

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ, ЗА ЯКОЇ ВІДБУВАЄТЬСЯ ЗМІНА МЕХАНІЗМУ ДЕФОРМУВАННЯ*

Запропоновано математичну модель дифузії водню в полікристалічному тілі з урахуванням неоднорідності параметрів дифузії та розчинності водню в тілі зерна та в межах зерна у тривимірній постановці. Отриманий розв'язок апробовано для бікристалала заліза. Показано, що модель зернограничної дифузії водню дозволяє визначити деяке характеристичне значення концентрації водню, за якого відбувається зміна деформування.

Ключові слова: концентрація водню, зерногранична дифузія водню, пластифікація, окрихчення.

Вступ. Деякі дослідники [4, 8, 9, 17, 18] вважають, що під час руйнування заліза та його сплавів розчинений у них водень може окрихчувати метал за великих концентрацій, що значно перевищують його розчинність у металі за даних умов, або пластифікувати його за дуже малих концентрацій [8] і навіть зумовити аномально високу текучість металу за надто великих концентрацій в умовах циклічних коливань температури в діапазоні температури поліморфного перетворення заліза і високого тиску водню тощо. Проте відомі моделі та гіпотези про механізми впливу водню на механічну поведінку металів (моделі тиску водню, його адсорбційного і декогезивного впливів тощо [1]) пояснюють, як правило, його окрихчувальну дію на стадії руйнування і не враховують вплив на деформування металів до моменту руйнування. Водночас ще в 1970–80-х рр. [4, 8, 9] і особливо в останні роки [1, 5, 6, 14, 20, 21] виявлено, що на стадії деформування, яка завжди передє руйнуванням, водень сприяє зародженню дислокацій, пришвидшує їх рух, знижує енергію дефектів упаковки і активує поперечне ковзання, а також призводить до зниження напружень текучості матеріалу і зростання релаксації напружень, тобто проявляється його пластифікувальна дія. Ці припущення – основа теорії HELP (hydrogen enhanced localized plasticity – «воднево-стимульована локалізована пластичність») [21]. Відповідно до цієї теорії макроскопічному крихкому руйнуванню матеріалу, насиченого воднем, у мікрооб'ємі передє сильно локалізоване пластичне течіння матеріалу (рис. 1). Це обумовлено полегшенням руху і виходу дислокацій на поверхню внаслідок дії декогезивно-адсорбційного зниження сил атомного зчеплення за наявності водню. При цьому збагачення воднем локальних ділянок металу відбувається або дифузійним, або дислокаційним шляхом.

У роботі [3] встановлено, що для низьколегованих трубопровідних сталей є деяке характеристичне значення концентрації водню $C_H = C_{H^*}$ у металі, за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі. При $C_H \ll C_{H^*}$ водень спричинює пластифікацію матеріалу, а при $C_H \gg C_{H^*}$

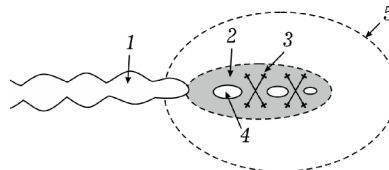


Рис. 1. Принципова схема механізму HELP:
1 – тріщина, 2 – високі гідростатичні напруження і концентрація водню, 3 – HELP, 4 – порожнини, 5 – пластична зона без водню.

✉ hembara@ipm.lviv.ua

* Рекомендовано до друку Програмним комітетом 10-ї Міжнародної наукової конференції «Математичні проблеми механіки неоднорідних структур» (17–20 вересня 2019 р., Львів, Україна, <http://iapmm.lviv.ua/mpmns2019>)

– його окрихчення. Для сталі–20 значення C_{H^*} є достатньо низьким $(1.77\text{K}2.09) \cdot 10^{-6}$ моль/см³. Отже, малі об'ємні концентрації водню в металі полегшують його пластичне деформування. Значення C_{H^*} можна розглядати як важливий інженерний параметр для оцінювання міцності та руйнування матеріалів та елементів конструкцій у водневовмісних середовищах. Тому створення математичної моделі для визначення концентрації водню, за якої відбувається зміна механізму деформування, є важливою і актуальною проблемою.

1. **Аналіз досліджень.** Відомо [1], що дифузія водню в металі залежить не лише від типу кристалічної ґратки металу, але і від міри її досконалості. Найбільш істотно дефекти кристалічної ґратки впливають на коефіцієнти дифузії і розчинності водню в металі. Границі зерен [11] є легшим шляхом для дифузії, ніж самі зерна (рис. 2). Перенесення атомів відбувається на кілька порядків швидше, ніж по зерну (рис. 2в).

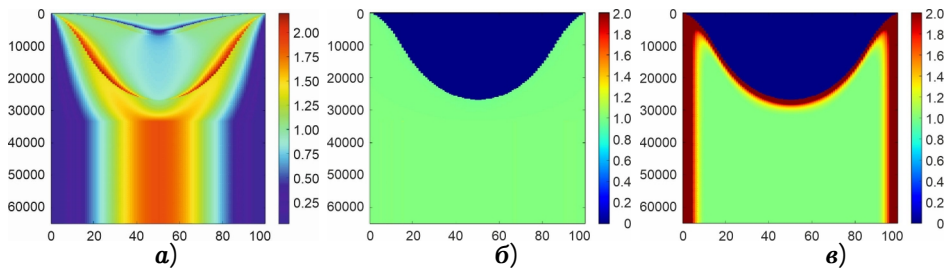


Рис. 2. Моделювання перерозподілу водню в ґратці та її дефектах [11]: розподіл концентрації водню в металевій ґратці (а), відносна концентрація водню по дислокації (б), відносна концентрація водню на границях зерен (в).

Нагромадження водню на границях зерен до певного критичного рівня, утворення водневих кластерів понижують енергію взаємодії атомів металу, дефектів упаковки та деформації ґратки [12, 15, 16, 19, 22], що полегшує рух дислокацій у різних системах ковзання (рис. 3а), зокрема, активує поперечне ковзання, спричиняє зростання кількості дислокацій (рис. 3б) і фрагментів зсуву, згину–закруту і повороту та зменшення напружень локальної текучості матеріалу.

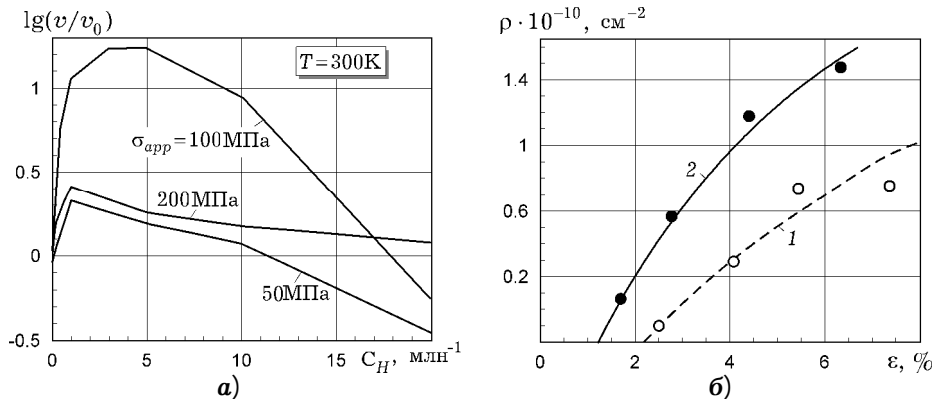


Рис. 3. а) Вплив водню на рухливість дислокацій (логарифм швидкості дислокації з воднем, нормалізованої до швидкості без водню) [15]; б) зміна густини дислокацій залежно від деформації розтягу зразків із АРМКО-заліза на повітрі (крива 1) і після наводнювання (крива 2) [9].

Після насичення границь воднем починається його перерозподіл у тіло зерна і блокування руху дислокацій, що приводить до окрихчення.

2. **Класична модель зернограничної дифузії водню. Модель Фішера.** Зважаючи на важливість процесу дифузії по границях зерен, розглянемо

його докладніше. Для класичної оцінки дифузії на границях зерен необхідно виробити певну модель границі й зробити припущення щодо зв'язку дифузійних потоків на межі і в об'ємі, тобто обрана модель повинна якимось чином враховувати «відсмоктування» атомів з межі в зерно. Врахування дифузійного обміну між межею і об'ємом зерна необхідне з тієї причини, що частка границь в об'ємі кристала є малою, і, наприклад, при середній величині розміру зерна $a = 100 \text{ мкм}$ частка границь зерна $f_{gb} = d/a$ не перевищує 10^{-5} . Дифузійне перенесення від границі до об'єму зерен не залежить від феноменологічної моделі дифузії [13] і залежно від часу здійснюється в три стадії. На першій стадії, яка виконується за умови $\mathbf{I} = \sqrt{D_g t} \leq 0.1d$, обмін атомами між границею і об'ємом не здійснюється. Тут \mathbf{I} – дифузійна довжина, d – ширина границі зерна, D_g – коефіцієнт дифузії водню в об'ємі зерна, t – часова змінна. На другій стадії за умови $10^2 < \mathbf{I} \leq (0.2, 0.4)a$ виникає інтенсивне перенесення атомів між границею і об'ємом зерна. Третя стадія відбувається за умови $\mathbf{I} > (0.8, 1.0)a$, коли потік атомів з області границь зерен врівноважується з потоком із неспотвореної ґратки.

Найпростіший опис зернограничної дифузії запропонував Фішер у 1951 році [10]. Надалі модель Фішера уточнювали інші автори, але суть її залишалася незмінною. У своїй моделі Фішер виходив із таких припущень:

- 1) границя зерна є тонким шаром матеріалу з високим коефіцієнтом дифузії, що лежить між двома напівнескінченими зернами, коефіцієнт дифузії в яких має більш низьке значення;
- 2) об'ємне перенесення спрямоване лише перпендикулярно до границі;
- 3) коефіцієнти дифузії по границі зерна і в його об'ємі не залежать від концентрації дифундуючих атомів.

Дифундуючий матеріал у вигляді тонкого шару розташовано на поверхні зразка в площині $x = 0$ (рис. 4). Концентрацію матеріалу в шарі вважаємо постійною і рівною C_0 . Задачу зведено до визначення концентрації $C(x, y, t)$ із системи рівнянь

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_g \Delta C, \quad |y| \geq \frac{d}{2},$$

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial x^2} + \frac{2}{d} D_g \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{|y|=d/2}, \quad |y| < \frac{d}{2},$$

$$c(x, \pm d/2, t) = c_{gb}(x, t)$$

за крайових умов

$$c(0, y, t) = C_0 H(t), \quad c(\infty, y, t) = 0, \quad c(x, y, 0) = 0, \quad x > 0,$$

$$\text{де } H(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

У результаті для плоского випадку Фішер отримав розв'язок у вигляді

$$c(x, h, b) = c_1(h) + c_2(x, h, b), \quad c_1(h) = C_0 \operatorname{erfc}(h/2),$$

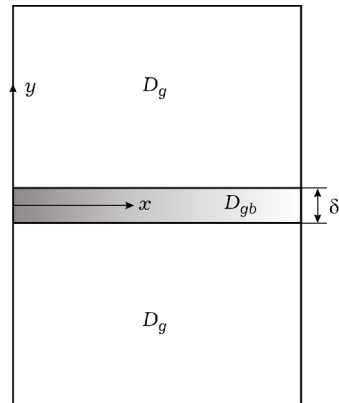


Рис.4. Схема зернограничної дифузії в моделі Фішера [10].

$$c_2(x, h, b) = \frac{C_0 h^q \exp(-h^2/4s)}{4\sqrt{p} \sqrt{s^3}} \frac{e^{bs} - 1}{e^b} + x \frac{q-1}{q-s} ds.$$

Тут $x = (|y| - d/2)l^{-1}$, $|y| \leq d/2$, $h = x/l$, $b = (q-1)d/(2l)$, $q = D_{gb}/D_g$.

3. Математичне моделювання дифузії водню в полікристалічному тілі з урахуванням неоднорідності параметрів дифузії і розчинності водню в тілі й по границях зерна. У цій роботі пропонується математична модель дифузії водню в полікристалічному тілі з урахуванням неоднорідності параметрів дифузії і розчинності водню в тілі й по границях зерна. Для випадку кусково-неоднорідних тіл на границі переходу між підобластями однорідності функція розчинності водню матиме стрибок, а значить матиме стрибок і функція концентрації водню, що впливає з умови неперервності функції хімічного потенціалу водню по всій області [1].

Введемо замість концентрації водню неперервну по всій області функцію потенціалу водню P , запропоновану в роботі [1], як

$$P_i(x, y, z, t) = \frac{C_i(x, y, z, t)}{K_i(x, y, z, t)}. \quad (1)$$

Шукатимемо розподіл поля концентрацій водню на основі узагальненого закону Фіка, який у термінах функції P набуде вигляду

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = D_i \Delta P_i. \quad (2)$$

У паралелепіпеді $-l_1 < x < l_1$, $-l_2 < y < l_2$, $-l_3 < z < l_3$ за початкових і крайових умов

$$P_i(x, y, z, 0) = P_0,$$

$$P_i(\pm l_1, y, z, t) = P_i(x, \pm l_2, z, t) = P_i(x, y, \pm l_3, t) = P_1 \quad (3)$$

розв'язок задачі (1)–(3) отримано у вигляді [2, 7]

$$\frac{P_i(x, y, z, t) - P_1}{P_0 - P_1} = 8 \sum_{i,j,k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i+j+k+1}}{b_i b_j b_k} \cos \frac{b_i x}{l_1} \cos \frac{b_j y}{l_2} \cos \frac{b_k z}{l_3} \cdot \exp \left[-\frac{a^2}{e} \frac{b_i^2 K_1^2 + b_j^2 K_2^2 + b_k^2 K_3^2}{e} \frac{1}{e} + \frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2} + \frac{1}{l_3^2} \right] D_i t, \quad (4)$$

$$\text{де } b_a = \frac{2a-1}{2} p, \quad a = \{i, j, k\}, \quad K_i = \frac{1}{l_i \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}}.$$

Тоді згідно з (1) концентрацію водню можна обчислити за такими співвідношеннями:

$$C_{g_i}(x, y, z, t) = K_{g_i}(x, y, z, t) P_{g_i}(x, y, z, t),$$

$$C_{gb_i}(x, y, z, t) = K_{gb_i}(x, y, z, t) P_{gb_i}(x, y, z, t). \quad (5)$$

4. Апробація моделі. Отриманий розв'язок апробовано для бікристала заліза (рис. 5) за нульової початкової концентрації та постійної зовнішньої концентрації C_0 , $D_g = 2.27 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ та часу насичення 1000 нс.

На рис. 6 подано зміну з часом концентрації водню на границі зерна (суцільні криві) та в його об'ємі (штрихові криві) за різних відношень q . Спостерігається запізнення об'ємного потоку водню на певний час. Це свідчить про те, що спочатку водень дифундує по границях зерен і тільки після їх насичення починається дифузія водню через саме зерно. Варто зазначити, що при зменшенні відношення q від 1000 до 100 та 10 (рис. 6) зменшується відмінність між профілями концентрації.

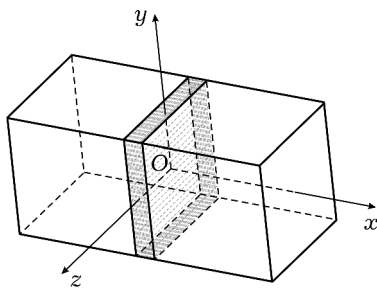


Рис. 5. Схема бікристалу.

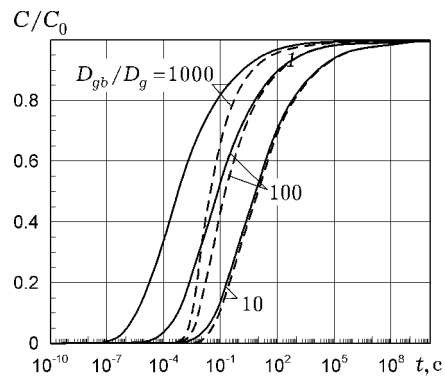


Рис. 6. Характер зміни граничної (суцільні криві) та об'ємної (штрихові) концентрації водню в бікристалі.

5. **Визначення характеристичного значення C_{H^*} , за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі.** Розраховано перерозподіл водню для сталі–20, результати досліджень для якої подано у праці [3]. Зразки, наводнені до заданого рівня концентрації C_H [моль/см³], піддавали однобічному розтягу до руйнування. Під час деформування зразків в автоматичному режимі за допомогою персонального комп'ютера реєстрували залежності прикладеного навантаження від видовження зразка. Залежність концентрації водню C_H від часу наводнювання t прийняли таким:

$$C_H = At^m, \quad (6)$$

де A та m – константи системи «матеріал – середовище». Для системи «сталь–20 – розчин NS4» $A = 0.28 \times 10^{-6}$, $m = 0.65$.

Таблиця 1. Істинні значення площ перерізу, границь текучості s_γ та міцності s_U , а також руйнівного напруження s_f для зразків зі сталі–20 на різних стадіях деформування за різної об'ємної концентрації водню C_H [3].

C_H [моль/см ³]	S_{s_γ}	S_{s_U}	S_{s_f}	s_γ	s_U	s_f
	мм ²			МПа		
0	19.60	16.48	7.67	271	590	932
$0.57 \cdot 10^{-6}$	19.44	16.10	7.34	261	585	939
$1.77 \cdot 10^{-6}$	19.63	16.07	7.11	230	589	960
$2.09 \cdot 10^{-6}$	19.54	16.20	7.04	294	581	969
$2.93 \cdot 10^{-6}$	19.63	16.43	7.33	307	575	919
$5.40 \cdot 10^{-6}$	19.58	16.65	7.28	291	570	937

За кривими «прикладене навантаження – видовження зразка» у роботі [3] побудували залежності «напруження s – деформація e » для різних значень об'ємної концентрації водню C_H у металі. Варто зауважити, що розраховуючи напруження s , брали до уваги істинні значення площі поперечного перерізу деформованого зразка. На цій підставі визначали істинні значення границь текучості s_γ та міцності s_U , а також руйнівного напруження s_f для сталі за різних значень C_H (табл. 1). Одержані результати дозволили стверджувати, що для низьколегованих трубопровідних сталей існує деяке характеристичне значення концентрації водню $C_H = C_{H^*}$ у металі, коли змінюється механізм його впливу на деформування та руйнування.

На рис. 7 подано зміну концентрації водню з часом, розраховану за співвідношеннями (6) та (4), (5): криві 1, 2 – сумарна концентрація водню, де 1 – обчислена за емпіричною формулою (6), 2 – за (4), крива 3 відповідає процесу дифузії водню по границі зерна, а крива 4 зображає об'ємний дифузійний потік, який, як видно, починається з деяким запізненням. Концентрація на кривій 3, яка відповідає часу запізнення об'ємного потоку, і буде тим характеристичним значенням концентрації водню у металі, за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі.

Висновки. Запропоновано математичну модель дифузії водню в полікристалічному тілі з урахуванням неоднорідності параметрів дифузії та розчинності водню в тілі та по границі зерна у тривимірній постановці. Розв'язок апробовано для бікристалу заліза.

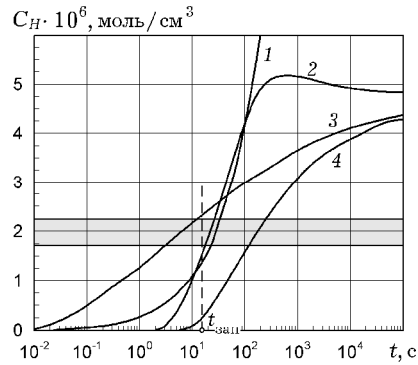


Рис. 7. Часова залежність сумарної (криві 1, 2), граничнозернової (крива 3) та об'ємної (крива 4) концентрації водню.

1. Андрейків О. Є., Гембара О. В. Механіка руйнування та довговічність металевих матеріалів у водневомісних середовищах. – Київ: Наук. думка, 2007. – 344 с.
2. Гембара О. В., Чепіль О. Я., Гембара Н. Т. Вплив параметрів дискретизації на точність числового розв'язку тривимірної задачі дифузії водню // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, № 2. – С. 119–123.
Те саме: Hembra O. V., Chepil' O. Ya., Hembra N. T. Influence of the parameters of discretization on the accuracy of numerical solution of the three-dimensional problem of hydrogen diffusion // Mater. Sci. – 2016. – 52, № 2. – P. 280–286. – <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9955-8>.
3. Дмитрах І. М., Лещак Р. Л., Сиротюк А. М., Лутицький О. Л. Вплив об'ємної концентрації водню в металі на особливості деформування низьколегованої трубопровідної сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 2. – С. 16–23.
Те саме: Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., Syrotyuk A. M., Lutyts'kyi O. L. Influence of the bulk concentration of hydrogen in the metal on the specific features of deformation of low-alloy pipe steel // Mater. Sci. – 2014. – 50, No. 2. – P. 170–178. – <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9706-7>.
4. Карпенко Г. В., Крип'якевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 198 с.
5. Остап О. П., Витвицький В. І. Двоїстість дії водню на механічну поведінку сталей і структурна оптимізація їх водневотривкості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 4. – С. 5–19.
Те саме: Ostash O. P., Vytvyts'kyi V. I. Duality of the action of hydrogen on the mechanical behavior of steels and structural optimization of their hydrogen resistance // Mater. Sci. – 2012. – 47, No. 4. – P. 421–437. – <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9413-1>.
6. Панасюк В. В., Дмитрах І. М. Міцність конструкційних металів у водневомісних середовищах // Фізико-механічний інститут: поступ і здобутки (До 60-річчя з часу заснування) / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: Сполом, 2011. – С. 101–120.
7. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. – Киев: Наук. думка, 1981. – 396 с.
8. Ткачов В. І. Механізм оборотного впливу водню на механічні властивості сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 4. – С. 29–37.
Те саме: Tkachov V. I. Mechanism of reversible effect of hydrogen on mechanical properties of steel // Mater. Sci. – 1999. – 35, No. 4. – P. 477–484. – <https://doi.org/10.1007/BF02365744>.
9. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – Киев: Наук. думка, 1985. – 119 с.
10. Fisher J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // J. Appl. Phys. – 1951. – 22, No. 1. – P. 74–76. – <https://doi.org/10.1063/1.1699825>.
11. Gaude-Fugarolas D. Prediction of hydrogen damage in steels // In: Proc. of METAL2015, Brno, Czech Republic. – 2015. – P. 3–5.

12. Gerberich W. W., Stauffer D. D., Sofronis P. A coexistent view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE // In: Effects of Hydrogen on Materials, Proc. 2008 Int. Hydrogen Conf. / B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones. (eds.) – Ohio: ASM International, 2009. – P. 38–45.
13. Harrison L. G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides // Trans. Faraday Soc. – 1961. – 57. – P. 1191 – 1199. – <https://doi.org/10.1039/TF9615701191>.
14. Johnson W. H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids // Proc. Royal Soc. London. – 1875. – 23, No. 158. – P. 168–179. – <https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024>.
15. Katzarov I. H., Pashov D. L., Paxton A. T. Hydrogen embrittlement I.: Analysis of hydrogen-enhanced localized plasticity: Effect of hydrogen on the velocity of screw dislocations in α -Fe // Phys. Rev. Mater. – 2017. – 1, No. 3. – 033602. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.033602>.
16. Lü H., Li M., Zhang T., Chu W. Hydrogen-enhanced dislocation emission, motion and nucleation of hydrogen-induced cracking for steel // Sci. China Ser. E–Technol. Sci. – 1997. – 40, No. 5. – P. 530–538. – <https://doi.org/10.1007/BF02917169>.
17. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corros Rev. – 2012. – 30, No. 3–4. – P. 105–123. – <https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0502>.
18. Martin M. L., Dadfarnia M., Nagao A., Wang S., Sofronis P. Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials // Acta Mater. – 2019. – 165. – P. 734–750. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.014>.
19. Nibur K. A., Bahr D. F., Somerday B. P. Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel // Acta Mater. – 2006. – 54, No. 10. – P. 2677–2684. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.007>.
20. Robertson I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics // Eng. Fract. Mech. – 2001. – 68, No. 6. – P. 671–692. – [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00011-X)
21. Somerday B., Sofronis P., Jones R. (eds.) Effects of hydrogen on materials. Proc. Int. Hydrogen Conf, September 7–10, 2008, Jackson Lake Lodge, WY, USA. – Ohio: ASM International, 2009. – 766 p.
22. Zhang L., An B., Fukuyama S., Yokogawa K. Hydrogen effects on localized plasticity in SUS310S stainless steel investigated by nanoindentation and atomic force microscopy // Jap. J. Appl. Phys. – 2009. – 48, No. 8S2. – 08JB08. – <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.08JB08>.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА, ПРИ КОТОРОЙ ПРОИСХОДИТ ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Предложена математическая модель диффузии водорода в поликристаллическом теле с учетом неоднородности параметров диффузии и растворимости водорода в теле зерна и в пределах зерна в трехмерной постановке. Полученное решение апробировано для бикристалла железа. Показано, что модель зернограничной диффузии водорода позволяет определить некоторое характеристическое значение концентрации водорода, при котором происходит изменение деформирования.

Ключевые слова: концентрация водорода, зернограничная диффузия водорода, пластификация, охрупчивание.

A MATHEMATICAL MODEL FOR DETERMINATION OF THE HYDROGEN CONCENTRATION, THAT CHANGES THE MECHANISM OF DEFORMATION

A mathematical model of hydrogen diffusion in a polycrystalline body is proposed, taking into account the heterogeneity of the diffusion parameters and the solubility of hydrogen in the body of a grain and within a grain within the three-dimensional formulation. The obtained solution is verified for an iron bicrystal. It is shown that the grain boundary diffusion model of hydrogen allows for determination of a characteristic value of hydrogen concentration that enables the change of deformation.

Key words: hydrogen concentration, grain boundary diffusion of hydrogen, plastification, embrittlement.

¹ Львівський нац. ун-т ім. І. Франка

² Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України