

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Ж.Л. Глухова¹, А.А. Глухов²

ОБ АЛГОРИТМЕ РАСЧЕТА ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА
В ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛАСТИНАХ ПРИ ИХ ОДНОСТОРОННЕМ
НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

¹Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

²Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-
конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела
(УкрНИМИ) НАН Украины
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

Статья поступила в редакцию 19 января 2005 года

Изложены основные аспекты метода расчета поля концентрации водорода и поля упругих напряжений в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом.

В связи с развитием водородной энергетики и водородных технологий постоянно возрастает интерес к проблемам взаимодействия водорода с металлами, определяющего широкое и безопасное вхождение этих технологий в жизнь. Взаимовлияние перераспределения атомов водорода и упругих напряжений вызывает в системах металл–водород ряд эффектов, которые можно рассматривать как различные проявления водородоупругости [1]. Среди них эффект Горского [2], диффузионно-упругий эффект Стони [3,4], «uphill»-эффект [5,6], названный впоследствии именем Льюиса и др. Планомерное изучение явления водородоупругости ведется в специализированной проблемной лаборатории, созданной на кафедре физики Донецкого национального технического университета. В рамках исследований был экспериментально установлен и теоретически обоснован характер формоизменения палладиевых пластин при одностороннем насыщении водородом и последующей дегазации. В частности, было изучено влияние давления водорода в сочетании с изменениями температуры на общий ход и характеристики данных процессов. Основные результаты достаточно подробно опубликованы в целом ряде работ как в Украине, так и за рубежом [7–11]. При участии специалистов отдела компьютерных технологий института УкрНИМИ (г. Донецк) была решена актуальная задача – разработан метод расчета полей концентрации водорода и напряжений в палладиевых пластинах при их одно-

стороннем насыщении водородом. Основные аспекты данного метода изложены в настоящей статье.

В работе [10] показано, что изменение концентрационного поля водорода в твердом теле, обусловленное градиентом концентрации водорода и деформацией этого тела, а также обратный эффект (деформация тела, возникающая не только от механических, но и от водородных воздействий) описываются связанной системой уравнений. Для ее решения применен численный метод конечных разностей, реализованный в виде специализированного программного обеспечения. Рассмотрим подробнее использованный в нем алгоритм конечно-разностной аппроксимации.

Для одномерной диффузии с изменением концентрации водорода вдоль координаты x система уравнений водородоупругости принимает вид [10]:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w B_c c \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial t} \right) = 0, \quad (1)$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

где u_x – проекция вектора перемещения на ось x ; λ и μ – коэффициенты Ламе; w – коэффициент линейного расширения металла при растворении водорода; D – коэффициент диффузии водорода; B_c – водородоемкость. Введем следующие обозначения:

$$S = \lambda + 2\mu,$$

$$G = -\frac{1}{D},$$

$$Q = G(3\lambda + 2\mu)w, \quad (3)$$

$$H = QB_c.$$

Тогда систему (1), (2) можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + G \frac{\partial c}{\partial t} + Hc \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial t} \right) = 0, \quad (4)$$

$$S \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + Q \frac{\partial c}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

Поскольку при решении задачи предполагается, что концентрация водорода изменяется вдоль одной координаты, для реализации конечно-разностного подхода можно использовать равномерную цепочку из расчетных узлов, расположенных по сечению пластины. Применяя правила замены производных конечными разностями, для каждого из узлов запишем соответствующие алгебраические уравнения, в которых в качестве неизвестных величин выступают смещения и концентрации в рассчитываемый момент времени.

Для этого разделим сечение пластины на M участков, толщина каждого из них $\Delta h = h/M$. Далее в конечно-разностных соотношениях для обозначения момента времени будем использовать индекс p , а для обозначения участка по толщине пластины – m . Тогда с учетом того, что для однородного образца можно считать коэффициенты (3) не зависящими от времени и от расположения участка, соотношения (4) и (5) можно привести к виду

$$\left(\frac{1}{\Delta h}\right)^2 (c_{m+1}^p - 2c_m^p + c_{m-1}^p) + \left(\frac{G}{\Delta t}\right)(c_m^{p+1} - c_m^p) + \left(\frac{H}{2\Delta h\Delta t}\right)c_m^p (u_{m+1}^{p+1} - u_{m-1}^{p+1} - u_{m+1}^p + u_{m-1}^p) = 0, \quad (6)$$

$$\frac{S}{(\Delta h)^2} (u_{m+1}^{p+1} - 2u_m^{p+1} + u_{m-1}^{p+1}) + \left(\frac{Q}{2\Delta h}\right)(c_{m+1}^{p+1} - c_{m-1}^{p+1}) = 0, \quad (7)$$

где Δt – шаг по времени, а индексы x опущены. В данных соотношениях должны вычисляться параметры с индексами $p + 1$, поскольку они означают искомые величины в рассчитываемый момент времени. Легко видеть, что соотношения (6) и (7) имеют смысл только для $m = 2, \dots, M - 1$. Таким образом, для решения задачи о диффузии водорода в пластине мы имеем систему $2M - 4$ уравнений с $2M$ неизвестными. Недостающие уравнения будут получены из начальных и граничных условий.

По условиям поставленной задачи в начальный момент времени концентрация водорода в пластине равна нулю. Начальное распределение концентрации и смещений по толщине пластины можно записать в виде

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= 0 \text{ для } -\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}, \\ u(x, 0) &= 0 \text{ для } -\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Для конечно-разностной схемы это условие можно переписать:

$$c_m^0 = 0, \quad u_m^0 = 0, \text{ где } m = 1, \dots, M. \quad (9)$$

Как было отмечено в [10], при резком изменении давления водорода его концентрация на входной поверхности образца ($x = -h/2$) изменяется быстро, но не мгновенно, и справедливо выражение

$$c\left(-\frac{h}{2}, t\right) = c_0(1 - e^{-\alpha t}). \quad (10)$$

Согласно работе [12] c_0 определяется из уравнения

$$\ln \frac{P_0}{P} \left(\frac{1 - c_0}{c_0}\right)^2 = 2 \ln K_S,$$

где $P_0 = 0.1$ МПа; K_S – константа Сивертса; P – давление водорода в камере. Для подобной схемы решения данное выражение можно записать в виде

$$c_1^{p+1} = c_0 \left(1 - e^{-\alpha(p+1)\Delta t} \right). \quad (11)$$

Вторая граница ($x = h/2$) непроницаема для водорода. Это означает, что верно следующее соотношение:

$$D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=h/2} = 0 \quad (12)$$

или в конечно-разностном виде

$$c_M^{p+1} - c_{M-1}^{p+1} = 0. \quad (13)$$

Для данной задачи в начальный момент в образце водородные концентрационные напряжения равны нулю, а поверхностные силы отсутствуют [10]. После резкого увеличения давления водорода внутренние напряжения, обусловленные неоднородным распределением водорода, в любом поперечном сечении стержня должны взаимно уравниваться при изгибе пластины. Соответственно должен быть равен нулю суммарный изгибающий момент. С учетом этого смещения удовлетворяют соотношениям:

$$\frac{1}{\nu} \int_{-h/2}^{h/2} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) dx - \frac{w}{1-2\nu} \int_{-h/2}^{h/2} (c(x) - c_h) dx = 0, \quad (14)$$

$$\frac{1}{\nu} \int_{-h/2}^{h/2} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) x dx - \frac{w}{1-2\nu} \int_{-h/2}^{h/2} (c(x) - c_h) x dx = 0. \quad (15)$$

В конечно-разностном виде для рассчитываемого момента времени (14), (15) можно записать как

$$\frac{1}{\nu} (u_M^{p+1} - u_1^{p+1}) - \frac{w}{1-2\nu} h \sum_{m=1}^M c_m^{p+1} + \frac{w}{1-2\nu} L c_M^{p+1} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{1}{\nu} \sum_{m=1}^{M-1} (u_{m+1}^{p+1} - u_m^{p+1}) mh - \frac{w}{1-2\nu} \sum_{m=1}^{M-1} mh^2 c_m^{p+1} + \frac{w}{1-2\nu} L^2 c_M^{p+1}. \quad (17)$$

Соотношения (6), (7), (9), (11), (13), (16), (17) в совокупности представляют собой систему $2M - 4$ алгебраических уравнений с $2M$ неизвестными, которая позволяет рассчитывать распределение концентрации водорода в металлической пластине в процессе ее насыщения при заданных начальных и граничных условиях.

Решив систему уравнений с такими условиями и зная распределение концентрации водорода в образце, можно определить радиус кривизны R и стрелу прогиба пластины Δu . Полагая, что до насыщения водородом в пластине

не было внутренних напряжений, а также, что распределение концентрации водорода по толщине образца и распределение внутренних напряжений во всех сечениях одинаковы, изгиб пластины можно считать равномерным. Тогда после деформации она будет представлять дугу окружности, радиус которой можно определить как

$$R = \frac{h}{\Delta c w}, \quad (18)$$

где h – толщина пластины, Δc – разность концентраций по толщине пластины, w – коэффициент линейного расширения металла при растворении водорода. Из теории упругости [13] известно, что линия изгиба продольных волокон пластины (для малых изгибов консольно закрепленной пластины) выражается дифференциальным уравнением

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{R} = \frac{M}{EJ},$$

где M – изгибающий момент, E – модуль упругости, J – момент инерции сечения пластины. С учетом выражения (18) получается уравнение

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{\Delta c w}{h}.$$

После интегрирования этого уравнения, принимая во внимание условия закрепления пластины, имеем

$$y = \frac{\Delta c w}{2h} x^2. \quad (19)$$

Уравнение (19) определяет координаты произвольной точки пластины на расстоянии x от места закрепления. Для свободного конца пластины стрелу прогиба y обозначим Δy , и уравнение (19) примет вид

$$\Delta y = \frac{\Delta c w}{2h} L^2, \quad (20)$$

где L – координата свободного конца пластины. Соотношение (20) было использовано для расчета Δy в зависимости от времени.

Проведенные расчеты распределения концентрации водорода по толщине пластины при ее одностороннем насыщении показали, что в ходе экспериментов в результате замедления диффузионного процесса выравнивание концентраций водорода по толщине пластины (за время 30–40 min) не происходит [8–10]. В то же время при чисто диффузионном насыщении для температур в интервале 150–100°C процесс насыщения пластины водородом через 5–10 min завершается полным выравниванием концентрации водорода по толщине пластины (рис. 1). Были рассчитаны и сопоставлены с реальными временные зависимости стрелы прогиба образца (рис. 2), зависимости максимального формоизменения и его составляющих от давления водорода,

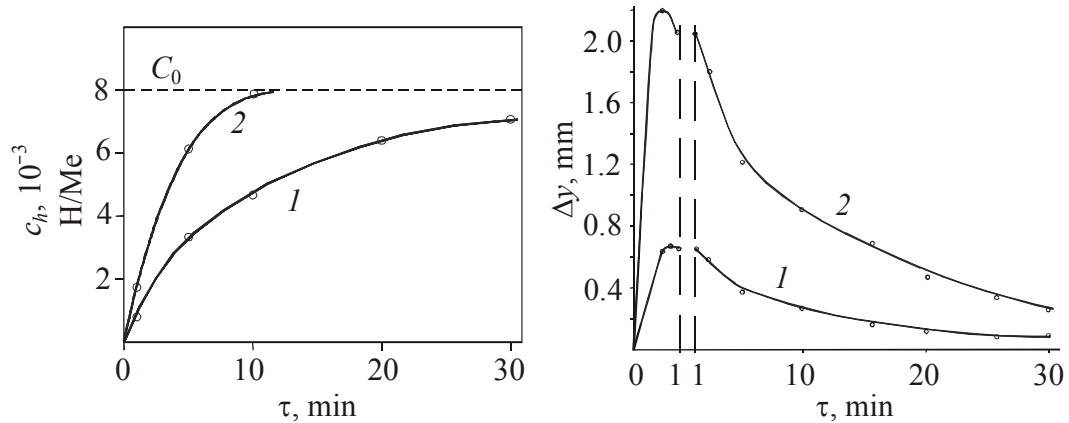


Рис. 1. Временная зависимость концентрации водорода c_h в приповерхностных слоях непроницаемой стороны мембраны: 1 – водородоупругая модель, 2 – диффузия по Фику; 100°C и $P_{\text{H}_2} = 6 \cdot 10^3$ Pa [10]

Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при 150°C и $P_{\text{H}_2} = 9 \cdot 10^4$ Pa [10]: 1 – экспериментальная кривая [8,9], 2 – рассчитанная по водородоупругой модели [1,7,10]

зависимости остаточного формоизменения от температуры при одинаковых водородных воздействиях, когда в приповерхностном слое входной стороны пластины устанавливалась одинаковая концентрация водорода. Выявлено, что предлагаемая в работах [1,7,10] водородоупругая модель на качественном уровне правильно предсказывает ход временной зависимости стрелы прогиба пластины, а также тенденции в изменении максимального формоизменения и его составляющих в зависимости от температуры и давления водорода.

При выборе инструмента для численного решения системы был принят во внимание тот факт, что хотя специализированные программы (Maple, MathCad, MathLab и др.) и позволяют получить решение, но они не дают возможности оперативно проводить оценку точности и практически не позволяют оценить вклад погрешностей разной природы в общее решение. Главное, они не решают проблем, связанных с накоплением и последующей обработкой результатов численного моделирования. Это послужило основной причиной разработки вышеприведенного алгоритма. Чтобы удостовериться в возможности его применения для решения поставленной задачи, были проведены контрольные вычисления, в том числе для предельного случая, близкого к чистой диффузии, а также сравнение результатов этих расчетов и расчетов с использованием Maple 5.0. Высокая степень точности (отличие от численных значений для Maple 5.0 от 1 до 5%) позволила сделать вывод, что разработанная программа является вполне пригодной для решения задач, поставленных в настоящей работе.

При решении системы возникают погрешности, связанные с конечно-разностной аппроксимацией. Они имеют разный характер и величину своего проявления. Назовем основные из них. Во-первых, это собственно погрешность конечно-разностного представления частных производных во внут-

ренных узлах счетной решетки; во-вторых, погрешность моделирования решения в краевых узлах, во многом определяемая граничными условиями решаемой задачи. Кроме того, при решении системы возникают погрешности, определяемые численным методом ее решения. Все виды погрешностей существенно зависят от шага счетной решетки и шага дискретизации по времени.

Следует также учесть, что вид зависимости концентрации водорода по толщине пластины изменяется в течение процесса диффузии, а следовательно, со временем изменяется и погрешность конечно-разностной аппроксимации. Перед применением конечно-разностного представления была выбрана такая система измерений, чтобы с целью повышения точности вычислений коэффициенты уравнения были преобразованы к величинам приблизительно одного порядка. Конечно-разностная аппроксимация и последующая оценка соответствующей погрешности решения проводились по стандартным схемам (см. [14]). При этом было установлено, что относительные погрешности представления отдельных частных производных для выбранных значений Δx и Δt (соответственно 0.007 mm и 1 s) постепенно уменьшаются со временем от 0.2 до 0.02%. Для указанных условий общая относительная погрешность аппроксимации не превышает 1% в начале расчета и снижается до 0.1% на этапах, соответствующих 30–40 min реального времени. Это очень важный факт, поскольку наибольший интерес при расчетах представляют остаточные деформации, проявляющиеся через значительный промежуток времени.

Кроме того, также надо отметить, что аппроксимация имеет несколько большую точность в точках, соответствующих удаленной от пропускающей поверхности половине образца. Решение полученной системы линейных алгебраических уравнений проводилось по методу Гаусса с выделением главного элемента. Тестирование решения данной системы используемым методом было проведено для 40 контрольных уравнений, ненулевые коэффициенты которой располагались подобно реальным. Было установлено, что погрешность нахождения корней x_n ($n = 1, \dots, 40$) системы уменьшается с ростом n (что соответствует удалению от пропускающей водород поверхности) и не превышает 0.01%. Поэтому столь малой погрешностью решения системы уравнений можно пренебречь.

Таким образом, в настоящей статье приведено решение актуальной задачи – разработки алгоритма расчета полей концентрации водорода в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом. Алгоритм позволяет описать не только ход процесса насыщения, но и его основные параметры: концентрацию газа в различных точках среды, распределение поля напряжений, изменение формы образцов. Это ключевые аспекты при расчете элементов конструкций и механизмов, работающих в контакте с активными газовыми средами. Результаты статьи могут быть использованы широким кругом специалистов, занимающихся вопросами изучения взаимодействия газов с конструкционными материалами.

1. *V.A. Goltsov*, in: Progress in hydrogen treatment of materials, Coral Gables: «Kassiopeya Ltd», Donetsk (2001), p. 3–36.
2. *W.S. Gorsky*, Phys. Z. Sowjetunion № 8, 457 (1935).
3. *J. Čermák, A. Kufudakis*, Czech. J. Phys. **23**, 1370 (1973).
4. *J. Čermák, G. Gardavska, A. Kufudakis, P. Leqeeq*, Z. Phys. Chem. (Neue Folge) **145**, 239 (1985).
5. *F.A. Lewis, B. Baranowski, K. Kandasamy*, J. Less-Common Met. **134**, 27 (1987).
6. *F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowski*, Int. J. Hydrogen Energy **13**, 439 (1988).
7. *V.A. Goltsov, Zh.L. Glukhova, A.L. Redko*, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 179 (1997).
8. *В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова*, ФММ **90**, № 4, 68 (2000).
9. *Ж.Л. Глухова, В.О. Гольцов, Р.В. Котельва*, ФТВД **11**, № 1, 60 (2001).
10. *В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова*, ФММ **91**, № 3, 21 (2001).
11. *V.A. Goltsov, T.A. Rymshina, L.I. Smirnov, Zh.L. Glukhova, R.V. Kotelva*, in: Progress in hydrogen treatment of materials, Coral Gables: «Kassiopeya Ltd», Donetsk (2001), p. 95–117.
12. *В.А. Гольцов, В.А. Кириллов, А.А. Добрадин, Л.И. Смирнов*, Изв. вузов. Цветная металлургия **1**, 99 (1988).
13. *Х. Хан*, Теория упругости, Мир, Москва (1988).
14. *И.И. Молчанов*, Численные методы решения некоторых задач теории упругости, Наукова думка, Киев (1979).

Zh.L. Glukhova, A.A. Glukhov

ON THE ALGORITHM OF CALCULATION OF HYDROGEN CONCENTRATION FIELDS IN PALLADIUM PLATES UNDER ONE-SIDED SATURATION WITH HYDROGEN

Main aspects of the method to calculate hydrogen concentration field and elastic stress field in palladium plates under one-sided saturation with hydrogen are considered within the limits of this paper.

Fig. 1. Time dependence of hydrogen concentration c_h in boundary layers of nonpermeable membrane side: 1 – hydrogen-elastic model, 2 – Fick diffusion; 100°C and $P_{H_2} = 6 \cdot 10^3$ Pa [10]

Fig. 2. Time dependence of sample sag for $T = 150^\circ\text{C}$ and $P_{H_2} = 9 \cdot 10^4$ Pa [10]: 1 – experimental curve [8,9], 2 – curve calculated by hydrogen-elastic model [1,7,10]