

О. О. Золочевський<sup>1</sup>, Л. О. Пархоменко<sup>1</sup>,  
О. В. Мартиненко<sup>2</sup>

**ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ ТА РІЗНООПІРНОСТІ ПЕРОВСКІТА  
РОЗТЯГУ – СТИСКУ НА ДИФУЗІЙНУ ПОВЗУЧИТЬ  
ТОВСТОСТІННОГО ЦИЛІНДРА З ПЕРОВСКІТА**

<sup>1</sup> Науково-виробниче об'єднання «Політех», вул. О. Яроша, 14, 61145, Харків, Україна;  
e-mail: zolochovsky55@ukr.net; e-mail: larisa.park41@gmail.com

<sup>2</sup> Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,  
пл. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна; e-mail: alexander.martynenko@gmail.com

**Abstract.** A physical model is developed for describing the diffusion creep in perovskite-type material taking into account oxygen non-stoichiometry and tension-compression asymmetry. Basic experiments for the determination of the creep parameters are discussed. The model is applied to the numerical-analytical modeling of the diffusion creep in a hollow thick-wall cylinder under generalized plane strain conditions. The closed-form analytical solution for the oxygen non-stoichiometry is used. Also, the closed-form general expressions for the stresses in a hollow cylinder undergoing diffusion creep are obtained. The Runge-Kutta-Merson's method of time integration with automatic time step control is used. The numerical results related to tension-compression asymmetry and oxygen surface exchange are discussed.

**Key words:** diffusion creep, thick-walled cylinder, tension-compression asymmetry, perovskite, non-stoichiometry.

**Вступ.**

Товстостінний циліндр відноситься до числа традиційних об'єктів досліджень у прикладній механіці [1, 3, 6, 7, 11, 12, 19 – 21]. Нові задачі щодо визначення напружено-деформованого стану в товстостінному циліндрі виникають у зв'язку з використанням різних перовскітоподібних матеріалів (перовскітів) при виготовленні трубчастих елементів конструкцій сучасної техніки (мембрана реактора для сепарації кисню з повітря, згоряння оксі-палива і виробництва синтез-газу, катод твердооксидного паливного елемента, детектор для контролю виробництва вуглеводнів і пошуку пропущених пластів), що функціонують в умовах підвищених температур, неоднорідного поля хімічного потенціалу кисню, повзучості і взаємодії полів різної фізичної природи.

Перовскіти відносяться до керамічних матеріалів зі змішаною кисень-іонною та електронною провідністю. Точкові дефекти кристалічної мікроструктури у вигляді вакансій кисню виявляються в перовскітах після їх виготовлення, що свідчить про кисневу нестехіометрію даних матеріалів. У початковому стані ці дефекти рівномірно розподілено в об'ємі кераміки. Підвищення температури і наявність градієнта хімічної активності кисню сприяють дифузії іонів кисню, що призводить до перерозподілу дефектів за часом та об'ємом перовскіта. У свою чергу, поява градієнта кисневої нестехіометрії супроводжується виникненням у перовскіті хімічного розширення (розширення, що викликано дефектами) [10, 13] і дифузійної повзучості [17], що призводить до зміни напружено-деформованого стану в трубчастих елементах конструкцій.

Початково-крайові задачі в пружній постановці для визначення напружено-деформованого стану в товстостінному перовскітовому циліндрі, що перебуває в неод-

норідному полі хімічного потенціалу кисню, з урахуванням хімічного розширення розглянуто в публікаціях [15, 22, 23]. При цьому використовуються як чисельні, так і аналітичні методи розрахунку. Повзучість двошарового товстостінного циліндра при наявності градієнта хімічної активності кисню і хімічного розширення перовскіта аналізується в [14]. В цій роботі не розглядається вплив кисневої нестехіометрії матеріалу на повзучість циліндра. Термічна повзучість тришарового товстостінного циліндра, що моделює стек твердооксидного паливного елемента, досліджено в [5] з урахуванням температурного розширення, але без розгляду впливу дифузійних процесів на напружено-деформований стан. Проведений аналіз показує, що роботи, які присвячено вивченню впливу кисневої нестехіометрії на дифузійну повзучість товстостінних перовскітових циліндрів, в літературі відсутні. Представлена нижче публікація заповнює цю прогалину.

Також відзначимо, що перовскіти відносяться до крихких матеріалів з неоднаковими деформаційними характеристиками при розтягу і стиску. Раніше різними авторами [3, 9, 20, 21, 24] для різноманітних конструкційних матеріалів було встановлено, що неврахування впливу виду напруженого стану в розрахунках може призвести до істотних похибок у визначенні напружено-деформованого стану в елементах конструкцій. У зв'язку з цим, в даній роботі вперше також буде досліджено вплив різноопірності перовскіта розтягу – стиску на дифузійну повзучість товстостінного порожнистого циліндра в умовах градієнта кисневої нестехіометрії по його товщині.

### 1. Визначальні рівняння.

На відміну від дислокаційної повзучості металевих матеріалів в умовах високих температур, фізичний механізм повзучості перовскітів, які розглядаються, має дифузійну природу і пов'язаний з рухом вакансій кисню. Збільшення концентрації вакансій  $C_v$  і, отже, кисневої нестехіометрії  $\delta$  призводить до інтенсифікації процесу повзучості [17],  $\delta = C_v V_m$ ,  $V_m$  – молярний об'єм перовскіта. Якщо рівняння дислокаційної повзучості металів та їх сплавів досить докладно представлено в публікаціях, наприклад, в [2, 3, 8, 11, 20, 21, 24], то визначальні співвідношення дифузійної повзучості перовскітів в умовах складного напруженого стану в літературі відсутні [18].

Тому знайдемо зв'язок між тензорами швидкостей деформацій повзучості  $\dot{\epsilon}_{kl}^c$  і напружень  $\sigma_{kl}$  в нестехіометричних перовскітах  $\text{LNO}_{3-\delta}$ . Тут і далі крапка над символом означає повну похідну за часом  $t$ ; деформації вважаємо малими; L в хімічній формулі – катіон (катіони) більшого розміру, ніж катіон (катіони) N; O – аніон кисню. Скористаємося гіпотезою існування потенціалу повзучості  $f$ , описаного рівнянням

$$f = \sigma_e^2 - h^2(\dot{\epsilon}_0^c, \omega) = 0 \quad (1)$$

і асоційованим законом

$$\dot{\epsilon}_{kl}^c = \lambda \frac{\partial f}{\partial \sigma_{kl}}, \quad (2)$$

де  $\sigma_e$  – еквівалентне напруження,  $\sigma_e \geq 0$ ;  $h(\dot{\epsilon}_0^c, \omega)$  – деяка функція еквівалентної швидкості  $\dot{\epsilon}_0^c$  деформацій повзучості та параметра пошкоджуваності  $\omega$ ;  $\lambda$  – деякий скалярний множник. Вважаємо, що  $\dot{\epsilon}_0^c$  визначається як величина, яка, будучи помноженою на  $\sigma_e$ , дорівнює питомій потужності розсіювання

$$W = \sigma_{kl} \dot{\epsilon}_{kl}^c, \quad (3)$$

тобто

$$\dot{\epsilon}_0^c \sigma_e = W. \quad (4)$$

Згідно з Работновим [4], параметр пошкоджуваності розглядається як невід'ємна функція, що приймає значення від  $\omega_0$  при  $t = 0$  до граничної величини  $\omega_* = 1$ , що відповідає руйнуванню.

Далі введемо в розгляд еквівалентне напруження

$$\sigma_e = A_0 \sigma_i + B_0 \sigma_1 \quad (5)$$

на основі інтенсивності напружень  $\sigma_i$ , найбільшого головного напруження  $\sigma_1$  і двох параметрів матеріалу  $A_0$  і  $B_0$ . Тут  $\sigma_i = \sqrt{\frac{3}{2} s_{kl} s_{kl}}$ ;  $\sigma_1 = \sigma_{kl} n_k n_l$ ;  $s_{kl}$  – девіатор напружень,  $s_{kl} = \sigma_{kl} - \frac{1}{3} \sigma_{mm} \delta_{kl}$ ;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\delta_{ij} = 1$ , якщо  $i = j$ , і  $\delta_{ij} = 0$  в іншому випадку;  $n_k$  – компоненти одиничного вектора в напрямку головної осі тензора  $\sigma_{ij}$ , перпендикулярної площині з напруженням  $\sigma_1$ ; непарний інваріант  $\sigma_1$ , введений у вираз (5) для опису різноопірності перовскіта розтягу – стиску. Приймаючи в (5)  $A_0 = 1$  і  $B_0 = 0$ , приходимо до висновку, що співвідношення (5) включає в себе як окремий випадок вираз  $\sigma_e = \sigma_i$  в класичному потенціалі Губера – Мізеса.

Далі, виконуючи диференціювання, відповідно до закону (2), і з огляду на (1) і (5), отримуємо

$$\dot{\varepsilon}_{kl}^c = 2\lambda \sigma_e \left( \frac{3}{2} A_0 \frac{s_{kl}}{\sigma_i} + B_0 n_k n_l \right). \quad (6)$$

Перемножуючи обидві частини рівняння (6) на  $\sigma_{kl}$ , утворюючи скалярний добуток (3) і беручи до уваги співвідношення (4), знаходимо

$$2\lambda \sigma_e = \dot{\varepsilon}_0^c. \quad (7)$$

Приймемо, що з рівняння (1) випливає формула

$$\dot{\varepsilon}_0^c = v(\sigma_e) \zeta(\omega). \quad (8)$$

Дотримуючись оригінальної пропозиції Работнова [4], приймаємо

$$\zeta(\omega) = \frac{\omega^\alpha}{(1-\omega)^\gamma}, \quad (9)$$

де  $\alpha$  і  $\gamma$  – деякі параметри матеріалу. В подальшому розгляді передбачається, що

$$\alpha = \gamma. \quad (10)$$

Оскільки розглянута пошкоджуваність пов'язана з точковими дефектами, приймаємо

$$\omega = \frac{\delta}{3}. \quad (11)$$

Таким чином, при безперервній зміні в часі киснева нестехіометрія може приймати значення від  $\delta_0$ , що відповідає початковому стану, до граничної величини  $\delta_* = 3$ , що гіпотетично відповідає руйнуванню. В цьому випадку дотримуються формальні вимоги для  $\omega \in [\omega_0, 1]$ . Отже, беручи до уваги співвідношення (6) – (11), визначальні рівняння дифузійної повзучості перовскітів можуть бути представлені таким чином:

$$\dot{\varepsilon}_{kl}^c = v(\sigma_e) \frac{\delta^\alpha}{(3-\delta)^\alpha} \left( \frac{3}{2} A_0 \frac{s_{kl}}{\sigma_i} + B_0 n_k n_l \right). \quad (12)$$

Перейдемо до розгляду методики визначення параметрів матеріалу  $A_0$ ,  $B_0$  і  $\alpha$  в отриманих фізичних залежностях (12). Для цього скористаємося результатами серії випробувань на повзучість зразків, які виготовлено з досліджуваного перовскіта, за

умов одноосного розтягу (стиску) з напруженням  $\sigma = \text{const}$  в газовому середовищі з парціальним тиском кисню  $P_{O_2} = \text{const}$  і температурою  $T = \text{const}$ . Нехай зв'язок між швидкістю деформації повзучості  $\dot{\varepsilon}^c$  в напрямку навантаження і напруженням для одноосного розтягу і одноосного стиску має вигляд [17, 18]

$$\dot{\varepsilon}^c = K_+ P_{O_2}^{-m} \sigma^n \quad (13)$$

та

$$\dot{\varepsilon}^c = -K_- P_{O_2}^{-m} |\sigma|^n, \quad (14)$$

відповідно. Тут  $K_+$  і  $K_-$  – деякі параметри матеріалу,  $K_- > 0$ ; парціальний тиск кисню залежить від нестехіометрії перовскіта як [16, 23]

$$P_{O_2} = K \left( \frac{\delta}{3-\delta} \right)^{-\xi}, \quad (15)$$

$m$ ,  $n$ ,  $K$  і  $\xi$  – деякі сталі матеріалу. Таким чином, тепер можна конкретизувати функцію  $v(\sigma_e)$  в (12) як степеневий закон Нортонна

$$v(\sigma_e) = \sigma_e^n. \quad (16)$$

Записуючи фізичні рівняння (12), (16) для окремих випадків одноосного розтягу (стиску) і порівнюючи отримані залежності з аналогічними співвідношеннями (13), (14) з урахуванням (15), знаходимо

$$\alpha = m\xi; \quad A_0 = K_-^r K^{-mr}; \quad B_0 = K_+^r K^{-mr} - A_0; \quad r = 1/(n+1). \quad (17)$$

Зробимо деякі зауваження. По-перше, розгляд впливу виду напруженого стану обмежується в роботі врахуванням різноопірності перовскіта розтягу – стиску. Для більш повного відображення впливу виду напруженого стану на повзучість необхідно залучити, замість (5), вираз для еквівалентного напруження на основі трьох інваріантів тензора напружень [3, 8]. По-друге, нестала і прискорена стадії повзучості в базових експериментах практично відсутні для перовскітів і тому розглядається лише стала стадія. По-третє, для опису впливу пошкоджуваності у вигляді пор і мікротріщин на процес прискореної повзучості металів та їх сплавів, як правило, в літературі [2, 3, 11, 21, 24] використовують лише вираз в знаменнику в поданні (9). По-четверте, при розгляді неізотермічної повзучості параметри в співвідношеннях (13), (14) визначаються інтерполяцією по температурі відповідно до експоненціального закону Арреніуса.

## 2. Постановка задачі.

Осесиметрично навантажений круговий товстостінний порожнистий циліндр, виготовлений з перовскіта, віднесений до циліндричної системи координат  $(r, \theta, z)$  і розглядається в рамках узагальненої плоскої деформації. Тут  $r$  – поточний радіус;  $\theta$  – колова координата;  $z$  – збігається з віссю обертання. На внутрішню поверхню циліндра  $r = a$  діє деяка газова суміш з тиском  $q_1$  і парціальним тиском кисню  $P'_{O_2}$ , а на зовнішню поверхню  $r = b$  – газ із тиском  $q_2$  і парціальним тиском кисню  $P''_{O_2}$ . Таким чином, забезпечуючи перепад для  $P_{O_2}$ , розміщуємо циліндр в неоднорідному полі хімічного потенціалу кисню. Температура  $T$ , нестехіометрія  $\delta$ , напруження  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  і деформації  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_\theta$  в даній задачі залежать від радіальної координати і часу, а осьова деформація  $\varepsilon_z$  є функцією тільки часу.

Розглянемо основні залежності, що дозволяють визначити напружено-деформований стан в даному циліндрі. Статичне рівняння записується як

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0. \quad (18)$$

Співвідношення Коші в циліндричній системі координат мають вигляд

$$\varepsilon_r = \frac{du}{dr}; \quad \varepsilon_\theta = \frac{u}{r}; \quad \varepsilon_z = \frac{dw}{dz}, \quad (19)$$

де  $u$  і  $w$  – радіальне і осьове переміщення відповідно. Вважаємо, що повні деформації в циліндрі складаються з пружних компонент, що визначаються узагальненим законом Гука для початково-ізотропного матеріалу, хімічних деформацій, пов'язаних зі зміною кисневої нестехіометрії перовскіта, термічних деформацій і деформацій дифузійної повзучості  $\varepsilon_r^c$ ,  $\varepsilon_\theta^c$ ,  $\varepsilon_z^c$ , тобто

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z)] + A(\delta - \delta_0) + \alpha(T - T_0) + \varepsilon_r^c; \\ \varepsilon_\theta &= \frac{1}{E} [\sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_z)] + A(\delta - \delta_0) + \alpha(T - T_0) + \varepsilon_\theta^c; \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta)] + A(\delta - \delta_0) + \alpha(T - T_0) + \varepsilon_z^c. \end{aligned} \quad (20)$$

Тут  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона;  $A$  – коефіцієнт хімічного розширення;  $\alpha$  – коефіцієнт термічного розширення; значення температури  $T$  і  $T_0$ , відповідно, в довільний момент часу і в початковий момент  $t = 0$  вважаються відомими; деформації повзучості знаходяться відповідно до закону (12) з урахуванням (16), (17).

Виразимо  $\sigma_r$  і  $\sigma_\theta$  з перших двох співвідношень в (20) як

$$\sigma_r = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} [\varepsilon_r - \varepsilon_r^c + \nu_1(\varepsilon_\theta - \varepsilon_\theta^c) + \nu_1(\varepsilon_z - \varepsilon_z^c) - A_1(1 + \nu_1)(\delta - \delta_0) - \alpha_1(1 + \nu_1)(T - T_0)]; \quad (21)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} [\varepsilon_\theta - \varepsilon_\theta^c + \nu_1(\varepsilon_r - \varepsilon_r^c) + \nu_1(\varepsilon_z - \varepsilon_z^c) - A_1(1 + \nu_1)(\delta - \delta_0) - \alpha_1(1 + \nu_1)(T - T_0)],$$

де

$$E_1 = \frac{E}{1 - \nu^2}; \quad \nu_1 = \frac{\nu}{1 - \nu}; \quad A_1 = A(1 + \nu); \quad \alpha_1 = \alpha(1 + \nu). \quad (22)$$

Виразимо також  $\sigma_z$  з останньої формули в (20) як

$$\sigma_z = \nu(\sigma_r + \sigma_\theta) + E[\varepsilon_z - \varepsilon_z^c - A(\delta - \delta_0) - \alpha(T - T_0)]. \quad (23)$$

Підставляючи вирази для  $\sigma_r$  і  $\sigma_\theta$  в (21) в статичне рівняння (18) і виконуючи нескладні перетворення, з урахуванням перших двох співвідношень Коші в (19), отримуємо розв'язувальне рівняння

$$\begin{aligned} \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} &= \frac{d}{dr} [A_1(1 + \nu_1)(\delta - \delta_0) + \alpha_1(1 + \nu_1)(T - T_0) - \nu_1(\varepsilon_z - \varepsilon_z^c) + \nu_1\varepsilon_\theta^c + \varepsilon_r^c] + \\ &+ (1 - \nu_1) \frac{\varepsilon_r^c - \varepsilon_\theta^c}{r}. \end{aligned} \quad (24)$$

Крайову задачу дифузійної повзучості перовскітового циліндра буде поставлено, якщо до диференціального рівняння (24) додати граничні умови

$$\sigma_r = -q_1, r = a; \quad \sigma_r = -q_2, r = b. \quad (25)$$

Також, для визначення нестехіометрії в циліндрі, що входить в фізичні співвідношення (12), (20), необхідно розглянути незв'язану задачу нестационарного кисневого обміну [23], що включає другий закон Фіка

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \delta}{\partial r} \right), \quad r \in (a; b), \quad t > 0, \quad (26)$$

початкову умову

$$\delta = \delta_0, \quad r \in (a; b), \quad t = 0 \quad (27)$$

і крайові умови

$$D \frac{\partial \delta}{\partial r} = \beta (\delta - \delta_1), \quad r = a, \quad t > 0; \quad \delta = \delta_2, \quad r = b, \quad t > 0, \quad (28)$$

де  $D$  – хімічний коефіцієнт дифузії;  $\beta$  – хімічний коефіцієнт кисневого поверхневого обміну;  $\delta_1$  – значення кисневої нестехіометрії при  $r = a$  в циліндрі в умовах рівноваги з навколишнім газовим потоком;  $\delta_2$  – значення кисневої нестехіометрії при  $r = b$ .

### 3. Метод розв'язування.

Отримаємо формули для обчислення радіального переміщення і напружень в перовскітовому циліндрі. Для цього звернемося до неоднорідного диференціального рівняння (24), інтегруючи яке по  $r$  послідовно два рази, знаходимо

$$u = \frac{1}{r} \int_a^r \left[ A_1 (1 + \nu_1) (\delta - \delta_0) + \alpha_1 (1 + \nu_1) (T - T_0) - \nu_1 \varepsilon_z + \varepsilon_r^c + \nu_1 \varepsilon_\theta^c + \nu_1 \varepsilon_z^c + (1 - \nu_1) \int_a^r \frac{1}{r} (\varepsilon_r^c - \varepsilon_\theta^c) dr \right] r dr + c_1 r + \frac{c_2}{r}, \quad (29)$$

де  $c_1$  і  $c_2$  – деякі невизначені сталі. Підставляючи співвідношення (29) в перші дві формули Коші в (19) і, враховуючи (21), (22), одержуємо наступні вирази для радіального і колового напружень:

$$\sigma_r = -\frac{E}{(1-\nu)r^2} \int_a^r (A\delta + \alpha T) r dr + \frac{E}{1-\nu} \frac{r^2 - a^2}{2r^2} \left( A\delta_0 + \alpha T_0 + \frac{\nu}{1+\nu} \varepsilon_z \right) + \frac{E}{1+\nu} I_1 - \frac{E(1-2\nu)}{1-\nu^2} \frac{I_{11}}{r^2} - \frac{E}{1-\nu^2} \frac{I_2}{r^2} + \frac{E}{1+\nu} \left( \frac{c_1}{1-2\nu} - \frac{c_2}{r^2} \right); \quad (30)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E}{(1-\nu)r^2} \int_a^r (A\delta + \alpha T) r dr + \frac{E}{1-\nu} \frac{r^2 + a^2}{2r^2} \left( A\delta_0 + \alpha T_0 + \frac{\nu}{1+\nu} \varepsilon_z \right) - \frac{AE}{1-\nu} \delta - \frac{\alpha E}{1-\nu} T + \frac{E}{1+\nu} \left( \frac{c_1}{1-2\nu} + \frac{c_2}{r^2} \right) + \frac{E\nu}{1-\nu^2} I_1 + \frac{E(1-2\nu)}{1-\nu^2} \frac{I_{11}}{r^2} + \frac{E}{1-\nu^2} \frac{I_2}{r^2} - \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_\theta^c + \nu \varepsilon_z^c),$$

де введені позначення:

$$I_1 = \int_a^r \frac{(\varepsilon_r^c - \varepsilon_\theta^c)}{r} dr; \quad I_{11} = \int_a^r I_1(r) r dr; \quad I_2 = \int_a^r [(1-\nu) \varepsilon_r^c + \nu \varepsilon_\theta^c + \nu \varepsilon_z^c] r dr. \quad (31)$$

Осьове напруження визначається з рівняння (23) з урахуванням (30) як

$$\sigma_z = \frac{2E\nu}{1+\nu} \frac{c_1}{1-2\nu} + \frac{E}{1-\nu^2} \varepsilon_z - \frac{AE}{1-\nu} (\delta - \delta_0) - \frac{\alpha E}{1-\nu} (T - T_0) + \frac{E\nu}{1-\nu^2} I_1 - \frac{E}{1-\nu^2} (\nu \varepsilon_\theta^c + \varepsilon_z^c). \quad (32)$$

Далі, використовуюючи граничні умови в (25), визначаємо сталі:

$$\begin{aligned} \frac{c_1}{(1+\nu)(1-2\nu)} = \frac{q_1 a^2 - q_2 b^2}{E(b^2 - a^2)} - \frac{\nu}{1-\nu^2} \frac{\varepsilon_z}{2} - \frac{A\delta_0 + \alpha T_0}{2(1-\nu)} + \frac{1}{(1-\nu)(b^2 - a^2)} \int_a^b (A\delta + \alpha T) r dr + \\ + \frac{1}{b^2 - a^2} \left[ \frac{(1-2\nu)}{1-\nu^2} I_{11}^* - \frac{b^2}{1+\nu} I_1^* + \frac{I_2^*}{1-\nu^2} \right]; \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_2}{(1+\nu)a^2} = \frac{(q_1 - q_2)b^2}{E(b^2 - a^2)} - \frac{\nu}{1-\nu^2} \frac{\varepsilon_z}{2} - \frac{A\delta_0 + \alpha T_0}{2(1-\nu)} + \frac{1}{(1-\nu)(b^2 - a^2)} \int_a^b (A\delta + \alpha T) r dr + \\ + \frac{1}{b^2 - a^2} \left[ \frac{(1-2\nu)}{1-\nu^2} I_{11}^* - \frac{b^2}{1+\nu} I_1^* + \frac{I_2^*}{1-\nu^2} \right], \end{aligned}$$

де  $I_{11}^*, I_1^*, I_2^*$  обчислюються на основі уявлень для  $I_{11}, I_1, I_2$  в (31), відповідно, якщо верхню межу інтегрування  $r$  в формулах змінити на  $b$ .

Зробимо деякі зауваження, що стосуються визначення напруженого стану в перовітковому циліндрі на основі залежностей (30), (32), (33). По-перше, при відсутності хімічного розширення, термічного розширення і повзучості отримуємо класичні формули Ляме. По-друге, деформації повзучості обчислюються за допомогою закону (12), що свідчить про нелінійність використаних співвідношень (30) і (32), а також передбачає залучення чисельних методів інтегрування за часом. По-третє, припускаючи наявність дниць в циліндрі і розглядаючи умову рівноваги для поздовжніх зусиль  $\int_a^b \sigma_z 2\pi r dr = \pi(q_1 a^2 - q_2 b^2)$  з урахуванням (32), знаходимо осьову деформацію як

$$\begin{aligned} \varepsilon_z = \frac{2}{(b^2 - a^2)} \int_a^b (A\delta + \alpha T) r dr - \frac{2}{(1+\nu)(b^2 - a^2)} (2\nu I_{11}^* - \nu I_1^* b^2 + I_3^*) - \\ - \frac{2\nu}{E(b^2 - a^2)} (a^2 q_1 - b^2 q_2) - A\delta_0 - \alpha T_0, \end{aligned}$$

$$\text{де } I_3^* = \int_a^b (\nu \varepsilon_r^c - \nu \varepsilon_\theta^c + \varepsilon_z^c + \nu \varepsilon_z^c) r dr.$$

Нарешті, аналітичне рішення початково-крайової задачі кисневого обміну для (26) – (28) може бути представлено в наступному вигляді [23]:

$$\delta = \Delta + \pi \sum_{n=1}^{\infty} M(\alpha_n, t) J_0(b\alpha_n) G_0(r, \alpha_n). \quad (34)$$

Тут

$$M(\alpha_n, t) = \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t)}{F(\alpha_n)} \{ \beta(\delta_1 - \delta_0) J_0(b\alpha_n) - (\delta_2 - \delta_0) [D\alpha_n J_1(a\alpha_n) + \beta J_0(a\alpha_n)] \};$$

$$G_k(r, \alpha_n) = J_k(r\alpha_n) [D\alpha_n Y_1(a\alpha_n) + \beta Y_0(a\alpha_n)] - Y_k(r\alpha_n) [D\alpha_n J_1(a\alpha_n) + \beta J_0(a\alpha_n)],$$

$J_k(y)$  і  $Y_k(y)$  – функції Бесселя першого і другого роду, відповідно, з порядком  $k$  дійсного аргументу  $y$  ( $k=0, 1$ );  $\pm \alpha_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) – всі дійсні прості корені рівняння  $G_0(b, \alpha_n) = 0$ ;  $F(\alpha_n) = [D\alpha_n J_1(a\alpha_n) + \beta J_0(a\alpha_n)]^2 - (D^2 \alpha_n^2 + \beta^2) J_0^2(b\alpha_n)$ ;  $\Delta$  – нестехі-

ометрія перовскіта в циліндрі на сталій стадії дифузії кисню в певний момент часу  $t = t_1$ , який може бути знайдений в процесі чисельних експериментів,

$$\Delta = \delta_2 - \frac{\alpha\beta \ln(r/b)(\delta_1 - \delta_2)}{D + \alpha\beta \ln(b/a)}. \text{ Вираз (34) використовується в співвідношеннях}$$

(12), (30), (32), (33), причому, починаючи з моменту часу  $t = t_1$ ,  $\delta \cong \Delta$ .

Чисельне розв'язання задачі Коші для рівнянь (12) і невідомих  $\varepsilon_r^c$ ,  $\varepsilon_\theta^c$ ,  $\varepsilon_z^c$  в кожній точці циліндра по його товщині будемо проводити методом Рунге – Кутта – Мерсона з автоматичним вибором кроку за часом [3]. Праві частини рівнянь в моменті часу, що відповідають схемі Рунге – Кутта – Мерсона, знаходитимемо на основі залежностей (30) – (34). При цьому корені рівняння  $G_0(b, \alpha_n) = 0$  визначаються методом половинного ділення і інтеграли по товщині циліндра обчислюються на підставі методу Гауса. Початкові умови для рівнянь (12) формулюються в певний момент часу  $t_0 \in (0, t_1]$  як  $\varepsilon_r^c = \varepsilon_\theta^c = \varepsilon_z^c = 0$ . Напруження в циліндрі при  $t = t_0$  обчислюються на основі співвідношень (30) – (34) в припущенні лінійно-пружного деформування і відсутності деформацій повзучості.

#### 4. Приклад розрахунку.

Розглянемо дифузійну повзучість циліндра, що виготовлений з перовскіта  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  з характерним розміром зерна [17]  $d = 16,57 \cdot 10^{-6}$  м, при температурі  $T = T_0 = 1173$  К в умовах гелію на внутрішній поверхні ( $q_1 = 0,1$  МПа;  $P'_{O_2} = 10^{-6}$  МПа) і повітря на зовнішній поверхні ( $q_2 = 5$  МПа;  $P''_{O_2} = 1,05$  МПа). Геометричні розміри [22]:  $a = 2 \cdot 10^{-3}$  м і  $b = 3,25 \cdot 10^{-3}$  м. Значення кисневої нестехіометрії [23]:  $\delta_0 = 0,49$ ;  $\delta_1 = 0,70$ ;  $\delta_2 = 0,5373$ . Коефіцієнт хімічного розширення [13]  $A = 0,013$ . Сталі коефіцієнти дифузії і поверхневого обміну [10]:  $D = 1,51 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с;  $\beta = 7,65 \cdot 10^{-7}$  м/с. Пружні константи [23]:  $E = 48$  ГПа;  $\nu = 0,25$ . Сталі в співвідношенні (15) між  $P_{O_2}$  і  $\delta$  [23]:  $\xi = 41,657$ ;  $K = 3,0116 \cdot 10^{-28}$  МПа. Характеристики повзучості розглянутого перовскіта [17]:  $n = 1,51$ ;  $m = 0,14$ ;  $K_0^+ = 2,24 \cdot 10^{-20}$  МПа<sup>(m-n)</sup>м<sup>p</sup>год<sup>-1</sup>;  $K_0^- = 9,68 \cdot 10^{-22}$  МПа<sup>(m-n)</sup>м<sup>p</sup>год<sup>-1</sup>;  $K_+ = K_0^+ / d^p$ ;  $K_- = K_0^- / d^p$ ;  $p = 1,7$ .

Чисельні розрахунки показали, що в даному прикладі можна прийняти, що стала стадія дифузії кисню настає в момент часу  $t_1 = 100$  с. За момент початку відліку деформацій повзучості приймалося значення  $t_0 = 5$  с. Інтегрування за часом методом Рунге – Кутта – Мерсона проводилося з точністю, що дорівнює  $10^{-6}$ , і з початковим кроком  $\Delta t_0 = 3$  с. Дискретизації по товщині відповідала 21 точка. Чисельними дослідженнями встановлено, що в моменти часу до 100 с вплив повзучості на результати розрахунку – несуттєвий, а, значить, деформування циліндра можна вважати пружним.

На рис. 1 представлено графіки зміни по товщині циліндра радіальних  $\sigma_r$  (рис. 1, а), колових  $\sigma_\theta$  (рис. 1, б) і осьових  $\sigma_z$  (рис. 1, в) напружень, а також інтенсивності напружень  $\sigma_i$  (рис. 1, г), в різні моменти часу:  $t = 100$  с; 0,25 год; 2 год і 30 год (криві 1, 2, 3, 4, відповідно). Оскільки розглянутий циліндр функціонує при повзучості за умови стискаючих напружень, результати розрахунку на основі співвідношень (12) з урахуванням різноопірності перовскіта розтягу – стиску збігаються з чисельними результатами, отриманими із залученням тільки характеристики на стиск



$K_0^- = 9,68 \cdot 10^{-22} \text{ МПа}^{(m-n)} \text{ м}^p \text{ год}^{-1}$ ; в припущенні  $K_0^+ = K_0^-$ . З іншого боку, беручи до уваги, що результати розрахунку на повзучість металевих конструкцій з переважаючими стискаючими напруженнями навіть в разі помірної різноопірності розтягу – стиску для  $K_+ / K_- = 2$  істотно відрізняються від чисельних результатів, отриманих з використанням тільки лише характеристики на розтяг  $K_+$  в припущенні  $K_- = K_+$  [3, 24], в розглянутому циліндрі зі значною різноопірністю перовскіта розтягу – стиску при  $K_0^+ / K_0^- = 23$  аналогічне порівняння не проводилося.

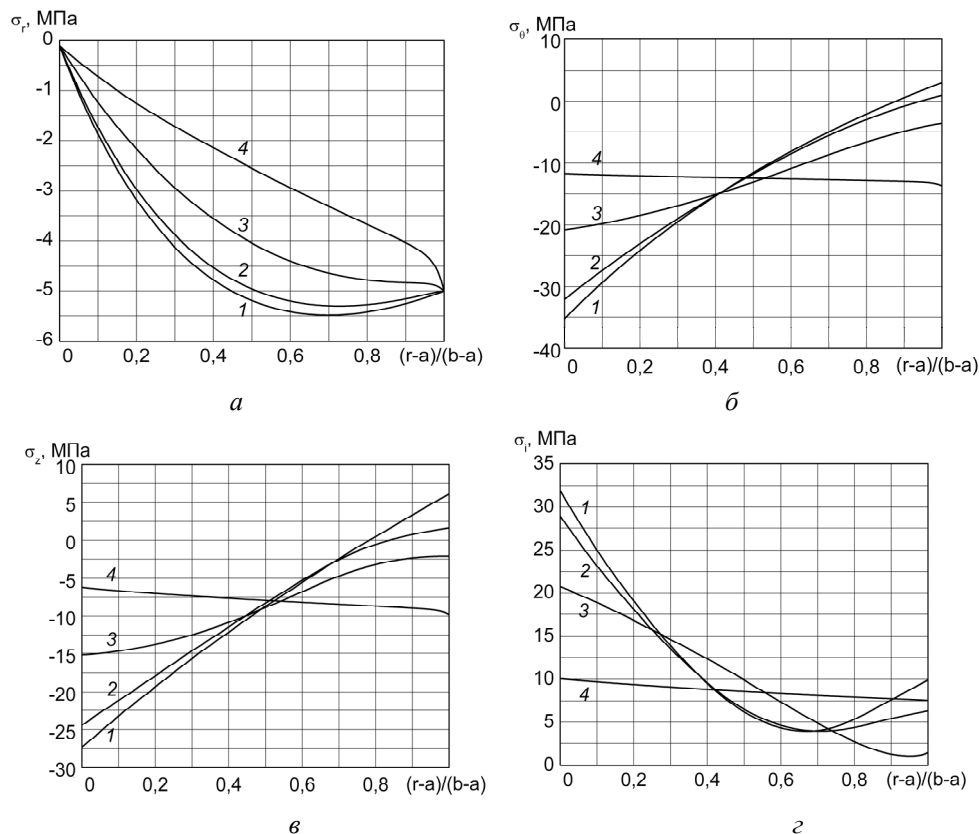


Рис. 1

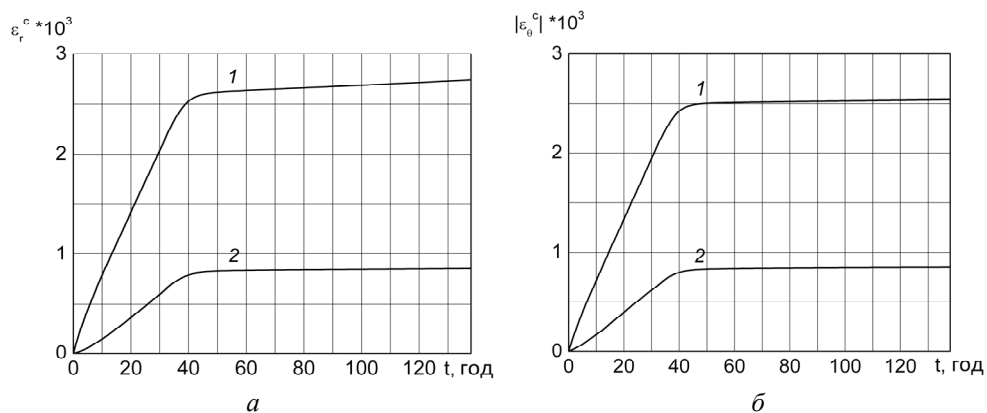


Рис. 2

На рис. 2 приведено графіки зміни в часі радіальних  $\varepsilon_r^c$  (рис. 2, а) і колових  $\varepsilon_\theta^c$  (рис. 2, б) деформацій повзучості на внутрішній (криві 1) та зовнішній (криві 2) поверхнях циліндра. Помітне зростання абсолютних значень деформацій відбувається протягом 40 годин повзучості циліндра, а потім темп зростання сповільнюється.

Розглянутий приклад відповідає реальним умовам функціонування трубчастої мембрани реактора для сепарації кисню з повітря. Зокрема, граничні умови Діріхле при  $r = b$  і Робіна при  $r = a$ , прийняті в (28) для нестехіометрії, відображають численні експериментальні дані по кисневому обміну на краях циліндра, які отримано на мембранах реактора [10, 22, 23].

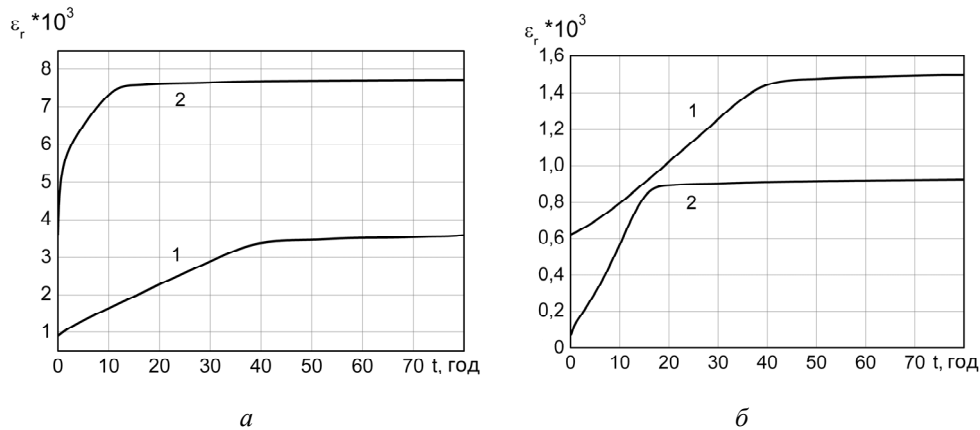


Рис. 3

Рис. 3 ілюструє обґрунтованість урахування граничної умови Робіна для кисневої нестехіометрії на внутрішній поверхні перовскітового циліндра в розрахунках на повзучість. Тут представлені графіки зміни в часі радіальних деформацій на внутрішній (рис. 3, а) і зовнішній (рис. 3, б) поверхнях циліндра. За момент початку відліку повзучості для результатів, представлених на рис. 3, приймалися значення  $t_1 = 100$  с. При цьому криві 1 відповідають граничній умові Робіна при  $r = a$ , а криві 2 – аналогічним розрахункам на повзучість, проведеним в припущенні наявності граничної умови Діріхле  $\delta = \delta_1$  на внутрішній поверхні циліндра. Зауважимо, що умова Діріхле може бути отримана з умови Робіна при нескінченно великому значенні хімічного коефіцієнта кисневого поверхневого обміну. В даному прикладі в чисельних дослідженнях у зв'язку з цим приймалися значення для  $\beta$ , що перевищує в  $10^{12}$  раз значення  $\beta = 7,65 \cdot 10^{-7}$  м/с для розглянутого перовскіта. Встановлено (рис. 3) істотний вплив кисневого поверхневого обміну при  $r = a$  на дифузійну повзучість в циліндрі. Особливо помітний вплив спостерігається на внутрішній поверхні циліндра. Таким чином, хімічний коефіцієнт кисневого поверхневого обміну істотно впливає на картину напружено-деформованого стану в перовскітовому циліндрі в умовах його дифузійної повзучості.

#### Висновок.

У розглянутій задачі, що відповідає реальним умовам функціонування трубчастої мембрани реактора для сепарації кисню з повітря, чисельними дослідженнями встановлено, що перовскітовий циліндр функціонує в умовах дифузійної повзучості при стискаючих напруженнях. Тому, незважаючи на істотну різноопірність перовскіта розтягу – стиску, розрахунок напружено-деформованого стану в досліджуваному циліндрі може бути проведений на основі запропонованої в роботі методики із залученням тільки характеристик повзучості на стиску. Чисельними дослідженнями також встановлено істотний вплив кисневого обміну на внутрішній поверхні циліндра на повзучість. Розроблену методику розрахунку товстостінних циліндрів на дифузійну

повзучість можна рекомендувати для оцінки тривалої міцності трубчастих елементів конструкцій, що виготовлено з перовскітоподібних матеріалів. Перспективи практичного використання монокристалічних перовскітів вимагають розгляду анізотропної дифузійної повзучості циліндрів. Даний аспект буде предметом майбутніх досліджень авторів.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено фізичну модель для опису дифузійної повзучості в перовскітоподібному матеріалі з урахуванням нестехіометрії кисню і різноопірності розтягу – стиску. Обговорюються базові експерименти для визначення параметрів повзучості в конститутивних рівняннях. Запропонована модель використана в рамках стану узагальненої плоскої деформації в чисельно-аналітичному методі розрахунку на дифузійну повзучість порожнистого товстостінного перовскітового циліндра. Використано аналітичний розв'язок для кисневої нестехіометрії. Також отримано загальні вирази в замкнутій формі для напружень в порожнистому циліндрі при повзучості і заданому градієнті хімічного потенціалу кисню. Чисельне інтегрування за часом здійснено методом Рунге – Кутта – Мерсона четвертого порядку з автоматичним вибором кроку. Проаналізовано перерозподіл напружень у часі в циліндрі в умовах дифузійної повзучості. Обговорено чисельні результати, що пов'язані з асиметрією розтягу – стиску та поверхневим обміном кисню в перовскітовому циліндрі при повзучості.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** дифузійна повзучість, товстостінний циліндр, різноопірність розтягу – стиску, перовскіт, нестехіометрія.

1. Григоренко Я.М., Василенко А.Т., Панкратова Н.Д. Статика анизотропных толстостенных оболочек. – Киев: Вища шк., 1985. – 190 с.
2. Гудрамович В.С. Теория ползучести и ее приложения к расчету элементов тонкостенных конструкций. – Киев: Наук. думка, 2005. – 221 с.
3. Золочевский А.А., Склепус А.Н., Склепус С.Н. Нелинейная механика деформируемого твердого тела. – Харьков: Бізнес Інвестор Група, 2011. – 720 с.
4. Работнов Ю.Н. О механизме длительного разрушения. В кн.: Вопросы прочности материалов и конструкций. – Москва: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 5 – 7.
5. Склепус С.Н., Золочевский А.А. Исследование повреждаемости твердооксидного трубчатого топливного элемента при ползучести // Пробл. прочности. – 2014. – №. 1. – С. 63 – 71.
6. Стеблянюк П.А. Методы расщепления в пространственных задачах теории пластичности. – Киев: Наук. думка, 1998. – 304 с.
7. Шевченко Ю.Н., Бабешко М.Е., Пискун В.В., Савченко В.Г. Пространственные задачи термопластичности. – Киев: Наук. думка, 1980. – 262 с.
8. Altenbach H., Schieße P., Zolochevsky A.A. Zum Kriechen isotroper Werkstoffe mit komplizierten Eigenschaften // Rheologica Acta. – 1991. – **30**, N 4. – P. 388 – 399.
9. Babeshko M.E., Savchenko V.G. Allowing for the Third Deviatoric Stress Invariant in Analyzing the Deformation of Thin Shells // Int. Appl. Mech. – 2018. – **54**, N 2. – P. 163 – 171.
10. Choi M.B., Jeon S.Y., Im H.N., Wachsman E.D., Song S.J. Oxygen exchange kinetics and ionic conductivity from chemical expansion relaxation of mixed conducting  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  // J. of the Electrochemical Society. – 2011. – **159**, N 2. – P. 23 – 28.
11. Galishin A.Z., Sklepus S.N. Estimating the Strength of Layered Cylindrical Shells under Creep // Int. Appl. Mech. – 2018. – **54**, N 1. – P. 64 – 74.
12. Grigorenko A.Y., Grigorenko Y.M., Loza I.A. Numerical Analysis of Dynamical Processes in Inhomogeneous Piezoceramic Cylinders (review) // Int. Appl. Mech. – 2020. – **56**, N 5. – P. 523 – 571.
13. Kriegel R., Kircheisen R., Töpfer J. Oxygen stoichiometry and expansion behavior of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  // Solid State Ionics. – 2010. – **181**, N 1-2. – P. 64 – 70.
14. Kwok K., Frandsen H.L., Sogaard M., Hendriksen P.V. Mechanical reliability of geometrically imperfect tubular oxygen transport membranes // J. of Membrane Sci. – 2014. – **470**. – P. 80 – 89.
15. Euser B., Berger J.R., Zhu H., Kee R.J. Chemically induced stress in tubular mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic membranes // J. Electrochemical Society. – 2016. – **163**, N 10. – P. F1294-F1301.
16. Yang Z., Lin Y.S. A semi-empirical equation for oxygen nonstoichiometry of perovskite-type ceramics // Solid State Ionics. – 2002. – **150**, N 3-4. – P. 245 – 254.
17. Pećanac G. Thermo-mechanical investigations and predictions for oxygen transport membrane materials. – PhD Thesis. – Aachen: Technical University Aachen, 2013. – 143 p.

18. *Pelleg J.* Creep in Ceramics. – Cham: Springer, 2017. – 445 p.
19. *Savchenko V.G., Babeshko M.E.* Thermostressed State of Layered Bodies of Revolution Damaging under Deformation // *Int. Appl. Mech.* – 2018. – **54**, N 3. – P. 287 – 305.
20. *Shevchenko Yu.N., Savchenko V.G.* Three-Dimensional Problems of Thermoviscoplasticity: Focus on Ukrainian Research (review) // *Int. Appl. Mech.* – 2016. – **52**, N 3. – P. 217 – 271.
21. *Zolochevsky A., Sklepus S., Galishin A., Kühhorn A., Kober M.* A comparison between the 3D and the Kirchhoff-Love solutions for cylinders under creep-damage conditions // *Technische Mechanik.* – 2014. – **34**, N 2. – P. 104 – 113.
22. *Zolochevsky A., Grabovskiy A., Parkhomenko L., Lin Y.S.* Coupling effects of oxygen surface exchange kinetics and membrane thickness on chemically induced stresses in perovskite-type membranes // *Solid State Ionics.* – 2012. – **212**. – P. 55 – 65.
23. *Zolochevsky A., Parkhomenko L., Kühhorn A.* Analysis of oxygen exchange limited transport and chemical stresses in perovskite-type hollow fibers // *Materials Chemistry and Physics.* – 2012. – **135**, N 2-3. – P. 594 – 603.
24. *Zolochevsky A., Sklepus S., Hyde T.H., Becker A.A., Peravali S.* Numerical modeling of creep and creep damage in thin plates of arbitrary shape from materials with different behavior in tension and compression under plane stress conditions // *Int. J. for Numerical Methods in Engineering.* – 2009. – **80**, N 11. – P. 1406 – 1436.

Надійшла 07.11.2019

Затверджена до друку 18.03.2021