr₂₄

Молекулярный кислород проникает через поверхность внутрь сплава, что вызывает встречную диффузию компонентов сплава Fe и Cr и реакции образования оксида железа III и оксида хрома III (первая $i = 1$ и вторая $i = 2$ химические реакции)



с энергиями Гиббса $\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -133$ ккал и $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -208$ ккал. Поскольку $\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 0$ и $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} < 0$, химические реакции могут протекать в прямом направлении без подвода энергии. Выбраны две термодинамически наиболее

вероятные химические реакции, позволяющие моделировать слоистую структуру продуктов коррозии. В модели учтено 5 компонентов: O_2 , Fe, Cr, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , которые нумеруются в указанном порядке от 1 до 5. Принимается, что оксиды диффузионно неподвижны относительно маркеров, но не материала, то есть $D_4 = 0$ и $D_5 = 0$.

Механизм сульфидно-оксидной коррозии, представленный на рисунке 5.1б, основан на работе [134]. Молекулярный кислород и сера диффундируют внутрь сплава, вызывая встречную диффузию компонентов металла Fe и Cr вместе с реакциями образования оксида железа III, оксида хрома III (5.1) и сульфида хрома (третья $i = 3$ химическая реакция)



с отрицательной энергией Гиббса $\Delta G_{Cr_2S_3} = -76$ ккал, что позволяет химической реакции протекать без подвода энергии извне. Термодинамические расчёты химических реакций, проведённые в программном пакете HSC Chemistry, показывают возможность образования других форм оксидов и сульфидов. Рассматриваемые химические реакции (5.1) и (5.2) являются термодинамически наиболее вероятными и позволяют моделировать слоистую структуру, состоящую из трёх продуктов коррозии. Теперь в модели учитывается 7 компонентов: O_2 , Fe, Cr, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , S_2 и Cr_2S_3 , которые нумеруются в этом порядке от 1 до 7. Принимается, что сульфид хрома диффузионно неподвижен относительно маркеров, но не материала, то есть $D_7 = 0$.

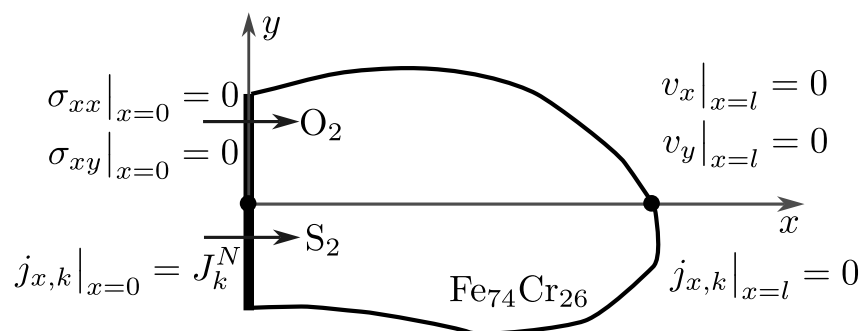


Рисунок 5.2 — Расчётная схема задачи

Закономерности формирования слоистой структуры продуктов коррозии исследуются в задаче о полупространстве с равномерным проникновением кислорода и серы через свободную поверхность по всей ее площади. Расчётная схема задачи представлена на рисунке 5.2, на котором показан вырез части полупространства, имеющий длину l , со свободной границей $x = 0$, через которую

проникает кислород и сера. При численном решении задачи длина l подбирается таким образом, чтобы в конечный момент времени в окрестности $x = l$ поля напряжений, деформаций и химического состава не отличались от своих значений в начальный момент времени $t = 0$. Это даёт основание считать, что при $x > l$ указанные поля остаются постоянными вдоль x , то есть моделирует полупространство при численном решении. В задаче вводятся следующие гипотезы о полях деформаций, напряжений и химического состава:

- Однородность химического состава вдоль осей y и z

$$x_k = x_k(x, t), \quad k = \overline{1, 7}. \quad (5.3)$$

- Компоненты градиента деформации удовлетворяют соотношениям

$$F_{xx} = F_{xx}(X, t), \quad F_{ij} = 1, \quad ij = \{yy, zz, xy, xz, yz\}. \quad (5.4)$$

- Поле напряжений удовлетворяет условиям

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{zz}(x, t) \neq 0, \quad \sigma_{xx} \equiv \sigma, \quad \sigma_{ij} = 0, \quad ij = \{xy, xz, yz\}. \quad (5.5)$$

Расчёты проводятся со свободной границей $\sigma = 0$. Гипотезы одномерной задачи позволяют минимизировать количество ненулевых компонент тензоров деформаций и напряжений и значительно сократить время вычислений. Поле градиента деформаций (5.4) удовлетворяет условию совместности деформаций (4.4), а поле напряжений (5.5) является равновесным (4.5).

Гипотезы (5.3)–(5.5) применяются к системе уравнений, представленной в главе 3. При расчёте сульфидно-оксидной коррозии переменные состава \bar{x}_i задаются в форме

$$\begin{aligned} \bar{x}_0 &= \frac{\rho_{\text{Fe}} + \rho_{\text{Cr}}}{\rho - \rho_{\text{O}_2} - \rho_{\text{S}_2}} = \frac{1 - x_4 - x_5 - x_7}{1 - x_1 - x_6}, & \bar{x}_1 &= \frac{\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}_2} - \rho_{\text{S}_2}} = \frac{x_4}{1 - x_1 - x_6}, \\ \bar{x}_2 &= \frac{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}_2} - \rho_{\text{S}_2}} = \frac{x_5}{1 - x_1 - x_6}, & \bar{x}_3 &= \frac{\rho_{\text{Cr}_2\text{S}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}_2} - \rho_{\text{S}_2}} = \frac{x_7}{1 - x_1 - x_6} \end{aligned} \quad (5.6)$$

независимой от плотностей O_2 и S_2 . В случае оксидной коррозии отсутствует сера, поэтому в \bar{x}_i , $i = \overline{0, 3}$ (5.6) принимается $x_6 = 0$ и $x_7 = 0$. Выражения (5.6) представляют собой ренормированные переменные состава x_k в отсутствие свободного кислорода и серы. При $t = 0$ в отсутствие агрессивных веществ получаем $\bar{x}_0 = 1$, $\bar{x}_i = 0$, $i = \overline{1, 3}$, так далее исходный сплав.

Значения физико-механических параметров, используемых в расчетах, приведены в таблицах 5.2, 5.3 вместе с источниками данных. Молярные массы

и объёмы взяты из справочника, кроме молярного объёма молекулярного кислорода V_1 и серы V_6 , которые в твёрдом теле были оценены следующим образом

$$V_1 = \frac{2}{3}(V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2V_{\text{Cr}}), \quad V_6 = \frac{2}{3}(V_{\text{Cr}_2\text{S}_3} - 2V_{\text{Cr}})$$

в предположении, что молярный объём оксида хрома определяются суммой молярных объёмов хрома и кислорода, а сульфида хрома — суммой молярных объёмов хрома и серы. По значениям молярных масс и объёмов определена плотность сплава $\mathcal{P} = 1/(x_2^0 V_2/m_2 + x_3^0 V_3/m_3)$. На этапе идентификации параметров модели константы скорости химической реакции варьировались в диапазоне от $k_i = 10^{-4}$ моль/(с·мкм³) до $k_i = 10$ моль/(с·мкм³), что значительно не повлияло на результаты решения, поэтому было принято минимальное значение. Образование и скорость роста слоёв продуктов коррозии существенно зависит от параметров A_i^0 кинетических уравнений химических реакций. Массовые доли молекулярного кислорода x_1^Γ , молекулярной серы x_6^Γ и оксида железа x_4^Γ на границе с учётом отсутствия массовых долей компонентов сплава и других продуктов коррозии на границе $x_2^\Gamma = 0$, $x_3^\Gamma = 0$, $x_5^\Gamma = 0$, $x_7^\Gamma = 0$ оказываются связанными соотношением $x_1^\Gamma + x_4^\Gamma + x_6^\Gamma = 1$. При расчёте процесса окисления и сульфидно-оксидной коррозии принимается $x_1^\Gamma = 0.24$, $x_6^\Gamma = 0$ и $x_4^\Gamma = 0.24$, $x_6^\Gamma = 0.2$ соответственно. Используемые значения обеспечили адекватное распределение массовых долей компонентов вблизи границы и возможность удовлетворить экспериментальным данным о росте коррозионных слоёв со временем. Для задания граничных условий также принимается $D_k^{phase} = D_k^0$, $k = \overline{1,7}$. Для параметра размерности длины принято значение $h_0 = 0.02$ мкм, что поспособствовало формированию слоистой структуры продуктов коррозии за адекватное время. Дальнейшее уменьшение параметра практически не влияет на глубину проникновения продуктов коррозии в конечный момент времени, но значительно увеличивает расчётное время.

Модель пластичности металла идентифицировалась по данным кривых растяжения [136]. Для продуктов коррозии принимается модель линейного упрочнения $n_1^p = n_2^p = n_3^p = 1$ с начальными пределами текучести равными начальному пределу текучести металла $\sigma_1^0 = \sigma_2^0 = \sigma_3^0 = \sigma_0^0$. Также ввиду отсутствия данных коэффициенты упрочнения, модули упругости оксидов и сульфида принимались равными друг другу, то есть $b_1 = b_2 = b_3$, $K_1 = K_2 = K_3$, $G_1 = G_2 = G_3$. Коэффициент упрочнения b_1 и коэффициент скорости ползучести A_c идентифицировались, исходя из данных об изменении

напряжения на поверхности ($x = 0$) в коррозионном слое, преимущественно состоящим из Fe_2O_3 , со временем [137].

Коэффициенты диффузии D_k^j и безразмерное стандартное химическое сродство A_i^0 для каждой химической реакции подбирались так, чтобы удовлетворить данным о геометрических параметрах коррозионных слоёв в конечный момент времени. Для задачи окисления использовались данные из [135]: толщина слоя оксида железа 4.2 мкм и толщина слоя оксида хрома 3.1 мкм после 500 ч воздействия кислорода. Для моделирования сульфидно-оксидной коррозии принимались данные из работы [134]: толщина слоя сульфида хрома 2.5 мкм, толщина слоя оксида железа 7.5 мкм и оксида хрома 2.5 мкм после 168 ч воздействия кислорода и серы. Указанные значения соответствуют среднему значению толщин вдоль границы материала. Подобранные коэффициенты диффузии приведены в таблице 5.3. Порядок значений коэффициентов диффузии Cr и Fe в сплаве $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$ при температурах 750–800 °C соответствует литературным данным коэффициентов диффузии Cr и Fe в сплавах FeNiCr с учётом поправки на температуру (таблица 5.1). Решение задачи идентификации параметров не является единственным и может уточняться при использовании данных о геометрических характеристиках коррозионных слоёв в другие моменты времени. Константы определялись отдельно для геометрически нелинейной и геометрически линейной моделей.

Таблица 5.1 — Значения коэффициентов диффузии Fe и Cr в сплаве

	D_{Fe}^{FeCr} , $\text{см}^2/\text{с}$	D_{Cr}^{FeCr} , $\text{см}^2/\text{с}$
Эксперимент [112]	$(0.8 - 2.0) \cdot 10^{-14}$	$(1.6 - 2.3) \cdot 10^{-14}$
Расчёт. Оксидная коррозия	$5.4 \cdot 10^{-14}$	$5.4 \cdot 10^{-14}$
Расчёт. Сульфидно-оксидная коррозия	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$

Численное моделирование выполняется в прикладном пакете программ *COMSOL Multiphysics*, позволяющем решать пользовательские системы уравнений с использованием метода конечных элементов и неявных схем интегрирования по времени. Области $0 \text{ мкм} \leq X \leq 9 \text{ мкм}$ и $0 \text{ мкм} \leq X \leq 17 \text{ мкм}$ при решении задач оксидной и сульфидно-оксидной коррозии дискретизируются 1000 лагранжевыми квадратичными конечными элементами и устанавливаются максимальные шаги по времени $\Delta t = 30$ мин и $\Delta t = 25$ мин. Дальнейшее увеличение количества элементов и уменьшение максимального шага по времени значительно не влияет на результаты расчётов.

Таблица 5.2 — Значения физических и механических постоянных для фаз (0 — $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$, 1 — Fe_2O_3 , 2 — Cr_2O_3 , 3 — Cr_2S_3)

Обозн.	Ед. изм.	0	1	2	3
k_i	моль/(с·мкм ³)	—	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
K_i	ГПа	100 [138]	133	133 [132]	133
G_i	ГПа	46.1 [138]	61.5	61.5 [132]	61.5
σ_i^0	МПа	137 [136]	137	137	137
n_i^p	—	0.4 [136]	1	1	1
b_i	МПа	535 [136]	4500	4500	4500
\mathcal{P}	кг/м ³		7730		
h_0	мкм		0.02		
σ_m^Γ	МПа		0		
R	Дж/(моль·К)		8.31		
T	К		1023		
$\sigma_{c,ref}$	МПа		1		
n_c	—		1 [132]		
A_c	1/с		$2.3 \cdot 10^{-10}$		

5.2 Результаты моделирования процесса окисления

5.2.1 Распределение химического состава

Распределения массовых долей компонентов x_k и молярных долей химических элементов Ξ_k в отсутствии свободного кислорода

$$\Xi_{\text{O}} = \frac{3C_4 + 3C_5}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5}, \quad \Xi_{\text{Fe}} = \frac{C_2 + 2C_4}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5}, \quad (5.7)$$

$$\Xi_{\text{Cr}} = \frac{C_3 + 2C_5}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5}$$

в текущей конфигурации в конечный момент времени $t = 500$ ч, полученные с помощью геометрически нелинейной формулировки модели, показаны на рисунках 5.3, 5.4. В (5.7) используются концентрации в отсчётной конфигурации C_k (таблица 3.1).

Переменные состава (5.7) могут быть определены методами спектрометрии. На рисунках 5.3, 5.4 выделяются четыре зоны. Зона оксида железа 0 мкм

Таблица 5.3 — Значения параметров модели хемодиффузии для компонентов
(1 — O₂, 2 — Fe, 3 — Cr, 4 — Fe₂O₃, 5 — Cr₂O₃, 6 — S₂, 7 — Cr₂S₃)

Обозн.	Ед. изм.	1	2	3	4	5	6	7
x_k^0	—	0	0.76	0.24	0	0	0	0
m_k	г/моль	32	55.85	52	159.7	152	64	200
V_k	см ³ /моль	10.84	7.1	7.23	30.46	29.17	25.7	38.15
ν_k^1	—	-3	-4	0	2	0	0	0
ν_k^2	—	-3	0	-4	0	2	0	0
ν_k^3	—	0	0	-4	0	0	-3	2
Геометрически нелинейная модель окисления								
D_k^0	см ² /с	5.4·10 ⁻¹⁴	5.4·10 ⁻¹⁴	5.4·10 ⁻¹⁴	0	0	—	—
D_k^1	см ² /с	18.8·10 ⁻¹³	13.4·10 ⁻¹³	13.4·10 ⁻¹³	0	0	—	—
D_k^2	см ² /с	18.8·10 ⁻¹³	16.1·10 ⁻¹³	16.1·10 ⁻¹³	0	0	—	—
A_j^0	—	-21	-28			—		
x_k^Γ	—	0.24	0	0	0.76	0	—	—
Геометрически линейная модель окисления								
D_k^0	см ² /с	5.5·10 ⁻¹⁴	5.5·10 ⁻¹⁴	5.5·10 ⁻¹⁴	0	0	—	—
D_k^1	см ² /с	19.2·10 ⁻¹³	13.8·10 ⁻¹³	13.8·10 ⁻¹³	0	0	—	—
D_k^2	см ² /с	19.2·10 ⁻¹³	13.8·10 ⁻¹³	13.8·10 ⁻¹³	0	0	—	—
Геометрически нелинейная модель сульфидно-оксидной коррозии								
D_k^0	см ² /с	5.7·10 ⁻¹³	5.7·10 ⁻¹³	5.7·10 ⁻¹³	0	0	5.7·10 ⁻¹³	0
D_k^1	см ² /с	2·10 ⁻¹¹	1.4·10 ⁻¹¹	1.4·10 ⁻¹¹	0	0	2·10 ⁻¹¹	0
D_k^2	см ² /с	2·10 ⁻¹¹	8.6·10 ⁻¹²	8.6·10 ⁻¹²	0	0	2·10 ⁻¹¹	0
D_k^3	см ² /с	5.7·10 ⁻¹³	5.7·10 ⁻¹³	5.7·10 ⁻¹³	0	0	2·10 ⁻¹¹	0
A_j^0	—	-16	-28	-12			—	
x_k^Γ	—	0.24	0	0	0.56	0	0.2	0
Геометрически линейная модель сульфидно-оксидной коррозии								
D_k^0	см ² /с	6.2·10 ⁻¹³	6.2·10 ⁻¹³	6.2·10 ⁻¹³	0	0	6.6·10 ⁻¹³	0
D_k^1	см ² /с	2.2·10 ⁻¹¹	1.5·10 ⁻¹¹	1.5·10 ⁻¹¹	0	0	2.3·10 ⁻¹¹	0
D_k^2	см ² /с	2.2·10 ⁻¹¹	7.4·10 ⁻¹²	7.4·10 ⁻¹²	0	0	2.3·10 ⁻¹¹	0
D_k^3	см ² /с	6.2·10 ⁻¹³	6.2·10 ⁻¹³	6.2·10 ⁻¹³	0	0	2.3·10 ⁻¹¹	0
A_j^0	—	-19	-26	-9			—	

$\leq x \leq 3.6$ мкм характеризуется отсутствием свободного (не вступившего в химическую реакцию с кислородом) хрома и железа и постоянным значением Ξ_{Fe} . Здесь наблюдается взаимная диффузия O₂, Fe₂O₃ и Cr₂O₃ относительно

материала. В переходной зоне $3.6 \text{ мкм} \leq x \leq 4.7 \text{ мкм}$ падение массовой доли оксида железа сопровождается значительным ростом массовой доли оксида хрома и появлением диффузионных потоков Fe и Cr, которые движутся навстречу O_2 . Последнее утверждение следует из анализа профилей диффузионных потоков Fe, Cr и O_2 , которые здесь не представлены. Зона оксида хрома $4.7 \text{ мкм} \leq x \leq 8.4 \text{ мкм}$ определяется постоянным значением Ξ_{Cr} . В зоне сплава $x > 8.4 \text{ мкм}$ отсутствуют продукты коррозии и протекает диффузия Fe и Cr. Толщины зон оксида железа и зоны оксида хрома при $t = 500 \text{ ч}$ соответствуют экспериментальным значениям, полученным в [135].

Профили массовых долей оксида железа и хрома в различные моменты времени показаны на рисунках 5.5, 5.6. В ходе идентификации модели было выявлено, что образование слоя оксида хрома под слоем оксида железа в конечный момент времени возможно, если безразмерное стандартное химическое сродство химических реакций удовлетворяет соотношению $|A_{Cr2O3}^0| > |A_{Fe2O3}^0|$, то есть скорость образования оксида хрома выше, чем оксида железа. За счёт этого в начальные моменты времени образуется только слой оксида хрома. Когда свободный Cr на границе заканчивается, скорость реакции O_2 с Cr становится нулевой, что при положительной скорости реакции O_2 с Fe и диффузии Cr_2O_3 относительно материала приводит к образованию зоны оксида железа. Далее с течением времени изменяются только геометрические характеристики зон, но не качественная картина.

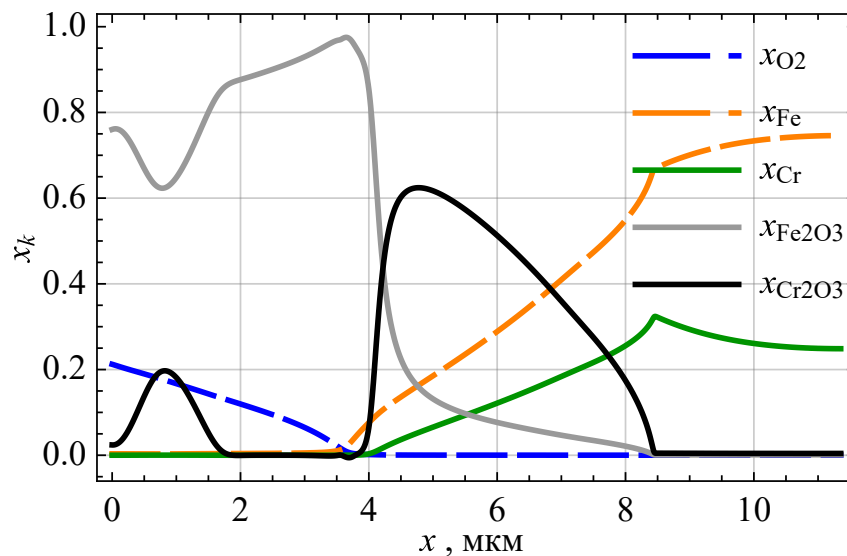


Рисунок 5.3 — Профили массовых долей в конечный момент времени $t = 500 \text{ ч}$ при окислении

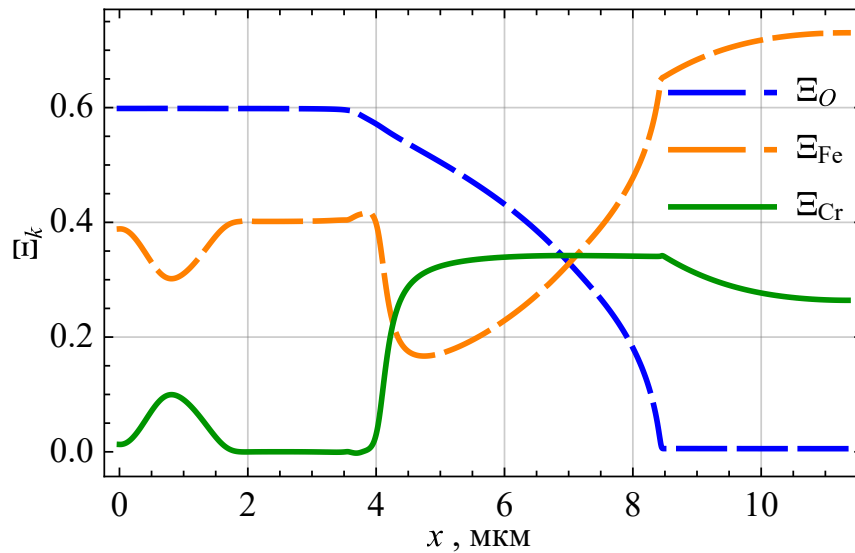


Рисунок 5.4 — Профили молярных долей химических элементов в отсутствии свободного кислорода в конечный момент времени $t = 500$ ч при окислении

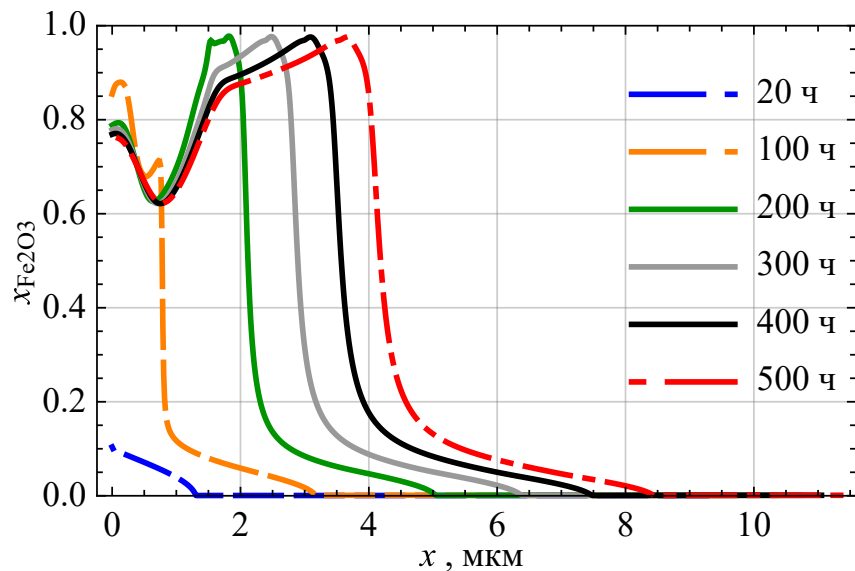


Рисунок 5.5 — Профили массовых долей оксида железа при разных t при окислении

5.2.2 Профили напряжений

Неоднородное распределение массовых долей компонентов приводит к набуханию материала, который согласно гипотезам задачи (5.4) находится в условиях поперечного стеснения из-за чего образуются отрицательные трансверсальные напряжения $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ (рисунок 5.7). Полученное распределение напряжений является равновесным (4.5), несмотря на отсутствие положительных значений, что объясняется ограничениями на напряжённно-деформированное

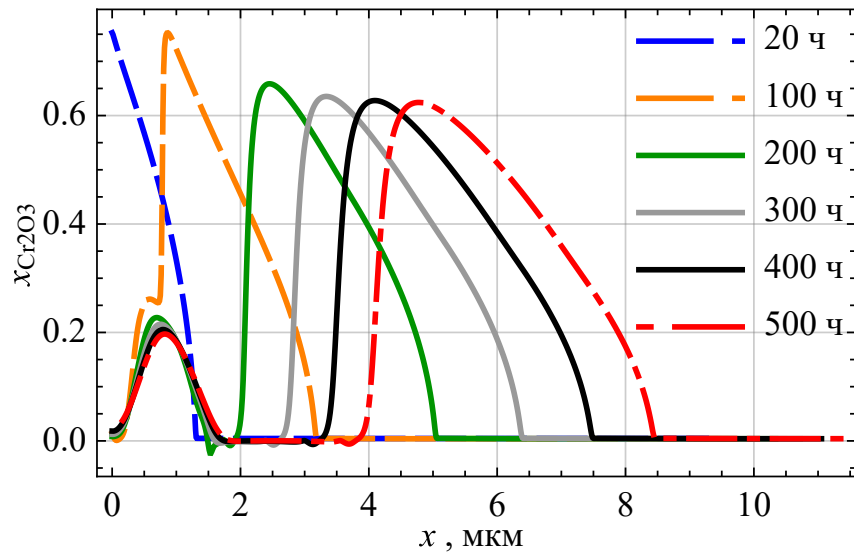


Рисунок 5.6 — Профили массовых долей оксида хрома при разных t при окислении

состояние (5.4)–(5.5), накладываемыми одномерной постановкой. На протяжении первых 100 ч максимальные отрицательные трансверсальные напряжения располагаются на поверхности, но затем смещаются вглубь материала. Такое качественное изменение объясняется неоднородной релаксацией напряжений в ходе вязкого течения, определяемой законом Нортона. Кроме того, максимальные отрицательные трансверсальные напряжения в промежутке времени $100 \text{ ч} < t < 240 \text{ ч}$ смещаются в зону оксида железа. В остальные моменты времени они находятся в зоне оксида хрома.

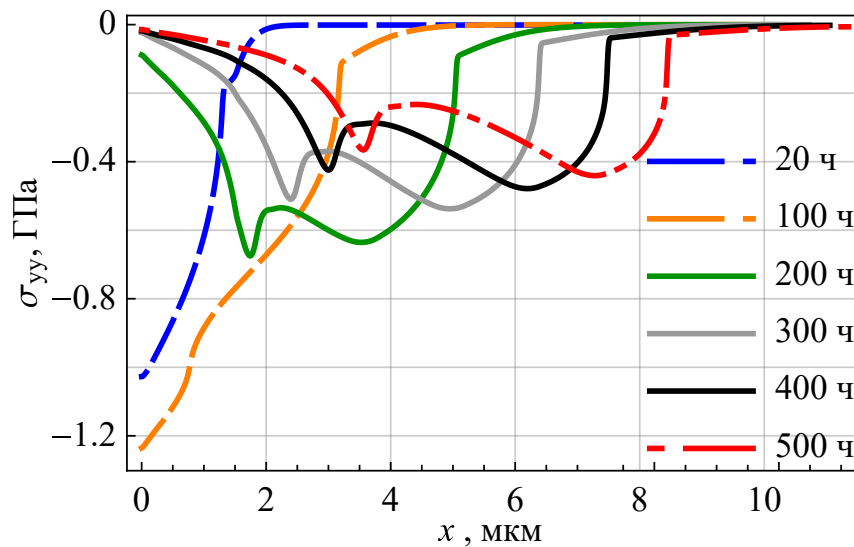
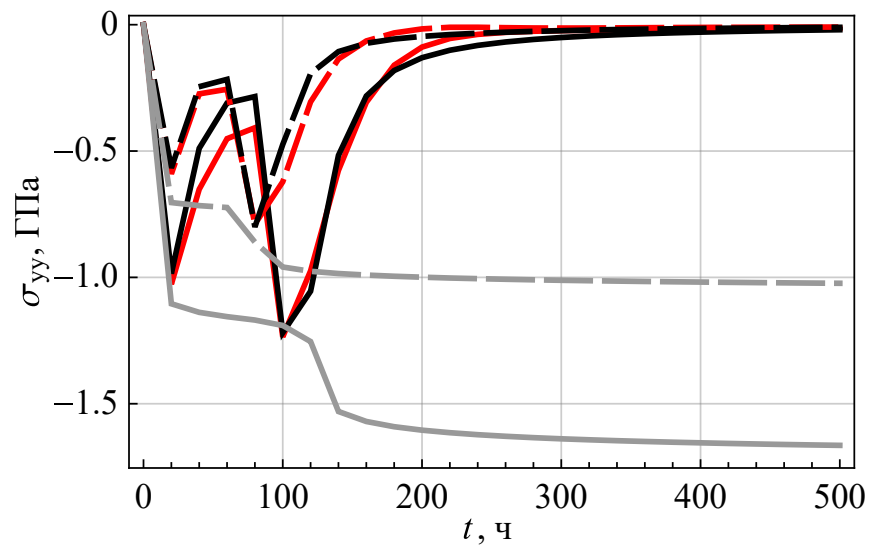
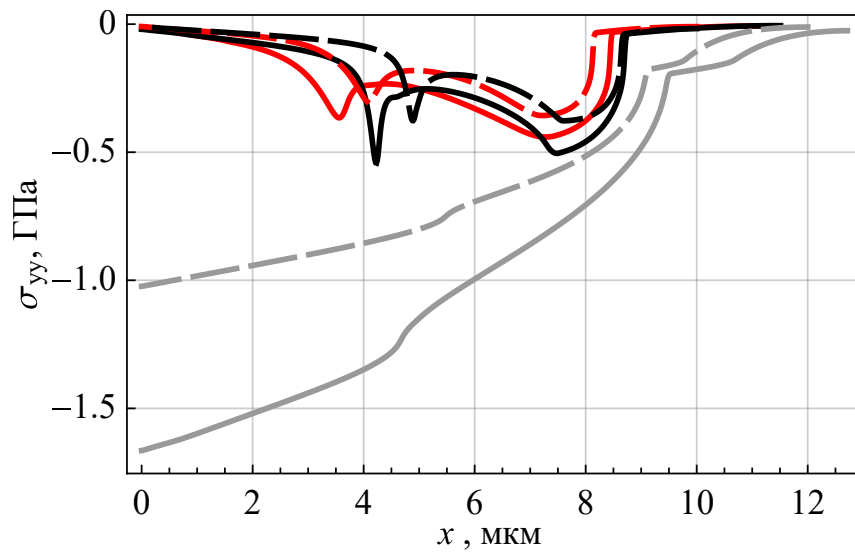


Рисунок 5.7 — Профили напряжений в разные моменты времени при окислении сплава



а)



б)

Рисунок 5.8 — Трансверсальные напряжения на границе, $x = 0$ мкм, в зависимости от времени (а) и их профили при $t = 500$ ч (б) по моделям окисления: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель

На рисунках 5.8 продемонстрировано влияние геометрической нелинейности, ползучести и учёт влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций на трансверсальные напряжения на границе

$x = 0$ мкм и на их профили в конечный момент времени $t = 500$ ч. В отсутствие вязкой деформации по мере распространения продуктов коррозии абсолютное значение напряжений на границе увеличивается (рисунок 5.8а, серые линии) и минимальное значение располагается на границе в каждый момент времени. Учёт вязкости (рисунок 5.8а, чёрные и красные линии) даёт два минимума и один максимум на кривых. Минимумы (рисунок 5.8а, $t = 20$ ч и $t = 100$ ч) возникают в окончательной стадии формирования слоя оксида хрома и оксида железа, а максимум ($t = 60$ ч) — в начальной стадии формирования слоя оксида железа. Минимумы и максимум на графике профиля напряжений (рисунок 5.8б) формируются по этой же причине. При использовании геометрически линейных соотношений релаксация напряжений протекает более интенсивно (рисунок 5.8а, сравнение пунктирной и сплошной красных линий), чем в геометрически нелинейном варианте: минимумы располагаются выше и возникают раньше. Минимальные значения напряжений в геометрически линейной постановке располагаются глубже (рисунок 5.8б), чем при нелинейной: $x_{min,1}^{lin} = 4.1$ мкм против $x_{min,1}^{nonl} = 3.5$ мкм и $x_{min,2}^{lin} = 7.3$ мкм против $x_{min,2}^{nonl} = 7.2$ мкм. Учёт влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций уменьшил значение максимума напряжений на границе в случае геометрически нелинейной постановки (рисунок 5.8а, сравнение сплошной чёрной и красной линии при $t = 80$ ч, $\sigma_{max}^{stress,creep} = -410$ МПа против $\sigma_{max}^{creep} = -290$ МПа) и значительно повлиял на профили распределения напряжений при геометрически линейной и нелинейной постановке в конечный момент времени (рисунок 5.8б). Если не учитывать вязкопластические свойства продуктов коррозии, минимальное значение напряжений на границе достигает нереалистичной величины порядка -30 ГПа в конечный момент времени, что обосновывает необходимость учёта механизмов релаксации.

5.2.3 Профили деформаций

На рисунке 5.9 показаны профили продольных деформаций набухания ϵ_s и вязкопластических деформаций ϵ_i . В качестве меры деформаций для нелинейной геометрической модели использовалась деформация Генки. Все продольные компоненты тензора деформаций оказались положительными, что в случае гео-

метрически линейной формулировки можно объяснить следующим образом. Связь трансверсальных напряжений и продольных упругих деформаций имеет вид

$$\sigma_{yy} = -\frac{E}{2\nu} \varepsilon_{xx}^e,$$

что следует из системы уравнений

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left((1-\nu)\varepsilon_{xx}^e + \nu(\varepsilon_{yy}^e + \varepsilon_{zz}^e) \right) = 0, \\ \sigma_{yy} &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left((1-\nu)\varepsilon_{yy}^e + \nu(\varepsilon_{xx}^e + \varepsilon_{zz}^e) \right), \quad \varepsilon_{yy}^e = \varepsilon_{zz}^e. \end{aligned}$$

Проникновение кислорода и образование оксидов хрома и железа обеспечивают растягивающие деформации набухания, что при запрете перемещений в направлении y создаёт отрицательное поле напряжений $\sigma_{yy} < 0$. Пластичность и ползучесть материала приводит к релаксации напряжений, поэтому, если за σ_{yy}^{el} , $\varepsilon_{xx}^{e,el}$ обозначить напряжения и упругие деформации, возникающие при решении упругой задачи, имеет место неравенство $|\sigma_{yy}^{el}| > |\sigma_{yy}|$ либо $\varepsilon_{xx}^{e,el} > \varepsilon_{xx}^e$. Но в силу аддитивного разложения $\varepsilon_{xx}^e = \varepsilon - \varepsilon_{xx}^s - \varepsilon_{xx}^i$, неравенства удовлетворяются за счёт положительности вязкопластических деформаций ($\varepsilon_{xx}^i > 0$), препятствующих значительному росту ε_{xx}^e . Глубины залегания вязкопластических деформаций и деформаций набухания совпадают и соответствуют глубине проникновения продуктов коррозии, то есть неупругие деформации располагаются в зоне оксидов и зоне химической реакции и не появляются в зоне металла.

Расчёт показал линейную связь между вязкопластическими деформациями и деформациями набухания: в случае геометрически нелинейной $\varepsilon_s = 0.52\varepsilon_i$ и линейной $\varepsilon_s = 0.51\varepsilon_i$ моделей. Деформации набухания и вязкопластические деформации достигают наибольших значений на поверхности (рисунок 5.9, чёрные и красные кривые). Максимальные значения продольных деформаций, полученные по нелинейной геометрической модели, значительно превосходят деформации линейной формулировки: $\varepsilon_s^{max} = 0.18$ против $\varepsilon_s^{max} = 0.09$, $\varepsilon_i^{max} = 0.35$ против $\varepsilon_i^{max} = 0.18$.

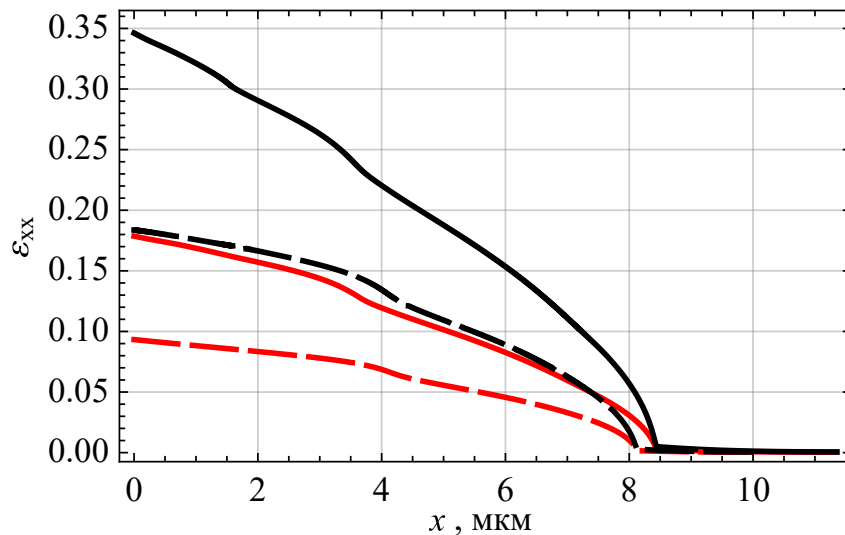


Рисунок 5.9 — Профили истинных продольных деформаций при $t = 500$ ч по моделям окисления: красный цвет — деформации набухания; чёрный цвет — вязкопластические деформации; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель

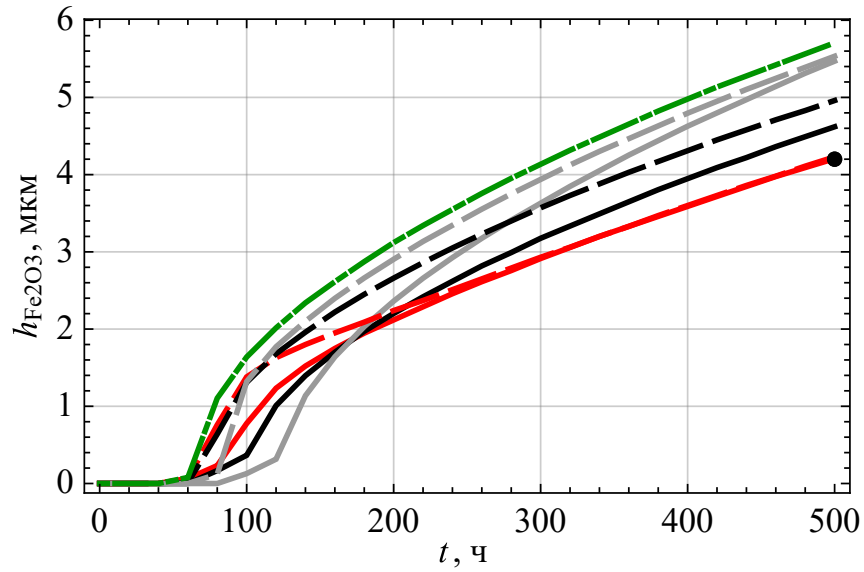
5.2.4 Глубина и скорость распространения продуктов коррозии

Построены зависимости глубины распространения оксида хрома и оксида железа и скорости их распространения в зависимости от времени, показанные на рисунках 5.10, 5.11. Сравниваются результаты, которые получены по моделям, построенным на основе геометрически линейных и нелинейных соотношений, с учётом и без учёта ползучести, с учётом и без учёта влияния среднего напряжения на скорость химической реакции и градиента среднего напряжения на диффузионные потоки, а также по несвязанной модели взаимной диффузии. Глубина распространения оксида хрома определяется фронтальной точкой, в которой массовая доля оксида хрома равна половине своего максимального значения $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Cr_2O_3}) = x_{Cr_2O_3}^{max}(t)/2$, а глубина распространения оксида железа определяется координатой точки пересечения профилей массовых долей оксида железа и оксида хрома $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3}) = x_{Fe_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3})$ в каждый момент времени. Глубина распространения оксида железа $h_{Fe_2O_3}$ соответствует минимальной координате, при превышении которой массовые доли удовлетворяют неравенству $x_{Cr_2O_3} > x_{Fe_2O_3}$. Для глубины распространения оксида хрома $h_{Cr_2O_3}$ используется формальное определение, позволяющее оценить «характерную толщину» слоя оксида хрома через разность $h_{Cr_2O_3} - h_{Fe_2O_3}$. Ре-

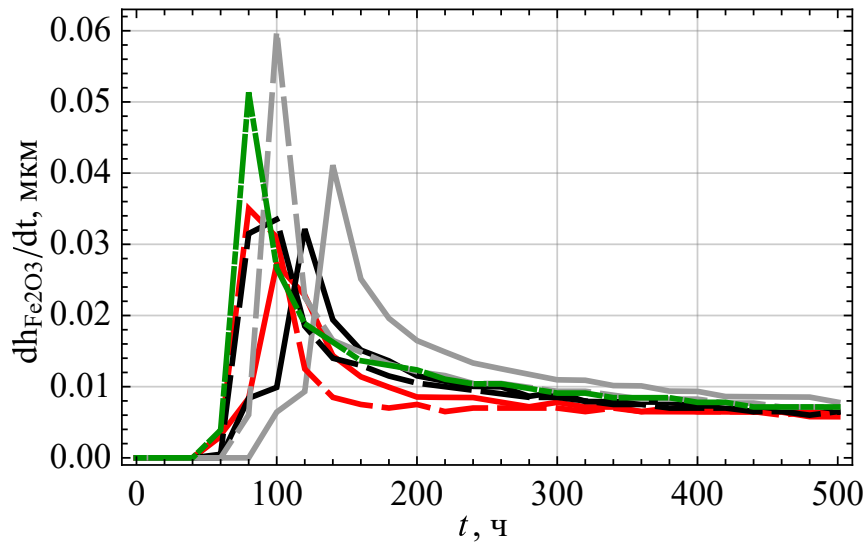
зультаты по модели взаимной диффузии могут сравниваться с результатами геометрически нелинейной модели хемомеханики, поскольку в них используются одни и те же значения физических параметров.

Анализ скоростей распространения оксида железа и хрома позволяет разделить процесс окисления на 3 стадии. На первой стадии $t \leq 20$ ч на границе образуется слой оксида хрома и скорость продвижения оксида контролируется скоростью его образования. Вторая стадия $20 \text{ ч} \leq t \leq 100$ ч характеризуется началом образования слоя оксида железа, где конкурируют два процесса: окисление железа с захватом кислорода и диффузия кислорода через образующийся слой. Эта конкуренция в начале приводит к замедлению продвижения слоя оксида хрома, а затем к росту скорости. На третьей стадии $t > 100$ ч скорость продвижения оксидов удовлетворяет асимптотическому соотношению $dh/dt \sim 1/t$, что говорит об определяющем влиянии скорости взаимной диффузии [21]. На длительных промежутках времени влиянием стадий образования оксидных слоёв можно пренебречь, поэтому коррозия может рассматриваться как процесс, контролируемый взаимной диффузией.

Кривые, соответствующие модели взаимной диффузии (рисунки 5.10, 5.11 зелёные линии), располагаются выше кривых, полученных по хемомеханическим моделям, что объясняется двумя факторами. Первый фактор связан с определением скорости движения оксидов через сумму диффузионного и конвективного движений, которые являются разнонаправленными. Вклад ползучести в конвективное движение оказывается значительным (рисунки 5.10, 5.11 сравнение красных и серых линий). Вторым фактором связан со средним напряжением, которое влияет на диффузионные потоки и скорости химических реакций, что замедляет продвижение продуктов коррозии (рисунки 5.10, 5.11 сравнение красных и чёрных линий). Поскольку идентификация моделей с линейными и нелинейными геометрическими соотношениями производилась по одним и тем же данным о глубинах залегания оксидных слоёв, красные сплошные и пунктирные линии близки друг к другу (рисунки 5.10, 5.11), но близость кривых не гарантируется при $t > 500$ ч.



а)



б)

Рисунок 5.10 — Глубина (а) и скорость распространения (б) оксида хрома в зависимости от времени по моделям окисления: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные [135]

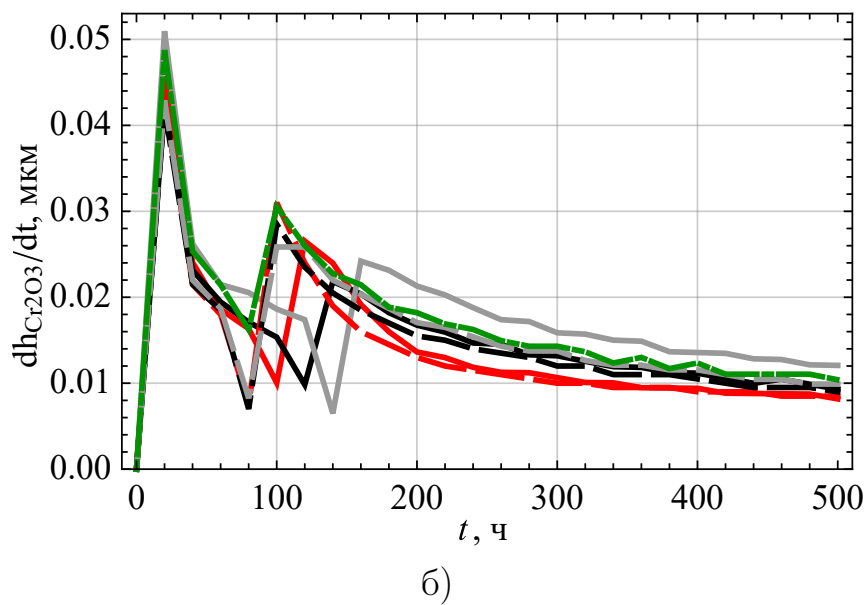
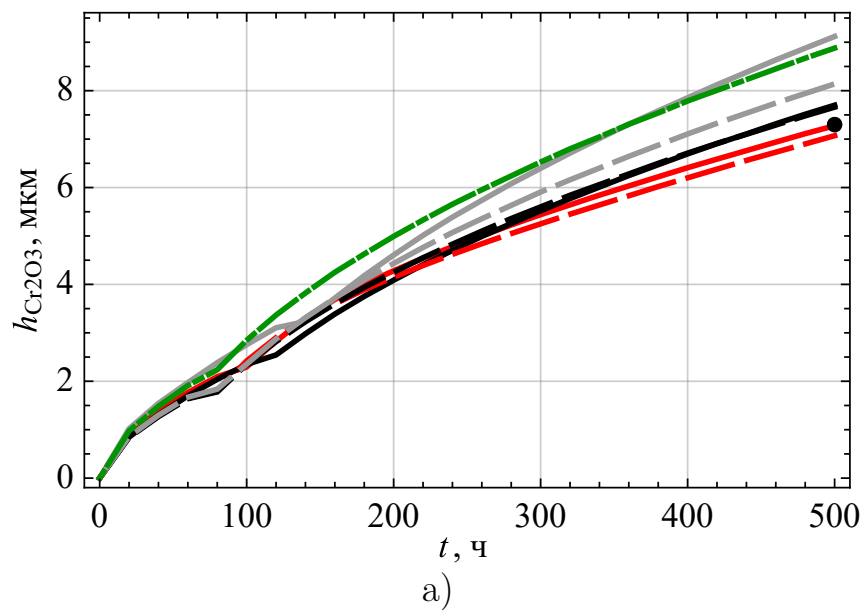


Рисунок 5.11 — Глубина (а) и скорость распространения (б) оксида железа в зависимости от времени по моделям окисления: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные [135]

5.3 Результаты моделирования сульфидно-оксидной коррозии

5.3.1 Распределение химического состава

Определим молярные доли химических элементов Ξ_k в отсутствии свободного кислорода и свободной серы, которые могут быть определены методами спектрометрии по окончании испытания

$$\Xi_{\text{O}} = \frac{3C_4 + 3C_5}{C_{s-ox}}, \quad \Xi_{\text{Fe}} = \frac{C_2 + 2C_4}{C_{s-ox}}, \quad \Xi_{\text{S}} = \frac{3C_7}{C_{s-ox}},$$

$$\Xi_{\text{Cr}} = \frac{C_3 + 2C_5 + 2C_7}{C_{s-ox}}, \quad C_{s-ox} = C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5 + 5C_7,$$

где C_k — концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации (таблица 3.1). Профили массовых долей x_k и Ξ_k в текущей конфигурации в конечный момент времени $t = 168$ ч, полученные с помощью геометрически нелинейной формулировки модели, показаны на рисунках 5.12, 5.13.

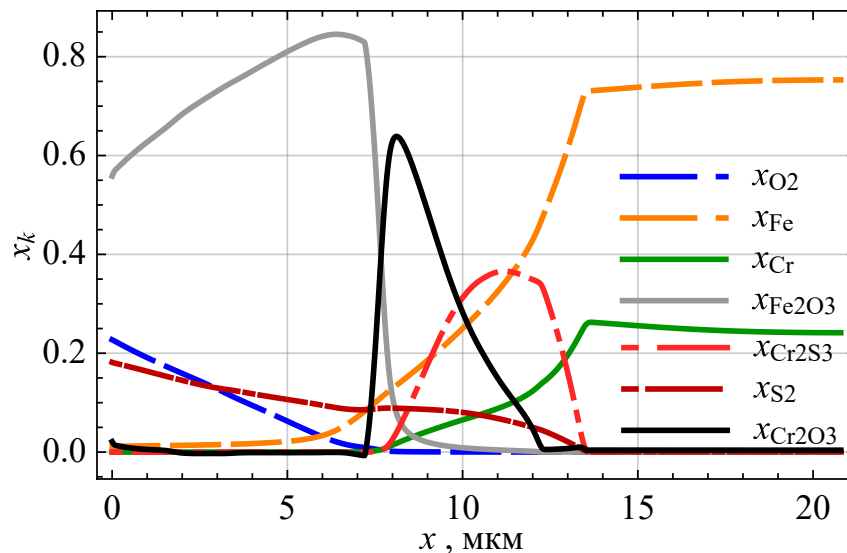


Рисунок 5.12 — Профили массовых долей в конечный момент времени $t = 168$ ч при сульфидно-оксидной коррозии

На рисунках 5.12, 5.13 выделяются шесть зон. Первые три зоны: зона оксида железа $0 \text{ мкм} \leq x \leq 7.2 \text{ мкм}$, переходная зона $7.2 \text{ мкм} \leq x \leq 8.1 \text{ мкм}$ и зона оксида хрома $8.1 \text{ мкм} \leq x \leq 10.6 \text{ мкм}$ — были описаны в разделе 5.2. Теперь в каждой из этих зон присутствуют диффузионные потоки серы, а в

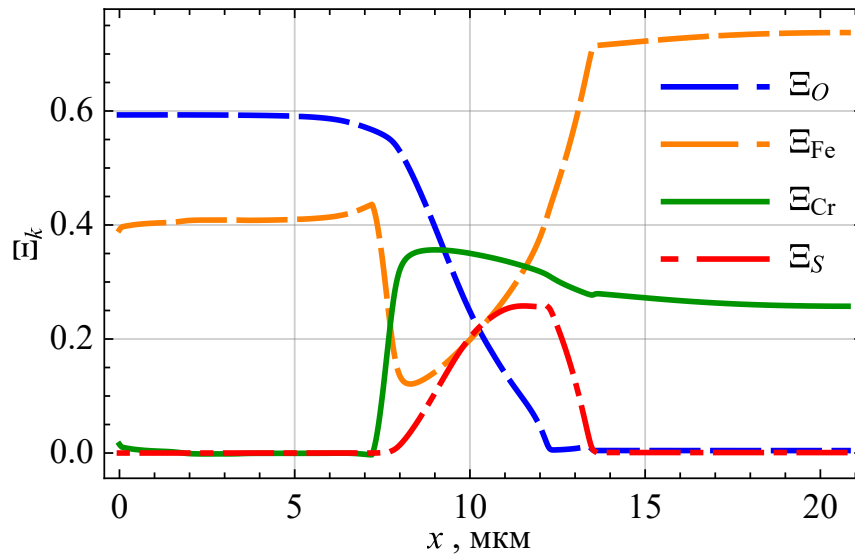


Рисунок 5.13 — Профили молярных долей химических элементов в отсутствие свободного кислорода и серы в конечный момент времени $t = 168$ ч при сульфидно-оксидной коррозии

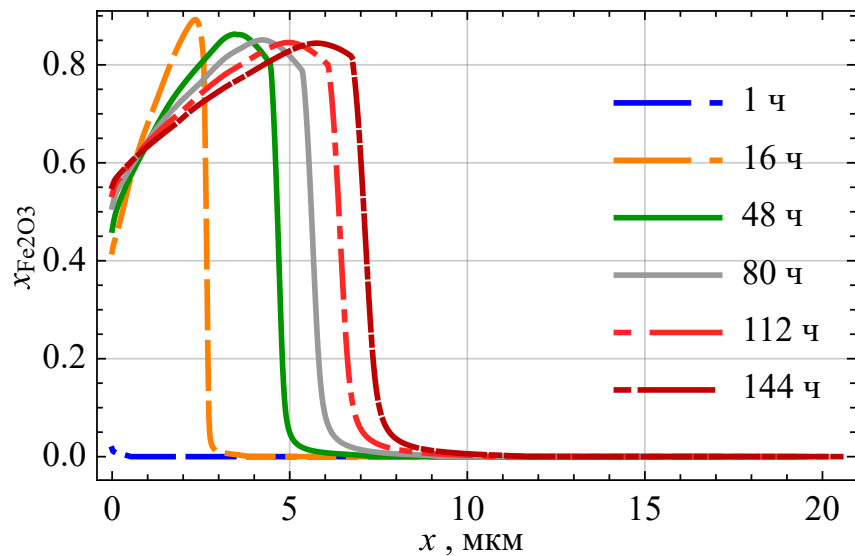


Рисунок 5.14 — Профили массовых долей оксида железа при разных t

зоне оксида хрома нарастает массовая доля сульфида серы и появляется её ненулевой материальный диффузионный поток, что следует из анализа профиля диффузионного потока S_2 , который здесь не представлен. Зона сульфида хрома $10.6 \text{ мкм} \leq x \leq 12.2 \text{ мкм}$ характеризуется практически постоянными значениями Ξ_{Cr} и Ξ_S . Во второй переходной зоне $12.2 \text{ мкм} \leq x \leq 13.5 \text{ мкм}$ отсутствует кислород, а массовая доля сульфида серы резко снижается к нулю. Наконец, зона сплава наблюдается при $x > 13.5 \text{ мкм}$. Полученные толщины зон продуктов коррозии в конечный момент времени $t = 168$ ч соответствуют экспериментальным значениям из работы [134].

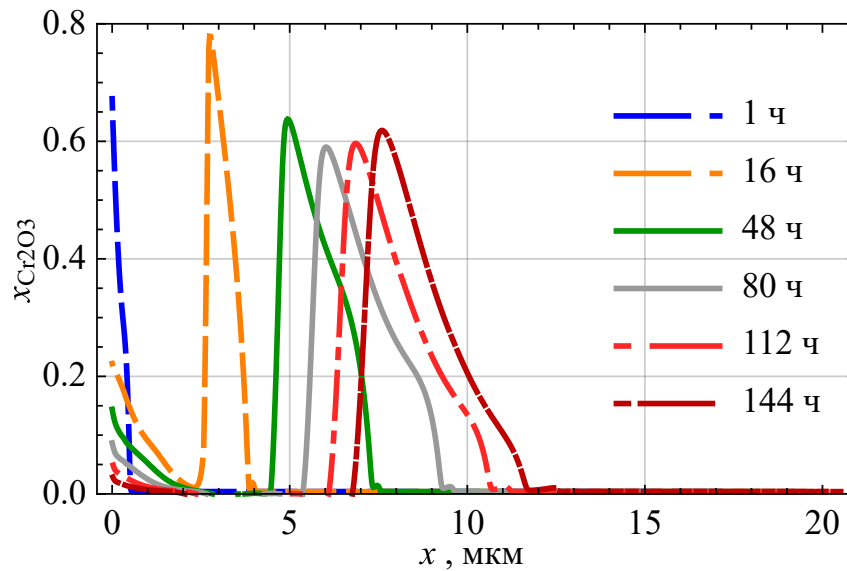


Рисунок 5.15 — Профили массовых долей оксида хрома при разных t

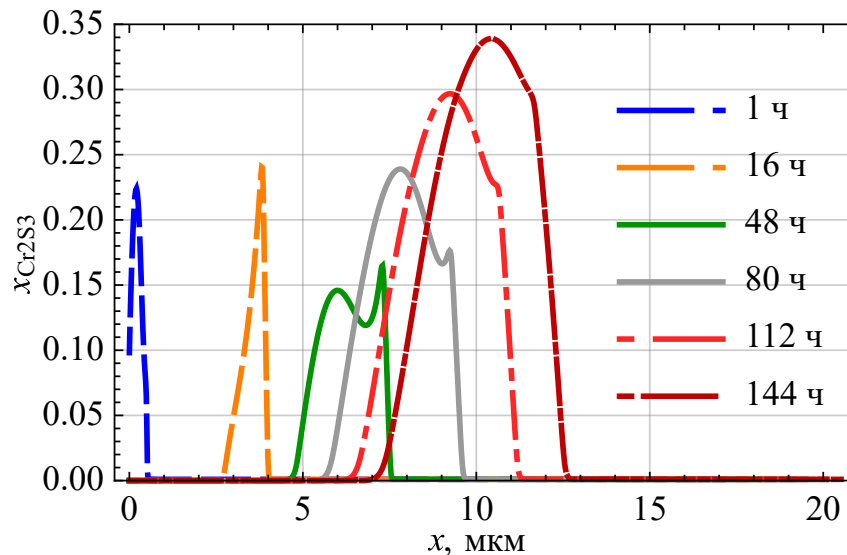


Рисунок 5.16 — Профили массовых долей сульфида хрома при разных t

Профили массовых долей оксида железа, оксида и сульфида хрома в различные моменты времени показаны на рисунках 5.14, 5.15, 5.16. При идентификации модели выявлено, что образование слоя сульфида хрома под слоем оксида хрома в конечный момент времени возможно, если безразмерное стандартное химическое сродство химических реакций удовлетворяет соотношению $|A_{Cr_2O_3}^0| > |A_{Cr_2S_3}^0|$, то есть скорость образования Cr_2O_3 выше, чем Cr_2S_3 . За счёт этого в начальные моменты времени на границе образуется слой оксида хрома. Реакции образования Fe_2O_3 не происходит из-за меньшего сродства Fe с O_2 , по сравнению с Cr , что отмечалось в разделе 5.2.1. За счёт разницы в скоростях химических реакций S_2 продвигается вглубь материала больше, чем O_2 , и за слоем оксида хрома образуется слой сульфида хрома. Когда на гра-

нице не остаётся свободного хрома, слоистая структура из двух слоёв (оксида и сульфида хрома) оказывается сформированной и начинается реакция окисления железа, что приводит к образованию третьего слоя на границе материала. В последующие моменты времени структура продуктов коррозии не претерпевает качественных изменений, а лишь увеличивает глубину распространения.

5.3.2 Профили напряжений

Трансверсальные напряжения, вызванные неоднородными деформациями набухания в условиях поперечного стеснения, показаны на рисунке 5.17. В отличие от процесса окисления (рисунок 5.7), проходящего с меньшей скоростью распространения продуктов коррозии, профили напряжений имеют единственный минимум. Хотя слоистая структура из трёх продуктов коррозии образуется при $t = 8$ ч, для времён $8 \text{ ч} < t < 16$ ч минимум по напряжениям остаётся на границе в зоне оксида железа. На больших временах минимум смещается вглубь материала при его вязком течении и при $t > 40$ ч переходит в зону оксида хрома.

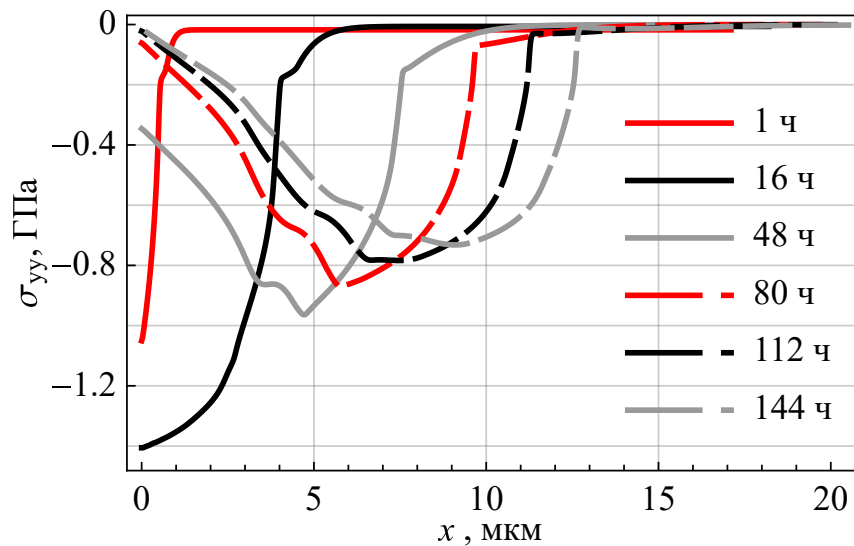
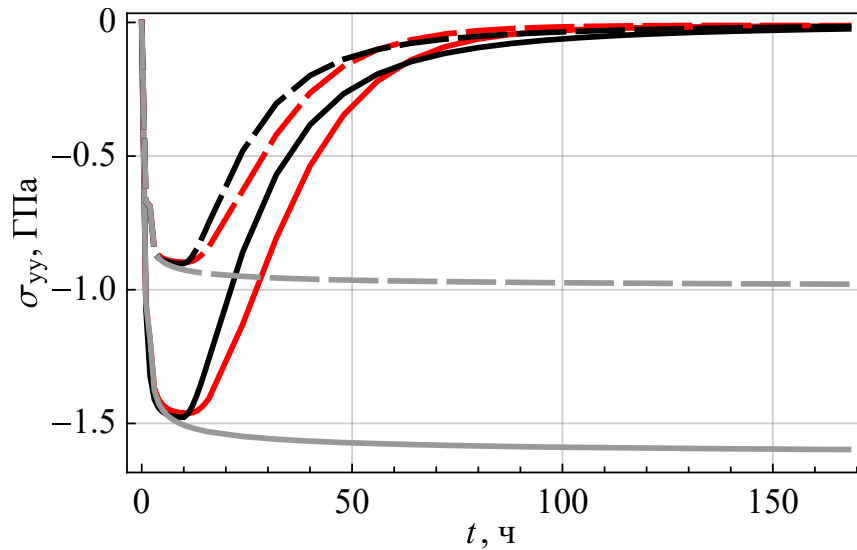
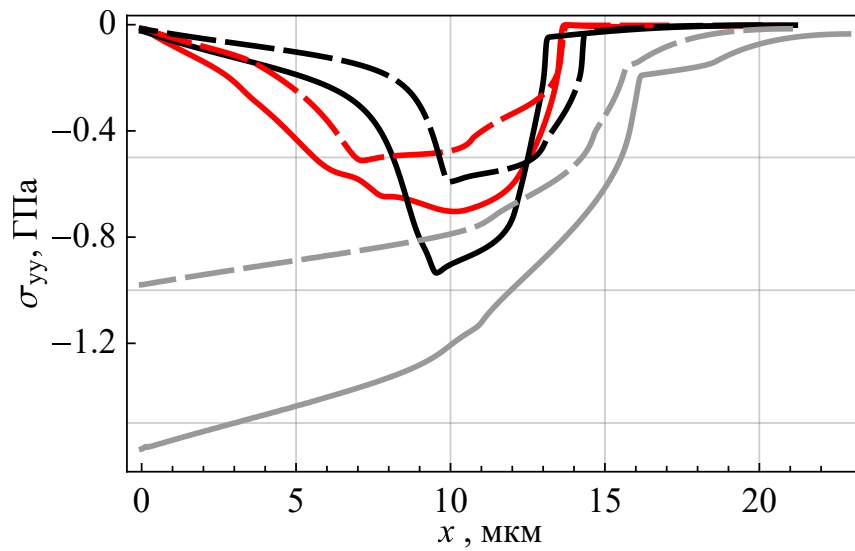


Рисунок 5.17 — Профили напряжений в разные моменты времени в ходе сульфидно-оксидной коррозии



а)



б)

Рисунок 5.18 — Трансверсальные напряжения на границе, $x = 0$ мкм, в зависимости от времени (а) и их профили при $t = 168$ ч (б) по моделям сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель

На рисунках 5.18 продемонстрировано влияние геометрической нелинейности, ползучести и учёт влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций на трансверсальные напряжения на границе $x = 0$ мкм и на их профили в конечный момент времени $t = 168$ ч. Учёт вязкости позволяет напряжениям релаксировать со временем, что приводит к их нулевым значениям на границе. Образование минимума напряжений в объёме материала не совпадает с событием окончания формирования оксидных слоёв, как это было в случае окисления, а контролируется вязкими свойствами, что объясняется значительно большей скоростью сульфидно-оксидной коррозии.

Интенсивность релаксации напряжений при использовании геометрически линейных соотношений выше, чем при использовании геометрически нелинейной модели (рисунок 5.18а, сравнение пунктирной и сплошной красных линий). В отличие от процесса окисления (рисунок 5.8б) минимум профиля напряжений в ходе сульфидно-оксидной коррозии (рисунок 5.18б, сравнение пунктирной и сплошной красных линий) располагается глубже для геометрически нелинейной модели $x_{min}^{lin} = 7.2$ мкм против $x_{min}^{nonl} = 10.3$ мкм. Учёт влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций пренебрежимо мало повлияло на максимальные сжимающие напряжения на границе (рисунок 5.18а, сравнение сплошных либо пунктирных чёрной и красной линии), но способствовало более равномерному распределению напряжений в конечный момент времени и значительно уменьшило значение их максимума (рисунок 5.18б, сравнение сплошных чёрной и красной линии): $\sigma_{min}^{stress, creep} = -700$ МПа против $\sigma_{min}^{creep} = -930$ МПа. Отсутствие механизмов релаксации напряжений приводит к их нереалистичным значениям порядка -30 ГПа в конечный момент времени, что обосновывает необходимость их учёта.

5.3.3 Профили деформаций

Качественные формы профилей продольных деформаций набухания ϵ_s и вязкопластичности ϵ_i , показанные на рисунке 5.19, качественно соответствуют профилям, полученным в задаче окисления. В качестве меры деформаций для нелинейной геометрической модели использовалась деформация Генки. Причина положительности деформаций была объяснена в разделе 5.2. Неупругие

деформации не проникают зону металла, а сосредотачиваются в слоях продуктов коррозии. Расчёт показал линейную связь между вязкопластическими деформациями и деформациями набухания: в случае геометрически нелинейной $\epsilon_s = 0.51\epsilon_i$ и линейной $\epsilon_s = 0.51\epsilon_i$ моделей. Максимальные значения деформаций набухания и вязкопластических деформаций наблюдается на поверхности (рисунок 5.19 чёрные и красные кривые). Максимальные значения продольных деформаций, полученные по нелинейной геометрической модели, значительно превосходят деформации линейной формулировки: $\epsilon_s^{max} = 0.17$ против $\epsilon_s^{max} = 0.09$, $\epsilon_i^{max} = 0.34$ против $\epsilon_i^{max} = 0.17$.

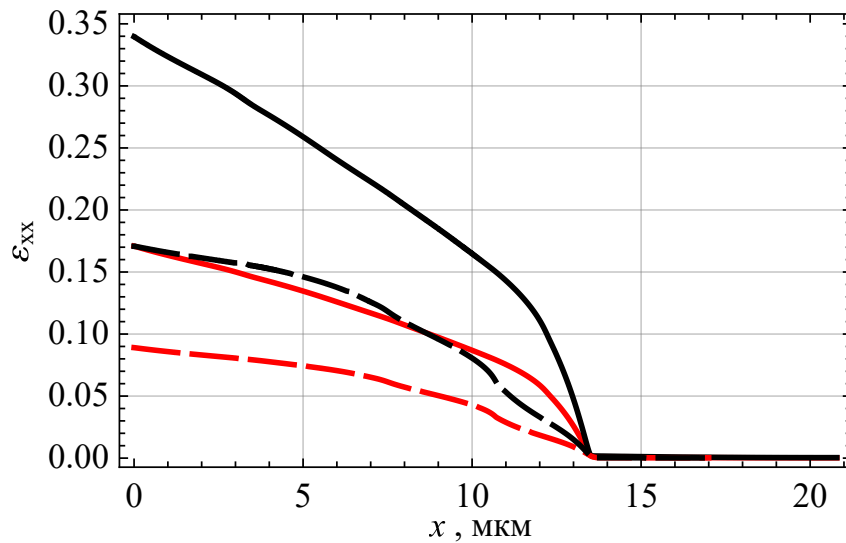


Рисунок 5.19 — Профили истинных продольных деформаций при $t = 168$ ч по моделям сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — деформации набухания; чёрный цвет — вязкопластические деформации; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель

5.3.4 Глубина и скорость распространения продуктов коррозии

На рисунках 5.20, 5.21, 5.22 показаны зависимости глубин распространения оксида хрома, железа и сульфида хрома и скорости их распространения со временем. Глубина сульфида хрома определялась координатой фронтальной точки, имеющей половину максимальной массовой доли сульфида хрома $x_{Cr_2S_3}(t, h_{Cr_2S_3}) = x_{Cr_2S_3}^{max}(t)/2$. Глубина оксида хрома определялась координатой точки пересечения профиля оксида хрома и сульфида хрома $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Cr_2O_3}) =$

$x_{Cr_2S_3}(t, h_{Cr_2O_3})$, а глубина оксида железа — координатой точки пересечения профиля оксида железа и хрома $x_{Fe_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3}) = x_{Cr_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3})$. Глубина распространения оксида железа $h_{Fe_2O_3}$ (либо оксида хрома $h_{Cr_2O_3}$) соответствует минимальной координате, при превышении которой массовые доли удовлетворяют неравенству $x_{Cr_2O_3} > x_{Fe_2O_3}$ (либо для оксида хрома $x_{Cr_2S_3} > x_{Cr_2O_3}$). Для глубины распространения сульфида хрома $h_{Cr_2S_3}$ используется формальное определение, позволяющее оценить «характерную толщину» слоя сульфида хрома через разность $h_{Cr_2S_3} - h_{Cr_2O_3}$.

Более быстрое продвижение продуктов сульфидно-оксидной коррозии позволяет разделить процесс на 2 стадии вместо 3 в случае оксидной коррозии. На первой стадии при $t < 8$ ч (рисунки 5.20б, 5.21б, 5.22б) формируется слоистая структура продуктов коррозии и их скорость продвижения контролируется скоростью химических реакций. На второй стадии $t > 8$ ч при больших временах скорость продвижения продуктов коррозии стремится к асимптоте $dh/dt \sim 1/t$, что говорит об определяющей роли взаимной диффузии. Вторая стадия на рассматриваемом промежутке времени оказывается несоизмеримо большей, поэтому в инженерных расчётах коррозия может рассматриваться как процесс, контролируемый взаимной диффузией.

Связанность деформационных и диффузионных процессов замедляет скорость распространения коррозии. Конвективный перенос вещества направлен в противоположную сторону диффузионному, что замедляет коррозию (рисунки 5.20б, 5.21б, 5.22б сравнение зелёных и сплошных чёрных линий). Учёт влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций без ползучести ведёт к большей скорости продвижения продуктов коррозии (рисунок 5.22а, сравнение сплошной серой и зелёной линий) из-за положительности градиента среднего значения напряжений по всей глубине (рисунок 5.18б, сплошная серая линия). Если дополнительно учитывать ползучесть градиент напряжений меняет свой знак от отрицательного к положительному (рисунок 5.18б, сплошная красная линия), что в совокупности с конвективным переносом за счёт вязкого течения даёт значительное замедление продвижения продуктов коррозии. Расхождение между пунктирными и сплошными красными линиями минимально, поскольку физические параметры моделей с линейной и нелинейной геометрической нелинейностью идентифицировалась отдельно по одним экспериментальным данным о толщинах коррозионных слоёв, но это не гарантирует их близость при временах $t > 168$ ч.

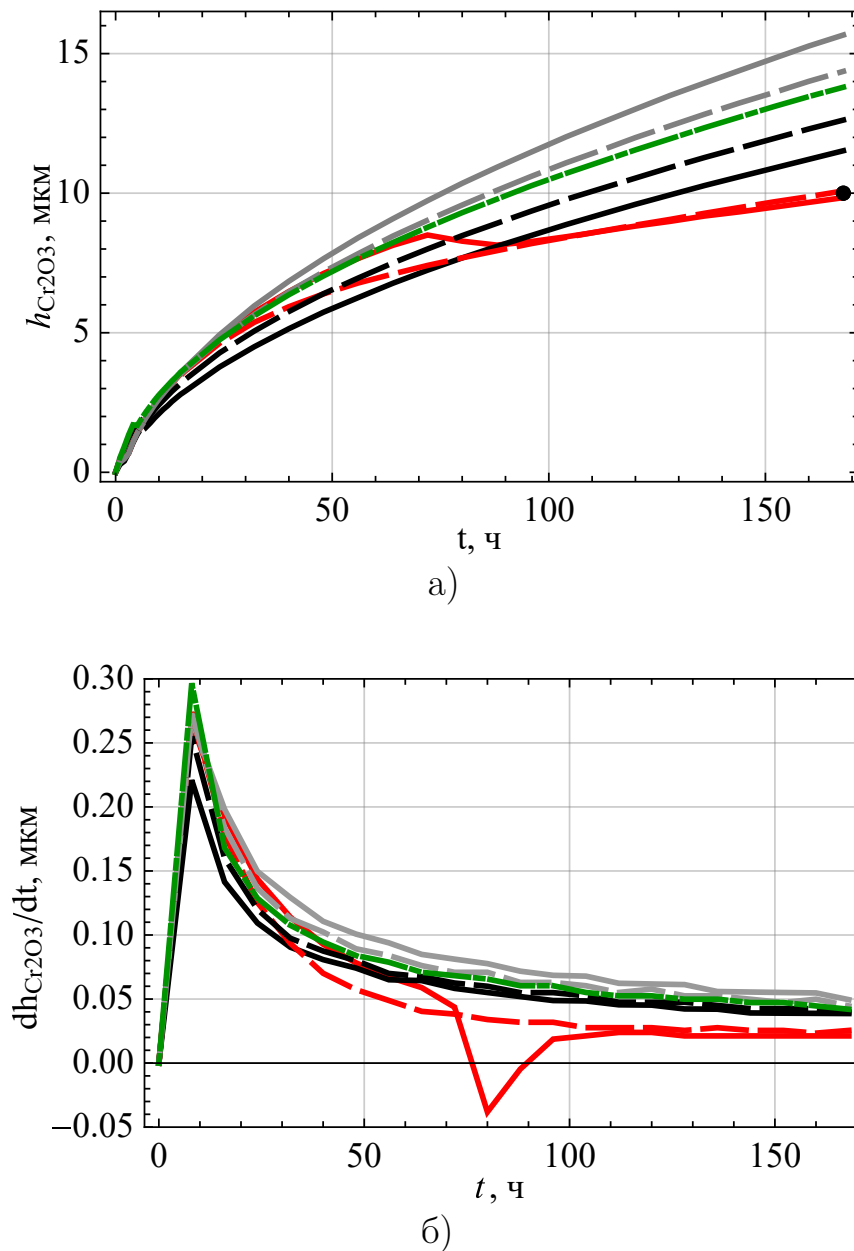


Рисунок 5.20 — Глубина (а) и скорость распространения (б) оксида хрома в зависимости от времени по моделям сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные [134]

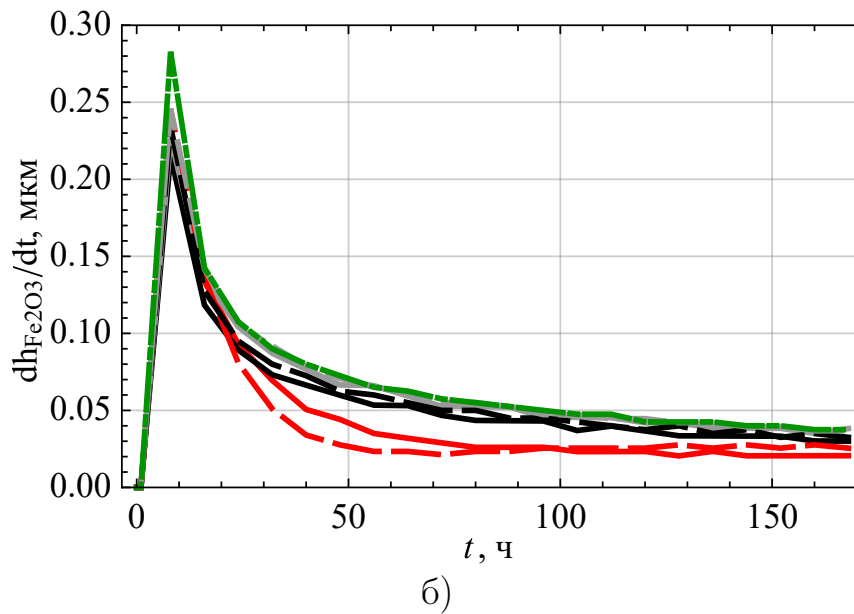
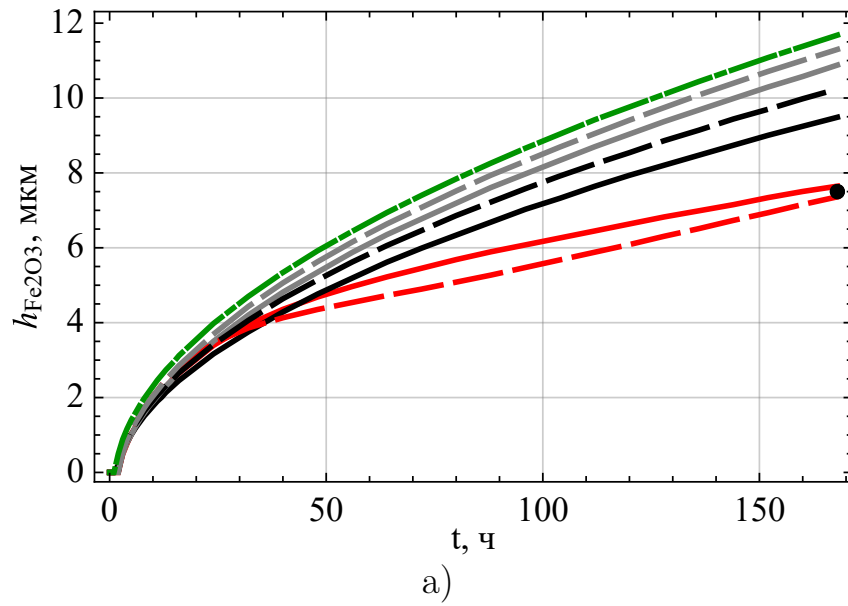
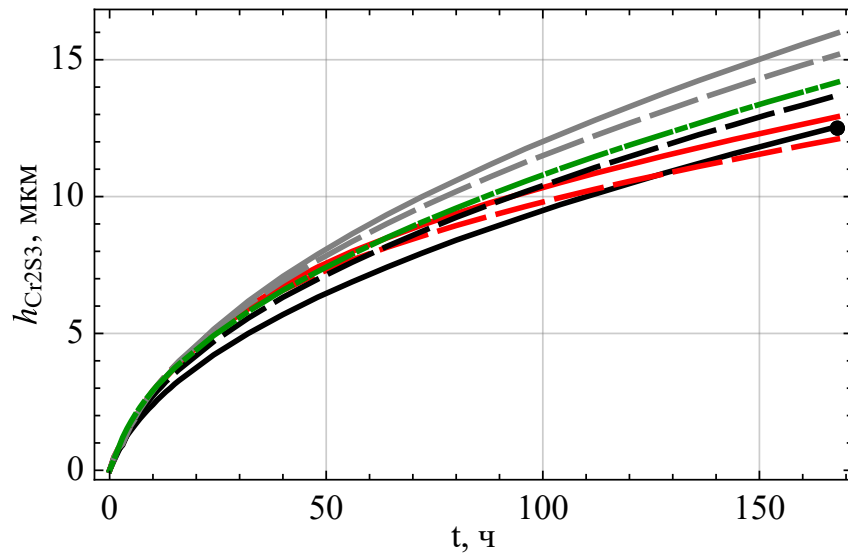
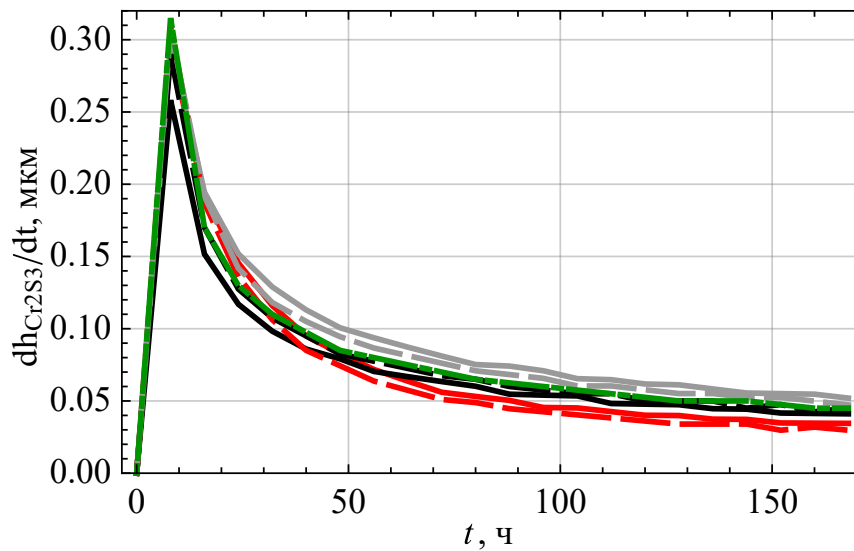


Рисунок 5.21 — Глубина (а) и скорость распространения (б) оксида железа в зависимости от времени по моделям сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные [134]



а)



б)

Рисунок 5.22 — Глубина (а) и скорость распространения (б) сульфида хрома в зависимости от времени по моделям сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные [134]

5.4 Выводы по главе 5

Анализ результатов главы приводит к следующим выводам.

1. Связанная система уравнений взаимной диффузии и упруговязкого деформирования с сопровождающими их химическими реакциями описывает образование, эволюцию и напряжённо-деформированное состояние слоистой структуры продуктов коррозии в ходе окисления и сульфидно-оксидной коррозии сплава $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$ при температурах 800 и 750 °С.
2. Описан механизм образования двух слоёв продуктов коррозии сплава при высокотемпературном окислении, в ходе которого на начальном этапе на поверхности формируется внутренний слой оксида хрома за счёт большего химического средства хрома с кислородом нежели железа с кислородом, а затем образование внешнего слоя оксида железа на поверхности, истощённой свободным хромом. Механизм сульфидно-оксидной коррозии дополнительно сопровождается образованием слоя сульфида хрома под слоем оксида хрома за счёт меньшего химического средства хрома с серой нежели с кислородом, что позволяет сере проникать вглубь материала быстрее кислорода.
3. Показано, что учёт связанности процессов взаимной диффузии и деформирования замедляет скорость роста коррозионных слоёв, что объясняется сложным движением компонентов посредством взаимной диффузии и конвекции, при котором конвективный перенос вещества за счёт положительности полных деформаций, направленный в противоположную сторону к направлению диффузионного переноса.
4. Взаимная диффузия компонентов является основным механизмом, контролирующим образование слоистой структуры продуктов коррозии.
5. Подобранные парциальные коэффициенты диффузии, обеспечивающие соответствие результатов расчёта экспериментальным данным, соответствуют по порядку величины значениям коэффициентов диффузии из литературы.
6. Выявлена необходимость учёта эффектов геометрической нелинейности в связанной системе уравнений взаимной диффузии и деформиро-

- вания при описании коррозионных процессов из-за появления больших деформаций, достигающих 50%.
7. Пластические свойства продуктов коррозии ограничили упругие напряжения на начальном временном интервале, что дало адекватные значения максимальных сжимающих остаточных напряжений порядка 1 ГПа в ходе оксидной и порядка 1.5 ГПа в ходе сульфидно-оксидной коррозии, а вязкие свойства обеспечили релаксацию напряжений со временем, что подтверждается экспериментом.
 8. Учёт градиента среднего напряжения в диффузионных потоках и среднего напряжения в скоростях химических реакций приводит к замедлению продвижения продуктов коррозии. При оксидной коррозии на рассматриваемом промежутке времени наибольшее изменение наблюдается в глубине залегания слоя оксида железа и составляет порядка 9%, а при сульфидно-оксидной коррозии это изменение достигает 20%.

Содержание главы опубликовано в статьях [7; 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

Основные результаты работы заключаются в следующем:

- построена термодинамически согласованная система уравнений хемомеханики, которая описывает связанные процессы взаимной диффузии и конечных упруговязкопластических деформаций с сопровождающими химическими реакциями в многокомпонентном твёрдом теле и сочетает в себе материальный подход к описанию деформирования вместе с маркерным описанием диффузии;
- получены выражения для эффективных коэффициентов диффузии и вязкости в связанных системах уравнений механодиффузии, основанных на предлагаемом комбинированном и классическом материальном подходе к описанию диффузии и деформирования, с помощью которых установлена неэквивалентность моделей с материальным и маркерным описанием диффузии;
- получены распределения напряжённо-деформированного состояния и химического состава в зависимости от времени в ходе высокотемпературной оксидной коррозии нихрома с помощью связанной системы уравнений хемомеханики, описан экспериментально наблюдаемый рост слоя оксида, выявлено значительное влияние напряжений и вязких свойств, геометрически нелинейных эффектов, и описан механизм, контролирующий коррозию;
- получены распределения напряжённо-деформированного состояния и химического состава в зависимости от времени в ходе оксидной и сульфидно-оксидной высокотемпературной коррозии сплава железо-хром с помощью связанной системы уравнений хемомеханики, описан экспериментально наблюдаемый рост двух либо трёх слоёв продуктов коррозии, выявлено значительное влияние напряжений и вязких свойств, геометрически нелинейных эффектов, и описан механизм, контролирующий коррозию, при этом впервые теоретически описано образование слоистой структуры продуктов коррозии.

Модель связанных уравнений хемомеханики, основанная на комбинированном подходе к описанию диффузии и деформирования, показала свою

эффективность в решении практических задач коррозии с наблюдаемыми слоистыми структурами продуктов коррозии.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Предлагаемая модель связанных процессов взаимной диффузии с сопровождающими химическими реакциями и упруговязкопластического деформирования сплава и продуктов коррозии, основанная на комбинированном подходе к описанию диффузии и деформирования, может быть дополнена:

- нестационарную моделью теплопроводности с введением градиента температур, как дополнительной движущей силы, влияющей на скорость взаимной диффузии, и термоциклических нагрузок, являющихся следствием неравномерного расширения (сжатия) материала при переменных температурах, а также зависимостей физико-механических свойств сплава и продуктов коррозии от температуры;
- моделью эволюции микроструктуры (повреждаемости) с введением зависимостей механических и диффузионных свойств от микроструктуры при описании зарождения и слияния микротрещин с последующим отслоением коррозионного слоя для прогнозирования коррозионной стойкости деталей из металлических сплавов в ходе высокотемпературной солевой коррозии;
- современным способом описания химических реакций через понятие тензора химического сродства, являющегося следствием протекания химических реакций на площадках материального объёма в деформируемых твёрдых телах;
- химическими реакциями, уточняющими механизм коррозии и учитывающими влияние компонентов морской соли на коррозионный процесс, в применении к жаропрочным сплавам, состоящим из двух и более компонентов;
- эффективной численной процедурой решения нестационарных связанных систем уравнений диффузии и нелинейного деформирования с последующей реализацией в программном продукте;
- рассмотрение питтингового механизма коррозии, требующего двумерной либо трёхмерной постановки задачи;
- решение прикладных задач коррозии магниевых сплавов, широко применяемых в хирургии, а также хлоридной высокотемпературной коррозии жаропрочных авиационных сплавов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

N_k — число молей k -го компонента;

N — число компонентов;

m_k — молярная масса k -го компонента;

V_k — молярный объём k -го компонента;

dv — локальный объём материала в текущий момент времени t ;

$c_k = x_k^p$ — мольная концентрация k -го компонента;

$\rho_k = x_k^m$ — плотность k -го компонента;

$\varphi_k = x_k^v$ — объёмная доля k -го компонента;

$\xi_k = \xi_k^p$ — мольная доля k -го компонента;

$x_k = \xi_k^m$ — массовая доля k -го компонента;

\mathbf{v}_k — парциальная скорость k -го компонента;

\mathcal{J}_k^\varkappa — плотность молярного $\varkappa = p$, массового $\varkappa = m$ и объёмного $\varkappa = v$ потока k -го компонента;

$\hat{\nabla}$ — оператор Гамильтона в текущей конфигурации;

$\boldsymbol{\omega}$ — характеристическая скорость;

\mathbf{j}_k^ω — диффузионный поток k -го компонента в характеристической системе отсчёта $\boldsymbol{\omega}$;

$c = x^p$ — полная мольная концентрация;

$\rho = x^m$ — полная плотность;

$D_k = D_k^Y$ — парциальный коэффициент диффузии k -го компонента;

$\tilde{D}_k = D_k^\alpha$ — коэффициент взаимной диффузии k -го компонента;

\mathbf{v} — конвективная скорость;

\mathbf{j}_k — материальный диффузионный поток k -го компонента;

\mathbf{j}_k^b — барицентрический диффузионный поток k -го компонента;

\mathbf{x} — положение материальной точки в текущей конфигурации;

\mathbf{X} — положение материальной точки в отсчётной конфигурации;

\mathbf{u} — вектор перемещений;

$\boldsymbol{\varepsilon}$ — тензор малых деформаций;

$\boldsymbol{\varepsilon}^V$ — объёмные малые деформации;

\mathbf{e} — девиатор тензора малых деформаций;

$\boldsymbol{\varepsilon}_e^V$ — упругие объёмные деформации;

$\boldsymbol{\varepsilon}_s^V$ — объёмные малые деформации набухания;

- dV — локальный объём материала в отсчётной конфигурации;
 C_k — мольная концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации;
 J — якобиан относительного изменения объёма;
 \mathbf{j}_k^m — маркерный диффузионный поток k -го компонента;
 ψ — плотность свободной энергии Гельмгольца в отсчётной конфигурации;
 K — объёмный упругий модуль;
 G — сдвиговой упругий модуль;
 τ_{rel} — время релаксации;
 τ_{ret} — время ретардации;
 i_k — истинная скорость объёмного внедрения k -го компонента;
 R — универсальная газовая постоянная;
 T — термодинамическая температура;
 μ_k — химический потенциал k -го компонента;
 \mathbf{J}_k — материальный диффузионный поток k -го компонента в отсчётной конфигурации;
 $\boldsymbol{\tau}$ — тензор напряжений Кирхгофа;
 $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор напряжений Коши;
 σ_m — среднее напряжение;
 \mathbf{s} — девиатор тензора напряжений Коши;
 \mathbf{S} — второй тензор напряжений Пиолы – Кирхгофа;
 \mathbf{S}_i — второй тензор напряжений Пиолы – Кирхгофа в конфигурации \mathcal{K}_i ;
 ∇ — оператор Гамильтона в отсчётной конфигурации;
 τ — время релаксации малых возмущений;
 λ — длина волны малых возмущений;
 \mathcal{P}_k — плотность k -го компонента в отсчётной конфигурации;
 Φ_k — объёмная доля k -го компонента в отсчётной конфигурации;
 C — полная мольная концентрация в отсчётной конфигурации;
 \mathcal{P} — полная плотность в отсчётной конфигурации;
 \mathbf{F} — градиент деформаций;
 \mathbf{F}_e — градиент упругих деформаций;
 \mathbf{F}_i — градиент вязкопластических деформаций;
 \mathbf{F}_s — градиент деформаций набухания;
 \mathbf{F}_{ei} — градиент упруговязкопластических деформаций;
 J_s — якобиан относительного изменения объёма при набухании материала;
 J_e — якобиан относительного изменения объёма при упругих деформациях;

- \mathbf{b}_e — левая мера упругих деформаций Коши – Грина;
 \mathbf{E}_e — правый тензор упругих деформаций Коши – Грина;
 \mathbf{E}_i — правый тензор вязкопластических деформаций Коши – Грина;
 \mathbf{E}_{ei} — правый тензор упруговязкопластических деформаций Коши – Грина;
 \mathbf{A}_i — левый тензор вязкопластических деформаций Альманси;
 $\mathbf{\Gamma}_i = \mathbf{E}_e + \mathbf{A}_i$ — тензор деформаций, определённый в конфигурации \mathcal{K}_i ;
 \mathbf{L} — градиент скорости;
 \mathbf{L}_i — вязкопластический градиент скорости;
 \mathbf{L}_{ei} — упруговязкопластический градиент скорости;
 \mathbf{D} — тензор деформаций скорости;
 \mathbf{D}_i — вязкопластический тензор деформаций скорости;
 \mathbf{D}_{ei} — упруговязкопластический тензор деформаций скорости;
 $\overset{\Delta}{\mathcal{E}}_i$ — производная Коттера – Ривлина от тензора \mathcal{E}_i в конфигурации \mathcal{K}_i ;
 ν_k^i — стехиометрический коэффициент k -го компонента в i -ой химической реакции;
 \dot{l}_i — скорость i -ой химической реакции;
 M — число химических реакций;
 A_i — химическое сродство i -ой химической реакции;
 K_j — объёмный модуль j -ой фазы;
 G_j — модуль сдвига j -ой фазы;
 N_p — количество фаз;
 \bar{x}_j — переменная состава для j -ой фазы;
 $\bar{\sigma}$ — эквивалентное напряжение по Мизесу;
 σ_Y — предел текучести на растяжение;
 A_c — коэффициент скорости ползучести;
 n_c — степень закона ползучести;
 σ_j^0 — начальный предел текучести j -ой фазы;
 b_j — коэффициент упрочнения j -ой фазы;
 n_j — показатель упрочнения j -ой фазы;
 $\bar{\epsilon}_p$ — эффективные накопленные пластические деформации;
 k_i — константа скорости i -ой химической реакции;
 A_i^0 — безразмерное стандартное химическое сродство i -ой химической реакции;
 D_k^j — парциальный коэффициент диффузии k -го компонента в j -ой фазе;
 x_k^Γ — массовая доля k -го компонента на границе;
 σ_m^Γ — среднее напряжение на границе;

x_k^0 — массовая доля k -го компонента в начальный момент времени;

d_k — коэффициент проницаемости k -го компонента;

h_0 — коэффициент размерности длины, определяющий проницаемость границы;

$\boldsymbol{\varepsilon}_s$ — тензор малых деформаций набухания;

$\boldsymbol{\varepsilon}_i$ — тензор малых вязкопластических деформаций;

$\boldsymbol{\varepsilon}_e$ — тензор малых упругих деформаций;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dudin D. S., Keller I. E. On the Spectrum of Relaxation Times in Coupled Diffusion and Rheological Processes in Metal Alloys // *Advanced Structured Materials*. — 2021. — Vol. 137. — P. 41–55.
2. Dudin D. S., Keller I. E. On Description of Fast Diffusion in a Coupled Multicomponent System with Microstructure within the Framework of the Thermodynamics of Irreversible Processes // *Advanced Structured Materials*. — 2021. — Vol. 141. — P. 81–95.
3. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Обзор подходов к формулировке связанных уравнений взаимной диффузии в вязкоупругом теле // *Химическая физика и мезоскопия*. — 2022. — Т. 24, № 3. — С. 296–311.
4. Dudin D. S., Keller I. E. On the spectrum of relaxation times of coupled diffusion and rheological processes in media with microstructure // *Advanced Structured Materials*. — Springer, 2023. — Vol. 170. — P. 141–158.
5. Dudin D. S., Keller I. E. On the decomposition of motion in the description of interdiffusion in a viscoelastic body // *Mechanics of Solids*. — 2024. — Vol. 59, no. 7. — P. 3781–3797.
6. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. I. Математическая модель // *Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Механика предельного состояния*. — 2025. — № 1(63). — С. 123–133.
7. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. II. Расчет и сравнение с экспериментом // *Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Механика предельного состояния*. — 2025. — № 2(64). — С. 77–86.
8. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание высокотемпературной оксидной коррозии нихрома связанной моделью хемомеханики // *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. — 2026. — № 1. — С. 256–292.

9. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Моделирование высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава Fe76Cr24 связанной моделью хемомеханики // Вычислительная механика сплошных сред. — 2026. — Т. 19, № 1. — С. 76–94.
10. Спевак Л. Ф., Нефедова О. А., Макаров А. В., Самойлова Г. В. Математическое моделирование плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. — 2015. — № 6. — С. 68–79.
11. Aparecida dos Santos de Almeida E., Milan J. C. G., Edil da Costa C. Acquired Properties Comparison of Solid Nitriding, Gas Nitriding and Plasma Nitriding in Tool Steels // Mater. Res. — 2015. — Vol. 18. — P. 27–35.
12. Laleh M., Kargar Farzad, Velashjerdi M. Low-Temperature Nitriding of Nanocrystalline Stainless Steel and Its Effect on Improving Wear and Corrosion Resistance // J. Mater. Eng. Perform. — 2013. — Vol. 22, no. 5. — P. 1304–1310.
13. Давыдов М. Н., Гишваров А. С., Рахимов А. Х. Моделирование долговечности лопаток турбин в условиях коррозионно-активной среды // Вестник УГАТУ. — 2016. — Т. 20, № 1. — С. 71–80.
14. Пивоварова М. В., Гладкий И. Л. Ресурс деталей газотурбинных двигателей в условиях воздействия коррозионных сред // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. — 2019. — Т. 18, № 3. — С. 109–117.
15. Sabri K., Si-Chaib M. O., Gaceb M. Assessment of the degraded high-pressure blades in a land-based gas turbine // Journal of Failure Analysis and Prevention. — 2021. — Vol. 21, no. 2. — P. 689–704.
16. Заварзин С. В., Оглодков М. С., Чесноков Д. В., Козлов И. А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // Труды ВИАМ. — 2022. — № 3(109). — С. 121–134.
17. Nikitin V. I., Rybnikov A. I. Sulfide-oxide corrosion of the materials and coatings of gas turbine blades // Thermal Engineering. — 2011. — Vol. 58, no. 2. — P. 109–118.

18. Гецов Л. Б., Лаптев А. Б., Пузанов А. И., Шеляпина Н. М. Сульфидно-оксидная коррозия современных жаропрочных сплавов // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. — 2019. — Т. 62, № 4. — С. 689–695.
19. Углев Н. П., Пойлов В. З., Сквородников П. В. и др. Изменение состава поверхностного слоя никелевых сплавов при термической обработке в атмосфере различных газов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. — 2022. — Т. 71. — С. 121–128.
20. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. — М. : Металлургия, 1974. — 232 с.
21. Mehrer H. Diffusion in Solids. — Springer, 2007. — 654 p. — Vol. 155 of Springer Series in Solid-State Sciences.
22. Merson E. D., Poluyanov V. A., Polunin A. V. et al. Assessing residual stresses in the surface layer of the ZK60 alloy after an exposure to corrosion solution // Lett. Mater. — 2023. — Vol. 13, no. 1. — P. 14–19.
23. Мягких П. Н., Мерсон Е. Д., Полуянов В. А., Мерсон Д. Л. Создание зон улучшенной пассивации на поверхности магниевого биорезорбируемого сплава // Materials. Technologies. Design. — 2024. — Т. 6, № 1(16). — С. 38–46.
24. Myagkikh P. N., Merson E. D., Poluyanov V. A., Merson D. L. Propagation of the filiform corrosion and formation of corrosion pits in magnesium biodegradable alloy ZX10 // Lett. Mater. — 2025. — Vol. 15, no. 1. — P. 55–59.
25. Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Nomerovskii A. D. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // J. Magnesium Alloys. — 2023. — Vol. 11, no. 10. — P. 3688–3709.
26. Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Nomerovskii A. D. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // J. Magnesium Alloys. — 2024. — Vol. 12, no. 7. — P. 2909–2936.

27. Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Marchenko V. S. et al. Efficient and smart hybrid coatings for active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnesium Alloys*. — 2025. — Vol. 13, no. 9. — P. 4475–4499.
28. Straumal B. B., Baretzky B., Mazilkin A. A. et al. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg alloys // *Acta Mater.* — 2004. — Vol. 52, no. 15. — P. 4469–4478.
29. Straumal B., Valiev R., Kogtenkova O. et al. Thermal evolution and grain boundary phase transformations in severely deformed nanograined Al–Zn alloys // *Acta Mater.* — 2008. — Vol. 56, no. 20. — P. 6123–6131.
30. Divinski Sergiy V., Reglitz Gerrit, Rösner Harald et al. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* — 2011. — Vol. 59, no. 5. — P. 1974–1985.
31. Anand L. A thermo-mechanically-coupled theory accounting for hydrogen diffusion and large elastic-viscoplastic deformations of metals // *International Journal of Solids and Structures*. — 2011. — Vol. 48, no. 6. — P. 962–971.
32. Loeffel K., Anand L. A chemo-thermo-mechanically coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction // *Int. J. Plast.* — 2011. — Vol. 27, no. 9. — P. 1409–1431.
33. Zhao Y., Chen Y., Ai S., Fang D. A diffusion, oxidation reaction and large viscoelastic deformation coupled model with applications to SiC fiber oxidation // *International Journal of Plasticity*. — 2019. — Vol. 118. — P. 173–189.
34. Qin B., Zhong Z. A theoretical model for thermo-chemo-mechanically coupled problems considering plastic flow at large deformation and its application to metal oxidation // *International Journal of Solids and Structures*. — 2021. — Vol. 212. — P. 107–123.
35. Attariani H., Levitas V. I. Coupled large-strain mechanochemical theory for solid-state reaction with application to oxidation // *Acta Materialia*. — 2021. — Vol. 220. — P. 117284.

36. Hong W., Zhao X., Zhou J., Suo Z. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2008. — Vol. 56, no. 5. — P. 1779–1793.
37. Freidin A. B. On the chemical affinity tensor for chemical reactions in deformable materials // *Mechanics of Solids*. — 2015. — Vol. 50, no. 3. — P. 260–285.
38. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Mixing by shear, dilation, swap, and diffusion // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2018. — Vol. 112. — P. 253–272.
39. Ganser M., Hildebrand F. E., Kamlah M., McMeeking R. M. A finite strain electro-chemo-mechanical theory for ion transport with application to binary solid electrolytes // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2019. — Vol. 125. — P. 681–713.
40. Arricca M., Cabras L., Serpelloni M. et al. A coupled model of transport-reaction-mechanics with trapping. Part II: Large strain analysis // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2023. — Vol. 181. — P. 105425.
41. Prigogine I., Defay R., Everett D. H. *Chemical thermodynamics*. — London : Longman Green and Co, 1952. — 543 p.
42. Cheng H.-J., Zhang X.-C., Jia Y.-F. et al. A finite element simulation on fully coupled diffusion, stress and chemical reaction // *Mechanics of Materials*. — 2022. — Vol. 166. — P. 104217.
43. Zhou H., Qu J., Cherkaoui M. Stress–oxidation interaction in selective oxidation of Cr–Fe alloys // *Mechanics of Materials*. — 2010. — Vol. 42, no. 1. — P. 63–71.
44. Li D., Sun F., Ye C. et al. Mechanical-chemical coupling effects on an environmental barrier coating system under high-temperature water vapour conditions // *Materials*. — 2021. — Vol. 14, no. 19. — P. 5907.
45. Freidin A. B., Vilchevskaya E. N. *Chemical Affinity Tensor in Coupled Problems of Mechanochemistry* // *Encyclopedia of Continuum Mechanics*. — Berlin, Germany : Springer, 2020. — P. 1–17.

46. Morozov A., Freidin A. B., Müller W. H. On stress-affected propagation and stability of chemical reaction fronts in solids // International Journal of Engineering Science. — 2023. — Vol. 189. — P. 103876.
47. Poluektov M., Freidin A. B. Localisation of stress-affected chemical reactions in solids described by coupled mechanics-diffusion-reaction models // International Journal of Engineering Science. — 2024. — Vol. 196. — P. 104006.
48. Князева А. Г. Перекрестные эффекты в твердых средах с диффузией // Прикладная механика и техническая физика. — 2003. — Т. 44, № 3. — С. 85–99.
49. Brassart L., Suo Z. Reactive flow in solids // J. Mech. Phys. Solids. — 2013. — Vol. 61, no. 1. — P. 61–77.
50. Knyazeva A. G. Application of Irreversible Thermodynamics to Diffusion in Solids with Internal Surfaces // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. — 2020. — Vol. 45, no. 4. — P. 401–417.
51. Fisher F. D., Svoboda J. Stress, deformation and diffusion interactions in solids – A simulation study // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 2015. — Vol. 78. — P. 427–442.
52. Frolova K. P., Vilchevskaya E. N., Polyanskiy V. A., Yakovlev Y. A. Modeling the skin effect associated with hydrogen accumulation by means of the micropolar continuum // Continuum Mechanics and Thermodynamics. — 2021. — Vol. 33. — P. 697–711.
53. Aouadi M., El Dhaba A. R., Ghaleb A. F. Stability aspects in strain gradient theory of thermoelasticity with mass diffusion // ZAMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics. — 2018. — Vol. 98, no. 10. — P. 1–19.
54. Князева А. Г. Нелинейные модели деформируемых сред с диффузией // Физическая мезомеханика. — 2011. — Т. 14, № 6. — С. 35–51.
55. Земсков А. В., Тарлаковский Д. В. Моделирование механодиффузионных процессов в многокомпонентных телах с плоскими границами. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2021. — 288 с.
56. Sarkar S., Warner J. E., Aquino W. A numerical framework for the modeling of corrosive dissolution // Corrosion Science. — 2012. — Vol. 65. — P. 502–511.

57. Wang K., Li C., Li Y. et al. A fully coupled model of hydrodynamic-chemical-electrochemical processes for CO₂ uniform corrosion // Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2020. — Vol. 193. — P. 107436.
58. Salvadori A., McMeeking R., Grazioli D., Magri M. A coupled model of transport-reaction-mechanics with trapping. Part I: Small strain analysis // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 2018. — Vol. 114. — P. 1–30.
59. Jiang C., Zhong Z. A thermo-electro-chemo-mechanically coupling theory considering species diffusion and electrochemical reaction // International Journal of Solids and Structures. — 2023. — Vol. 267. — P. 112147.
60. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения. — Москва : Энергоатомиздат, 1984. — 184 с.
61. Truesdell C., Toupin R. The Classical Field Theories // Encyclopedia of Physics. — 1960. — Vol. 3/1. — P. 226–858.
62. Malek J., Soucek O. Theory of Mixtures. — 2020. — Accessed: 06.04.2022. URL: https://geo.mff.cuni.cz/~soucek/vyuka/materials/theory-of-mixtures/theory_of_mixtures-lecture-notes.pdf.
63. Куропатенко В. Ф. Обмен импульсом и энергией в неравновесных многокомпонентных средах // Прикладная механика и техническая физика. — 2005. — Т. 46, № 1(269). — С. 7–15.
64. Свистков А. Л. Неравновесная термодинамика эластомерных материалов: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.02.04/Свистков Александр Львович. — Пермь, 2002. — 251 с.
65. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. — Москва : Мир, 1967. — 541 с.
66. Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — Москва : Мир, 1964. — 456 р.
67. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. — Москва : Мир, 1974. — 303 с.
68. Wilmanski K. Continuum Thermodynamics. Part I: Foundations. — World Scientific, 2008. — 420 p. — Vol. 77 of Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences.

69. Zhou L., Dayananda M. A., Sohn Y. H. Diffusion in Multicomponent Alloys // *HandBOOK of Solid State Diffusion*. — 2017. — Vol. 1. — P. 203–237.
70. Zhong J., Chen L., Zhang L. High-throughput determination of high-quality interdiffusion coefficients in metallic solids: a review // *Journal of Materials Science*. — 2020. — Vol. 55, no. 24. — P. 10303–10338.
71. Belova I. V., Afikuzzaman M., Murch G. E. A new approach for analyzing interdiffusion in multicomponent alloys // *Scripta Materialia*. — 2021. — Vol. 204. — P. 114143.
72. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. V. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*. — Springer, 2014. — 530 p.
73. Mehrer H. *Diffusion: Introduction and Case Studies in Metals and Binary Alloys* // *Diffusion in Condensed Matter*. — Springer, 2005. — P. 3–63.
74. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К. П. Гуров. — Москва : Наука, 1973. — 359 с.
75. Старк Д. П. *Диффузия в твердых телах*. — Москва : Энергия, 1980. — 239 с.
76. Назаров А. В. Метод дырочного газа К. П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии // *Физика и химия обработки материалов*. — 2018. — № 2. — С. 46–62.
77. Darken L. S. Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems // *Transactions of the AIME*. — 1948. — Vol. 175. — P. 184–201.
78. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*. — Москва : Наука, 1981. — 351 с.
79. Stephenson G. B. Deformation during interdiffusion // *Acta Metallurgica*. — 1988. — Vol. 36, no. 10. — P. 2663–2683.
80. Kirkendall E. O. Diffusion of zinc in alpha brass // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. — 1942. — Vol. 147. — P. 104–110.

81. Suo Z. A Continuum Theory that Couples Creep and Self-Diffusion // Journal of Applied Mechanics. — 2004. — Vol. 71, no. 5. — P. 646–651.
82. Hartley G. S., Crank J. Some Fundamental Definitions and Concepts in Diffusion Processes // Transactions of the Faraday Society. — 1949. — Vol. 45. — P. 801–818.
83. Dantzig J. A., Boettinger W. J., Warren J. A. et al. Numerical modeling of diffusion-induced deformation // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2006. — Vol. 37. — P. 2701–2714.
84. Daruka I., Szabo A., Beke D. L. et al. Diffusion-Induced Bending of Thin Sheet Couples: Theory and Experiments in Ti-Zr System // Acta Materialia. — 1996. — Vol. 44, no. 12. — P. 4981–4993.
85. Suo Z., Kubair D. V., Evans A. G. et al. Stresses induced in alloys by selective oxidation // Acta Mater. — 2003. — Vol. 51, no. 4. — P. 959–974.
86. Локощенко А. М., Фомин Л. В. Моделирование поведения материалов и элементов конструкций, находящихся под воздействием агрессивных сред (обзор) // Проблемы прочности и пластичности. — 2018. — Т. 80, № 2. — С. 145–179.
87. Evstafeva I., Pronina Y. On the mechanochemical dissolution of shells and its temperature dependence: Discussion of different models // International Journal of Engineering Science. — 2023. — Vol. 190. — P. 103889.
88. Астафьев В. И., Ширяева Л. К. Накопление поврежденности и коррозионное растрескивание под напряжением. — Самара : Самарский университет, 1988. — 123 с.
89. Li Y. Y., Zhu G. Y., Hou B. S. et al. A numerical model based on finite element method for predicting the corrosion of carbon steel under supercritical CO₂ conditions // Process Saf. Environ. Prot. — 2021. — Vol. 149. — P. 866–884.
90. Fujimura A., Shoji S., Kitagawa Y. et al. Investigation of the dissolution/passivation mechanisms on Fe-Cr alloys in acidic Na₂SO₄ solution using online ICP-OES // Electrochim. Acta. — 2023. — Vol. 463. — P. 142843.

91. Scheiner S., Hellmich C. Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary // *Corros. Sci.* — 2007. — Vol. 49, no. 2. — P. 319–346.
92. Scheiner S., Hellmich C. Finite Volume model for diffusion- and activation-controlled pitting corrosion of stainless steel // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 2009. — Vol. 198, no. 37. — P. 2898–2910.
93. Ansari T. Q., Huang H., Shi S.-Q. Phase field modeling for the morphological and microstructural evolution of metallic materials under environmental attack // *npj Computational Materials.* — 2021. — Vol. 7, no. 143. — P. 1–21.
94. Mai W., Soghrati S. A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits // *Corrosion Science.* — 2017. — Vol. 125. — P. 87–98.
95. Makuch M., Kovacevic S., Wenman M. R., Martínez-Pañeda E. A microstructure-sensitive electro-chemo-mechanical phase-field model of pitting and stress corrosion cracking // *Corrosion Science.* — 2024. — Vol. 232. — P. 112031.
96. De Rancourt V., Ammar K., Appolaire B. et al. Modelling stress-diffusion controlled phase transformations: application to stress corrosion cracking // *Proceedings of CSMA 2013.* — 2013. — P. 1–8.
97. Askari M., Broumand P., Javidi M. Numerical modeling of stress corrosion cracking in steel structures with phase field method // *Eng. Fail. Anal.* — 2024. — Vol. 158. — P. 107921.
98. Xie C., Bai S., Liu X. et al. Stress-corrosion coupled damage localization induced by secondary phases in bio-degradable Mg alloys: phase-field modeling // *Journal of Magnesium and Alloys.* — 2024. — Vol. 12, no. 1. — P. 361–383.
99. Negi A., Barsoum I., AlFantazi A. Predicting sulfide stress cracking in a sour environment: A phase-field finite element study // *Theor. Appl. Fract. Mech.* — 2023. — Vol. 127. — P. 104084.
100. Lin C., Ruan H. Multi-phase-field modeling of localized corrosion involving galvanic pitting and mechano-electrochemical coupling // *Corros. Sci.* — 2020. — Vol. 177. — P. 108900.

101. Lin C., Ruan H. Phase-field modeling of mechano–chemical-coupled stress-corrosion cracking // *Electrochim. Acta.* — 2021. — Vol. 395. — P. 139196.
102. Cui C., Ma R., Martínez-Pañeda E. A phase field formulation for dissolution-driven stress corrosion cracking // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* — 2021. — Vol. 147. — P. 104254.
103. Dekker R., van der Meer F. P., Maljaars J., Sluys L. J. A level set model for stress-dependent corrosion pit propagation // *Int. J. Numer. Methods Eng.* — 2021. — Vol. 122, no. 8. — P. 2057–2074.
104. Schütze M. Plasticity of protective oxide scales // *Materials Science and Technology.* — 1990. — Vol. 6, no. 1. — P. 32–38.
105. Panicaud B., Grosseau-Poussard J.-L., Kemdehoundja M., Dinhut J.-F. Mechanical features optimization for α -Cr₂O₃ oxide films growing on alloy NiCr30 // *Computational Materials Science.* — 2009. — Vol. 46, no. 1. — P. 42–48.
106. Hageman T., Martínez-Pañeda E. An electro-chemo-mechanical framework for predicting hydrogen uptake in metals due to aqueous electrolytes // *Corrosion Science.* — 2022. — Vol. 208. — P. 110681.
107. Денисюк Е. Я., Терешатов В. В. Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // *Прикладная механика и техническая физика.* — 1997. — Т. 38, № 6. — С. 113–129.
108. Голованов А. И., Султанов Л. У. Математические модели вычислительной нелинейной механики деформируемых сред. — Казань : Казан. гос. ун-т, 2009. — 465 с.
109. Келлер И. Э., Дудин Д. С. Механика сплошной среды. Законы сохранения. — Пермь : Издательство ПНИПУ, 2022. — 142 с.
110. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Shear, dilation, and swap: Mixing in the limit of fast diffusion // *J. Mech. Phys. Solids.* — 2016. — Vol. 96. — P. 48–64.
111. Роговой А. А. Формализованный подход к построению моделей механики деформируемого твёрдого тела. Часть 1. Основные соотношения механики сплошных сред. — Ижевск : Издательство ИКИ, 2021. — 288 с.

112. Rothman S. J., Nowicki L. J., Murch G. E. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1980. — Vol. 10. — P. 383–398.
113. Simo J. C., Miehe C. Associative coupled thermoplasticity at finite strains: Formulation, numerical analysis and implementation // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 1992. — Vol. 98, no. 1. — P. 41–104.
114. Simo J. C. Algorithms for static and dynamic multiplicative plasticity that preserve the classical return mapping schemes of the infinitesimal theory // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 1992. — Vol. 99, no. 1. — P. 61–112.
115. Simo J. C., Hughes T. J. R. *Computational inelasticity*. — New York : Springer, 1998. — 392 p.
116. Пальмов В. А. Теория определяющих уравнений в нелинейной термомеханике деформируемых тел. — СПб : Изд-во СПбГПУ, 2008. — 113 с.
117. Роговой А. А. Формализованный подход к построению моделей механики деформируемого твёрдого тела. Часть 2. Упругие и термо-упруго-неупругие процессы при конечных деформациях. — Ижевск : Издательство ИКИ, 2023. — 318 с.
118. Shutov A., Kreissig R. Finite strain viscoplasticity with nonlinear kinematic hardening: Phenomenological modeling and time integration // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 2008.
119. Вильчевская Е. Н. Тензорная алгебра и тензорный анализ. — СПб : Изд-во СПбГПУ, 2012. — 46 с.
120. Коробейников С. Н. Нелинейное деформирование твердых тел. — Новосибирск : Издательство СО РАН, 2000. — 262 с.
121. Lion A. A physically based method to represent the thermo-mechanical behaviour of elastomers // *Acta Mech.* — 1997. — Vol. 123, no. 1. — P. 1–25.
122. Lion A. Constitutive modelling in finite thermoviscoplasticity: a physical approach based on nonlinear rheological models // *Int. J. Plast.* — 2000. — Vol. 16, no. 5. — P. 469–494.
123. Поздеев А. А., Трусов П. В., Няшин Ю. И. Большие упругопластические деформации: теория, алгоритмы, приложения. — М. : Наука, 1986. — 232 с.

124. Wriggers P. Basic equations of continuum mechanics // Nonlinear Finite Element Methods. — Springer, 2008. — P. 19–102.
125. Rowlinson J. S., Swinton F. L. The statistical thermodynamics of mixtures // Liquids and Liquid Mixtures. — Butterworth-Heinemann, 1982. — P. 279–315.
126. Li Z., Bloomfield M. O., Oberai A. A. Simulation of finite-strain inelastic phenomena governed by creep and plasticity // Comput. Mech. — 2018. — Vol. 62, no. 3. — P. 323–345.
127. Shutov A. V., Ihlemann J. Analysis of some basic approaches to finite strain elasto-plasticity in view of reference change // Int. J. Plast. — 2014. — Vol. 63. — P. 183–197.
128. Wang Z., Grosseau-Poussard J.-L., Geandier G., Panicaud B. Stress distribution in depth of NiCr + Cr₂O₃ systems using high-energy synchrotron X-rays // Journal of Alloys and Compounds. — 2021. — Vol. 875. — P. 159958.
129. Monma K., Suto H., Oikawa H. Diffusion of Ni⁶³ and Cr⁵¹ in nickel-chromium alloys // Journal of the Japan Institute of Metals. — 1964. — Vol. 28, no. 4. — P. 188–192.
130. Sabioni A. C. S., Souza J. N. V., Ji V. et al. Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy // Solid State Ionics. — 2015. — Vol. 276. — P. 1–8.
131. Sabioni A. C. S., Huntz A. M., Souza J. N. V. et al. Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr₂O₃ // Philosophical Magazine. — 2008. — Vol. 88, no. 3. — P. 391–405.
132. Grosseau-Poussard J.-L., Panicaud B., Ben A. S. Modelling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters // Computational Materials Science. — 2013. — Vol. 71. — P. 47–55.
133. Dudova N. R., Kaibyshev R. O., Valitov V. A. Deformation mechanisms in Cr₂₀Ni₈₀ alloy at elevated temperatures // Physics of Metals and Metallography. — 2009. — Vol. 107, no. 4. — P. 409–418.

134. Ning Z., Zhou Q., Liu Z. et al. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behaviour of T91 // *Corrosion Science*. — 2021. — Vol. 189. — P. 109595.
135. Wu H., Liang Z., Zhu Z. et al. Oxidation resistance of the 316L manufactured by cold-rolled and selective laser melting in CO₂ and air // *Materials Today Communications*. — 2022. — Vol. 33. — P. 104889.
136. Desu R. K., Krishnamurthy H. N., Balu A. et al. Mechanical properties of austenitic stainless steel 304L and 316L at elevated temperatures // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2016. — Vol. 5, no. 1. — P. 13–20.
137. Benafia S., Retraint D., Panicaud B., Grosseau-Poussard J.-L. Influence of surface mechanical attrition treatment on the oxidation behavior of 316L stainless steel at 750°C // *Corros. Sci.* — 2014. — Vol. 63. — P. 012014.
138. Song S., Kan Q., Liu Y. et al. Tensile and creep behavior of 316L austenite stainless steel at elevated temperatures: experiment and crystal plasticity modeling // *Acta Mechanica Sinica*. — 2024. — Vol. 40. — P. 423091.