

DOI: 10.5862/JPM.225.14

УДК 539.422.22

*А.К. Беляев¹, Н.Р. Кудинова²,
В.А. Полянский¹, Ю.А. Яковлев²*

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

² Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД, С ПОМОЩЬЮ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В работе предлагается двухконтинуальная реологическая модель, учитывающая изменения энергий связи водорода. Она позволяет описывать перенос и накопление водорода в металлах и связанные с накоплением водорода изменения механических свойств металлов. С помощью предложенной реологической модели можно также описать переход водорода из подвижного в связанное состояние при соответствующих изменениях напряженно-деформированного состояния материала. Кроме того, предложенная модель позволяет одновременно описывать изменения в материале, связанные с присоединением водорода к атомам матрицы. Указанные процессы приводят к ослаблению и разрушению материала.

РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДА, ДВУХКОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ.

Введение

Чрезвычайно важной задачей является учет влияния водорода на механические характеристики материалов. Взаимодействие водорода с твердыми материалами является хорошим примером влияния малого параметра в механике. Например, у алюминиевых сплавов со средними массовыми концентрациями водорода 0,4 – 0,8 ppm (миллионные массовые доли) наблюдается хрупкость, индуцированная водородом.

Водородная хрупкость является причиной многих катастроф, поэтому ее механизмы тщательно исследуются [1 – 6].

Создание современных конструкций невозможно без предварительного точного расчета на прочность. А поскольку водород сильно влияет на прочность металлов, моделированию такого влияния посвящено множество работ. Среди них можно выделить несколько основных подходов, учитывающих влияние водорода на зарождение и движение дислокаций, на развитие трещин; подходов, учитывающих внутреннее давление водорода в металле; развиты и физические подходы.

Образование и движение дислокаций, их влияние на локальную пластичность (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)) вблизи вершин трещин приводит к развитию локальной пластичности материала вследствие очень высокой концентрации дислокаций. Механизм HELP был впервые описан в работе [7]. Затем в статьях [8 – 10] на основании физических соображений о потенциалах взаимодействия водорода с дислокациями предложены определяющие уравнения, моделирующие локальные изменения свойств материала в устье микротрещины.

Вместе с тем, расчеты, выполненные в работе [8], показывают, что существенные изменения механических свойств материала происходят при локальных концентрациях водорода порядка 9000 ppm, что является очень большой величиной для большинства металлов.

В определяющие уравнения заложена неявная степенная зависимость от локальной концентрации водорода, которую невозможно измерить непосредственно, т. е. параметры уравнений (в том числе и показатель степени) могут быть оценены только

косвенно. Указанное обстоятельство не позволяет определить эти параметры для конкретных материалов экспериментально и может приводить к значительным ошибкам при расчете на прочность.

Для верификации модели в работе [11] выполнен расчет локальной пластичности при рассмотрении трещины со сферической вершиной. При этом показано, что даже модельные локальные концентрации водорода всего в 100 раз выше средних исходных. С учетом того, что эти средние составляют обычно значения порядка 1 ppm, локальные концентрации не превышают 100 ppm. Таким образом, проверочный расчет не подтверждает, что под действием внешних механических нагрузок возможно локальное накопление водорода в металлах до концентраций порядка 9000 ppm (имеются в виду стали).

Вторым источником возможных ошибок модели HELP является использование в ней модифицированного закона Фика [12]. В этот закон явно входит температурная зависимость коэффициентов влияния поля напряжений, но не входит экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры, что говорит о несбалансированном учете скоростей теплового движения частиц водорода и основной матрицы материала. Другими словами, влияние температуры на матрицу учитывается, а на водород – нет.

Существует еще целый ряд неопределенностей, о которых пишут авторы модели, в частности имеется нелинейная зависимость внутреннего потенциала от величины напряжений и от концентрации водорода. Поскольку такая модель предполагает, что рассматриваются огромные локальные концентрации, многократно превышающие наблюдаемые на практике, все нелинейности должны играть большую роль.

Известна также модель отслаивания (Hydrogen-Enhanced DEcohesion (HEDE)) [13], аналогичная HELP. Разница заключается в том, что в HEDE-модели учитывается снижение энергии образования свободных поверхностей разрушения при увеличении локальной концентрации водорода.

В статье [14] отмечено, что модель HELP требует огромных вычислительных ресурсов при решении любой прикладной задачи, поэтому единственным выходом является использование континуальной модели развития дислокаций. Однако такая замена часто оказывается неадекватной, и авторы предлагают пользоваться критерием роста субмикротрещины, т. е. сводят все «водородные» проблемы к моделированию развития трещины и снижению трещиностойкости.

Развитие индуцированных водородом трещин моделируется в работе [15]. Изначально предполагается, что трещина уже сформирована вдоль стенки трубы, а водород при диффузии внутрь трещины переходит в молекулярное газообразное состояние и создает избыточное давление, способствующее росту трещины. Градиент химического потенциала, который зависит от напряжений, считается основной причиной диффузии водорода. Дополнительно учитывается снижение трещиностойкости за счет изменения параметров в критерии разрушения при определении условий роста трещины. В результате удается рассчитать только скорость роста трещины, которая сравнивается с экспериментальными результатами [16]. При этом связь модели с реальными физическими механизмами влияния водорода отсутствует.

В статье [17] обсуждаются двух- и трехмерные постановки задачи о развитии «водородной» трещины. Установлены существенные различия в значениях наибольшего напряжения отслаивания и пороговой интенсивности напряжений, которые используются для описания свойств металла при аппроксимации одних и тех же экспериментальных результатов. Оказывается, что их надо задавать по-разному. Для большей определенности в работе [18] эти параметры рекомендовано подбирать на основании только трехмерной модели.

В статье [19] представлен теоретический расчет изменений модуля сдвига и параметров кристаллической решетки сплава платина-цирконий. Этот расчет сделан с использованием волнового псевдопотенциала. В качестве исходного взято соот-

ношение, в котором на один атом водорода приходится три-четыре атома матрицы (4000 ppm), что совершенно невероятно для обычных конструкционных материалов. И даже в сплавах циркония при таких концентрациях водорода образуются гидриды, т. е. с механической точки зрения металл превращается в композит.

В статье [20] учитывается изменение тензора напряжений вследствие внутреннего давления, которое создает водород, внедряясь в матрицу металла. Проведено моделирование испытаний образцов на растяжение методом конечных элементов (МКЭ), и результаты сопоставлены с экспериментальными данными [21]. В отличие от предыдущих работ, рассматривается влияние водорода только на шаровую часть тензора напряжений. При таком подходе влияние водорода обнаруживается только при концентрациях свыше 17 ppm, что для сталей является большим значением (согласно известным экспериментальным данным, например [33], в среднем такое влияние начинается с величины, в несколько раз меньшей).

Еще одним основанием для сомнений в адекватности проведенного сопоставления результатов МКЭ-расчета с данными работы [20] является недостаточно полное описание условий проведения эксперимента. При испытаниях проводилось растяжение образцов с канавкой при одновременном катодном наводороживании. Судя по описанию опыта, концентрация водорода никак не контролировалась. Более того, приведенные в работе [20] графики зависимостей напряжений от деформаций являются техническими. Их недостаток состоит в том, что они не учитывают изменения диаметра шейки образца, а это приводит к недооценке фактического предела прочности и упругих модулей по данным этих кривых.

Для моделирования водородной хрупкости применяется также метод молекулярной динамики [22 – 24], но из-за малости моделируемых ансамблей указанный метод позволяет описывать только микромеханизмы в вершине микротрещины или дислокации, что не дает возможности моделировать по-

ведение конструкций. Этим же недостатком обладает квантовомеханический подход [25, 26]: из-за большой неоднородности реальных металлов он применим только для описания поведения трещин в идеальных кристаллах или для моделирования поведения отдельных микротрещин и дислокаций.

Таким образом, для прогнозирования поведения конструкций из материалов, содержащих водород, необходима макро-модель, учитывающая влияние малых концентраций водорода на механические характеристики материалов.

Двухкомпонентный континуум для моделирования водородной деградации материалов

Водород внутри материалов находится в ловушках различной природы: дислокациях, микротрещинах, на поверхности зерен и т. п. [1, 2]. Каждому типу ловушек может быть сопоставлена своя энергия связи [27].

При исследовании взаимодействия металл – водород установлено, что важную роль играет распределение концентрации водорода по типам ловушек или уровням энергии связи [28]. Например, в сталях общее содержание водорода составляет 0,2 – 4,0 ppm. Однако только водород с низкой энергией связи (т. е. диффузно-подвижный) сильно влияет на прочность и пластичность. Напротив, в алюминиевых сплавах весь растворенный водород имеет низкую энергию связи – 0,2 – 0,8 эВ. Концентрации диффузно-подвижного водорода, которые важны для механической прочности, имеют сходные значения в сталях и алюминиевых сплавах – они составляют менее 1 ppm. В сталях диффузно-подвижный водород составляет 5 – 10 % от общей массы разведенного водорода. Напротив, в алюминиевых сплавах практически весь растворенный водород является диффузно-подвижным.

Водород с низкой энергией связи стремится к зонам растягивающих напряжений (эффект Горского [29]). Накопление водорода в зоне разрушения происходит как в результате сорбции из окружающей среды, так и при перераспределении его есте-

ственных концентраций внутри материала. Водород с низкой энергией связи легко диффундирует; вместе с тем, малое значение энергии связи указывает на то, что его взаимодействие с металлом очень слабое. Водород с высокой энергией связи, напротив, взаимодействует с металлом очень интенсивно, но при этом очень медленно перемещается внутри металла. Механические свойства вмещающего материала ухудшаются, прежде всего, вследствие жесткого взаимодействия, так как водород, присоединившийся к атомам металла, отнимает энергию у кристаллической структуры.

Таким образом, процесс увеличения энергии связи водорода сопровождается уменьшением на ту же величину энергии связи внутри кристаллической структуры и связанной с этим деградацией ее механических характеристик [30]. Следовательно, материал, содержащий водород, можно представить состоящим из двух взаимодействующих континуумов. Масса диффузно-подвижного водорода внутри произвольного объема V записывается в виде следующего интеграла:

$$m_H^- = \int_V \rho_H^- dV.$$

Здесь m_H^- , ρ_H^- – масса и объемная плотность диффузно-подвижного водорода.

В дифференциальной форме уравнение баланса массы водорода имеет вид

$$\frac{\partial \rho_H^-}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_H^- \rho_H^-) = j_H^-,$$

где j_H^- – объемный источник диффузно-подвижного водорода, \mathbf{v}_H^- – вектор скорости его перемещения.

В терминах концентрации $N_H^- = \rho_H^- / m_H$ уравнение баланса массы водорода может быть записано в форме

$$\frac{\partial N_H^-}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_H^- N_H^-) = \frac{j_H^-}{m_H}.$$

Для водорода, связанного с матрицей материала, можно записать аналогичное уравнение баланса массы:

$$\frac{\partial N_H^+}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_H^+ N_H^+) = \frac{j_H^+}{m_H},$$

где N_H^+ , \mathbf{v}_H^+ – концентрация и скорость

частиц связанного водорода (а также связанных с ними частиц материала, вмещающего водород).

Равенство $-j_H^- = j_H^+ = j$ означает отсутствие распределенного внутреннего поступления водорода внутри материала. Мы описываем, таким образом, только переход водорода из одного состояния в другое и его перераспределение за счет диффузии.

Как уже было отмечено, концентрации водорода, критические для механических свойств материала, как правило, невелики. Следовательно, можно описать внутренний переход частиц водорода между энергетическими уровнями в виде линейных соотношений:

$$j = \alpha N_H^- - \beta N_H^+. \quad (1)$$

Перейдем к уравнениям динамики вмещающего материала. С точки зрения реологии, это уравнения первого континуума. Этот континуум моделирует твердое тело и присоединенные к его частицам частицы водорода. Динамическое уравнение первого континуума имеет вид

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = (\rho_0 + \rho_H^+) \dot{\mathbf{v}}_H^+ + j \dot{\mathbf{v}}_H^+ + \mathbf{R},$$

где $\boldsymbol{\tau}$ – тензор напряжений, \mathbf{R} – сила взаимодействия между вмещающей средой и диффузно-подвижным водородом (между континуумами).

Второй континуум, моделирующий диффузно-подвижный водород, очевидно можно моделировать как идеальный газ. Давление газа p имеет положительный знак при сжатии. Поэтому можно записать динамическое уравнение в форме

$$-\nabla p = \rho_H^- \dot{\mathbf{v}}_H^- - j \dot{\mathbf{v}}_H^- - \mathbf{R}.$$

Модуль вектора скорости частиц диффузно-подвижного водорода \mathbf{v}_H^- имеет малую величину, так как эта скорость описывает диффузию водорода в твердом теле.

Упругая энергия деформаций твердого тела состоит из двух частей: шаровой и сдвиговой. Соответственно, мы можем выделить сферическую часть и девиатор тензора инерции

$$\boldsymbol{\tau} = \sigma \mathbf{I} + \mathbf{s},$$

где σ – главные напряжения, \mathbf{s} – девиатор,

\mathbf{I} – единичный шаровой тензор.

Эффект Горского состоит в том, что энергия объемного растяжения определяет диффузию водорода и взаимодействие водорода с матрицей вмещающего материала. Следовательно, можно считать, что только сферическая часть тензора напряжений будет зависеть от второго континуума. Уравнения динамики двухконтинуальной сплошной среды в этом случае имеют вид

$$\nabla \sigma = (\rho_0 + \rho_H^+) \frac{\partial \mathbf{v}_H^+}{\partial t} + \mathbf{j} \mathbf{v}_H^+ + \mathbf{R} - \nabla \cdot \mathbf{s},$$

$$-\nabla p = \rho_H^- \frac{\partial \mathbf{v}_H^-}{\partial t} - \mathbf{j} \mathbf{v}_H^- - \mathbf{R}.$$

Для простоты дальнейшего анализа ограничимся одномерным случаем, так как он позволяет проиллюстрировать основную идею построения реологической модели материала, содержащего небольшие естественные концентрации водорода.

Рассмотрим одномерную идеализованную кристаллическую решетку материала. Ее можно схематически изобразить в виде точечных масс, соединенных пружинами (рис. 1). Ослабление взаимодействия частиц материала, вызванное «присоединением» к кристаллической матрице частиц водорода, создает цепочку новых упругих связей в кристаллической решетке. Эти связи меняют жесткость всей цепочки. Очевидно, что в данном случае можно пренебречь массой частиц водорода, т. е. считать, что $m_0 \gg m_H$.

Для реологической модели неважно, каким образом происходит физическое взаимодействие. Частицы водорода могут быть атомами, молекулами или более сложными образованиями, например молекулами гидридов. То же самое относится к частицам



Рис. 1. Одномерная модель кристаллической решетки с присоединенными частицами водорода;

C_0, C_H – жесткость упругих связей в кристаллической решетке при отсутствии и в присутствии частиц водорода соответственно

материала (именно поэтому мы используем термин «частицы»).

Общую жесткость цепи с учетом объемной концентрации частиц водорода N_0 можно получить из следующего соотношения:

$$\frac{N_0}{C_{\Xi}} = \frac{N_0 - N_H^+}{C_0} + \frac{N_H^+}{C_H}.$$

Определяющее уравнение, построенное по аналогии с одномерной моделью, содержащей присоединенные частицы водорода, имеет вид

$$\sigma = E_{\Xi} \varepsilon, \quad E_{\Xi} = \frac{E_0 E_H N_0}{N_0 E_H + N_H^+ (E_0 - E_H)},$$

где σ – напряжение; N_0 – объемная концентрация частиц кристаллической решетки в элементарном объеме; N_H^+ – объемная концентрация частиц кристаллической решетки, к которым «присоединились» частицы водорода с жесткостью упругой связи C_H (и, одновременно, объемная концентрация частиц связанного водорода); E_H – эквивалентный упругий модуль, характеризующий жесткость измененной водородом связи в кристаллической решетке материала; E_0 – исходный упругий модуль материала, не содержащего водород; ε – деформация; E_{Ξ} – общий упругий модуль материала, содержащего водород.

Величина E_{Ξ} может быть значительно меньше, чем исходный упругий модуль материала, не содержащего водород, так как $E_H \ll E_0$:

$$\begin{aligned} E_{\Xi} &= E_H \frac{E_0 N_0}{N_0 E_H + N_H^+ E_0} \approx \\ &\approx E_H \frac{1}{(N_H^+ / N_0)} \ll E_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Сильное влияние концентрации присоединенных частиц водорода N_H^+ на общий модуль упругости наглядно демонстрирует приведенное выше уравнение: чем выше доля присоединенных частиц водорода N_H^+ / N_0 , тем ниже модуль упругости материала.

Число частиц решетки, к которым присоединены частицы водорода, зависит от напряженного состояния решетки в каждой

точке и от времени. Незвестную функциональную зависимость E_{\pm} от $N_{\text{H}}^+(\varepsilon, x, t)$ следует определять с помощью модели двухкомпонентного континуума.

Из соотношения (2) уравнение для

$$\sigma = \sigma(\varepsilon, N_{\text{H}}^+(\varepsilon, x, t))$$

можно получить на основании стандартной формы для одномерной упругой цепи:

$$\begin{aligned} \sigma = E_{\pm}\varepsilon &= E_0\varepsilon \left[1 - \frac{N_{\text{H}}^+}{N_{\text{H}}^+ + N_0 E_{\text{H}} / (E_0 - E_{\text{H}})} \right] \approx \\ &\approx E_0\varepsilon \left[1 - \frac{N_{\text{H}}^+}{N_{\text{H}}^+ + N_0 E_{\text{H}} / E_0} \right]. \end{aligned}$$

Это уравнение иллюстрирует зависимость напряжений от концентрации присоединенных частиц водорода.

По аналогии с идеальным газом, находящимся в порах и пустотах материала, определяющее уравнение, описывающее связь давления p и плотности второй среды ρ_{H}^- , имеет вид

$$p = \frac{3}{2} N_{\text{H}}^- kT,$$

где N_{H}^- – объемная концентрация частиц подвижного водорода, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура подвижного континуума.

Мы полагаем, что силу взаимодействия R между подвижными частицами водорода и решеткой можно также описать в рамках подхода, используемого для потока идеального газа. Это позволяет получить следующее представление для величины R :

$$R = F(\varepsilon)\rho_{\text{H}}^-[v_{\text{H}}^- - v_{\text{H}}^+]. \quad (3)$$

Силу взаимодействия можно рассматривать как линейную функцию от разности скоростей частиц двухконтинуальной сплошной среды. Параметр $F(\varepsilon)$ (зависит от деформаций ε) пропорционален площади «проходного сечения» и определяется свойствами материала, такими как параметры кристаллической решетки, площадь поверхности кристаллических зерен, соотношение этой площади с объемом зерна, пористостью и т. п.

Источниковый член J взят нами в форме, предложенной в работе [31], т. е. анало-

гично формуле (1):

$$J = \alpha N_{\text{H}}^- - \beta N_{\text{H}}^+,$$

где α, β – положительные коэффициенты, описывающие сорбцию и десорбцию диффузно-подвижного водорода внутри кристаллической решетки из каналов диффузии.

Роль этих коэффициентов можно проиллюстрировать, если использовать решение уравнений баланса частиц в предположении равномерного распределения объемной концентрации связанных и подвижных частиц водорода [31]. Указанная система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{H}}^+}{dt} &= \alpha N_{\text{H}}^- - \beta N_{\text{H}}^+, \\ \frac{dN_{\text{H}}^-}{dt} &= -\alpha N_{\text{H}}^- + \beta N_{\text{H}}^+. \end{aligned} \quad (4)$$

Налагаем следующие начальные условия:

$$N_{\text{H}}^+(0) = 0, \quad N_{\text{H}}^-(0) = \Psi^-.$$

Это означает, что в начальный момент времени в материале нет связанного водорода, а диффузно-подвижный имеет концентрацию Ψ^- . В этом случае решения системы (4) имеют вид:

$$\begin{aligned} N_{\text{H}}^+ &= \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \Psi^- (1 - e^{-(\alpha+\beta)t}), \\ N_{\text{H}}^- &= \Psi^- \left[1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha+\beta)t}) \right]. \end{aligned}$$

Полученные временные зависимости приведены на рис. 2. Они демонстрируют процесс насыщения водородом вмещающей среды и снижения концентрации диффузно-подвижного водорода до равновесных значений, определяемых коэффициентами сорбции и десорбции. Параметры α и β должны определяться экспериментально, так как механизмы сорбции и десорбции лежат вне нашего рассмотрения.

Следует отметить, что уравнение (4) описывает обмен частиц водорода с различной энергией связи (связанных и подвижных) при условии, что мобильные частицы водорода имеют нулевую скорость. Как следует из уравнения (3), это реализуется при условии $F(\varepsilon) = 0$, т. е. когда перенос подвижных

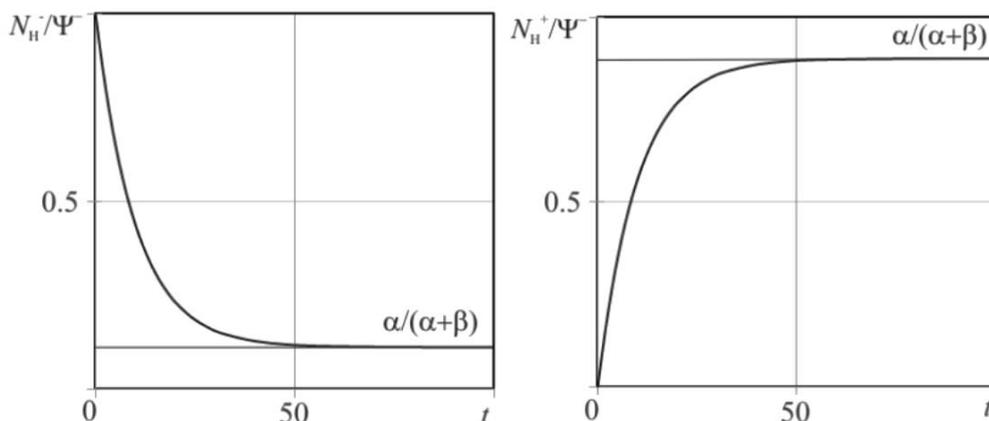


Рис. 2. Зависимости нормализованных концентраций диффузно-подвижных (N_H^-) и связанных (N_H^+) частиц водорода от времени при их равномерном пространственном распределении в кристаллической решетке. α, β – положительные коэффициенты, описывающие сорбцию и десорбцию диффузно-подвижного водорода внутри кристаллической решетки; Ψ^- – его начальная концентрация

частиц водорода исключен. Очевидно, что в этом случае весь диффузно-подвижный водород будет менять свою энергию связи и прикрепляться к частицам вмещающей среды при условии, что $\alpha \gg \beta$.

После замены

$$\rho_H^+ = m_H N_H^+, \quad \rho_H^- = m_H N_H^-, \quad \text{и} \quad n^+ = \frac{N_H^+}{N_0}$$

мы можем записать полную систему уравнений двухконтинуальной сплошной среды для одномерного случая в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial x} &= (\rho_0 + \rho_H^+) \frac{\partial v_H^+}{\partial t} + J v_H^+ + R, \\ -\frac{\partial p}{\partial x} &= \rho_H^- \frac{\partial v_H^-}{\partial t} + J v_H^- - R, \\ \frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_0 v_H^+)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial N_H^+}{\partial t} + \frac{\partial (N_H^+ v_H^+)}{\partial x} &= J / m_H, \\ \frac{\partial N_H^-}{\partial t} + \frac{\partial (N_H^- v_H^-)}{\partial x} &= -J / m_H. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{E_0 E_H}{E_H + n^+(E_0 - E_H)} \varepsilon, \\ R &= F(\varepsilon) \rho_H^- [v_H^+ - v_H^-], \end{aligned}$$

$$J = \alpha N_H^- - \beta N_H^+.$$

Полученная система уравнений (5) является полной. Вместе с тем, эти уравнения обладают сильной нелинейностью. По этой причине для дальнейшего анализа мы ограничим наше рассмотрение случаем статического одноосного растяжения-сжатия.

Необходимо отметить, что понятие статического напряженного состояния является весьма условным. Его следует отнести к балансовым уравнениям сплошной среды (5). Предположение о статическом деформировании позволяет описывать движение второго компонента чистыми кинематическими соотношениями. Иными словами, изменение структуры материала со временем – это своего рода «динамика». Поэтому естественно искать решение проблемы в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{st} + \tilde{\varepsilon}(x, t), \quad v_H^+ = 0 + \tilde{v}_H^+, \quad v_H^- = 0 + \tilde{v}_H^-,$$

где ε_{st} – равномерная статическая деформация.

Очевидно, что функциональную зависимость $N_H^+ = N_H^+(x, \varepsilon, t)$ можно представить в виде

$$N_H^+(x, \varepsilon_{st} + \tilde{\varepsilon}, t) = N_H^+(x, \varepsilon_{st}, t) + \left. \frac{\partial N_H^+}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \tilde{\varepsilon}(x, t).$$

Соответственно для напряжений σ

можно записать следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_{st} + \tilde{\sigma} = E_0 \left[1 - \frac{n^+}{E_H / E_0 + n^+} \right] \varepsilon_{st} + E_0 \left[1 - \frac{n^+}{E_H / E_0 + n^+} \right] \tilde{\varepsilon} + O(\tilde{\varepsilon}).$$

Необходимо отметить, что σ связано с $\tilde{\varepsilon}$, т. е. имеются индуцированные напряжения, связанные с реорганизацией внутренней структуры, которая генерирует напряжения $\tilde{\sigma}$.

Сложная зависимость напряжения

$$\sigma = \sigma(\varepsilon, N_H^+(\varepsilon, x, t)) = \sigma(\varepsilon, N_0 \cdot n^+(\varepsilon, x, t))$$

от деформации преобразует первое уравнение системы (5) в уравнение

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial n^+} \left[\frac{\partial n^+}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial n^+}{\partial x} \right] = (\rho_0 + \rho_H^+) \frac{\partial v_H^+}{\partial t} + J v_H^+ + R.$$

Оставаясь в рамках статического подхода, мы можем переписать это уравнение в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{st}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon_{st}}{\partial x} &= 0; \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial x} &= (\rho_0 + \rho_H^+) \frac{\partial \tilde{v}_H^+}{\partial t} + J \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \tilde{v}_H^+ + R \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} - \frac{\partial \sigma}{\partial n^+} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \frac{\partial n^+}{\partial x} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \sigma &= E_0 \varepsilon_{st} \left\{ 1 - \left[\frac{n^+}{n^+ + E_H / E_0} \right] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \right\}, \\ \tilde{\sigma} &= E_0 \tilde{\varepsilon} \left\{ 1 - \left[\frac{n^+}{n^+ + E_H / E_0} \right] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \right\}, \\ R \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} &= -F(\varepsilon_{st}) \rho_H^- v_H^-. \end{aligned} \quad (7)$$

Второе уравнение в системе (6) описывает зависимость поля напряжений $\tilde{\varepsilon}$, индуцированного изменением структуры связей, для случая, когда известен главный член

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n^+} \cdot \frac{\partial n^+}{\partial x} \Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}}.$$

Для второго континуума мы можем записать следующие соотношения:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = F(\varepsilon_{st}) m_H N_H^- v_H^-, \quad p = \frac{3}{2} N_H^- kT, \quad (8)$$

где $\rho_H^- = m_H \cdot N_H^-$ — плотность диффузно-подвижного водорода.

Урвнения (8) преобразуются к виду

$$\frac{3}{2} kT \frac{\partial N_H^-}{\partial x} = -F(\varepsilon_{st}) m_H N_H^- v_H^-.$$

Последнее уравнение аналогично закону Дарси, в котором коэффициент диффузии зависит от поля деформаций ε_{st} .

Таким образом, для скоростей частиц водорода (второго континуума) получим выражение

$$v_H^- = -\frac{3kT}{2F(\varepsilon_{st}) m_H} \frac{1}{N_H^-} \frac{\partial N_H^-}{\partial x}. \quad (9)$$

К приведенным выше уравнениям необходимо добавить уравнения баланса для числа связанных и диффузно-подвижных частиц водорода:

$$\begin{aligned} N_0 \frac{\partial n^+}{\partial t} &= \alpha N_H^- - \beta N_0 n^+, \\ \frac{\partial N_H^-}{\partial t} + \frac{\partial N_H^- v_H^-}{\partial x} &= -(\alpha N_H^- - \beta N_0 n^+). \end{aligned}$$

Используя выражение (9), получим из этих уравнений новое уравнение для доли частиц связанного водорода в материале:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 n^+}{\partial t^2} + (\alpha + \beta) \frac{\partial n^+}{\partial t} - \\ - \frac{3kT}{2m_H F(\varepsilon_{st})} \left[\beta \frac{\partial^2 n^+}{\partial x^2} + \frac{\partial^3 n^+}{\partial t \partial x^2} \right] = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнение (10) представляет собой уравнение смешанного типа, так как содержит члены, типичные для гиперболических уравнений: $\partial^2 n^+ / \partial t^2$, $\partial^2 n^+ / \partial x^2$, а также члены, типичные для уравнений параболического типа: $\partial n^+ / \partial t$, $\partial^3 n^+ / \partial t \partial x^2$. Это означает, что подробный анализ нестационарной задачи при конечном начальном возмущении должен продемонстрировать

характерный движущийся фронт увеличения (или уменьшения) концентрации частиц водорода.

Для того чтобы провести анализ этого уравнения, используем метод разделения переменных Фурье. Для этого мы предполагаем, что

$$n^+(t, x) = T_+(t) \cdot X_+(x).$$

Тогда

$$\frac{\ddot{T}_+(t) + (\alpha + \beta)\dot{T}_+(t)}{\frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})}(\beta T_+(t) + \dot{T}_+(t))} = \frac{X_+''(x)}{X_+(x)} = -\gamma_x^2.$$

Отсюда получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для $X_+(x)$:

$$X_+''(x) + \gamma_x^2 X_+(x) = 0,$$

а также обыкновенное дифференциальное уравнение для $T_+(t)$:

$$\ddot{T}_+(t) + (\alpha + \beta + \gamma_x^2 \frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})})\dot{T}_+(t) + \gamma_x^2 \frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})} \beta T_+(t) = 0.$$

Будем решать задачу при следующих начальных условиях:

$$n^+(0, x) = 0,$$

$$N_H^-(0, x) = \Psi^- \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right), \quad (11)$$

$$\dot{n}^+(0, x) = \frac{\alpha \Psi^-}{N_0} \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right),$$

где параметр λ определяется параметрами микроструктуры рассматриваемого материала.

Сначала построим уравнения для постоянного члена ряда $X_+(x)$ на основании начальных условий (11). В этом случае $\gamma_x^2 = 0$ и уравнение для временного множителя $T_+(t)$ имеет вид:

$$\ddot{T}_+(t) + (\alpha + \beta)\dot{T}_+(t) = 0.$$

Решениями этого уравнения будут функции вида

$$T_+(t) = T_0 + T_1 e^{-(\alpha+\beta)t},$$

где константы T_0 и T_1 определяются начальными условиями.

Для второго члена ряда $X_+(x)$ значение $\gamma_x^2 = 4\pi^2 / \lambda^2$, и уравнение для $T_+(t)$ имеет

вид

$$\ddot{T}_+(t) + \left(\alpha + \beta + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})} \right) \dot{T}_+(t) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})} \beta T_+(t) = 0. \quad (12)$$

Введем обозначение

$$G(\epsilon_{st}) = \frac{3kT}{2m_H F(\epsilon_{st})} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2.$$

Тогда уравнение (12) примет форму

$$\ddot{T}_+(t) + (\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}))\dot{T}_+(t) + G(\epsilon_{st})\beta T_+(t) = 0.$$

Его решением является функция

$$T_+(t) = T_3 e^{-\xi_1 t} + T_4 e^{-\xi_2 t},$$

где

$$\xi_1 = \frac{1}{2} \left[\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}) - \sqrt{(\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}))^2 - 4\beta G(\epsilon_{st})} \right];$$

$$\xi_2 = \frac{1}{2} \left[\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}) + \sqrt{(\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}))^2 - 4\beta G(\epsilon_{st})} \right].$$

Подстановка в начальные условия дает после интегрирования по полному периоду гармоники следующие соотношения:

$$T_0 = -T_1 = \frac{\alpha \Psi^-}{N_0 (\alpha + \beta)},$$

$$T_3 = -T_4 = \frac{\alpha \Psi^-}{N_0 \sqrt{(\alpha + \beta - G(\epsilon_{st}))^2 + 4\beta G(\epsilon_{st})}}.$$

Эти выражения позволяют записать окончательный вид решения для относительной доли связанных частиц водорода:

$$n^+(t, x) = \frac{\alpha \Psi^-}{N_0} \left(\frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)t}}{\alpha + \beta} + \frac{(e^{-\xi_1 t} - e^{-\xi_2 t}) \cos \frac{2\pi x}{\lambda}}{\sqrt{(\alpha + \beta + G(\epsilon_{st}))^2 - 4\beta G(\epsilon_{st})}} \right). \quad (13)$$

Как и следовало ожидать, равномерно распределенный по объему диффузно-

подвижный водород будет увеличивать энергию связи независимо от диффузии, а неравномерно распределенный водород должен диффундировать, и скорость диффузии будет определяться функцией $F(\varepsilon_{st})$ — условным размером «проходного сечения» каналов диффузии водорода в зависимости от деформации ε_{st} .

Уменьшение величины $F(\varepsilon_{st})$ приводит к увеличению $G(\varepsilon_{st})$. Если $F(\varepsilon_{st}) \rightarrow 0$, то ξ_1 будет стремиться к 0 и множитель $(e^{-\xi_1 t} - e^{-\xi_2 t})$ в формуле (13) будет стремиться к $e^{-\beta t}$. Эта разность экспонент определяет неоднородность в распределении концентрации водорода вдоль пространственной координаты. Следовательно, перераспределение концентраций водорода в результате диффузии будет замедляться. В предельном случае мы получим следующую формулу:

$$n^+(t, x) = \frac{\alpha \Psi^-}{N_0} \left(\frac{1}{\alpha + \beta} + \frac{e^{-\beta t}}{G(\varepsilon_{st})} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right).$$

Это означает, что и в предельном случае перераспределение частиц водорода будет определяться только процессами сорбции и десорбции.

Уравнения системы (7) можно использовать для моделирования влияния водорода на зависимость $\sigma(\varepsilon)$, которую легко можно измерить. Стоит отметить, что эффекты, связанные с изменением температуры, а также нелинейные явления, вызванные из-

менением содержания связанного водорода из-за деформации материала, могут быть описаны в рамках предлагаемой модели.

Экспериментальные данные работы [32] показывают, что предел текучести особенно сильно зависит от концентрации водорода.

Для упругого материала с линейной собственной упругостью логично предположить, что площадь свободных поверхностей при малых деформациях пропорциональна самой деформации. Следовательно, коэффициенты α и β должны линейно зависеть от деформации. Тогда при малых деформациях мы можем принять линейную зависимость для отношения коэффициентов:

$$\frac{\beta}{\alpha} = k_0 + k_1 \varepsilon. \quad (14)$$

Последнее соотношение описывает изменение свойств материала в процессе перераспределения в нем водорода. Оно позволяет получить хорошую аппроксимацию экспериментальных данных. На рис. 3 представлена зависимость максимальных растягивающих напряжений от начальной концентрации диффузно-подвижного водорода для стали. Расчетная зависимость сопоставлена с экспериментальными данными. Эти данные были получены в работе [33] для стали AISI 4135 (показаны на рис. 3 квадратиками).

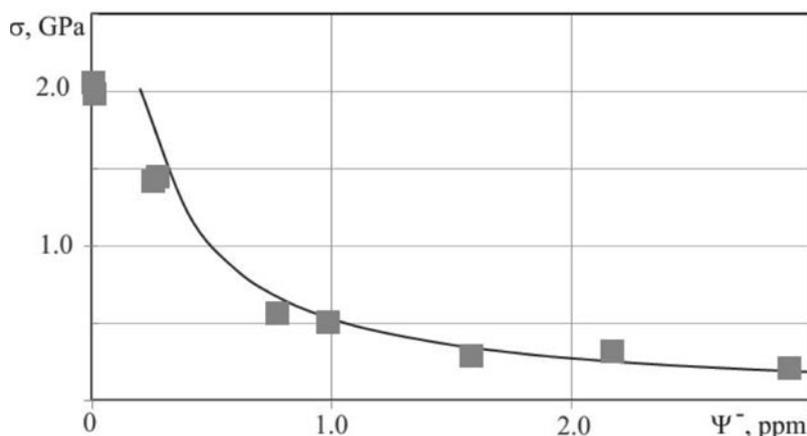


Рис. 3. Расчетные (линия) и экспериментальные (символы) значения максимальных растягивающих напряжений в стали марки AISI 4135 в зависимости от начальной концентрации диффузно-подвижного водорода; расчет выполнен с помощью предлагаемой реологической модели, экспериментальные данные взяты из работы [33]

Предлагаемый подход был использован для исследования влияния водорода на напряжения в стенках трубопровода [34] и на усталостную прочность металлов [35, 36].

Обсуждение результатов

Расхождение между теоретическими и экспериментальными данными (см. рис. 3), наблюдаемое для малого начального содержания диффузионного водорода, можно объяснить механизмами разрушения, не связанными с влиянием водорода и, значит, не описанными в модели. Остальные экспериментальные точки демонстрируют хорошее совпадение с кривой, которое подтверждает адекватность представленной модели рассмотренным процессам.

Эта модель описывает разрушение материала и не содержит предположений о существовании в материале микротрещин или определенной концентрации дислокаций и их ориентации [8]. Этот подход также отличается от моделирования водородной хрупкости путем введения параметра трещиностойкости [15].

Согласно обширным экспериментальным исследованиям, которые были проведены в течение многих десятилетий, необычайно сильное влияние водорода на напряженно-деформированное состояние материала можно объяснить только микролокализацией его накопления в ловушках, например таких, как трещины и дислокации. Попытки описать такой механизм с помощью моделей HELP или HEDE приводят к необходимости рассматривать одновременно процессы различного масштаба. В этом случае часто оказывается, что процесс на микроуровне локализован в материале и нестабилен во времени. Поэтому при расчетах реальных конструкций и численном моделировании приходится вводить некоторые усредненные характеристики (и таким образом производить «размытие» локальных особенностей), которые лишают эти модели их первоначальной физической прозрачности.

Модель HELP [7] использует физический механизм влияния водорода, который проявляется в изменениях локальных механических характеристик металла, но только

для количественных соотношений частиц водорода с атомами металла порядка 1 : 1. Получить в среднем такие концентрации водорода, чтобы определить конкретные значения параметров определяющего уравнения, при этом поставить эксперимент или провести расчет на базе физических механизмов взаимодействия водорода с металлом оказывается невозможным. Подобный эксперимент или расчет даже трудно себе представить с физической точки зрения, так как водород в твердом состоянии имеет постоянную кристаллической решетки, которая в полтора раза больше, чем соответствующая величина для большинства металлов.

Следовательно, даже в твердом состоянии чистый водород имеет объемную концентрацию частиц втрое ниже объемной концентрации атомов металла.

Основным преимуществом предлагаемых определяющих уравнений и уравнений двухкомпонентной модели является их применимость и на макроуровне. Микромеханизмы влияния водорода были включены в реологическую модель. Параметры α , β , E_H , k_0 и k_1 должны быть определены в пределах макровеличин, таких как экспериментальные диаграммы напряженно-деформированного состояния.

Несмотря на кажущуюся простоту этого подхода и большое количество опубликованных данных, не все из них можно использовать для рассматриваемого приближения. Почти все экспериментальные данные были получены в условиях насыщения образцов, либо в растворе электролита, либо в газообразном водороде.

Вопреки установившемуся мнению о быстром перераспределении частиц водорода внутри металла из-за градиента концентрации, простой расчет показывает, что такой процесс может длиться от нескольких десятков часов до нескольких лет, и при этом его скорость зависит от энергии связи водорода с ловушками. Наши собственные эксперименты показывают, что в случае гидрогенизации цинка при помощи гальванического процесса распределение концентрации водорода не становится равномерным даже после целого года выдержки

образцов при комнатной температуре.

Таким образом, при нахождении характеристик реологической модели следует выполнить корректное определение концентрации водорода в материале и его объемного распределения. Это представляет определенную сложность, и большинство исследователей определяют эти параметры косвенно с помощью измерения катодного тока и времени зарядки. В результате полученные данные оказываются непригодными для определения модельных параметров, так как водород в этом случае локализован вблизи поверхности образцов. Например, так и не существует однозначной зависимости предела прочности при растяжении от времени зарядки водородом [37].

Наличие нисходящей части на диаграмме $\sigma(\epsilon)$ материала с водородом свидетельствует о неустойчивости материала под нагрузкой. При реальной нагрузке отказ будет наблюдаться, когда будет достигнута точка максимума напряжения на соответствующей кривой. Эту точку можно интерпретировать как предел прочности материала при растяжении в связи с его насыщением водородом.

Выводы

Предложенная модель позволяет опи-

сать кинетику поведения частиц водорода в металлах и, в частности, оценить переход водорода от подвижного в связанное состояние (в зависимости от напряженно-деформированного состояния материала) и описать накопление связанного водорода, которое в конечном итоге приводит к разрушению материала.

Для использования выдвинутой модели не требуется каких-либо исходных предположений о наличии дефектов и их распределении.

Анализ линейного приближения модели в случае одноосного растяжения, при отсутствии диффузии водорода, а также нелинейного приближения в случае одноосного растяжения, дает адекватные результаты.

Мы предлагаем новый подход к моделированию поведения деформируемого твердого тела с учетом влияния водорода на свойства свободных поверхностей и межатомных связей в монокристаллах в различных масштабах. Это дает основания для применения модели к описанию многомасштабных материалов с нано- и микроструктурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 232 с.
- [2] Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
- [3] Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metallurgical and Materials Trans. A. 1980. Vol. 11A. Pp. 861–890.
- [4] Nagumo M. Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 6. Pp. 590–598.
- [5] Bourcierf R.J., Koss D.A. Hydrogen embrittlement of titanium sheet under multiaxial states of stress // Acta Metall. 1984. Vol. 32. No. 11. Pp. 2091–2099.
- [6] Bound G.M., Robertson I.M., Birnbaum H.K. The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys // Acta Metall. 1987. Vol. 35. No. 9. Pp. 2289–2296.
- [7] Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture // Mat. Sci. and Eng.: A. 1994. Vol. 176. Iss. 1–2. Pp. 191–202.
- [8] Sofronis P., Liang Y., Aravas N. Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys // European J. of Mech. A. Solids. 2001. Vol. 20. No. 6. Pp. 857–872.
- [9] Delafosse D., Magnin T. Interfaces in stress corrosion cracking: a case study in duplex stainless steels // Solid State Phenomena. 1998. Vols. 59–60, Pp. 221–250.
- [10] Delafosse D., Magnin T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems // Eng. Fract. Mech. 2001. Vol. 68, No. 6. Pp. 693–729.
- [11] Taha A., Sofronis P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement // Eng. Fract. Mech. 2001. Vol. 68. No. 6. Pp. 803–837.
- [12] Van Leeuwen H.P. The kinetics of

hydrogen embrittlement: A quantitative diffusion model // *Eng. Fract. Mech.* 1974. Vol. 6. No. 1. Pp. 141–161.

[13] **Varias A.G., Massih A.R.** Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients // *J. of Nuclear Mat.* 2000. Vol. 279. No. 2–3. Pp. 273–285.

[14] **Ignatenko A.V., Pokhodnya I.K., Paltsevich A.P., Sinyuk V.S.** Dislocation model of hydrogen-enhanced localizing of plasticity in metals with BCC lattice // *The Paton Weld J.* 2012. No.3. Pp. 15–19.

[15] **Traidia A., Alfano M., Lubineau G., et al.** An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. No. 21. Pp. 16214–16230.

[16] **Brouwer R.C., Ritchie D.** Modelling hydrogen-induced crack growth: validation by comparison with experiment. // 1995 Conference on Corrosion and Infrastructure-Extended Abstracts. November 28–30, 1995. Baltimore, Maryland. 1995. P. 70.

[17] **Alvaro A., Olden V., Akselsen O.M.** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. No. 18. Pp. 7539–7549.

[18] **Alvaro A., Olden V., Akselsen O.M.** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel. Part II // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. No. 7. Pp. 3528–3541.

[19] **Yong Pan, Weiming Guan, Ming Wen, et al.** Hydrogen embrittlement of Pt₃Zr compound from first-principles // *J. of Alloys and Compounds.* 2014. Vol. 585. Pp. 549–554.

[20] **Carrasco J.P., Cesar dos Santos N., A. Silva A.A.** Numerical simulation of the hydrogen effect on the deformations of test body models loaded under tensile stress // *International Journal of Modeling and Simulation for the Petroleum Industry.* 2007. Vol. 1. No. 1. Pp. 55–62.

[21] **Tiwari G.P., Bose A., Chakravarty J.K., et al.** A study of internal hydrogen embrittlement of steels // *Materials Science and Engineering. A.* 2000. Vol. 286. No. 2. Pp. 269–281.

[22] **Hu Z., Fukuyama S., Yokogawa K., Okamoto S.** Hydrogen embrittlement of a single crystal of iron on a nanometer scale at a crack tip by molecular dynamics // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 1999. Vol. 7. No. 4. Pp. 541–551.

[23] **Wen M., Xu X.-J., Omura Y., et al.** Modeling of hydrogen embrittlement in single crystal Ni // *Computational Materials Science.* 2004.

Vol. 30. No. 3–4. Pp. 202–211.

[24] **Song J., Curtin W.A.** A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals // *Acta Materialia.* 2011. Vol. 59. No. 4. Pp. 1557–1569.

[25] **Serebrinsky S., Carter E.A., Ortiz M.** A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 2004. Vol. 52. No. 10. Pp. 2403–2430.

[26] **Daw Murray S., Baskes M.I.** Semiempirical quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50. No. 17. Pp. 1285–1288.

[27] **Pressouyre G.** A classification of hydrogen traps in steel // *Metallurgical Transactions. A.* 1979. Vol. 10. No. 10. Pp. 1571–1573.

[28] **Полянский А.М., Полянский В.А. Яковлев Ю.А.** Исследование процессов усталости и разрушения металлических материалов с привлечением метода определения энергии связи водорода в твердом теле // *Деформация и разрушение материалов.* 2009. № 3. С. 39–43.

[29] **Gorsky W.S.** Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art) // *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion.* 1935. Bd. 8. Pp. 457–471.

[30] **Полянский А.М., Полянский В.А.** Способ определения модуля упругости материала с кристаллической структурой. Пат. № 2366921 РФ, МПК G01N 3/00. Заявка № 2008116518/28; заявлена 18.04.08; опубликовано 10.09.2009, бюл. № 25.

[31] **Indeitsev D., Semenov B.** About a model of structural-phase transformations under hydrogen influence // *Acta Mechanica.* 2008. Vol. 195. Pp. 295–304.

[32] **Lunarska E., Wokulski Z.** Effect of hydrogen charging on stress-strain curves for iron whiskers // *Acta Metallurgica.* 1982. Vol. 30. No.12. Pp. 2173–2179.

[33] **Nie Y., Kimura Y., Inoue T., et al.** Hydrogen embrittlement of a 1500-MPa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain // *Metallurgical and Materials Trans. A.* 2012. Vol. 43. No. 5. Pp. 1670–1687.

[34] **Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Stresses in pipeline affected by hydrogen // *Acta Mechanica.* 2012. Vol. 224. No. 3-4. Pp. 176–186.

[35] **Belyaev A.K., Polyanskiy A.M., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Parametric instability in cyclic loading as the cause of fracture of hydrogenous materials // *Mechanics of Solids.* 2012. Vol. 47. No. 5. Pp. 533–537.

[36] **Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Hydrogen as an indicator of high-cycle fatigue // *Procedia IUTAM (Dynamical Analysis of Multibody Systems with Design Uncertainties)*. 2015. Vol. 13. Pp. 138–143.

[37] **Bueno A.H.S., Moreira E.D., Gomes J.A.C.P.** Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel // *Eng. Failure Analysis*. 2014. Vol. 36. Pp. 423–431.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕЛЯЕВ Александр Константинович – доктор физико-математических наук, директор Института прикладной математики и механики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vice.ipme@gmail.com

КУДИНОВА Наталья Романовна – аспирантка Института проблем машиноведения РАН.

199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61.
natalii@sibmail.com

ПОЛЯНСКИЙ Владимир Анатольевич – доктор технических наук, профессор кафедры систем и технологий управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vapol@mail.ru

ЯКОВЛЕВ Юрий Алексеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН.

199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61.
yura.yakovlev@gmail.com

Belyaev A.K., Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A. THE DESCRIPTION OF DEFORMATION AND DESTRUCTION OF MATERIALS CONTAINING HYDROGEN BY MEANS OF RHEOLOGICAL MODEL.

The two-continuum rheological model taking account of a change in the hydrogen-binding energy has been proposed in this paper. As in the case of conventional approach our model makes it possible to describe the hydrogen transfer and its accumulation in the metals and to explain changes in the mechanical properties of metals that are caused by that accumulation. The proposed rheological model describes the hydrogen transition from a mobile state to the bound one, depending on the stress-strain state. Concurrent with this achievement, our model describes the changes in the material matrix taking place as a result of the hydrogen addition to the matrix atoms. These processes lead to weakening and destruction of the material.

RHEOLOGICAL MODEL, HYDROGEN EMBRITTLEMENT, HYDROGEN CONCENTRATION, TWO-CONTINUUM MODEL, DEFORMATION, DESTRUCTION.

REFERENCES

[1] **P.V. Geld, R.A. Ryabov, L.P. Mokhracheva,** *Vodorod i fizicheskiye svoystva metallov i spлавov [Hydrogen and physical properties of metals and alloys]*, Nauka, Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury, Moscow, 1985.

[2] **B.A. Kolachev,** *Vodorodnaya khrupkost metallov [Hydrogen embrittlement of metals]*, Metallurgiya, Moscow, 1985.

[3] **J.P. Hirth,** Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, *Metallurgical and Materials Trans. A*, 11A (1980) 861–890.

[4] **M. Nagumo,** Function of Hydrogen in

Embrittlement of High-strength Steels, *ISI International*. 41 (2001) (6) 590–598.

[5] **R.J. Bourcierf, D.A. Koss,** Hydrogen Embrittlement of Titanium Sheet Under Multiaxial States of Stress, *Acta metall.* 32 (11) (1984) 2091–2099.

[6] **G.M. Bound, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum,** The Influence of Hydrogen on Deformation and Fracture Processes in High-Strength Aluminum Alloys, *Acta metall.* 35 (9) (1987) 2289–2296.

[7] **H.K. Birnbaum, P. Sofronis,** Hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for

hydrogen-related fracture, *Mat. Sci. and Eng. A.* 176 (1–2) (1994) 191–202.

[8] **P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas**, Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys, *European J. of Mech. A. Solids.* 20 (6) (2001) 857–872.

[9] **D. Delafosse, Magnin T.**, Interfaces in Stress Corrosion Cracking: A Case Study in Duplex Stainless Steels, *Solid State Phenomena.* 59-60 (1998) 221–250.

[10] **D. Delafosse, T. Magnin**, Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems, *Eng. Fract. Mech.* 68 (6) (2001) 693–729.

[11] **A. Taha, P. Sofronis**, A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement, *Eng. Fract. Mech.* 68 (6) (2001) 803–837.

[12] **H.P. Van Leeuwen**, The kinetics of hydrogen embrittlement: A quantitative diffusion model, *Eng. Fract. Mech.* 6 (1) (1974) 141–161.

[13] **A.G. Varias, A.R. Massih**, Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients, *J. of Nuclear Mat.* 279 (2–3) (2000) 273–285.

[14] **A.V. Ignatenko, I.K. Pokhodnya, A.P. Paltsevich, V.S. Sinyuk**, Dislocation Model of Hydrogen-Enhanced Localizing of Plasticity in Metals With BCC Lattice, *The Paton Weld J.* 3 (2012) 15–19.

[15] **A. Traidia, M. Alfano, G. Lubineau, S. Duval, A. Sherik**, An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines, *Int. J. of Hydrogen Energy.* 37 (21) (2012) 16214–16230.

[16] **R.C. Brouwer, D. Ritchie**, Modelling hydrogen-induced crack growth: validation by comparison with experiment, 1995 Conference on Corrosion and Infrastructure-Extended Abstracts; November 28-30, 1995, Baltimore, Maryland (1995), p. 70.

[17] **A. Alvaro, V. Olden, O.M. Akselsen**, 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel, *Int. J. of Hydrogen Energy.* 38 (18) (2013) 7539–7549.

[18] **A. Alvaro, V. Olden, O.M. Akselsen**, 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel – Part II, *Int. J. of Hydrogen Energy.* 39 (7) (2014) 3528–3541.

[19] **Y. Pan, W. Guan, M.W., J. Zhang, Ch. Wang, Zh. Tan**, Hydrogen embrittlement of Pt3Zr compound from first-principles, *J. of Alloys and Compounds.* 585 (2014) 549–554.

[20] **J.P. Carrasco, N. Cesar dos Santos, A.A. Silv**, Numerical Simulation of the Hydrogen Effect on the Deformations of Test Body Models

Loaded Under Tensile Stress, *International Journal of Modeling and Simulation for the Petroleum Industry.* 1 (1) (2007) 55–62.

[21] **G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, et al.**, A study of internal hydrogen embrittlement of steels, *Materials Science and Engineering.* 286 (2) (2000) 269–281.

[22] **Z. Hu, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Okamoto**, Hydrogen embrittlement of a single crystal of iron on a nanometre scale at a crack tip by molecular dynamics, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 7 (4) (1999) 541–551.

[23] **M. Wen, X.-J. Xu, Y. Omura, S. Fukuyama, K. Yokogawa**, Modeling of hydrogen embrittlement in single crystal Ni, *Computational Materials Science.* 30 (3–4) (2004) 202–211.

[24] **J. Song, W.A. Curtin**, A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals, *Acta Materialia.* 59 (4) (2011) 1557–1569.

[25] **S. Serebrinsky, E.A. Carter, M. Ortiz**, A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 52 (10) (2004) 2403–2430.

[26] **S. Murray Daw, M.I. Baskes**, Semiempirical Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.* 50 (17) (1983) 1285–1288.

[27] **G. Pressouyre**, A classification of hydrogen traps in steel, *Metallurgical Transactions, A.* 10 (10) (1979) 1571–1573.

[28] **A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev**, Issledovaniye protsessov ustalosti i razrusheniya metallicheskih materialov s privlecheniyem metoda opredeleniya energii svyazi vodoroda v tverdom tele [Investigation of the processes of fatigue and destruction of metal by method for determining of the binding energy of hydrogen in solid], *Deformatsiya i razrusheniye materialov.* 3 (2009) 39–43.

[29] **W.S. Gorsky**, Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art), *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion.* 8 (1935) 457–471.

[30] **A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy**, Sposob opredeleniya modulya uprugosti materiala s kristallicheskoy strukturoy [Method of determining the modulus of elasticity of the material with the crystal structure], *Pat. № 2366921 RF, MPK G01N 3/00. zayavka №2008116518/28; Zayavlena 18.04.08; Opublikovano 10.09.2009 Byul. No. 25.*

[31] **D. Indeitsev, B. Semenov**, About a model of structural-phase transformations under hydrogen influence, *Acta Mechanica.* 195 (2008) 295–304.

[32] **E. Lunarska, Z. Wokulski**, Effect of



hydrogen charging on stress-strain curves for iron whiskers, *Acta Metallurgica*. 30 (1982) 2173–2179.

[33] Y. Nie, Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Hydrogen Embrittlement of a 1500-MPa Tensile Strength Level Steel with an Ultrafine Elongated Grain, *Metallurgical and Materials Trans. A*. 43 (5) (2012) 1670–1687.

[34] A.K. Belyaev, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev, Stresses in pipeline affected by hydrogen, *Acta Mechanica*. 224 (3-4) (2012) 176–186.

[35] A. Belyaev, A. Polyanskiy, V. Polyanskiy,

Y. Yakovlev, Parametric instability in cyclic loading as the cause of fracture of hydrogenous materials, *Mechanics of Solids*. 47 (2012) 533–537.

[36] A.K. Belyaev, V.A. Polyanskiy, Y.A. Yakovlev, Hydrogen as an indicator of high-cycle fatigue, *Procedia IUTAM (Dynamical Analysis of Multibody Systems with Design Uncertainties)*. 13 (2015) 138–143.

[37] A.H.S. Bueno, E.D. Moreira, J.A.C.P. Gomes, Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel, *Eng. Failure Analysis*. 36 (2014) 423–431.

THE AUTHORS

BELYAEV Alexander K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vice.ipme@gmail.com

KUDINOVA Natalia R.

Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS
61, Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation
natalii@sibmail.com

POLYANSKIY Vladimir A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vapol@mail.ru

YAKOVLEV Yury A.

Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS
61, Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation
yura.yakovlev@gmail.com