

УДК 544.6.018

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА УПРАВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ С ВНУТРЕННИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА НЕПОДВИЖНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2020 г. А. В. Звягинцева\*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия*

\*E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Предложена модель для математического описания диффузии водорода в металлах с учетом образования и распада неподвижных комплексов, учитывающая внутренние упругие напряжения. Получены простые соотношения для расчетов водородной проницаемости и внутренних напряжений в металлических конструкциях цилиндрической формы.

DOI: 10.31857/S0367676520090422

Известно, что упругие напряжения в металлах могут приводить к ограничению растворимости водорода, а релаксация этих полей способствует увеличению поглощения водорода [1–3]. Внутренние напряжения, которые зависят от внутреннего состояния материала [4], определяют его водородную проницаемость [5, 6], которая в настоящей работе представлена в качестве управляемого параметра системы “внешняя среда–металл–водород”.

Статья посвящена разработке математической модели водородной проницаемости металлов в форме цилиндрических оболочек при наличии внутренних напряжений на фоне образования и распада неподвижных комплексов, образованными диффундирующей примесью (водородом) и различными ловушками (другими примесями, дефектами и т.д.).

В теории диффузии широкое распространение получил континуальный метод исследования, при котором, игнорируя атомную структуру, диффундирующее вещество рассматривается как непрерывная субстанция [6–11]. Это позволило использовать хорошо разработанные методы математической физики для решения диффузионных задач при наличии полей внутренних напряжений. При этом удастся получить простое и достаточно точное аналитическое решение задач диффузионной кинетики.

Диффузионная миграция примесей внедрения через цилиндрическую оболочку с внутренними напряжениями, при начальных ( $t = 0$ ) и граничных условиях (для внутренней поверхности при

$r = r_0$  и внешней – при  $r = R$ ) описывается нестационарным уравнением диффузии Эйнштейна–Фоккера в силовом поле. Задача определения концентрации атомов водорода с учетом внутренних напряжений различной физической природы математически определяется уравнением:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \Delta c \pm \frac{\nabla(c \nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R, \quad (1)$$

Начальные условия:  $c(r, 0) = 0$ , граничные условия:  $c(r_0, t) = c_0$ ,  $c(R, t) = 0$ .

Здесь  $(\nabla V) = \text{grad}(V)$  – сила, действующая на частицу,  $V$  – потенциал взаимодействия атома водорода с полем внутренних напряжений, обуславливающей дрейф частиц,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\nabla$  – дифференциальный оператор Гамильтона,  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $c_0$  – концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра,  $T$  – абсолютная температура,  $r_0$  и  $R$  – внутренний и внешний радиусы цилиндра, соответственно. Отметим, что первый член правой части,  $\Delta c$ , уравнения (1) соответствует диффузионной части плотности потока водорода, а второй член – конвекционной части.

К числу наиболее важных типов внутренних напряжений, в окрестностях структурных несовершенств металла, относятся температурные, концентрационные, остаточные или внутренние напряжения.

В потенциальном силовом поле и цилиндрической симметрии уравнения (1) для логарифми-

ческого потенциала  $V = A \ln(r/R)$ , получим простой в математическом отношении вариант задачи [5, 6, 11–13]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial r^2} + \frac{1 - |\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3|}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r_0 < r < R, \quad (2)$$

Начальные и граничные условия в уравнении (2) те же, что и в уравнении (1).

Постоянные  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  характеризуют отношения энергии связи атома водорода с соответствующими полями внутренних напряжений к средней кинетической энергии его теплового движения, равной  $(kT)$ , где  $k$  – коэффициент Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина.

Расчет внутренних напряжений сводится к введению некоторых безразмерных параметров, которые легко вычисляются, а, исследуя процесс в рамках линейной теории механики сплошной среды, принцип суперпозиции сводится к обычному алгебраическому суммированию его безразмерных составляющих. В совокупности это создает условия для управления диффузионной кинетикой водорода при его взаимодействии с металлами.

Возможны два предельных случая распределения внутренних напряжений. Предположим  $|\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3| = 1$ , это означает, что на внутренней поверхности полого цилиндра имеются только сжимающие напряжения, которые плавно переходят в напряжения растяжения на внешней поверхности.

Второй случай, соответствующий условию  $|\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3| = -1$ , описывает противоположную ситуацию, когда напряжения растяжения на внутренней поверхности сменяются напряжениями сжатия на внешней стороне. Характер распределения внутренних напряжений зависит от знака безразмерных параметров задачи (2). Таким образом, уравнение (2) распадается на два разных уравнения, решения которых известны [6]:

$$c = c_0 \frac{r_0}{R} f(r, t), \quad (3a)$$

$$c = c_0 \frac{R}{r} f(r, t), \quad (3b)$$

где

$$f(r, t) = \frac{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}}{\frac{R}{r_0} - 1} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi n (r/r_0 - 1)}{R/r_0 - 1}}{n} \exp \left[ -\frac{\pi^2 n^2 D t}{r_0^2 (R/r_0 - 1)} \right].$$

Отметим, что диффузионные потоки  $|\bar{j}_1|$  и  $|\bar{j}_2|$  примесей внедрения имеют разные значения для соотношений (3a) и (3б):

$$|\bar{j}_1| = D c_0 \frac{r_0}{r} \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad |\bar{j}_2| = D c_0 \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (4)$$

Примеси замещения малого атомного радиуса являются локальными примесными ловушками для атомов водорода вследствие образования малоподвижных комплексов.

Диффузионные процессы атомов водорода через цилиндрическую оболочку (полый цилиндр) металлов с примесными ловушками в полях внутренних напряжений с начальной концентрацией атомов водорода  $c_0$  при условии образования и распада неподвижных комплексов, описывается нестационарным уравнением [5]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - \gamma K_1 (1 - K_2) c_1 c, \quad r_0 < r < R, \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атомов водорода;  $c_1$  – доля примесей замещения малого атомного радиуса (примесных ловушек) по отношению к атомам основного металла;  $r_0$  и  $R$  – внутренний и внешний радиусы цилиндрической оболочки;  $c_0$  – исходная концентрация атомов водорода  $c$  в момент  $t = 0$ ,  $\gamma$  – коэффициент эффективности образования комплексов,  $K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты для характеристики вероятности образования и распада комплексов, определяемые множителями:

$$\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \text{ и } \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right),$$

где  $E_d$  и  $E_t$  – энергии активации атома водорода, соответственно, для свободной диффузии и в дефекте. Начальные условия:  $c(r, 0) = c_0$ , граничные условия:  $c(r_0, t) = 0$ ,  $c(R, t) = 0$ .

Исходя из краевых условий, диффузионная миграция атомов водорода на внутреннюю и внешнюю поверхности оболочки начинается при  $t > 0$ . Граничные условия при  $r = r_0$  и  $r = R$  характеризуют мгновенный уход атомов водорода из объема оболочки с последующим образованием молекулярного водорода. Именно эти граничные условия позволяют математически корректно учитывать примесные ловушки для атомов водорода.

Решение уравнения для концентрации атомов водорода находим в виде:

$$c(r, t) = \varphi(r, t) \exp[-\gamma K_1 (1 - K_2) D c_1 t].$$

Здесь  $\varphi(r, t)$  – это функция, имеющая размерность объемной концентрации атомов водорода и описывающая диффузионную кинетику водорода в полой оболочке, без учета влияния примесных ловушек на процесс.

После подстановки в уравнение (5) получаем выражение:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \quad r_0 < r < R. \quad (6)$$

Начальные:  $\varphi(r, 0) = c_0$  и граничные условия:  $\varphi(r_0, t) = 0$ ,  $\varphi(R, t) = 0$ .

Задача (6) описывает свободную диффузию атомов водорода (при отсутствии примесных ловушек). Таким образом, решение задачи о кинетике диффузии атомов водорода при наличии примесных ловушек сводится к введению экспоненциального множителя  $\exp[-\gamma K_1 (1 - K_2) D c_1 t]$ , откуда

$$\frac{c(r, t)}{\varphi(r, t)} = \exp[-\gamma K_1 (1 - K_2) D c_1 t]. \quad (7)$$

Если  $K_1 = 0$  (комплексы не образуются), то отношение (7) равно 1 (атомы водорода мигрируют беспрепятственно через среду с ловушками). Для  $K_2 = 1$  (комплексы распадаются и атомы водорода не задерживаются в ловушках). При других условиях ( $K_1 \neq 0$  и  $K_2 \neq 1$ ) замедление диффузионной кинетики зависит от доли ловушек  $c_1$ , коэффициента диффузии атомов водорода и времени. По мере их увеличения отношение двух концентраций уменьшается, т.е. примесные ловушки захватывают атомы водорода из твердого раствора.

Полученные соотношения позволяют описать процессы диффузии водорода в металлах с учетом упругих напряжений, а также образованием и распадом неподвижных комплексов. Они могут быть использованы, как для расчетов водородной про-

ницаемости металлов, так и распределения и релаксации в них механических напряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 208 с.
2. Евстигнеев В.В., Орлов В.Л., Орлов А.В. и др. // Ползуновский вестн. 2004. № 1. С. 29.
3. Базиле А., Галлуччи Ф., Юллианелли А. // ВИНТИ. Инф.-аналит. журн. Сер. Критич. технол. Мембраны. 2007. № 2(34). С. 3.
4. Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М. // Вестн. БФУ им. И. Канта. 2013. № 1. С. 30.
5. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2012. 247 с.
6. Звягинцева А.В. Структурные и примесные ловушки для точечных дефектов. Воронеж: ФГБОУ ВО ВГТУ, 2017. 180 с.
7. Драгунов Ю.Г., Власов Н.М., Иванов С.Д., Федик И.И. Самоуравновешенные внутренние напряжения. М.: Изд-во МГОУ, 2010. 391 с.
8. Власов Н.М., Федик И.И. // Тяж. машиностр. 2007. № 3. С. 15.
9. Любов Б.Я. Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел. М.: Металлургия, 1985. 202 с.
10. Малкович Р.Ш. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 10. С. 54.
11. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
12. Власов Н.М., Челябинина О.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1225; Vlasov N.M., Chelyapina O.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 9. P. 1081.
13. Sorensen M.R., Mishin Y., Voter A.F. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 6. P. 3658.