

Научная статья

УДК 536.2

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15312>

ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛА

Д. М. Пашковский¹ ✉, К. П. Фролова², Е. Н. Вильчевская²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ mr.vivivilka@icloud.com

Аннотация. Работа посвящена определению эффективных коэффициентов диффузии поликристаллического материала, для описания которого используется модель двухфазного композита, состоящего из матрицы и сфероидальных неоднородностей. Для учета взаимодействия между неоднородностями используется схема Мори – Танаки. В модели также учтен эффект сегрегации. Предложены две модели описания поликристаллического материала. В первой зерна моделируются неоднородностями, а граница зерен матрицей; во второй модели, наоборот, граница зерен моделируется неоднородностями, а зерна – матрицей материала. Результаты моделирования сравниваются с экспериментальными данными. Показано, что важно учитывать параметр сегрегации при расчете эффективных коэффициентов диффузии поликристаллического материала.

Ключевые слова: двухфазный композит, поликристаллический материал, схема Мори – Танаки, эффективные диффузионные свойства, эффект сегрегации

Финансирование: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 18–19–00160.

Для цитирования: Пашковский Д. М., Фролова К. П., Вильчевская Е. Н. Эффективные диффузионные свойства поликристалла // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3. С. 154–168. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15312>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15312>

EFFECTIVE DIFFUSION PROPERTIES OF A POLYCRYSTAL

D. M. Pashkovsky¹ ✉, K.P. Frolova², E. N. Vilchevskaya²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Institute for Problems in Mechanical Engineering RAS, St. Petersburg, Russia

✉ mr.vivivilka@icloud.com

Abstract. The paper deals with the calculation of polycrystalline material effective diffusion coefficients. The polycrystalline material has been simulated by two-phase composite consisting of matrix and spheroidal inhomogeneities. The Mori – Tanaka scheme was used to account interactions between inhomogeneities. The proposed simulation took into account the effect of segregation as well. The paper put forward two models to describe the polycrystalline material.



The former considered grains to be inhomogeneities, and grain boundaries to be a material matrix. The latter, in contrast, did the grain boundaries to be inhomogeneities, and the grains to be a material matrix. The simulation results were compared with experimental data. The importance of taking into account the segregation parameter when calculating effective diffusion coefficients of polycrystalline material was shown.

Keywords: two-phase composite, polycrystalline material, Mori – Tanaka scheme, effective diffusion properties, segregation effect

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Project No. 18–19–00160).

For citation: Pashkovsky D. M., Frolova K. P., Vilchevskaya E. N., Effective diffusion properties of a polycrystal, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 15 (3) (2022) 154–168. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15312>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Задача определения эффективных коэффициентов диффузии твердых тел является актуальной для многих областей промышленности и строительства. Процесс диффузии газа в твердом теле может приводить к образованию пор, трещин или других микродефектов, которые со временем могут развиваться и приводить к разрушению элементов конструкции. Поэтому важно учитывать концентрации диффундирующего вещества при оценке прочностных свойств материала.

К основным практическим приложениям данной проблемы следует отнести борьбу с водородным охрупчиванием металлов и сплавов и разрушением тонких пленок. При водородном охрупчивании, вследствие диффузии водорода, в металлическом сплаве происходит снижение прочностных свойств, которое в дальнейшем приводит к разрушению материала [1]. Данный эффект особенно важно учитывать в конструкциях водородной энергетики или при проектировании топливных элементов в транспортных средствах, работающих на водородном топливе. Под тонкими пленками в данном случае подразумеваются тонкие слои другого материала, нанесенные на элементы конструкции. Одним из самых характерных примеров является антикоррозийное покрытие. Наличие дефектов в таких покрытиях может приводить к повышенным концентрациям диффундирующего вещества и нарушению изоляции металлов от агрессивной среды.

В данной работе решается задача количественного определения коэффициентов диффузии поликристаллического материала, который представляет собой неоднородный материал, состоящий из большого числа произвольно ориентированных монокристаллов, каждый из которых может иметь разные химические и физические свойства.

Монокристалл в литературе также называют «зерном», а пространство между монокристаллами – «границей зерен» [2].

Существует много различных математических моделей для количественного определения коэффициентов диффузии поликристаллического материала. Так, например, в работе Э. В. Харта [3] были получены коэффициенты объемной диффузии для случая, когда в материале имеются дислокации; при этом использовалось уравнение, напоминающее правило смесей. В работе Р. М. Баррера [4] использовано сходство между процессами теплопроводности и диффузии, что позволило определить тензор эффективных коэффициентов диффузии аналогично тензору проводимости в задаче теплопроводности. Также это позволило получить соотношение между эффективными характеристиками и свойствами составляющих материала. Подход Баррера также используется в других работах [5, 6].

В работе И. Чжана и Л. Лю [7] было отмечено, что, в отличие от температуры, в задаче теплопроводности, концентрация в задаче диффузии не является непрерывной функцией на границе раздела фаз. Это обусловлено тем, что диффундирующее вещество скапливается на границе или внутри неоднородностей, поэтому концентрация имеет скачок. Данное

явление носит название эффекта сегрегации. В работах И. В. Беловой и Г. Е. Марч [8, 9] введен параметр сегрегации в уравнения Харта и Максвелла – Гарнетта для расчета эффективных свойств материала, состоящего из границ зерен и сферических зерен. В работе А. Г. Князевой и др. [2] метод Мори – Танаки и схема гомогенизации Максвелла представлены в терминах тензоров вклада в диффузию, на основании чего рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии изотропного материала, состоящего из сфероидальных зерен, представляющих собой неоднородности, и границ зерен, представляющих собой матрицу. При этом в статье [2] эффект сегрегации не был учтен на этапе осреднения полей. В работе [10] эффект сегрегации был учтен на всех этапах решения задачи гомогенизации при рассмотрении трансверсально-изотропного материала с порами, анизотропия которого обусловлена геометрией микроструктуры.

Целью работы является сравнение двух подходов к моделированию поликристаллического материала.

При этом в первом из них зерна моделируются неоднородностями, а граница зерен матрицей, а во втором наоборот – граница зерен моделируется неоднородностями, а зерна – матрицей материала. Для того чтобы сравнить эти модели, требуется построить тензор эффективных коэффициентов диффузии \mathbf{D}_{eff} . Для его построения используются результаты, полученные в работе [10]. При этом тензор \mathbf{D}_{eff} будет иметь одинаковый вид для обеих моделей материала. Различие моделей будет отражено в количественных значениях используемых микроструктурных параметров.

Постановка задачи

Для достижения поставленной цели решаются две задачи. Во-первых, требуется выбрать модель описания поликристаллического материала (рис. 1, I), которая бы наилучшим образом аппроксимировала эффективные диффузионные коэффициенты реального материала. Во-вторых, требуется построить выражение для тензора \mathbf{D}_{eff} . Для этого нужно решить задачу гомогенизации (рис. 1, II). Далее рассмотрим каждую из задач подробнее.

Для описания поликристаллического материала рассматриваются две модели двухфазного композита (см. рис. 1):

- матрица – граница зерен, неоднородности – зерна (M1);
- матрицы – зерна, неоднородности – граница зерен (M2).

В обеих моделях композит состоит из матрицы материала и помещенных в нее изолированных неоднородностей; при этом матрица материала и неоднородности обладают разными физическими свойствами.

Модели M1 и M2 различаются только значениями микроструктурных параметров: параметра сегрегации s и отношения главных полуосей сфероида γ (см. таблицу). Распределение неоднородностей считается изотропным.

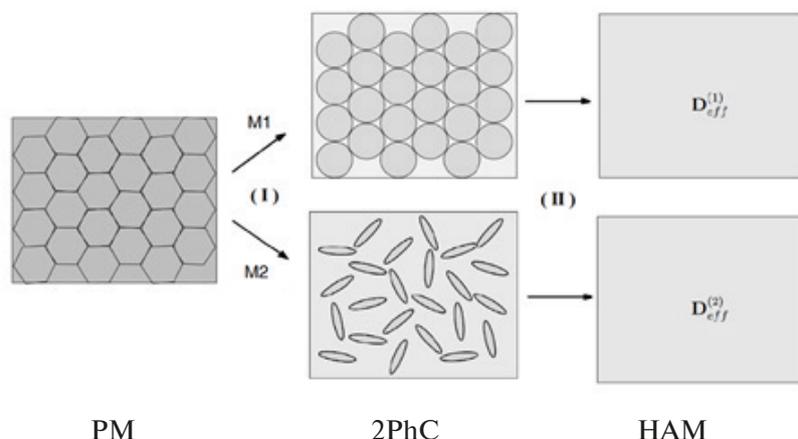


Рис. 1. Схема аппроксимации поликристаллического материала (PM) с использованием модели 1 (M1) и модели 2 (M2) в две стадии: моделирование (I), гомогенизация (II); 2PhC – 2-фазный композит, HAM – однородный анизотропный материал; справа указаны соответствующие тензоры



Таблица

Параметры использованных моделей и их значения

Номер модели	Параметр сегрегации s	Отношение главных полуосей сфероида γ
1	$s > 1$	1,00
2	$s < 1$	0,05 – 0,10

На границе раздела фаз «матрица (+) / неоднородность (-)» ставятся следующие граничные условия [8, 9]:

$$D_0 \frac{\partial c(x)}{\partial n} \Big|_{x \rightarrow \partial V_1+} = D_1 \frac{\partial c(x)}{\partial n} \Big|_{x \rightarrow \partial V_1-}; \quad (1)$$

$$c(x) \Big|_{x \rightarrow \partial V_1+} = s c(x) \Big|_{x \rightarrow \partial V_1-}, \quad (2)$$

где D_0, D_1 – коэффициенты диффузии матрицы материала и неоднородности, соответственно; $c(x)$ – функция концентрации от координаты; ∂V_1 – граница неоднородности; \mathbf{n} – вектор внешней нормали к границе неоднородности, s – параметр сегрегации.

Условие (1) отвечает за равенство потоков на границе раздела фаз, а (2) описывает эффект сегрегации, т. е. скачок концентрации на границе между матрицей и неоднородностью.

В модели М1 параметр сегрегации s принимает значение больше единицы, а в М2 он принимает значения меньше единицы. Это следует из того, что диффундирующее вещество скапливается вдоль границ зерен.

В М1 рассматриваются неоднородности сферической формы, поэтому $\gamma = 1$; в М2 граница зерен представляет собой сильно сплюснутый сфероид, поэтому параметр γ берется в диапазоне от 0,05 до 0,10.

Матрица и неоднородности состоят из изотропного материала с тензорами диффузии, имеющими следующий вид:

$$\mathbf{D}_0 = D_0 \mathbf{E}, \quad \mathbf{D}_i = D_i \mathbf{E}, \quad (3)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -ой неоднородности, \mathbf{E} – единичный тензор второго ранга.

Для модели М1 $D_i < D_0$, так как коэффициент диффузии зерен всегда меньше, чем коэффициент границы зерен. Для модели М2 наоборот: $D_i > D_0$.

Далее после выбора модели описания поликристаллического материала строится выражение для тензора эффективных коэффициентов диффузии \mathbf{D}_{eff} . Для этого требуется осуществить процедуру гомогенизации, которая заключается в переходе от неоднородного материала к однородной континуальной среде с анизотропными свойствами [11].

В процессе решения задачи гомогенизации учитывается взаимодействие между неоднородностями. Для этого используется схема Мори – Танаки, основная идея которой заключается в том, что каждая из неоднородностей помещается в однородное поле (в контексте задачи диффузии в качестве такого поля выступает либо градиент концентрации, либо диффузионный поток), равное среднему полю по матрице материала [12]. Схема Мори – Танаки относится к методам эффективного поля, к которым также относят широко используемые схемы Максвелла и Канауна – Левина. Схема Мори – Танаки, в отличие от двух последних схем, не имеет сингулярности при объемной доле неоднородностей, равной единице, что позволяет корректно использовать модель М1, так как в ней концентрация неоднородностей составляет около 95 – 99 %.

Вклад изолированной неоднородности

Для определения вклада изолированной неоднородности в эффективные свойства материала, проводятся рассуждения, аналогичные приведенным в нашей статье [10]. При решении задачи гомогенизации в рассмотрение вводятся концентрации и потоки, осредненные по объему. Операция осреднения обозначается угловыми скобками, и подстрочным буквенным обозначением объема, по которому идет осреднение.

Предполагается, что на границе рассматриваемого репрезентативного объема V задана концентрация $c(\mathbf{x})|_{\partial V} = \mathbf{G}^0 \cdot \mathbf{x}$. Тогда значения градиента концентрации $\langle \nabla c \rangle_V$, осредненного по репрезентативному объему V , будут равны \mathbf{G}^0 . При этом поток $\langle \mathbf{J} \rangle_V$, также осредненный по репрезентативному объему V , зависит от микроструктуры материала.

Градиент концентрации $\langle \nabla c \rangle_V$ складывается из среднего градиента концентрации вещества $\langle \nabla c \rangle_m$, распределенного в матрице, среднего градиента концентрации вещества $\langle \nabla c \rangle_{in}$, распределенного внутри неоднородности объемом V_1 , и вещества, скопившегося на границе раздела матрицы и неоднородности в результате возникающего эффекта сегрегации:

$$\mathbf{G}^0 = \langle \nabla c \rangle_V = \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \langle \nabla c \rangle_m + \frac{V_1}{V} \langle \nabla c \rangle_{in} + \frac{1}{V} \int_{\partial V_1} \mathbf{n} (c_0 - c_1) d(\partial V_1). \quad (4)$$

С учетом условия (2) выражение (4) преобразуется к следующему виду:

$$\mathbf{G}^0 = \langle \nabla c \rangle_V = \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \langle \nabla c \rangle_m + s \frac{V_1}{V} \langle \nabla c \rangle_{in}. \quad (5)$$

Поток $\langle \mathbf{J} \rangle_V$ непрерывен при переходе через границу раздела фаз и состоит из двух слагаемых:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \langle \mathbf{J} \rangle_m + \frac{V_1}{V} \langle \mathbf{J} \rangle_{in}. \quad (6)$$

С учетом первого закона Фика выражение (6) принимает следующий вид:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = - \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \mathbf{D}_0 \cdot \langle \nabla c \rangle_m - \frac{V_1}{V} \mathbf{D}_1 \cdot \langle \nabla c \rangle_{in}. \quad (7)$$

Выражение (7) с учетом (5) преобразуется к виду

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = - \mathbf{D}_0 \cdot \langle \nabla c \rangle_V - \frac{V_1}{V} (\mathbf{D}_1 - s \mathbf{D}_0) \cdot \langle \nabla c \rangle_{in}. \quad (8)$$

Далее $\langle \nabla c \rangle_{in}$ выражается через $\langle \nabla c \rangle_V$:

$$\langle \nabla c \rangle_{in} = \Lambda_c \cdot \langle \nabla c \rangle_V = \Lambda_c \cdot \mathbf{G}^0. \quad (9)$$

Тензор Λ_c является решением задачи Эшелби для диффузии. Выражение для этого тензора получено в работе [10] и имеет вид:

$$\Lambda_c = [s \mathbf{E} + \mathbf{P} \cdot (\mathbf{D}_1 - s \mathbf{D}_0)]^{-1}, \quad (10)$$

где \mathbf{P} – тензор Хилла.

Уравнение (8) с учетом (9) преобразуется следующим образом:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = - \left(\mathbf{D}_0 + \frac{V_1}{V} (\mathbf{D}_1 - s \mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_c \right) \cdot \mathbf{G}^0 = \mathbf{D}_{eff} \cdot \mathbf{G}^0. \quad (11)$$

Таким образом, неоднородный материал, состоящий из матрицы и неоднородности, был заменен однородным анизотропным материалом с тензором эффективной диффузии \mathbf{D}_{eff} .



Метод Мори – Танаки

В данном разделе рассматривается материал общего вида, состоящий из матрицы и неоднородностей в количестве n . Взаимодействие неоднородностей описывается по схеме Мори – Танаки [12]. Основная идея этой схемы представлена на рис. 2. Каждая из неоднородностей рассматривается как изолированная и помещается в эффективное однородное поле градиента концентрации \mathbf{G}^{eff} , отличное от приложенного (\mathbf{G}^0) и равное среднему полю по матрице материала $\langle \nabla c \rangle_m$.

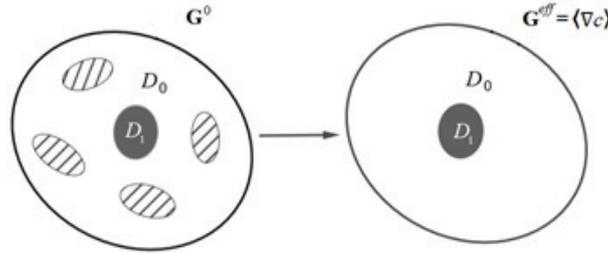


Рис. 2. Схема Мори – Танаки:

взаимодействие изолированных неоднородностей (слева) учитывается посредством помещения каждой из них в эффективное поле, равное среднему по матрице материала (справа)

Градиент концентрации $\langle \nabla c \rangle_V$ записывается следующим образом:

$$\mathbf{G}^0 = \langle \nabla c \rangle_V = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \langle \nabla c \rangle_{in}^i + (1 - \phi) \langle \nabla c \rangle_m + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \int_{\partial V_i} \mathbf{N}_i (c_0 - c_i) d(\partial V_i), \quad (12)$$

где V_i , ∂V_i – объем и граница i -ой неоднородности; \mathbf{N}_i – нормаль к ее границе; ϕ – объемная доля неоднородностей.

С учетом граничных условий (1) и (2) выражение (12) преобразуется к следующему виду:

$$\mathbf{G}^0 = \langle \nabla c \rangle_V = s \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \langle \nabla c \rangle_{in}^i + (1 - \phi) \langle \nabla c \rangle_m. \quad (13)$$

Из выражения (13) можно выразить $(1 - \phi) \langle \nabla c \rangle_m$:

$$(1 - \phi) \langle \nabla c \rangle_m = \mathbf{G}^0 - s \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \langle \nabla c \rangle_{in}^i. \quad (14)$$

С учетом взаимодействия по схеме Мори – Танаки, $\langle \nabla c \rangle_{in}^i$ запишется следующим образом:

$$\langle \nabla c \rangle_{in}^i = \Lambda_c^i \cdot \langle \nabla c \rangle_m \quad (15)$$

где Λ_c^i – тензор концентрации для i -ой неоднородности.

Осредненный поток представляется в следующем виде:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \langle \mathbf{J} \rangle_{in}^i + (1 - \phi) \langle \mathbf{J} \rangle_m. \quad (16)$$

Далее выражение (16) преобразуется с учетом закона Фика:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \mathbf{D}_i \cdot \langle \nabla c \rangle_{in}^i - (1-\varphi) \mathbf{D}_0 \cdot \langle \nabla c \rangle_m. \quad (17)$$

С учетом формулы (14) выражение (17) преобразуется к следующей форме:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = -\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{G}^0 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i (\mathbf{D}_i - s\mathbf{D}_0) \cdot \langle \nabla c \rangle_{in}^i. \quad (18)$$

Из соотношений (14) и (15) получается выражение для $\langle \nabla c \rangle_{in}^i$:

$$\langle \nabla c \rangle_{in}^i = \Lambda_c^i \cdot \left[s \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \Lambda_c^i + (1-\varphi) \mathbf{E} \right]^{-1} \cdot \mathbf{G}^0. \quad (19)$$

Далее форма (18) преобразуется, с учетом выражения (19), к следующему виду:

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = -\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{G}^0 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i (\mathbf{D}_i - s\mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_c^i \cdot \left[s \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \Lambda_c^i + (1-\varphi) \mathbf{E} \right]^{-1} \cdot \mathbf{G}^0. \quad (20)$$

С учетом закона Фика получаем формулу

$$\langle \mathbf{J} \rangle_V = -\mathbf{D}_{eff} \cdot \mathbf{G}^0. \quad (21)$$

Из равенств (20) и (21) следует, что выражение для \mathbf{D}_{eff} выглядит следующим образом:

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathbf{D}_0 + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i (\mathbf{D}_i - s\mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_c^i \cdot \left[s \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \Lambda_c^i + (1-\varphi) \mathbf{E} \right]^{-1}. \quad (22)$$

Далее преобразуем выражение (22) с учетом осреднения и равенства $\mathbf{D}_i = \mathbf{D}_1$:

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathbf{D}_0 + \varphi (\mathbf{D}_1 - s\mathbf{D}_0) \cdot \langle \Lambda \rangle_c \cdot \left[s\varphi \langle \Lambda \rangle_c + (1-\varphi) \mathbf{E} \right]^{-1}. \quad (23)$$

Тензор эффективной диффузии

Для сфероидальных неоднородностей тензор Хилла принимает следующий вид [11]:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{D_0} [f_0(\gamma)(\mathbf{E} - \mathbf{nn}) + (1 - 2f_0(\gamma))\mathbf{nn}], \quad (24)$$

где функция $f_0(\gamma)$ выражается как

$$f_0(\gamma) = \frac{[1 - g(\gamma)]\gamma^2}{2(\gamma^2 - 1)}, \quad g(\gamma) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma\sqrt{1-\gamma^2}} \arctan\left(\frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma}\right), & \gamma < 1; \\ \frac{1}{3}, & \gamma = 1; \\ \frac{1}{2\gamma\sqrt{1-\gamma^2}} \log\left(\frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1}}{\gamma - \sqrt{\gamma^2 + 1}}\right), & \gamma > 1. \end{cases} \quad (25)$$

Для вычисления обратного тензора второго ранга используем формулу Шермана – Моррисона [14]. В общем случае она выглядит следующим образом:

$$\mathbf{B}^{-1} = (\mathbf{A} + \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \frac{1}{1 + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{n}_1} (\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{A}^{-1}), \quad (26)$$



где $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ – произвольные векторы; \mathbf{A}, \mathbf{B} – тензоры второго ранга.

В случае, когда тензор $\mathbf{A} = \mathbf{E}$, формула (26) преобразуется к виду

$$\mathbf{B}^{-1} = (\mathbf{E} + \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)^{-1} = \mathbf{E} - \frac{1}{1 + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_1} \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2. \quad (27)$$

Вычислим обратный тензор в выражении (10) и получим следующее уравнение:

$$\langle [s\mathbf{E} + \mathbf{P} \cdot (\mathbf{D}_1 - s\mathbf{D}_0)]^{-1} \rangle = A_1 \mathbf{E} + A_2 \langle \mathbf{nn} \rangle, \quad (28)$$

где

$$A_1 = \frac{1}{s + \frac{f_0(D_1 - D_0 s)}{D_0}},$$

$$A_2 = \frac{D_0(3f_0 - 1)(D_1 - D_0 s)}{(D_1 - 2D_1 f_0 + 2D_0 f_0 s)(D_1 f_0 + D_0 s - D_0 f_0 s)}.$$

В случае, когда существует некоторое преимущественное распределение неоднородностей по ориентациям, его можно учесть при помощи функции распределения следующего вида:

$$\psi_1(\nu, \xi) = \frac{1}{2\pi} \left[(\xi^2 + 1) \exp(-\xi\nu) - \frac{1}{2} \exp(-\xi\pi) \right], \quad \nu \in [0, \pi], \quad (29)$$

где ξ – параметр разброса ориентаций, ν – зенитный угол в сферической системе координат.

В работе [15] рассматривается другая функция распределения, которая имеет следующий вид:

$$\psi_2(\nu, \xi) = \frac{1}{2\pi} \left[(\xi^2 + 1) \exp(-\xi\nu) + \xi \exp\left(-\xi \frac{\pi}{2}\right) \right], \quad \nu \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]. \quad (30)$$

На рис. 3 показано влияние параметра ξ на разброс ориентаций неоднородностей. При $\xi = 0$ все неоднородности ориентированы случайным образом, поэтому преимущественное направление отсутствует. При увеличении ξ ориентации неоднородностей стремятся к заданному преимущественному направлению.

Вектор ориентации задается в сферической системе координат следующим образом:

$$\mathbf{n} = \cos(\theta) \sin(\nu) \mathbf{e}_1 + \sin(\theta) \sin(\nu) \mathbf{e}_2 + \cos(\nu) \mathbf{e}_3, \quad (31)$$

где $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ – ортонормированный базис; θ – азимутальный угол в сферической системе координат.

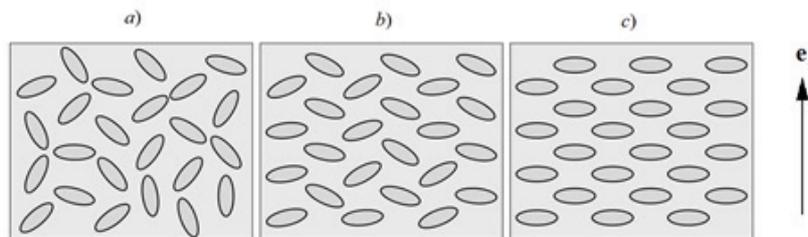


Рис. 3. Влияние значений параметра ξ на разброс ориентаций неоднородностей относительно преимущественного направления \mathbf{e}_3 ; $\xi = 0$ (a), 7 (b), 100 (c)

Осредненный тензор $\langle \mathbf{nn} \rangle$, с учетом функции распределения ψ_1 , вычисляется по следующей формуле:

$$\langle \mathbf{nn} \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathbf{nn} \psi_1(\nu, \xi) \sin(\varphi) d\theta d\nu. \quad (32)$$

В результате получаем следующее выражение для диады $\langle \mathbf{nn} \rangle$ (преимущественное направление \mathbf{e}_3):

$$\langle \mathbf{nn} \rangle = N_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + N_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + N_3 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3. \quad (33)$$

Компоненты $\langle \mathbf{nn} \rangle$ имеют следующий вид:

$$N_1 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{6\pi}{\xi^2 + 9} - \frac{2\pi}{3(\xi^2 + 9)} \xi^2 \exp(-\pi\xi) \right], \quad (34)$$

$$N_2 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{6\pi}{\xi^2 + 9} - \frac{2\pi}{3(\xi^2 + 9)} \xi^2 \exp(-\pi\xi) \right], \quad (35)$$

$$N_3 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{6\pi}{\xi^2 + 9} + \frac{2\pi\xi^2}{\xi^2 + 9} + \frac{4\pi}{3(\xi^2 + 9)} \xi^2 \exp(-\pi\xi) \right]. \quad (36)$$

В случае функции распределения ψ_2 тензор $\langle \mathbf{nn} \rangle$ вычисляется по формуле

$$\langle \mathbf{nn} \rangle = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \mathbf{nn} \psi_2(\nu, \xi) \sin(\nu) d\theta d\nu. \quad (37)$$

Тензор $\langle \mathbf{nn} \rangle$ будет иметь вид (33), но с другими компонентами:

$$N_1 = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + 9} \left[6\pi + 2\pi\xi \exp\left(-\frac{\pi}{2}\xi\right) \right] - \frac{\pi}{3} \xi \exp\left(-\frac{\pi}{2}\xi\right) \right\}, \quad (38)$$

$$N_2 = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + 9} \left[6\pi + 2\pi\xi \exp\left(-\frac{\pi}{2}\xi\right) \right] - \frac{\pi}{3} \xi \exp\left(-\frac{\pi}{2}\xi\right) \right\}, \quad (39)$$

$$N_3 = \exp\left(-\frac{\pi}{2}\xi\right) \frac{\xi^2 + 3}{3(\xi^2 + 9)} \left[\xi + 3 \exp\left(\frac{\pi}{2}\xi\right) \right]. \quad (40)$$

Итоговое выражение для тензора $\langle \mathbf{\Lambda} \rangle_c$ имеет следующий вид:

$$\langle \mathbf{\Lambda} \rangle_c = \left\langle \left[s\mathbf{E} + \mathbf{P} \cdot (\mathbf{D}_1 - s\mathbf{D}_0) \right]^{-1} \right\rangle = A_1 \mathbf{E} + A_2 (N_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + N_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + N_3 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3). \quad (41)$$

Выражение для \mathbf{D}_{eff} (22) преобразуется с учетом (41) к виду

$$\mathbf{D}_{eff} = D_0 \mathbf{E} + (D_1 - sD_0) \varphi [B_1 (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2) + B_2 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3], \quad (42)$$

где коэффициенты B_1 и B_2 следуют выражениям:

$$B_1 = \frac{A_1 + A_2 N_1}{s\varphi(A_1 + A_2 N_1) + (1 - \varphi)},$$

$$B_2 = \frac{A_1 + A_2 N_3}{s\varphi(A_1 + A_2 N_3) + (1 - \varphi)}.$$



Построенное выражение для тензора эффективных коэффициентов диффузии (42) используется для обеих моделей поликристаллического материала. Различие моделей заключается только в числовых значениях микроструктурных параметров.

Результаты

Исследуем зависимость компонент тензора \mathbf{D}^{eff} от различных обобщенных микроструктурных параметров. Коэффициент диффузии границы зерен принят равным $D_{gb} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$, а коэффициент диффузии зерна – равным $D_{gr} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Остальные микроструктурные параметры указаны выше в таблице.

Сначала сравним влияние функций ψ_1 и ψ_2 (распределения неоднородностей по ориентациям) на эффективные диффузионные свойства. В модели М1 материал изотропный, так как неоднородности имеют сферическую форму, поэтому эффективные коэффициенты диффузии не зависят от выбора функции распределения. Для модели М2 на рис. 4 показан график зависимости компонент тензора \mathbf{D}^{eff} от параметра разброса ξ .

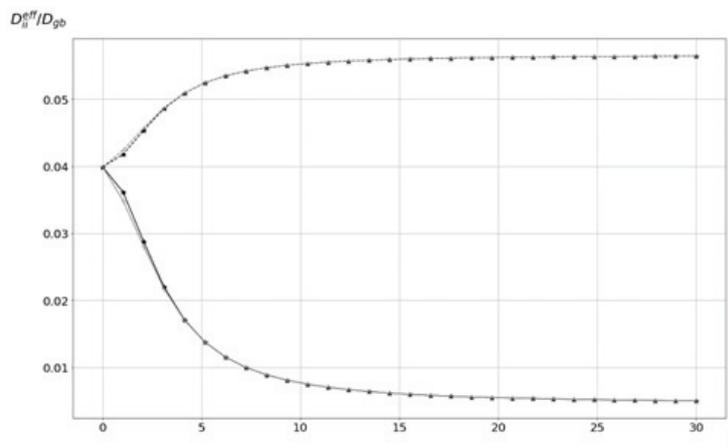


Рис. 4. Зависимости отношений D_{11}^{eff} / D_{gb} и D_{33}^{eff} / D_{gb} (компонент тензора \mathbf{D}^{eff}) от параметра ξ для функций ψ_1 и ψ_2 (распределения неоднородностей по ориентациям); модель М2; $\gamma = 0,05$; $\varphi_{gr} = 0,5$; $s = 1$ (все 4 кривые совпадают)

Функции распределения ψ_1 и ψ_2 определяются соответственно формулами (29) и (30). На рис. 4 видно, что эффективные свойства не зависят от того, какую из функций распределения выбрать для учета разброса ориентаций неоднородностей. Далее рассматривается \mathbf{D}^{eff} с учетом функции распределения (29).

Также отметим, что при $\xi = 0$ выбор функции распределения не оказывает какого-либо влияния на эффективные коэффициенты диффузии, так как это соответствует изотропному распределению неоднородностей. Предположим, что в материале неоднородности распределены изотропно ($\xi = 0$), поэтому все компоненты тензора эффективных коэффициентов диффузии \mathbf{D}^{eff} будут одинаковыми.

На рис. 5 показаны зависимости D^{eff} / D_{gb} от объемной доли зерен φ_{gr} для моделей М1 и М2. График построен для объемных долей в пределах от 0 до 1, для того чтобы проверить, совпадают ли две модели в предельных случаях при $s = 1$. В реальных же поликристаллических материалах концентрация зерен φ_{gr} близка к единице.

Две модели при значении параметра сегрегации $s = 1$ совпадают при $\varphi_{gr} = 0$ и 1 (см. рис. 5). Видно также, что поведение кривых для моделей М1 и М2 сильно различается при любых значениях объемной доли φ_{gr} , поэтому нельзя говорить об эквивалентности двух моделей при заданных значениях параметров (см. таблицу).

На рис. 6 показано влияние параметра сегрегации s на эффективный коэффициент диффузии при больших значениях объемных долей зерен.

Видно, что изменение параметра сегрегации больше влияет на зависимости для модели М2, чем на таковые для модели М1. Для обеих моделей характерно, что при увеличении параметра сегрегации эффективный коэффициент диффузии уменьшается. В модели М1

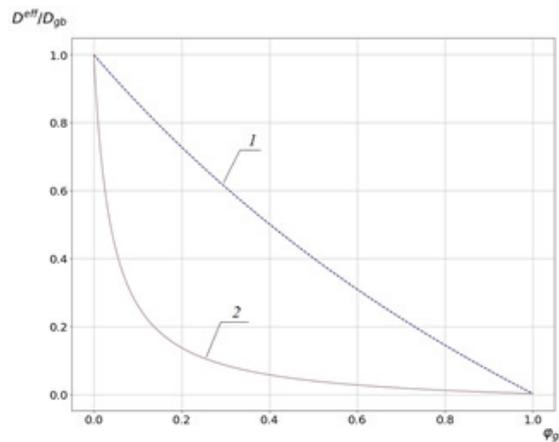


Рис. 5. Зависимости отношения D_{33}^{eff} / D_{gb} (компоненты тензора \mathbf{D}_{eff}) от объемной доли зерен φ_{gr} для обеих моделей; $\gamma = 1,00$ для модели М1 (кривая 1) и $\gamma = 0,05$ для модели М2 (2); $s = 1,0, \xi = 0,0$

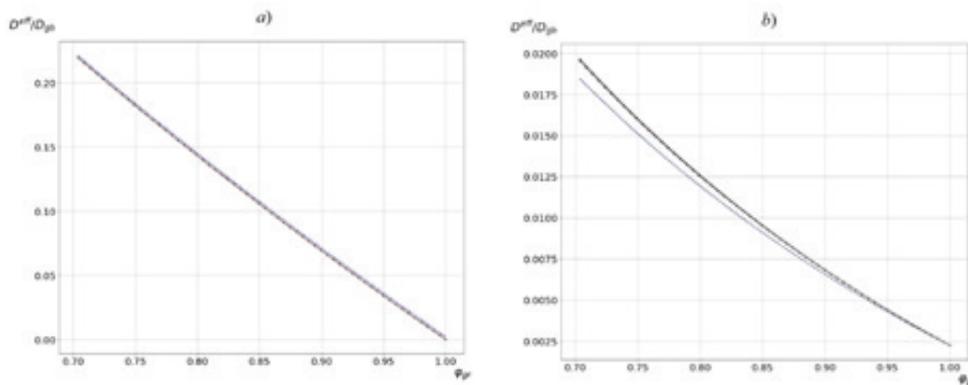


Рис. 6. Зависимости отношения D_{33}^{eff} / D_{gb} (компоненты тензора \mathbf{D}_{eff}) от объемной доли зерен φ_{gr} для моделей М1 (а) и М2 (б) при разных значениях параметра сегрегации s : 1, 10, 100 (а) и 1, 0,1 и 0,01 (б);
кривая $s = 1$ для М2 отделилась от остальных, которые совпали; для М1 совпали все кривые

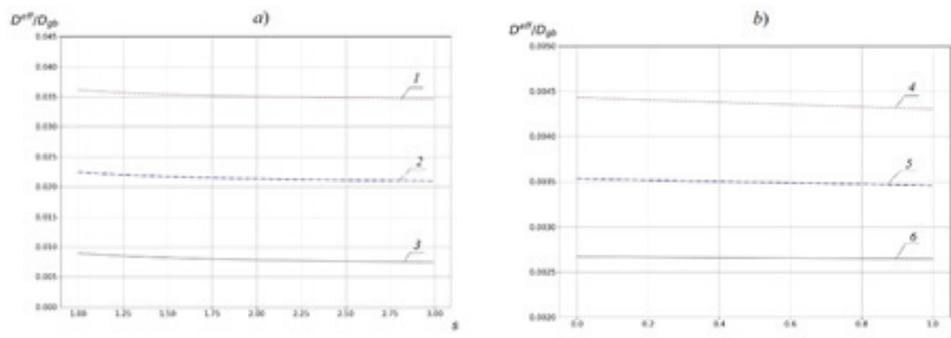


Рис. 7. Зависимости отношения D_{33}^{eff} / D_{gb} от параметра сегрегации s для моделей М1 (а) и М2 (б) при разных значениях параметров γ и φ_{gr} ; $\xi = 0,0$; а) $\gamma = 1,00, \varphi = 0,95$ (1), 0,97 (2), 0,99 (3); б) $\gamma = 0,05, \varphi = 0,05$ (4), 0,03 (5), 0,01 (6)



при больших концентрациях неоднородностей параметр сегрегации практически не влияет на изменение эффективного коэффициента диффузии.

На рис. 7 показана зависимость D^{eff} / D_{gb} от параметра сегрегации s при больших объемных долях зерен (в диапазоне от 33% до 99%). Видно, что параметр сегрегации не оказывает большого влияния на изменение эффективного коэффициента диффузии для обеих моделей, но при этом наблюдается незначительное убывание коэффициента диффузии при увеличении s .

Верификация обеих моделей

В данном разделе проводится сравнение построенной математической модели с экспериментальными данными. В статье [16] приведены экспериментальные данные для зависимости коэффициента эффективной диффузии водорода в никеле от размера зерна d .

В модели М1 за сферические неоднородности приняты зерна с коэффициентом диффузии $D_1 = 9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, а за матрицу принята граница зерен с $D_0 = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. В модели М2 наоборот: $D_0 = 9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, а $D_1 = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Остальные микроструктурные параметры указаны в таблице.

Объемная доля границ зерен вычисляется по формуле из статьи [16]:

$$\varphi_{GB} = Ad^p, \quad A = 8,138 \cdot 10^{-3}, \quad p = -0,636. \quad (43)$$

Объемная доля зерен вычисляется по следующей формуле:

$$\varphi = 1 - \varphi_{GB} = 1 - Ad^p. \quad (44)$$

Сначала построим зависимость D^{eff} от размера зерна d для обеих моделей при $s = 1$.

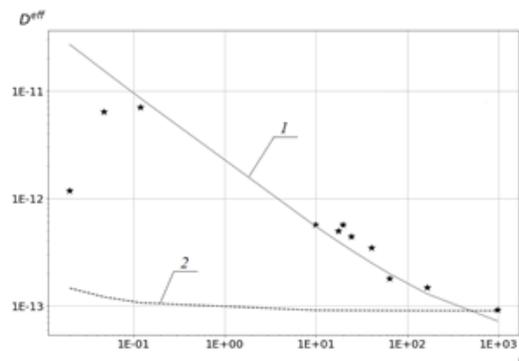


Рис. 8. Расчетные (линии) и экспериментальные (символы) зависимости компоненты тензора D^{eff} от d для моделей М1 (1) и М2 (2) при $s = 1$

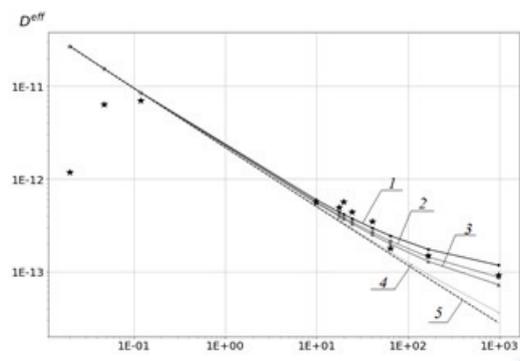


Рис. 9. Расчетные (линии) и экспериментальные (символы) зависимости компоненты тензора D^{eff} от d для модели М1 при разных значениях параметра сегрегации s : 1,0 (1); 1,5 (2); 2,0 (3); 10 (4) и 100 (5)

На рис. 8 видно, что модель M1 хорошо описывает экспериментальные данные. Ошибка аппроксимации экспериментальных данных для модели M2 очень большая, поэтому далее будет рассматриваться только модель M1.

На рис. 9 показано влияние параметра сегрегации s . Видно, что важно учитывать параметр сегрегации при аппроксимации эффективных коэффициентов диффузии. Наилучшее приближение экспериментальных данных достигается при значениях s в диапазоне от 1 до 2.

Таким образом, на практике для аппроксимации коэффициентов диффузии поликристаллического материала рекомендуется использовать модель M1 (матрица – границы зерен, неоднородности – зерна), а не модель M2 (матрица – зерна, а неоднородности – границы зерен). Также нужно отметить, что при размерах зерен меньше 0,1 мкм в экспериментальных данных наблюдается уменьшение значений эффективных коэффициентов диффузии, связанное с дополнительными внутренними эффектами. В работе [8] говорится о том, что уменьшение значения коэффициента диффузии связано с ростом количества растворенных веществ при уменьшении размера зерна. Поскольку этот эффект не учитывается в математической модели материала, обе модели и не описывают эффективные диффузионные свойства при размерах зерен меньше 0,1 мкм. Также отметим, что параметр сегрегации не оказывает существенного влияния на эффективный коэффициент диффузии в случае сферических зерен. Влияние параметра сегрегации при сфероидальных зернах в данной работе не исследовалось; решение этой задачи планируется осуществить в нашей дальнейшей работе.

Заключение

В работе рассмотрены два подхода к описанию поликристаллического материала. При этом в первом случае зерна моделируются неоднородностями, а граница зерен матрицей, а во втором наоборот: граница зерен моделируется неоднородностями, а зерна – матрицей материала. Модели используются для аппроксимации эффективных коэффициентов диффузии поликристаллического материала и учитывают эффект сегрегации, а также влияние зерен друг на друга; применяется схема Мори – Танаки. Построено аналитическое приближение тензора эффективных коэффициентов диффузии для случая сфероидальных неоднородностей. Проведена верификация моделей на экспериментальных данных. Показано, что важно учитывать параметр сегрегации при расчете эффективных коэффициентов диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев Ю. А., Полянский В. А., Седова Ю. С., Беляев А. К. Модели влияния водорода на механические свойства металлов и сплавов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ). Механика. 2020. № 3. С. 136–160.
2. Knyazeva A. G., Grabovetskaya G. P., Mishin I. P., Sevostianov I. On the micromechanical modelling of the effective diffusion coefficient of a polycrystalline material // Philosophical Magazine. 2015. Vol. 95. No. 19. Pp. 2046–2066.
3. Hart E. W. Thermal conductivity // Acta Metallurgica. 1957. Vol. 5. No. 9. Pp. 597–605.
4. Barrer R. M. Diffusion and permeation in heterogeneous media // Diffusion in polymers. Edited by J. Crank and G. S. Park. London: Academic Press, 1968. 259 p.
5. Bell G. E., Crank J. Influence of imbedded particles on steady-state diffusion // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1974. Vol. 70. No. 2. Pp. 1259–2732.
6. Cussler E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 631 p.
7. Zhang Y., Liu L. On diffusion in heterogeneous media // American Journal of Science. 2012. Vol. 312. No. 9. Pp. 1028–1047.
8. Belova I. V., Murch G. E. Diffusion in nanocrystalline materials // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. No. 5. Pp. 873–878.
9. Belova I. V., Murch G. E. The effective diffusivity in polycrystalline material in the presence of interphase boundaries // Philosophical Magazine. 2004. Vol. 84. No. 1. Pp. 17–28.
10. Frolova K. P., Vilchevskaya E. N. Effective diffusivity of transversely isotropic material with embedded pores // Materials Physics and Mechanics. 2021. Vol. 47. No. 6. Pp. 937–950.



11. **Kachanov M., Sevostianov I.** Micromechanics of materials, with applications. Switzerland: Springer International Publishing AG (part of Springer Nature), 2018. 712 p.
12. **Mori T., Tanaka K.** Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions // *Acta Metallurgica*. 1973. Vol. 21. No. 5. Pp. 571–574.
13. **Fricke H.** A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems. I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids // *Physical Review*. 1924. Vol. 24. No. 5. Pp. 575–587.
14. **Sherman J., Morrison W. J.** Adjustment of an inverse matrix corresponding to a change in one element of a given matrix // *The Annals of Mathematical Statistics*. 1950. Vol. 21. No 1. Pp. 124–127.
15. **Frolova K. P., Vilchevskaya E. N.** Effective diffusion coefficient of a porous material applied to the problem of hydrogen damage // *Advances in Hydrogen Embrittlement Study*. Edited by Polyanskiy V. A., Belyaev A. K. Book Ser. Advanced Structured Materials. Vol. 143. Springer International Publishing, Cham., 2021. Pp. 113–130.
16. **Oudris A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X.** Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel // *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60. No. 19. Pp. 6814–6828.

REFERENCES

1. **Yakovlev Yu. A., Polyanskiy V. A., Sedova Yu. S., Belyaev A. K.,** Models of hydrogen influence on the mechanical properties of metals and alloys, *PNRPU Mechanics Bulletin*. (3) (2020) 136–160 (in Russian)
2. **Knyazeva A. G., Grabovetskaya G. P., Mishin I. P., Sevostianov I.** On the micromechanical modelling of the effective diffusion coefficient of a polycrystalline material, *Phil. Mag.* 95 (19) (2015) 2046–2066.
3. **Hart E. W.** Thermal conductivity, *Acta Metallurgica*. 5 (9) (1957) 597–605.
4. **Barrer R. M.,** Diffusion and permeation in heterogeneous media, In book: “Diffusion in polymers”, Ed. by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London, 1968.
5. **Bell G. E., Crank J.** Influence of imbedded particles on steady-state diffusion, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 70 (2) (1974) 1259–2732.
6. **Cussler E. L.,** Diffusion: mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
7. **Zhang Y., Liu L.,** On diffusion in heterogeneous media, *Am. J. Sci.* 312 (9) (2012) 1028–1047.
8. **Belova I. V., Murch G. E.,** Diffusion in nanocrystalline materials, *J. Phys. Chem. Solids*. 64 (5) (2003) 873–878.
9. **Belova I. V., Murch G. E.,** The effective diffusivity in polycrystalline material in the presence of interphase boundaries, *Phil. Mag.* 84 (1) (2004) 17–28.
10. **Frolova K. P., Vilchevskaya E. N.,** Effective diffusivity of transversely isotropic material with embedded pores, *Mater. Phys. & Mech.* 47 (6) (2021) 937–950.
11. **Kachanov M., Sevostianov I.** Micromechanics of materials, with applications. Springer International Publishing AG (part of Springer Nature), Switzerland, 2018.
12. **Mori T., Tanaka K.,** Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, *Acta Metallurgica*. 21 (5) (1973) 571–574.
13. **Fricke H.,** A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems. I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids, *Phys. Rev.* 24 (5) (1924) 575–587.
14. **Sherman J., Morrison W. J.,** Adjustment of an inverse matrix corresponding to a change in one element of a given matrix, *Ann. Math. Statistics*. 21 (1) (1950) 124–127.
15. **Frolova K. P., Vilchevskaya E. N.,** Effective diffusion coefficient of a porous material applied to the problem of hydrogen damage, In book: “Advances in hydrogen embrittlement study”, Ed. by Polyanskiy V. A., Belyaev A. K., Book Ser. Advanced Structured Materials. Vol. 143, Springer International Publishing, Cham. (2021) 113–130.
16. **Oudris A., Creus J., Bouhattate J., et al.,** Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, *Acta Materialia*. 60 (19) (2012) 6814–6828.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПАШКОВСКИЙ Дмитрий Максимович – студент Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
mr.vivivilka@icloud.com
ORCID: 0000-0002-2218-6649

ФРОЛОВА Ксения Петровна – младший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия.

199178, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В. О., 61.
kspfrolova@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0376-4463

ВИЛЬЧЕВСКАЯ Елена Никитична – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия.

199178, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В. О., 61.
vilchevskaya_en@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-5173-3218

THE AUTHORS

PASHKOVSKY Dmitry M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
mr.vivivilka@icloud.com
ORCID: 0000-0002-2218-6649

FROLOVA Ksenia P.

Institute for Problems in Mechanical Engineering, RAS
61 Bolshoi Ave., V. Isl., St. Petersburg, 199178, Russia
kspfrolova@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0376-4463

VILCHEVSKAYA Elena N.

Institute for Problems in Mechanical Engineering RAS
61 Bolshoi Ave., V. Isl., St. Petersburg, 199178, Russia
vilchevskaya_en@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-5173-3218

Статья поступила в редакцию 08.04.2022. Одобрена после рецензирования 16.05.2022. Принята 16.05.2022.

Received 08.04.2022. Approved after reviewing 16.05.2022. Accepted 16.05.2022.