

На правах рукописи



Григорьева Полина Михайловна

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА  
ИЗ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Специальность 1.1.8 (ранее 01.02.04) –  
Механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2022

Работа выполнена: **ФГБУН Институт проблем машиноведения Российской академии наук**

Научный руководитель: **Полянский Владимир Анатольевич**,  
доктор технических наук, профессор,  
директор ФГБУН Институт проблем  
машиноведения Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Греков Михаил Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры вычислительных методов  
механики деформируемого тела факультета  
прикладной математики – процессов управления  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государ-  
ственный университет»

**Мерсон Евгений Дмитриевич**,  
кандидат физико-математических на-  
ук, старший научный сотрудник  
научно-исследовательского отдела № 2  
Научно-исследовательского инсти-  
тута прогрессивных технологий  
ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный  
университет»

Ведущая организация: **ФГУП НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ  
КМ «Прометей»**

Защита состоится «27» декабря 2022 г. в 14 часов 00 минут на заседании  
диссертационного совета 24.1.097.01 на базе ФГБУН Институт проблем ма-  
шиноведения Российской академии наук по адресу: 199178, Санкт-Петербург,  
Большой пр. В.О., д. 61.

С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ ФГБУН Институт проблем  
машиноведения Российской академии наук и на сайте института по адресу  
<http://www.ipme.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.097.01,  
доктор технических наук



Е.Б. Седакова

## Общая характеристика работы

**Актуальность и степень разработанности темы.** В течение долгого времени проникновение водорода в металлы связывали с равномерным распределением водорода в металле, поскольку количественные измерения распределений водорода внутри металлов представляют собой особую сложность, а при изучении водородных проблем металлов исследователи часто лишь оценивают влияние осредненной по объему металла концентрации диффузно-подвижного водорода на развитие водородной хрупкости. Последние экспериментальные работы (Р. Ву, А. Мартинссон, В.А. Полянский и др.) показывают, что при абсорбции внутрь металла водород распределяется не равномерно, а аккумулируется в тонком приповерхностном слое, который стабилен и очень медленно размывается вглубь металла со временем.

Работа посвящена описанию диффузии с помощью линейной неравновесной термодинамики, которая из первых принципов позволяет учесть различные аспекты транспорта водорода в металл из внешней среды, влияние напряженно-деформированного состояния металла на процесс массопереноса, а также ввести дополнительный канал диффузии по ловушкам в рамках единого подхода. Такой метод позволяет описывать процесс диффузии для широкого спектра внешних условий, материалов и преобладающих аспектов диффузии водорода, по сути являясь универсальным и адаптируемым под различные эксперименты без необходимости пересчитывать константы материалов. Возможно обобщение метода и на другие газы.

В научной литературе нет однозначной определенности, как учитывать влияние напряженно-деформированного состояния твердого тела на диффузию газа внутрь его. В большом количестве работ, в которых определение количества продиффундировавшего вещества не является первостепенной задачей, используется классический закон Фика. Широкое распространение получили основанные на термодинамике необратимых процессов модели, представляющие из себя обобщение уравнений типа Фурье, согласно которым необратимые процессы могут быть описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами. В рамках этого подхода может учитываться зависимость характеристик диффузионного процесса от напряженно-деформированного состояния, изменения объема, жесткости или других механических характеристик твердого материала, от изменения концентрации газа (работы Aloke, Cui, Mehrer, Князевой). В ряде работ в качестве основного фактора, описывающего влияние напряженно-деформированного состояния на процесс массопереноса, выступает тензор Эшелби (работы и подходы Larche, Wu, Cahn). Такие модели, однако, часто дают сложные для решения кинетические уравнения, зачастую описывают только специфические эксперименты и вследствие этого в них имеются слож-

ности, связанные с определением констант уравнений мордели. При описании диффузии водорода вводят понятия связанного водорода, который накапливается внутри неоднородностей и дефектов структуры материала, называемых ловушками. Дополнительные определяющие соотношения для связанного водорода впервые были записаны в дифференциальной форме МакНаббом и Фостером. Учет напряженно-деформированного состояния в таком подходе происходит через феноменологическое задание зависимости констант моделей от деформаций (чаще всего, пластических, как это сделано, например, в работах Toribio, Krom, Taha, Kirchgeim) либо через ввод дополнительных слагаемых в уравнение диффузии (Winzer, Benannoune). Стоит отметить, что ввиду сложности решения получаемых уравнений даже те зависимости, которые учитывали напряженно-деформированное состояние с помощью тензора Эшелби, чаще всего упрощаются и линеаризуются до зависимости от градиента шаровой части тензора напряжений или его инвариантов (работы Shewmon, Saliya).

Существуют модели, которые рассматривают наиболее строгий подход к построению уравнения массопереноса. Они рассматривают многокомпонентную среду, в которой одним из компонентов является твердое тело, а каждый из каналов диффузии описывается отдельным уравнением для газового компонента (работы Индейцева, Беляева, Полянского и др). Стоит также отметить и физические модели, которые описывают диффузию водорода с помощью квантомеханических подходов, в частности, погружного потенциала и теории функционала плотности.

Для наиболее полного рассмотрения влияния напряженно-деформированного состояния металла на транспорт водорода внутрь его необходимо дальнейшее обобщение методов, учет массопереноса диффузно-подвижного и связанного водорода, а также более тщательное рассмотрение специфики влияния различных полей напряжений и деформаций. Использование подхода линейной неравновесной термодинамики позволяет учитывать факторы, влияющие на диффузию водорода, из первых принципов, и вводить в модель даже феноменологические соотношения в рамках одного подхода.

**Целью работы** является анализ влияния напряженно-деформированного состояния металлов на процесс абсорбции и транспорта водорода внутрь них с учетом нескольких каналов диффузии в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики.

**Основными задачами работы** являются:

1. Описание влияния процесса диффузии, зависящего от напряженно-деформированного состояния твердого тела, на скорость протекания химической реакции в этом теле.

2. Определение энергии активации для изотопов водорода с помощью метода дискретных термодесорбционных спектров.
3. Разработка моделей и численных алгоритмов для решения задачи о взаимном влиянии напряженно-деформированного состояния металла на накопление и перераспределение водорода внутри него в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики с учетом второго канала диффузии, описывающего потоки связанного водорода.

**Методы исследования.** Для анализа влияния процесса массопереноса, зависящего от механических напряжений, на скорость химической реакции в твердых телах использовались методы механики сплошных сред. Для получения экспериментальных результатов, использовался метод дискретных термодесорбционных спектров, полученных с помощью высокотемпературной вакуумной экстракции. Моделирование поведения металла осуществлялось в рамках классической теории упругости. Для описания диффузионных процессов использовался подход линейной неравновесной термодинамики, ловушечная модель МакНабба и Фостера, подходы рациональной механики. Численные решения связанных задач об определении напряженно-деформированного состояния металла и транспорта водорода внутрь него основывались на применении метода конечных разностей.

**Научная новизна.**

1. Определен вклад диффузионных потоков, зависящих от механических напряжений, в скорость локализованной на ее фронте химической реакции в твердом теле, кинетика которой описывается с учетом тензорной величины химического сродства. Данное исследование было впервые проведено в рамках одного подхода линейной неравновесной термодинамики. Было проведено сравнение различных способов учета зависимости коэффициента диффузии от приложенных и индуцированных химической реакцией напряжений или деформаций, была предложена рациональная модель тензодиффузии и проанализирована целесообразность ее применимости.
2. Разработана совокупность моделей и подходов, в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики из первых принципов описывающих возникновение и поведение насыщенного водородом тонкого приповерхностного слоя металлических образцов, наблюдаемого экспериментально.
3. Построены дискретные термодесорбционные спектры водорода и его изотопов при ступенчатом изменении температуры экстракции. Полученные результаты были обработаны, чтобы получить экспериментальные значения энергии активации водорода. На основании полученных

результатов был сделан вывод о том, что диффузия водорода из гидрида титана не определяется его химическим разложением. Сделан вывод о неприменимости классического подхода Киссинджера для определения энергии активации и порядка химической реакции с помощью дискретных термодесорбционных спектров.

4. Разработана новая модель диффузии, связывающая поток связанного водорода со значением тензора поврежденности металла. Уточнена и дополнена модель диффузии газа, учитывающая напряженно-деформированное состояние твердого тела в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики. Впервые были записаны и решены уравнения МакНабба и Фостера и уравнения диффузии с полным учетом вклада напряженно-деформированного состояния в процесс транспорта водорода. Модели специфицированы на случай транспорта водорода внутрь металлов. Описан механизм различных каналов диффузии, определяющих транспорт связанного водорода.
5. Разработаны и верифицированы программы для новых численных конечно-элементных реализаций разработанных моделей диффузии в применении к краевым задачам об определении напряженно-деформированного состояния твердого тела и его взаимовлиянии на диффузию газа внутрь его, в частности, для длинного цилиндра под осевым растяжением, а также для плоской полубесконечной полукруглой трещины, в рамках теории упругости.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные результаты позволяют описать влияние деформаций конструкционных материалов на транспорт водорода из внешней коррозионной и некоррозионной среды. Они также позволяют предсказать формирование областей с локальными высокими градиентами продиффундировавшего газа и определить распределение газа внутри металла в зависимости от напряженно-деформированного состояния материала. В частности, предложенные в работе подходы к моделированию диффузии позволяют описать возникновение тонкого приповерхностного слоя, насыщенного водородом, что может быть использовано при дальнейшем изучении механизмов водородной деградации и диффузии газов внутрь твердых тел в общем случае. Кроме того, полученные результаты могут послужить теоретической базой для разработки практических методик прогнозирования и оценки остаточного ресурса конструкционных материалов.

Результаты работы могут быть использованы и при разработке методов хранения и транспортировки изотопов водорода, а также при разработке методик оценки остаточного ресурса кремниевых интегральных микросхем.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Определен вклад диффузии, зависящей от механических напряжений, в скорость локализованной на ее фронте химической реакции в твердом теле, кинетика которой описывается с учетом тензорной величины химического сродства. На основе анализа балансовых соотношений двухкомпонентной системы твердое тело-газ предложена рациональная модель тензодиффузии. Для сравнения различных способов учета зависимости коэффициента диффузии от напряженно-деформированного состояния твердого тела были аналитически решены связанные краевые задачи механохимии для плоского блока, цилиндра и шара.
2. Разработана совокупность моделей и подходов, описывающих возникновение и поведение насыщенного водородом тонкого приповерхностного слоя металлических образцов, наблюдаемого экспериментально.
3. В результате анализа дискретных термодесорбционных спектров водорода и его изотопов при ступенчатом изменении температуры экстракции с помощью классического подхода Киссинджера получены значения энергии активации для процесса абсорбции и десорбции водорода в титане. Проведен анализ зависимости энергии активации от времени десорбции, количества вышедшего водорода и температуры его экстракции. На основе найденных из экспериментальных данных значений энергии активации был сделан вывод о том, что диффузия водорода из гидрида титана не может быть аппроксимирована его разложением, как классического химического соединения.
4. Разработана модель диффузии с учетом тензора поврежденности металла. Уточнена и дополнена модель диффузии газа, учитывающая напряженно-деформированное состояние твердого тела в рамках подхода линейной неравновесной термодинамики. Записаны и решены уравнения МакНабба и Фостера и уравнения диффузии с полным учетом вклада напряженно-деформированного состояния в процесс транспорта водорода. Модели специфицированы на случай транспорта водорода внутрь металлов. Описан механизм различных каналов диффузии, определяющих транспорт связанного водорода.
5. Разработаны и верифицированы программы для новых численных конечно-элементных реализаций построенных новых моделей диффузии в применении к краевой задаче об определении напряженно-деформированного состояния длинного цилиндра под осевым растяжением в рамках теории упругости, а также к краевой задаче об определении напряженно-деформированного состояния плоской полубесконечной полукруглой трещины в рамках теории упругости.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается корректностью постановки задач и выбора методов исследования, строгостью применяемого математического аппарата, выполнимостью предельных переходов

к известным решениям, адекватностью физическим представлениям о фактически наблюдаемых явлениях, а также качественным и количественным соответствием экспериментальным данным.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на нескольких ежегодных международных летних школах-конференциях «Advanced Problems in Mechanics» (г. Санкт-Петербург, 2019 – 2022 гг.); ежегодных научно-практических конференциях с международным участием «Неделя науки СПбГПУ» (г. Санкт-Петербург, 2018 г., 2019 г., 2020 г.); ежегодных международных конференциях «Corrosion In The Oil&Gas Industry» (г. Санкт-Петербург, 2019 г., 2021 г.); XXII Зимней школе по механике сплошных сред (г. Пермь, 2021 г.); LXIV международной конференции "Актуальные проблемы прочности" (г. Екатеринбург, 2022 г.), семинаре лаборатории математических методов механики материалов ИПМаш РАН (руководитель семинара – д.ф.-м.н. А. Б. Фрейдин), семинарах кафедры механики сплошных сред и материаловедения ТУ Берлина (руководитель семинара – проф. В. Мюллер).

В полном объеме диссертационная работа докладывалась на городском семинаре по механике ИПМаш РАН (руководитель семинара – д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев) и семинаре по прикладным задачам механики ИПМаш РАН (руководители семинара – д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН А.К. Беляев и д.т.н. В.А. Полянский).

**Публикации по теме диссертации.** Результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 работах, в том числе в 2 работах в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и в 6 работах в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science.

**Личный вклад автора.** Автором лично получено и проанализировано решение поставленных задач, реализованы проверки предельных переходов к известным случаям. Проведен обзор известных методик, на которых основывалось аналитическое и численное решение. Подготовлены материалы для публикаций.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объём диссертации составляет 142 страницы и содержит 43 рисунка и 3 таблицы. Список литературы включает в себя 184 источников.

## **Краткое содержание диссертации**

**Во введении** обоснована актуальность и проведен анализ степени разработанности темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы. Отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, дана ее общая характеристика.



**В первой главе** рассматривается влияние выбора зависимости коэффициента диффузии от напряженно-деформированного состояния на скорость протекания химической реакции в твердом теле между твердым телом и газом, который подходит к фронту химической реакции, и результатом которой является новый твердый компонент. В главе используется подход, предложенный А. Б. Фрейдиным, в котором скорость химической реакции определяется нормальной компонентой тензора химического сродства.

В разделе 1.1 изложена постановка задачи нахождения скорости распространения фронта химической реакции  $n_-B_- + n_*B_* \rightarrow n_+B_+$ , где  $B_{\pm}$  – твердые компоненты,  $B_*$  – газовая компонента,  $n_i$  – соответствующие им стехиометрические коэффициенты химической реакции. Скорость распространения химической реакции определяется по формуле

$$V = \frac{n_-M_-}{\rho_-} k_* c(\Gamma) \left( 1 - \left( \frac{c_{eq}}{c(\Gamma)} \right)^{n_*} \right). \quad (1)$$

Здесь  $M_-$  и  $\rho_-$  – молярная масса и плотность компоненты  $B_-$ ,  $k_*$  – константа скорости поверхностной реакции (в задаче считается параметром температуры),  $c(\Gamma)$  – концентрация газа на фронте реакции  $\Gamma$ ,  $c_{eq}$  – равновесная концентрация, при которой скорость прямой химической реакции равна скорости обратной. Равновесная концентрация  $c_{eq}$  вычисляется, согласно подходу Фрейдина и других, с помощью нормальной компоненты тензора химического сродства, которая в случае линейно-упругого тела равна

$$A_{nn} = \frac{n_-M_-}{\rho_-} [\gamma(T) + 1/2\sigma_- : \epsilon_- - 1/2\sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_{ch}) + 1/2\sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_-)] + n_*RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}, \quad (2)$$

где тензора напряжений Коши определяются по соотношениям Дюамеля-Неймана, которые в случае изотропного линейно-упругого тела являются законом Гука:  $\sigma_- = \mathbf{C}_- : \epsilon_-$ ,  $\sigma_+ = \mathbf{C}_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_{ch})$ ,  $\mathbf{C}_{\pm}$  – тензора жесткости твердых компонент,  $\epsilon_{\pm}$  – тензора деформации.  $\epsilon_{ch}$  – деформация, вызванная химическим превращением,  $\epsilon_{ch} = \epsilon_{ch}\mathbf{I}$ , где  $\mathbf{I}$  – единичный тензор. Параметр  $\gamma(T)$  определяется химической энергией составляющих. Если задана температура  $T$ , то  $\gamma(T)$  является параметром модели.

Равновесная концентрация  $c_{eq}$  находится из уравнения  $A_{nn} = 0$ .

Для определения концентрации на фронте реакции  $c(\Gamma)$  решается задача диффузии:

$$\nabla \cdot (D\nabla c) = 0. \quad (3)$$

Граничные условия задаются как потоки на внешней границе твердого тела

$\Omega$  и фронте химической реакции  $\Gamma$ :

$$\begin{aligned} D \frac{\partial c}{\partial n} + \alpha(c_* - c) &= 0 \quad \text{at } \Omega, \\ D \frac{\partial c}{\partial n} + n_* k_* c \left(1 - \left(\frac{c_{eq}}{c}\right)^{n_*}\right) &= 0 \quad \text{at } \Gamma. \end{aligned} \quad (4)$$

Влияние напряженно-деформированного состояния твердого тела учитывается с помощью коэффициента диффузии, который вводится несколькими способами: широко используемой феноменологической зависимостью от давления

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{pV_d}{kT}\right), \quad p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11}^+ + \sigma_{22}^+ + \sigma_{33}^+), \quad (5)$$

и предложенным в работе коэффициентом тензодиффузии

$$\mathbf{D} = D_0 \begin{bmatrix} 1 + \beta_1(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \beta_2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \beta_3(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{11}) \end{bmatrix}. \quad (6)$$

В разделе 1.2 аналитически решаются некоторые граничные задачи для определения скорости распространения фронта химической реакции. В частности, для трех геометрических конфигураций – плоского прямоугольного блока, осесимметричного полого и сплошного цилиндра в плоско-деформированном состоянии и сплошного шара – находится напряженно-деформированное состояние и решается задача диффузии. Путем подстановки в формулу (1) равновесной концентрации и концентрации водорода на фронте химической реакции находится скорость роста химически превращенного слоя.

В разделе 1.3 представлены результаты моделирования, полученные на предыдущем этапе аналитического решения. Исследованы кинетики распространения фронта химической реакции и их зависимости от выбора коэффициента диффузии для прямоугольного блока, полого толстостенного цилиндра, сплошного цилиндра и сплошного шара. Исследовано влияние выбора коэффициента диффузии на скорость распространения фронта химической реакции. Например, для сплошного тела со сферической симметрией результаты представлены на рисунке 1. При учете зависимости коэффициента диффузии от напряжений рост трансформированного слоя, как правило, замедляется. Причина замедления – трансформационные деформации. Однако учет тензорного коэффициента диффузии дает небольшую разницу относительно постоянного коэффициента диффузии и позволяет пренебречь влиянием коэффициента диффузии на задачу о распространении фронта.

В разделе 1.4 подытоживаются основные результаты.

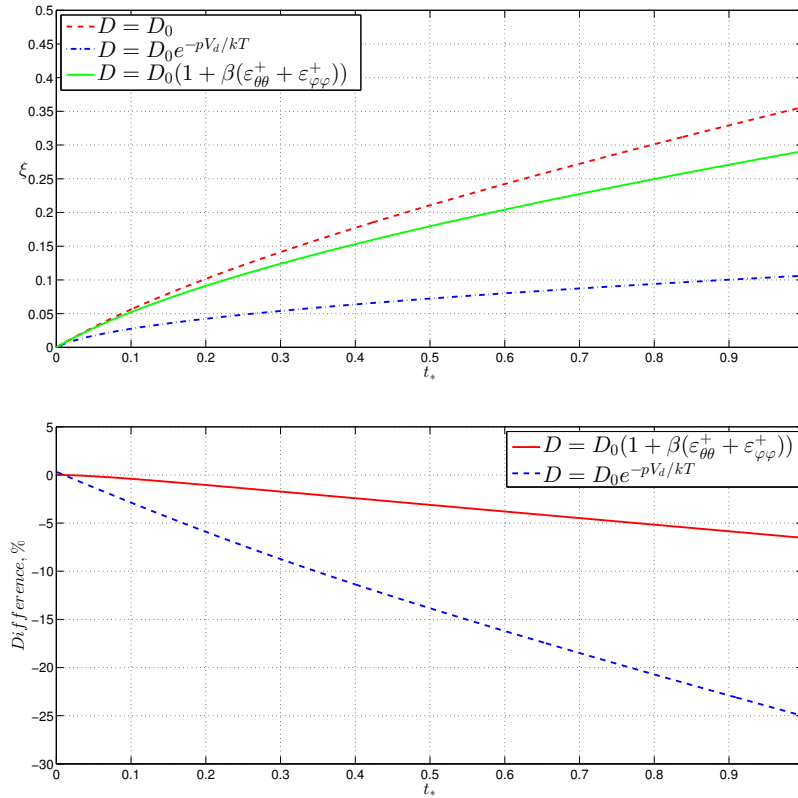


Рис. 1. Зависимость относительной толщины  $\xi$  (верх) и относительной разницы (низ) от времени  $t_*$  для сферы,  $\beta = \beta_*$ ,  $\gamma = 3.6\gamma_*$ , сжимающие деформации.

Результаты первой главы опубликованы в работах [2, 3, 7–10].

**Вторая глава** посвящена экспериментальному определению энергии активации водорода в его соединениях с металлом методом анализа термодесорбционных спектров водорода. Корректное определение энергии активации важно для многих моделей, описывающих транспорт водорода внутрь металла: как параметр она входит в ловушечные модели описания диффузии водорода и в модели, описывающие возникновение наводороженного слоя как химическую реакцию (в частности, модель Киссингера). В главе обрабатываются экспериментальные результаты, полученные методом термодесорбционных спектров.

В разделе 2.1 описывается экспериментальная методика для получения термодесорбционных спектров водорода при ступенчатом изменении температуры экстракции.

В разделе 2.2 описываются теоретические основания для определения энергии активации из полученных результатов. В частности, метод термодесорбционных спектров использует модель Киссингера, которая описывает абсорбцию и десорбцию водорода из гидридов как химическую реакцию

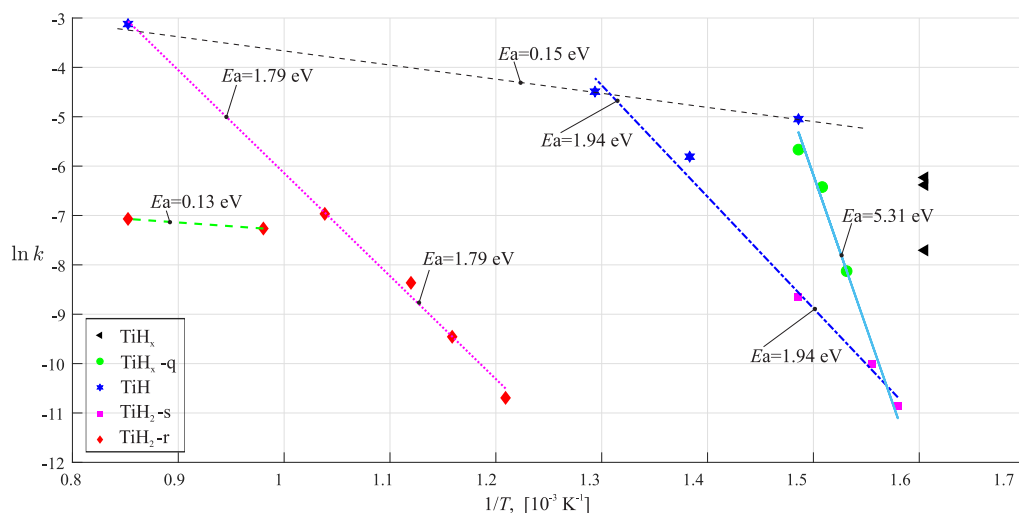


Рис. 2. Аррениусовские зависимости и линеаризация для порошковых образцов гидрида титана.

разложения первого порядка. Для построения графика при обработке экспериментальных измерений используются формула Киссингера для определения концентрации десорбировавшего водорода. Для определения энергии активации  $E_a$  используется закон Аррениуса для константы скорости химической реакции.

В разделе 2.3 получены и обработаны экспериментальные результаты, аррениусовские зависимости для определения энергии активации представлены на рисунке 2.

Изломы аррениусовских зависимостей и ранее наблюдались в экспериментальных исследованиях, и в большинстве случаев объяснялись диффузией водорода из ловушечных мод – неоднородностей структуры металлической решетки материала, которые за счет своей энергии связи удерживают водород от свободной его диффузии. Однако в работе исследуется десорбция из аморфных порошкообразных образцов; кроме того, получаемые значения энергии активации намного ниже, чем энергия химической связи (которая составляет примерно 1-4 эВ). В дополнение к этому, зависимость энергии активации от температуры и массы десорбировавшего водорода ставят под вопрос возможность корректного определения энергии активации методом термодесорбционных спектров и описания десорбции как химической реакции разложения в принципе.

В разделе 2.4 подытоживаются основные результаты главы.

Результаты второй главы опубликованы в работе [6].

**Третья глава** посвящена моделированию диффузии в твердом теле с учетом взаимного влияния напряженно-деформированного состояния твердого тела на транспорт водорода внутрь его. В качестве подхода для построения

уравнения диффузии используется подход линейной неравновесной термодинамики, который позволяет учесть различные термомеханические нагрузки, в том числе и вводимые феноменологически, в рамках одного подхода. В главе исследуется влияние линейно-упругого напряженно-деформированного состояния, индуцированных диффузией собственных деформаций, связанного водорода на возникновение тонкого приповерхностного слоя, насыщенного водородом, который наблюдается при диффузии водорода в металлы из окружающей среды.

В разделе 3.1 поток диффузии записывается пропорционально термодинамической силе через градиент химического потенциала газа и твердого тела:

$$\mathbf{j} = -\frac{Dc}{RT}\nabla(\mu_s + \mu_g), \quad (7)$$

где  $D$  - постоянная диффузии,  $c$  - концентрация,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура,  $\mu_s$  и  $\mu_g$  - химические потенциалы твердого тела и газа соответственно. Для полного учета напряженно-деформированного состояния в качестве химического потенциала твердого тела используется тензор энергии-импульса Эшелби:

$$\mu_s = \text{tr} \left[ M \left( f \mathbf{E} - \frac{1}{\rho} \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{S} \right) \right]. \quad (8)$$

Окончательное уравнение диффузии в случае линейно-упругого изотропного тела имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + Vc) \\ D_{\text{eff}} &= D_0 \left( 1 - \frac{cM\alpha}{RT\rho} \frac{E}{1-2\nu} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \right) \\ V &= \frac{D_0 M E \nabla(\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon})}{RT\rho(1-2\nu)} \left( \frac{\nu}{1+\nu} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} - \alpha c \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Полученное уравнение диффузии, помимо эффективного коэффициента диффузии, в схожем виде используемого в литературе, дополнительно имеет трансляционное слагаемое, которое по сути являет собой тормозящую диффузию силу.

Для учета диффузии связанного водорода по ловушечным модам - неоднородностям и микроповрежденностям металла - вводятся две модели. Первая из них это классическая модель МакНабба и Фостера, широко используемая при описании водородных проблем:

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = c_L p (1 - \theta_T) - k \theta_T. \quad (10)$$

Здесь  $\theta_T$  – это заполненность ловушки водородом,  $c_L$  – диффузно подвижный водород,  $p$  – это вероятность перескока из решетки в ловушку, а  $k$  – из ловушки в решетку. Правая часть уравнения диффузии (8) в этом случае становится верной для диффузно подвижного водорода.

В качестве альтернативы этой ловушечной модели предлагается модель с использованием тензора поврежденности  $\mathbf{D}$ , которая рассматривает связанный водород как сток диффузно подвижного водорода в поврежденности твердого тела:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\text{eff}} \nabla c + \mathbf{V} c - \mathbf{D} \cdot D_{\text{eff}} \nabla c - \mathbf{D} \cdot \mathbf{V} c). \quad (11)$$

В разделе 3.2 ставятся связанные граничные задачи диффузии и определения напряженно-деформированного состояния для осесимметричного сплошного цилиндра под действием растягивающих напряжений и для полубесконечной полукруглой плоской трещины.

В разделе 3.3 разработан численный метод решения задач и представлены результаты численного моделирования поставленных уравнений диффузии.

Для аппроксимации уравнений использовалась их интегральная форма. Конечно-разностная схема была построена методом конечных объемов. Для корректного учета трансляционного слагаемого в уравнении диффузии использовалась противопотоковая схема.

На рисунке 3 представлены результаты численного моделирования для задачи о растяжении цилиндра. Хотя в короткие промежутки времени водород довольно быстро проникает в металл, можно отметить, что через некоторое время процесс перераспределения водорода замедляется, а затем с увеличением времени распределение концентраций водорода меняется незначительно. Учет зависимости коэффициента диффузии и трансляционного слагаемого от напряженно-деформированного состояния приводит к большему насыщению водородом пограничного слоя, а не к классическому распространению профиля концентрации вглубь.

На рисунке 4 представлена зависимость решения уравнения диффузии с учетом ловушечных мод по МакНаббу. Профиль концентрации практически не продвигается в глубь металла со временем, демонстрируя тот самый запирающий эффект и образование приповерхностного слоя, который наблюдался экспериментально. Стоит отметить, однако, что этот результат был получен исходя из предположений о сильно неравномерном распределении водорода по образцу в результате его транспорта из внешней среды. При задании линейного распределения ловушек  $N_T$  таих сильных градиентов концентрации у поверхности не наблюдается. Можно сделать вывод о том, что именно экспоненциальное задание распределения ловушек оказывает критическое вли-

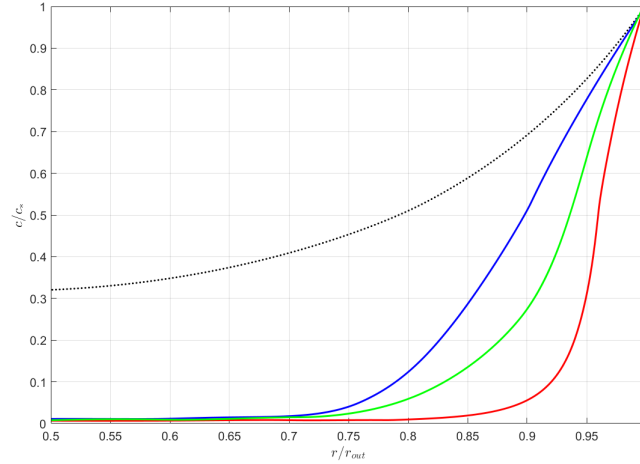


Рис. 3. Зависимость отношения концентрации к величине внешней концентрации  $c/c_*$  от координаты с интервалом  $t = 1000$  минут (черным пунктиром показано аналитическое решение уравнения диффузии без учета напряженно-деформированного состояния для  $t = 3000$  минут),  $\sigma_0 = 0.1$  ГПа, цилиндр.

яние на характер транспорта водорода внутрь металлов. Модель МакНабба может быть использована в качестве вспомогательной модели при решении водородных задач, однако описывать возникновение пограничного слоя из первых принципов, основываясь на физических представлениях о процессах, не может.

Учет диффузии водорода по ловушкам с помощью тензора поврежденности приводит к тому, что явный запирающий эффект не создается, и со временем градиент концентрации имеет тенденцию к сглаживанию, а сам водород – к продвижению в глубь металлического образца. По всей видимости, результат связан с независимостью компонент тензора поврежденности от времени и, как следствие, учесть степень заполненности этих ловушек, а также перераспределение водорода из них в межзеренные промежутки (и наоборот) оказывается невозможным.

Однако этот подход остается привлекательным для дальнейших исследований. Задание некоторой стоковой модели, распределение которой получается из независимых процессу диффузии экспериментальных исследований, позволяет описать замедление продвижения приповерхностного насыщенного водородом слоя. Профили концентраций, их характер, отличаются не сильно, и в целом, модель МакНабба можно заменить моделью диффузии, построенной с помощью тензора поврежденности. Эта замена позволяет более физично учитывать распределение ловушек.

*В разделе 3.4* подытоживаются основные результаты главы. Результаты третьей главы опубликованы в работах [1, 4, 5].

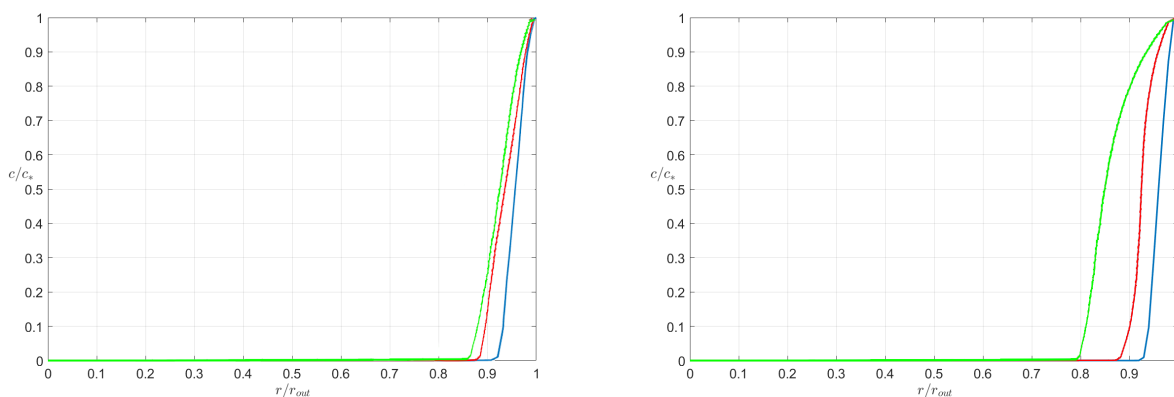


Рис. 4. Профиля концентрации при различных временах с интервалом 1000 минут. Ловушечные моды учитываются с помощью модели МакНабба (слева) и тензора поврежденности (справа)

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

### Основные результаты

1. Исследовано влияние диффузии под действием напряжений на скорость распространения фронта химической реакции. Для описания этих процессов использована модель тензора химического сродства, а также рассмотрена зависимость коэффициента диффузии от механических нагрузок. В дополнение к рассмотрению феноменологически мотивированной зависимости коэффициента диффузии от напряжения процесс диффузии также исследовался на основе рационально сформулированной модели тензорной диффузии. Кинетика распространения фронта химической реакции в зависимости от приложенных внешних нагрузок исследована для двух краевых задач: прямоугольного блока в плоско-напряженном состоянии и тела со сферической симметрией.
2. Для определения энергии связи водорода в гидриде титана были проведены различные эксперименты в одних и тех же условиях на порошковых образцах гидрида титана. На основании экспериментальных данных методом горячей вакуумной экстракции водорода построены спектры термодесорбции при ступенчатом изменении температуры. Следуя модели Киссинджера, согласно которой распад твердого тела является химической реакцией первого порядка, были построены зависимости Аррениуса, из которых были определены значения энергии связи.
3. В результате применения подхода линейной неравновесной термодинамики было получено уравнение локального баланса диффузионной составляющей, учитывающее зависимость процесса диффузии от



напряженно-деформированного состояния твердого тела, концентрации газовой составляющей внутри него и других термомеханических характеристик. Это уравнение было специфицировано на случай транспорта водорода в металлы из внешней среды, были исследованы влияния линейно-упругих полей напряжений. В уравнение несколькими способами был введен второй канал диффузии, отвечающий за массоперенос связанного водорода.

4. Для анализа результатов полученных моделей диффузии и их верификации были численно решены осесимметричная и плоская задачи. Разработаны, построены и апробированы численные методы для решения связанных краевых задач диффузии.
5. Разработан и реализован комплексный подход к описанию возникновения и поведения насыщенного водородом поверхностного слоя в металлах, наблюдаемого экспериментально.

### **Публикации по материалам диссертации**

#### **В изданиях, рекомендованных ВАК РФ**

1. Григорьева П.М. Влияние выбора ловушечной модели на диффузию водорода в металлы из внешней среды // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. Т. 15. № 3. - С. 71–82.
2. Grigoreva P., Vilchevskaya E. N., Muller W. H. Modeling stress-affected chemical reactions in solids—a rational mechanics approach // Advances in Mechanics of Microstructured Media and Structures. – Springer, Cham, 2018. – С. 157–183.

#### **В изданиях, входящих в базы данных Scopus/Web of Science**

3. Grigoreva P., Vilchevskaya E. N., Muller W. H. Stress and Diffusion Assisted Chemical Reaction Front Kinetics in Cylindrical Structures // Contributions to Advanced Dynamics and Continuum Mechanics. – Springer, Cham, 2019. – С. 53–72.
4. Grigoreva P., Vilchevskaya E., Polyanskiy V. The influence of elastic deformations in high-strength structural materials on the hydrogen transport // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2021. – Т. 225. – С. 1010.
5. Grigoreva P. M., Vilchevskaya E. N., Polyanskiy V. A. Influence of Linear Elastic Stresses on Hydrogen Diffusion into Metals // Advances in Hydrogen Embrittlement Study. – 2021. – С. 143–157.
6. Grigoreva P. M. et al. Determination of the Activation Energy of Hydrogen from Their Compounds with Titanium // Advances in Hydrogen Embrittlement Study. – 2021. – С. 131–142.

**В изданиях, входящих в базу данных РИНЦ**

7. Grigoreva P. M., Vilchevskaya E. N. Influence of diffusion models on chemical reaction front kinetics //Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2018. – Т. 2018. – №. 6. – С. 59–82.
8. Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Решение связанных краевых задач механохимии //Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Лучшие доклады. – 2018. – С. 218–222.
9. Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Кинетика фронта химической реакции в телах с осевой симметрией в задачах механохимии //Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. отв.ред. Я.А. Гатаулин – 2018. – С. 74–77.
10. Григорьева П. М., Вильчевская Е. Н. Выбор модели диффузии и его влияние на кинетику химической реакции // Проблемы динамики взаимодействия деформируемых сред. Труды IX международной конференции. – 2018. – С. 133-137.