arXiv:2302.02678v1 [physics.chem-ph] 6 Feb 2023

# 金属-电解质反应模拟中集总积分方案的稳定化效应

**Tim Hageman、Emilio Mart´ınez-Pa˜neda**

电子邮箱： e.martinez-paneda@imperial.ac.uk伦敦帝国理工学院土木与环境工程系，英国伦敦 SW7 2AZ

**摘要**。 金属-电解质反应的计算建模对于理解和预测各种物理现象至关重要，但由于不同反应速率会引发数值振荡，这一过程往往颇具挑战。氢侵入金属是一个具有技术应用意义的典型现象，其模拟会受到反应项刚性的影响：反应速率跨越多个数量级，因而时间增量大小受到显著限制。本文提出一种用于电化学界面反应的集总积分方案，可避免数值振荡。该方案以一致的方式对反应进行积分，同时将相邻节点解耦，从而能够采用更大的时间增量，且不会产生振荡或收敛问题。通过模拟不同反应速率常数和环境条件下的氢侵入，本文展示了该方案的稳定性及其潜力。以往对氢吸收的预测仅限于分钟级时间尺度，而本文提出的集总积分方案可将模拟时间延长至数十年，使我们能够达到稳态条件，并量化实际应用相关时间尺度上的氢侵入。

关键词：电化学、有限元方法、振荡、稳定化、氢脆、集总积分

提交至： *Journal of the Electrochemical Society*

## 引言

准确估算金属-电解质反应是从腐蚀到催化等众多学科的关键。然而，由于反应速率幅值存在差异，由此产生的数值不稳定性问题常常阻碍了这一目标的实现。该问题尤为突出的一个领域是氢脆——金属材料的断裂韧度和延性对溶解氢含量极为敏感，因此，能够量化氢进入金属的过程至关重要。[1,2] 大量文献致力于开发旨在预测氢致失效的模型（见[3–8] 及其中的参考文献），但这些模型的输入是与特定环境相关的氢浓度，而这一量通常是未知的（气态环境和稳态条件除外）。在许多情况下，模拟假设区域边界处的氢浓度恒定。[9–12] 然而，这无法考虑机械应力和表面吸收速率的作用。规定基于化学势的边界条件会稍微提高准确性，从而能够捕捉金属中的机械应变与氢侵入之间的相互作用。[13–17] Turnbull及其同事提出的广义边界条件提供了更为严格的描述，[18,19] 其中，氢吸收通量根据固定的pH值和过电位确定。然而，尽管这两种方法都将环境信息纳入边界条件，却都假设环境保持不变。最近，人们开发了一种电化学-力学耦合框架，用于捕捉金属-电解质之间的相互作用以及电解质内部的离子传输。[20] 研究表明，析氢反应和腐蚀反应会显著影响电解质的pH值，而这又会强烈影响金属内部的氢吸收。然而，在这些模拟过程中，由于金属表面和电解质内部的高反应速率，出现了稳定性问题。这些问题表现为严重的振荡，并迫使人们采用较小的

时间增量来保持模拟稳定，从而无法对与氢脆相关的时间尺度进行预测。

尽管电化学领域尚未解决这些稳定性问题，但我们可以从其他学科汲取灵感。例如，固体力学中已采用集总积分方案，以防止使用罚函数方法阻止相互穿透时界面处产生振荡。[21,22] 在地质力学中，研究表明，在压力容量项中采用集总积分，可减少模拟水力裂缝时流体压力和流体通量的振荡。[23–25] 基于其他领域这些令人鼓舞的成果，我们在此提出采用集总积分方案来解决金属-电解质反应中的数值不稳定性。我们选择通过模拟氢侵入金属过程中涉及的反应，展示这一新的计算范式在电化学领域的应用。不过，需要指出的是，集总积分应用于表面反应项和体积反应项，这些项并非仅限于氢侵入。例如，我们展示了在氢吸收背景下，水自电离反应中的振荡得以消除；但同样的方法也可用于任何水基电解质。同样，尽管本文研究的电解质-金属相互作用与氢吸收尤为相关，但所提出的方法适用于任何可能发生“快速”表面反应的系统，例如阳极电位下的腐蚀和锂离子电池的运行。[26,27] 因此，这些结果的影响范围更广，与电解质内部或表面上发生的快速反应的任何模拟均相关。

本文其余部分安排如下。首先，介绍所采用的具体控制方程，并描述集中积分方案。接下来探讨集中积分方案在氢侵入建模方面开辟新前景的能力，随后通过一个具有代表性的案例研究，将采用这一新集中积分方案得到的结果与采用传统高斯积分方法得到的结果进行比较，重点强调前者的稳定作用。随后进一步探讨所提出积分方案的稳定性

并通过涵盖广泛反应常数和环境条件的模拟进行了验证。结果表明，该方案在所有现实参数下均稳定，并能够开创性地预测技术相关时间尺度内的氢吸收。最后，我们展示了一个更复杂的三维情形的结果：一根拉伸杆在承受各种机械载荷和电势的同时吸收氢。该案例研究不仅进一步证明了本方案能够在较长时间尺度上模拟复杂情形，还借此揭示了新的认识——绘制施加应变、施加电势与由此产生的氢吸收之间的关系，以及发生氢吸收所需的时间。论文最后总结了主要发现。

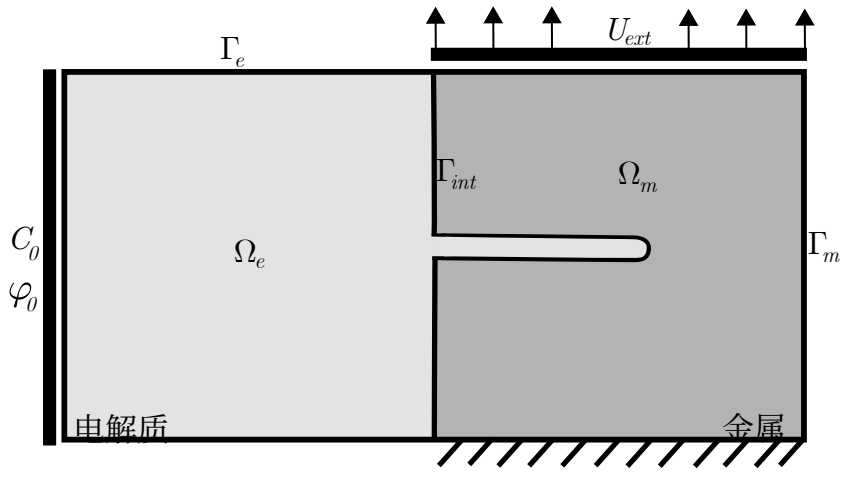



图 1：所考虑区域的概览，该区域由电解质子域 $\Omega_e$ （外边界为 $\Gamma_e$）、金属子域 $\Omega_m$ （外边界为 $\Gamma_m$）以及电解质-金属界面$\Gamma_{int}$组成。

**控制方程**

本文始终考虑图 1 所示类型的区域 Ω。该区域由电解质区域 $\Omega_e$和相邻的金属区域 $\Omega_m$ 组成。前者以离子物种浓度 $C_\pi$ 和电解质电势 $\varphi$为主要场，后者则由位移场矢量$\mathbf{u}$ 和晶格氢浓度 $C_L$描述。这两个子区域由金属-电解质界面 $\Gamma_{int}$ 隔开，该界面通过氢表面覆盖度 $\theta_{ads} = C_{ads}/N_{ads}$纳入模型，其中 $N_{ads}$ 为表面吸附位点的数量， $C_{ads}$ 为表面浓度。金属域中含有一条裂纹；裂纹尖端附近会达到触发脆化所需的临界氢含量。

关于符号与单位。为保持金属域与电解质域的一致性，电解质中的离子浓度和金属中的氢浓度均以国际单位制 $\mathrm{mol/m^3}$ 表示。因此，所有与这些量相关的常数（如反应常数）的单位也相应采用国际单位制；例如，水自电离常数表示为 $10^{-8}\ (\mathrm{mol/m^3})^2$ （而非更常见的 $10^{-14}\ (\mathrm{mol/L})^2$）。电解质电势以标准氢电极为参照，因此析氢反应的平衡常数为 $0\ \mathrm{V_{SHE}}$。最后，标量使用细体斜体字母表示，例如 $C_L$；矢量使用正体粗体字母表示，例如 $\mathbf{u}$；二阶及更高阶张量则使用粗斜体字母表示，例如 $\boldsymbol{\sigma}$ 或 $\boldsymbol{B}$。

电解质子域

对于电解质子域，我们考虑以下离子物种：$\mathrm{H^+}$ 和 $\mathrm{OH^-}$ ，用于表示类水电解质；$\mathrm{Na^+}$ 和 $\mathrm{Cl^-}$ ，用于近似海水；以及 $\mathrm{Fe^{2+}}$ 和 $\mathrm{FeOH^+}$ ，用于追踪腐蚀产生的产物。我们假设反应产生的任何气相的溶解度都可以忽略不计，并且这些气体会立即从区域中消失。

电解质中离子物种的传输由能斯特–普朗克质量平衡描述，该方程根据平流、浓度梯度引起的扩散，以及电势梯度引起的电迁移来描述浓度变化。因此，对于体积反应速率 $R_\pi$、离子物种的电荷 $z_\pi$、扩散系数 $D_\pi$、法拉第常数 $F$、参考温度 $T$和气体常数 $R$，能斯特–普朗克方程为

$$\dot{C}_\pi + (\mathbf{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})c_\pi + \boldsymbol{\nabla}\cdot(-D_\pi\boldsymbol{\nabla}C_\pi) + \frac{z_\pi F}{RT}\boldsymbol{\nabla}\cdot(-D_\pi C_\pi\boldsymbol{\nabla}\varphi) + R_\pi = 0 \tag{1}$$

其中 $\mathbf{v}$ 表示电解质的流体速度；在下文中，我们将假设其为零，以便只关注反应诱发的收敛问题和振荡，而不考虑基于平流的传输及其相关的稳定性问题。[28–34]

除质量守恒外，我们还要求局部电荷守恒。对此，几种常用的电荷守恒表述方式包括追踪总电流并要求其散度为零， $\boldsymbol{\nabla}\cdot(\sum z_\pi\mathbf{j}_\pi) = 0$,[35,36]或使用高斯定律描述电解质和电子双电层中的电荷守恒， $\boldsymbol{\nabla}^2\varphi = -F/\varepsilon\ \sum z_\pi C_\pi$.[37,38]然而，由于该双电层极薄，无法通过对电解质域进行离散化来加以考虑，[39] 我们选择采用电中性条件，因为它较为简单；因此

$$\sum_\pi z_\pi C_\pi = 0 \tag{2}$$

该方程通过改变电解质电势，利用式（1）中基于电解质电势的扩散项，促使物种在电解质中重新分布。

除　　了这些守恒定律外，我们还考虑电解质中发生的几种反应
质。由于考虑的是类水电解质，[40] 水
自电离反应与此相关：

$$\mathrm{H_2O} \underset{k'_w}{\overset{k_w}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H^+ + OH^-} \tag{3}$$

并通过式（1）中的反应项 $R_\pi$ 实现：

$$R_{\mathrm{H^+},w} = R_{\mathrm{OH^-}} = k_w C_{\mathrm{H_2O}} - k'_w C_{\mathrm{H^+}} C_{\mathrm{OH^-}} = k_{eq}\left(K_w - C_{\mathrm{H^+}} C_{\mathrm{OH^-}}\right) \tag{4}$$

这里，我们假设正向反应速率（由 $k_w$ 控制）与逆向反应速率 $k'_w$ 处于平衡状态。由此，我们可以用平衡常数 $K_w = 10^{-8}\ \mathrm{mol}^2/\mathrm{m}^6$ 和类似惩罚项的常数 $k_{eq}$ 来表示反应速率。该惩罚常数的取值足够大，以确保平衡反应始终成立。与惩罚法不同的另一种做法是利用平衡反应从控制方程中消去 $C_{\mathrm{OH^-}}$。然而，这会移除边界流入项，因此会使在金属-电解质边界上应用涉及该物种的（电）化学反应变得复杂。此外，这种做法也无法推广至多个平衡反应的情况。因此，我们选择采用惩罚法来强制实现平衡，并解决稳定性和振荡方面的问题，从而简便直接地整合涉及任意数量反应及相关反应物种的体相反应与表面反应。

对于腐蚀产物，我们考虑以下反应：

$$\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{H_2O} \underset{k'_{fe}}{\overset{k_{fe}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{FeOH^+} + \mathrm{H^+} \tag{5}$$

随后，它们还可以通过以下反应继续反应：

$$\mathrm{FeOH^+} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{k_{feoh}} \mathrm{Fe(OH)_2} + \mathrm{H^+} \tag{6}$$

这些方程由其反应速率决定：反应5的正向速率为 $k_{fe}$，逆向速率为 $k'_{fe}$；反应6的速率为 $k_{feoh}$。利用这些速率常数，反应速率可写为：[41]

$$R_{\mathrm{Fe^{2+}}} = -k_{fe}C_{\mathrm{Fe^{2+}}} + k'_{fe}C_{\mathrm{FeOH^+}}C_{\mathrm{H^+}} \tag{7}$$

$$R_{\mathrm{FeOH^+}} = k_{fe}C_{Fe^{2+}} - C_{\mathrm{FeOH^+}}(k_{feoh} + k'_{fe}C_{\mathrm{H^+}}) \tag{8}$$

$$R_{\mathrm{H^+},fe} = k_{fe}C_{\mathrm{Fe^{2+}}} - C_{\mathrm{FeOH^+}}(k'_{fe}C_{\mathrm{H^+}} - k_{feoh}) \tag{9}$$

根据方程（4）和（9），可以定义氢反应速率 $R_{\mathrm{H^+}}$，将水电离和腐蚀贡献均纳入其中：$R_{\mathrm{H^+}} = R_{\mathrm{H^+},\ w} + R_{\mathrm{H^+},\ fe}$。

金属子域

金属子域的变形由线动量平衡描述；忽略体力和惯性项时，

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0} \tag{10}$$

其中，应力张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 是在假设材料呈线弹性行为的条件下得到的。通常不定义氢对固体弹性行为的直接影响。

为了描述金属中存在的氢，我们从溶解氢的化学势开始：

$$\mu = \mu_0 + RT\ln\left(\frac{\theta_L}{1-\theta_L}\right) - \overline{V}_H\sigma_H \tag{11}$$

其中使用了晶格位点占据率 $\theta_L = C_L/N_L$、静水应力 $\underline{\sigma_H}$ =tr(**σ**)/3、晶格位点密度 $N_L$以及氢的偏摩尔体积 $V_H$。该化学势用于计算氢通量：

$$\mathbf{J}_L = -\frac{D_L C_L}{RT}\boldsymbol{\nabla}\mu \tag{12}$$

其中，$D_L$ 为晶格扩散系数。这些定义得出晶格氢的以下质量守恒方程：

$$\dot{C}_L + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(-\frac{D_L}{1-C_L/N_L}\boldsymbol{\nabla}C_L\right) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{D_L C_L \overline{V}_H}{RT}\boldsymbol{\nabla}\sigma_H\right) = 0 \tag{13}$$

与传统公式不同，[42–44] 我们不假设晶格占据率较低，因此得到的氢输运方程不仅取决于浓度梯度，也会通过加入 $1/(1-C_L/N_L)$ 因子而取决于浓度本身。这使得本公式在更大的参数范围内都适用，并提高局部扩散率，以防止晶格氢原子数量超过晶格位点数量（例如，由于存在

较大的静水应力梯度）。由此，稳态下氢浓度的解析表达式不再通过 $C_L = C_0 \exp\left(V_H \sigma_H / (RT)\right)$[45] 进行估算（其中 $C_0$ 是远离应力集中区处的浓度），而是通过令式（11）为常数得到，结果如下：

$$C_L = \frac{1 - C_L/N_L}{1 - C_0/N_L} C_0 \exp\left(\frac{\overline{V}_H \sigma_H}{RT}\right) = \frac{1}{1 + \frac{C_0/N_L}{1 - C_0/N_L} \exp\left(\frac{\overline{V}_H \sigma_H}{RT}\right)} \cdot C_0 \exp\left(\frac{\overline{V}_H \sigma_H}{RT}\right) \tag{14}$$

虽然模型中不会直接使用式 (14)，因此这里只将其作为背景信息提供，但它表明，当这些浓度趋近于晶格间隙位点的数量时，最大晶格间隙浓度将更接近参考浓度 $C_0$ 。因此，对于较高的 $C_0$ 值，应力集中区的影响较不显著。还应注意，当前模型未考虑氢在微观结构陷阱中的封存。虽然可以轻松地将氢陷阱纳入式 (13)，[17,46,47]但为了使重点仍放在电解质和金属-电解质界面的稳定性及收敛行为上，我们选择不这样做。

### 金属-电解质界面

在金属-电解质界面处，我们考虑以下反应：[19, 48–51]

Volmer反应（酸性）：
$$\mathrm{H^+ + M + e^-} \underset{k'_{Va}}{\overset{k_{Va}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{MH}_{ads} \tag{15}$$

Heyrovsky反应（酸性）：
$$\mathrm{H^+ + e^- + MH}_{ads} \underset{k'_{Ha}}{\overset{k_{Ha}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{M + H_2} \tag{16}$$

Volmer反应（基准）：
$$\mathrm{H_2O + M + e^-} \underset{k'_{Vb}}{\overset{k_{Vb}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{MH}_{ads} + \mathrm{OH^-} \tag{17}$$

Heyrovsky反应（基准）：
$$\mathrm{H_2O + e^- + MH}_{ads} \underset{k'_{Hb}}{\overset{k_{Hb}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{M + H_2 + OH^-} \tag{18}$$

Tafel:
$$2\mathrm{MH}_{ads} \underset{k'_{T}}{\overset{k_{T}}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{M + H_2} \tag{19}$$

吸收:
$$\mathrm{MH}_{ads} \underset{k'_{A}}{\overset{k_{A}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{MH}_{abs} \tag{20}$$

腐蚀:
$$\mathrm{Fe^{2+} + 2e^-} \underset{k'_{c}}{\overset{k_{c}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Fe} \tag{21}$$

其中，Volmer反应是吸附氢的主要来源：在低 pH 环境中通过酸性伏尔默反应产生，在碱性环境中则通过速率慢得多的碱性伏尔默反应产生。当表面覆盖度较低且金属电势高度负时，两种 Heyrovsky 反应都是吸附氢的主要消耗途径；而表面覆盖度较高时，Tafel反应则成为更主要的氢消耗途径。另一方面，吸收反应描述了氢从附着在表面转变为进入金属体相的过程。对于腐蚀反应，我们假设其速率不足以显著溶解金属。虽然可以采用相场[52–54] 或界面追踪方案[55,56] 等弥散方法，将腐蚀导致的金属溶解纳入考量，但本文选择重点研究在几何结构中显式表示表面反应时的稳定性。出于同样的原因，本文不考虑腐蚀反应中的钝化或保护层的形成与溶解。不过，只需添加或修改相应的电化学反应，即可轻松纳入这些现象。[57,58] 本文也未纳入氧还原反应。与数值模拟和实验装置中的常见做法一样，[36,59,60]在金属上施加恒定电势。施加该电势后，阳极和阴极反应速率相互解耦，电流可以经由金属流入或流出（腐蚀反应可以产生电子，但这些电子不一定需要被氢反应和氧反应消耗）。因此，氧还原反应的作用仅限于提供 $\mathrm{OH^-}$ 离子，这会使局部 pH 值略微升高，但除此之外不会影响结果。因此，未纳入氧还原反应预计只会产生有限影响。

反应（15）–（21）的反应速率如下：[20]

| | 正向 | 逆向 | |
|---|---|---|---|
| Volmer（酸性）: | $\nu_{Va} = k_{Va} C_{\mathrm{H^+}} (1-\theta_{ads}) e^{-\alpha_{Va} \frac{\eta F}{RT}}$ | $\nu'_{Va} = k'_{Va} \theta_{ads} e^{(1-\alpha_{Va}) \frac{\eta F}{RT}}$ | (22) |
| Heyrovsky（酸性）: | $\nu_{Ha} = k_{Ha} C_{\mathrm{H^+}} \theta_{ads} e^{-\alpha_{Ha} \frac{\eta F}{RT}}$ | $\nu'_{Ha} = k'_{Ha} (1-\theta_{ads}) p_{\mathrm{H_2}} e^{(1-\alpha_{Ha}) \frac{\eta F}{RT}}$ | (23) |
| Volmer（碱性）: | $\nu_{Vb} = k_{Vb} (1-\theta_{ads}) e^{-\alpha_{Vb} \frac{\eta F}{RT}}$ | $\nu'_{Vb} = k'_{Vb} C_{\mathrm{OH^-}} \theta_{ads} e^{(1-\alpha_{Vb}) \frac{\eta F}{RT}}$ | (24) |
| Heyrovsky（碱性）: | $\nu_{Hb} = k_{Hb} \theta_{ads} e^{-\alpha_{Hb} \frac{\eta F}{RT}}$ | $\nu'_{Hb} = k'_{Hb} (1-\theta_{ads}) p_{\mathrm{H_2}} C_{\mathrm{OH^-}} e^{(1-\alpha_{Hb}) \frac{\eta F}{RT}}$ | (25) |
| Tafel: | $\nu_T = k_T \lvert\theta_{ads}\rvert \theta_{ads}$ | $\nu'_T = k'_T (1-\theta_{ads}) p_{\mathrm{H_2}}$ | (26) |
| 吸收: | $\nu_A = k_A \left(N_L - C_L\right) \theta_{ads}$ | $\nu'_A = k'_A C_L (1-\theta_{ads})$ | (27) |
| Corrosion : | $\nu_c = k_c C_{\mathrm{Fe^{2+}}} e^{-\alpha_c \frac{\eta F}{RT}}$ | $\nu'_c = k'_c e^{(1-\alpha_c) \frac{\eta F}{RT}}$ | (28) |

这些反应采用恒定的正向和反向速率常数 $k$ 和 $k'$、电荷转移系数$\alpha$以及平衡电势 $E_{eq}$。反应速率取决于电解质中的离子浓度 $C_\pi$、氢表面覆盖度 $\theta_{ads}$、晶格氢浓度 $C_L$，以及通过过电位体现的金属和电解质电势 $\eta = E_m - \varphi - E_{eq}$。因此，反应速率取决于反应通量，并通过反应通量使电解质区域与金属域耦合，如下所示:

$$\overline{J}_{\mathrm{H^+}} = -(\nu_{Va} - \nu'_{Va}) - \nu_{Ha} \tag{29}$$

$$\overline{J}_{\mathrm{OH^-}} = \nu_{Vb} - \nu'_{Vb} + \nu_{Hb} \tag{30}$$

$$\overline{J}_{\mathrm{Fe^{2+}}} = \nu'_c - \nu_c \tag{31}$$

$$\overline{J}_L = \nu_A - \nu'_A \tag{32}$$

这里，我们假设生成的氢气会从区域中逸出，因此反应速率可忽略不计（$\nu'_T = \nu'_{Ha} = \nu'_{Hb} = 0$），据此忽略了 Heyrovsky反应和塔菲尔反应的逆向反应速率。最后，吸附氢的表面质量守恒方程为:

$$N_{ads}\dot{\theta}_{ads} - (\nu_{Va} - \nu'_{Va}) + \nu_{Ha} + 2\nu_T + (\nu_A - \nu'_A) - (\nu_{Vb} - \nu'_{Vb}) + \nu_{Hb} = 0 \tag{33}$$

离散化

我们使用有限元方法对前几小节给出的控制方程进行离散化，并采用二次三角形单元对电解质电势和浓度进行插值，如下所示:

$$\varphi = \sum_{el} \mathbf{N}_\varphi^{el} \boldsymbol{\varphi}^{el} \qquad C_\pi = \sum_{el} \mathbf{N}_c^{el} \mathbf{C}_\pi \tag{34}$$

同样，对于金属子域，位移和晶格氢浓度插值如下:

$$\mathbf{u} = \sum_{el} \boldsymbol{N}_u^{el} \mathbf{u}^{el} \qquad C_L = \sum_{el} \mathbf{N}_L^{el} \mathbf{C}_L^{el} \tag{35}$$

并且，我们在金属-电解质界面处使用一维二次线单元表示氢表面覆盖度，使得

$$\theta_{ads} = \sum_{iel} \mathbf{N}_\theta^{el} \boldsymbol{\theta}^{el} \tag{36}$$

除空间离散外，我们还采用后向欧拉格式进行时间离散化，在 $t + \Delta t$ 处计算控制方程，并使用以下时间导数:

$$\dot{\square} = \frac{\square^{t+\Delta t} - \square^t}{\Delta t} \tag{37}$$

采用这些离散化后，金属域的控制方程（式 (10) 和 (13)）被转换为其离散弱形式，其中力分量为

$$\mathbf{f}_u = \int_{\Omega_m} \boldsymbol{B}_u^T \boldsymbol{D} \boldsymbol{B}_u \mathbf{u}^{t+\Delta t} \, \mathrm{d}\Omega_m - \int_{\Gamma_m} \boldsymbol{N}_u^T \mathbf{t}_{ext} \, \mathrm{d}\Gamma_m = \mathbf{0} \tag{38}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_L =& \int_{\Omega_m} \frac{1}{\Delta t}\mathbf{N}_L^T\mathbf{N}_L\left(\mathbf{C}_L^{t+\Delta t}-\mathbf{C}_L^t\right)\,\mathrm{d}\Omega_m + \int_{\Omega_m}\frac{D_L}{1-\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L^{t+\Delta t}/N_L}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_L\right)^T\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L^{t+\Delta t}\,\mathrm{d}\Omega_m \\ &- \int_{\Omega_m}\frac{E}{3(1-2\nu)}\frac{D_L\overline{V}_H}{RT}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_L\right)^T\left(\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L^{t+\Delta t}\right)\boldsymbol{B}_u^*\mathbf{u}^{t+\Delta t}\,\mathrm{d}\Omega_m \\ &- \int_{\Gamma_{int}}\mathbf{N}_L^T\left(\nu_A^{t+\Delta t}-\nu_A'^{t+\Delta t}\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int} - \int_{\Gamma_m}\mathbf{N}_L^T j_L\,\mathrm{d}\Gamma_m = \mathbf{0}\end{aligned} \tag{39}$$

其中，外边界 $\Gamma_m$ 上的边界条件定义为外部牵引力 $\mathbf{t}_{ext}$和外部氢通量 $j_L$。在平面应变条件下，位移到应变映射矩阵和位移到应变梯度映射矩阵定义如下：

$$\boldsymbol{B}_u = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{u1}}{\partial x} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial x} & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{\partial N_{u1}}{\partial y} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial y} & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{\partial N_{u1}}{\partial y} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial N_{u1}}{\partial x} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial x} & \cdots \end{bmatrix} \tag{40}$$

$$\boldsymbol{B}_u^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial x^2} & \cdots & \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial x\partial y} & \cdots \\ \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial x\partial y} & \cdots & \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial y^2} & \cdots \end{bmatrix} \tag{41}$$

使得应变由 $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{B}_u[\mathbf{u}x;\ \mathbf{u}_y]$ 给出，而静水应力梯度为 $\boldsymbol{\nabla}\sigma_H = E/(3(1-2\nu))\boldsymbol{B}_u^*[\mathbf{u}x;\ \mathbf{u}_y]$。

对于电解质，质量守恒方程（式 (1)）和电中性条件（式 (2)）的离散弱形式为：

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_{c\pi} =& \int_{\Omega_e}\frac{1}{\Delta t}\mathbf{N}_C^T\mathbf{N}_C\left(\mathbf{C}_\pi^{t+\Delta t}-\mathbf{C}_\pi^t\right)\,\mathrm{d}\Omega_e + \int_{\Omega_e} D_\pi\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_c\right)^T\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_C\mathbf{C}_\pi^{t+\Delta t}\,\mathrm{d}\Omega_e \\ &+ \int_{\Omega_e}\frac{D_\pi z_\pi F}{RT}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_c\right)^T\left(\mathbf{N}_C\mathbf{C}_\pi^{t+\Delta t}\right)\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_\varphi\boldsymbol{\varphi}^{t+\Delta t}\,\mathrm{d}\Omega_e + \mathbf{R}_\pi + \boldsymbol{\nu}_\pi - \int_{\Gamma_e}\mathbf{N}_c j_c\,\mathrm{d}\Gamma_e = \mathbf{0}\end{aligned} \tag{42}$$

$$\boldsymbol{f}_\varphi = \int_{\Omega_e}\sum_\pi z_\pi\mathbf{N}_\varphi^T\mathbf{N}_c\mathbf{C}_\pi^{t+\Delta t}\,\mathrm{d}\Omega_e = \mathbf{0} \tag{43}$$

其中，体相反应速率为：

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{\mathrm{H^+}} =& -\int_{\Omega_e} k_{eq}\mathbf{N}_c^T\left(K_w - \left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}^{t+\Delta t}\right)\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{OH^-}}^{t+\Delta t}\right)\right)\,\mathrm{d}\Omega_e \\ &- \int_{\Omega_e}\mathbf{N}_c^T\left(k_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{Fe^{2+}}}^{t+\Delta t} - \mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^+}}^{t+\Delta t}\left(k'_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}^{t+\Delta t} - k_{feoh}\right)\right)\,\mathrm{d}\Omega_e\end{aligned} \tag{44a}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{OH^-}} = -\int_{\Omega_e}\mathbf{N}_c^T k_{eq}\left(K_w - \left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}^{t+\Delta t}\right)\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{OH^-}}^{t+\Delta t}\right)\right)\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{44b}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{Fe^{2+}}} = \int_{\Omega_e}\mathbf{N}_c^T\left(k_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{Fe^{2+}}} - k'_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^+}}^{t+\Delta t}\mathbf{N}_C\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}^{t+\Delta t}\right)\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{44c}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{FeOH^+}} = -\int_{\Omega_e}\mathbf{N}_c^T\left(k_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{Fe^{2+}}}^{t+\Delta t} - \mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^+}}^{t+\Delta t}\left(k'_{fe}\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}^{t+\Delta t} + k_{feoh}\right)\right)\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{44d}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{Na^+}} = \mathbf{R}_{\mathrm{Cl^-}} = \mathbf{0} \tag{44e}$$

以及表面反应项：

$$\boldsymbol{\nu}_{\mathrm{H^+}} = \int_{\Gamma_{int}}\mathbf{N}_C^T\left(\nu_{Va}^{t+\Delta t} - \nu'^{t+\Delta t}_{Va} + \nu_{Ha}^{t+\Delta t}\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int} \tag{45a}$$

$$\boldsymbol{\nu}_{\mathrm{OH^-}} = -\int_{\Gamma_{int}}\mathbf{N}_C^T\left(\nu_{Vb}^{t+\Delta t} - \nu'^{t+\Delta t}_{Vb} + \nu_{Hb}^{t+\Delta t}\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int} \tag{45b}$$

$$\boldsymbol{\nu}_{\mathrm{Fe^{2+}}} = \int_{\Gamma_{int}}\mathbf{N}_C^T\left(\nu_c^{t+\Delta t} - \nu'^{t+\Delta t}_c\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int} \tag{45c}$$

$$\boldsymbol{\nu}_{\mathrm{Na^+}} = \nu_{\mathrm{Cl^-}} = \nu_{\mathrm{FeOH^+}} = \mathbf{0} \tag{45d}$$

**算法1** 高斯积分方案和集总积分方案概述

1：开始单元组装 2：将单元通量向量和集中权重向量设为 0：q =W = 03：对于积分点 $ip = 1 : n_{ip}$ 执行 4：计算高斯权重 $w_{ip}$和形函数 $\boldsymbol{N}_{ip}$5：根据局部积分点的值（$C_{\mathrm{H}^+}$ =N$_{ip}$C$_{\mathrm{H}^+}$等）计算反应速率 $\nu_{ip}$ 6：执行非集总积分：q = q + $w_{ip}$N$^T\nu_{ip}$7：计算集总权重：W = W + $w_{ip}$ N$_{ip}$8：结束循环 9：对于节点 $nd = 1 : n_{nodes}$ 执行 10：根据节点值（使用 C$_{\mathrm{H}^+}$($nd$) 等）计算反应速率 $\nu_{nd}$ 11：执行集总积分：q($nd$) = q($nd$) + W($nd$) $\nu_{nd}$12：结束循环 13：转到下一个单元

最后，吸附氢的界面质量平衡可表示为以下离散形式：

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_\theta = &\int_{\Gamma_{int}} \frac{N_{ads}}{\Delta t}\mathbf{N}_\theta^T\mathbf{N}_\theta\left(\boldsymbol{\theta}^{t+\Delta t}-\boldsymbol{\theta}^{t}\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int}\\ &-\int_{\Gamma_{int}}\mathbf{N}_\theta^T\left((\nu_{Va}-\nu'_{Va})-\nu_{Ha}-2\nu_T-(\nu_A-\nu'_A)+(\nu_{Vb}-\nu'_{Vb})-\nu_{Hb}\right)\,\mathrm{d}\Gamma_{int}=\mathbf{0}\end{aligned} \tag{46}$$

式（39）、（42）和（46）中的质量守恒方程，式（38）中的动量平衡方程，以及式（43）中的电荷平衡方程，共同完整描述了电解质、金属和界面的行为。为消除区域间耦合所引起的任何稳定性问题，两个区域采用整体式方法同时求解。为求解由此得到的方程组，采用迭代牛顿-拉夫森方法。附录A介绍了求解格式的详细信息以及所用切线矩阵的构造。

**积分方案**

在有限元方法中，弱形式方程通常采用高斯积分方案进行积分：在单元内的指定点处计算函数值，并利用这些值估算积分。然而，如下文所述，这会导致电解质中出现虚假振荡。这些振荡主要源于两个方面。其一是水自电离反应，即式 (44a) 和式 (44b) 中的第一项。更具体地说，振荡是由于必须为惩罚反应速率项 $k_{eq}$ 赋予较高的值以确保平衡。其二是吸收反应，这是由正向和逆向反应速率 $k_A$ 和 $k'_A$的幅值较高所致。这些因素会影响晶格氢浓度 $C_L$的求解（见式 (39)）以及表面覆盖度（见式 (46)），从而导致这两个场之间的耦合不稳定。

为防止这些振荡，我们采用集中积分方案。[21,22] 该方案首先通过对所考虑的单元应用标准高斯积分方案来构造集中权重向量，形式如下：

$$\mathbf{W} = \int_{\Omega_{el}}\mathbf{N}^T\,\mathrm{d}\Omega_{el} = \sum_{ip} w_{ip}\mathbf{N}^T(\mathbf{x}_{ip}) \tag{47}$$

其中， $w_{ip}$ 表示积分点的权重因子，而$\mathbf{x}_{ip}$ 表示当前积分点的坐标。随后，利用节点积分权重，根据节点处的值对反力进行积分。例如，$\mathrm{OH}^-$的反应速率（式（44b））可改写为：

$$\boldsymbol{R}_{OH^-} = -\int_{\Omega_e}\mathbf{N}_c^T k_{eq}\left(K_w-\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H}^+}^{t+\Delta t}\right)\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{OH}^-}^{t+\Delta t}\right)\right)\,\mathrm{d}\Omega_e = -\sum_{el}\sum_{nd}\mathbf{W}(nd)k_{eq}\left(K_W-\mathbf{C}_{\mathrm{H}^+}(nd)\mathbf{C}_{\mathrm{OH}^-}(nd)\right) \tag{48}$$

水自电离项（式（44a））也采用类似处理。这里， □($nd$) 用于表示向量 □ 的节点分量，并将所得幅值分配给与

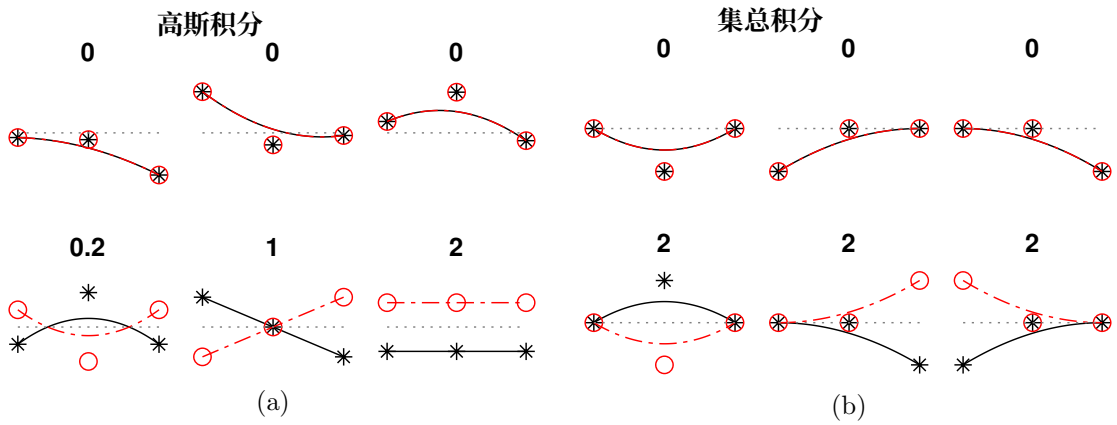



图 2：使用以下方法根据公式（52）中的矩阵得到的特征值和模态：(a) 高斯积分方案；(b) 集总积分方案。红色虚线表示晶格氢浓度的变化，黑色实线表示相对于零浓度和零占据率（灰色点线）的表面占据率变化。红色圆圈和黑色星号表示节点内的数值。

节点 $nd$ 处 $\mathrm{OH}^-$ 自由度对应的力向量索引。力向量的组装过程总结于算法1中；为便于理解和采用，所开发的 MATLAB 有限元代码已公开共享‡。

将类似的方案应用于公式（39）和（46）中的吸收反应项，可得到界面处所有单元中节点的以下求和：

$$\int_{\Gamma_{int}} \mathbf{N}_x^T(\nu_{Va}-\nu'_{Va})\,\mathrm{d}\Gamma_{int} = \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\Big(k_A(N_L-\mathbf{C}_L(nd)\,)\boldsymbol{\theta}_{ads}(nd) - k'_A\mathbf{C}_L(nd)(1-\boldsymbol{\theta}_{ads}(nd)\,)\Big) \tag{49}$$

其中，$\mathbf{N}_x$ 表示与表面覆盖度相关项的插值函数，$\mathbf{N}_\theta$ 表示与晶格间隙氢浓度对应项的插值函数。因此，与这些反应相关的所有非对角项都会从刚度矩阵中移除。这样一来，通过这些高反应速率发生的相邻节点之间的相互作用便被消除。

下面通过一个简单示例来说明所提出的集中积分方案的效果：在该示例中，仅对一个单元上的氢吸收反应进行建模。在这种情况下，弱形式为：

$$q_\theta = \int \mathbf{N}^T\left(k_A\left(N_L-\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L\right)\mathbf{N}_\theta\boldsymbol{\theta} - k'_A\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L\left(1-\mathbf{N}_\theta\boldsymbol{\theta}\right)\right)\,\mathrm{d}\Gamma = \mathbf{0} \tag{50}$$

$$q_L = -\int \mathbf{N}^T\left(k_A\left(N_L-\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L\right)\mathbf{N}_\theta\boldsymbol{\theta} - k'_A\mathbf{N}_L\mathbf{C}_L\left(1-\mathbf{N}_\theta\boldsymbol{\theta}\right)\right)\,\mathrm{d}\Gamma = \mathbf{0} \tag{51}$$

其中，$\mathbf{q}$ 用于表示仅与反应通量相关的弱形式。现在，我们将使用高斯积分和集总积分计算该系统的切向矩阵项。为此，采用一个二次单元，将解向量定义为 $\mathbf{C}_L=\boldsymbol{\theta}=\mathbf{0}$，并设定 $k_A=k'_A=3$ 和$N_L=1$，得到：

$$\boldsymbol{K}_{Gauss} = \begin{bmatrix} 0.6 & 0.3 & 0.1 & -0.6 & -0.3 & -0.1 \\ 0.3 & 0.4 & 0.3 & -0.3 & -0.4 & -0.3 \\ 0.1 & 0.3 & 0.6 & -0.1 & -0.3 & -0.6 \\ -0.6 & -0.3 & -0.1 & 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ -0.3 & -0.4 & -0.3 & 0.3 & 0.4 & 0.3 \\ -0.1 & -0.3 & -0.6 & 0.1 & 0.3 & 0.6 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{K}_{Lumped} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{52}$$

可以看出，两种积分方案得到的氢通量相似（例如，对于每一行，将第 1 至 3 列中的各项相加，所得幅值相同）。正如预期的那样，集总方案

‡ 代码 可在 www.imperial.ac.uk/mechanics-materials/codes和 www.empaneda.com/codes 下载 .

得到的切向矩阵中，每个自由度子矩阵的所有项都集中在对角线上。这与高斯方案形成鲜明对比，后者会得到稠密矩阵。图2也展示了两者的差异，其中给出了由式（52）中的矩阵得到的特征值和特征模态。这些特征模态表明浓度预计会如何变化，而特征值则反映了这些变化的频率响应。由于未纳入容量项，因此存在三个“刚体运动”特征值，代表晶格浓度和吸附氢浓度以相同幅度增加的模态。观察非零特征值及其对应的特征模态，可以发现集总积分方案与高斯积分方案之间存在明显差异。集总方案得到三个相等的特征值，对应一组节点将氢从表面传递到金属晶格。由于所有特征模态都相同，该系统响应能够使氢从金属表面无振荡地传递到晶格间隙位点。相比之下，高斯积分会得到三个不同的特征值。较低的两个特征值会因三个节点之间的耦合方式而产生振荡。此外，它们并不会将氢从表面传递到晶格，而是使氢在相邻节点之间重新分布。只有纳入最高特征模态，氢才能实现传递。这些对应振荡结果的低特征值表明，当该项占主导地位时，氢吸收反应容易出现伪振荡；而集总方案中则不会出现这种现象。

**集总积分在模拟氢吸收中的作用**

接下来，我们通过模拟图 1 所示电解质-金属域中的氢吸收过程，展示上述集中积分方案的潜力和稳健性。首先，通过考察经过 a 后得到的结果，突出其与高斯积分的差异

Ta表 I：本文所报告的所有情况中使用的材料和离子传输参数。

| 参数 | | 数值 |
|---|---|---|
| 杨氏模量 | $E$ | 200 GPa |
| 泊松比 | $\nu$ | 0.3 |
| $H^+$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{H^+}}$ | $9.3 \cdot 10^{-9}$ m²/s |
| $OH^-$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{OH^-}}$ | $5.3 \cdot 10^{-9}$ 米²/秒 |
| $Na^+$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{Na^+}}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ 米²/秒 |
| $Cl^-$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{Cl^-}}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ 米²/秒 |
| $Fe^{2+}$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{Fe^{2+}}}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ m²/s |
| $FeOH^+$ 扩散系数 | $D_{\mathrm{FeOH^+}}$ | $10^{-9}$ m²/s |
| 偏摩尔体积 | $\overline{V}_H$ | $2 \cdot 10^{-6}$ 摩尔/米³ |
| 表面吸附位点 | $N_{ads}$ | $10^{-3}$ 摩尔/米² |
| 晶格位点 | $N_L$ | $10^{6}$ 摩尔/米³ |
| 晶格扩散系数 | $D_L$ | $10^{-9}$ m²/s |
| 温度 | $T$ | 293.15 K |

表II：全文使用的反应速率常数（逆向 $k$ 和正向 $k'$。对于进行参数扫描的情况，除明确指出不同的反应常数外，所有反应常数均取自此表。

| 反应 | $k$ | $k'$ | $\alpha$ | $E_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\nu_{Va}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ m/s | $1 \cdot 10^{-10}$ 摩尔/(米²秒) | 0.5 | 0 $V_{SHE}$ |
| $\nu_{Ha}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ m/s | 0 摩尔/(米²帕·秒) | 0.3 | 0 伏$_{SHE}$ |
| $\nu_T$ | $1 \cdot 10^{-6}$ 摩尔/(米²秒) | 0 摩尔/(米²秒·帕$^{1/2}$) | – | – |
| $\nu_A$ | $1 \cdot 10^{3}$ 米/秒 | $7 \cdot 10^{7}$ 米/秒 | – | – |
| $\nu_{Vb}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ 摩尔/(米²秒) | $1 \cdot 10^{-13}$ m/s | 0.5 | 0 $V_{SHE}$ |
| $\nu_{Hb}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ 摩尔/(米²秒) | 0 m/(Pa s) | 0.3 | 0 $V_{SHE}$ |
| $\nu_{Fe}$ | $1.5 \cdot 10^{-10}$ 摩尔/（毫²秒） | $1.5 \cdot 10^{-10}$ m/s | 0.5 | $-0.4$ $V_{SHE}$ |
| $k_{fe}$ | 0.1 秒 | $10^{-3}$ m³/(mol 秒) | | |
| $k_{feoh}$ | $10^{-3}$ s$^{-1}$ | | | |
| $k_{eq}$ | $10^{6}$ m³/(摩尔·秒) | | | |

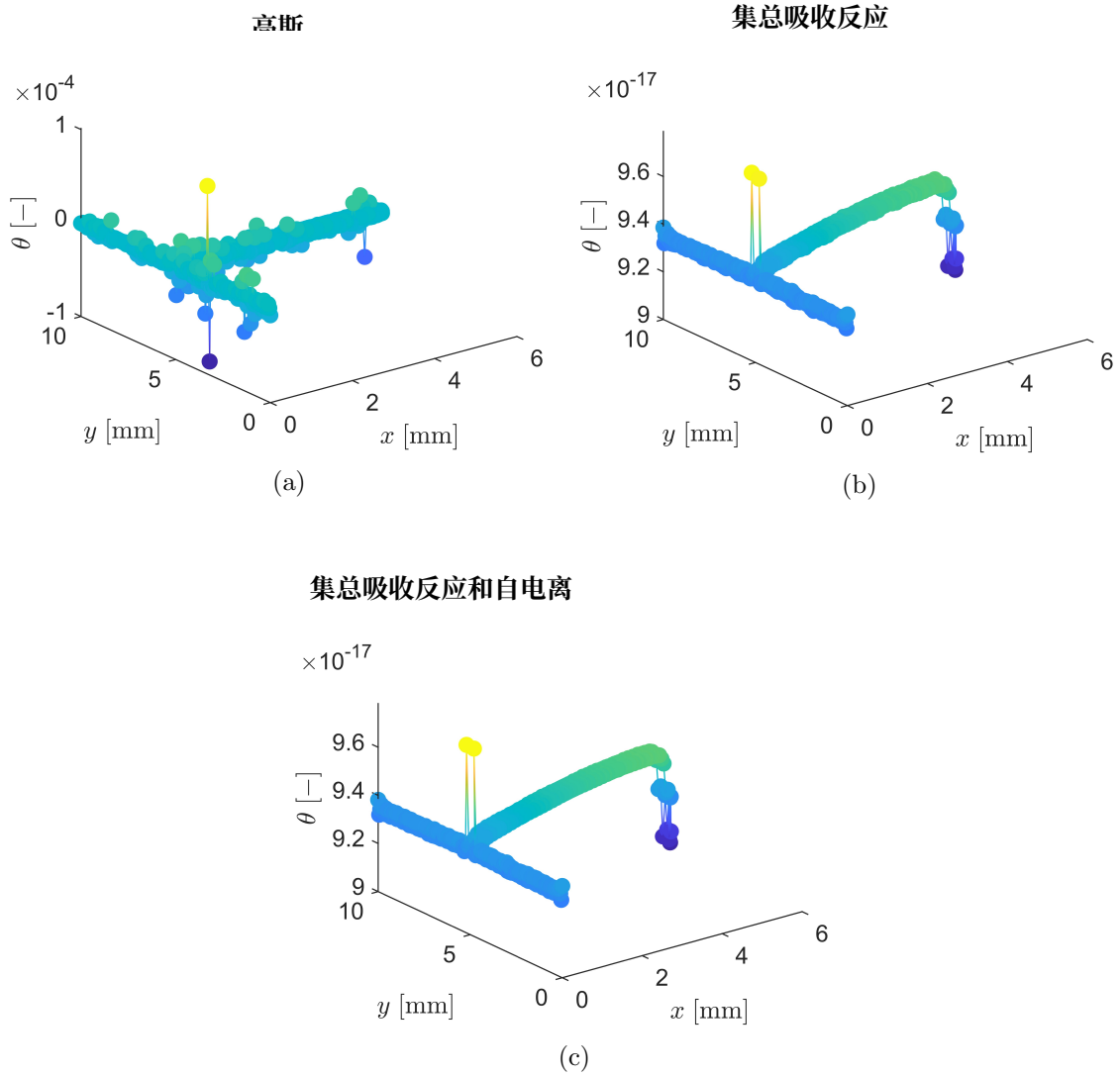



图3：通过评估集总积分和高斯积分对氢表面覆盖度的影响，对二者进行比较 $\theta$ 在使用 $\Delta t = 1$ s 和 $k_4 = 10^3$ m/s 进行单次迭代后；(a) 高斯积分，(b) 吸收反应的集总积分，(c) 吸收反应和自电离反应的集总积分。

单次迭代。随后，针对技术相关范围内的材料和环境参数开展模拟，展示基于集总积分方案的框架能够针对此前未探索的条件和时间尺度给出预测。所有情况下，电解质和金属子域的尺寸均为 $10 \times 10$ mm，并考虑长度为 $5 \times 0.4$ mm 的裂纹区域。除非另有说明，材料和扩散参数见表I，反应常数见表II。初始条件设为：电解质的 pH值为 $= 5$，初始浓度分别为$C_{\mathrm{H^+}} = 10^{-2}$ mol/m$^3$、 $C_{\mathrm{OH^-}} = 10^{-6}$ mol/m$^3$、 $C_{\mathrm{Na^+}} = 599.99$ mol/m$^3$、 $C_{\mathrm{Cl^-}} = 6 \cdot 10^2$ mol/m$^3$, 和$C_{\mathrm{Fe^{2+}}} = C_{\mathrm{FeOH^+}} = 0$ mol/m$^3$。在整个模拟过程中，这些浓度以及 $\varphi = 0$ $\mathrm{V_{SHE}}$也作为边界条件施加于左边缘。对于金属子域，假定 $C_L = 0$和 $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ 在 $t = 0$ 处取值，并在顶部施加恒定的竖直位移 $U_{ext} = 10$ $\mu$m，同时约束底部的水平和竖直位移。最后，晶格氢的唯一来源是金属-电解质界面，其他所有边界均不允许氢通量。空间离散采用有限元网格，由二次三角形 Bernstein 单元组成；金属-电解质界面附近及裂纹内的特征单元长度为 0.1 mm，远离这些区域时逐渐增至 0.5 mm。由此得到总计 $3 \cdot 10^4$ 个自由度（DOFs）。

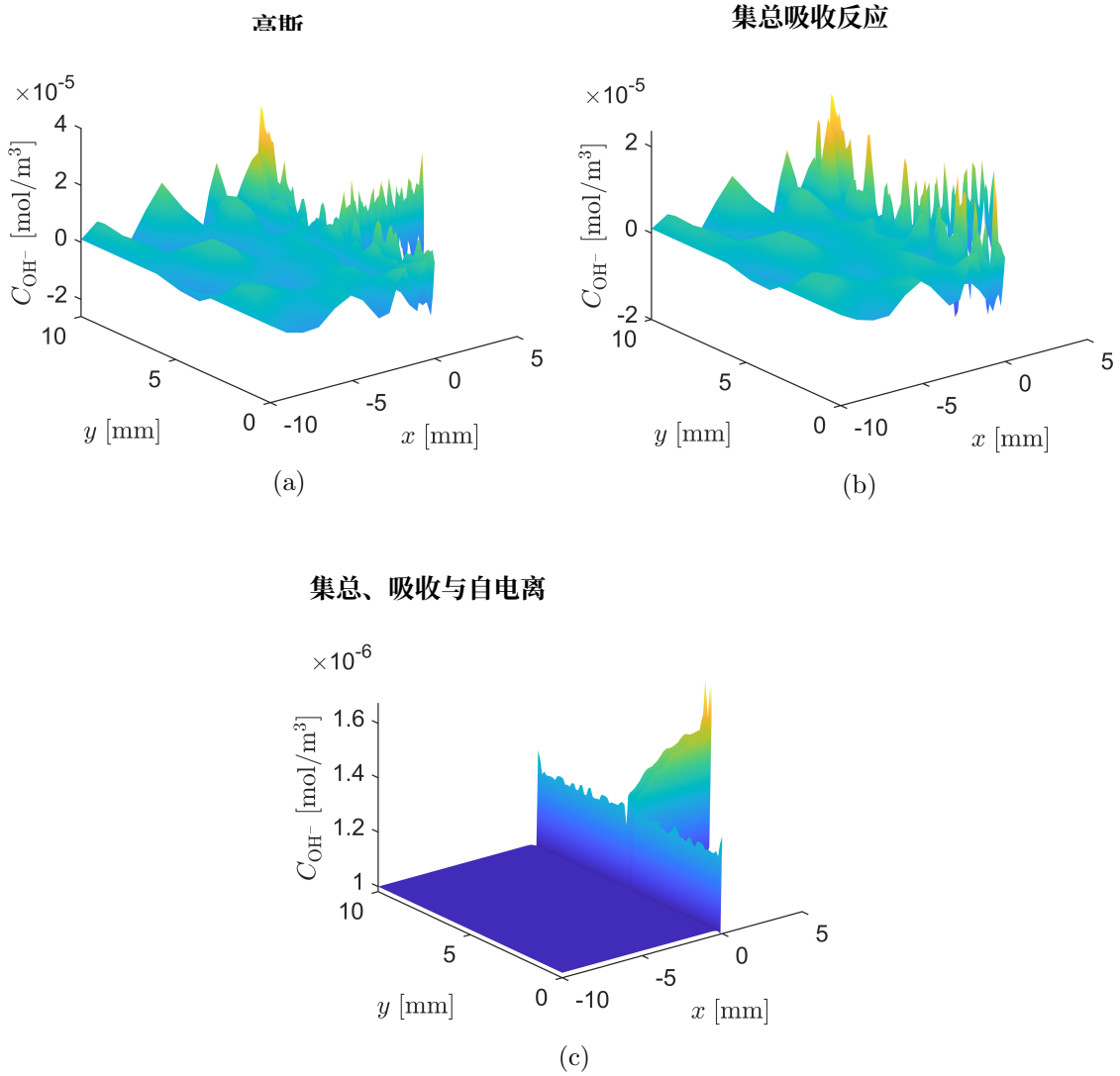



图 4：比较集总积分和高斯积分对使用 $\Delta t = 1$ s 和 $k_4 = 10^3$ m/s 进行单次迭代后 $OH^-$ 浓度的影响；(a) 高斯积分，(b) 对吸收反应进行集总积分，(c) 对吸收反应和自电离反应进行集总积分。

集总积分的有效性

为展示集总积分的影响，我们在仅进行一次牛顿-拉夫森迭代后获取结果，并将其与采用高斯积分得到的结果进行比较。具体而言，我们分别进行了不采用集总积分、仅对吸收反应采用集总积分，以及对吸收反应和自电离反应均采用集总积分的模拟。所得结果如图 3 所示，展示了表面覆盖度；图 4 则展示了 $OH^-$ 浓度。首先来看表面覆盖度的结果（图 3）。高斯积分与集总积分得到的结果存在显著差异：前者出现严重振荡，且表面覆盖度数值与预期解相差数个数量级。尽管这些结果尚未收敛，因此单次迭代后不应期待其正确，但观察到的振荡表明存在收敛问题。然而，采用集总积分后，这些振荡消失，所得结果符合单次迭代后的预期：达到正确的数量级，表面覆盖度和浓度均为正值，并趋向完全收敛的解。$OH^-$ 浓度的结果（图 4）也可得出类似结论。采用高斯积分，或仅对吸收反应采用集总积分，都会产生比正确结果高一个数量级的振荡；而对两个反应项均采用集总积分，则能显著改善结果，仅留下轻微振荡。需要注意的是，消除

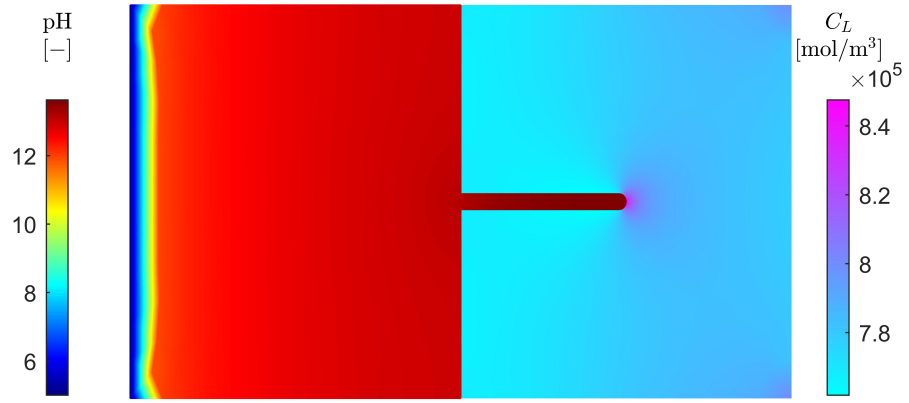
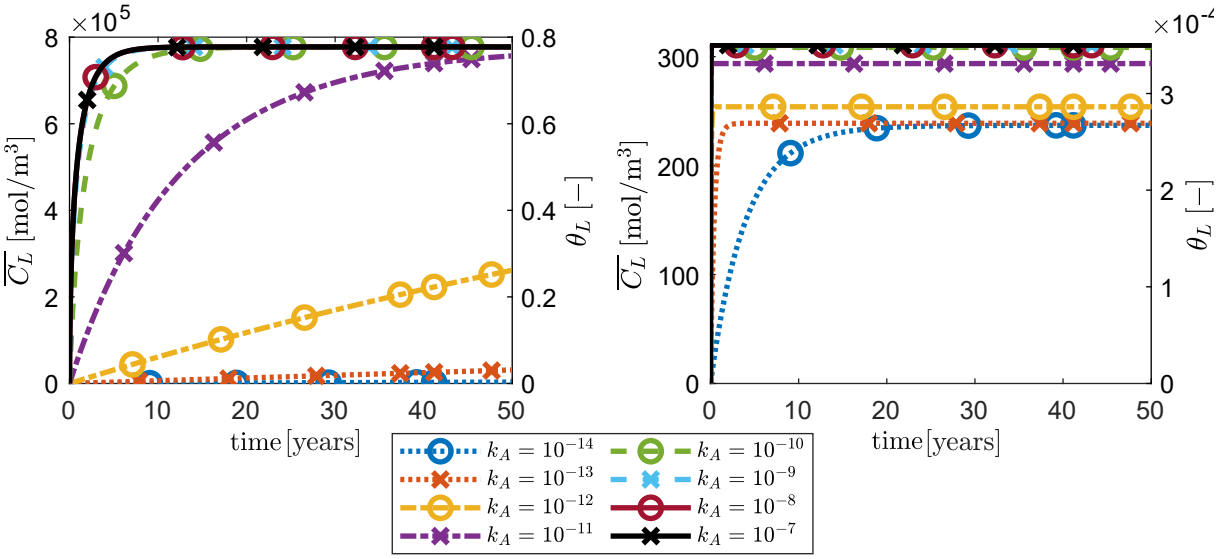



图 5：电解质 pH（左）和金属中晶格氢浓度 $C_L$ （右）的等值线。预测结果对应于施加电势 $E_m = -1$ $\mathrm{V_{SHE}}$ ，且处于稳态（$t = 50$ 年）。



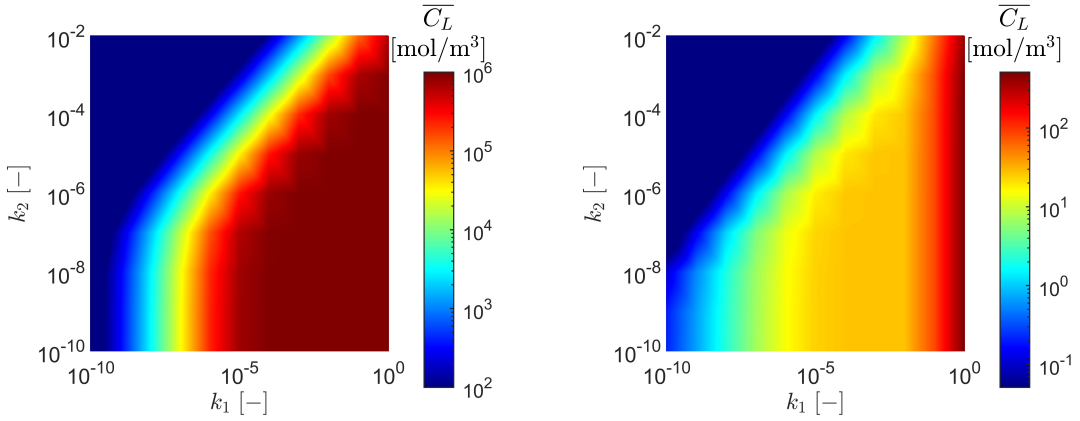

(a) $E_m = -1$ $\mathrm{V_{SHE}}$ (b) $E_m = 0.5$ 伏$_{\mathrm{SHE}}$

图 6：吸收反应速率常数 $k_A$ [m/s] 对平均晶格浓度随时间变化的影响。

这些振荡并不能保证收敛半径和收敛速率得到改善，但这是改善可能发生的良好迹象。因此，这些结果突显了集中积分方案的优势：它能够支持采用更大的时间增量，并在相关参数范围内量化氢吸收而不遇到收敛问题。

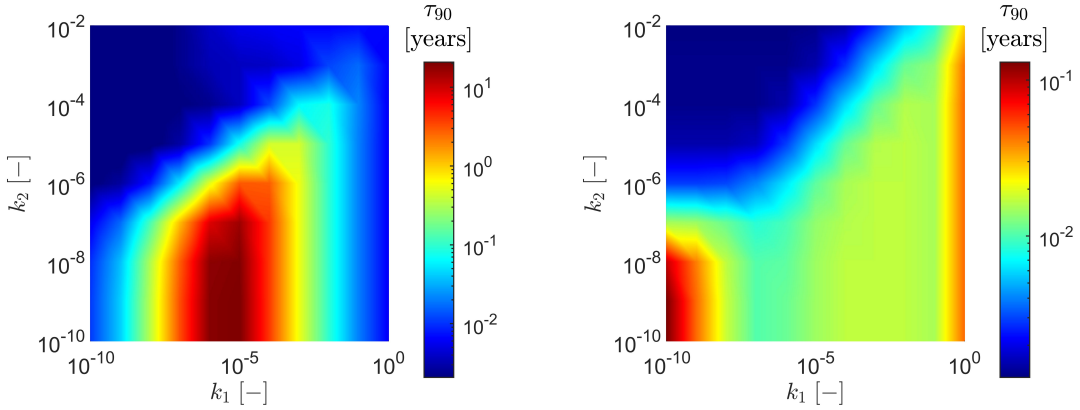
### 不同环境和材料条件下的预测

随后获得收敛结果，以展示基于集总积分的框架映射参数空间并深入了解大时间尺度下氢吸收行为的能力。所有模拟均以 $\Delta t = 30$s 的初始时间增量进行，每个新时间步增加 5%，直至总计 303 个时间步后达到 50 年的完整模拟时长。在这 50 年内，所有模拟案例均达到稳态解，此时氢含量变为恒定值。因此，本节中作为稳态结果呈现的所有结果，均来自对完整 50 年时长进行的时变模拟。从较小的时间步开始




(a) $E_m = -1$ V$_{\mathrm{SHE}}$ (b) $E_m = 0$ 伏$_{\mathrm{SHE}}$

图 7：Volmer反应和 Heyrovsky 反应速率常数对 $C_L$ at $t = 50$ 年时平均晶格氢浓度的影响。正如正文所述，反应速率常数 $k_1$ 用于统一调整沃尔默反应速率，而反应速率常数 $k_2$ 则指 Heyrovsky 反应速率。




(a) $E_m = -1$ V$_{\mathrm{SHE}}$ (b) $E_m = 0$ V$_{\mathrm{SHE}}$

图 8：Volmer反应和 Heyrovsky 反应速率常数对达到最终（稳态）平均晶格氢浓度 90% 所需时间的影响。如正文所述，反应速率常数 $k_1$ 定义为使 Volmer反应速率按一致方式变化，而反应速率常数 $k_2$ 指 Heyrovsky 反应速率。

，我们能够准确捕捉短期行为（数天），同时利用不断增大的时间步长，高效获取氢脆相关的所有时间尺度上的结果。具体而言，这些时间增量能够捕捉模拟开始时 pH 值和离子浓度的快速变化，这些变化发生在分钟量级。之后增大时间增量，也能对缓慢的氢吸收时间尺度进行建模。图 5 展示了收敛模拟的一个代表性结果，其中电解质子域显示 pH 值等值线，金属子域则显示晶格氢浓度等值线。金属从相邻电解质中吸收氢，使材料中的晶格氢含量增加，同时降低电解质中的氢离子含量，从而降低 pH 值。在金属内部，氢浓度最高的位置在裂纹尖端附近，这是由于氢扩散至该处，而该区域存在较大的静水应力。文献 [20] 使用商用有限元软件包 COMSOL 对这一边值问题进行了模拟。然而，由于高斯积分固有的稳定性和振荡问题，基于 COMSOL 的模拟仅限于施加电势等于 $E_m = -0.7$ V$_{\mathrm{SHE}}$ 或更高的情况，而此处展示的是 $E_m = -1$ V$_{\mathrm{SHE}}$ 下的结果，该电势范围与氢脆和阴极保护相关。此外，使用高斯积分时，为保证稳定性所需的时间步长限制（时间增量

介于 $\Delta t = 10^{-5}$ s 和 $\Delta t = 10^{-2}$ s 之间）对所涉及的时间尺度施加了限制。具体而言，使用 Intel i7-10700 CPU 模拟 10 min 的氢吸收需要 82 小时。相比之下，所述集中积分方案不受这些限制，使用相同的系统，只需 3 小时即可对 50 年时间尺度内的情况进行预测。

利用集总积分实现的稳健性和稳定性，我们进一步研究了此前尚未探索、但对氢脆预测至关重要的工况。为此，我们采用平均晶格氢浓度和最大晶格氢浓度来量化吸收的氢， $C_L$ 和 $C_L^{max}$分别表示这两者。由于应力局部化，最大浓度始终位于裂纹尖端；平均浓度则通过对整个金属子域内的晶格氢进行数值积分，再以金属表面积归一化得到。这两个量能够很好地反映系统的整体行为：平均氢浓度可用于估算总体氢吸收，而最大氢浓度则表明金属内部的应力会导致氢分布多么不均匀。

反应常数空间中的应用 我们首先通过在实验报告的范围内改变 $k_A$ 和 $k'_A$ 的值，来探索反应常数空间。其他所有反应速率常数均保持不变，并取表II中给出的数值。实验文献报告的$k_A$ 值范围为 $k_A = 2.4 \cdot 10^{-12}$ m/s至 $k_A = 1.2 \cdot 10^{5}$ m/s.[18] 因此，模拟在 $k_A = [10^{-14}, 10^{5}]$ m/s范围内进行。选择逆反应常数，使得$k'_A/k_A = 7 \cdot 10^{4}$，这会改变两个反应的发生速率，但不会改变其平衡。这些模拟在四个施加电势下进行，分别为 $E_m = -1$ $V_{SHE}$、 $E_m = -0.5$ $V_{SHE}$、 $E_m = 0$ $V_{SHE}$和 $E_m = 0.5V_{SHE}$，涵盖从氢主导区间到腐蚀反应主导区间。图 6 展示了金属中的氢吸收结果，其中 $E_m = -1$ $V_{SHE}$。结果仅展示至 $k_A = 10^{-7}$ m/s，因为更高的吸收反应常数会得出几乎相同的预测。可以看出，吸收反应常数的变化会显著影响晶格氢浓度与周围电解质达到平衡的速率。对于不切实际的低值 $k_A$ （$\sim 10^{-14}$），在模拟的 50 年内，进入金属的氢极少。相比之下， $k_A = 10^{-9}$ m/s及以上的值会产生相同的平均晶格氢浓度，这表明氢吸收几乎是瞬时的，且其速率受限于金属内部的扩散或其他表面反应。图 6b 展示了使用正金属电势得到的结果，其中 $E_m = 0.5$ $V_{SHE}$。金属电势的抑制作用阻碍了氢吸收，使吸收的氢含量降低，因此达到稳态所需的时间更短。当 $k_A$ 值较高时，未观察到对吸收速率常数的敏感性。然而，随着 $k_A$ 取值降低，稳态时晶格氢浓度的幅值会出现细微差异。这表明在 $k_A$ 值较低时，平衡氢表面覆盖度与吸收速率常数有关，因为Heyrovsky反应和Tafel反应逐渐占据主导地位，并以快于吸收的速度去除氢，从而降低氢吸收程度。

随后研究了沃尔默反应和 Heyrovsky反应常数的作用。为便于解释结果并确保酸性和碱性区间的一致性，引入了两个反应速率常数（$k_1$, $k_2$）——选择这些反应速率常数，使酸性反应在 pH值低于 $= 7$ 时占主导，而碱性反应在 pH值高于 $= 7$时占主导。反应速率常数$k_1$ 会改变沃尔默反应速率，而 $k_2$ 则会改变 Heyrovsky反应速率。基于这两个常数，我们构建了模型中使用的反应常数： $k_{Va} = k_1$, $k'_{Va} = k_1 \cdot 10^{-6}$, $k_{Vb} = k_1 \cdot 10^{-4}$,$k'_{Vb} = k_1 \cdot 10^{-9}$, $k_{Ha} = k_2$和 $k_{Hb} = k_2 \cdot 10^{-4}$。 $k_1$的取值在 $10^{-10}$ 和 1 之间变化，而$k_2$ 的取值在 $10^{-10}$ 和 $10^{-2}$之间变化，涵盖了文献报道的全部取值范围。改变这两个参数时，金属中得到的平均晶格氢浓度如图 7 所示。考虑了两个施加电势： $E_m = -1$ $V_{SHE}$ 和 $E_m = 0$ $V_{SHE}$。在两种情况下，极低的 $k_1$ 值都会导致氢吸收可忽略不计，且与 $k_2$的取值无关。沃尔默反应速率提高（ $k_1$较高）时，金属中的氢含量会增加。对于负金属电势，这一效应最为显著，因为电过电位会进一步加快沃尔默反应。相反，提高 Heyrovsky反应速率（ $k_2$较高）会减少可用氢的含量。因此，当较高的沃尔默反应常数与较低的 Heyrovsky反应常数结合时，金属几乎达到饱和。图 8 显示了达到稳态值 90% 的氢含量所需的时间随 $k_1$ 和 $k_2$的变化关系。对于 $E_m = -1$ $V_{SHE}$ 的模拟，所需时间最长的情况对应于最高的氢含量；当 $k_1 \approx 10^{-5}$ 较高且 $k_2$ 较低时，达到这些稳态值需要近 15 年。当

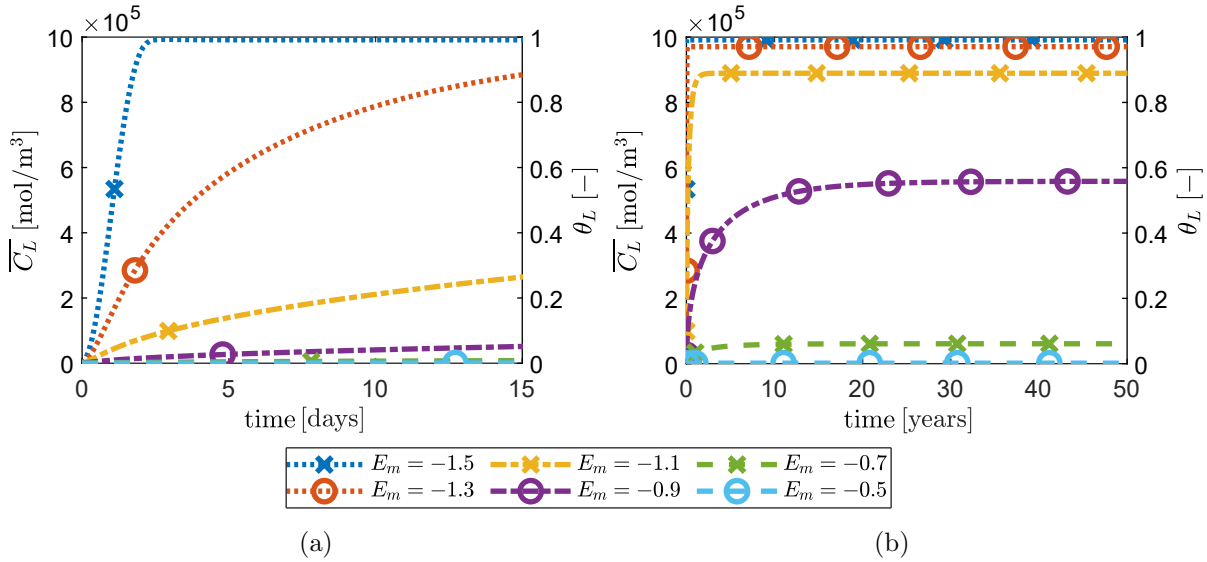



图 9：施加电势 $E_m$ （单位：$\mathrm{V_{SHE}}$）对氢吸收的影响；平均晶格氢浓度 $C_L$ 的变化：（a）前 15 天内；（b）50 年内。

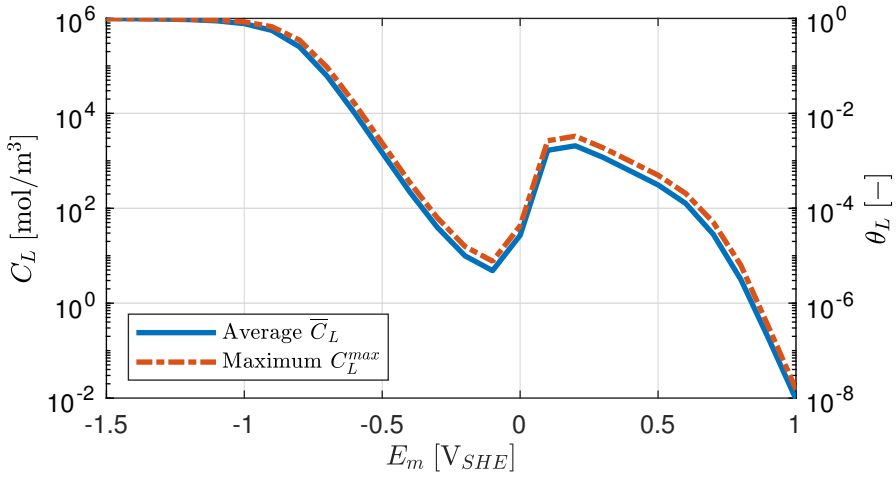



图 10：施加电势 $E_m$ 对氢吸收的影响；晶格氢浓度（左）和占据率（右）的稳态预测。结果分别显示平衡时的最大氢浓度（$C_L^{max}$，橙色虚线）和平均氢浓度（$C_L$，蓝色实线）。

降低 $k_1$会减小沃尔默反应速率，使达到稳态所需的时间大幅缩短至仅几天。相反，将沃尔默反应速率提高到 $k_1 = 10^{-5}$ 以上，会缩短达到稳态所需的时间。这与金属达到完全饱和时的反应速率相对应；此时，表面产生的所有额外氢不再用于提高晶格浓度，而是用于达到平衡状态。对于$E_m = 0\ \mathrm{V_{SHE}}$ 的模拟，金属晶格中的氢含量在平衡时较低，因此达到平衡所需的时间也较短。

根据本节所呈现的结果，可以得出结论：所提出的方案在相关反应常数的整个范围内均稳定、无振荡且收敛良好。此外，值得注意的是，文献报道的数值范围会导致结果出现显著差异，从几乎没有晶格氢到金属完全饱和。

金属电势空间中的应用 接下来，我们在保持反应速率参数不变的情况下，研究施加电势对氢吸收的影响。本文提出的集中积分方案提高了稳定性，使我们能够在 $E_m = [-1.5, 1]\ \mathrm{V_{SHE}}$ 范围内获得结果，

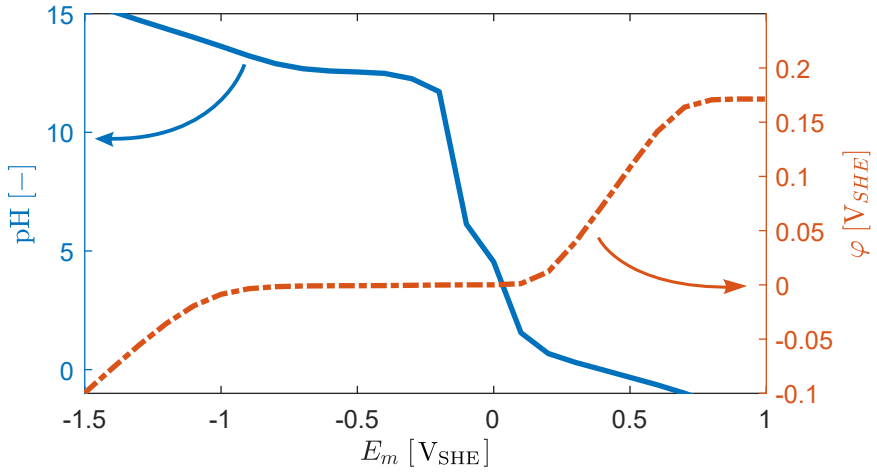



图 11：裂纹尖端环境条件对施加电势 $E_m$ 的敏感性。左侧纵轴显示电解质 pH 的变化（蓝色实线），右侧纵轴表示电解质电势 $\varphi$ 的变化（红色虚线）。

涵盖从强阴极保护条件到腐蚀主导状态的范围。此前报告的结果仅限于 $E_m = [-0.7, 0.5]$ $V_{SHE}$ 范围，这是由于上述稳定性问题导致的收敛问题。[20] 图 9 显示了金属内部氢平均含量随时间的变化。当施加电势为 $-1.5$ $V_{SHE}$ 时，金属在两天内完全饱和。强负电势会加快表面反应，使表面位点及其附近的金属体相位点迅速饱和。这反过来又通过非线性扩散项增强氢在金属内部的扩散，见式（13）。较高的扩散系数有利于氢在试样内分布，使其更快达到稳态条件。另一方面，提高金属电势会降低电过电位，从而减缓正向表面反应速率，同时加快逆向反应速率。因此，在 $E_m = -1.3$ $V_{SHE}$ 下进行的模拟需要超过 20 天才能达到稳态；此时的晶格浓度略低于 $E_m = -1.5 V_{SHE}$ 下的结果。进一步提高金属电势会产生更显著的影响：产氢表面反应变慢，稳态值 $C_L$ 也随之降低，因此达到这一平衡条件所需的时间更短。

—

图 10 以对数刻度展示了稳态下晶格氢浓度与施加电势之间的关系。图中给出了平均晶格氢浓度（$C_L$）和最大晶格氢浓度（$C_L^{max}$）。这张图有望为氢辅助断裂领域提供参考，因为它为氢脆化学-力学模型的输入提供了一阶近似，有助于模型在较长时间尺度上作出预测。结果表明，在强负电势下，平均浓度与最大浓度较为接近，这是因为应力集中源的作用减弱，正如式（14）所述。提高金属电势会降低平均浓度和最大浓度。金属电势转为正值后，腐蚀速率升高并导致 pH 值随后降低，起初会增加氢吸收。进一步将金属电势提高至 $E_m = 1$ $V_{SHE}$ 时，由于电过电位较高，所有氢反应都会受到抑制，尽管电解质的 pH 值仍呈强酸性。图 11 也显示了裂纹内部的 pH 值和电解质电势。在较低的金属电势下，环境会变得强碱性，电解质电势则降低。高电势下则相反：随着金属电势升高，pH 值降低。需要注意的是，由于区域尺寸有限，且左侧边界采用零电势边界条件，电解质电势始终无法达到与金属电势相同的值。这解释了降低电势对氢反应的促进作用为何不断增强，以及高电势为何具有强烈的抑制作用。

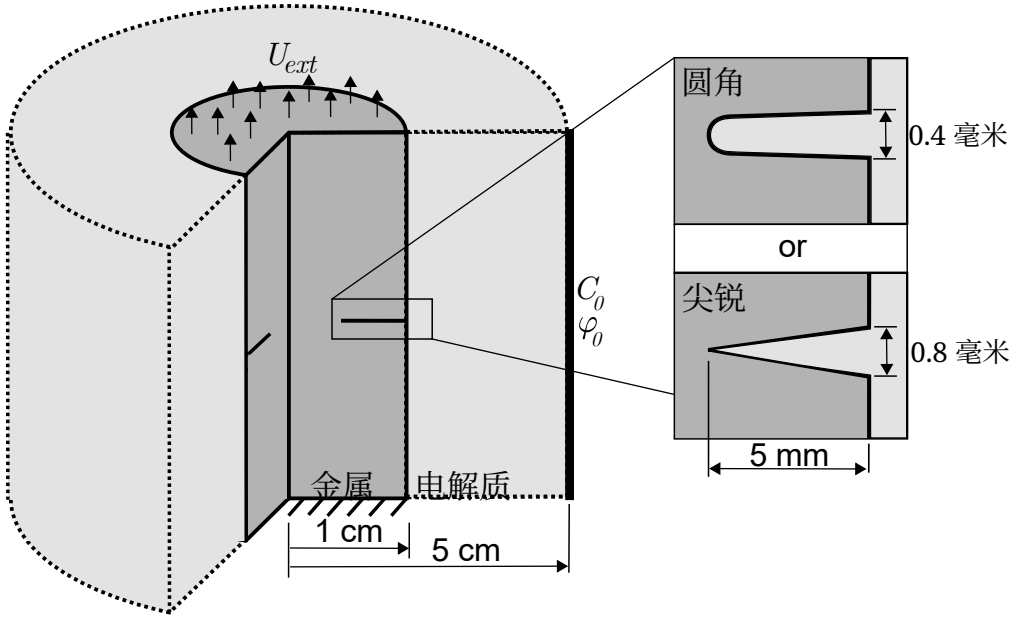



图 12：拉伸杆案例所考虑的区域，其中包含圆钝裂纹或尖锐裂纹。

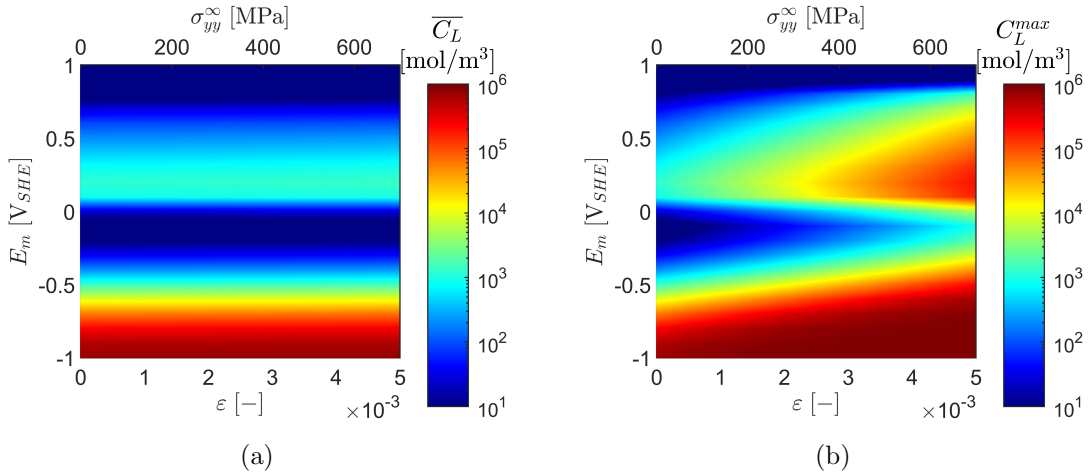



图 13：氢吸收对机械应变的敏感性。钝化裂纹案例的稳态结果显示：(a) 平均晶格氢浓度 $\overline{C_L}$，以及 (b) 最大氢浓度 $C_L^{max}$ 随远场应变/应力和施加电势 $E_m$ 的变化。

**在电解质中的拉伸杆上的应用**

最后一个案例研究旨在阐明施加的机械应力与氢吸收之间的相互作用，并展示所提出的集中积分方案在相关机械载荷范围内的性能。为此，考虑一根承受规定远场应变的拉伸杆，见图 12。金属域半径为 1 cm、长度为 5 cm，位于外半径为 5 cm 的电解质域内。金属试样含有一个从外表面开始、向内延伸 5 mm 深的缺陷。如图 12 所示，研究了缺陷几何形状的作用，分别考虑半径为 0.4 mm 的圆钝缺口，以及外侧开口宽度为 0.8 mm、内侧尖端半径为 0.05 mm 的尖锐裂纹。应力集中区会造成静水应力的高梯度，导致晶格氢在其附近聚集。这些较高的晶格氢浓度会改变吸附反应的平衡，提高表面覆盖度，进而通过 Heyrovsky反应和塔菲尔反应加速氢复合。杆的材料性质和电解质的反应常数与前文所用参数相同，列于表 I 和表 II。电解质边界条件模拟了这些

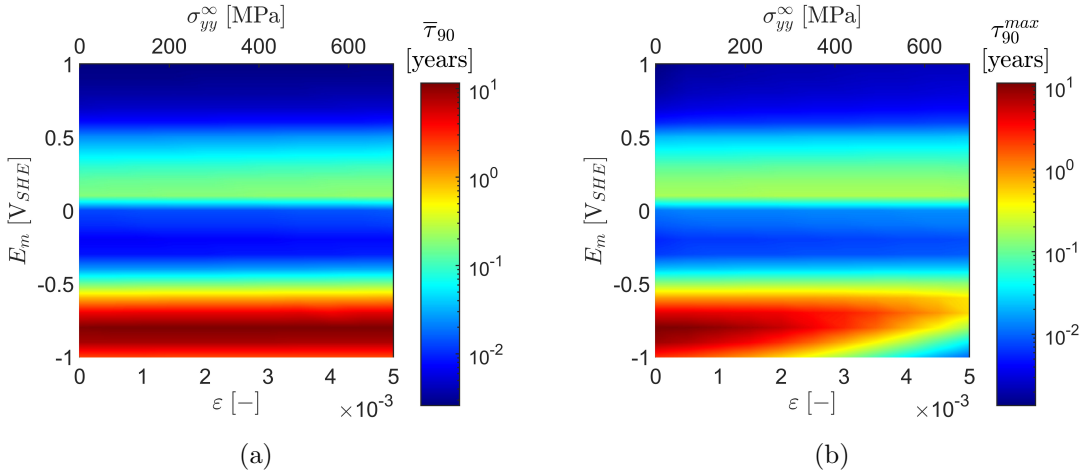



图 14：氢吸收对机械应变的敏感性。达到 (a) 平均晶格氢浓度 $C_L$ 和 (b) 最大氢浓度 $C_L^{max}$ 稳态值的 90% 所需的时间。结果针对钝化裂纹情况获得，并表示为远场应变/应力和施加电势 $E_m$的函数。

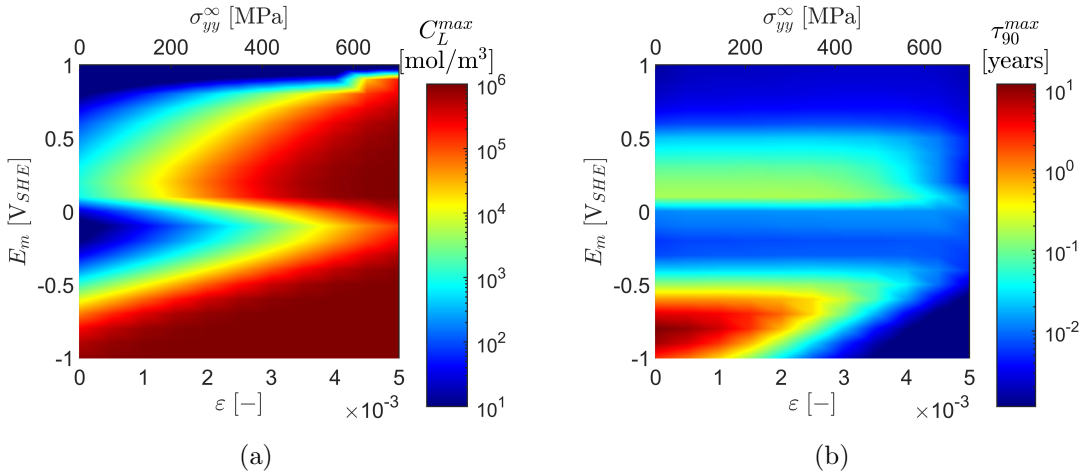



图 15：氢吸收对机械应变的敏感性。针对尖锐裂纹情况获得的结果，表示为施加载荷和电势的函数，显示：(a) 稳态下的最大晶格氢浓度$C_L^{max}$，以及 (b) 达到该稳态值 $C_L^{max}$的 90% 所需的时间。

前述分析；也就是说，在其外部边界上规定相关离子物种的恒定浓度和恒定电解质电势，所采用的幅值与前一项研究中报告的数值相同。金属底部的位移受到约束，而顶部的竖向位移则根据施加的平均应变规定为 $U_{ext} = \epsilon_{ext} \cdot 5$ cm。该应变在 $\epsilon_{ext} = 0$ 和 $\epsilon_{ext} = 5 \cdot 10^{-3}$ 之间变化，从而对于所采用的几何形状，在区域顶部和底部附近产生最高达 $\sigma_{yy} = 700$ MPa 的拉应力。金属的电势在 $-1$ $V_{SHE}$ 和 1 V $_{SHE}$ 之间变化。有限元模型利用轴向对称性，使三维区域能够通过二维网格进行离散；该网格在金属-电解质界面附近采用最小单元尺寸 0.1 mm，远离该界面处则采用更大的单元，尺寸最大为 1 mm。在缺口尖端附近，圆钝缺口情况下采用尺寸为 10 $\mu$m 的单元，而对于尖锐裂纹，该特征单元尺寸为 1 $\mu$ m。这些网格产生的自由度总数介于 $1.6 \cdot 10^5$（钝化裂纹）和 $2.0 \cdot 10^5$（尖锐裂纹）之间。关于由于边值问题具有轴对称性而对前述方案所作修改的详细信息，见附录 B。

钝化裂纹情况下的稳态结果如图 13 所示，以平均晶格浓度 $C_L$（图 13a）和最大晶格浓度 $C_L^{max}$（图 13b）的分布图表示，

二者均为施加电势 $E_m$ 和远场应变/应力的函数。随着施加应变增大，裂纹尖端应力随之增加，因此最大氢含量对施加载荷高度敏感，这会导致氢含量升高——见式（14）。然而，如图 13a 所示，由于这一效应局限于裂纹尖端，对全域平均氢浓度的影响可以忽略不计。图 13a 的结果还表明， $C_L$ 对施加电势敏感，其定性趋势与图 10 的结果相似。达到稳态浓度 90% 所需的时间分别如图 14a 和图 14b 所示，对应平均晶格氢浓度和最大晶格氢浓度。由于平均浓度几乎不受施加应变影响，达到该平均浓度所需的时间也几乎不受影响。相比之下，达到稳态时 $C_L^{max}$90% 的水平所需的时间取决于远场载荷。当金属晶格接近饱和时，增大应变有助于更快达到最大浓度。例如，当金属电势为 $-1\mathrm{V}_{\mathrm{SHE}}$ 时，所需时间会从 3 年缩短至 5 天。

尖锐裂纹情形的结果见图15，其中展示了最大晶格浓度以及达到该最大浓度所需的时间。由于尖锐裂纹裂纹尖端处的应力增加，与圆钝裂纹情形相比，该情形下的静水应力梯度高得多。因此，在较不负的金属电势和较低的施加应变下，金属晶格即达到氢饱和。与圆钝裂纹情形类似，金属达到饱和后，进一步增加应变会缩短达到最大浓度所需的时间。由于静水应力梯度更大，这些最大值能够更快达到；对于最大应变和最低电势的情形，达到平衡所需的时间不到一天。这些结果不仅证明了所提出方案的稳定性及其模拟更复杂条件的能力，也凸显了电化学-力学耦合效应在预测氢侵入中的重要性。尽管稳态平均晶格氢浓度不取决于施加载荷，但缺陷尖端处的浓度却强烈依赖于应变水平和缺陷几何形状。此外，氢进入金属所经历的时间尺度也取决于这些因素；达到稳态条件所需的时间从数天到十多年不等。鉴于在裂纹尖端附近进行局部氢含量测量所面临的挑战，所提供的结果带来了新的物理认识。虽然这也阻碍了直接验证，但模型的其他输出结果（例如pH值）可以通过人工缝隙电化学池测量进行验证（见参考文献[20,62]）。

## 结论

我们提出了一种新的集总积分方案，用于减少金属-电解质反应建模中的振荡。通过研究氢在金属中的吸收这一典型案例，展示了该方案的稳健性和能力。氢吸收是一种具有技术相关性的现象，其预测会受到反应速率差异所引发的不稳定性的影响。因此，本文提出的集总积分方案与一个数值框架相结合，该框架能够在机械载荷作用下求解电解质行为、界面反应和氢体扩散。对若干特别值得关注的边值问题进行模拟后发现：

- 采用常规高斯积分方案会导致严重振荡，降低稳定模拟所允许的时间增量，并限制可模拟的参数范围和时间尺度。
- 本文提出的集总积分方案消除了数值振荡，并得到平滑解。此外，对于较大的时间增量和较高的反应速率，集总积分能够显著改善切向矩阵的条件数。
- 采用集总积分方案可以在广泛的材料和环境参数范围内模拟金属中的氢吸收。此外，该方案还支持使用较大的时间增量，这对于在具有技术相关性的时间尺度上进行预测至关重要。
- 结果表明，所提出的集中积分方案在施加电势和反应速率常数的所有相关取值范围内均保持稳定。这使得人们能够确定任意环境—材料系统达到稳态条件所需的时间。
- 拉伸杆案例研究所得结果表明，该方案在机械载荷变化的情况下也能保持稳定。因此，首次获得了裂纹尖端附近氢吸收达到稳态所需的时间。

所提出的方案已证明能够实现耦合电解质-金属域中氢侵入的模拟，也可轻松用于研究其他相关电化学体系。

**致谢**

作者衷心感谢工程与自然科学研究理事会（EPSRC）通过项目 EP/V009680/1（“NEXTGEM”）提供的经费支持，以及帝国理工学院研究计算服务（http://doi.org/10.14469/hpc/2232）提供的计算资源与支持。Emilio Mart´ınez-Pa˜neda 另感谢英国研究与创新署（UKRI）未来领袖奖学金计划提供的经费支持 [项目 MR/V024124/1]。

**数据可用性**

本文所用的 MATLAB 代码及其使用说明可在 www.imperial.ac.uk/mechanics-materials/ codes 和 www.empaneda.com 免费获取。此外，还提供了说明文档和示例文件，以便复现二维算例中展示的结果。

**附录A. 求解格式与切线矩阵**

离散方程（式（38）至（46））采用整体式牛顿-拉夫森格式求解。因此，控制方程组

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{K}_{uu} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \boldsymbol{K}_{Lu} & \boldsymbol{K}_{LL} & \boldsymbol{K}_{L\theta} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \boldsymbol{K}_{\theta L} & \boldsymbol{K}_{\theta\theta} & \boldsymbol{K}_{\theta C} & \boldsymbol{K}_{\theta\varphi} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{K}_{C\theta} & \boldsymbol{K}_{CC} & \boldsymbol{K}_{C\varphi} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{K}_{\varphi C} & \mathbf{0} \end{bmatrix}_i \begin{bmatrix} \delta\mathbf{u} \\ \delta\mathbf{C}_L \\ \delta\boldsymbol{\theta} \\ \delta\mathbf{C}_\pi \\ \delta\boldsymbol{\varphi} \end{bmatrix}_{i+1} = - \begin{bmatrix} \mathbf{f}_u \\ \mathbf{f}_L \\ \mathbf{f}_\theta \\ \mathbf{f}_{C\pi} \\ \mathbf{f}_\varphi \end{bmatrix}_i \tag{A.1}$$

通过迭代求解，使解的迭代增量（例如， $\delta\mathbf{u}^{i+1}$）在每次迭代结束时加到状态向量中。此处，力$\mathbf{f}$ 和切线矩阵 $\boldsymbol{K}$ 会在每次迭代开始时 $i$ 根据当时可用的解状态（例如，$\mathbf{u}_i$）更新。下文按相关区域（金属、电解质、金属-电解质界面）分类，给出刚度矩阵的表达式。

*A.1* 金属子域

对于动量平衡，力向量$\mathbf{f}_u$ 的定义见式（38），其对应的切线矩阵为：

$$\boldsymbol{K}_{uu} = \int_{\Omega_m} \boldsymbol{B}_u^T \boldsymbol{D} \boldsymbol{B}_u \, \mathrm{d}\Omega_m \tag{A.2}$$

类似地，晶格氢质量平衡的力向量见式（42），相关的切线矩阵为

$$\boldsymbol{K}_{Lu} = - \int_{\Omega_m} \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{D_L \overline{V}_H}{RT} \left(\boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L\right)^T \left(\mathbf{N}_L \mathbf{C}_L^{t+\Delta t}\right) \boldsymbol{B}_u^* \, \mathrm{d}\Omega_m \tag{A.3}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{K}_{LL} = & - \int_{\Omega_m} \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{D_L \overline{V}_H}{RT} \left(\boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L\right)^T \left(\boldsymbol{B}_u^* \mathbf{u}^{t+\Delta t}\right) \mathbf{N}_L \, \mathrm{d}\Omega_m + \int_{\Omega_m} \frac{1}{\Delta t} \mathbf{N}_L^T \mathbf{N}_L \, \mathrm{d}\Omega_m \\ & + \int_{\Omega_m} \frac{D_L}{1 - \mathbf{N}_L \boldsymbol{C}_L^{t+\Delta t}/N_L} \left(\boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L\right)^T \boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L + \frac{D_L \boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L \mathbf{C}_{L\,i}^{t+\Delta t}}{N_L \left(1 - \mathbf{N}_L \boldsymbol{C}_L^{t+\Delta t}/N_L\right)^2} \left(\boldsymbol{\nabla} \mathbf{N}_L\right)^T \mathbf{N}_L \, \mathrm{d}\Omega_m \\ & - \sum_{el} \sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd) \Big( - k_A \boldsymbol{\theta}_{ads}^{t+\Delta t}(nd) - k_A' (1 - \boldsymbol{\theta}_{ads}^{t+\Delta t}(nd)\,) \Big) \boldsymbol{I}(nd, C_L) \end{aligned} \tag{A.4}$$

$$\boldsymbol{K}_{L\theta} = - \sum_{el} \sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd) \Big( k_A (N_L - \mathbf{C}_L^{t+\Delta t}(nd)\,) + k_A' \mathbf{C}_L^{t+\Delta t}(nd) \Big) \boldsymbol{I}(nd, \theta) \tag{A.5}$$

其中，矩阵 $\boldsymbol{I}(nd,\ C_L)$ 用于将集总积分项分配到与节点 $nd$ 和自由度 $C_L$ 相关的切线子矩阵中的相应位置。

*A.2* 电解质子域

电解质中质量守恒和电中性条件对应的力向量分别由公式（42）和（43）给出。相关的切向矩阵项如下所示。首先，对于质量守恒，可得到：

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^+}}\theta} = \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial \nu_{Va}}{\partial \theta} - \frac{\partial \nu'_{Va}}{\partial \theta} + \frac{\partial \nu_{Ha}}{\partial \theta}\right)\boldsymbol{I}(nd,\theta) \tag{A.6}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{OH^-}}\theta} = -\sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial \nu_{Vb}}{\partial \theta} - \frac{\partial \nu'_{Vb}}{\partial \theta} + \frac{\partial \nu_{Hb}}{\partial \theta}\right)\boldsymbol{I}(nd,\theta) \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^+}}C_{\mathrm{H^+}}} =& \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{H^+}}C_{\mathrm{H^+}}} + \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial \nu_{Va}}{\partial C_{\mathrm{H^+}}} + \frac{\partial \nu_{Ha}}{\partial C_{\mathrm{H^+}}}\right)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H^+}}) \\ &+ \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{eq} \mathbf{C}_{\mathrm{OH^-}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H^+}}) + \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k'_{fe} \mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^+}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H^+}})\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{OH^-}}C_{\mathrm{OH^-}}} =& \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{OH^-}}C_{\mathrm{OH^-}}} - \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\frac{\partial \nu'_{Vb}}{\partial C_{\mathrm{OH^-}}}\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{OH^-}}) \\ &+ \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{eq} \mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{OH^-}})\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Na^+}}C_{\mathrm{Na^+}}} = \boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Cl^-}}C_{\mathrm{Cl^-}}} = \boldsymbol{H}_{C_\pi C_\pi} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}C_{\mathrm{Fe^{2+}}}} =& \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}C_{\mathrm{Fe^{2+}}}} \\ &+ \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(k_c e^{-\alpha_c(E_m - \boldsymbol{\varphi}(nd) - E_{eq,c})}\right)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{Fe^{2+}}}) + \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{fe}\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{Fe^{2+}}})\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{FeOH^+}}C_{\mathrm{FeOH^+}}} = \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{FeOH^+}}C_{\mathrm{FeOH^+}}} + \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd)\left(k'_{fe}\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}(nd) + k_{feoh}\right)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{FeOH^+}}) \tag{A.12}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^+}}C_{\mathrm{OH^-}}} = \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{eq} \mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{OH^-}}) \tag{A.13}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{OH^-}}C_{\mathrm{H^+}}} = \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{eq} \mathbf{C}_{\mathrm{OH^-}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H^+}}) \tag{A.14}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^+}}C_{\mathrm{Fe^{2+}}}} = -\sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k_{fe}\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{Fe^{2+}}}) \tag{A.15}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^+}}C_{\mathrm{FeOH^+}}} = \sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd)\left(k'_{fe}\mathbf{C}_{\mathrm{H^+}}(nd) - k_{feoh}\right)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{FeOH^+}}) \tag{A.16}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}C_{\mathrm{H^+}}} = -\sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd) k'_{fe} \mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^+}}(nd)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H^+}}) \tag{A.17}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}C_{\mathrm{FeOH^{+}}}} = -\sum_{el}\sum_{nd}\mathbf{W}(nd)k'_{fe}\mathbf{C}_{\mathrm{H^{+}}}(nd)\boldsymbol{I}(nd,C_{\mathrm{FeOH^{+}}}) \tag{A.18}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{FeOH^{+}}}C_{\mathrm{H^{+}}}} = \sum_{el}\sum_{nd}\mathbf{W}(nd)k'_{fe}\mathbf{C}_{\mathrm{FeOH^{+}}}(nd)\boldsymbol{I}(nd,C_{\mathrm{H^{+}}}) \tag{A.19}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{FeOH^{+}}}C_{\mathrm{Fe^{2+}}}} = -\sum_{el}\sum_{nd}\mathbf{W}(nd)k_{fe}\boldsymbol{I}(nd,C_{\mathrm{Fe^{2+}}}) \tag{A.20}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{H^{+}}}\varphi} = \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{H^{+}}}\varphi} + \sum_{iel}\sum_{nd}\boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial\nu_{Va}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu'_{Va}}{\partial\varphi} + \frac{\partial\nu_{Ha}}{\partial\varphi}\right)\boldsymbol{I}(nd,\varphi) \tag{A.21}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{OH^{-}}}\varphi} = \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{OH^{-}}}\varphi} - \sum_{iel}\sum_{nd}\boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial\nu_{Vb}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu'_{Vb}}{\partial\varphi} + \frac{\partial\nu_{Hb}}{\partial\varphi}\right)\boldsymbol{I}(nd,\varphi) \tag{A.22}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}\varphi} = \boldsymbol{H}_{C_{\mathrm{Fe^{2+}}}\varphi} + \sum_{iel}\sum_{nd}\boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial\nu_{c}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu'_{c}}{\partial\varphi}\right)\boldsymbol{I}(nd,\varphi) \tag{A.23}$$

$$\boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Na^{+}}}\varphi} = \boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{Cl^{-}}}\varphi} = \boldsymbol{K}_{C_{\mathrm{FeOH^{+}}}\varphi} = \boldsymbol{H}_{C_{\pi}\varphi} \tag{A.24}$$

其中，矩阵 $\boldsymbol{H}_{C_{\pi}C_{\pi}}$ 定义为:

$$\boldsymbol{H}_{C_{\pi}C_{\pi}} = \int_{\Omega_e}\frac{1}{\Delta t}\mathbf{N}_C^T\mathbf{N}_C\,\mathrm{d}\Omega_e + \int_{\Omega_e}D_{\pi}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_c\right)^T\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_C\,\mathrm{d}\Omega_e + \int_{\Omega_e}\frac{D_{\pi}z_{\pi}F}{RT}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_c\right)^T\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_{\varphi}\boldsymbol{\varphi}^{t+\Delta t}\right)\mathbf{N}_C\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{A.25}$$

且矩阵 $\boldsymbol{H}_{C_{\pi}\varphi}$ 为:

$$\boldsymbol{H}_{C_{\pi}\varphi} = \int_{\Omega_e}\frac{D_{\pi}z_{\pi}F}{RT}\left(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_c\right)^T\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\pi}^{t+\Delta t}\right)\boldsymbol{\nabla}\mathbf{N}_{\varphi}\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{A.26}$$

其次，对于电中性条件，切向矩阵项为:

$$\boldsymbol{K}_{\varphi C_{\pi}} = \int_{\Omega_e}z_{\pi}\mathbf{N}_{\varphi}^T\mathbf{N}_c\,\mathrm{d}\Omega_e \tag{A.27}$$

### *A.3* 金属-电解质界面

最后，给出了金属-电解质界面相关的切向矩阵。与吸附氢质量守恒相关的力向量见式 (46)。考虑采用集总积分方案处理所有 表面反应的情况，切向矩阵项为:

$$\boldsymbol{K}_{\theta L} = \sum_{iel}\sum_{nd}\boldsymbol{W}(nd)\Big(-k_A\theta_{ads}^{t+\Delta t}(nd) - k'_A(1-\theta_{ads}^{t+\Delta t}(nd)\,)\Big)\boldsymbol{I}(nd,C_L) \tag{A.28}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{K}_{\theta\theta} = &\int_{\Gamma_{int}}\frac{N_{ads}}{\Delta t}\mathbf{N}_{\theta}^T\mathbf{N}_{\theta}\,\mathrm{d}\Gamma_{int}\\ &-\sum_{iel}\sum_{nd}\boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial\nu_{Va}}{\partial\theta} - \frac{\partial\nu'_{Va}}{\partial\theta} - \frac{\partial\nu_{Ha}}{\partial\theta} - 2\frac{\partial\nu_T}{\partial\theta} - \frac{\partial\nu_A}{\partial\theta} + \frac{\partial\nu'_A}{\partial\theta} + \frac{\partial\nu_{Vb}}{\partial\theta} - \frac{\partial\nu'_{Vb}}{\partial\theta} - \frac{\partial\nu_{Hb}}{\partial\theta}\right)\boldsymbol{I}(nd,\theta)\end{aligned} \tag{A.29}$$

$$\boldsymbol{K}_{\theta C_{\mathrm{H}^+}} = -\sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(k_{Va}e^{-\alpha_{Va}\left(E_m-\boldsymbol{\varphi}^{t+\Delta t}(nd)-E_{eq,Va}\right)\frac{F}{RT}} - k_{Ha}e^{-\alpha_{Ha}\left(E_m-\boldsymbol{\varphi}^{t+\Delta t}(nd)-E_{eq,Ha}\right)\frac{F}{RT}}\right)\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{H}^+}) \tag{A.30}$$

$$\boldsymbol{K}_{\theta C_{\mathrm{OH}^-}} = \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)k'_{Vb}\boldsymbol{\theta}^{t+\Delta t}(nd)e^{(1-\alpha_{Vb})\left(E_m-\boldsymbol{\varphi}^{t+\Delta t}(nd)-E_{eq,Vb}\right)\frac{F}{RT}}\boldsymbol{I}(nd, C_{\mathrm{OH}^-}) \tag{A.31}$$

$$\boldsymbol{K}_{\theta\varphi} = -\sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\left(\frac{\partial\nu_{Va}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu'_{Va}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu_{Ha}}{\partial\varphi} + \frac{\partial\nu_{Vb}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu'_{Vb}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\nu_{Hb}}{\partial\varphi}\right)\boldsymbol{I}(nd, \varphi) \tag{A.32}$$

**附录 B. 与轴对称坐标系相关的更改**

在拉伸杆案例中，利用轴对称性来模拟图 12 所示的三维区域。因此，在坐标系 $(r,\ \theta,\ z)$ 中定义的区域，改为在二维坐标系 $\mathbf{x} = (r,\ z)$ 中进行计算，并假设结果沿 $\theta$ 方向保持不变。这一变换带来的主要显著差异是积分方案的改变。例如，考虑轴对称性和集总积分时，吸收反应（式 (49)）的积分如下：

$$\begin{aligned}&\int_{\Gamma_{int}} \mathbf{N}_\theta^T(\nu_{Va} - \nu'_{Va})\ \mathrm{d}\Gamma_{int}(r,\theta,z) = \int_{\Gamma_{int}} 2\pi r\mathbf{N}_\theta^T(\nu_{Va} - \nu'_{Va})\ \mathrm{d}\Gamma_{int}(r,z)\\ &= \sum_{iel}\sum_{nd} \boldsymbol{W}(nd)\Big(k_A(N_L - \mathbf{C}_L(nd)\ )\boldsymbol{\theta}_{ads}(nd) - k'_A\mathbf{C}_L(nd)(1-\boldsymbol{\theta}_{ads}(nd)\ )\Big)\end{aligned} \tag{B.1}$$

其中，集总积分权重向量 $\mathbf{W}$ 包含轴对称性的影响，如下所示：

$$\mathbf{W} = \int_{\Gamma_{int}} 2\pi r\mathbf{N}^T\ \mathrm{d}\Gamma_{int}(r,z) = \sum_{ip} 2\pi w_{ip}r_{ip}\mathbf{N}^T(\mathbf{x}_{ip}) \tag{B.2}$$

体积反应也采用类似的处理方式。例如，水自电离反应可描述为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_{OH^-} &= -\int_{\Omega_e} \mathbf{N}_c^T\left(K_w - \left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H}^+}^{t+\Delta t}\right)\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{OH}^-}^{t+\Delta t}\right)\right)\ \mathrm{d}\Omega_e(r,\theta,z)\\ &= -\int_{\Omega_e} 2\pi r\mathbf{N}_c^T\left(K_w - \left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{H}^+}^{t+\Delta t}\right)\left(\mathbf{N}_c\mathbf{C}_{\mathrm{OH}^-}^{t+\Delta t}\right)\right)\ \mathrm{d}\Omega_e(r,z)\\ &= -\sum_{el}\sum_{nd} \mathbf{W}(nd)\left(K_W - \mathbf{C}_{\mathrm{H}^+}(nd)\mathbf{C}_{\mathrm{OH}^-}(nd)\right)\end{aligned} \tag{B.3}$$

使用集总权重：

$$\mathbf{W} = \int_{\Omega_{el}} \mathbf{N}^T\ \mathrm{d}\Omega_{el}(r,\theta,z) = \int_{\Omega_{el}} 2\pi r\mathbf{N}^T\ \mathrm{d}\Omega_{el}(r,z) = \sum_{ip} 2\pi r_{ip}x_{ip}\mathbf{N}^T(\mathbf{x}_{ip}) \tag{B.4}$$

另一个需要考虑的方面是应变-位移矩阵的变化，现在该矩阵表示为

$$\boldsymbol{B}_u = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{u1}}{\partial r} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial r} & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{\partial N_{u1}}{\partial z} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial z} & \cdots \\ N_{u1}/r & N_{u2}/r & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{\partial N_{u1}}{\partial z} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial z} & \cdots & \frac{\partial N_{u1}}{\partial r} & \frac{\partial N_{u2}}{\partial r} & \cdots \end{bmatrix} \tag{B.5}$$

因此，用于根据位移场 $\boldsymbol{\nabla}\sigma_H = E/(3(1-2\nu))\boldsymbol{B}_u^*\mathbf{u}$ 求取静水应力梯度的插值矩阵可表示为

$$\boldsymbol{B}_u^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial N_{u1}}{\partial r} - \frac{N_{u1}}{r^2} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial N_{u2}}{\partial r} - \frac{N_{u2}}{r^2} & \cdots & \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial r\partial z} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial r\partial z} & \cdots \\ \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial r\partial z} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial r\partial z} & \cdots & \frac{\partial^2 N_{u1}}{\partial z^2} & \frac{\partial^2 N_{u2}}{\partial z^2} & \cdots \end{bmatrix} \tag{B.6}$$

## 参考文献

[1] R. P. Gangloff，结构合金氢辅助开裂中的关键问题，材料环境诱导开裂（2008）141–165doi:10.1016/B978-008044635-6.50015-7. [2] E. Mart´ınez-Pa˜neda，环境辅助开裂建模的进展与机遇，RILEM技术快报 6 (2021) 70–77。 doi:10.21809/rilemtechlett.2021.145。[3] H. Yu，J. S. Olsen，A. Alvaro，V. Olden，J. He，Z. Zhang，高强度钢的统一氢致退化定律，工程断裂力学 157 (2016) 56–71。 doi:10.1016/J.ENGFRACMECH.2016.02.001。[4] A. Nagao，M. Dadfarnia，B. P. Somerday，P. Sofronis，R. O. Ritchie，氢增强塑性介导的脱粘导致板条马氏体钢发生氢致沿晶断裂和“准解理”断裂，固体力学与物理学杂志 112 (2018) 403–430。[5] E. Mart´ınez-Pa˜neda，A. Golahmar，C. F. Niordson，氢辅助开裂的相场公式，《计算机方法：应用力学与工程》342 (2018) 742–761。 doi:10.1016/J.CMA.2018.07.021。[6] L. Anand，Y. Mao，B. Talamini，氢脆导致的铁素体钢断裂建模，固体力学与物理学杂志 122 (2019) 280–314。 doi:10.1016/J.JMPS.2018.09.012。[7] J. Y. Wu，T. K. Mandal，V. P. Nguyen，用于氢辅助开裂的相场正则化内聚区模型，《计算机方法：应用力学与工程》358 (2020) 112614。 doi:10.1016/J.CMA.2019.112614。[8] A. Golahmar，P. K. Kristensen，C. F. Niordson，E. Mart´ınez-Pa˜neda，氢辅助疲劳相场模型，国际疲劳学杂志 154 (2022) 106521。 doi:10.1016/j.ijfatigue.2021.106521。[9] C. Moriconi，G. H´enaff，D. Halm，金属中气态氢辅助疲劳裂纹扩展的内聚区建模，国际疲劳学杂志 68 (2014) 56–66。 doi:10.1016/J.IJFATIGUE.2014.06.007。[10] F. P. Duda，A. Ciarbonetti，S. Toro，A. E. Huespe，弹塑性固体中溶质辅助脆性断裂的相场模型，国际塑性学杂志 102 (2018) 16–40。 doi:10.1016/J.IJPLAS.2017.11.004。[11] C. Colombo，A. Zafra Garc´ıa，J. Belzunce，I. Fernandez Pariente，AISI 4140钢的氢脆敏感性：断裂韧度数值研究，理论与应用断裂力学 110 (2020) 102810。doi:10.1016/J.TAFMEC.2020.102810. [12] M. Isfandbod，E. Mart´ınez-Pa˜neda，氢辅助断裂的基于机理的多陷阱相场模型，国际塑性学杂志 144 (2021) 103044。 doi:10.1016/J.IJPLAS.2021.103044。[13] C. V. Di Leo，L. Anand，金属中的氢：物种扩散与大弹塑性变形的耦合理论，国际塑性学杂志 43 (2013) 42–69。 doi:10.1016/J.IJPLAS.2012.11.005。[14] E. Mart´ınez-Pa˜neda，C. F. Niordson，R. P. Gangloff，基于应变梯度塑性的氢环境辅助开裂建模，材料学报 117 (2016) 321–332。 doi:10.1016/J.ACTAMAT.2016.07.022。[15] A. D´ıaz，J. M. Alegre，I. I. Cuesta，利用传热类比进行耦合氢扩散模拟，国际机械科学杂志 115-116 (2016) 360–369。 doi:10.1016/J.IJMECSCI.2016.07.020。[16] E. Elmukashfi，E. Tarleton，A. C. F. Cocks，工程构件氢扩散与力学行为耦合的建模框架，计算力学

66 1 2020 189 220 doi:10.1007/()()-。s00466-020-01847-9

[17] R. Fern´andez-Sousa，C. Beteg´on，E. Mart´ınez-Pa˜neda，微观结构陷阱对氢辅助疲劳影响的分析，材料学报 199 (2020) 253–263。 doi:10.1016/J.ACTAMAT.2020.08.030。[18] A. Turnbull，D. H. Ferriss，H. Anzai，裂纹尖端氢分布的建模，材料科学与工程：A辑 206 (1) (1996) 1–13。 doi:10.1016/0921-5093(95)09897-6。[19] E. Mart´ınez-Pa˜neda，A. D´ıaz，L. Wright，A. Turnbull，裂纹尖端氢传输的广义边界条件，腐蚀科学 173 (2020) 108698。 doi:10.1016/J.CORSCI.2020.108698。[20] T. Hageman，E. Mart´ınez-Pa˜neda，一种用于预测水系电解质导致金属氢吸收的电化学-力学耦合框架，腐蚀科学 208 (2022) 110681。 doi:10.1016/j.corsci.2022.110681。[21] J. C. J. Schellekens，R. de Borst，界面单元的数值积分，国际工程数值方法杂志 36 (1) (1993) 43–66。 doi:10.1002/nme.1620360104。[22] J. Vignollet，S. May，R. de Borst，等几何界面单元的数值积分，国际工程数值方法杂志 102 (11) (2015) 1733–1749。 doi:10.1002/nme.4867。[23] W. Li，C. Wei，强耦合孔隙力学问题的稳定化低阶有限元，国际工程数值方法杂志 115 (5) (2018) 531–548。 doi:10.1002/nme.5815。[24] T. Hageman，K. M. Pervaiz Fathima，R. de Borst，加压非牛顿流体导致的饱和多孔介质断裂扩展的等几何分析，计算机与岩土工程

112 2019 272 283 doi:()-。10.1016/j.compgeo.2019.04.030

[25] T. Hageman，R. de Borst，孔弹性介质裂缝内多相流体流动的子网格模型，《计算物理学杂志》414 (2020) 109481。 doi:10.1016/j.jcp.2020.109481。[26] C. Tsuyuki，A. Yamanaka，Y. Ogimoto，铁中依赖pH值的一般腐蚀和点蚀相场建模，科学报告 8 (1) (2018) 12777。 doi:10.1038/s41598-018-31145-7。[27] Y. Zhao，R. Wang，E. Mart´ınez-Pa˜neda，用于预测全固态电池锂-电解质界面空洞演化的相场电化学-化学-力学公式，固体力学与物理学杂志 167 (2022) 104999。 doi:10.1016/J.JMPS.2022.104999。[28] T. J. R. Hughes，多尺度现象：格林函数、狄利克雷到诺伊曼公式、子网格尺度模型、气泡与稳定化方法的起源，《计算机方法：应用力学与工程》127 (1-4) (1995) 387–401。 doi:10.1016/0045-7825(95)00844-9。[29] A. Masud，R. A. Khurram，对流-扩散方程的多尺度/稳定化有限元方法，《计算机方法：应用力学与工程》

193 21 22 2004 1997 2018 doi:10.1016/J.CMA.(-)()-2003.12.047

。[30] T. J. Hughes，G. N. Wells，伽辽金形式及对流 - 扩散方程和不可压缩纳维 - 斯托克斯方程稳定化形式的守恒性质，《计算机方法：应用力学与工程》194 (9-11) (2005) 1141–1159。 doi:10.1016/J.CMA.2004.06.034。[31] G. Hauke，G. Sangalli，M. H. Doweidar，结合用于对流-扩散-反应问题的伴随稳定化方法，《应用科学中的数学模型与方法》

17 02 2007 305 326 doi:10.1142/()()-。S0218202507001929

[32] D. L. Ropp, J. N. Shadid，具有不定算子的系统中算子分裂方法的稳定性：对流-扩散-反应系统，《计算物理学杂志》 228 9 2009 3508 3516 doi:10.1016/()()-.J.JCP.2009.02.001
.[33] P. Nadukandi, E. O˜nate, J. Garcia，一种用于一维对流 - 扩散 - 反应问题的高分辨率 Petrov–Galerkin 方法，《计算机方法：应用力学与工程》 199 9 12 2010 525 546 doi:10.1016/J.(-)()-CMA.2009.10.009
..[34] G. Bauer, V. Gravemeier, W. A. Wall，一种用于电化学系统中多离子传输数值模拟的稳定有限元方法，《计算机方法：应用力学与工程》223-224 (2012) 199–210。 doi:10.1016/J.CMA.2012.02.003.[35] B. Pillay, J. Newman，利用准势变换对稀电解质系统中的扩散与迁移进行建模，电化学学会会刊 140 (2) (1993) 414–420。 doi:10.1149/1.2221060/XML.[36] R. Duddu, N. Kota, S. M. Qidwai，一种用于裂隙腐蚀和点蚀建模的扩展有限元法方法，《应用力学杂志》（ASME汇刊）83 (8) (2016) 1–10。 doi:10.1115/1.4033379.[37] S. Sarkar, W. Aquino，稀电解质系统质量传输建模中的电中性与离子相互作用，Electrochimica Acta 56 (24) (2011) 8969–8978。 doi:10.1016/j.electacta.2011.07.128.[38] K. Wang, M. Salasi, S. Bakhtiari, M. Iannuzzi，盐膜下点蚀稳定性产物估算的关键因素，电化学学会会刊 168 (6) (2021) 061506。 doi:10.1149/1945-7111/ac0aab.[39] S. W. Feldberg，电化学计算中使用电中性约束的两难问题，Electrochemistry Communications 2 (7) (2000) 453–456。 doi:10.1016/S1388-2481(00)00055-2.[40] J. A. Wrubel, Y. Chen, Z. Ma, T. G. Deutsch，双极膜中的水电解建模，电化学学会会刊 167 (11) (2020) 114502。 doi:10.1149/1945-7111/AB9CCB.[41] N. J. Laycock, S. P. White，恒电位控制下不锈钢中单坑扩展的计算机模拟，电化学学会会刊 148 (7) (2001) B264。 doi:10.1149/1.1376119.[42] A. Turnbull，环境辅助开裂的建模，《腐蚀科学》 34 6 1993 921 960 doi:10.1016/()()-.0010-938X(93)90072-0
.[43] A. Turnbull，氢吸收、扩散与捕获的展望，国际氢能杂志 40 (47) (2015) 16961–16970。 doi:10.1016/J.IJHYDENE.2015.06.147.[44] A. D´ıaz, J. M. Alegre, I. I. Cuesta，利用传热类比进行耦合氢扩散模拟，国际机械科学杂志 115-116 (2016) 360–369。 doi:10.1016/J.IJMECSCI.2016.07.020.[45] P. K. Kristensen, C. F. Niordson, E. Mart´ınez-Pa˜neda，一种用于发生氢脆的弹性-梯度-塑性固体的相场模型，固体力学与物理学杂志 143 2020 104093 doi:()..10.1016/J.JMPS.2020.104093
[46] R. A. Oriani，氢在钢中的扩散与捕获，Acta Metallurgica 18 1 1970 147 157 doi:()()-.10.1016/0001-6160(70)90078-7
.[47] A. Turnbull，金属中的氢扩散与捕获，载于：《能源技术中的材料气态氢脆》，Elsevier，2012 年，第 89–128 页。 doi:10.1533/9780857095374.1.89.[48] M. H. A. Elhamid, B. G. Ateya, K. G. Weil, H. W. Pickering，根据极化数据计算氢表面覆盖度和析氢反应速率常数，电化学学会会刊 147 (6) (2000) 2148。 doi:10.1149/1.1393500.[49] I. Danaee, S. Noori，镍锰石墨改性电极上的析氢反应动力学，国际氢能杂志 36 (19) (2011) 12102–12111。 doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.06.106.[50] Q. Liu, A. D. Atrens, Z. Shi, K. Verbeken, A. Atrens，测定钢电解充氢过程中的氢逸度，《腐蚀科学》87 (2014) 239–258。 doi:10.1016/J.CORSCI.2014.06.033.[51] A. Lasia, D. Gr´egoire，电化学氢吸收进入金属的一般模型，电化学学会会刊 142 (10) (1995) 3393。 doi:10.1149/1.2050267.[52] C. Cui, R. Ma, E. Mart´ınez-Pa˜neda，一种用于溶解驱动的应力腐蚀开裂的相场公式，固体力学与物理学杂志 147 (2021) 104254。 doi:10.1016/J.JMPS.2020.104254.[53] A. Shahmardi, M. E. Rosti, O. Tammisola, L. Brandt，一种用于复杂几何形状上接触线动力学的全欧拉混合浸入边界-相场模型，《计算物理学杂志》443 (2021) 110468。doi:10.1016/J.JCP.2021.110468.[54] Z. Huang, G. Lin, A. M. Ardekani，一种一致且守恒的热-气-液-固多相流相场模型，包含液-固相变，《计算物理学杂志》 449 2022 110795 doi:10.1016/j.jcp.()..2021.110795
[55] R. Duddu, D. L. Chopp, P. Voorhees, B. Moran，利用扩展有限元法和水平集方法研究弹性介质中析出物的扩散演化，《计算物理学杂志》230 (4) (2011) 1249–1264。doi:10.1016/J.JCP.2010.11.002.[56] M. Buoni, L. Petzold，一种采用表面-体相耦合策略的电化学系统模拟算法，《计算物理学杂志》229 (2) (2010) 379–398。 doi:10.1016/J.JCP.2009.09.032.[57] M. G. Sohail, S. Laurens, F. Deby, J. P. Balayssac, N. Al Nuaimi，碳化和完好混凝土中活性与钝化钢筋的电化学腐蚀参数，Materials and Corrosion 72 (12) (2021) 1854–1871。doi:10.1002/MACO.202112569.[58] T. Q. Ansari, J.-L. Luo, S.-Q. Shi，不溶性腐蚀产物对金属点蚀动力学影响的建模，npj Materials Degradation 3 (1) (2019) 28。 doi:10.1038/s41529-019-0090-5.[59] W. Mai, S. Soghrati, R. G. Buchheit，一种用于模拟点蚀的相场模型，《腐蚀科学》 110 (2016) 157–166。 doi:10.1016/J.CORSCI.2016.04.001.[60] B. Malki, T. Souier, B. Baroux，合金元素对不锈钢点蚀的影响：一种建模方法，电化学学会会刊 155 (12) (2008) C583。 doi:10.1149/1.2996565.[61] M. H. A. Elhamid, B. G. Ateya, H. W. Pickering，测定氢吸收进入金属的速率常数，电化学学会会刊 147 (8) (2000) 2959。 doi:10.1149/1.1393631.[62] R. P. Gangloff, H. M. Ha, J. T. Burns, J. R. Scully，蒙乃尔K-500中氢环境辅助开裂的测量与建模，Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science 45 (9) (2014) 3814–3834。 doi:10.1007/S11661-014-2324-Z/FIGURES/18。