

УДК 546.11

В. А. ГОЛЬЦОВ (д-р техн. наук, проф.),
Ж. Л. ГЛУХОВА (канд. ф-м. наук, доц.),
Е. Н. ЛЮБИМЕНКО, Т. А. ЩЕГОЛЕВА

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»

ВОДОРОДНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ: ПРИРОДА, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ, ЗНАЧИМОСТЬ ДЛЯ ТЕХНИКИ

Раскрыта природа, дана классификация внутренних водородных напряжений. Установлены основные закономерности упруго-диффузионного поведения концентрационных неоднородностей водорода в металлах. Анализ компьютерных расчетов показал, что водородные напряжения существенно замедляют диффузионные процессы и увеличивают время жизни концентрационных неоднородностей.

водород, напряжения, металл, атом, концентрация, температура

Внедренные атомы водорода вызывают расширение кристаллической решетки металла. Поэтому любые концентрационные неоднородности водорода, независимо от причин их появления, приводят к возникновению в твердом теле внутренних водородных напряжений [1]. Так же, как и термические, водородные напряжения должны учитываться во всех технологиях, когда материалы обрабатываются и эксплуатируются в контакте с водородом или водородосодержащими средами. Например, стенки любых аппаратов химического и нефтехимического производств, термоядерных реакторов, газопроводов, мембранных палладиевых фильтров из-за наличия градиентов концентрации водорода подвергаются действию внутренних водородных напряжений, которые являются важным фактором, влияющим на их эксплуатационное поведение (вплоть до разрушения).

Внутренние водородные напряжения, обусловленные градиентами концентрации водорода, принято называть водородными концентрационными (ВК-) напряжениями. А внутренние напряжения, возникающие в металлах и сплавах в ходе фазовых превращений вследствие несоответствия удельных объемов фаз из-за разного содержания водорода, называют водородными фазовыми (ВФ-) напряжениями.

В зависимости от соотношения между ВК-напряжениями и пределами пропорциональности или прочности металла в неравновесных условиях в системах металл-водород (MeH-системах) развиваются явления водоро-

доупругости, водородопластичности или происходит водородное разрушение материала.

Если ВК-напряжения не превосходят предел пропорциональности металла и, соответственно, не развивается водородофазовый наклеп [3], то в этом случае в системах металл-водород имеет место явление водородоупругости, при котором все изменения в металлической и водородной подсистемах самосогласованны. Такая взаимообусловленность реагирования системы на изменение внешних и внутренних факторов вызывает в металлах целый спектр водородоупругих эффектов, которые, в сущности, являются различными проявлениями водородоупругости.

В зависимости от экспериментальных условий в одних случаях фиксируются механические проявления водородоупругости и наблюдаются такие эффекты, как обратимые формоизменения образца, эффект Горского и т.д. В других случаях фиксируются диффузионные проявления водородоупругости и наблюдаются эффект замедления фиковской диффузии, эффект «восходящей» диффузии, эффект Льюиса, эффект термо-баро-упруго-диффузионного равновесия и т.д. Эта ситуация (разноплановость эффектов) в течение десятилетий не позволяла осмыслить перечисленные эффекты как различные проявления одной и той же специфической особенности систем металл-водород.

В связи со сказанным является очевидной необходимостью систематической разработки и углубления понимания специфики диффузионных процессов и явлений в MeH-системах. При этом для установления именно главных, фундаментальных диффузионных закономерностей в MeH-системах необходимо всесторонне исследовать прежде всего наиболее простые физические эффекты путем математического моделирования и экспериментирования современными компьютерными методами.

Цель настоящей работы – исследовать влияния ВК-напряжений на диффузионное поведение концентрационных неоднородностей водорода в металлах и на примере одного из диффузионных водородоупругих эффектов провести сопоставительный анализ возможностей новой математической модели явления водородоупругости [4] и модели, основанной на аналогии водородоупругого и термоупругого явлений [3].

Замедление водородными концентрационными (ВК-) напряжениями фиковской диффузии – один из наиболее часто проявляющихся водородоупругих эффектов [1]. Этот эффект является физической причиной существенного замедления многих процессов, связанных с диффузионными явлениями в системах металл-водород. В работах [1–3] впервые было показано, что при рассмотрении диффузионных явлений в MeH-системах принципиально нельзя пренебрегать (без специального анализа) ролью и возможной значимостью водородоупругих эффектов. В свете задач на-

стоящей работы представляло интерес продолжить разработку физической и математической сторон диффузионно-упругой модели [2–3] на основе уравнений изотермической водородоупругости [4], учитывающих исключительно важную особенность MeH-систем, а именно возможность «восходящей» диффузии водорода. Модель, развитая в работах [2–3], такой физической реальности не предусматривает.

Итак, в данной работе решена задача о диффузионном растворении концентрационных неоднородностей водорода с учетом возникающих при этом напряжений. Физическая суть рассматриваемой задачи формулируется следующим образом. Из бесконечной среды вынимается макроскопический шар, который насыщается водородом до некоторой концентрации c_0 . Затем этот шар помещается в ранее образовавшуюся полость. Так как радиус полости меньше радиуса наводороженного шара, то и в шаре, и в окружающей его среде возникают деформации и напряжения. Причем, особо важно, чтобы исходные размеры шара и значения концентраций водорода в нем выбирались бы в каждом случае таким образом, чтобы появляющиеся исходные напряжения не превосходили бы предела упругости металла.

При рассмотрении поведения концентрационных неоднородностей в виде шара с учетом возникающих водородоупругих напряжений мы имеем случай полярно-симметричного напряженного состояния. При этом отличным от нуля будет только радиальное перемещение u_r . Все компоненты деформаций и перемещений, за исключением $\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$; $\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r}$ и σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$, будут равны нулю (в сферической системе координат).

Так как время релаксации для механических движений пренебрежимо мало по сравнению с таковым для диффузии, то инерционный член $\rho \ddot{u}$ в уравнении движения полагаем равным нулю и переходим к уравнению равновесия. Выразив в уравнении равновесия и в диффузионном уравнении напряжения через деформации, а последние – через смещения, переходим к соответствующим уравнениям в смещениях. В сферических координатах они имеют вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] - \frac{DK}{T} c \left[\frac{\partial^2 \sigma_{rr}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + 2 \frac{\partial^2 \sigma_{\theta\theta}}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial r} \right], \quad (1)$$

$$L \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2L}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2L}{r^2} u + F \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad (2)$$

где $c = f(r, t)$ – концентрация водорода; r – радиальная координата; t – время; $D = D(T)$ – коэффициент диффузии водорода; T – температура; $K = A\alpha_{11}/\rho R$ – константа, A – атомная масса металла (Pd), α_{11} – коэффициент линейного расширения металла при растворении водорода, ρ –

плотность металла, R – универсальная газовая постоянная; σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\varphi\varphi}$ – компоненты тензора напряжений; $A = \frac{E}{1+\nu}$, $B = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$, $F = -\frac{E}{1-2\nu}\alpha_H$, $G = \frac{DK}{T}$, $L = A + B$, $M = -G(A + 3B)$, $N = -3GF$.

Учитывая, что рассматривается бесконечная среда, граничные условия записываем в виде

$$c(\infty, t) = 0 \quad (3)$$

$$u_r(\infty, t) = 0. \quad (4)$$

Начальные условия для концентраций водорода задаем в виде

$$c(r, 0) = \begin{cases} c_0 & \text{для } 0 \leq r \leq R \\ 0 & \text{для } r \geq R \end{cases}. \quad (5)$$

Анализ уравнений (1) и (2) показывает, что распределение $u_r(r, 0)$ можно получить из уравнения (2) по заданным начальным условиям (5) для концентраций водорода.

Итак, дифференциальные уравнения (1) и (2) при граничных и начальных условиях (3)–(5) составляют замкнутую систему уравнений, являющихся математической моделью временного поведения шарообразных концентрационных неоднородностей водорода в бесконечной упругой среде (например, в металле, упругие свойства которого характеризуются модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν).

Математическое моделирование было конкретизировано, как и в работе [3] для системы палладий–водород, при следующих значениях констант: $E = 1.15 \times 10^{11}$ Па; $\nu = 0.3$; коэффициент водородного концентрационного линейного расширения $\alpha_H = 0.063$. Температуру изменяли от 300 до 700 К. Радиус неоднородностей варьировали от 1 до 5 мм. Начальные концентрации водорода изменяли от 0.001 до максимальных значений, при которых исходные возникающие напряжения не превосходили бы $\sigma_{0.2}$ (для отожженного Pd $\sigma_{0.2} = 56$ МПа). С увеличением радиуса неоднородности закономерно уменьшается допустимая концентрация водорода, которая приводит к возникновению напряжений, превышающих $\sigma_{0.2}$ палладия. Поэтому для сопоставимости численных расчетов начальная концентрация водорода в неоднородностях была во всех случаях принята равной 0.006.

Система уравнений (1)–(2) с заданными начальными и граничными условиями была решена численными методами с использованием специализированного программного обеспечения. Программа позволяет получать зависимости $c(r)$, $\sigma_{rr}(r)$, $\sigma_{\theta\theta}(r)$, $\varepsilon_{rr}(r)$, $\varepsilon_{\theta\theta}(r)$ и $u_r(r)$ и выводить их на экран в заданные моменты времени.

Получена временная картина эволюции концентрационных кривых и соответствующая им эволюция поля напряжений, деформаций и смещений. Сравнение всех концентрационных кривых, как и в работе [6], было выполнено по параметру τ , характеризующему времена жизни неоднородностей, за которое было принято время уменьшения концентрации водорода в центре неоднородности в два раза. Соответственно, количественные характеристики «жизни» модели обобщили в виде зависимостей времени жизни неоднородностей τ от температуры T и их исходных размеров R .

Результаты компьютерных исследований обобщены на рис. 1 и 2. На рис. 1 для сравнения пунктиром нанесены данные работы [3]. Кривая 2 представляет температурную зависимость времени жизни концентрационной неоднородности в случае, когда не работают водородоупругие напряжения и рассасывание неоднородности определяется только фиковской диффузией. Кривая 3 дает температурную зависимость времени жизни неоднородности в случае, когда работающие водородоупругие напряжения моделируются по аналогии с температурными напряжениями [3].

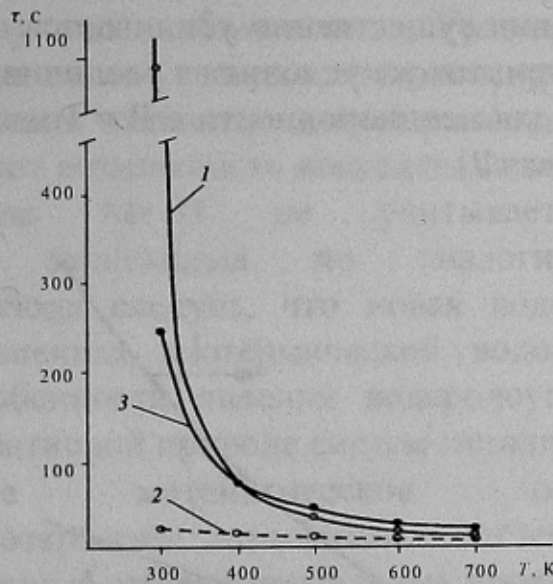


Рисунок 1 - Зависимость от температуры времени жизни концентрационной неоднородности радиусом 1 мм с начальной концентрацией $c_0 = 0,006$: 1 – упруго-диффузионный режим (используются уравнения изотермической водородоупругости; 2 – чисто диффузионный режим; 3 – упруго-диффузионный режим (используются уравнения водородоупругости [3])).

Как наглядно видно из рис. 1, обе модели явления водородоупругости (сравни кривые 1 и 3 с кривой 2) дают качественно близкие результаты: при всех температурах рассасывание водородной концентрационной неоднородности существенно замедляется, когда

работают ВК-напряжения (кривые 1 и 3) по сравнению с моделью, когда имеет место диффузионный механизм рассасывания в соответствии с законом Фика. Обращает на себя внимание, что по мере понижения температуры эффект замедления проявляется все более ярко. Например, при 300 К время чисто диффузионного рассасывания неоднородности составляет 23 с (кривая 2), а в случае водородоупругой модели $\tau = 18$ мин (кривая 1). Таким образом, диффузионный процесс рассасывания неоднородности замедляется здесь в 47 раз.

Проанализируем теперь работу двух водородоупругих моделей (кривые 1 и 3). Прежде всего, необходимо подчеркнуть, что обе модели дают качественно близкие результаты. Они предсказывают одну и ту же тенденцию влияния водородоупругих напряжений на диффузионные процессы в системах металл–водород. Более того, кривые 1 и 3 отражают сходную температурную зависимость влияния водородоупругих напряжений на диффузионные процессы в системах металл–водород.

Компьютерные расчеты новой модели показали, что с увеличением размеров неоднородностей и увеличением возникающих при этом напряжений эффект замедления существенно усиливается. Так, для неоднородностей радиусом 5 мм при тех же условиях τ увеличивается в сотни раз (по сравнению с данными для неоднородности с $R = 1$ мм). Сказанное наглядно видно из рис. 2 (кривая 1).

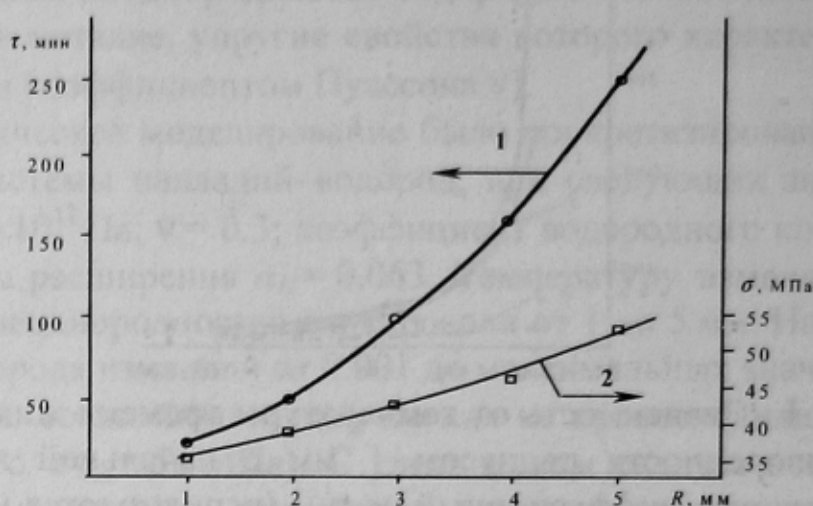


Рисунок 2 – Зависимость времени жизни концентрационной неоднородности (1) и максимальных напряжений (2) от радиуса неоднородности ($T = 300\text{К}$, $c_0 = 0,006$).

На этом же рисунке представлена зависимость максимального значения напряжений (всех составляющих) от радиуса неоднородности (кривая 2). Из рис. 2 наглядно видна определяющая роль водородоупругих напряжений и их величины на диффузионные процессы в системах металл–водород. В этом свете следует еще раз подчеркнуть важнейшую

особенность систем металл–водород: их диффузионное поведение на основе только законов Фика не может быть понято адекватно.

Расчеты показывают, что в чисто диффузионном режиме (рис. 1, кривая 2) существенное влияние на скорость растворения неоднородностей оказывает только температура. Так как коэффициент диффузии водорода уменьшается с понижением температуры, то, соответственно, уменьшается скорость диффузии и уменьшается время жизни неоднородности. Изменение радиуса неоднородности от 1 до 5 мм практически не сказывается на времени жизни τ . Тогда как в случае, учитывающем влияние напряжений на диффузионный процесс, то же изменение радиуса шара от 1 до 5 мм вызывает увеличение максимальных напряжений на 44%, что приводит к наблюдаемому замедлению диффузионного растворения неоднородности: τ изменяется от 18 мин для $R = 1$ мм до 250 мин для $R = 5$ мм (рис. 2, кривая 1).

При температурах ниже 400 К, согласно модели, в основе которой лежат уравнения изотермической водородоупругости, наблюдается существенно более сильный эффект замедления. По мнению авторов, это может иметь следующее объяснение. Уравнения изотермической водородоупругости, на основе которых построена представленная в работе новая модель поведения концентрационных неоднородностей, как уже говорилось, учитывают возможность восходящей диффузии водорода. Эта особенность систем Me–H не учитывается в уравнениях водородоупругости, записанных по аналогии с уравнениями термоупругости. Отсюда следует, что новая водородоупругая модель, основанная на уравнениях изотермической водородоупругости, более полно отражает особенности явления водородоупругости и адекватна диффузионно-кооперативной природе систем металл–водород.

Представленное математическое описание явления водородоупругости открывает возможность системного компьютерного моделирования различных экспериментальных проявлений этого явления в системах металл–водород в неравновесных условиях. Например, наглядным макроскопическим проявлением водородоупругости является деформация образцов под воздействием водорода. Представляет интерес выяснение наиболее общих закономерностей водородоупругого деформирования металлов, так как последнее, с одной стороны, может приводить к выводу из строя оборудования, контактирующего с водородом, а с другой стороны, установленные закономерности деформирования могут быть использованы при разработке и проектировании изделий, работающих в водородосодержащих средах (натекатели водорода, водородные датчики и т.д.) и при решении других задач современной техники. Систематические исследования

закономерностей водородоупругого формоизменения палладиевой пластины при одностороннем и резком насыщении водородом в интервале температур 150–100°C в области α -твердого раствора водорода представлены в работах [5,6]. В настоящее время авторами разработаны и отрабатываются методики экспериментального исследования формоизменения стальных образцов при электролитическом насыщении водородом [7,8] и водородоупругого формоизменения палладиевых образцов при одностороннем насыщении газообразным водородом и различной скорости подачи водорода в рабочую камеру [9,10]. Численное моделирование изучаемых эффектов будет проводиться на основе представленного в работе математического описания явления водородоупругости.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлены основные закономерности упруго-диффузионного поведения концентрационных неоднородностей водорода в металлах и показано, что водородные напряжения существенно замедляют диффузионные процессы и увеличивают время жизни концентрационных неоднородностей. Анализ компьютерных расчетов показал, что новая водородоупругая модель, основанная на уравнениях изотермической водородоупругости, более полно отражает особенности явления водородоупругости. Поэтому представленное в работе математическое описание этого явления может быть использовано для компьютерного моделирования различных водородоупругих эффектов в системах металл-водород.

Список литературы

1. Goltsov V.A. Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Edited by V.A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – P. 3–37.
2. Theory of Hydrogen Elasticity Phenomenon / V.A. Goltsov, T.A. Rumshina, L.I. Smirnov, Zh.L. Glukhova, R.V. Kotelva // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Edited by V.A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – P. 95–107.
3. Goltsov V.A., Glukhova Zh.L., 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.
4. Гольцов В.А., Редько А.Л., Глухова Ж.Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // ФММ. – 2003. – Т. 95, № 1. – С. 21–26.
5. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л. Упругое изменение формы палладиевой пластины под действием водорода. I. Результаты эксперимента // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 90, № 4. – С. 68–73.

6. Goltsov, V.A., Glukhova, Zh.L. and Minakova O.A. Hydrogen elasticity phenomenon: Experimental manifestation and theory // Int. J. Alloys and Compounds. – 2005. – Vol.404–406. – P. 576–579.
7. Ветчинов А.В., Глухова Ж.Л., Щеголева Т.А. Экспериментальная установка для исследования формоизменения стальных образцов при электролитическом насыщении водородом // Труды Пятой международной конференции «ВОМ-2007», Донецк, 21–25 мая 2007 г., Донецк, 2007. – Ч. 2. – С. 713–715.
8. Щеголева Т.А. Методика исследования формоизменения стальных образцов при электролитическом насыщении водородом // VIII Международная научно-техническая Уральская школа–семинар металловедов–молодых ученых: Сборник трудов, Екатеринбург, 26 – 30 ноября 2007 г., Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2007. – С. 172–175
9. Глухова Ж.Л., Любименко Е.Н. Водородо–вакуумная установка для изучения формоизменения под воздействием водорода. // Труды Пятой международной конференции «ВОМ-2007», Донецк, 21–25 мая 2007 г., Донецк, 2007. – Ч. 2. – С. 716–719.
10. Любименко Е.Н. Экспериментальная установка для изучения водородоупругого формоизменения палладиевой пластины. // VIII Международная научно-техническая Уральская школа–семинар металловедов–молодых ученых: Сборник трудов, Екатеринбург, 26 – 30 ноября 2007 г., Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2007.–С. 172–175.

Надійшла до редколегії 08.05.2008.

**В. А. ГОЛЬЦОВ, Ж. Л. ГЛУХОВА,
О. М. ЛЮБИМЕНКО, Т. О. ЩОГОЛЕВА**
ДВНЗ «Донецький національний
технічний університет»

**V. A. GOLTSOV, ZH. L GLUKHOVA,
E. N. LYUBIMENKO, T. A. SCHEGOLEVA**
SHSI «Donetsk National Technical Univer-
sity»

**Водневі концентраційні напруження:
природа, експериментальні прояви,
значимість для техніки.** Розкрита природа, дана класифікація внутрішніх водневих напружень. Встановлені основні закономірності упруго-дифузійної поведінки концентраційних неоднорідностей водню в металах.

**Hydrogen Concentration Stresses:
Nature, Experimental Manifestations,
Importance for Technique.** Feasibility of Henry law for oxygen dissolved in iron is confirmed by the analysis of research results of equilibrium conditions of heterogeneous metallurgical systems Fe-CO-CO₂, Fe-H₂-H₂O.

*водень, напруження, метал, атом,
концентрація, температура*

*hydrogen, stresses, metal, atom, concentra-
tion, temperature*

© В. А. Гольцов, Ж. Л. Глухова,
Е. Н. Любименко, Т. А. Щеголева, 2009