



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕСНЫМИ ЛОВУШКАМИ ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ*

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет
д. 14, Московский пр., Воронеж, 394026, Россия
тел.: +7(473)221-09-19; e-mail: zvygincevaav@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.19-21.029-044

Заключение совета рецензентов: 09.07.18 Заключение совета экспертов: 16.11.18 Принято к публикации: 15.05.19

Взаимодействие водорода с металлами является определяющим процессом, как минимум, двух направлений научных исследований: водородной энергетики и разработки эффективных покрытий с целью удержания атомов водорода в приповерхностном слое элементов конструкций различного назначения.

Показан процесс создания физико-математической модели водородной проницаемости электрохимических сплавов, синтезированных методом электролиза, в зависимости от уровня, знака и характера распределения внутренних напряжений. Проанализированы причины возникновения, характер и уровни внутренних напряжений различной физической природы. Продемонстрированы диффузионные потоки через внешнюю поверхность полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений. Диффузия атомов водорода через цилиндрическую оболочку с примесными ловушками описана нестационарным уравнением при соответствующих начальном и граничном условиях. Выбор подобной модельной системы обусловлен тем, что цилиндрические оболочки являются наиболее распространенными элементами конструкций, а усложнение математической модели не привело бы к изменению качественной картины поля концентрации атомов водорода.

Для полей концентрации атомов водорода использовались соответствующие аналитические зависимости, которые являются основанием для математического моделирования диффузионных процессов и демонстрируют возможность управления водородной проницаемостью металлов. Показано, что водородная проницаемость полого цилиндра в первую очередь зависит от уровня и характера распределения внутренних напряжений (растягивающих и сжимающих).

Внутренние напряжения с логарифмической зависимостью от координат имеют единое математическое описание, а использование принципа суперпозиции позволяет отобразить картину совместных взаимодействий полей внутренних напряжений различного происхождения. При описании диффузионных потоков применялись 2 подхода. При первом подходе математическая интерпретация внутренних напряжений в кристаллах сводится к введению некоторых безразмерных параметров, которые легко вычисляются и алгебраически суммируются. Это позволяет на модели продемонстрировать возможность параметрического управления внутренними напряжениями в сплавах. Второй подход позволяет описать математическую модель диффузионного процесса атомов водорода в среде с образованием и распадом неподвижных комплексов «металл – примесь – водород» с учетом вероятности их образования и распада.

Ключевые слова: водородная проницаемость; математическое моделирование; цилиндрические оболочки; диффузионная кинетика; структура металла; поля внутренних напряжений; концентрационные напряжения; структурная стабильность металла.

*Звягинцева А.В. Математическая модель водородной проницаемости металлов с примесными ловушками при наличии внутренних напряжений различной физической природы // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019; 19-21:29-44.



MATHEMATICAL MODEL OF HYDROGEN PERMEABILITY OF METALS WITH IMPURITIES TRAPS IN THE PRESENCE OF INTERNAL STRESSES OF VARIOUS PHYSICAL NATURE

A. V. Zvyagintseva

Voronezh State Technical University
14 Moscow Ave., Voronezh, 394026, Russia
tel.: +7 (473) 221-09-19, e-mail: zvygincevaav@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.19-21.029-044

Referred 9 July 2018 Received in revised form 16 November 2018 Accepted 15 May 2019

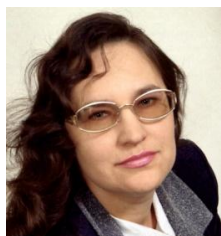
The interaction of hydrogen with metals is the main process of at least two areas of scientific research. One of the research directions is hydrogen energy. The second one is the development of effective coatings with the aim of keeping hydrogen atoms in the near-surface layer of structural elements for various purposes.

The paper shows the process of creating a physical and mathematical model of the hydrogen permeability of electrochemical alloys synthesized by electrolysis depending on the level, sign, and nature of the distribution of internal stresses. We have analyzed the causes, nature and levels of internal stresses of various physical nature. Diffusion flows are shown through the external surface of a hollow cylinder depending on the sign of internal stresses. The diffusion of hydrogen atoms through a cylindrical shell with impurity traps is described by a non-stationary equation under the corresponding initial and boundary conditions. The choice of such a model system is due to the fact that cylindrical shells are the most common structural elements, and the complication of the mathematical model would not lead to a change in the qualitative picture of the concentration field of hydrogen atoms.

For the fields of hydrogen atom concentration, we have used the corresponding analytical dependences which are the basis for mathematical modeling of diffusion processes and demonstrate the ability to control the hydrogen permeability of metals. The hydrogen permeability of a hollow cylinder primarily is shown to depend on the level and nature of the distribution of internal stresses (tensile and compressive).

Internal stresses with a logarithmic dependence on coordinates have a single mathematical description, and using the superposition principle allows you to display a picture of the joint interactions of internal stress fields of various origins. When describing diffusion fluxes, two approaches are used. In the first approach, taking into account internal stresses that change the diffusion equation reduces to the introduction of some dimensionless parameters that are easily calculated, while using the principle of superposition, their algebraic summation is allowed. This allows parametrically controlling the internal stresses of different physical nature. The second one allows us to describe a mathematical model of the diffusion process of hydrogen atoms in a medium with the formation and decomposition of fixed metal – impurity – hydrogen complexes, taking into account the probability of their formation and disintegration.

Keywords: hydrogen permeability; mathematical modeling; cylindrical shells; diffusion kinetics; metal structure; internal stress fields; concentration stresses; structural stability of a metal.



*Алла Витальевна
Звягинцева
Alla Zvyagintseva*

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент кафедры химии ВГТУ.

Образование: Воронежский государственный университет им. Ленинского комсомола (1983 г.).

Область научных интересов: электрохимические системы и процессы; материаловедение; водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.

Публикации: более 200, из них 7 статей в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus, 3 монографии.
h-index 10.

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Associate Professor at Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University, 1983.

Research interests: electrochemical systems and processes; material science; hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, including 7 papers in journals indexed in Web of Science and Scopus, 3 monographs.

1. Введение

На протяжении многих лет, особенно в последнее десятилетие, физические и химические свойства соединений водорода с металлами Me–H углубленно изучаются. Интерес к этим соединениям вызван не только возможностью их широкого практического применения в различных технических приложениях [1–9], но и желанием устранить различные дефекты, ухудшающие свойства металла ввиду попадания в металл водорода.

К числу наиболее интересных и обладающих рядом специфических особенностей явлений следует отнести: диффузию водорода в металлах; фазовые переходы «газ – жидкость – твердое тело»; некоторые структурные проблемы соединений Me–H.

Как показали многочисленные наблюдения, инертные газы не диффундируют ни в одном металле. Это могут делать только те газы, для которых возможна активированная адсорбция (хемсорбция), являющаяся необходимой предварительной стадией диффузии водорода в металлах. Если адсорбция является чисто физической, когда адсорбированные на поверхности газовые молекулы связаны с поверхностью чисто физическими ван-дер-ваальсовыми силами, диффузия в металле протекать не может. Причина этого кроется в атомарном строении металлического кристалла.

Водород может диффундировать через никель, медь, железо, платину, палладий и многие другие металлы. Скорость диффузии водорода в большинстве металлов может быть вполне измеримой, а для некоторых систем, например, «водород – палладий», «водород – никель» и др., весьма значительной. Во всех случаях диффузия водорода в металлах протекает значительно интенсивнее, чем диффузия других газообразных элементов. Водород обладает огромной диффузионной подвижностью: при 300 К за 100 ч может пройти в феррите 20 мм, в то время как другие примеси внедрения (N, C) всего 10÷6 мм, а атомы замещения останутся практически неподвижными. Коэффициент диффузии водорода в железе при комнатной температуре в 1 012 раз больше, чем для азота, углерода, для которых он составляет всего 10÷14 см²/с. Это обусловлено малой энергией активации для диффузии водорода (порядка 0,05 эВ) [2, 3, 6].

Диффузионный перенос водорода в материалах под действием внешних факторов может оказывать существенное влияние на физико-механические и прочностные свойства металлов и сплавов, снижая износоустойчивость и работоспособность различных узлов конструкции. Это вызвано тем, что водород, проникающий в металл во время конструктивно-технологических и эксплуатационных воздействий на него, диффундируя в кристаллической решетке, способен взаимодействовать с различного рода дефектами, содержащимися в реальных материалах [4, 5, 7].

Накопление водорода в дефектах материала ускоряет разрушение изделий, контактирующих с водородом, в результате водородного набухания материала [1, 9–12].

В ранних публикациях [13] из-за нежелательного воздействия водорода на свойства материалов (охрупчивание, коррозия, распространение трещин), ухудшающего их физико-механические параметры, значительное внимание уделялось проблеме удаления H₂ из металлов и сплавов. Поэтому защита оборудования и конструкций от водородной коррозии является одним из важнейших направлений исследования упомянутых систем [14].

Не менее востребованными сферами исследования системы «металл – водород» являются: создание радиационно-стойких материалов, фильтров для выделения чистого водорода и разделения его изотопов, а также накопителей, обеспечивающих безопасное хранение водорода в металлах и сплавах [5, 7, 8].

В связи с этим так важны исследования результатов взаимодействия водорода с функциональными и конструкционными материалами в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации (температуры, изотопов водорода, нейтронного облучения и др.). Исследования водородосорбционных характеристик металлов и сплавов позволяют, во-первых, дать оценку изменениям их физико-химических и физико-механических свойств, во-вторых, – выявить способности к накоплению водорода.

Атомы водорода, обладая уникально малой массой и размерами по сравнению с другими атомами внедрения в металлах, имеют исключительно высокую диффузионную подвижность. Структуру и свойства металлов и сплавов можно улучшать, подвергая их при определенных условиях воздействию водорода. Этот газ, вызывая деформацию металла дилатационного характера, даже при больших его концентрациях, как правило, не изменяет тип кристаллической решетки, благодаря чему взаимодействие водорода с металлами остается практически незаметным. Это позволяет сделать возможным извлечение водорода из металла без ухудшения свойств последнего и, следовательно, открывает возможность для управляемого воздействия водорода на гидридообразующие металлы, получившего название «водородная обработка материалов», с целью улучшения их структуры и свойств [15, 16].

Для водородной энергетики в свою очередь ключевой задачей исследований является создание принципиально новых материалов для хранения и безопасного использования водорода в качестве альтернативного топлива. Эта задача включает в себя получение таких материалов, которые в процессе эксплуатации способны легко принимать и отдавать водород при технически реализуемых внешних параметрах среды (например, температуры и давления). Процесс получения таких материалов неразрывно связан с их структурными изменениями, про-



исходящими по причине воздействия водорода, растворенного в материале, которое проявляется в сильном расширении кристаллической решетки. Соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водородных напряжений.

Водородную проницаемость можно рассматривать в качестве управляемого параметра системы «внешняя среда – металл – водород», который зависит от ее внутренней структуры [14]. Такие структуры должны обладать чувствительным откликом на изменение внешних условий, ускорять или замедлять диффузионную миграцию атомов водорода. Одним из наиболее эффективных способов управления водородной проницаемостью металлов является создание и использование внутренних напряжений различной физической природы, образующих внутри металла множество структурных дефектов [17–19].

Проникая в объем различных элементов конструкций, водород, обладая высокой диффузионной подвижностью, в окрестности структурных несовершенств материала образует примесные сегрегации из атомов. При достижении предела растворимости в некоторых металлах образуются гидридные фазы, что является причиной нарушения структурной стабильности металлов, изменения их физико-химических и физико-механических свойств и снижения прочностной надежности и ресурса эксплуатации изделий. Это приводит к необходимости разработки покрытий, которые надежно задерживали бы атомы водорода в приповерхностном слое материала. Такие материалы покрытий должны обладать низкой водородной проницаемостью, которая определяется следующими факторами: составом и состоянием внешней среды – донором водорода; состоянием поверхности насыщаемого материала; химическим составом и структу-

рой металла; наличием напряжений и деформаций в металле; временем насыщения водородом. В насыщении покрытий важная роль принадлежит внутренним напряжениям [17, 19, 20].

Физическая природа различных типов внутренних напряжений определяет водородную проницаемость металлов [19]. Растворяясь в металле, водород занимает междоузельные положения и расширяет решетку. Кроме того, в окрестности внедренного атома происходит релаксация решетки металла, её искажение. Таким образом, растворение водорода порождает в кристалле поля упругих напряжений. Возможность генерирования таких полей в металле в процессе диффузии без какого-либо внешнего воздействия отмечено в работах [21–23]. Было показано, что в процессе внедрения и диффузии водорода по междоузлиям генерируются внутренние напряжения, а появляющаяся в результате этого деформация порождает силу, препятствующую диффузионному потоку. Было установлено, что поля напряжений могут быть ответственны за силы, ограничивающие возможность достижения высоких концентраций водорода в массивных кристаллических образцах, а релаксация этих полей способствует увеличению поглощения водорода.

В настоящей работе впервые исследовались металлгидридные системы, синтезированные методом электрохимии. Физико-механические свойства подобных сплавов, как и многих других, определяются весьма неравновесным состоянием структуры электроосажденных металлов, которая характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки, малым размером кристаллитов и образованием метастабильных кристаллических или аморфных фаз [19]. В связи с этим возникает повышенный интерес к причинам возникновения, характеру и уровню внутренних напряжений различной физической природы.

Список обозначений

Буквы греческого алфавита

α	Коэффициент линейного расширения, $1/K$ ($1/0C$)
β	Коэффициент относительного изменения параметра кристаллической решетки
δv	Изменение объема металла при размещении атома водорода
Δ	Оператор Лапласа в трехмерном пространстве
∇	Дифференциальный оператор Гамильтона
μ	Модуль сдвига, ГПа
ν	Коэффициент Пуассона
ω	Угол поворота берегов разреза полого цилиндра, рад.

Буквы латинского алфавита

c	Концентрация свободного водорода в междоузлиях, моль/ m^3
c_0	Концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра
cI	Концентрация связанного водорода в ловушках
c_R	Концентрация атомов водорода на внешней поверхности полого цилиндра
D	Коэффициент диффузии, m^2/c
E	Энергия активации, эВ
F	Сила, действующая на диффундирующие частицы, Н
K_1	Коэффициент для характеристики вероятности образования комплексов
K_2	Коэффициент для характеристики вероятности распада комплексов



Продолжение списка обозначений

k	Постоянная Больцмана
N	Число атомов в единице объема металла
q	Подвижность водорода, м ² /Дж · с
R	Внешний радиус цилиндрической оболочки
r	Радиальная переменная
R_0	Внутренний радиус цилиндрической оболочки (полого цилиндра)
T	Абсолютная температура, К
t	Временная переменная, с
V	Энергия связи атома водорода с полем напряжения структурного несовершенства, эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$)
<u>Индексы нижние</u>	
1	Внутренняя поверхность полого цилиндра
2	Внешняя поверхность полого цилиндра
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	Отношения энергии связи атома водорода с полем внутренних напряжений разной физической природы к энергии теплового движения водорода
σ_{ii}	Первый инвариант тензора внутренних напряжений
σ_{ij}	Компоненты тензора напряжений
B	Бор (металлический атомный радиус (0,98Å))
b	Диффузия
d	Связь водорода в дефекте
Ni	Никель (металлический атомный радиус (1,25Å))
t	Освобождение водорода из дефекта
эф.	Эффективный
<u>Аббревиатуры</u>	
ПАВ	Поверхностно-активные вещества

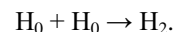
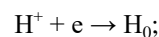
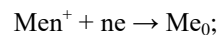
2. Физическое моделирование водородной проницаемости цилиндрической оболочки

С помощью современной электронной и атомной микроскопии можно напрямую исследовать вещества и их атомные структуры. В теории диффузии широкое распространение получили такие методы исследования, как атомистический, при котором в явном виде учитывается атомное строение диффундирующего вещества, и континуальный, при котором, игнорируя его атомную структуру, диффундирующее вещество представляется как непрерывная субстанция.

В континуальном приближении каждому структурному несовершенству можно поставить в соответствие упругую модель [18, 20, 24–27]. Это позволит применять хорошо разработанные методы математической физики для решения диффузионных задач с учетом полей внутренних напряжений. При этом в некоторых случаях удается получить достаточно точное аналитическое решение задач диффузионной кинетики.

Исследуемые автором данной статьи сплавы, полученные из водных растворов электрохимическим способом, могут существенно отличаться по свойствам от металлов, полученных кристаллизацией из расплавов: электропроводностью, твердостью, внутренними напряжениями, магнитными параметрами. Это объясняется как влиянием состава раствора и режима электролиза, так и включением в электролитический осадок поверхностно-активных веществ (ПАВ), различных добавок и водорода, существенно искажающих кристаллическое строение металла, вплоть до изменения кристаллографической формы выделяющегося металла.

В процессе электролитического выделения металлов возможно наводороживание осаждаемых покрытий, так как наряду с основной катодной реакцией происходит выделение водорода. Этот процесс происходит по схеме:



Включение водорода в катодный осадок возможно тремя вероятными путями: адсорбцией атомарного водорода на поверхности осаждаемого осадка, когда атомы водорода или занимают узлы кристаллической решетки металла, или располагаются между ними, образуя твердый раствор внедрения; образованием гидридов с металлом покрытия, распадающихся впоследствии в процессе выделения водорода; механическим захватом водорода вследствие застраивания плоскостей в растущем осадке.

Механизм взаимодействия водорода с электролитическими металлами и сплавами имеет свои специфические особенности. Наводороживание электролитических осадков металлов и сплавов зависит от множества факторов, при этом соотношение между механизмами наводороживания в каждом случае зависит от природы металла и условий электролиза. Кроме того, практически любой металл имеет в своем объеме разнообразные дефекты кристаллической структуры, которые могут оказывать влияние на проницаемость водорода через металлические перегородки. Традиционно дефекты рассматриваются как



центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению в них водорода, снижению сквозной диффузионной миграции и замедлению его проникновения сквозь металлическую перегородку при использовании его в качестве защитного экрана.

Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода вблизи дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Например, при описании диффузионных процессов в металлах, полученных электрохимическим способом и образующих, в частности, такую систему как Ni–В–Н, бор представляется как примесная ловушка малого атомного радиуса. Включение электрохимическим способом атома бора в никель обуславливает структурные изменения в металле и возникновение структурных ловушек

Исследование водородной проницаемости металлов, полученных электрохимическим способом, предопределяет их направление использования: или в водородной энергетике, или в качестве гальванических покрытий элементов конструкций, или в качестве новых конструкционных радиационно-стойких материалов. Разумеется, рассмотренные сферы применения не являются исчерпывающими.

Среди проблем, связанных с взаимодействием водорода с металлами в атомном масштабе, можно выделить: количественный анализ структурно-энергетических характеристик примесного водорода в различных частях кристаллической решетки металлов и сплавов; сорбционную способность к водороду; водородное взаимодействие с различными дефектами кристаллической решетки и границами раздела; взаимовлияние «водород – дефекты структуры»; параметры и механизм диффузии водорода в металлах, особенно в условиях высокой концентрации водорода в металлической системе и т.д. В настоящее время решение указанных вопросов экспериментальным путем представляет немалые трудности ввиду высокой подвижности атомов водорода в металлах.

В связи с этим в настоящее время для изучения внутренних процессов в металлах и сплавах в присутствии водорода и при внешних воздействиях различного рода: радиационном, температурном, химическом, механическом и т.п., – в исследовательском процессе наряду с экспериментальными методами получили распространение методы компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование дает возможность в рамках модели достаточно точно проводить учет и контроль параметров исследуемого явления, изучать процессы в динамическом режиме, на атомном уровне с включением различных визуализаторов структуры [23, 28].

Физическое представление и математическое описание процесса управления водородной проницаемостью достаточно прозрачны. В линейном пространстве справедливы законы тензорной алгебры. Физически это означает, что внутренние напряжения

различной природы не взаимодействуют друг с другом, иными словами, корреляция между ними отсутствует. Отсюда непосредственно вытекает возможность управления водородной проницаемостью металла путем изменения распределения внутренних напряжений в материалах. В поле этих напряжений происходит диффузионное перераспределение атомов водорода, что приводит к взаимодействию атомов водорода с внутренними напряжениями.

Потенциал взаимодействия (энергия связи) атома водорода с полем напряжений структурного несовершенства определяется известным соотношением [19, 26]:

$$V = -\frac{\sigma_u}{3} \delta V, \quad (1)$$

где σ_u – первый инвариант тензора внутренних напряжений; δV – изменение объема металла при размещении атома водорода. Для $\sigma_u > 0$ (положительная дилатация) и $\delta V > 0$ (атом примеси увеличивает параметр кристаллической решетки) потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению примесного атома к области растягивающих напряжений и его вытеснению из области напряжений сжатия.

Проведем более подробную расшифровку этих параметров. Компоненты тензора напряжений описываются тензором второго ранга и имеют вид:

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где диагональные компоненты тензора напряжений определяют объемные изменения металла, а остальные компоненты характеризуют сдвиги (без изменения объема). Первый инвариант тензора напряжений представляет собой сумму диагональных компонентов: $\sigma_u = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$. Величина $\sigma_u/3$ соответствует внутреннему давлению, и потому соотношение (1) представляет собой работу этого давления на перемещение атома водорода при его размещении в объеме металла.

При наличии силового поля классические методы теории уравнений математической физики, как правило, не позволяют решать точно диффузионное уравнение, не говоря уже о нелинейном диффузионном уравнении общего вида. Кроме того, не всегда удобно иметь решение в виде ряда. Поэтому интересно было бы рассмотреть частные случаи сведения уравнения, описывающего нестационарную диффузию в заданном силовом поле к более простому уравнению без явного присутствия силового поля. На первый взгляд постановка такой задачи может показаться невозможной, например, в обычном трехмерном пространстве. Однако существует класс потенциальных функций, описываемых логарифмической зависимостью, когда решение такого рода задачи

допускается, но с изменением размерности пространства, в котором протекает процесс диффузии.

Рассмотрим диффузию в силовых полях, описываемых потенциальными функциями, которые удовлетворяют уравнению Лапласа:

$$\Delta V = 0, \quad (3)$$

где Δ – оператор Лапласа в трехмерном пространстве. Другими словами, исследование ограничивается классом гармонических потенциальных функций.

Перейдем теперь к конкретному уравнению диффузии, записанному в виде уравнения Эйнштейна – Фоккера [29, 30]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(\nabla \cdot \vec{j}) = -\nabla \cdot [-D\nabla C + q C \vec{F}]. \quad (4)$$

Здесь $c = c(x^i, t)$ – функция концентрации диффундирующего вещества, которая зависит как от временной t , так и пространственных переменных x^i ($i = 1, 2, 3$); \vec{j} – вектор плотности потока; $D = D(x^i, T)$ – коэффициент диффузии (функция положения и температуры); \vec{F} – сила, действующая на диффундирующие частицы; ∇ – дифференциальный оператор Гамильтона, который в тензорных обозначениях записывается как $\nabla_i = \partial / \partial x^i$; $q = D / kT$ – подвижность; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Далее предполагается, что сила является потенциальной, $\vec{F} = -\nabla V$, где V – некоторая потенциальная функция, описывающая силовое поле, под действием которого происходит дрейф частиц.

В случае постоянства коэффициента диффузии $D = \text{const}$ и подвижности $q = \text{const}$ с учетом (3) получим:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(\nabla \cdot \vec{j}) = D \nabla \cdot [(\nabla c) + \frac{1}{kT}(-C \nabla V)]. \quad (5)$$

В общем виде диффузионная миграция примесей внедрения через цилиндрическую оболочку с внутренними напряжениями, при заданных начальном и граничных условиях, описывается нестационарным уравнением диффузии в поле потенциала V . Поэтому задача определения концентрации атомов водорода с учетом внутренних напряжений различной физической природы математически определяется путем решения уравнения (6) с учетом начального и граничных условий:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \Delta c \pm \frac{\nabla(c \nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R, \quad (6)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0,$$

где D – коэффициент диффузии, значение которого определяется природой диффундирующих атомов (водорода), составом и структурой кристалламатрицы; c_0 – концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра; T – абсо-

лютная температура; V – потенциал взаимодействия атома водорода с различными типами внутренних напряжений, определяемый энергией, необходимой на перемещение 1 атома водорода в силовом поле внутренних напряжений; r_0 и R – внутренний и внешний радиусы цилиндра соответственно.

Положительное значение второго члена правой части уравнения (6) соответствует напряжениям сжатия на внутренней поверхности оболочки. По логарифмическому закону они переходят в напряжения растяжения на внешней границе оболочки. Отрицательное значение этого члена отвечает случаю, когда напряжения растяжения на внутренней поверхности оболочки сменяются напряжениями сжатия на внешней границе также по логарифмическому закону.

В частном случае для логарифмического потенциала

$$V = A \cdot \ln(r/R), \quad (7)$$

с учетом (3) и цилиндрической симметрии для уравнения (6) имеем [30]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \pm \frac{1 + \nu}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad (8)$$

где $1 + \nu = 1 + qA/D = 1 + A/kT$; $A = \text{const}$; r – радиальная переменная.

К числу наиболее важных типов внутренних напряжений в окрестностях структурных несовершенств металла относятся температурные, концентрационные, остаточные и внутренние напряжения. В качестве конструктивной схемы рассматривается полый цилиндр, который занимает вполне определенную нишу в иерархии элементов конструкций различных технических приложений. К числу наиболее распространенных машиностроительных конструкций оболочечного типа относятся теплоотдающие элементы атомной техники, сосуды высокого давления энергетических аппаратов, корпусные конструкции энергетических установок и пр.

С позиции математического моделирования полые цилиндры привлекательны тем, что величина σ_{ii} для различных типов внутренних напряжений имеет единую логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Отличие присуще только постоянным коэффициентам, которые отражают природу внутренних напряжений. Подобная координатная зависимость позволяет получить точное аналитическое решение уравнений диффузионной кинетики, поскольку логарифмическая функция является гармонической, а ее градиент в цилиндрической системе координат обратно пропорционален радиусу.

При всей идентичности математического представления каждый тип внутренних напряжений имеет свои особенности, которые обусловлены физической природой их появления.



Так, температурные напряжения возникают вследствие неоднородного распределения температуры по объему материала. Физическая сущность термонапряжений достаточно прозрачна. В условиях неоднородной температуры, более нагретые области материала стремятся расширяться, а соседние менее нагретые области стремятся не допустить этого. В связи с этим первые из них находятся в состоянии сжатия, так как холодные области воспрепятствовали их расширению в соответствии с полем температуры. В ином положении находятся менее нагретые области материала: горячие участки стремятся растянуться свыше естественного температурного расширения. Поэтому более холодные области материала находятся в состоянии растяжения, и примесям внедрения (например, атому водорода) легче войти в соответствующие пустоты. Напротив, в горячей области твердого тела из-за напряжений сжатия это сделать труднее. Последние выталкивают примеси внедрения, следовательно, диффузионный поток направлен в область пониженных температур (против температурного градиента).

Простота физических представлений оказывается весьма полезной при анализе качественной картины распределения термонапряжений при известном температурном поле. Диффузионные процессы в полом цилиндра во времени протекают существенно медленнее по сравнению с тепловыми процессами.

$$\sigma_u = \frac{2\alpha\mu(T_1 - T_2)(1 + \nu)}{(1 - \nu)\ln \frac{R}{r_0}} \left\{ 1 + 2\ln \frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln \frac{r_0}{R} \right\}, \quad (11)$$

где α – коэффициент линейного расширения; μ – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона. Диффузия атомов водорода определяется σ_u .

Появление концентрационных напряжений обусловлено неоднородным распределением концентрации атомов примеси. Количественное определение

$$\sigma_u = \frac{2\beta(c_1 - c_2)(1 + \nu)}{(1 - \nu)\ln \frac{R}{r_0}} \left\{ 1 + 2\ln \frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln \frac{r_0}{R} \right\}, \quad (12)$$

где c_1 и c_2 – концентрации атомов примеси на поверхностях полого цилиндра ($c_1 > c_2$); $\beta(c_1 - c_2)$ – неоднородная концентрационная деформация; β – коэффициент относительного изменения параметра кристаллической решетки. Физический смысл коэффициента β поясним на примере системы широко применяемого сплава Ni–В [31–32]. При замещении одного атома N_i атомом В изменение объема металла составит:

Для решения задач диффузионной кинетики в наших условиях не рассматриваются переходные процессы, поэтому описание диффузионных процессов ограничивается стационарным распределением температуры, которое находится из решения уравнения [22]:

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0, \quad r_0 < r < R, \quad (9)$$

$T = T_1$ при $r = r_0$, $T = T_2$ при $r = R$, $T_1 > T_2$, где T_1 и T_2 – температуры внутренней и внешней поверхностей полого цилиндра соответственно. Решение задачи (1) дает распределение температуры в полом цилиндра:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{R}{r_0}} \ln \frac{r}{r_0}. \quad (10)$$

Видно, что температура в полом цилиндра имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Подобная зависимость присуща и температурным напряжениям. Для решения задач диффузионной кинетики важен первый инвариант тензора термонапряжений, который имеет вид [18, 19, 24–26]:

концентрационных напряжений осуществляется в соответствии с изменением параметра кристаллической решетки за счет единичной концентрации атома примеси.

По аналогии с выражением (11), первый инвариант концентрационных напряжений имеет вид:

$$\delta v = \frac{4}{3} \pi (r_{Ni}^3 - r_B^3) \cong 4,0439 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3, \quad (13)$$

где $r_{Ni} = 1,24 \cdot 10^{-10}$ м, $r_B = 0,98 \cdot 10^{-10}$ м.

Соответствующее изменение параметра кристаллической решетки

$$\beta = \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta v}{v} \cong 0,5,$$

где $v = \frac{4}{3} \pi (r_{Ni}^3) \cong 7,9864 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ – объем атома никеля.

Атом бора является примесью замещения с меньшим атомным радиусом ($0,98 \text{ \AA}$) по сравнению с никелем ($1,24 \text{ \AA}$) и одновременно примесной ловушкой для атомов водорода. Подобное утверждение необходимо пояснить.

Растворяемый компонент бор и растворитель никель имеют разное электронное строение и разные атомные размеры, поэтому при образовании твердого раствора кристаллическая решетка растворителя искажается, и ее периоды изменяются. В твердых растворах замещения периоды решетки изменяются в зависимости от отношения $r_{\text{Ni}}/r_{\text{B}}$, где r_{Ni} и r_{B} – атомные радиусы металла растворителя и растворяемого компонента соответственно. Если $r_{\text{Ni}} < r_{\text{B}}$, то размеры элементарной ячейки уменьшаются, в противном случае – увеличиваются. С позиций возникающих внутренних напряжений атомы растворенных компонентов аналогичны собственным точечным дефектам растворителя. Например, если размер замещающего атома относительно мал, он будет «действовать» аналогично вакансии. Такой «дефект» является центром всестороннего растяжения, то есть создает в решетке преимущественно растягивающие напряжения. Наоборот, замещающий атом большого размера является центром всестороннего сжатия. Последнее легко представить себе, мысленно поместив в полость податливой упругой матрицы жесткое включение с размером большим, чем полость: вокруг такого включения в матрице появится область всестороннего сжатия.

Сильно искаженная область решетки вокруг дефекта распространяется на несколько атомных слоев (координационных сфер) и является ядром дефекта. Поскольку вакансия стремится «стянуть» решетку на себя, ее рассматривают в кристалле как центр всестороннего (гидростатического) растяжения. Иначе говоря, вакансия в кристалле – точечный источник растягивающих напряжений.

Атомы водорода в кристаллической решетке твердого тела или могут находиться в равновесных междоузельных положениях, или быть захваченными в различного рода дефекты. При этом формируются два потока: захват в дефекты и освобождение из дефектов.

Водород в дефектах обычно сильно связан, и его транспорт, как правило, затруднен, поэтому транспорт H_2 обычно происходит за счет перемещения между узлами решетки атомов водорода.

Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода вблизи дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Перескок атомов водорода между нормальными положениями в металле характеризуется энергией активации для диффузии E_d . Разница E_b между энергией атома в дефекте E_i и в нормальном положении E_d называется энергией связи атома водорода в дефекте.

Переход из одного равновесного положения в другое в металле сопряжен с необходимостью преодоления некоего потенциального барьера. Величина

барьера для перехода из нормального положения в решетке в дефект неизвестна. Наиболее часто полагают, что этот барьер равен энергии активации для диффузии.

Барьер для выхода из дефекта, называемый энергией освобождения из дефекта, равен сумме энергии связи в дефекте и энергии активации для диффузии: $E_t = E_b + E_d$.

Нетрудно предположить, что поток, связанный с захватом водорода в дефекты, тем выше, чем выше концентрации его атомов в свободном состоянии (в междоузлиях) и пустых дефектов, а также – диффузионная подвижность водорода, которая собственно и приводит к захвату в дефект.

Аналогично поток освобожденного из дефектов водорода тем выше, чем выше концентрация захваченных (связанных) атомов водорода и меньше энергии их связи E_b в дефекте.

Дефекты могут служить центрами захвата атомов. Такими дефектами могут быть вакансии, их комплексы, дислокации и дислокационные петли, границы зерен и фазовых выделений. Если дефектами являются микропоры, то водород в порах может накапливаться также в виде газа.

Концентрационные напряжения оказывают влияние на кинетику диффузии атомов водорода. Это существенно при низких температурах, так как при высоких температурах концентрационная неоднородность «расплывается», и напряжения исчезают. При комнатной температуре неоднородная концентрация примесей замещения еще неизменна и оказывает заметное влияние на диффузию атомов водорода. Это обусловлено тем, что при комнатной температуре коэффициент диффузии для атомов водорода в металлах на несколько порядков выше, чем для примесей замещения и других примесей внедрения.

Другим типом внутренних напряжений являются остаточные напряжения. Физическая сущность процесса образования остаточных напряжений заключается в следующем. Если величина напряжений при внешней нагрузке (силовой или температурной) превышает предел текучести сплава, то в нем начинается пластическое течение, которое иногда распространяется на весь объем материала. После прекращения действия внешней нагрузки материал остается в напряженном состоянии. Такие внутренние напряжения принято называть остаточными. Классические способы введения в цилиндр дислокаций изложены в работе [32].

Частным случаем таких напряжений являются внутренние напряжения в полой цилиндрической трубке, которые получают следующим образом. Двусвязная область (полый цилиндр) превращается в односвязную посредством разреза. Двум поверхностям разреза придается малое относительное смещение. Далее нарушение сплошности материала восстанавливается путем добавления недостающего материала. После проведения такой операции рассматриваемая область снова становится двусвязной, но уже с внутренними напря-



жениями. Область в окрестности внутренней поверхности цилиндра находится в состоянии растяжения, а в окрестности внешней поверхности – в состоянии сжатия. Первый инвариант σ_u имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты:

$$\sigma_u = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left\{ 1 + 2\ln \frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1-\left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln \frac{r_0}{R} \right\}, \quad (14)$$

где ω – угол поворота берегов разреза полого цилиндра. Величина σ_u идентична полю напряжения клиновой дисклинации. Этот дефект применяют при упругом моделировании тройных стыков зерен, а также некоторых других структурных несовершенств реального кристалла.

Анализ соотношений (11), (12) и (14) показал что разные по физическому смыслу внутренние напряжения имеют одинаковую координатную зависимость для первого инварианта их тензора.

Комбинация структурных дефектов в различных сочетаниях определяет количественный уровень и характер распределения внутренних напряжений. Являясь интегральной характеристикой металла, водородная проницаемость полого цилиндра (цилиндрической оболочки) при определении предполагает учет всех типов рассмотренных внутренних напряжений. При отдельном рассмотрении эти напряжения могут входить в уравнения диффузионной кинетики с разными знаками. Отсюда возникает принципиальная возможность изменения напряженного состояния сплава и, соответственно, параметрического управления водородной проницаемостью.

Некоторые реальные системы, такие как цилиндрические оболочки тепловыделяющих элементов

ядерных реакторов, имеют более высокую температуру на внутренней поверхности из-за непосредственного контакта с ядерным топливом. Поэтому примеси внедрения диффузионно мигрируют в зону растягивающих напряжений, то есть в менее нагруженную область полого цилиндра, что приводит к возрастанию водородной проницаемости цилиндрической оболочки. Создание концентрационных напряжений противоположного знака обеспечивается градиентным внедрением примеси с увеличением ее концентрации в сторону внешней поверхности полого цилиндра.

3. Математические модели водородной проницаемости цилиндрических оболочек

Для иллюстрации рассмотрим внутренние напряжения, определяемые соотношениями (11), (12) и (14). Учитывая, что потенциалы взаимодействия атома водорода с различными типами внутренних напряжений V – гармонические функции ($\Delta V = 0$), а постоянные в скобках соотношений (11, 12, 14) не играют роли, поскольку диффузия атомов примеси зависит от градиента потенциала ∇V , получим более простой (в математическом отношении) вариант задачи (6):

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1 - |\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3|}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r_0 < r < R, \quad (15)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

Постоянные α_1 , α_2 и α_3 характеризуют отношения энергии связи атома водорода с соответствующими полями внутренних напряжений к средней кинетической энергии его теплового движения, равной $3/2(kT)$. Для принятых типов внутренних напряжений безразмерные параметры имеют вид:

$$|\alpha_1| = \frac{4\alpha(T_1 - T_2)\mu(1+\nu)\delta v}{3kT(1-\nu)\ln \frac{R}{r_0}}, \quad |\alpha_2| = \frac{4\beta(c_1 - c_2)\mu(1+\nu)\delta v}{3kT(1-\nu)\ln \frac{R}{r_0}}, \quad (16)$$

$$|\alpha_3| = \frac{\omega\mu(1+\nu)\delta v}{3kT\pi(1-\nu)}.$$

Из уравнений (16) следует, что логарифмическая зависимость потенциала взаимодействия весьма сильно изменяет уравнение диффузии. По сути дела, учет внутренних напряжений сводится к введению некоторых безразмерных параметров, которые легко вычисляются. И, самое важное: в рамках линейной теории механики сплошной среды с привлечением принципа суперпозиции допускается их алгебраическое суммирование. Все это дает возможность управлять диффузионной кинетикой при взаимодействии водорода с металлами. Если значения безразмерных параметров по модулю существенно меньше единицы, то внутренние напряжения являются слабыми возмущениями основного диффузионного по-

тока атомов водорода. Противоположный случай соответствует превалирующей роли внутренних напряжений. Если безразмерные параметры близки к единице, то влияние градиентов концентрации и внутренних напряжений сопоставимо.

Рассмотрим два предельных случая распределения внутренних напряжений. В первом случае на внутренней поверхности полого цилиндра имеются только сжимающие напряжения, которые плавно переходят в напряжения растяжения на внешней поверхности. Второй случай описывает противоположную ситуацию: напряжения растяжения на внутренней поверхности сменяются напряжениями сжатия на внешней стороне. Это сводится к изменению



знака безразмерных параметров задачи (15). Если $|\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3| = +1$, то из уравнения (15) получаем:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad r_0 < r < R, \quad (17)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

В этом предельном случае внутренние напряжения изменяют закон образования концентрационного поля из атомов водорода: профиль концентрации в полой цилиндрической оболочке образуется по закону, как для полусферы. Такая закономерность имеет простое физическое

объяснение. Если $\frac{\partial c}{\partial r} < 0$, то член $\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{r} \frac{\partial c}{\partial r}$ соответствует «источнику» атомов водорода. Последние вытесняются с внутренней приповерхностной области и притягиваются к внешней. Таким путем внутренние напряжения ускоряют процесс формирования концентрации атомов водорода. Это непосредственно вытекает из вида уравнения (15). Действительно, при условии $\partial c / \partial r < 0$ скорость изменения концентрации атомов водорода $\partial c / \partial t$ больше для $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$, чем для их нулевого значения. Если на внутренней поверхности полого цилиндра все рассмотренные напряжения являются растягивающими, а на внешней поверхности сжимающими, то для $|\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3| = -1$ получим:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r_0 < r < R, \quad (18)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

И снова внутренние напряжения изменяют закон образования поля концентрации атомов водорода: концентрационный профиль в полой цилиндрической оболочке формируется по закону, как для полой сферы. В этом предельном случае если $\partial c / \partial r < 0$, то член $\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{r} \frac{\partial c}{\partial r}$ соответствует «стоку» для атомов

$$|\vec{j}_1| = D c_0 \frac{r_0}{r} \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad |\vec{j}_2| = D c_0 \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (21)$$

где $|\vec{j}_1|$ и $|\vec{j}_2|$ – диффузионные потоки атомов водорода для соотношений (19a) и (19b).

Анализ выражений (21) показывает, что основной вклад в диффузионный поток примесей внедрения дает равновесная концентрация на внутренней поверхности оболочки. Если внутренняя область цилиндрической оболочки находится в состоянии сжатия, то поток атомов примеси через внешнюю поверхность существенно меньше по сравнению с остаточными напряжениями другого знака. Если же внутренняя область оболочки находится в состоянии растяжения, то диффузионный поток примесей внедрения через внешнюю границу является максимальным. Напряжения растяжения увеличивают рав-

новесную концентрацию примесей внедрения по сравнению с отсутствием напряжений.

Отношение этих потоков характеризует водородную проницаемость полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений при условии $c(R, t) = 0$:

$$\frac{|\vec{j}_2|}{|\vec{j}_1|} = \frac{R}{r_0}. \quad (22)$$

Водородная проницаемость полого цилиндра, в зависимости от знака внутренних напряжений в рамках принятой модели определяется соотношением R/r_0 . Для простоты математического описания принято, что концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра для двух рассмот-

Решение задач (17) и (18) известны [18]. Для удобства запишем их в следующем виде:

$$c = c_0 \frac{r_0}{R} \cdot f(r, t) \quad (a); \quad c = c_0 \frac{R}{r} \cdot f(r, t) \quad (b) \quad (19)$$

$$f(r, t) = \frac{R}{r_0} \frac{r}{r_0} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi n (r/r_0 - 1)}{R/r_0 - 1}}{n} \exp \left[- \frac{\pi^2 n^2 D t}{r_0^2 (R/r_0 - 1)^2} \right].$$

где

Процесс формирования концентрационных полей из атомов водорода, согласно соотношениям (19a) и (19b), протекает одинаково во времени. Однако при прочих равных условиях скорость изменения концентрации атомов водорода согласно (19b) замедлена по сравнению с (19a).

Определим диффузионную плотность потока атомов водорода через внешнюю поверхность ($r = R$) полого цилиндра при условии, что $c(R, t) = 0$. Для этого приведем выражение (5) к виду:

$$|\vec{j}| = -D \left(\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{c}{kT} \frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=R} = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (20)$$

Выражение (20) позволяет выявить и оценить вклад остаточных напряжений разного знака в процесс диффузии примесей внедрения. Отметим, что диффузионные потоки примесей внедрения для соотношений (17, 18) имеют разные значения (21):

новесную концентрацию примесей внедрения по сравнению с отсутствием напряжений.

Отношение этих потоков характеризует водородную проницаемость полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений при условии $c(R, t) = 0$:

$$\frac{|\vec{j}_2|}{|\vec{j}_1|} = \frac{R}{r_0}. \quad (22)$$

Водородная проницаемость полого цилиндра, в зависимости от знака внутренних напряжений в рамках принятой модели определяется соотношением R/r_0 . Для простоты математического описания принято, что концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра для двух рассмот-

ренных случаев остается равной c_0 . В общем случае концентрация атомов водорода зависит также от знака внутренних напряжений. Отметим, что каждый тип внутренних напряжений имеет свои характерные особенности. Так, действие температурных напряжений отличается от влияния остаточных. Такое отличие связано с тем, что температурный перепад между поверхностями полого цилиндра приводит к термодиффузии – диффузионный поток атомов водорода зависит от градиента температуры помимо градиента термонапряжений [19, 33, 34].

Указанный подход вполне оправдан при наличии внутренних напряжений различной физической природы, обеспечивающих формирование структурных ловушек для атомов водорода.

Диффузия в твердом теле часто сопровождается образованием комплексов между диффундирующей примесью и различными ловушками (другими примесями, дефектами и т.д.).

В работе [35] использованы соотношения для распределения концентрации примеси при диффузии в твердом теле с образованием и распадом подвижных комплексов. Было найдено явное аналитическое решение линейной задачи одновременной диффузии примеси и комплексов для случаев ограниченного и полуограниченного тела, описываемой системой дифференциальных уравнений методом преобразования Лапласа для различных сочетаний вероятностей образования и распада комплексов в единицу времени. Полученные решения достаточно хорошо отражают диффузионные процессы в твердом теле и, безусловно, вполне оправданы при наличии структурных ловушек для атомов водорода.

Уравнение диффузии в поле дефектов [36] представлено в виде обычного уравнения, в котором вместо нормального коэффициента диффузии свободного водорода по междоузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии $D_{эф.}$, который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса атомов от входной к выходной стороне перегородки.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием $D_{эф.}$ принято называть моделью эффективного коэффициента диффузии. Это описание было давно предложено Мак Набом и Фостером и сейчас широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна.

В настоящей работе при описании диффузии водорода в металлах с примесными ловушками применяется другой подход [19]. В описываемом случае для электрохимических систем Ni–В–Н бор рассматривается как примесная ловушка малого атомного радиуса. Включение атома бора в никель электрохимическим методом обуславливает структурные изменения в металле и, следовательно, – возникновение структурных ловушек.

Упрощенная математическая модель позволяет получить приемлемые аналитические соотношения

при переходе от свободной диффузии атомов водорода к диффузионному процессу с образованием и распадом неподвижных комплексов, например, таких, как Ni–В–Н. Усложнение математической модели адекватно не отразится на качественной картине полей концентрации атомов водорода. Математическую точность решения задачи принято считать приемлемой, если она не превосходит предельных точностных характеристик используемых технических средств.

Диффузия атомов водорода через цилиндрическую оболочку с примесными ловушками при соответствующих начальном и граничном условиях описывается нестационарным уравнением [19]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \Delta c - \alpha K_1 (1 - K_2) c_1 c, \quad r_0 < r < R, \quad (23)$$

$$c(r, 0) = c_0, \quad c(r_0, t) = 0, \quad c(R, t) = 0,$$

где D – коэффициент диффузии атомов водорода; c_1 – доля примесей замещения малого атомного радиуса (примесных ловушек) по отношению к атомам основного металла; r_0 и R – внутренний и внешний радиусы цилиндрической оболочки; c_0 – исходная концентрация атомов водорода c в момент $t = 0$; α – коэффициент эффективности образования комплексов; K_1 и K_2 – коэффициенты для характеристики вероятности образования и распада комплексов, определяемые множителями $\exp(-E_d/kT)$ и $\exp(-E_t/kT)$, где E_d и E_t – энергии активации атома водорода для свободной диффузии и в дефекте соответственно.

Условия на границах оболочки означают полное поглощение атомов водорода в приграничных участках поверхности. Выбор таких условий дает возможность получить точное аналитическое решение диффузионной задачи, а также лучше оттенить физический смысл примесных ловушек. Решение уравнения для концентрации атомов водорода находим в виде:

$$c(r, t) = \varphi(r, t) \exp[-K_1 \alpha (1 - K_2) D c_1 t],$$

После подстановки в уравнение (23) получаем выражение:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Delta \varphi, \quad r_0 < r < R, \quad (24)$$

$$\varphi(r, 0), \varphi(r_0, t) = 0, \quad \varphi(R, t) = 0.$$

Задача (24) описывает диффузию атомов водорода в цилиндрической оболочке при отсутствии примесных ловушек (свободная диффузия). Таким образом, математические преобразования привели к интересному физическому результату. Если известно решение задачи о кинетике диффузии атомов водорода без поглощения ловушками, то решение соответствующей задачи при наличии примесных ловушек сводится к введению экспоненциального множителя:

$$\exp[-\alpha K_1(1-K_2)Dc_1t] \quad (25)$$

Концентрация образующихся комплексов «атом водорода – атом примеси малого ионного радиуса» пропорциональна произведению c_1c . Коэффициент α характеризует эффективность образования комплексов с размерностью $[\alpha] = 1/m^2$. Введение этого коэффициента обеспечивает одинаковую размерность всех членов уравнения (23), а также дает безразмерное значение показателя экспоненты соотношения (25). Согласно [26, 29], коэффициент α определяется выражением:

$$\alpha = 4\pi r_1 c_1 N_0, \quad (26)$$

где r_1 – эффективный радиус образования комплекса; N_0 – число атомов в единице объема металла. Величиной $c_1 N_0$ определяется число ловушек в единице объема, таким образом, N_0 переводит безразмерный долевым коэффициент c_1 в размерный. Анализ соотношения (25) показывает следующее. Замедление диффузионной кинетики атомов водорода при наличии примесных ловушек имеет экспоненциальную зависимость от ряда коэффициентов. Коэффициент K_1 определяет вероятность образования комплекса, а коэффициент K_2 характеризует вероятность его распада.

В общем случае выражение (25) определяет отношение концентрации атомов водорода в среде с ловушками $c(r,t)$ к подобной величине при свободной диффузии $\varphi(r,t)$:

$$\frac{c(r,t)}{\varphi(r,t)} = \exp[-\alpha K_1(1-K_2)Dc_1t] \quad (27)$$

Если $K_1 = 0$ (комплексы не образуются), то $c(r,t)/\varphi(r,t) = 1$. Это означает, что атомы водорода мигрируют беспрепятственно через среду с ловушками. Для $K_2 = 1$ (комплексы моментально распадаются) получаем зависимость, показывающую, что атомы водорода не задерживаются в ловушках. При других условиях ($K_1 \neq 0$ и $K_2 \neq 1$) замедление диффузионной кинетики зависит от доли ловушек c_1 , коэффициента диффузии атомов водорода и времени (D, c_1, t). По мере их увеличения (по отдельности или совместно) отношение двух концентраций уменьшается, то есть примесные ловушки захватывают атомы водорода из твердого раствора.

Таким образом, структурные и примесные ловушки уменьшают водородную проницаемость металла. Структурные ловушки, по сути, – это дефекты кристаллического строения металлов. Основными среди них являются краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновые дисклинации. В окрестности этих структурных несовершенств формируются примесные сегрегации из атомов водорода и гидридные фазы при достижении предела растворимости водорода. Структурные ловушки захватывают атомы

водорода на длительное время. При повышении температуры примесные атмосферы распадаются, и атомы водорода снова переходят в твердый раствор. В макроскопическом масштабе наблюдают снижение эффективности структурных ловушек, то есть водородная проницаемость металла возрастает. Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса, в нашем случае их роль исполняют атомы бора. Атомы бора образуют комплексы с атомами водорода. В результате такого взаимодействия диффузионная подвижность атомов водорода уменьшается, что влечет за собой снижение водородной проницаемости материала. Если структурные и примесные ловушки для атомов водорода разместить в покрытиях элементов конструкций, то такие покрытия продлевают эксплуатационный период работы изделий в перспективной технике.

4. Заключение

Проведенный физико-математический анализ диффузионных потоков через внешнюю поверхность полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений дал соответствующие аналитические зависимости для поля концентрации атомов водорода в электролитических металлах и сплавах.

Упрощенная математическая модель, построенная на основании исследования диффузионных процессов атомов водорода через цилиндрическую оболочку металлов, позволяет получить приемлемые аналитические соотношения при переходе от свободной диффузии атомов водорода в металлах и сплавах (в том числе при наличии внутренних напряжений различной физической природы) к диффузионному процессу в среде с образованием и распадом неподвижных комплексов.

Предложенный в данной работе алгоритм параметрического управления внутренними напряжениями различной физической природы предназначен для математического моделирования диффузионных процессов. Главное внимание уделено температурным, концентрационным и остаточным напряжениям с логарифмической координатной зависимостью. Выбор такой координатной системы позволяет получить точное аналитическое решение уравнений диффузионной кинетики при исследовании водородной проницаемости цилиндрических оболочек.

Использование простых соотношений для описания полей внутренних напряжений в среде с образованием и распадом неподвижных комплексов дает возможность весьма удачно решать взаимно связанные задачи между физикой и механикой, исходя из потребностей современной техники.

Список литературы

- [1] Johnson, W.D. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen



and Acids / W.D. Johnson // *Proc. R. Soc. London.* – 1875. – Vol. 23. – P. 168–179.

[2] Галактионова, Н.А. Водород в металлах / Н.А. Галактионова. – М.: Металлургия, 1967. – 303 с.

[3] Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 232 с.

[4] Новиков, И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1975. – 208 с.

[5] Евстигнеев, В.В. Радиационная стойкость конструкционных материалов ядерно-энергетических установок / В.В. Евстигнеев [и др.] // *Ползуновский вестник.* – 2004. – № 1. – С. 29–35.

[6] Fakioglu, E. A review of hydrogen systems based on boron and its compounds / E. Fakioglu, Y. Yurum, T. Veziroglu // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2004. – Vol. 29. – P. 1371–1376.

[7] Базиле, А. Исследования института мембранных технологий. Национальный научный центр Италии (itm-cnr) по получению водорода в мембранных реакторах / А. Базиле, Ф. Галлуччи, А. Юлианелли // *Информационно-аналитический журнал. Серия. Критические технологии. Мембраны.* – 2007. – № 2 (34). – С. 3–21.

[8] Ажажа, В.М. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / В.М. Ажажа [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2006. – № 1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (15). – С. 145–152

[9] Oudriss, A. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel / A. Oudriss [et al.] // *Acta Materialia.* – 2012. – No. 60. – P. 6814–6828.

[10] Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

[11] Алефельд, Г. Водород в металлах. Т. 1. Основные свойства / Г. Алефельд, И. Фёлькль. – М.: Мир, 1981. – 476 с.

[12] Алефельд, Г. Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Г. Алефельд, И. Фёлькль. – М.: Мир, 1978. – 430 с.

[13] Товбин, Ю.К. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия / Ю.К. Товбин, Е.В. Вотяков // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т. 42. – № 7. – С. 1158–1160.

[14] Белоглазов, Г.С. Защита от коррозии и наводороживания стали органическими ингибиторами: экспериментальные и квантово-химические исследования / Г.С. Белоглазов, С.М. Белоглазов // *Вестник балтийского федерального университета им. И. Канта.* – 2013. – Вып. 1. – С. 30–38.

[15] Гольцова, М.В. Водородная обработка материалов: история развития и перспективы / М.В. Гольцова // *Наука – образованию, производству,*

экономике: материалы 14-й Международной научно-технической конференции. – Минск: БНТУ, 2016. – Т. 1. – С. 364–366.

[16] Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев // *Успехи физических наук.* – 2003. – Т. 173. – № 10. – С. 1107–1129.

[17] Власов Н.М., Челябинина О.И. Параметры управления диффузионной кинетикой в цилиндрических оболочках // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2015. – Т. 79. – № 9. – С. 1225–1229.

[18] Драгунов, Ю.Г. Самоуравновешенные внутренние напряжения / Драгунов Ю.Г. [и др.]. – М.: Изд-во МГОУ, 2010. – 391 с.

[19] Власов, Н.М. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов / Н.М. Власов, А.В. Звягинцева. – Монография. Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2012. – 247 с.

[20] Власов, Н.М. Водородная проницаемость металлов при наличии внутренних напряжений / Н.М. Власов, И.И. Федик // *Тяжелое машиностроение.* – 2007. – № 3. – С. 15–18.

[21] Кудинов, Г.М. Влияние структурных дефектов на диффузию примесей внедрения в металлах / Г.М. Кудинов, Б.Я. Любов // *ФММ.* – 1981. – Т. 51. – № 6. – С. 1297–1300.

[22] Кухтин, Б.А. Идентификация модели водородопроницаемости металлов / Б.А. Кухтин, И.О. Магазин // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2006. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 117–118.

[23] Lewis, F.A. Solubility of hydrogen in metals / F.A. Lewis // *Pure & Appl. Chem.* – 1990. – Vol. 62. – No. 11. – P. 2091–2096.

[24] Любов, Б.Я. Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел / Б.Я. Любов. – М.: «Металлургия», 1985. – 202 с.

[25] Малкович, Р.Ш. Диффузия в твердом теле с образованием и распадом неподвижных комплексов / Р.Ш. Малкович // *Письма в ЖТФ.* – 2003. – Т. 29. – № 10. – С. 54–61.

[26] Теодосиу, К. Упругие модели дефектов в кристаллах / Пер. с англ. под ред. В.Л. Инденбома. – К. Теодосиу. – М.: Мир, 1985. – 352 с.

[27] Андриевский, Р.А. Материаловедение гидридов / Р.А. Андриевский. – М.: «Металлургия», 1986. – 129 с.

[28] Калабухова, Н.А. Исследование абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики: диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук 01.04.07 – Барнаул, 2014. – 129 с.

[29] Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твёрдых средах / Б.Я. Любов. – М.: «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 296 с.

[30] Материалы международного научного семинара «Нелинейные модели в механике, статистике, теории поля и космологии – GRACOS-16» // *Лекции, школы и материалы семинара / Под общей редакци-*



ей проф. Ю.Г. Игнатъева. – Казань: Изд-во Академии наук РТ, 2016. – С. 245–251.

[31] Zvyagintseva A.V. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov (eds.) // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 50. – No. 6. – P. 466–477.

[32] Звягинцева, А.В. Структурные ловушки в электрохимических никелевых системах для водородных атомов / А.В. Звягинцева // *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС–2013): Тезисы IV Междунар. науч. конф. Киев, 19–22 ноября 2013 г.* – С. 27.

[33] Лихачёв, В.А. Введение в теорию дислокаций / В.А. Лихачёв, Р.Ю. Хайров. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1975. – 184 с.

[34] Звягинцева, А.В. Определение водородной емкости структурных дефектов / Звягинцева А.В. // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ)*. – 2015. – № 21 (185). – С. 145–149.

[35] Малкович, Р.Ш. Диффузия в твёрдом теле с образованием и распадом неподвижных комплексов / Р.Ш. Малкович // *Письма в ЖТФ*, 2003. – Т. 29. – Вып. 10. – С. 54–61.

[36] Писарев, А.А. Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие / А.А. Писарев [и др.]. – М.: МИФИ, 2008. – 144 с.

References

[1] Johnson W.D. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids. *Proc. R. Soc. London*, 1875;23:168–179.

[2] Galaktionova N.A. Hydrogen in metals (Vodorod v metallah). Moscow: Metallurgiya Publ., 1967; 303 p. (in Russ.).

[3] Gel'd P.V., Ryabov R.A. Mohracheva L.P. Hydrogen and physical properties of metals and alloys (Vodorod i fizicheskie svoistva metallov i splavov. Gidridy perekhodnyh metallov). Moscow: Nauka Publ. Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoi literatury, 1985; 232 p. (in Russ.).

[4] Novikov I.I. Defects in the crystal structure of metals (Defekty kristallicheskogo stroeniya metallov). Moscow: Metalluriya Publ., 1975; 208 p. (in Russ.).

[5] Evstigneev V.V., Orlov V.L., Orlov A.V., Al'-Samavi A.H., Greben'kov A.A. Radiation resistance of construction materials of nuclear power plants (Radiacionnaya stoikost' konstruktsionnyh materialov yadernoenenergeticheskikh ustanovok). *Polzunovskij vestnik*, 2004;(1):29–35 (in Russ.).

[6] Fakioglu E., Yurum Y., Veziroglu T. A review of hydrogen systems based on boron and its compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004;29:1371–1376.

[7] Bazile A., Galluchchi F., Yullianelli A. Research Institute of Membrane Technology (Issledovaniya instituta membrannyh tekhnologii). Nacional'nyi nauchnyi tsentr Italii (itm-cnr) po polucheniyu vodoroda v membrannyh reaktorah. Vserossiiskii institut nauchnoi i tekhnicheskoi informatsii (VINITI). *Informacionno-analiticheskii zhurnal. Seriya. Kriticheskie tekhnologii. Membrany*, 2007;2(34):3–21 (in Russ.).

[8] Azhazha V.M., Tihonovskij M.A., Shepelev A.G., Kurilo Yu.P., Ponomarenko T.A., Vinogradov D.V. Materials for hydrogen storage: analysis of development trends based on data on information flows (Materialy dlya hraneniya vodoroda: analiz tendentsii razvitiya na osnove dannyh ob informatsionnyh potokah). *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*, 2006; no. 1. Seriya: Vakuun, chistye materialy, sverhprovodniki (15), pp.145–152 (in Russ.).

[9] Oudriss 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;60:6814–6828.

[10] Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. Amorphous metals (Amorfnye metally). Moscow: Metallurgiya Publ., 1987; 328 p. (in Russ.).

[11] Alefel'd G., Fyol'kl' I. Hydrogen in metals (Vodorod v metallah). Vol. 1. Osnovnye svoistva. Moscow: Mir Publ., 1981; 476 p. (in Russ.).

[12] Alefel'd G., Fyol'kl' I. Hydrogen in metals (Vodorod v metallah). Vol. 2. Prikladnye aspekty. Moscow: Mir Publ., 1978; 430 p. (in Russ.).

[13] Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. Assessment of influence of the dissolved hydrogen on the mechanical properties of palladium (Otcenka vliyaniya rastvorenno-go vodoroda na mekhanicheskie svoistva palladiya). *Fizika tverdogo tela*, 2000;42(7): 1158–1160 (in Russ.).

[14] Beloglazov G.S., Beloglazov S.M. Protection against corrosion and hydrogenation of steel with organic inhibitors: experimental and quantum chemical studies (Zashchita ot korrozii i navodorozhivaniya stali organicheskimi ingibitorami: eksperimental'nye i kvantovohimicheskie issledovaniya). *Vestnik baltiiskogo federal'nogo universiteta im. I. Kanta*, 2013;1:30–38 (in Russ.).

[15] Goltsova M.V. The interaction of hydrogen with metals (Vodorodnaya obrabotka materialov: istoriya razvitiya i perspektivy). Nauka – obrazovaniyu, proizvodstvu, ekonomike: materialy 14 Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii. – Minsk: BNTU, 2016. – Vol. 1. – P. 364–366 (in Russ.).



[16] Gaponcev A.V., Kondrat'ev V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys (Diffuziya vodoroda v neuporyadochennykh metallakh i splavakh). *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2003;173(10):1107–1129 (in Russ.).

[17] Vlasov N.M., Chelyapina O.I. Control parameters of diffusion kinetics in cylindrical shells (Parametry upravleniya diffuzionnoi kinetikoï v cilindricheskikh obolochkah). *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2015; 79(9):1225–1229 (in Russ.).

[18] Dragunov Yu.G., Vlasov N.M., Ivanov S.D., Fedik I.I. Self-balanced internal stresses (Samouravnoveshennyye vnutrennie napryazheniya). Moscow: MGOU Publ., 2010; 391p. (in Russ.).

[19] Vlasov N.M., Zvyagincheva A.V. Mathematical modeling of metal hydrogen permeability (Matematicheskoe modelirovanie vodorodnoi pronitsaemosti metallov). Monografiya. Voronezh: VGTU Publ., 2012; 247 p.(in Russ.).

[20] Vlasov N. M., Fedik I. I. Hydrogen permeability of metals in the presence of internal stresses (Vodorodnaya pronitsaemost' metallov pri nalichii vnutrennih napryazhenii). *Tyazheloe mashinostroenie*, 2007;(3):15–18 (in Russ.).

[21] Kudinov G.M., Lyubov B.Ya. The effect of structural defects on the diffusion of impurity penetration in metals (Vliyanie strukturnykh defektov na diffuziyu primesei vnedreniya v metallakh). *FMM*, 1981;51(6):1297–1300 (in Russ.).

[22] Kuhtin B.A., Magazin I.O. Identification of the model of hydrogen permeability of metals (Identifikatsiya modeli vodorodopronitsaemosti metallov). *Izv. Vuzov. Himiya i him. Tekhnologiya*, 2006;49(8):117–118 (in Russ.).

[23] Lewis F.A. Solubility of hydrogen in metals. *Pure & Appl. Chern.*,1990;62(11):2091–2096.

[24] Lyubov B.Ya. Diffuse changes in the defective structure of solids (Diffuzionnye izmeneniya defektnoi struktury tverdykh tel). Moscow: Metallurgiya Publ., 1985; 202 p. (in Russ.).

[25] Malkovich R.Sh. Diffusion in a solid with the formation and disintegration of fixed complexes (Diffuziya v tverdom tele s obrazovaniem i raspadom nepodviznykh kompleksov). *Pis'ma v ZhTF*, 2003;29(10):54–61 (in Russ.).

[26] Teodosiu K. Elastic models of defects in crystals. Berlin,1982 (Russ. ed: Indenbom V.L. Uprugie modeli defektov v kristallakh. Moscow: Mir Publ., 1985); 351 p.(in Russ.).

[27] Andrievsky R.A. Hydride Material Science (Materialovedenie gidridov). Moscow: Metallurgiya Publ., 1986; 129 p.(in Russ.).

[28] Kalabuhova N.A. Study of the absorption and diffusion of hydrogen in FCC metals by the method of molecular dynamics (Issledovanie absorptsii i diffuzii vodoroda v GCzK metallakh metodom molekulyarnoi dinamiki): Ph.D. disertation (Physics and Mathematics). Barnaul, 2014; 129 p. (in Russ.).

[29] Lyubov B.Ya. Diffusion processes in inhomogeneous solid media (Diffuzionnyye protsessy v neodnorodny tverdykh sredah). Moscow: Nauka Publ., Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoi literatury, 1981; 296 p. (in Russ.).

[30] Materials of the international scientific seminar “Nonlinear models in mechanics, statistics, field theory and cosmology – GRACOS-16” (Materialy mezhdunarodnogo nauchnogo seminarâ “Nelineinyye modeli v mehanike, statistike, teorii polya i kosmologii – GRACOS-16”). In prof. Yu.G. Ignat'ev (ed.). Lectures, schools and materials of seminar (Lektsii shkoly i materialy seminarâ). Kazan': Akademii nauk RT Publ., 2016;pp. 245–251 (in Russ.).

[31] Zvyagintseva A.V. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings. In A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov (eds.). *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014;50(6):466–477 (in Eng.).

[32] Zvyagincheva A.V. Structural traps in nickel electrochemical systems for hydrogen atoms (Strukturnyye lovushki v elektrohimicheskikh nikelovykh sistemakh dlya vodorodnykh atomov).Theses of IV Intern. scientific conf. “Nanoscale systems: structure, properties, technologies (NANSIS – 2013)” (Tezisy IV Mezhdunar. nauch. konf. “Nanorazmernyye sistemy: stroenie, svoystva, tekhnologii (NANSIS–2013)”). Kiev, Nov. 19–22, 2013; p.27.

[33] Lihachev V.A., Hairon R.Yu. Introduction to the theory of dislocations (Vvedenie v teoriyu dislokatsii). Leningrad: Leningradskogo universiteta Publ., 1975; 184p. (in Russ.).

[34] Zvyagincheva A.V. Determination of the hydrogen capacity of structural defects (Opredelenie vodorodnoi emkosti strukturnykh defektov). *International Scientific Journal for Alternative energy and Ecology (IS-JAEE)*, 2015;21:145–149 (in Russ.).

[35] Malkovich R.Sh. Diffusion in a solid body due to the formation and disintegration of immobile complexes (Diffuziya v tvyordom tele s obrazovaniem i raspadom nepodviznykh kompleksov). *Pis'ma v ZhTF*, 2003;29(10):54–61 (in Russ.).

[36] Pisarev A.A., Cvetkov I.V., Marenkov E.D., Yarko S.S. Hydrogen permeability through metals: a tutorial (Pronitsaemost' vodoroda cherez metally: uchebnoe posobie). Moscow: MIFI Publ., 2008;144 p.(in Russ.).

Транслитерация по BSI

