

4. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials//J. Alloys and Compounds, 1997. — Vol. 253–254. — P. 121–127.

5. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F. Kinetics of the hydrogen induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy Nd₂Fe₁₄B type // Functional materials, 1999. — Vol. 6. — P. 326–330.

6. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Субботин В.В., Путилов Ю.Г. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового распада сплава типа R₂Fe₁₄B // Физика и техника высоких давлений, 1999. — Т. 9. — № 1. — С. 76–80.

7. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Путилов Ю.Г., Дидусь В.А. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового превращения в сплаве типа R₂Fe₁₄B//Физика металлов и металловедение, 2000. — Т. 89. — № 4. — С. 48–52.

© Дидусь В.А., Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., 2002

ГЛУХОВА Ж.Л. (ДонНТУ)

УЧЕТ СВЯЗАННОСТИ УПРУГИХ ПОЛЕЙ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОПИСАНИИ ЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ

Проведен анализ системы связанных дифференциальных уравнений, описывающих явление водородоупругости.

В настоящее время наметился новый более широкий подход к изучению сложных диффузионных процессов в системах металл-водород, который учитывает взаимодействие кристаллической и водородной подсистем. Эта сложность определяется тем, что любые перераспределения водорода в металлах приводят к перераспределению внутренних водородоупругих напряжений, которые, в свою очередь, обуславливают новое перераспределение водорода и т.д. Такая взаимообусловленность реагирования системы на изменение внешних или внутренних факторов вызывает в материалах целый спектр диффузионно-упругих или водородоупругих явлений при условии, что водородные концентрационные напряжения оказываются меньше предела упругости матрицы. Исследование водородоупругих явлений представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение для материаловедческого обеспечения водородной энергетики и водородных технологий (решение проблем водородной деградации и разрушения металлов, водородная обработка материалов и т.д.).

Водородоупругие явления как синергетические, обусловленные взаимосвязанностью и взаимным влиянием водородных концентрационных и упругих полей, должны описываться системой связанных дифференциальных уравнений. Для разбавленных растворов водорода, где зависимостью коэффициента диффузии от концентрации можно пренебречь, и температур, лежащих выше критических значений, соответствующих началу гидридных превращений, водородоупругие явления можно описать уравнениями [1, 2], аналогичными уравнениям термоупругости [3]:

$$\nabla^2 c - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(3\lambda + 2\mu)wB_c c}{D} \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} = 0; \quad (1)$$

$$\mu \nabla^2 \bar{\mathbf{u}} + (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \bar{\mathbf{u}} - w(3\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} c - \rho \ddot{\mathbf{u}} = 0, \quad (2)$$

где c — относительная атомная концентрация водорода; \mathbf{u} -вектор перемещения; ρ — плотность материала; λ и μ — коэффициенты Ляме; w — коэффициент линейного расширения металла, вызванного изменением в нем концентрации водорода; D — коэф-

коэффициент диффузии водорода; $B_c = \frac{\partial c}{\partial P}$ — водородоемкость, где c — концентрация водорода, P — давление водорода в газовой фазе.

Система уравнений (1) и (2) является связанной благодаря члену $(3\lambda + 2\mu) \text{grad } c$ в уравнении (2) и члену $\frac{(3\lambda + 2\mu)wB_c c}{D} \text{div} \dot{u}$ в уравнении (1). Она описывает деформацию твердого тела, возникающую от нестационарных механических и водородных воздействий, а также обратный эффект — изменение концентрационного поля водорода в твердом теле, обусловленное его деформацией.

Решение этой системы уравнений в таком виде для конкретных граничных и начальных условий представляет значительные математические трудности и требует использования ЭВМ для реализации соответствующих численных методов. В термоупругости при решении конкретных прикладных задач вводят некоторые упрощающие допущения, не приводящие к значительным погрешностям. Эти допущения заключаются в том, что в уравнении теплопроводности не учитывается член механической связанности, а в уравнении движения — инерционный член. Член механической связанности играет существенную роль при рассмотрении термоупругого рассеяния энергии, инерционные эффекты становятся значительными в массивных телах в условиях быстро протекающего нестационарного теплообмена [3]. Цель настоящей работы — проанализировать систему связанных дифференциальных уравнений, описывающих явление водородоупругости, и на ряде примеров, имеющих в литературе, и задач, ранее решенных авторами, рассмотреть вопрос о возможности введения в уравнениях водородоупругости упрощающих допущений, аналогичных тем, которые принимаются в термоупругости.

При исследовании водородоупругих явлений обычно рассматриваются случаи, когда движение частиц тела (смещение среды) обусловлено только неоднородным распределением водорода. Ввиду того, что время релаксации для диффузии значительно больше времени релаксации для механических движений, инерционный член — $\rho \ddot{u}$ можно положить равным нулю.

Связанная система уравнений (1)–(2) позволяет решать как задачи водородоупругости, которые нацелены на расчеты полей упругих напряжений и, соответственно, на вызываемые ими эффекты, так и задачи, где доминируют диффузионные эффекты. Влияние члена механической связанности в уравнении диффузии для этих типов задач, по-видимому, имеет разную степень значимости.

Как известно, при расчетах самоиндуцированных водородом напряжений неоднократно использовалась аналогия с термоупругими напряжениями [4–6]. В [5] сначала определяли распределение концентрации водорода по второму уравнению Фика, а затем по формулам для термоупругих напряжений с соответствующими изменениями, рассчитывали напряжения, обусловленные неоднородным распределением водорода. Такой подход использован и в работе [6]. При этом получали удовлетворительные результаты, не используя связанность концентрационного поля и поля деформаций в уравнении диффузии.

Однако, расчеты коэффициентов диффузии с помощью методов, базирующихся на законе Фика, заведомо содержат ошибки. Как отмечают авторы работы [7] нужно принимать во внимание влияние самоиндуцированных водородных напряжений на диффузионное перераспределение водорода.

Еще больше влияние связанности, очевидно, должно проявляться в задачах второго типа, где на первом месте выступают диффузионные эффекты. Такие задачи были рассмотрены в [2, 8], в которых на примере системы Pd-H связанная система уравнений

водородоупругости была использована при исследовании поведения концентрационных неоднородностей водорода [2] и одностороннего насыщения водородом тонкой пластинки [8].

Так в [2] методом математического моделирования изучалось диффузионное рассасывание концентрационных неоднородностей водорода макроскопического масштаба при температурах выше точек гидридного превращения и с разностью концентраций, создающих водородоупругие напряжения, не превышающие предела упругости палладия.

Сначала решалась чисто диффузионная задача (без учета водородоупругих напряжений). Распределение концентрации водорода в среде и в неоднородности находилось по уравнению Фика. Затем задача была сформулирована и решена следующим образом. Из бесконечной упругой среды вынимается шар, который насыщается водородом (что ведет к увеличению его объема) и помещается в ту же сферическую полость, что вызывает возникновение упругих напряжений, обусловленных тем, что шар теперь содержит водород. В рамках теории упругости находилось начальное распределение упругих напряжений в среде и в шаре. Затем связанная система уравнений водородоупругости решалась численным методом на ЭВМ, что давало временную картину эволюции концентрационных кривых и соответствующую им эволюцию поля водородоупругих напряжений.

Сравнение всех концентрационных кривых проводилось по параметру τ , где τ — время, за которое концентрация водорода в центре неоднородности уменьшается в два раза (будем называть далее τ временем жизни неоднородности).

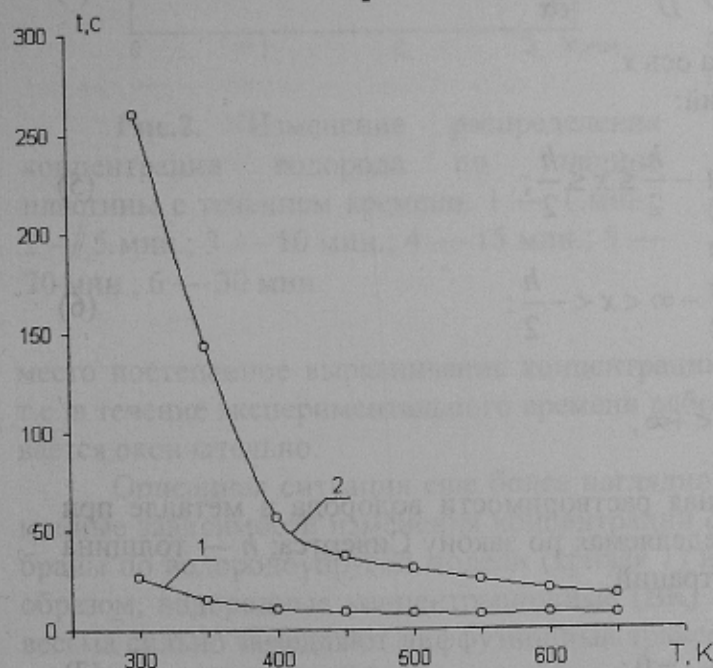


Рис. 1. Зависимость от температуры времени жизни концентрационной неоднородности радиусом 1 мм: 1 — чисто диффузионный режим; 2 — упруго-диффузионный режим

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени жизни τ шара радиусом 1 мм в случае чисто диффузионного режима (кривая 1) и в случае, когда «работают» водородоупругие напряжения (кривая 2). Видно, что водородоупругие напряжения при всех температурах существенно замедляют (в 15–20 раз) рассасывание концентрационных неоднородностей водорода. При этом время жизни водородоупругих неоднородностей с понижением температуры резко возрастает.

Таким образом, принципиальный результат состоял в том, что временные масштабы жизни и рассасывания концентрационных неоднородностей при учете связанности на много превосходили таковые для неоднородностей, распад которых контролировался бы диффузией, определяемой только градиентом концентрации водорода.

Система связанных уравнений водородоупругости (1)–(2) была использована также для расчета временной зависимости распределения концентрации водорода и формоизменения палладиевой пластины [8]. Ранее [9] экспериментально было установлено, что при полном цикле водородного воздействия (насыщение-дегазация) в интер-

вале температур 150–100°C и для давлений водорода, соответствующих области α -твердого раствора на диаграмме состояния палладий — водород, формоизменение можно считать обратимым. На первой стадии водородного воздействия (насыщение) в формоизменении можно условно выделить две составляющие: обратимую и остаточную, соотношение величин которых определяется температурой и давлением водорода. Объяснение полученных закономерностей не укладывалось в рамках теории упругости и микропластических деформаций. Тогда было сделано предположение [9], что одной из возможных причин достаточно большого формоизменения на стадии насыщения водородом является торможение водородоупругими напряжениями процесса выравнивания концентрации водорода по толщине пластины. Задача заключалась в том, чтобы на основе системы уравнений водородоупругости исследовать влияние водородоупругих напряжений на диффузионный процесс насыщения водородом металлической пластины. Другими словами, это означает оценить влияние члена механической связанности в уравнении диффузии в системе связанных уравнений водородоупругости.

В использованной [8] модели процесса одностороннего насыщения водородом пластинки распределение концентрации по толщине образца давала система связанных уравнений водородоупругости для одномерного случая в виде:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w B_c c \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial t} \right) = 0; \quad (3)$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

где u_x — проекция вектора перемещения на ось x .

Начальные условия для концентраций:

$$c(x, 0) = 0 \quad \text{для} \quad -\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}; \quad (5)$$

$$c(x, 0) = c_0 \quad \text{для} \quad -\infty < x < -\frac{h}{2}; \quad (6)$$

$$\frac{h}{2} < x < +\infty,$$

где c_0 — равновесная концентрация, равная растворимости водорода в металле при давлении P газообразного водорода и определяемая по закону Сивертса; h — толщина пластинки. Граничные условия для концентраций:

$$D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=\frac{h}{2}} = 0; \quad (7)$$

$$c\left(-\frac{h}{2}, t\right) = c_0(1 - e^{-at}), \quad (8)$$

где a — константа, которая задается условиями насыщения. Начальные условия для смещений u_x определяются через соответствующие условия для концентраций, а граничные условия — из выражений:

$$\frac{1}{\nu} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) dx - \frac{w}{1-2\nu} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (c(x) - c_h) dx = 0; \quad (9)$$

$$\frac{1}{\nu} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) x dx - \frac{w}{1-2\nu} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (c(x) - c_h) x dx = 0, \quad (10)$$

где c_h — концентрация вблизи непроницаемой стороны пластинки, $c(x)$ — концентрация в точке с координатой x , ν — коэффициент Пуассона, остальные символы имеют свое обычное значение.

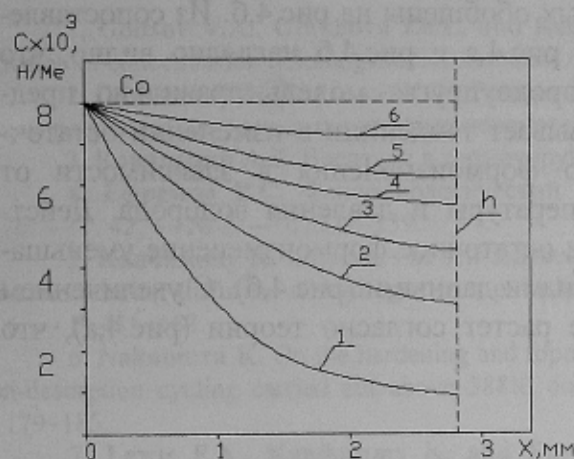


Рис.2. Изменение распределения концентрации водорода по толщине пластины с течением времени: 1 — 1 мин., 2 — 5 мин.; 3 — 10 мин.; 4 — 15 мин.; 5 — 20 мин.; 6 — 30 мин

место постепенное выравнивание концентрации водорода. Однако в течение 30 мин., т.е. в течение экспериментального времени работы [9], концентрация так и не выравнивается окончательно.

Описанная ситуация еще более наглядно видна на рис.3, где представлены временные зависимости изменения концентрации c_h вблизи непроницаемой стороны мембраны по водородоупругой модели (кривая 1) и по уравнению Фика (кривая 2). Таким образом, водородные концентрационные (ВК) напряжения и деформации, во-первых, весьма сильно замедляют диффузионный транспорт водорода и, во-вторых, за экспериментальные времена (30–40 мин) работы [9] не происходит выравнивания концентраций водорода по толщине пластины. Сам же процесс диффузионного транспорта водорода настолько замедляется, что экспериментально воспринимается как некое стационарное состояние.

Результаты расчетов подтвердили гипотезу, высказанную при обсуждении экспериментальных результатов [9], что одной из причин наблюдаемых экспериментально остаточных формоизменений в насыщаемой водородом пластине является наличие некоторого «остаточного» градиента концентрации водорода, обусловленного «работой» ВК-напряжений. Учет влияния этих напряжений на диффузионный процесс насыщения пластины водородом позволяет объяснить экспериментальные закономерности ее формоизменения. Особый интерес в этом отношении представляют данные о температур-

Решив систему уравнений (3) и (4) с заданными начальными и граничными условиями на ЭВМ численными методами, заменяя дифференциальные уравнения в частных производных соответствующими уравнениями в конечных разностях, получили распределение концентрации водорода по толщине пластины при ее одностороннем насыщении водородом. На рис. 2 представлены результаты расчета для 100°C и $c_0=0,008$ (что соответствует насыщающему давлению водорода $P_{H_2} = 6 \times 10^3$ Па), которые показывают, что за время до 10 минут концентрации (кривые 1–3) согласно водородоупругой модели еще весьма далеки от равновесия. Далее по прошествии 20 мин (кривая 5) и 30 мин (кривая 6) имеет

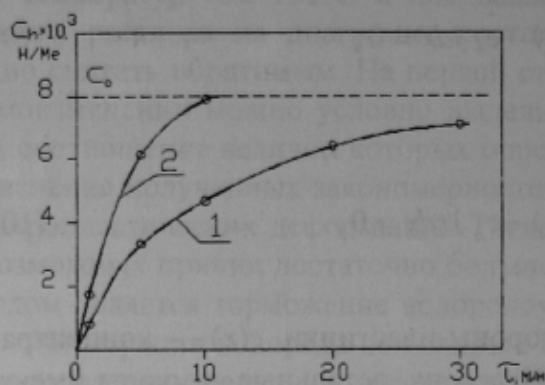
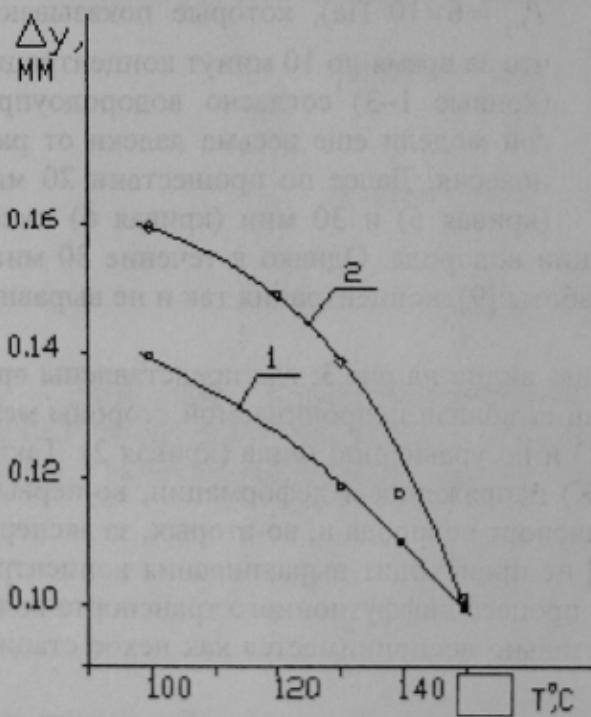


Рис.3. Временные зависимости изменения концентрации водорода вблизи непроницаемой стороны мембраны: 1 — водородоупругая модель; 2 — по уравнению Фика

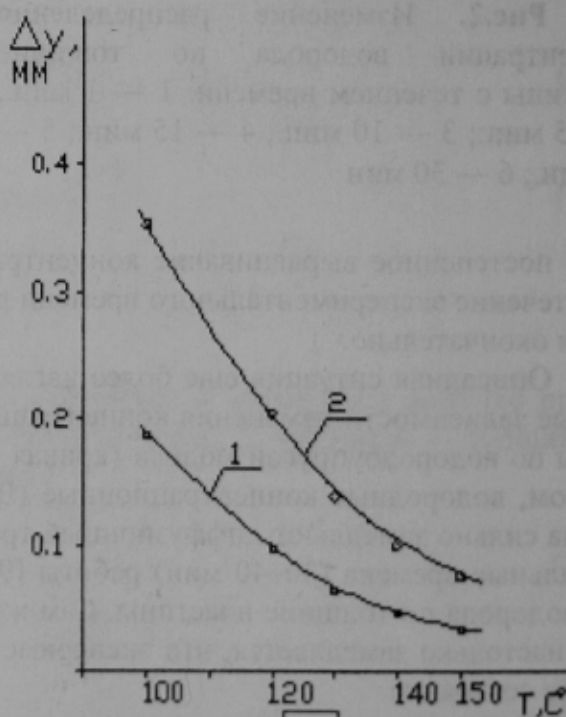
вительно, с ростом температуры согласно теории остаточное формоизменение уменьшается (рис.4,а), что согласуется с экспериментальными данными (рис.4,б). С увеличением давления водорода остаточное формоизменение растет согласно теории (рис.4,а), что также согласуется с экспериментом (рис.4,б).

ной зависимости остаточного формоизменения при одинаковых водородных воздействиях, т.е. водородных воздействиях такого давления, чтобы в приповерхностном слое входной стороны пластины устанавливалась бы одинаковая концентрация (c_0) водорода. Такие экспериментальные данные выделены из результатов экспериментов и представлены на рис.4, а (кривые 1,2).

Далее выполнены для тех же условий теоретические расчеты, результаты которых обобщены на рис.4,б. Из сопоставления рис.4,а и рис.4,б наглядно видно, что водородоупругая модель правильно предсказывает тенденции в изменении остаточного формоизменения в зависимости от температуры и давления водорода. Действительно,



а)



б)

Рис.4. Температурные зависимости остаточного формоизменения при одинаковых водородных воздействиях: 1 — $c_0=0,001$, 2 — $c_0=0,014$; а — экспериментальные кривые; б — теоретические

Таким образом, диффузионное рассасывание концентрационных неоднородностей водорода в металлах и формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении в пределах области α -твердых растворов водорода в металлах достаточно хорошо описываются водородоупругой моделью.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что в задачах, где основной интерес представляют диффузионные эффекты, пренебрежение членом механической связанности в уравнении диффузии приводит к существенному расхождению данных расчета и экспериментальных результатов. Явление водородоупругости в целом как общее металлофизическое явление должно описываться системой связанных дифференциальных уравнений.

Список литературы

1. Goltsov V.A., Glukhova Zh.L. and Redko, A.L. Hydrogen elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhomogeneities in metals // Int J Hydrogen Energy, 1997. — Vol. 22. — P. 179–183.
2. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л., Редько А.Л. Явление водородоупругости и его роль в диффузионном рассасывании концентрационных неоднородностей // ФММ, 1996. — Т. 82. — Вып.2. — С. 49–55.
3. Коваленко А.Д. Введение в термоупругость. — К.: Наукова думка, 1965. — 203 с.
4. Ефремов В.С. Феноменологический анализ диффузии в металлических сплавах // ФММ, 1976. — Т. 42. — № 2. — С. 231–239.
5. Kandasamy K. Influences of self-induced stress on permeation flux and space-time variation of concentration during diffusion of hydrogen in a palladium alloy // Int. J. Hydrogen Energy, 1995. — Vol. 20. — № 6. — P. 455–463.
6. Nakamura K. On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absorption-desorption cycling carried out above 588K. Journal of the Less-Common Metals, 1982. — Vol. 84. — P. 179–185.
7. Lewis F.A., Kandasamy K. and Baranowski B. The “Uphill” diffusion of hydrogen: strain-gradient-induced effects in palladium alloy membranes // Int. J. Hydrogen Energy, 1988. — Vol. 13. — № 17. — P. 439–442.
8. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л. Водородоупругое формоизменение палладиевой пластины. Теоретическое описание // ФММ, 2001. — Т. 91. — № 3. — С. 21–25.
9. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л. Упругое изменение формы палладиевой пластины под действием водорода. 1. Результаты эксперимента // ФММ, 2000. — Т. 20. — Вып. 4. — С. 68–73.

© Глухова Ж.Л., 2002

ГОЛЬЦОВА М.В. (ДонНТУ)

ВІДЕОЗАПИС ЗВОРОТНИХ ГІДРИДНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СИСТЕМІ Pd-H

З використанням воднево-вакуумної установки ВВУ-2 записано відеофільми, що демонструють розвиток зворотних гідридних перетворень у термодинамічно відкритій системі паладій — водень. Проаналізовано особливості морфології продуктів гідридного перетворення та кінетика зросту нової α -фази.

Розкриття основних закономірностей гідридних перетворень — це важлива задача фізики твердого тіла, фізики металів та матеріалознавства, тому що фазові перетворення є основою багатьох методів обробки матеріалів. В 70-х роках зародилася і стала розвиватися принципово нова обробка, а саме воднева обробка матеріалів (ВОМ) [1–4].

ВОМ заснована на особливих властивостях водню і на дуже важливому факті, що водень ініціює фазові перетворення у металах, металевих та інтерметалічних сплавах та інших матеріалах. ВОМ дозволяє покращувати структуру та властивості будь-яких матеріалів, які володіють поліморфізмом, так і тих, що не володіють їм. Останнє