

УДК 539.3:620.191.22

ВЗАЄМОВПЛИВ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ І КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ В СИСТЕМІ “МЕТАЛ–ВОДЕНЬ”

М. Г. СТАЩУК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Для оцінювання у пружному тілі взаємовпливу поля напружень та відповідної концентрації водню запропоновано систему рівнянь градієнтно-тензорного типу. В результаті аналізу цієї системи рівнянь встановлені співвідношення, які пов'язують концентрацію водню з відносним об'ємним розширенням (дилатацією) металу та гідростатичним напруженням. Розраховано зміну напружень по глибині проникнення водню від поверхні його контакту із водневмісним середовищем, а також концентрацію водню залежно від часу наводнення.

Ключові слова: напружено-деформований стан, концентраційне рівняння дифузії, водень, концентрація, дилатація, смуга, пустотілий циліндр.

Дослідження металоводневих систем – один з найважливіших фундаментальних напрямків як у теоретичному, так і в прикладному аспектах. З розвитком багатьох експериментальних досліджень стає гострою проблема побудови адекватних моделей, що описують реальну поведінку системи метал–водень. При цьому кількісне вивчення властивостей водню як ізольованої системи залишається допоміжним інструментом у розгляді системи метал–водень. Водночас оцінка взаємодії водню з металами на дискретному рівні [1] також не дає повної кількісної характеристики. На сьогодні найдоступнішим щодо визначення викликаних воднем напружень у металах та зворотного впливу металу на концентрацію водню у ньому є моделювання за феноменологічним підходом [2]. Однак для цього необхідні кількісні оцінки взаємовпливу концентрації водню на напруження у металі та напружень металу на відповідну водневу концентрацію. Такі дослідження уже проводились [3, 4] та мають значення для розвитку водневої пружності матеріалів [5].

Формулювання задачі та основні ключові рівняння. Розглянемо пружно-деформівне металеве тіло, наводнене до деякої концентрації водню C за відсутності зовнішніх зусиль. У свою чергу вважаємо, що у металевому тілі присутні внутрішні напруження, зніційовані воднем. Приймаємо також, що взаємодія між атомами водню незначна. Потрібно встановити взаємовплив водневих напружень та відповідних концентрацій водню, а також визначити перерозподіл напружень в тілі за заданими концентраціями C_i водню на відповідних поверхнях тіла.

Для оцінки взаємовпливу зніційованого воднем поля напружень та дифузії водню, обумовленої цими напруженнями, у системі метал–водень ключовою є система двох взаємозв'язаних рівнянь [3] градієнтно-тензорного типу

$$\begin{cases} \rho \ddot{u} - \frac{E}{2(1+\nu)} \bar{\nabla}^2 \bar{u} - \frac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \text{grad div } \bar{u} = - \frac{\alpha_c E}{3(1-2\nu)} \text{grad}(C - C_0) \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + \frac{DV_H}{RT} \langle \bar{\nabla} C, \bar{\nabla} \sigma_{II} \rangle, \end{cases} \quad (1)$$

де ρ – густина; E – модуль Юнга; ν – коефіцієнт Пуассона матеріалу; \vec{u} – вектор переміщень; σ_{ij} – згортка тензора напружень; α_c – коефіцієнт водневого концентраційного розширення металу [3–5]; C_0 та C – відповідно початкова (до наводнення) та наявна (після наводнення) концентрації атомів водню у металевому тілі; D – коефіцієнт дифузії; V_H – парціальний молярний об’єм атома водню в металі [6]; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; $\vec{\nabla}$ – оператор Гамільтона; ∇^2 – оператор Лапласа; $\langle \cdot, \cdot \rangle$ – скалярний добуток. Права частина першого рівняння системи рівнянь (1) задає об’ємну силу $\vec{F}_V(\rho X, \rho Y, \rho Z) = -(\alpha_c E / 3(1 - 2\nu)) \text{grad}(C - C_0)$, яка викликає внутрішні напруження, що обумовлені водневою концентрацією, причому коефіцієнт α_c виражає прямо пропорційну залежність гідростатичного напруження від концентрації водню в металі [3, 5, 7].

Прийmemo, що $\partial^2 \vec{u} / \partial t^2 \equiv 0$. Тоді з використанням відомого векторного співвідношення $\nabla^2 \vec{u} = \text{grad div } \vec{u} - \text{rot rot } \vec{u}$ система рівнянь (1) набуде вигляду

$$\begin{cases} \frac{1-\nu}{1+\nu} \text{grad div } \vec{u} - \frac{1-2\nu}{2(1+\nu)} \text{rot rot } \vec{u} = \frac{\alpha_c}{3} \text{grad}(C - C_0) \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + \frac{D V_H}{RT} \langle \vec{\nabla} C, \vec{\nabla} \sigma_{ij}^c \rangle. \end{cases} \quad (2)$$

Повороти елементарних об’ємів металу за його наводнення є також незначними. Тому будемо вважати, що ротор від вектора переміщень \vec{u} рівний нулю, тобто $\text{rot } \vec{u} = 0$. На основі цього перше рівняння системи рівнянь (2) запишемо так:

$$\frac{1-\nu}{1+\nu} \text{grad div } \vec{u} = \frac{\alpha_c}{3} \text{grad}(C - C_0),$$

або
$$\text{div } \vec{u} = \frac{\alpha_c}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} (C - C_0).$$

Так як за означенням

$$\text{div } \vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \varepsilon_{ij}^c,$$

то дилатація за концентраційного насичення атомами водню буде

$$\varepsilon_{ij}^c = \frac{\alpha_c}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} (C - C_0). \quad (3)$$

Використовуючи основи термодинаміки [8] для оцінки деформування наводненого твердого тіла, одержуємо, що слід тензора напружень

$$\sigma_{ij}^c = -3K\alpha_c (C - C_0) + 3K\varepsilon_{ij}^c,$$

а отже, гідростатичні напруження

$$\sigma = -\frac{2E\alpha_c}{9(1-\nu)} (C - C_0). \quad (4)$$

Згідно з цією формулою за відомої концентрації водню можна встановити відповідні гідростатичні напруження, викликані приростом концентрації $\Delta C = C - C_0$. Підставивши співвідношення (4) у друге рівняння системи (2), зведемо оцінювання взаємовпливу напружено-деформованого стану і концентрації водню в системі “метал–водень” до одного рівняння відносно невідомої концентрації C . Відповідне рівняння набуде вигляду

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \frac{2\alpha_c V_H E D}{3(1-\nu) RT} \langle \vec{\nabla} C, \vec{\nabla} C \rangle, \quad (5)$$

яке надалі будемо називати концентраційним рівнянням. Як бачимо, воно нестационарне та нелінійне щодо градієнта концентрації й потребує спеціальних підходів для розв'язування.

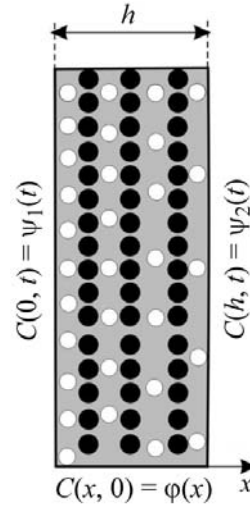
Наведемо розв'язки та відповідні розрахунки для смуги й кільця, що перебувають у стані плоскої деформації. Для них концентрація водню $C = C(x, t)$, тобто є функцією, залежною від двох змінних.

Наводнена нескінченна смуга. Розглянемо нескінченну металеву смугу товщиною h (рис. 1). Тоді рівняння (5) для смуги запишемо так:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D \frac{2\alpha_c V_H E}{3(1-\nu) RT} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2. \quad (6)$$

Рис. 1. Наводнений зразок із заданою концентрацією водню на гранях: ● – атоми металу; ○ – водню.

Fig. 1. A hydrogenated specimen with a given concentration on faces: ● – metal atoms; ○ – hydrogen atoms.



Прийmemo, що початкова та крайові умови на смугі задовольняють співвідношення

$$C(x, 0) = \varphi(x), \quad (7)$$

$$C(0, t) = \psi_1(t), \quad C(h, t) = \psi_2(t). \quad (8)$$

Позначимо $a = D$, $b = -D \frac{2\alpha_c V_H E}{3(1-\nu) RT}$. Тоді рівняння (6) набуде вигляду

$$\frac{\partial C}{\partial t} = a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + b \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2.$$

Для його розв'язку введемо заміну

$$C(x, t) = \frac{a}{b} \ln |u(x, t)|, \quad (9)$$

згідно з якою приходимо до рівняння

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Останнє є відомим рівнянням параболічного типу [9] з початковою та крайовими умовами

$$u(x, 0) = \exp\left(\frac{b}{a} \varphi(x)\right), \quad (11)$$

$$u(0, t) = \exp\left(\frac{b}{a} \psi_1(t)\right), \quad u(h, t) = \exp\left(\frac{b}{a} \psi_2(t)\right). \quad (12)$$

Отже, задача (10–12) – стандартна задача математичної фізики. Її розв'язок шукаємо у вигляді ряду

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) \sin \frac{\pi n x}{h}, \quad (13)$$

де

$$T_n(t) = e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 t} \left[\frac{2}{h} \int_0^h e^{\frac{b}{a} \varphi(x)} \sin \frac{\pi n x}{h} dx + \frac{\pi n a}{h} \int_0^t e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 \tau} \left(e^{\frac{b}{a} \psi_1(\tau)} - (-1)^n e^{\frac{b}{a} \psi_2(\tau)} \right) d\tau \right].$$

На основі співвідношення (13) можна оцінити розподіл водню по товщині металевої смуги, задаючи відповідні початкові та граничні умови.

Оцінка розподілу водню вздовж товщини металевої смуги. Нехай наводнення металевої смуги є таким, що відповідає схемі на рис. 2, причому $C_2 \leq C_0 < C_1$, де $\psi_1(t) = C_1$, $\psi_2(t) = C_2$ та $\varphi(x) = C_0$.

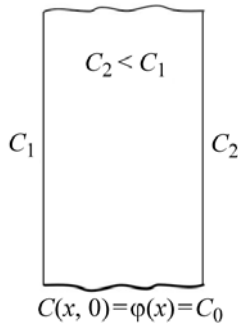


Рис. 2. Схема граничних умов.

Fig. 2. Boundary value conditions (schematically).

Тоді розв'язок (13) запишемо у вигляді

$$u(x, t) = e^{\frac{b}{a} C_1} + \left(\frac{b}{a} C_2 - e^{\frac{b}{a} C_1} \right) \frac{x}{h} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n e^{\frac{b}{a} C_2} - e^{\frac{b}{a} C_1}}{n} e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 t} \sin \frac{\pi n x}{h} + \frac{2 e^{\frac{b}{a} C_0}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 t} \frac{1 - (-1)^n}{n} \sin \frac{\pi n x}{h} \right).$$

Прийmemo, що $C_0 = C_2 = 0$, та, використовуючи співвідношення (7) для розрахунку концентрації водню $C(x, t)$, одержимо вираз

$$C(x, t) = \frac{3(1-\nu)RT}{2\alpha_c V_H E} \ln \left[e^{\frac{b}{a} C_1} + \left(1 - e^{\frac{b}{a} C_1} \right) \frac{x}{h} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n - e^{\frac{b}{a} C_1}}{n} e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 t} \sin \frac{\pi n x}{h} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n \sqrt{a}}{h}\right)^2 t} \frac{1 - (-1)^n}{n} \sin \frac{\pi n x}{h} \right]. \quad (14)$$

За розрахунковою формулою (14) отримано числові результати, що характеризують наводнення смуги залежно від крайових умов на її гранях. Товщина пластини $h = 1$ см, модуль Юнга $E = 2 \cdot 10^5$ МПа, коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,3$, коефіцієнт дифузії $D = 10^{-10}$ м²/с, коефіцієнт водневого концентраційного розширення металу $\alpha_c = 2,07 \cdot 10^{-6}$ м³/mol, температура $T = 300$ К. За формулою (14) розраховано зміну концентрації водню вглиб пластини для контактуючих приповерхневих концентрацій $C_1 = 50; 75; 100$ mol/m³ (рис. 3a) впродовж 5 h наводнення за умови $C_2 = 0$. Отже, спостерігається різке спадання концентрації $C(x, t)$, яке до половини товщини пластини зникає, а далі стає нехтовно малим. Характер поведінки концентраційних кривих практично співпадає з експериментальною кривою (рис. 4), наведеною в монографії [10]. В межах запропонованого підходу розраховано також напруження, обумовлені дифузиею водню у метал. Розподіл цих напружень подано на рис. 3b.

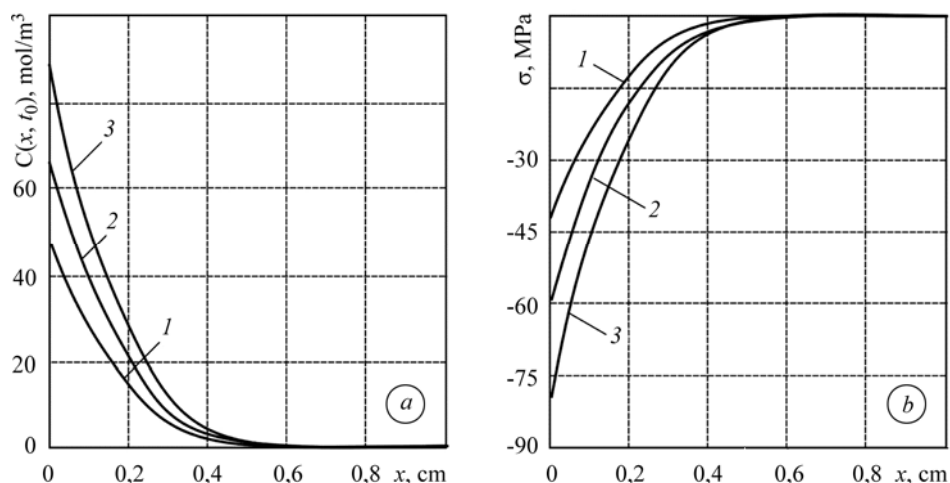


Рис. 3. Розподіл концентрації водню (а) та гідростатичних напружень (b) вздовж ширини смуги впродовж 5 h наводнення: 1 – $C_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

Fig. 3. Distribution of hydrogen concentration (a) and hydrostatic stresses (b) along the strip width for 5 h hydrogenation: 1 – $C_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

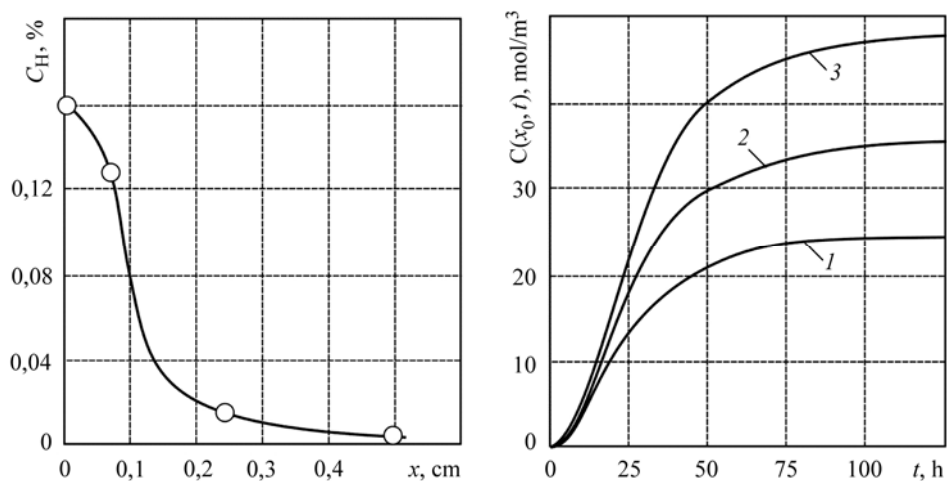


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 4. Експериментальна крива зміни концентрації водню в титановому сплаві [10].

Fig. 4. Experimental curve of the change of hydrogen concentration in titanium alloy [10].

Рис. 5. Зміна розподілу концентрації $C(x_0, t)$ водню за часом t при $x_0 = h/2$:
1 – $C_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

Fig. 5. Change of distribution of hydrogen concentration, $C(x_0, t)$, with time, t , at $x_0 = h/2$:
1 – $C_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

З рис. 3b бачимо, що з віддаленням від контактуючої з водневим середовищем поверхні напруження зникають. Уже за віддалення від поверхні контакту на $1/5$ товщини пластини ці напруження спадають приблизно в 4 рази. Аналіз зміни концентрації водню зі зміною часу (рис. 5) за заданих вище параметрів показує, що насичення водню за таких приповерхневих граничних умов відбувається за 75 h.

Пустотілий циліндр. Для пустотілого циліндра (рис. 6) рівняння (5) набуває вигляду

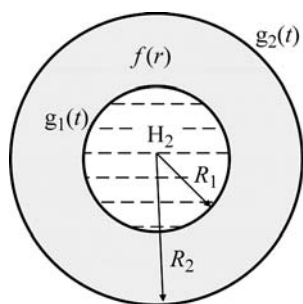


Рис. 6. Наводнений пустотілий циліндр.

Fig. 6. A hydrogenated hollow cylinder.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{2\alpha_c V_H E D}{3(1-\nu) RT} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)^2. \quad (15)$$

Його розв'язок за початкової й крайових умов

$$C(r, 0) = f(r),$$

$$C(R_1, t) = g_1(t), \quad C(R_2, t) = g_2(t)$$

з врахуванням заміни (7) для пустотілого циліндра побудовано в замкнутому вигляді [11]

$$C(r, t) = \frac{a}{b} \ln \left| \int_{R_1}^{R_1} f(\xi) G(r, \xi, t) d\xi + \int_0^t g_1(\tau) \Lambda_1(r, t - \tau) d\tau - \int_0^t g_2(\tau) \Lambda_2(r, t - \tau) d\tau \right|. \quad (16)$$

Тут $G(r, \xi, t) = \frac{\pi^2}{2R_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 J_0^2(s\mu_n) \xi}{J_0^2(\mu_n) - J_0^2(s\mu_n)} \Psi_n(r) \Psi_n(\xi) e^{-\frac{a\mu_n^2 t}{R_1^2}}$ – функція Гріна,

$s = \frac{R_2}{R_1}$, а $\Psi_n(r) = Y_0(\mu_n) J_0^2(s\mu_n) - J_0(\mu_n) Y_0^2(s\mu_n)$; $\Lambda_1(r, t) = \frac{\partial}{\partial \xi} G(r, \xi, t) \Big|_{\xi=R_1}$,

$\Lambda_2(r, t) = \frac{\partial}{\partial \xi} G(r, \xi, t) \Big|_{\xi=R_2}$, причому $J_0(z)$ та $Y_0(z)$ – функції Бесселя, μ_n – додатні корені трансцендентного рівняння $J_0(\mu) Y_0(s\mu) - J_0(s\mu) Y_0(\mu) = 0$.

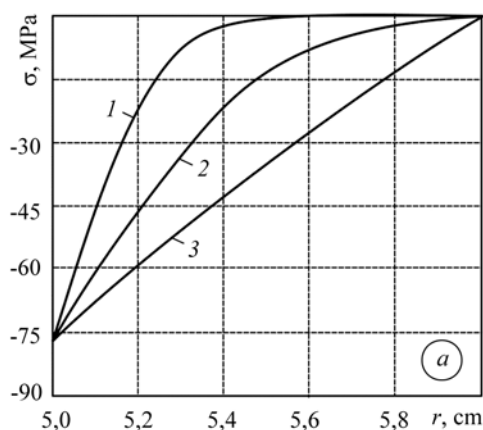


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 7. Розподіл рівноважних гідростатичних напружень уздовж товщини труби за $g_1 = 100 \text{ mol/m}^3$: 1 – $t = 5 \text{ h}$; 2 – 20; 3 – час насичення.

Fig. 7. Distribution of equilibrium hydrostatic stresses along the pipe thickness, at $g_1 = 100 \text{ mol/m}^3$: 1 – $t = 5 \text{ h}$; 2 – 20; 3 – time of saturation.

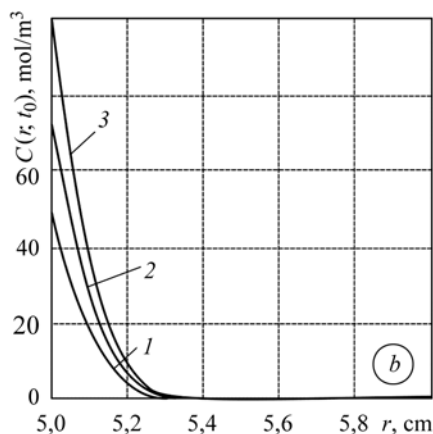


Рис. 8. Fig. 8.

Рис. 8. Розподіл концентрації водню вздовж товщини труби за наводнення впродовж 2 h: 1 – $g_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

Fig. 8. Distribution of hydrogen concentration along the pipe thickness under hydrogenation for 2 h: 1 – $g_1 = 50 \text{ mol/m}^3$; 2 – 75; 3 – 100 mol/m^3 .

На основі одержаних аналітичних залежностей (16) для труби були проведені числові розрахунки напружень та концентрацій водню. Внутрішній радіус труби $R_1 = 5$ см, а зовнішній – $R_2 = 6$ см. Виявилось, що за концентрації 100 mol/m^3 всередині і нульовій концентрації зовні труби напруження від водню практично зникають за досягнення $2/3$ її товщини (рис. 7). Тут крива 3 відповідає рівноважному стану.

За наводнення впродовж 2 h концентрація водню для $g_1 = 100; 75; 50 \text{ mol/m}^3$ фактично зникає при $1/3$ товщини труби (рис. 8).

ВИСНОВКИ

На основі моделювання взаємовпливу напружено-деформованого стану і концентрації водню в системі “метал–водень” одержано концентраційно-деформаційне рівняння, яке враховує напруження, зумовлені воднем. За результатами числового експерименту, проведеного на основі знайденого концентраційного рівняння, встановлено розподіл водню вздовж товщини смуги та пустотілого циліндра залежно від часу наводнення; розраховано рівноважні напруження гідростатичного типу вздовж товщини смуги та пустотілого циліндра; порівняно розрахунки з відомими експериментальними даними.

РЕЗЮМЕ. Для оценки совместного влияния поля напряжений и соответствующей концентрации водорода в упругом теле записано систему уравнений градиентно-тензорного типа. В результате анализа этой системы уравнений установлено соотношения, связывающие концентрацию водорода с относительным объемным расширением (дилатацией) металла и гидростатическим напряжением. Рассчитано изменение напряжений по глубине проникновения водорода от поверхности его контакта с водородной средой, а также концентрацию водорода в зависимости от времени наводороживания.

SUMMARY. For the estimation of the common effect of the stress field and corresponding concentration of hydrogen in an elastic body a system of the gradient-tensor equations is written down. As a result of this equations system analysis the properties relating hydrogen concentration with relative volume expansion (dilatation) of metal and hydrostatic pressure is established. Calculations of the change of stresses depending on the depth of hydrogen penetration from the surface of its contact with hydrogen environment are done. The concentration of hydrogen depending on hydrogenation time is calculated.

1. *Взаимодействие* водорода с металлами / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистров и др. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
2. *Андрейків О. Є., Гембара О. В.* Механіка руйнування та довговічність металевих матеріалів у воденьвмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 344 с.
3. *Стацук М. Г., Дорош М. І.* Визначення напружено-деформованого стану тіла, обумовленого концентрацією водню // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т НАН України, 2009. – С. 689–694.
4. *Стацук М. Г., Дорош М. І.* Розрахунок концентрації водню та викликаних ним напружень у металевій смузі та пустотілому циліндрі // Пр. 2-ої Міжнар. наук.-техн. конф. “Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення і експлуатації машинобудівних конструкцій”. – Львів, 2010. – С. 93–94.
5. *Водородные* концентрационные напряжения: природа, экспериментальные проявления, значимость для техники / В. А. Гольцов, Ж. Л. Глухова, Е. Н. Любименко, Т. А. Щеголева // Наук. праці ДонНТУ. Металургія. – 2009. – Вип. 11(159) – С. 165–173.
6. *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 217 с.
7. *Study of correlation hydrogen- induced stress and hydrogen embrittlement* / T. Zhang, W. Y. Chu, K. W. Gao, L. J. Qiao // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – **A347**. – P. 291–299.
8. *Демидов С. П.* Теория упругости. – М.: Высш. шк., 1979. – 432 с.
9. *Мартинсон Л. К., Малов Ю. И.* Дифференциальные уравнения математической физики. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 368 с.
10. *Галактионова Н. А.* Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1968. – 283 с.
11. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.

Одержано 07.04.2010