

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОУПРУГОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕДЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ–ВОДОРОД

*Ж.Л. Глухова**, *В.А. Гольцов*, *Т.А. Щеголева*, *Е.Н. Любименко*,
Р.В. Котельва

Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58,
Донецк 83000, Украина; E-mail: Goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

Annotation

Computations were carried out involving the lifetime of macroscopic ball-shaped hydrogen concentration inhomogeneities in palladium. It was shown that hydrogen-elastic stresses slow down the dissolution of hydrogen concentration inhomogeneities. The influence of hydrogen-elastic stresses increases considerably with the increase in the dimensions of the inhomogeneities.

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 (MeH). 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 настоящей 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.

* Corresponding author, E-mail address: glukhov@ukrnimi.donetsk.ua

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; $K = A\alpha_H / \rho R$ – константа, A – атомная масса металла (Pd), α_H – 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; $A = \frac{E}{1+\nu}$, $B = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$, $F = -\frac{E}{1-2\nu} \alpha_H$, $G = \frac{DK}{T}$,

$$L = A + B, \quad M = -G(A + 3B), \quad N = -3GF.$$

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, яв-

ляющихся 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.

Основные результаты «компьютерного экспериментирования» на основе разработанной математической модели диффузионно-упругого поведения шарообразной концентрационной неоднородности водорода в палладии заключаются в следующем.

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].

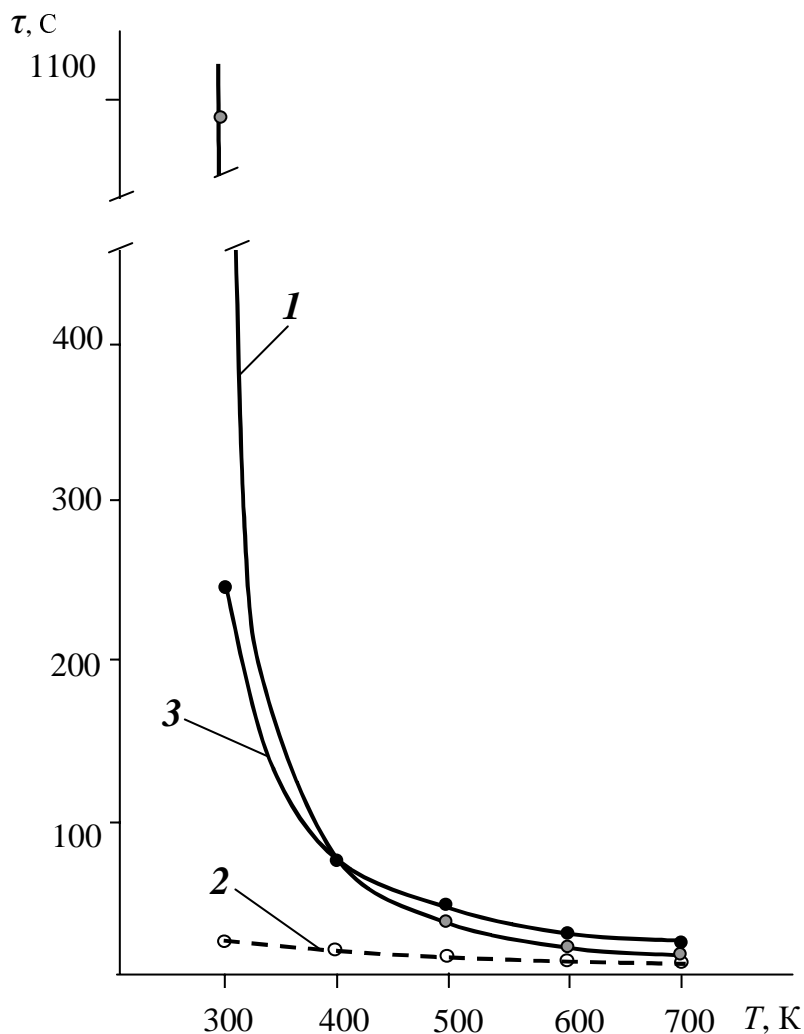


Рис. 1. Зависимость от температуры времени жизни концентрационной неоднородности радиусом 1 мм с начальной концентрацией $c_0 = 0,006$: 1 – упруго-диффузионный режим (используются уравнения изотермической водородоупругости; 2 – упруго-диффузионный режим (используются уравнения водородоупругости [3])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

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 тенден-

цию 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).

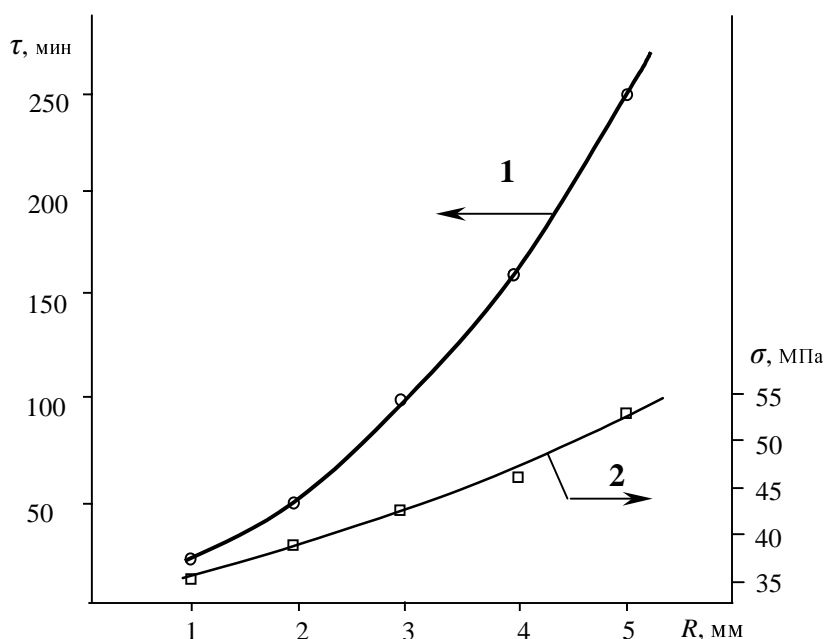


Рис. 2. Зависимость времени жизни концентрационной неоднородности (1) и максимальных напряжений (2) от радиуса неоднородности ($T = 300\text{K}$, $c_0 = 0,006$).

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. Поясним эту мысль следующим образом.

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).

Однако нельзя не отметить, что 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 фундаментальная особенность систем MeH 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.

Литература

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.