



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2022.1.12

УДК 538.931, 536-12

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФфуЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ

М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 11 ноября 2021 г.

Одобрена: 15 марта 2022 г.

Принята к публикации:

01 апреля 2022 г.

Ключевые слова:

диффузия, оксиды титана,
границы зерен, тройной стык,
моделирование.

АННОТАЦИЯ

Измельчение структуры материалов сопровождается изменением физико-механических свойств. Это происходит во многом благодаря накоплению энергии и дефектов в структуре, что активизирует диффузию примесей, содержащихся в материале. Увеличение числа границ зерен и стыков может являться причиной неупругого поведения материала, его дополнительной химической активации. Для одних металлов и сплавов это приводит к упрочнению, а для других – к стремительной деградации механических свойств. Зернограничная диффузия в таких материалах является основным механизмом транспортировки легирующих компонентов или вредных примесей, поэтому ее исследование важно. В настоящей работе представлена двумерная модель зернограничной диффузии в материале с явным заданием структуры. В модели учитывается наличие химических превращений, которые могут определять механизмы коррозии в условиях эксплуатации. Структура материала для простоты расчета принята симметричной и содержит две фазы: зёрна и граничную фазу. Диффузионные и кинетические параметры фаз могут отличаться. Модель представлена в безразмерном виде так, что расстояния между соседними зёрнами или ширина граничной фазы одинаковы, а размеры зерен могут изменяться. В зависимости от соотношения размеров фаз можем говорить о микро- и нанокристаллической структуре. Задача решена численно с использованием неявной разностной схемы и расщепления по координатам. Для расчетов приняты диффузионные и кинетические параметры, которые близки к параметрам зернограничной диффузии кислорода в титане и окислению титана соответственно. Интегральные концентрации отражают динамику (кинетику) накопления кислорода и оксидов по площади расчетной области. Представлены результаты, показывающие роль изменения констант реакций в фазах и соотношения размеров зерен. Модель может быть полезна для оценки степени влияния зернограничной диффузии на процесс окисления и сопутствующего изменения свойств, а также для постановки соответствующих экспериментов.

© ПНИПУ

© Чепак-Гизбрехт Мария Владимировна – к.ф.-м.н., н.с., e-mail: mv2016@mail.ru

Князева Анна Георгиевна – д.ф.-м.н., г.н.с., проф., e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Maria V. Chepak-Gizbrekht – CSc in Physical and Mathematical Sciences, Researcher,
e-mail: mv2016@mail.ru, тел.: 8-913-106-79-08

Anna G. Knyazeva – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor,
e-mail: anna-knyazeva@mail.ru



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

TWO-DIMENSIONAL MODEL OF GRAIN BOUNDARY DIFFUSION AND OXIDATION

M.V. Chepak-Gizbrekht, A.G. Knyazeva

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 11 November 2021
Approved: 15 March 2022
Accepted for publication: 01 April 2022

Keywords:

diffusion, titanium oxides, grain boundaries, triple junction, modeling.

ABSTRACT

The grinding of the structure of materials is accompanied by a change in the physical and mechanical properties. This occurs largely due to the accumulation of energy and defects in the structure, which activates the diffusion of impurities contained in the material. The increase in the number of grain boundaries and joints can cause the inelastic behavior of the material, its additional chemical activation. For some metals and alloys this leads to strengthening, while for others it leads to rapid degradation of mechanical properties. Grain boundary diffusion in such materials is the main mechanism of transport of alloying components or harmful impurities, so its study is important. This paper presents a two-dimensional model of grain boundary diffusion in a material with an explicit structure assignment. The model takes into account the presence of chemical transformations that can determine the corrosion mechanisms under operating conditions. For simplicity of calculation the material structure is taken symmetrical and contains two phases: grains and a boundary phase. Diffusion and kinetic parameters of the phases may differ. The model is represented in dimensionless form so that the distances between neighboring grains or the widths of the boundary phase are the same and the grain sizes can vary. Depending on the ratio of phase sizes we can speak about micro- and nanocrystalline structure. The problem was solved numerically using implicit difference scheme and coordinate splitting. Diffusion and kinetic parameters, which are close to the parameters of oxygen grain boundary diffusion in titanium and titanium oxidation, respectively, were taken for the calculations. Integral concentrations reflect the dynamics (kinetics) of oxygen and oxides accumulation over the calculation area. Results showing the role of changes in the oxidation kinetics due to changes in the reaction constants in the phases and the phase size ratio are presented. The model can be useful for assessing the degree of influence of grain boundary diffusion on the oxidation process and the accompanying change in properties, as well as for setting up appropriate experiments.

© PNRPU

Введение

В последнее время активно исследуют способы упрочнения материалов за счет измельчения структуры при внешнем нагружении. Для некоторых материалов измельчение размеров зерен и зернограницная диффузия примесей из атмосферы приводят к повышению механических характеристик, для других материалов измельчение зеренной структуры способствует повышению хрупкости [1]. Например, внутреннее окисление ванадиевых сплавов с содержанием циркония повышает их термическую стабильность и механические свойства [2]. В области температур, близких к комнатной, существенно усиливается влияние границ зерен на процесс пластической деформации: наблюдаются локализации пластического течения сплава вблизи границ зерен с образованием микротрещин. Механизмы неупругого и сверхпластичного поведения материалов различны. Одним из них является зернограницная диффузия [3]. При определенных температурах она приводит к сглаживанию границ и повышению энергии активации отдельных зерен. Дефекты и структура зерен изменяются в процессе термомеханической обработки. Разница в энергии, запасенной в соседних зернах, приводит к движению их границ [4].

При измельчении структуры возможно повышение прочности при сохранении пластичности для материалов из титана. При этом возрастает количество дефектов и доля границ зерен. В исследовании [5] показано,

что субмикрокристаллический титан, полученный методом пластической деформации, окисляется в диффузионном режиме в интервале температур 873–1073 К. В других интервалах температур скорость роста оксидного слоя может быть описана зависимостями разного вида [6–9]. Отмечается, что парциальное давление кислорода не влияет на соотношение оксидов в окисленном слое, однако приводит к изменению размеров зерен оксидов. Авторы [10] отмечают, что измельчение размеров зерен в структуре (изучались образцы с размерами зерен 460 и 150 нм) приводит к ускорению процесса окисления титанового сплава. Повышение температуры способствует интенсификации роста оксидных фаз, количество теплоты, выделяющейся и поглощающейся в ходе окисления, меняется и имеет максимумы и минимумы в разных интервалах температур, что может быть обусловлено полиморфными превращениями. В другом исследовании показано, что в процессе высокотемпературного окисления титановых преформ на границе с рутилом образуется слой окисла. Этот слой имеет толщину в несколько сотен микрон и размер зерен внутри этого слоя составляет от 200 до 300 нм вблизи титана [11]. Авторы отмечают, что в зависимости от температуры и времени выдержки реализуются такие условия смещения зоны реакции за счет диффузии, что окисленный слой может как плотно прилегать к металлу, так и отслаиваться от него (при более высоких температурах и долгой выдержке).

Таким образом, в условиях эксплуатации наноструктурирование может иметь как положительные, так и отрицательные последствия, например деградация структуры вследствие окисления и коррозии. Для того чтобы понять механизм окисления, необходимо привлекать математическое моделирование.

В настоящее время существует несколько теорий, позволяющих описать количественные и качественные характеристики насыщения поверхности примесями из агрессивной окружающей среды и накопление повреждений. Большая часть таких моделей – феноменологические. Они позволяют с помощью простых экспериментов на образцах оценить работоспособность конструкций из аналогичного материала в условиях работы в агрессивных средах. Например, согласно государственным отраслевым стандартам, для определения работоспособности конструкций из металлических сплавов измеряют толщину оксидной пленки, которая образуется за некоторое время. Законы роста этой пленки могут быть различными. Самые простые физико-химические и математические модели описывают изменение скорости роста коррозионной пленки и поврежденности с учетом некоторых внешних параметров. Значения параметров, входящих в такие модели, находятся в ходе обработки экспериментальных данных. Например, в работе [12] содержатся математические модели, в которых учитывается зависимость скорости коррозии тонкостенной оболочки от уровня напряжений. В исследовании [13] описывается влияние толщины окисляющейся пластины на длительную прочность при внешней нагрузке.

Более сложные модели учитывают диффузионный механизм проникновения окислителя в материал [14] и динамику коррозионного фронта. Так, даже с помощью приближенного решения уравнения диффузии для проникания агрессивной среды в материал [15] удается найти достаточно точный критерий оценки сохранения длительной прочности в процессе ползучести. Например, в [16] описан запирающий эффект, когда плотный слой проникших в материал элементов существенно тормозит дальнейший перенос окислителя диффузией.

Многомасштабные или многоуровневые модели основаны на законах термодинамики и исследуют процесс коррозии в деталях. В таких моделях могут учитываться: особенности подвода окислителя из окружающей воздушной или жидкой среды; наличие химических реакций на поверхности или в глубине материала; взаимосвязь между параметрами окисленного слоя и внешними нагрузками; геометрические особенности расположения деталей относительно окислителя; электрохимические или физические взаимодействия агрессивной среды и конструкции на уровне атомов и молекул. Так, в исследованиях [17; 18] предлагаются модели, претендующие на описание кинетики химических реакций в деформируемых средах. Учитываются не только внешние нагрузки, но и возникновение внутренних напряжений вследствие химических превращений. Однако соб-

ственно диффузия описывается в рамках классических законов. Проблемы когезии окисленного слоя при внешнем нагружении обсуждаются в работе [19]. Авторами предложена модель для описания межкристаллитного коррозионного растрескивания, которая включает уравнение Фика для диффузии и уравнение анодного скольжения – растворения. Зона адгезии описывается отдельно с использованием параметра деградации. Показано, что более высокая скорость роста трещины в условиях холодной обработки является результатом совместного действия разрушения и окисления. В работе [20] анализируется модель эволюции искривленных границ раздела и поверхностей пустот, пересеченных границами зерен, в тонкопленочных металлических соединениях, имеющих структуру бамбука, в результате совместного действия капиллярных сил и явления электромиграции. В обзоре [21] подробно рассмотрены подходы к многоуровневому моделированию коррозии в атмосфере. Например, комплекс взаимосвязанных моделей GILDES предполагает детальное описание процесса для каждой из областей, в которой он происходит: газ – поверхность – жидкость – осаждение – электрод – твердое тело. Так, в газовой фазе описывается процесс транспорта химически активного реагента из источника к поверхности. Применительно к поверхности в модели рассматриваются условия осаждения (или испарение) реагента в рамках закона Генри. Если коррозия происходит в жидкой среде, то помимо условий переноса учитывают влияние толщины раствора и концентрации реагента в нем. Модель осаждения описывает процесс образования металл-анионных комплексов и интерметаллидов, транспорт ионов внутри поверхности твердых тел. Проводимость среды оказывает заметное влияние на скорость осаждения или коррозии, поэтому отдельно рассматривается динамика плотности тока. В модели твердого тела рассматривается поведение металла в кислой среде в динамике. В основе многозонной модели переноса и реакции (MITReM) [22; 23] лежат уравнение Пуассона и уравнения баланса массы для всех компонентов электролита, а также уравнение баланса заряда. Эта модель позволяет анализировать атмосферную коррозию, гальванические процессы осаждения или коррозии, питтинг-коррозию и преципитацию. В случае, когда невозможно оценить доминирующий механизм или фактор, приводящий к коррозии (агрессивная среда, наличие тока, наличие промежуточных неравновесных фаз и т.д.), полезными могут быть модели, основанные на методе клеточных автоматов, которая учитывает вероятностный характер каждого из протекающих процессов [24].

Однако зеренная структура материалов в перечисленных работах не анализируется, хотя именно зернограничная диффузия во многом определяет прочностные свойства и химическую активность материалов с микро- и наноструктурой [25; 26]. Поэтому ее исследованием заинтересовались еще в прошлом веке. Первые модели зернограничной диффузии были сформулированы таким образом, чтобы было удобно найти прибли-

женные аналитические решения [27]. Более поздние работы учитывали соотношения скоростей диффузии в границе зерна и зерне, расстояние между этими границами и характерное время, в течение которого реализуются режимы диффузии (А, В, С и их сочетания) вдоль границ [28]. Эти модели еще называют моделями изолированной границы, поскольку в их основе лежит предположение, что граница имеет бесконечно малую толщину в сравнении с зёрнами, соседние границы параллельны друг другу и между ними отсутствует диффузионное взаимодействие. Поверхность является постоянным источником диффузанта, а сами границы являются путями ускоренной диффузии. Моделей зернограничной диффузии, основанных на данных предположениях и отличающихся разными тонкими эффектами, в литературе достаточно много. В разных работах учитываются такие факторы, как: зависимость коэффициента диффузии от температуры или наличия дефектов в структуре [29; 30], наличия примесей на границах [31]; наличие некоторой промежуточной зоны (или даже несколько слоев в такой зоне), где скорость диффузии является средней между скоростями в зерне и границе [32]; разветвление одной границы на несколько (модель бамбуковых трубок, тройной стык) [20; 33]; разные скорости диффузии вдоль границ между зёрнами и между конгломератами зёрн [34] и т.д. В настоящее время техника позволяет проводить вычисления и для более сложных структур, вид которых близок к структурам реальных материалов [35–37]. Для этих целей используют как построение структуры материала «вручную», так и генерацию случайно расположенных многогранников, например методом Вороного. И все же все эти уточнения в моделях неприменимы для описания зернограничной диффузии в материалах, где доля границ сопоставима с объемной долей зёрн (наноразмерные материалы), поскольку в такой структуре границы не являются изолированными. Альтернативным способом исследования является симуляция вероятностного характера диффузии вдоль заданных границ, например методом Монте-Карло [38]. На уровне групп отдельных атомов и молекул аналогичную симуляцию проводят с использованием метода молекулярной динамики [39; 40]. Подобные исследования довольно часто применяют для сопоставления с экспериментом, когда невозможно однозначно учесть степень влияния различных факторов.

Для количественной оценки роли окисления так же, как и в [36; 37], стоит переходить от моделей изолированной границы к двумерным моделям с явно выделенными стыками границ. Размер зёрн в наноструктурных материалах становится сопоставим с размером области влияния границ между ними и уже не представляет существенного препятствия на пути ускоренной диффузии. Настоящая работа является продолжением исследования зернограничной диффузии в материалах с нано- и микроструктурой [41–43] и дополнена кинетикой образования оксидов в объеме зёрн и граничной фазе.

1. Постановка задачи

Химические реакции, в том числе окисление, протекают при любой температуре, но с разными скоростями. При повышенных температурах процесс становится более заметным. Полагаем, что в условиях эксплуатации в агрессивной среде процесс окисления активизируется при постоянной температуре, которую считаем известной. Полагаем, что на поверхности материала имеется атомарный кислород, который проникает вглубь материала посредством диффузии. Стадию диссоциации кислорода не рассматриваем. Поскольку наиболее активно диффузия идет по границам зёрн, целесообразно при математическом моделировании процесса выделить области, примыкающие к границам зёрн.

Полагаем, что образец имеет структуру, которая представлена двумя фазами (рис. 1): зёрнами (индекс В) и окружающей их граничной фазой (индекс G). Полагаем, что структура образца симметрична (на рис. 1 повторяющаяся область выделена пунктирными линиями). В направлении Oх зёрна имеют размер h_x , а расстояние между соседними зёрнами 2Δ . Размер расчетной области l_x в этом направлении может варьироваться. В направлении Oу расчетная область включает половину размера зёрна и половину расстояния между соседними зёрнами так, что общий размер расчетной области составляет $l_x(h_y + \Delta)$. Выделенной структуре соответствует диффузионно-кинетическая задача в двумерной постановке.

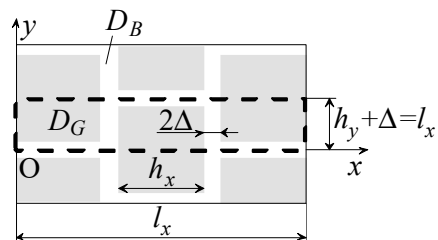


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи

Уравнение диффузии кислорода с учетом его затрат на образование оксидов титана имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] - W, \quad (1)$$

где C – концентрация (объемная доля) атомарного кислорода в титане, D – коэффициент диффузии, W – сток компонента за счет химических реакций. Уравнение имеет одинаковый вид и в зёрнах, и в граничной фазе.

Из всех возможных реакций окисления выберем три, приводящие к образованию наиболее устойчивых оксидов. Из диаграммы состояния «титан – кислород» видно, что с ростом концентрации кислорода в смеси будут образовываться оксиды титана в следующей последовательности: $\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$:

- 1) $\text{Ti} + \text{O} \rightarrow \text{TiO}$;
- 2) $\text{TiO} + \text{O} \rightarrow \text{TiO}_2$;
- 3) $2\text{TiO} + \text{O} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$.

Концентрации веществ обозначим следующим образом: $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$; $[Ti] = C_4$. Полагаем, что скорости реакции ω_k зависят от концентраций в соответствии с законом действующих масс:

$$\omega_1 = k_1 C C_4; \quad \omega_2 = k_2 C C_1; \quad \omega_3 = k_3 C (C_1)^2,$$

где k_j – константа скорости химической реакции, $j = 1, 2, 3$ – номер реакции с образованием оксидов TiO, TiO₂ и Ti₂O₃ соответственно. Тогда кинетические уравнения примут вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \omega_1 - \omega_2 - 2\omega_3, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \omega_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = \omega_3, \quad (4)$$

а источниковое слагаемое в уравнении (1) вид:

$$W = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3,$$

здесь ω_j – скорость реакции.

Для материала образца (титан) из баланса массы получим:

$$C_4 = 1 - (C + C_1 + C_2 + C_3).$$

Коэффициенты диффузии и константы скоростей реакций в фазах зерна (G) и границы (B) могут различаться. Обозначим $D = D^G$; $k_1 = k_1^G$; $k_2 = k_2^G$; $k_3 = k_3^G$ – в зерне и $D = D^B$; $k_1 = k_1^B$; $k_2 = k_2^B$; $k_3 = k_3^B$ – в границе зерна.

В начальный момент времени кислород и оксиды в материале образца отсутствуют:

$$t = 0: C = 0; C_j; C_4 = 1. \quad (5)$$

На границе образца с окружающей средой концентрация кислорода задана и неизменна:

$$x = 0: C = C_0, \quad (6)$$

где C_0 – концентрация диффузанта (кислорода) на границе образца с окружающей средой, содержащей кислород. Вдали от поверхности окисления источники и стоки кислорода отсутствуют:

$$x = l_x \rightarrow \infty: \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (7)$$

Поскольку расчетная область обладает симметрией, на границах по оси y

$$y = 0, y = l_y = \Delta + h_y: \frac{\partial C}{\partial y} = 0. \quad (8)$$

На всех внутренних границах полагаем справедливыми условия идеального контакта. Имеем равенство химических потенциалов и потоков диффузанта (кислорода). Первое условие имеет вид

$$g^B = g^G,$$

где g^B, g^G – химический потенциал в граничной фазе и зерне соответственно.

Равенство химических потенциалов не означает равенство концентраций. В общем случае:

$$g^i = g_0^i + \frac{RT}{m^i} \ln(C^i \gamma(C_k)),$$

где $\gamma(C_k)$ – это коэффициенты активности, которые зависят от состава, т.е. от концентраций всех компонентов, $i = G$ в зерне и $i = B$ в границах между зернами. Это дает:

$$\ln(C^i \gamma(C_k)) \Big|_G = \ln(C^i \gamma(C_k)) \Big|_B,$$

или

$$(C^i \gamma(C_k)) \Big|_G = (C^i \gamma(C_k)) \Big|_B.$$

Так как диффузант в модели один, то

$$C^G = C^B \frac{\gamma^B(C_k)}{\gamma^G(C_k)} \approx C^B \gamma.$$

Здесь γ – коэффициент распределения. В простейшем случае γ заданная константа. Для простоты примем, что $\gamma = 1$ и считаем, что различия фаз проявляются в коэффициентах диффузии и скоростях реакции. Только тогда граничные условия на всех внутренних границах Γ между фазами принимают вид

$$D^G \frac{\partial C^G}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = D^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_{\Gamma}; \quad C^G = C^B. \quad (9)$$

Здесь, n – нормаль к границе Γ .

Таким образом, общая постановка задачи включает уравнения (1)–(4) и краевые условия (5)–(9).

2. Метод решения

Для удобства введем безразмерные переменные:

$$\tau = t/t_*, \quad \xi = x/\Delta, \quad \zeta = y/\Delta,$$

где

$$t_* = \Delta^2 / D^G.$$

Теперь мы имеем размеры расчетной области $L_\xi = l_x/\Delta$, $L_\zeta = l_y/\Delta$, размеры зерен h_ξ и h_ζ , расстояние между соседними зернами вдоль оси $O\xi$ равно 2, вдоль оси $O\zeta$ – 1.

Уравнения (1)–(4) примут вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\bar{D} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\bar{D} \frac{\partial C}{\partial \zeta} \right] - \bar{W}, \quad (10)$$

$$\bar{W} = \bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2 + \bar{\omega}_3,$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 - 2\bar{\omega}_3; \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = \bar{\omega}_2; \quad \frac{\partial C_3}{\partial \tau} = \bar{\omega}_3;$$

$$C_4 = 1 - (C + C_1 + C_2 + C_3),$$

где

$$\bar{\omega}_1 = K_1 C C_4; \quad \bar{\omega}_2 = K_2 C C_1; \quad \bar{\omega}_3 = K_3 C (C_1)^2.$$

Краевые условия:

$$\tau = 0: C = 0; C_j = 0; C_4 = 1; \quad (12)$$

$$\xi = 0: C = C_0; \quad (13)$$

$$\xi = L_\xi \rightarrow \infty: \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0; \quad (14)$$

$$\zeta = 0, \zeta = L_\zeta = 1 + h_\zeta: \frac{\partial C}{\partial \zeta} = 0. \quad (15)$$

На всех внутренних границах между фазами

$$\bar{D}^G \frac{\partial C^G}{\partial n} \Big|_\Gamma = \bar{D}^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_\Gamma; \quad C^G = C^B. \quad (16)$$

$\bar{D} = \delta$ – безразмерный коэффициент диффузии в фазах. В задаче содержатся следующие безразмерные параметры:

$$h_\xi = h_x / \Delta; \quad h_\zeta = h_y / \Delta;$$

$$\delta = D^G / D^0 = 1; \quad K_1 = \Delta^2 k_1^G / D^G; \quad K_2 = \Delta^2 k_2^G / D^G;$$

$$K_3 = \Delta^2 k_3^G / D^G \text{ – в фазе зерна;}$$

$$\delta = D^B / D^0 = 1; \quad K_1 = \Delta^2 k_1^B / D^G; \quad K_2 = \Delta^2 k_2^B / D^G;$$

$$K_3 = \Delta^2 k_3^B / D^G \text{ – в граничной фазе.}$$

Интегральную концентрацию каждого из компонентов по всему объему рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{1}{S} \int_0^{L_\xi} \int_0^{L_\zeta} C(\xi, \zeta) d\xi d\zeta, \quad (17)$$

где L_ξ – размер расчетной области вдоль оси $O\xi$, L_ζ – размер расчетной области вдоль оси $O\zeta$, C – концентрация соответствующего компонента.

Задача решается численно. Используется разностная схема расщепления по координатам и метод прогонки. Все внутренние границы выделены явно. Для аппроксимации внутренних граничных условий используется разложение концентрации кислорода в точках разностной сетки, соседних с границей, в ряды

Тейлора относительно граничной точки по степеням шага разностной сетки. Это позволяет сохранить второй порядок аппроксимации во всех точках разностной сетки. Кинетические уравнения решаются с использованием алгоритма, описанного в [44] и подобного неявному методу Эйлера. Сходимость алгоритма проверяли сгущением разностной сетки. Точность расчетов составила 0,01.

3. Оценка значений безразмерных параметров

Размер зерен относительно размера границ оценим исходя из следующих фактов: минимальная погрешность измерения микроскопом составляет от 1 до 5 нм, размер зерен микрокристаллического оксида титана составляет от 50 до 10 мкм [45]. Следовательно, отношение размера зерен к расстоянию между соседними зёрнами можно оценить величиной $h_\xi = (10 \dots 2000)$.

Из справочной литературы [46] известны данные по диффузии кислорода в объеме материала. Для диффузии кислорода в титане в интервале температур от 1300 до 1500 К коэффициент диффузии в объеме имеет величину от $3.9 \cdot 10^{-6}$ до $25.3 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Измерения величины коэффициента зернограничной диффузии для кислорода в титане отсутствуют. Однако для диффузии меди в никеле известны величины коэффициентов объемной и зернограничной диффузии [47] и их отношение составляет от 2 до $4 \cdot 10^5$. Полагаем, что и для диффузии кислорода в титане отношение коэффициента диффузии в границе и зерне δ имеет аналогичный порядок величин.

Величины констант химических реакций, протекающих в твердой фазе, оценить проблематично. Предложенные в литературе способы для теоретических оценок приводят к отличиям величин на порядки [48–50]. При экспериментальном определении точность существенно зависит от условий проведения эксперимента. Поэтому константы химических реакций будем варьировать. Согласно диаграмме состояния «титан – кислород» меньшей концентрации кислорода соответствует TiO, а с его увеличением появляются такие соединения, как Ti₂O₃, Ti₃O₅ и TiO₂. Следовательно, параметры модели необходимо выбрать таким образом, чтобы эта последовательность выполнялась.

4. Результаты расчетов

Полагаем, что концентрация кислорода на поверхности образца $C_0 = 0,05$. Размеры зерен вдоль осей полагаем одинаковыми, так что на расчетную область приходится $h_\xi = 10$, $h_\zeta = 5$. Размер расчетной области вдоль оси ξ выбираем исходя из того, что он должен охватывать как минимум пару зерен, но быть достаточным, чтобы на протяжении всего расчета выполнялось условие (14). При заданных параметрах это 6 зерен с прилегающими к ним границами: $L_\xi = 72$, $L_\zeta = 6$. Для примера примем: $\delta = 1$, $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$ – в зер-

не и $\delta = 100$, $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$ – в границе между зернами.

Если реакции протекают существенно медленнее, чем процесс накопления кислорода в результате диффузии (например при достаточно низкой температуре), реакциями можно пренебречь. На рис. 2 и 3 представлены профили распределения кислорода вдоль оси ξ , нормальной к поверхности (см. рис. 2) и в плоскости $\xi O \zeta$ (см. рис. 3). Из рисунка видно, что в отсутствие химических реакций концентрация кислорода $C/C_0 = 0,1$ к моменту времени $\tau = 5$ достигается на глубине двух зерен, а концентрация $C/C_0 = 0,5$ – на глубине только первого зерна.

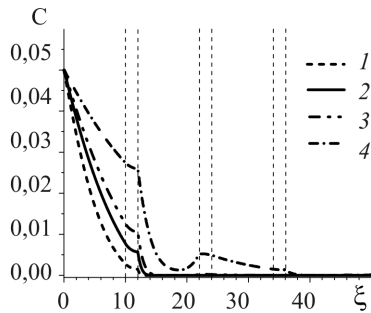


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода вдоль координаты ξ при $\zeta = 0$ в отсутствие реакций окисления в материале матрицы в моменты времени: $\tau = 1$) 0,2; 2) 0,5; 3) 1,0; 4) 5,0. Вертикальные пунктирные линии показывают границы зерен

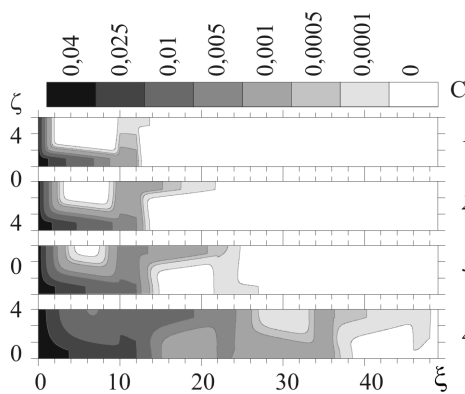


Рис. 3. Распределение концентрации кислорода в отсутствие реакций окисления в материале матрицы в моменты времени: $\tau = 1$) 0,2; 2) 0,5; 3) 1,0; 4) 5,0

При повышении температуры активируются процесс окисления. Соотношение между скоростями реакций при разных температурах может быть различным. Сравним характеры окисления при одинаковых и различающихся константах реакций в зерне и граничной фазе (рис. 4–8). Очевидно, что часть кислорода тратится на образование оксидов. Часть оксида TiO также тратится на образование Ti_2O_3 и TiO_2 , что приводит к выраженному максимуму в распределении концентрации TiO (см. рис. 4). С уменьшением констант скорости реакций в фазе зерна распределение концентраций кислорода и оксидов вдоль границы изменяется незначительно (см. рис. 4), тогда как инте-

гральная концентрация кислорода увеличивается, оксидов – уменьшается (см. рис. 5). Это связано с тем, что при уменьшении константы скорости реакции в фазе зерна наблюдается увеличение концентрации кислорода в фазе зерна, а продуктов реакции – в граничной фазе (см. рис. 6–8).

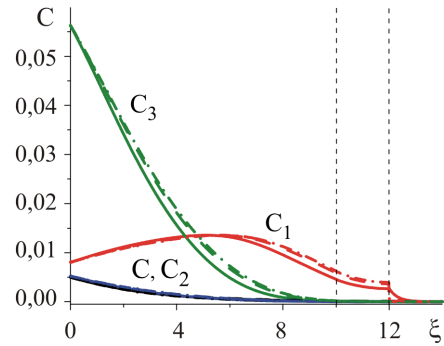


Рис. 4. Распределение концентрации кислорода и оксидов ξ при $\zeta = 0$ в моменты времени $\tau = 5$. Вертикальные пунктирные линии показывают границы зерен. $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$; в зерне: сплошные линии – $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$; пунктирные линии – $K_1 = 1$; $K_2 = 0,2$, $K_3 = 20$; штрихпунктирные линии – $K_1 = 0,1$, $K_2 = 0,02$, $K_3 = 2$

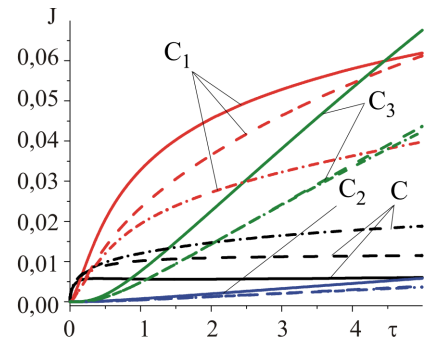


Рис. 5. Зависимость от времени интегральной концентрации, найденной по формуле (17) для кислорода и оксидов. $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$; в зерне: сплошные линии – $K_1 = 10$, $K_2 = 2$, $K_3 = 200$; пунктирные линии – $K_1 = 1$; $K_2 = 0,2$, $K_3 = 20$; штрихпунктирные линии – $K_1 = 0,1$, $K_2 = 0,02$, $K_3 = 2$

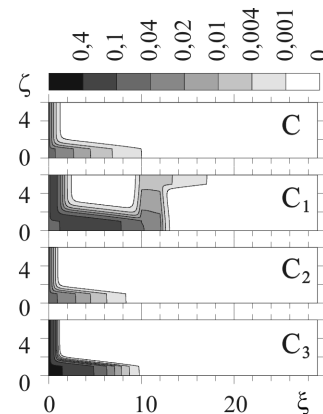


Рис. 6. Распределение концентрации кислорода в материале матрицы в момент времени $\tau = 5$, $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$; $K_2 = 2$; $K_3 = 200$, в зерне: $K_1 = 10$; $K_2 = 2$; $K_3 = 200$

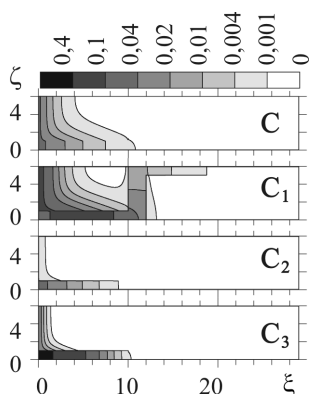


Рис. 7. Распределение концентрации кислорода в материале матрицы в момент времени $\tau = 5$, $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$; $K_2 = 2$; $K_3 = 200$, в зерне: $K_1 = 1$; $K_2 = 0,2$; $K_3 = 20$

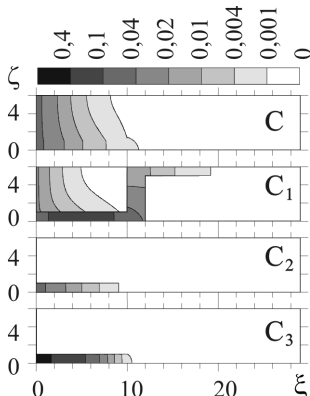


Рис. 8. Распределение концентрации кислорода в материале матрицы в момент времени $\tau = 5$, $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$; $K_2 = 2$; $K_3 = 200$, в зерне: $K_1 = 0,1$; $K_2 = 0,02$; $K_3 = 2$

Если увеличить размеры зерна, то интегральная концентрация кислорода и оксидов снижается (рис. 9). Так, с увеличением размеров зерен в 1,5 и 2 раза относительно исходных к моменту времени $\tau = 5$ интегральная концентрация кислорода снижается в 1,6 и 2,2 раза; TiO – в 1,8 и 2,6 раза; TiO_2 – в 1,9 и 3,1 раза; Ti_2O_3 – в 2,0 и 3,2 раза.

Библиографический список

1. Hydrogen Embrittlement Effects on Austenitic Stainless Steels with Ultrafine-Grained Structure of Different Morphology / E.G. Astafurova, E.V. Melnikov, S.V. Astafurov, I.V. Ratochka, I.P. Mishin, G.G. Maier, V.A. Moskvina, G.N. Zakharov, A.I. Smirnov, and V.A. Bataev // Physical mesomechanics. – 2019. – Vol. 22, № 4. – P. 313–326. doi 10.1134/S1029959919040076.
2. Микроструктура и механические свойства внутреннеокисленных ванадиевых сплавов. II. Механические свойства, особенности пластической деформации и разрушения / А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пинжин, С.В. Овчинников, И.А. Дитенберг, Н.В. Шевченко, А.Д. Коротаев, Я.В. Шуба, М.М. Потапенко, В.М. Чернов // Перспективные материалы. – 2005. – № 5. – С. 19–30.
3. Шарифуллина Э.Р., Швейкин А.И., Трусов П.В. Обзор экспериментальных исследований структурной сверхпластичности: эволюция микроструктуры материалов и механизмы деформирования // Вестник Пермского национального исследова-

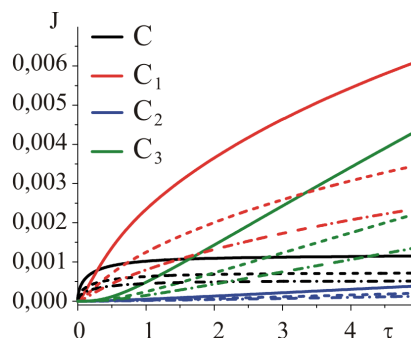


Рис. 9. Зависимость от времени интегральной концентрации, найденной по формуле (17) для кислорода и оксидов. $[O] = C$, $[TiO] = C_1$, $[TiO_2] = C_2$, $[Ti_2O_3] = C_3$, в границе: $K_1 = 10$; $K_2 = 2$; $K_3 = 200$, в зерне: $K_1 = 1$; $K_2 = 0,2$; $K_3 = 20$

Видно, что характер зависимостей интегральных концентраций компонентов от времени не меняется.

Заключение

Таким образом, в работе представлена модель зернограничной диффузии с учетом окисления. Расчеты показывают, что в зависимости от значений константы скорости реакций в фазах зерна и границы окисление происходит преимущественно вблизи поверхности или вдоль границы зерен. С увеличением размеров зерен тенденции в процессе окисления не меняются. Следовательно, при существенно отличающихся свойствах зерен и граничной фазы будет наблюдаться преимущественное окисление вдоль границ зерен. Это может иметь разные последствия: 1) быстрое появление окисной пленки будет препятствовать дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала; 2) разные свойства оксидов и основного материала могут служить причиной механических напряжений, которые впоследствии приведут к разрушению; 3) возможно и явление упрочнения поверхностного слоя вследствие появления в границах зерен оксидной фазы. Это требует дальнейшего исследования.

4. Trusov P.V., Kondratyev N.S. Two-Level Elastoviscoplastic Model: An Application to the Analysis of Grain Structure Evolution under Static Recrystallization // Physical mesomechanics. – 2019. – Vol. 22, № 3. – P. 230–241. doi 10.1134/S1029959919030081.
5. Особенности окисления субмикроструктурированного титана при нагревании в воздухе / А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 10–16.
6. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
7. Unnam J., Shenoy R., Clark R. Oxidation of commercial purity titanium // Oxidation of Metals. – 1986. – Vol. 26, № 3/4. – P. 231–252.

8. Gemelli E., Camargo N. Oxidation kinetics of commercially pure titanium // *Revista MatJria.* – 2007. – Vol. 12, № 3. – P. 525–531.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Издательство, 1963. – Ч. 2. – 276 с.
10. Реакционная способность субмикроструктурного титана. I. Закономерности окисления при нагревании на воздухе / А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова // *Перспективные материалы.* – 2012. – № 4. – С. 5–12.
11. Закономерности формирования структуры С-слоя, образующегося при синтезе рутила в процессах высокотемпературного окисления массивных титановых преформ / С.В. Шевцов, А.П. Стецовский, К.А. Шашкеев, В.Ю. Zufman, Н.А. Аладьев, Л.И. Щворнева, К.А. Солнцев // *Перспективные материалы.* – 2010. – № 1. – С. 5–9.
12. Овчинников И.Г., Кудайбергенов Н.Б., Дворкин М.С. Моделирование кинетики коррозии металлоконструкций с использованием банка математических моделей коррозии // *Проблемы повышения надежности и долговечности конструкций зданий и сооружений: сб. науч. тр. Казахского химико-технологического института.* – Шымкент, 1993. – С. 9–25.
13. Локощенко А.М. Влияние масштабного фактора на длительную прочность // *Проблемы прочности.* – 1995. – № 3. – С. 13–18.
14. Crank J. *The Mathematics of Diffusion.* – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 414 p.
15. Lokoshchenko A.M. *Creep and Creep Rupture of Metals.* Boca Raton. London. – New York: CRC Press Taylor & Francis Group. 2018. – 546 p.
16. Lokoshchenko A.M., Kulagin D.A. Diffusion locking effect on long-term Strength // *Moscow University Mechanics Bulletin.* – 2014. – Vol. 69, № 5. – P. 123–125.
17. Вильчевская Е.Н., Фрейдин А.Б., Морозов Н.Ф. Кинетика фронта химической реакции в центрально-симметричных задачах механохимии // *Доклады РАН.* – 2015. – Т. 461, № 5. – С. 525–529.
18. Collected works of Eshelby J.D. *Mechanics of Defects and Inhomogeneities (Solid Mechanics and its Applications)* / eds. K. Markenscoff, A. Gupta. – Berlin. Springer. 2006. – 930 p.
19. Sedlak M., Alfredsson B., Efsing P. A coupled diffusion and cohesive zone model for intergranular stress corrosion cracking in 316L stainless steel exposed to cold work in primary water conditions // *Engineering Fracture Mechanics.* – 2019. – Vol. 217. – P. 106543.
20. Ogurtani T.O., Oren E.E. Irreversible thermodynamics of triple junctions during the intergranular void motion under the electromigration forces // *International Journal of Solids and Structures.* – 2005. – Vol. 42, iss. 13. – P. 3918–3952.
21. Atmospheric corrosion: A review focussed on modelling / H. Simillion, O. Dolgikh, H. Terryn, J. Deconinck // *Corrosion Reviews.* – 2014. – Vol. 32 (3–4). – P. 73–100.
22. Deconinck D., Van Damme S., Deconinck J. A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part I: Theoretical basis // *Electrochimica Acta.* – 2012. – Vol. 60. – P. 321–328.
23. Deconinck D., Van Damme S., Deconinck J. A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part II: Numerical simulation. // *Electrochimica Acta.* – 2012. – Vol. 69. – P. 120–127.
24. Malki B., Baroux B. Computer simulation of the corrosion pit growth // *Corrosion Science.* – 2005. – Vol. 47 (1). – P. 171–182.
25. Herzig C., Divinski S.V. Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments. *Materials Transactions.* – 2003. – Vol. 44, № 1. – P. 14–27.
26. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinsky, Z. Horita, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering A.* – 2012. – Vol. 540. – P. 1–12.
27. Fisher J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion // *Journal of Applied Physics.* – 1951. – Vol. 22, iss. 1. – P. 74–77.
28. Kaur. I., Gust W. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion.* – Stuttgart: Ziegler Press, 1989.
29. Nazarov A.A. Grain-boundary diffusion in nanocrystals with a time-dependent diffusion coefficient // *Physics of the Solid State.* – 2003. – Vol. 45, № 6. – P. 1166–1169.
30. Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E. Grain boundary diffusion patterns under nonequilibrium and migration of grain boundaries in nanostructure materials // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2009. – Vol. 73, № 9. – P. 1277–1283.
31. Gibbs G.B. Grain Boundary Impurity Diffusion // *Physica status solidi (b).* – 1966. – Vol. 16, № 1. – P. K27-K29.
32. Popov V.V. Model of grain-boundary diffusion with allowance for near-boundary layers of equilibrium composition // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2006. – Vol. 102, № 5. – P. 453–461.
33. Aleshin A.N. Diffusion in an Ensemble of Intersecting Grain Boundaries Forming a Triple Junction // *Russian metallurgy (Metally).* – 2009. – Vol. 2009, № 5. – P. 394–399.
34. Zhang S. Size-dependent Diffusion Coefficient in Nanocrystalline Materials // *Advanced Materials Research.* – 2012. – Vol. 391–392. – P. 418–421.
35. A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials / J. Zhao, G.-X. Wang, C. Ye, Y. Dong // *Computational Materials Science.* – 2017. – Vol. 136. – P. 243–252.
36. The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion / I.V. Belova, T. Fiedler, N. Kulkarni, G.E. Murch // *Philosophical Magazine.* – 2012. – Vol. 92, № 14. – P. 1748–1763.
37. Миколайчук М.А., Князева А.Г. Модель диффузии примеси в структурно-неоднородной деформируемой среде // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2012. – № 5/2. – С. 74–80.
38. Изучение влияния механических напряжений на диффузию в пластине с покрытием / М.А. Миколайчук, А.Г. Князева, Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин // *Вестник ПНИПУ. Механика.* – 2012. – № 3. – С. 131–135.
39. Saha S., Motalab M. Nature of creep deformation in nanocrystalline Tungsten // *Computational Materials Science.* – 2018. – Vol. 149. – P. 360–372.
40. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Yu.R. Molecular dynamics study of grain boundary self-diffusion in hcp and bcc nanocrystalline titanium // *Physical mesomechanics.* – 2013. – Vol. 16, № 1. – P. 67–73.
41. Чепак-Гизбрехт М.В. Влияние тройных стыков и размера зерен на диффузию кислорода в поверхностный слой материала // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2021. – Т. 64, № 4 (761). – С. 50–55.
42. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Grain-boundary diffusion modeling in a microstructural material // *Computational Materials Science.* – 2020. – Vol. 184. – P. 109896.
43. Knyazeva A.G. The theory of reactive diffusion for the description of oxide phase growth in a coating // *AIP Conference Proceedings.* – 2015. – Vol. 1683. – P. 020084.

44. Demidov V.N., Knyazeva A.G. Multistage kinetics of the synthesis of Ti–TxCu composite // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2019. – Vol. 10, Iss. 3. – P. 195–218.

45. Севидова Е.К., Симонова А.А. Особенности коррозионно-электрохимического поведения титана с нано- и субмикрористаллической структурой // *Электронная обработка материалов*. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 70–75.

46. Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol. 26 Diffusion in Solid Metals and Alloys / editor H. Mehrer; editor in Chief: O. Madelung. – Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 1990.

References

1. Astafurova E.G., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.pp., Maier G.G., Moskvina V.A., Zakharov G.N., Smirnov A.I., and Bataev V.A. Hydrogen Embrittlement Effects on Austenitic Stainless Steels with Ultrafine-Grained Structure of Different Morphology. *Physical mesomechanics*, 2019, vol. 22, no. 4, pp. 313–326. doi 10.1134/S1029959919040076.

2. Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.pp., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Shevchenko N.V., Korotaev A.D., Shuba Yu.V., Potapenko M.M., Chernov V.M. Mikrostruktura i mekhanicheskie svoystva vnutrenneokislennykh vanadievnykh splavov. II. Mekhanicheskie svoystva, osobennosti plasticheskoy deformatsii i razrusheniya [Microstructure and mechanical properties of inside oxidation vanadium alloys. II. Mechanical properties, features of plastic deformation and destruction]. *Perspektivnye materialy*, 2005, no 5, pp. 19–30.

3. Sharifullina E.R., Shveykin A.I., Trusov pp.V. Review of experimental studies on structural superplasticity: internal structure evolution of material and deformation mechanisms. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2018, no 3, pp. 103–127.

4. Trusov pp.V., Kondratyev N.S. Two-Level Elastoviscoplastic Model: An Application to the Analysis of Grain Structure Evolution under Static Recrystallization. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 230–241. DOI:: 10.1134/S1029959919030081.

5. Korshunov A.V., Il'in A.pp., Lotkov A.I., Ratochka I.V., Morozova T.pp., Lykova O.N. Osobennosti okisleniya submikrорristallicheskogo titana pri nagrevanii v vozduhe [Features of oxidation of submicrocrystalline titanium when heated in air]. *Izvestiya Tomskogo poli-tehnicheskogo universiteta*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 10–16.

6. Kubashevskij O., Gopkins B. Okislenie metallov i splavov [Oxidation of metals and alloys]. *Moscow, Metallurgiya*, 1965, 428 p.

7. Unnam J., Shenoy R., Clark R. Oxidation of commercial purity titanium. *Oxidation of Metals*, 1986, vol. 26, № 3/4, P. 231–252.

8. Gemelli E., Camargo N. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Revista MatJria*, 2007, vol. 12, № 3, pp. 525–531.

9. Hauffe K. Reakcii v tverdykh telah i na ih poverhnosti. CH. 2. [Reactions in solids and on their surfaces. Part 2]. *Moscow, Izdat-inlit*, 1963, 276 p.

10. Korshunov A.V., Ilyin A.pp., Lotkov A.I., Ratochka I.V., Morozova T.pp., Lykova O.N. Reakcionnaya sposobnost' submikrорristallicheskogo titana. I. Zakonomernosti okisleniya pri nagrevanii na vozduhe [Titanium, severe plastic deformation, submicrocrystalline structure, oxidation, thermogravimetry]. *Perspektivnye materialy*, 2012, no. 4, pp. 5–12.

11. Shevtsov S.V., Stetsovsky A.pp., Shashkev K.A., Zufman V. Yu., Aladiev N.A., Shvorneva L.I., Solntsev K.A. Zakonomernosti formirovaniya struktury S-sloya, obrazuyushchegosya pri sinteze rutila v processah vysokotemperaturnogo okisleniya massivnykh titanovykh preform [Regularities of formation of the

47. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов / Ю.Р. Колобов, А.Г. Липницкий, М.Б. Иванов, Е.В. Голосов // *Композиты и наноструктуры*. – 2009. – № 2. – С. 5–24.

48. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 648 с.

49. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

50. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / У.Д. Верягин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозин, И.В. Коробов. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с.

structure of S-layer resulting under the synthesis of rutile in the processes of high-temperature oxidation of Ti massive preforms]. *Perspektivnye materialy*, 2010, no. 1, pp. 5–9.

12. Ovchinnikov I.G., Kudaibergenov N.B., Dvorkin M.S. Modelirovanie kinetiki korrozii metallokonstruktsiy s ispolzovaniem banka matematicheskikh modeley korrozii [Modeling of kinetics of corrosion of metal structures using the bank of mathematical models of corrosion]. Problemy povysheniya nadezhnosti i dolgovechnosti konstruktsiy zdaniy i sooruzheniy [Problems of Increasing the Reliability and Durability of Structures of Buildings and Structures]. *Collection of scientific papers. KazChTI Publ. Shimkent*, 1993. pp. 9–25.

13. Lokoshchenko A.M. Effect of the scale factor on long-term strength. *Strength of Materials*, 1995, no 3, pp. 112–116.

14. Crank J. The Mathematics of Diffusion. *Oxford, Clarendon Press*, 1975, 414 p.

15. Lokoshchenko A.M. Creep and Creep Rupture of Metals. *Boca Raton, London, New York, CRC Press Taylor & Francis Group*, 2018, 546 p.

16. Lokoshchenko A.M., Kulagin D.A. Diffusion locking effect on long-term Strength. *Moscow University Mechanics Bulletin*, 2014, vol. 69, no 5, pp. 123–125.

17. Vilchevskaya E.N., Freidin A.B., Morozov N.F. Kinetics of the chemical reaction front in spherically symmetric problems of mechanochemistry. *Doklady Physics*, 2015, vol. 60, no 4, pp. 175–179.

18. Collected works of Eshelby J.D. Mechanics of Defects and Inhomogeneities (Solid Mechanics and its Applications). *Eds. K. Markenscoff, A. Gupta. Berlin: Springer*, 2006, 930 p.

19. Sedlak M., Alfredsson B., Efsing pp. A coupled diffusion and cohesive zone model for intergranular stress corrosion cracking in 316L stainless steel exposed to cold work in primary water conditions. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, vol. 217, pp. 106543. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2019.106543.

20. Ogurtani T.O., Oren E.E. Irreversible thermodynamics of triple junctions during the intergranular void motion under the electromigration forces. *International Journal of Solids and Structures*, 2005, vol. 42, iss. 13, pp. 3918–3952. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.11.013

21. Simillion H., Dolgikh O., Terryn H., Deconinck J. Atmospheric corrosion: A review focussed on modelling. *Corrosion Reviews*, 2014, vol. 32 (3–4), pp. 73–100.

22. Deconinck D., Van Damme S., Deconinck J. A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part I: Theoretical basis. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 60, pp. 321–328.

23. Deconinck D., Van Damme S., Deconinck J. A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part II: Numerical simulation. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 69, pp. 120–127.

24. Malki B., Baroux B. Computer simulation of the corrosion pit growth. *Corrosion Science*, 2005, vol. 47 (1), pp. 171–182.
25. Herzig C., Divinski S.V. Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments. *Materials Transactions*, 2003, vol. 44, no. 1, pp. 14–27. DOI: 10.2320/matertrans.44.14
26. Sauvage X., Wilde G., Divinsky S., Horita Z., Valiev R.Z. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena. *Materials Science and Engineering A*, 2012 – vol. 540 – pp. 1–12.
27. Fisher J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 1951, vol. 22, Iss. 1, pp. 74–77. DOI: 10.1063/1.1699825
28. Kaur I., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. *Stuttgart: Ziegler Press*, 1989.
29. Nazarov A.A. Grain-boundary diffusion in nanocrystals with a time-dependent diffusion coefficient. *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, no. 6, pp. 1166–1169. <http://dx.DOI.org/10.1134/1.1583809>
30. Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E. Grain boundary diffusion patterns under nonequilibrium and migration of grain boundaries in nanostructure materials. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, vol. 73, no. 9, pp. 1277–1283. DOI: 10.3103/S1062873809090214
31. Gibbs G.B. Grain Boundary Impurity Diffusion. *Physica status solidi (b)*, 1966, vol. 16, no 1, pp. K27–K29.
32. Popov V.V. Model of grain-boundary diffusion with allowance for near-boundary layers of equilibrium composition. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 5, pp. 453–461. DOI: 10.1134/S0031918X06110019
33. Aleshin A.N. Diffusion in an Ensemble of Intersecting Grain Boundaries Forming a Triple Junction. *Russian metallurgy (Metally)*, 2009, vol. 2009, no. 5, pp. 394–399. DOI: 10.1134/S003602950905005X
34. Zhang S. Size-dependent Diffusion Coefficient in Nanocrystalline Materials. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 391–392, P 418–421.
35. Zhao J., Wang G.-X., Ye C., Dong Y. A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials. *Computational Materials Science*, 2017, vol. 136, pp. 243–252. <http://dx.DOI.org/10.1016/j.commatsci.2017.05.010>
36. Belova I.V., Fiedler T., Kulkarni N., Murch G.E. The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion. *Philosophical Magazine*, 2012, vol. 92, no. 14, pp. 1748–1763. DOI: 10.1080/14786435.2012.657710
37. Mikolajchuk M.A., Knyazeva A.G. Model' diffuzii primesi v strukturno-neodnorodnoj deformirue-moj srede [Impurity diffusion model in a structurally inhomogeneous deformable medium]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika*, 2012, no. 5/2, pp. 74–80.
38. Mikolajchuk M.A., Knyazeva A.G., Graboveckaya G.pp., Mishin I.pp. Izuchenie vliyaniya mekhanicheskikh napryazhenij na diffuziyu v plastine s pokrytiem [Study of the effect of mechanical stresses on diffusion in a coated plate]. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2012, no. 3, pp. 131–135.
39. Saha S., Motalab M. Nature of creep deformation in nanocrystalline Tungsten. *Computational Materials Science*, 2018, vol. 149, pp. 360–372. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.03.040;
40. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Yu.R. Molecular dynamics study of grain boundary self-diffusion in hcp and bcc nanocrystalline titanium. *Physical mesomechanics*, 2013, vol. 16, no. 1, pp. 67–73.
41. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Effect of triple junctions and grain size on oxygen diffusion into the surface layer of material. *Russian Physics Journal*, 2021, in press.
42. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Grain-boundary diffusion modeling in a microstructural material. *Computational Materials Science*, 2020, vol. 184, pp. 109896.
43. Knyazeva A.G. The theory of reactive diffusion for the description of oxide phase growth in a coating. *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1683, pp. 020084, DOI: 10.1063/1.4932774.
44. Demidov V.N., Knyazeva A.G. Multistage kinetics of the synthesis of Ti–TxCy composite. *Nanoscience and Technology: An International Journal*, 2019, vol. 10, iss. 3, pp. 195–218.
45. Sevidova E.K., Simonova A.A. Features of the corrosion-electrochemical behavior of titanium with a nano- and submicrocrystalline structure. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 162–166.
46. Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics. vol. 26 Diffusion in Solid Metals and Alloys. Editor: H. Mehrer, Editor in Chief: O. Madelung. Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 1990.
47. Kolobov Yu.R., Lipnitsky A.G., Ivanov M.B., Golosov E.V. The role of diffusion-controlled processes in structure and properties formation of metallic nanomaterials. *Composites and nanostructures*, 2009, no. 2, pp. 5–24.
48. Daniels F., Alberty R. Physical chemistry. Inc. New York: John Wiley and Sons, 1955, 671 p.
49. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. *Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH*, 2002.
50. Veryatin U.D., Mashirev V.pp., Ryabcev N.G., Tarasov V.I., Rogozin B.D., Korobov I.V. Termodinami-cheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik. [Thermodynamic properties of inorganic substances. Handbook]. *Moscow, Atomizdat*, 1965, 461 p.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Funding. The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2022-0003.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.