



**Збірник присвячено
150-річчю створення
Наукового товариства ім. Шевченка**

SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
WESTERN SCIENTIFIC CENTER OF THE NATIONAL
ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE AND MINISTRY
OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
COMMISSION OF MATERIALS SCIENCE
AND MECHANICS OF MATERIALS

PROCEEDINGS

**of the SHEVCHENKO
SCIENTIFIC SOCIETY**

Volume LXXIV

**MATERIALS SCIENCE
AND MECHANICS OF MATERIALS**

Lviv – 2023

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА
ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ
І МОН УКРАЇНИ
КОМІСІЇ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА І МЕХАНІКИ

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том LXXIV

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
І МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ

Львів — 2023

PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
OEUVRES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE ŠEVČENKO
MITTEILUNGEN DER SCHEWTSCHENKO GESELLSCHAFT
DER WISSENSCHAFTEN

Редакційна колегія:

*Олександр АНДРЕЙКІВ, Богдан КИНДРАЦЬКИЙ,
Роман КУШНІР (відповідальний редактор),
Зіновій НАЗАРЧУК, Григорій НИКИФОРЧИН,
Валентин СКАЛЬСЬКИЙ, Георгій СУЛИМ,
Василь ТРУШ (відповідальний секретар),*

Editorial Board:

*Oleksandr ANDREYKIV, Bohdan KINDRATSKYY,
Roman KUSHNIR (Editor-in-Chief),
Zinoviy NAZARCHUK, Hryhoriy NYKYFORCHYN,
Valentyn SKALSKYI, Heorhij SULYM,
Vasyl TRUSH (Secretary)*

Спільне видання Наукового товариства ім. Шевченка та
Західного наукового центру Національної академії наук України
і Міністерства освіти та науки України.
Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ№16781-5353Р від 21.05.2010 р.

Надруковано за ухвалами Видавничої ради
Наукового товариства ім. Шевченка
та Ради Західного наукового центру НАН України
і МОН України

Printed according to the decision of the Publishing Council of
the Shevchenko Scientific Society and Council of the Western Scientific
Center at the National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry
of Education and Science of Ukraine

Address: Shevchenko Scientific Society
Generala Chuprynky Str. 21, 79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: ntshoffice@gmail.com

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2023.

© Західний науковий центр НАН України
і МОН України, 2023.

ISSN 2708-2350

ПЕРЕДМОВА

У цьому році Наукове Товариство імені Шевченка (НТШ) урочисто відзначає 150-річчя від часу свого заснування. Значною мірою діяльність Товариства визначається активністю Комісій, до яких належать на новітньому етапі функціонування Товариства Комісія Матеріалознавства та Комісія Механіки. Вони були створені в перші роки після відновлення у 1989 р. діяльності НТШ в Україні та тісно співпрацювали між собою, проводили спільні засідання Наукових (березневих) сесій, а також часто разом представляли доповіді на загальних зборах НТШ. Наведена тут світлина, де більшість складають фундатори цих Комісій, доречна не тільки для зазначення харизматичності осіб, які заснували Комісії, але й наголошення на співпраці між Комісіями. Акцентуємо також увагу на певному зв'язку між Комісіями та вищим керівництвом НТШ: Олег Романів був членом Комісії Матеріалознавства (голова Товариства у 1989-2005 рр.), а Роман Кушнір є членом Комісії Механіки (очолює Товариство з 2014 р.). Це позитивно впливало і впливає на діяльність Комісій, активізує їхні ініціативи.



Фундатори Комісії Матеріалознавства і Комісії Механіки, Львів, 1998 р.: Зіновій Назарчук, Георгій Максимович, Олег Романів, Іван Гречко (Інститут колекціонерства українських мистецьких пам'яток при НТШ), Володимир-Ярослав Колодій (геологічна Комісія НТШ), Володимир Панасюк

Цей новий випуск Праць НТШ, присвячений славному Ювілею, 150-річчю від його заснування. Він є четвертим випуском від Комісії Матеріалознавства і Механіки. Їхні попередні три випуски були присвячені на пошану пам'яті Ярослава Підстригача (до 75-річчя з дня народження, 2003 р.), 80-ти річному ювілею Володимира Панасюка (2006 р.) та на пошану пам'яті Олега Романіва, приуроченому до 80-ти річчя від народження (2008 р.).

Поточний випуск праць Комісії стосується наукових узагальнень в області матеріалознавства і механіки, які відповідають сучасним світовим тенденціям. У першу чергу відзначимо перші дві публікації, присвячені науковому відкриттю «Явище стрибкоподібних переміщень доменних стінок наводнених феритоперлітних сталей під час їх квазістатичного перемагнення», ДИПЛОМ № 5/442. Автори: Скальський В. Р. (Комісія Матеріалознавства), Назарчук З. Т. (Комісія Матеріалознавства), Андрейків О. Є. (Комісія Механіки), Клим Б. П. (Комісія Матеріалознавства).

Воднева тематика домінує і в інших працях членів Комісії Матеріалознавства, за двома напрямками. Перший з них полягає у дослідженні деструктивної дії водню на цілісність конструкцій, інший – функціональних властивостей матеріалів щодо використання водню як енергетичного палива. Другому напрямку присвячено науковий огляд «Наноккомпозити на основі гідриду магнію для зберігання та генерування водню». Інші праці також відповідають сучасним світовим тенденціям розвитку інженерно-технічного спрямування, відзначимо неруйнівні методи контролю та розроблення нових матеріалів з особливими фізико-механічними властивостями.

Праці членів Комісії Механіки присвячені переважно розвитку засад механіки руйнування та міцності матеріалів і конструкцій, побудові математичних моделей та дослідженню контактних явищ у деформівних тілах і композиційних структурах з тріщинами та включеннями, вивченню термонапруженого стану структурно-неоднорідних тіл, розвитку теорії неруйнівного контролю дефектності матеріалу, оснований на математично коректному врахуванні дифракційної взаємодії зонduючих фізичних полів із системою тріщиноподібних дефектів, розробленню розрахункових моделей зародження і докритичного росту втомних тріщин, зношуванню матеріалів за умов контактної взаємодії тіл і на цій основі опрацюванню методів оцінювання та прогнозування довговічності елементів конструкцій.

ЗМІСТ

Передмова.....	5
<i>Валентин СКАЛЬСЬКИЙ, Зіновій НАЗАРЧУК, Олександр АНДРЕЙКІВ, Богдан КЛИМ. Вплив різних фізичних чинників на генерування магнетопружної акустичної емісії маловуглецевими сталями.....</i>	11
<i>Валентин СКАЛЬСЬКИЙ, Зіновій НАЗАРЧУК, Олександр АНДРЕЙКІВ, Богдан КЛИМ. Магнетопружна акустична емісія – ефективний метод виявлення водню у ферито-перлітних сталях.....</i>	27
<i>Роман КУШНІР, Ярослав ПАСТЕРНАК, Георгій СУЛИМ. Розширений формалізм Стро та фундаментальний розв’язок для плоских задач термopружності квазікристалічних тіл.....</i>	50
<i>Ігор ЗАВАЛІЙ, Василь БЕРЕЗОВЕЦЬ, Леонід СИСА. Нанокompозити на основі гідриду магнію для зберігання та генерування водню (огляд).....</i>	63
<i>Олександр ГАЧКЕВИЧ, Тереза КОЗАКЕВИЧ, Роман КУШНІР. Вибрані математичні проблеми термомеханіки маловуглецевих низьколегованих сталевих пластин при нагріві рухомими джерелами тепла за врахуванням структурних залишкових деформацій.....</i>	81
<i>Зіновій НАЗАРЧУК, Леонід МУРАВСЬКИЙ, Дозислав КУРИЛЯК, Роман ВОРОБЕЛЬ, Тарас ВОРОНЯК. Гібридний метод неруйнівного контролю шаруватих композитів</i>	99

<i>Григорій НИКИФОРЧИН, Ольга ЗВІРКО, Галина КРЕЧКОВСЬКА, Мирослава ГРЕДІЛЬ.</i>	
Методологія досліджень корозійно-водневої деградації конструкційних сталей тривалої експлуатації	131
<i>Віктор СИЛОВАНОК, Наталія ІВАНТИШИН.</i>	
Модель зародження тріщин в околі включень у пружно-пластичних матеріалах	153
<i>Василь ТРУШ, Ірина ПОГРЕЛЮК, Олександр ЛУК'ЯНЕНКО, Віктор ФЕДІРКО, Віталій КОРЕНДІЙ, Тарас КРАВЧИШИН.</i>	
Властивості сплаву Zr-1%Nb насиченим воднем після азотування та окиснення.....	169
<i>Богдан СТАСЮК.</i>	
Концентрація напружень в околі матричної тріщини у двофазному композиті за умови ковзного контакту на міжфазних поверхнях...	184
<i>Олександр БАЛИЦЬКИЙ, Валерій КОЛЕСНИКОВ Любомир ІВАСЬКЕВИЧ, Марія ГАВРИЛЮК.</i>	
Кількісний та фрактографічний наліз продуктів зношування високо азотних сталей утворених в умовах тертя кочення.....	195
<i>Сергій КОРНІЙ, Іван ЗІНЬ, Ольга ХЛОПИК, Марія-Олена ДАНИЛЯК, Богдан ДАЦКО, Мирослав ГОЛОВЧУК.</i>	
Екологічно безпечні протикорозійні пігменти для лакофарбових покриттів на основі природних мінералів.....	213

CONTENT

Foreword.....	5
<i>Valentyn SKALSKIY, Zinoviy NAZARCHUK, Oleksandr ANDREYKIV, Bogdan KLYM.</i> The influence of various physical factors on the generation of magneto-elastic acoustic emission by low carbon steels.....	11
<i>Valentyn SKALSKIY, Zinoviy NAZARCHUK, Oleksandr ANDREYKIV, Bogdan KLYM.</i> Magneto-elastic acoustic emission – an effective method of hydrogen detection in ferrite-pearlite steels.....	27
<i>Roman KUSHNIR, Iaroslav PASTERNAK, Heorhiy SULYM.</i> Extended stroh formalism and fundamental solution for plane problems of thermoelasticity for quasicrystal materials.....	50
<i>Ihor ZAVALIY Vasyl BEREZOVETS, Leonid SYSA.</i> Nanocomposites based on magnesium hydride storage and generation (overview).....	63
<i>Oleksandr HACHKEVYCH, Teresa KOZAKEVYCH, Roman KUSHNIR.</i> Selected mathematical problems of thermomechanics of small-angle, low-alloyed steel plates heated by moveable heat sources, considering structural final deformations.....	81
<i>Zinoviy NAZARCHUK, Leonid MURAVSKY, Dozyslav Kuryliak, Roman VOROBEL, Taras VORONYAK.</i> Hybrid method for non-destructive testing of layered composites.....	99
<i>Hryhoriy NYKYFORCHYN, Olha ZVIRKO, Halyna KRECHKOVSKA, Myroslava HREDIL.</i> Investigation methodology of corrosion-hydrogen degradation of long-term operated structural steels.....	131
<i>Viktor SYLOVANYUK, Nataliya IVANTYSHYN.</i> Model of crack generation around inclusions in elastic-plastic materials.....	153

<i>Vasyl TRUSH, Iryna POHRELUK, Alexsander LUKYANENKO, Viktor FEDIRKO, Vitaliy KORENDIY, Taras KRAVCHYSHYN. Properties of the Zr-1%Nb alloy hydrogen saturation after nitridation and oxidation.</i>	169
<i>Bohdan STASYUK. Stress concentration around a matrix crack in a two-phase composite under sliding contact conditions on interphase surfaces.....</i>	184
<i>Olexsander BALITSKII, Valerii KOLESNIKOV, Ljubomyr IVASKEVYCH, Maria HAVRILYUK. Quantitative and fractographic analysis of wear products of high-nitrogen steels formed under rolling friction conditions.....</i>	195
<i>Sergiy KORNIY, Ivan ZIN, Olha KHLOPYK, Mariia-Olena DANYLIAK, Bohdan DATSKO, Myroslav HOLOVCHUK. Environmental friendly anti-corrosion pigments for paint coatings based on natural minerals.....</i>	213

УДК: 537.624:620.179.17:620.191.33

**ВПЛИВ РІЗНИХ ФІЗИЧНИХ ЧИННИКІВ НА ГЕНЕРУВАННЯ
МАГНЕТОПРУЖНОЇ АКУСТИЧНОЇ ЕМІСІЇ
МАЛОВУГЛЕЦЕВИМИ СТАЛЯМИ**

***Валентин СКАЛЬСЬКИЙ, Зіновій НАЗАРЧУК,
Олександр АНДРЕЙКІВ, Богдан КЛИМ***

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, Львів, 79060, Україна
skalsky.v@gmail.com*

(За матеріалами відкриття “Явище стрибкоподібних переміщень доменних
стінок наводнених ферито-перлітних сталей під час їх квазістатичного
перемагнення”

Диплом №5/442; пріоритет від 23 квітня 2008 р.)

Досліджено особливості генерування магнетопружної акустичної емісії (МАЕ) у низьковуглецевих сталях (ферито-перлітного класу) під час їх перемагнення зовнішнім квазістатичним магнетним полем. Встановлено вплив пружних напружень, пластичних деформацій, об’ємної пошкодженості матеріалу, термообробки, кількості вуглецю у сплавах заліза та об’єму перемагнення на суму амплітуд сигналів МАЕ. Серед названих чинників термообробка і збільшення об’єму перемагнення призводить до її зростання зі збільшенням індукції магнетного поля в матеріалі, а решта – понижують її порівняно із вихідним станом феромагнетика. Отримані результати є важливими для побудови методик оцінювання локального деградування матеріалів обладнання трубопровідних мереж.

Ключові слова: маловуглецева сталь, магнетопружна акустична емісія, напруження, об’ємна пошкодженість, перемагнення

Вступ

Обладнання трубопровідного транспорту здебільшого виготовлено з маловуглецевих сталей (ферито-перлітного класу), які є феромагнетиками. Внаслідок тривалого експлуатування вони деградують – втрачають свої міцнісні властивості та характеристики опору поширенню тріщин [1–4]. У результаті в матеріалі виникають місця підвищеної локальної пошкодженості, де відбувається початок латентного зародження макроруйнування елементів конструкцій. Це може врешті спричинити аварії з їх непередбачуваними наслідками. Окрім того, реально діюче нафто- і газотранспортне обладнання може зазнавати додаткових навантажень у результаті дії зсувів ґрунтів, температурного впливу на відкритих ділянках переходів тощо. Все це разом з експлуатаційними чинниками (внутрішні пульсації тиску, динамічні удари внаслідок перекриття засувки) підсилює ризики локальних пошкоджень і пришвидшує деградування металу.

Для виявлення локальної пошкодженості (деградування) феромагнетних конструкційних матеріалів перспективними є неруйнівні методи контролю, що ґрунтуються на ефекті Баркгаузена [5]. Основні фізичні механізми, які лежать в основі цього ефекту, відомі достатньо давно [6]. Однак його широке застосування розпочалось після того, як було експериментально встановлено зв'язок між параметрами електричних сигналів та пружних хвиль акустичної емісії, що супроводжують стрибки Баркгаузена, з напруженнями у феромагнетиках, а також з їхніми механічними властивостями [7, 8].

Зокрема, численні дослідження підтвердили принципову можливість застосування ефекту Баркгаузена і особливо магнетопружної акустичної емісії (МАЕ) до вирішення однієї з найважливіших задач неруйнівного контролю – визначення внутрішніх і втомних напружень, що виникають у сталевих виробах [9–11]. Це дає змогу встановити місця локальної пошкодженості на реально діючому промисловому обладнанні.

У літературі відомі результати досліджень впливу на параметри МАЕ різних матеріалів низки чинників: пластичної та пружної деформації [12, 13], режимів термообробки [14], початкові стадії повзучості [15]. Проведено дослідження для вивчення залежності МАЕ різних металів від умов експерименту (частоти зовнішнього магнетного поля, розмагнетчування та розсіяних полів, геометричних розмірів експериментальних зразків) [16–18].

Як зазначалось вище, обладнання трубопроводів переважно виготовлене з низьковуглецевих сталей (low-carbon steels). У літературі досліджень сталей такого класу методом МАЕ обмаль [19–23]. Чутливість МАЕ до структурних параметрів, напружень у трубній сталі вивчали у праці [21], а у [22] встановили, що МАЕ збільшується лінійно з частотою намагнетчування. Також відомі комплексні дослідження шуму Баркгаузена в трубних сталях [23].

Певні підходи щодо оцінювання стану низьковуглецевих сталей за параметрами МАЕ запропоновано нами раніше [4, 24–26]. Однак для розроблення новітніх ефективних методик діагностування місць локальної пошкодженості у цих сталях методом МАЕ необхідно виконати комплексні дослідження з вивчення впливу на параметри МАЕ різних фізичних чинників, які діють у реальних умовах експлуатації трубопроводів та їх елементів.

Отже, метою досліджень є оцінювання впливу різних структурних і механічних чинників на МАЕ, яка виникає у результаті квазістатичного перемагнення низьковуглецевих сталей. Отримані залежності є важливою складовою проведення діагностичних обстежень обладнання нафто- і газотранспортних мереж.

Матеріали

Під час вибору типу низьковуглецевих сталей керувалися як наявністю даних щодо їх фізичних властивостей, так і практичним застосуванням отриманих результатів для створення прикладних методик діагностування стану виготовлених із них елементів конструкцій [27]. Серед найпоширеніших обрали сталі 3сп, 08кп, 15 та 09Г2С, а для верифікації результатів експериментів досліджували також сталі з більшим вмістом вуглецю: ст. 30, 65Г, У8 та сірий чавун СЧ-10 (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	Вміст хімічного елемента, %							
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
ст. 08 кп	0.06	0.26	0.35	0.02	0.02	0.08	0.18	0.17
ст. 15	0.17	0.27	0.55	0.03	0.02	0.2	0.2	0.18
ст. 3 сп	0.0226	0.019	0.278	0.01	0.0018	0.023	0.044	0.016
ст. 30	0.29	0.27	0.6	0.04	0.0305	0.21	0.22	0.19
ст. 65Г	0.65	0.27	1.2	0.02	0.01	0.25	0.21	0.20
ст. 09Г2С	0.09	0.6	1.5	0.01	0.032	0.25	-	0.21
ст. 8	0.78	0.29	0.31	0.021	0.03	0.18	0.21	0.25
Чавун СЧ 10	3.5	2.4	0.6	0.11	0.28	-	-	-

Для вивчення впливу на генерування МАЕ пружних і пластичних деформацій, режимів відпалу та об'єму перемагнення виготовляли пластинчасті зразки розмірами 240×30×2 mm. Для оцінювання інтегрально

впливу об'ємної пошкодженості феромагнетика за параметрами МАЕ проводили циклічне навантаження розтягом.

Розрахунок глибини промагнення зразків

Спочатку визначали глибину проникнення магнетного поля в матеріал, щоб вибрати відповідну товщину зразків для експериментальних досліджень. Такі обчислення робили для сталей вибраного класу за відомими залежностями. З кривої намагнення “напруженість магнетного поля H – індукція B ” будували залежність магнетної проникності μ від H , з якої знаходили відносну магнетну проникність.

Маючи необхідні дані, розраховували глибину проникнення магнетного поля для різних частот перемагнення зразка матеріалу. Отримані результати показали, що перемагнення ферито-перлітних сталей частотою 9 Hz забезпечує одностороннє проникнення магнетного поля на глибину 2–3 mm. За зменшення частоти перемагнення до 3 Hz, така сталь односторонньо промагнюється до глибини 5–6 mm.

Методика збудження та реєстрування сигналів МАЕ

Перемагнення здійснювали змінним струмом синусоїдальної форми з частотою 9 Hz. Важливо, що вибрана частота не є кратною гармонікам промислової мережі живлення змінного струму.

Попередньо за відомими залежностями [28] розраховували розподіл напруженості магнетного поля соленоїда, який мав 1500 витків мідного дроту, укладених у п'ять шарів. Зовнішній діаметр котушки становив 35 mm, а довжина – 94 mm.

Структурну схему збудження та реєстрування сигналів МАЕ під час перемагнення зразків представлено на рис. 1. МАЕ реєстрували комерційним смуговим перетворювачем (4) зі смугою робочих частот 0.2...0.6 МГц. Індукцію магнетного поля зразка вимірювали за допомогою вимірювальної обмотки (2). Вона укладена навколо зразка (3) по центру соленоїда (1) (діаметр мідного дроту 0.16 mm, довжина обмотки 30 mm, висота 8 mm). Всі експерименти з перемагнення зразків проводили на повітрі за кімнатної температури. Перед кожним експериментом зразки розмагнетчували.

Для побудови залежності “сума амплітуд сигналів МАЕ ΣA_i – індукція магнетного поля B ” додавали амплітуди огибаючої імпульсів, що перевищили рівень дискримінації [29], який встановлювали однаковим у кожному випробуванні. Кожна експериментально отримана точка графіка є результатом усереднення десятикратних вимірювань амплітуд сигналів МАЕ для конкретної індукції магнетного поля. Розкид експериментальних даних у наших дослідженнях становить 4%.

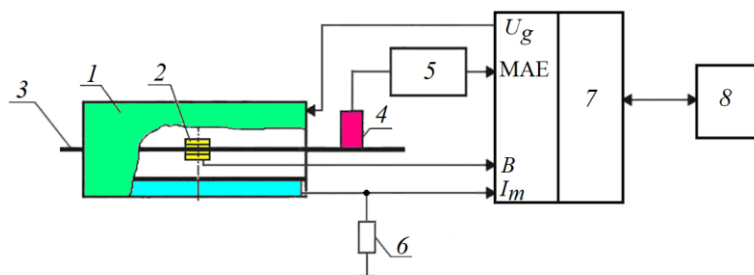


Рис. 1. Схема випробувань: 1 – соленоїд; 2 – вимірювальна обмотка; 3 – зразок; 4 – перетворювач МАЕ; 5 – попередній підсилювач; 6 – опорний резистор для вимірювання струму намагнічування; 7 – прилад для вимірювання МАЕ; 8 – персональний комп’ютер

Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for MAE: (1) solenoid; (2) measuring winding; (3) specimen; (4) MAE measuring transducer; (5) pre-amplifier; (6) reference resistor for measuring magnetization current; (7) MAE device; (8) personal computer

Результати та їх обговорення

Оцінювання впливу пружних деформацій. Спочатку експериментально будували діаграму розтягу “деформація ϵ – напруження σ ” пластинчастого зразка (рис. 2) зі сталі 15 (у стані постачання). Швидкість переміщення індентора навантажувального пристрою становила 0.05 mm/s.

Отримані дані мають вид класичної діаграми розтягу для в’язких матеріалів із “зубом” текучості. Оцінили вплив пружних напружень у феромагнетик у параметри сигналів МАЕ. До зразка, розміщеного у соленоїді, прикладали зусилля одновісного розтягу і під навантаженням визначали залежності суми амплітуд сигналів МАЕ від пружних напружень за сталої індукції магнетного поля у зразку.

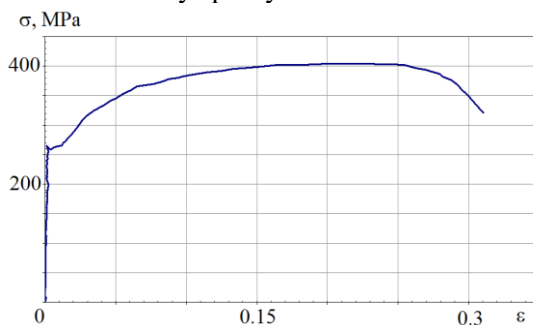


Рис. 2. Діаграма розтягу пластинчастого зразка зі сталі 15

Fig. 2. Stress-strain curve of a steel 15 sample

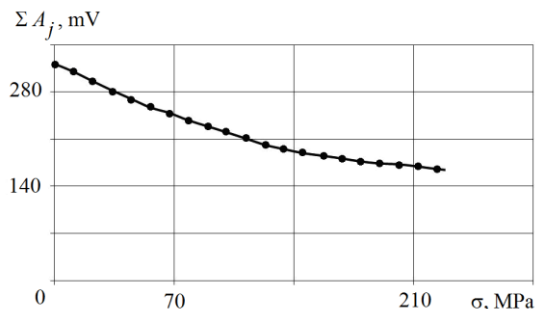


Рис. 3. Залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від пружної деформації (індукція магнетного поля $B = 0.82$ Т)

Fig. 3. Dependence of the sum of MAE signal amplitudes on the elastic deformation (at the magnetic field induction of $B = 0.82$ T)

З рис. 3 видно, що в області пружних деформацій сума амплітуд МАЕ зменшується зі збільшенням пружних механічних напружень у ферито-перлітній сталі (підтвердження ефекту Віллари).

Оцінювання впливу пластичних деформацій. За досягнення напружень у матеріалі, вищих за межу пружності, деформація стає незворотною. Зняття зовнішнього навантаження усуває лише пружну складову, а залишкову деформацію називають пластичною. У кристалах вона відбувається шляхом ковзання по відповідних площинах та двійникування – під час досягнення дотичними напруженнями критичних значень.

Ураховуючи те, що зерна орієнтовані не однаково, у структурі матеріалу спостерігається пластична деформація, яка різна в об'ємі. Водночас зі зміною форми зерна у ньому відбувається подрібнення блоків і збільшення кута розорієнтування між ними. Рентгеноструктурний аналіз засвідчує, що після деформації окремі зерна та блоки є пружно напруженими (внутрішні напруження I роду), а кристалічна ґратка на межах зерен, блоків і поблизу площин ковзання спотворена (внутрішні напруження II роду). Така закономірна орієнтація кристалітів щодо зовнішніх деформуючих сил відома під назвою текстури. Утворення текстури (внаслідок вальцювання, волочіння тощо) залежить від природи металу та виду пластичного деформування і сприяє виникненню анізотропії його механічних і фізичних властивостей.

Пластинчаті зразки зі сталі 15 пластично деформували розтягом. На рис. 4 показано типові сигнали МАЕ, зареєстровані під час перемагнення зразка зі сталі 15 у стані постачання (рис. 4а) та після його пластичного деформування рис. 4б) за індукції магнетного поля $B = 0.92$ Т. На рис. 4с показано залежності суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для цих зразків.

Для сталі 15 за індукції магнетного поля $B = 0.2$ Т сума амплітуд сигналів МАЕ після пластичного деформування зменшується приблизно на 33%, а за $B = 0.8$ Т – на 20%. Тобто зі зростанням індукції магнетного поля різниця між сумою амплітуд недеформованого та деформованого зразків дещо зменшується. Отримані експериментальні дані показують, що вже на ранній стадії утворення пластичних деформацій та за низьких значень індукції сума амплітуд сигналів МАЕ починає відчутно знижуватись. Ця тенденція посилюється зі збільшенням пластичного деформування ферито-перлітних сталей.

Оцінювання впливу об'ємної пошкодженості феромагнетика. Експерименти провели на зразках зі сталі 09Г2С.

Зразки циклічно навантажували з частотою $f = 10$ Hz із асиметрією циклу $R = 0.1$ до різного ступеня накопичення у них пошкодженості за багатоциклової втоми. На рис. 5 подано отримані залежності суми амплітуд МАЕ від рівня пошкодженості сталі.

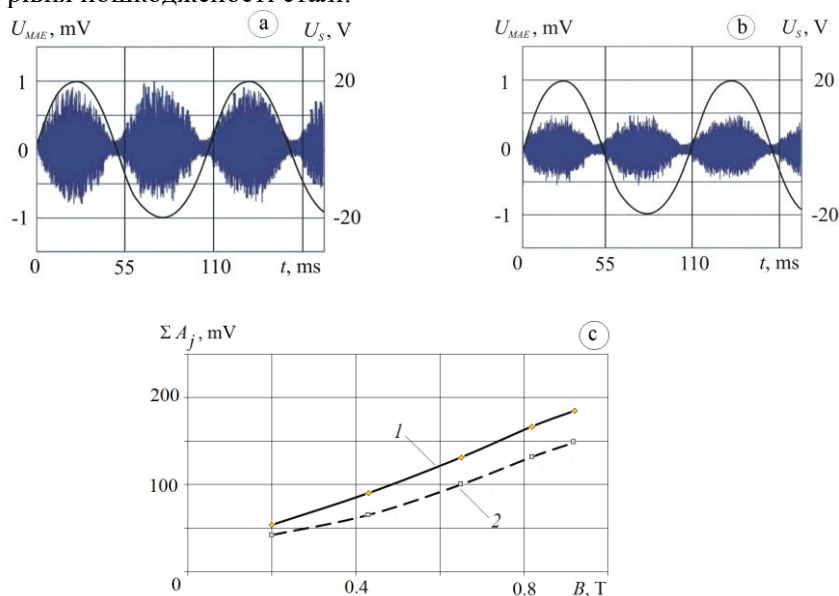


Рис 4. Типові сигнали МАЕ під час перемагнетчення недеформованого (а) та деформованого (б) зразків ($B = 0.92$ Т) і залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля при $\sigma = 350$ МПа (с): крива 1 – стан постачання; крива 2 – пластично деформована сталь

Fig. 4. Typical MAE signals detected during remagnetization of sample of steel 15 at the state of supply (a) and after its plastic deformation (b) ($\sigma = 350$ МПа) at the magnetis field induction of $B = 0.92$ T and the dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for these specimens (c): curve 1 – state of supply; curve 2 – plastically deformed steel

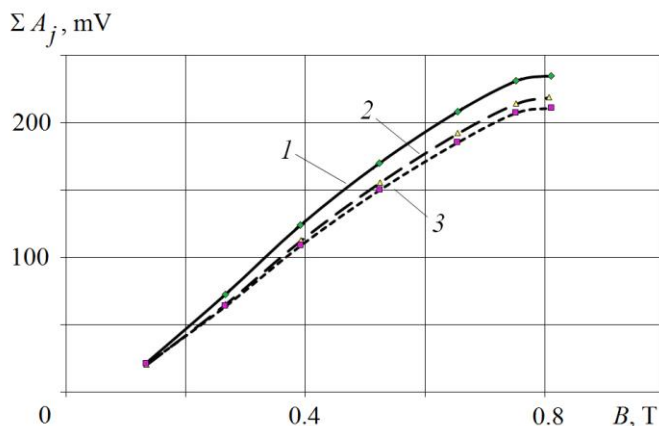


Рис. 5. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля та рівня втомної пошкодженості матеріалу: 1 – стан постачання; 2 – після $N = 4 \times 10^6$ циклів навантаження напруженням $\sigma = 200$ МПа; 3 – після $N = 4 \times 10^6$ циклів навантаження напруженням $\sigma = 300$ МПа

Fig. 5. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction and the level of fatigue damage of the material: 1 – state of supply; 2 – after $N = 4 \times 10^6$ loading cycles with stress of $\sigma = 200$ МПа; 3 – after $N = 4 \times 10^6$ loading cycles with stress of $\sigma = 300$ МПа

З графіків бачимо, що сума амплітуд сигналів МАЕ зразків з різним ступенем об'ємної пошкодженості є меншою, ніж для вихідного матеріалу. За індукції магнетного поля $B = 0.2$ Т сума амплітуд сигналів МАЕ зменшується приблизно на 10%, а для $B = 0.8$ Т – на 7...9%. Цим експериментально встановлено, що рівень пошкодженості матеріалу також знижує цей показник, як і пружні напруження, і пластичні деформації. Водночас це ще раз підкреслює високу чутливість методу МАЕ.

Оцінювання впливу на МАЕ зміни структури ферито-перлітної сталі після повного відпалу. Найбільше зміна структури даного класу сталей проявляється після відпалу. Саме тому прояв температурного чинника на зміну структури, а відтак і генерування МАЕ, розпочинали з такої термообробки.

Досліджували дві марки сталей. Пластинчасті зразки зі сталі 30 після початкового їх перемагнетнення відпалювали в автоклаві за температури 830°C . У вихідному стані сталь 30 мала дрібнодисперсну гомогенну ферито-перлітну структуру з вираженою текстурованістю приповерхневих шарів (рис. 6а).

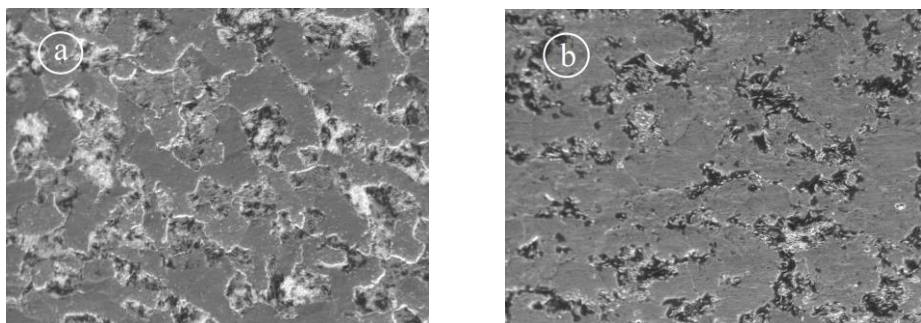


Рис 6. Структура сталі 30 до (а) та після (б) повного відпалу ($\times 1000$)

Fig. 6. Structure of steel 30 before (a) and after (b) complete annealing ($\times 1000$)

Після відпалу отримано середньозернисту структуру з чіткою огранкою зерен та залишками некристалізованих ділянок (рис. 6b). Розміри зерен становлять $25\ldots 70\text{ }\mu\text{m}$.

На рис. 7 показано отримані результати досліджень зміни амплітуд сигналів МАЕ залежно від структури сталі. Як випливає із рис. 7, амплітуди сигналів зростають із підвищенням індукції магнетного поля B як у відпаленому, так і у невідпаленому зразках.

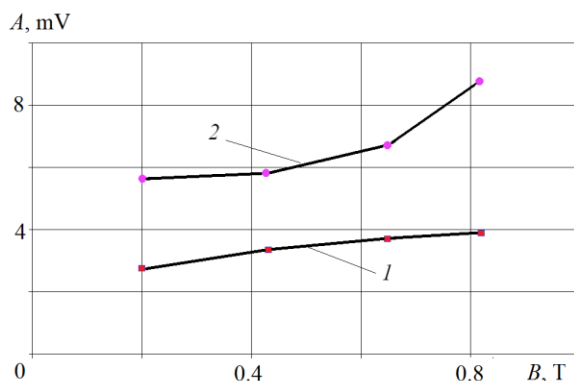


Рис. 7. Середні амплітуди сигналів МАЕ для невідпаленої (крива 1) і відпаленої (крива 2) сталі 30 зі зміною індукції магнетного поля зразка

Fig. 7. Dependencies of the average amplitudes of the MAE signals on the magnetic field induction for unannealed (curve 1) and annealed at a temperature of 830°C (curve 2) steel 30

Однак у другому випадку цей ріст є суттєво меншим, що пов'язано зі стримуванням стрибків доменних стінок наявними пружними напруженнями в матеріалі. Очевидна наявність більшої кількості міжзеренних границь, що є перешкодою для таких стрибків і понижує активність МАЕ (сумарний її рахунок суттєво зменшується).

Також бачимо, що за індукції магнетного поля $B = 0.2$ Т середня амплітуда сигналів МАЕ для невідпаленого зразка менша на 50% порівняно з відпаленим, а за $B = 1.4$ Т на 58%. Тут ефект протилежний. Порівняно з описаними вище чинниками різниця між кривими зростає. Це ймовірно зумовлено зняттям внутрішніх напружень і заліковуванням дислокацій після відпалу [30].

Аналогічні результати одержали і для сталі 15. Зразки нагрівали до температур 900...910 °С з наступним охолодженням разом із пічкою. Внаслідок такої термічної обробки відбувся ріст зерен фериту, потоншилися їх границі, а частки перлітної фази коагулювали, об'єднуючись в поодинокі включення. Обробка сприяла також зниженню залишкових напружень, спричинених пластичним деформуванням під час вальцювання листів сталі. Всі ці умови покращили рухливість доменних стінок під час перемагнечування сталі, а отже підвищили її активність до генерування МАЕ. Таким чином, на рис. 8 показано, що залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для сталі 15, підданої термічній обробці (крива 2 відповідає повному відпалу сталі), характеризується вищою активністю МАЕ. Водночас за індукції магнетного поля $B = 0.2$ Т сума амплітуд сигналів МАЕ невідпаленого зразків менша порівняно з відпаленим зразком на 39%, а за $B = 0.8$ Т – на 17%.

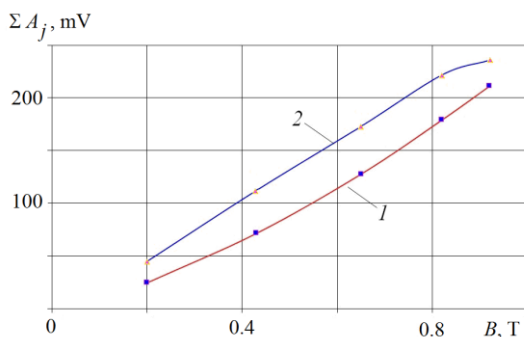


Рис. 8. Залежність суми амплітуд МАЕ від індукції магнетного поля за перемагнечування зразків зі сталі 15: 1 – стан постачання; 2 – відпалений за температури 900...910°C

Fig. 8. Dependence of the sum of MAE signal amplitudes on the induction of the magnetic field by remagnetization of the steel 15 samples: 1 – state of supply; 2 – annealed at a temperature of 900...910°C

Вплив вмісту вуглецю у сталях. Хоча й досліджували генерування МАЕ для однотипних сталей, але кожна їх марка відрізняється вмістом вуглецю. Це важливо враховувати під час проведення діагностування реальних елементів конструкцій.

Для досліджень використали низку залізовуглецевих сплавів з різним вмістом вуглецю: сталь 08кп; 15; 65Г; У8; СЧ-10 (див. табл. 1). Матеріали підібрано так, щоб дослідити МАЕ у феритній, ферито-перлітній, чисто перлітній структурах та з наявним вільним вуглецем (чавун СЧ-10).

Як показали металографічні дослідження, структура низьковуглецевої сталі 08кп складалася з відносно крупних зерен фериту та малої кількості включень перліту, розташованих в основному у вигляді тонких прошарків вздовж границь зерен. У зв'язку з тим, що досліджувані зразки виготовляли з листового прокату, зерна фериту є дещо витягнутими і їх довжина подекуди сягала 25...30 μm . На мікроструктурі присутня також незначна кількість дрібних пор діаметром до 5 μm , що вочевидь зумовлено способом виплавки сталі.

Мікроструктура низьковуглецевої сталі 15 складалася з деформованих феритних зерен (розмірами 15...20 μm) та часток перліту, які розміщені вздовж їх границь, або у вигляді окремих включень (розмірами 5...10 μm). Окрему групу зразків піддавали повному відпалу (нагрівання сталі до температур 900...910 °С і наступне охолодження з пічкою). Під час нагрівання відбувалося перетворення їх структури в аустеніт, а наступне повільне охолодження сприяло фазовій перекристалізації та рівноважності ферито-перлітної структури. Після такої термічної обробки отримано укрупнення рівноважних зерен фериту розмірами 20...30 μm та перліту, який виділився у вигляді включень (розмірами 10...15 μm).

Високовуглецева сталь 65Г складалася з великої кількості перліту та фериту, якого значно менше порівняно з низьковуглецевими сталями. Також у твердому розчині тут присутні карбіди заліза з марганцем.

Для отримання чисто перлітної структури проводили повний відпал евтектоїдної сталі марки У8 (0,8 % С), який полягав у нагріванні до температур 800...810 °С і наступному охолодженні з пічкою. У таких рівноважних умовах під час охолодження аустеніт розпадається, утворюючи евтектоїдну суміш фериту з вторинним цементитом.

На рис. 9 показано залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для феромагнетних сплавів з різним вмістом вуглецю. Видно, що найвища активність МАЕ спостерігається для сталі 08кп, оскільки її мікроструктура містить крупні зерна фериту з незначними вкрапленнями перліту на границях зерен. Таким чином, під час перемагнечування цього матеріалу на стрибкоподібне переміщення доменних стінок не впливають ні границі зерен, ні наявність включень карбідів чи інших фаз.

З дещо меншими амплітудами генеруються сигнали МАЕ під час перемагнечування сталі 15. Це пояснюється незначним здрібненням

структури сталі та наявністю границь зерен, вздовж яких розташовані включення перліту. Як було зазначено вище, дрібнодисперсність структури та наявність фаз на границях зерен утруднюють стрибкоподібне переміщення стінок доменів під час перемагнечування матеріалу, а отже знижується активність генерування пружних хвиль, яка викликана цими стрибками.

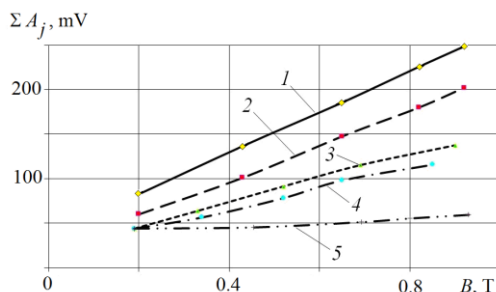


Рис. 9. Залежність суми амплітуд МАЕ індукції магнетного поля за перемагнечування феромагнетних сплавів із різним вмістом вуглецю: 1 – сталь 08kp; 2 – сталь 15; 3 – сталь 65Г; 4 – сталь У8; 5 – СЧ-10

Fig. 9. Dependence of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction during remagnetization of ferromagnetic alloys with different carbon content: 1 – steel 08kp; 2 – steel 15; 3 – steel 65G; 4 – steel U8; 5 – SCh-10

Різке зниження активності генерування МАЕ спостерігали за перемагнечування зразків з високовуглецевої сталі 65Г. У даному випадку рух доменних стінок очевидно блокується наявною в мікроструктурі великою кількістю перліту та дрібних карбідних включень, що присутні не тільки вздовж границь, але й у твердому розчині тіла зерна.

У випадку перемагнечування зразків евтектоїдної сталі марки У8, структура якої після повного відпалу складалась з дрібнодисперсного перліту, спостерігали сигнали МАЕ з амплітудами, нижчими, ніж у вищезгаданих доевтектоїдних сталей. Вочевидь такий ефект викликаний подрібненням структури та наявністю великої кількості границь перлітних зерен, які є “перешкодою” для повороту доменних стінок.

Найнижчою активністю генерування МАЕ характеризується сірий чавун, мікроструктура якого складається головню з перліту, включень графіту та незначної кількості фериту.

Наприклад, за індукції магнетного поля $B = 0.2$ Т сума амплітуд сигналів МАЕ під час перемагнечення зразка зі сталі 65Г зменшується порівняно зі зразком зі сталі 08kp на 50%, а за $B = 0.8$ – на 55%. На рис. 10 наведено типові сигнали МАЕ під час перемагнечення зразків сталей з різним вмістом вуглецю за індукції магнетного поля $B = 0.92$ Т.

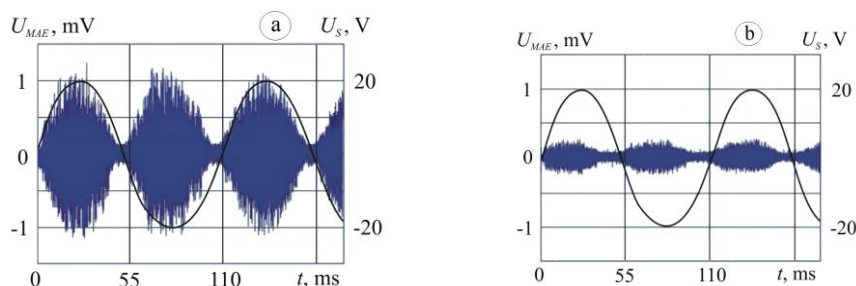


Рис. 10. Типові сигнали МАЕ під час перемагнення сталі 08кп (а) та СЧ10 (б) у магнетному полі соленоїда ($B = 0.92$ Т)

Fig. 10. Typical MAE signals during remagnetizing the specimens of steel 05kp (a) and SCh-10 (b) at the magnetic field induction of $B = 0.92$ T

Отже, збільшення частки вуглецю у сплавах заліза призводить до зниження активності МАЕ під час їх перемагнення у зовнішньому квазістатичному магнетному полі.

Вплив об'єму перемагнення. Значну зацікавленість під час проведення експериментальних робіт становлять дані про вплив об'єму перемагнення на зміну суми амплітуд сигналів МАЕ. Адже, наприклад, трубопровідний транспорт і широко поширені профілі прокату різних конструкцій мають фактично різну товщини стінок. Для порівняння результатів контролю їх стану методом МАЕ це потрібно враховувати. Результати таких досліджень приведено на рис. 11.

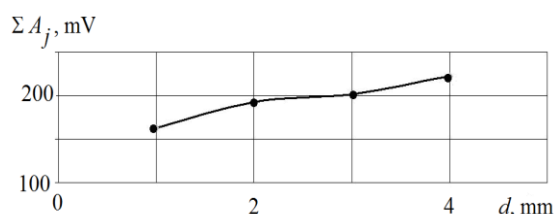


Рис. 11. Залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від товщини d зразків зі сталі 3сп за однакової їхньої довжини і ширини

Fig. 11. Dependence of the sum of MAE signal amplitudes on the thickness d for the steel 3 sp samples with similar length and width

Таким чином, залежність суми амплітуд сигналів МАЕ майже лінійно збільшується зі зростанням об'єму перемагнення сталі.

ВИСНОВКИ

За час експлуатування нафтогазотранспортних мереж в матеріалах їх обладнання відбуваються незворотні процеси накопичення пошкоджень під дією експлуатаційних навантажень та природних і кліматичних складових. Вони по різному проявляються на стадіях зародження і розвитку макроруйнування цих феромагнетиків. Однак для ефективного діагностування їх стану, особливо методом МАЕ, необхідно урахувати внесок кожного чинника у процеси збудження її генерування.

Встановлено, що у сталях ферито-перлітного класу під час їх перемагнення зовнішнім квазістатичним магнетним полем пружні напруження, пластична деформація, об'ємна пошкодженість феромагнетика, кількість вуглецю у цих сплавах пригнічують активність МАЕ. Це призводить до спадання такого важливого діагностичного параметра як сума амплітуд огинаючої її сигналів за фіксований час вибірки порівняно із вихідним станом феромагнетного матеріалу. Збільшення об'єму перемагнення та термообробка сталей сприяють зростанню цього показника.

Отримані результати досліджень дають можливість підвищити достовірність даних під час проведення обстеження реально діючих нафтогазопроводів новітніми методами неруйнівного контролю, які ґрунтуються явищі магнетопружної акустичної емісії.

1. *Bolzon G., and Talassi M.* Non-destructive integrity assessment of aging steel components // *Int. J. of Pressure Vessels and Piping.* – 2022. – **198**. – 104673.
2. *Ohaeri E., Eduok U., and Szpunar J.* Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2018. – **43**, № 31. – P. 14584–14617.
3. *Reliability of non-destructive test techniques in the inspection of pipelines used in the oil industry / A. A. Carvalho, J. M. A. Rebello, M. P. V. Souza, L. V. S. Sagrilo, S. D. Soares* // *Int. J. of Pressure Vessels and Piping.* – 2008. – **85**, № 11. – P. 745–751.
4. *Назарчук З. Т., Андрейків О. Є., Скальський В. Р.* Оцінювання водневої деградації феромагнетиків у магнетному полі. – Київ: Наукова думка, 2013. – 271 с.
5. *Barkhausen H.* Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen // *Physik Z.* – 1919. – **20**. – P. 401–403.
6. *Becker R., and Döring W.* Ferromagnetismus. – Berlin: Springer-Verlag, 1939. – 440 p.
7. *Lo C. C. H.* A review of the Barkhausen effect and its applications to nondestructive testing // *Mater. Eval.* – 2004. – **62**, № 7. – P. 741–748.
8. *Effect of physical differences between the Barkhausen effect and Barkhausen acoustic emission on their application in nondestructive inspection / V. G. Kuleev, V. E. Shcherbinin, S. V. Zhakov, Y. S. Subbotin, and N. M. Men'shikov* // *NDT&Int.* – 1991. – **24**, № 1. – P. 47–61.
9. *Jiles D. C.* Modeling the effects of stress on magnetization in ferromagnetic materials // *J. Appl. Phys.* – 1994. – **75**. – 5676.

10. *Su F.* Methodology for the stress measurement of ferromagnetic materials by using magneto acoustic emission // *Exp. Mech.* – 2014. – **54**, № 8. – P. 1431–1439.
11. *Huang G., Zhang Q., and Yu M.* Difference between stress and magnetism relationships of ferromagnetic materials under tensile and compressive stresses // *Results in Phys.* – 2021. – **28**. – 104572.
12. *Piotrowski L., Chmielewski M., and Augustyniak B.* The influence of elastic deformation on the properties of the magnetoacoustic emission (MAE) signal for GO electrical steel // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – **324**, № 16. – P. 2496–2500.
13. *Gorkunov E. S., Dragoshanskii Y. N., Khamitov V. A.* Magnetoelastic acoustic emission in ferromagnetic materials. II. Effect of elastic and plastic strains on parameters of magnetoelastic acoustic emission // *Russ. J. Nondestruct. Test.* – 2001. – **37**, № 12. – P. 835–858.
14. *Kameda J.* Characterization of tempered martensite microstructure and embrittlement by acoustic emission and magnetic Barkhausen signal measurement // *Scr. Metal.* – 1988. – **22**, № 9. – P. 1487–1492.
15. *Sablik M. J., Augustyniak B., and Piotrowski L.* Modeling incipient creep damage effects on Barkhausen noise and magnetoacoustic emission // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – **272–276**. – P. e523–e525.
16. *Ng D. H. L., Lo C. C., and Jakubovics J. P.* The effect of demagnetizing and stray fields on magnetoacoustic emission // *J. Appl. Phys.* – 1994. – **75**, № 10. – P. 7009–7011.
17. *The dependence of magnetoacoustic emission on magnetizing frequency in nickel and mild steel / D. H. L. Ng, C. C. Yu, C.-D. Qin, C. C. H. Lo, and J. P. Jakubovics // J. Appl. Phys.* – 1996. – **79**, № 8. – P. 6057–6059.
18. *Augustyniak B., Piotrowski L., and Chmielewski M.* Impact of frequency and sample geometry on magnetoacoustic emission voltage properties for two steel grades // *J. Electr. Eng.* – 2008. – **59**, № 7/s. – P. 33–36.
19. *Makowska K., Piotrowski L., and Kowalewski Z. L.* Prediction of the mechanical properties of P91 steel by means of magneto-acoustic emission and acoustic birefringence // *J. Nondestruct. Eval.* – 2017. – **36**. – 43.
20. *Influence of the two-stage plastic deformation on the complex of the magnetoacoustic characteristics of low-carbon steel and diagnostics of its structural state / E. D. Serbin, V. N. Kostin, O. N. Vasilenko, D. G. Ksenofontov, E. G. Gerasimov, and P. B. Terentev // NDT&Int.* – 2020. – **116**. – 102330.
21. *Magnetoacoustic emission characteristics on cold rolled low carbon steel / H. Kikuchi, K. Matsumura, T. Fujiwara, K. Ara, Y. Kamada, and S. Kobayashi // J. Phys. Conf. Ser.* – 2011. – **266**. – 012055.
22. *Ajay D., and Atherton D. L.* Magnetizing frequency dependence of magneto-acoustic emission in pipeline steel // *IEEE Trans Magn.* – 1992. – **28**, № 2. – P. 1003–1006.
23. *Jagadish C., Clapham L., and Atherton D. L.* Orientation effect of anisotropy, stress, excitation, bias, and residual field on Barkhausen noise generation in pipeline steel // *J. Phys. D. Appl. Phys.* . – 1990. – **23**, № 4. – P. 443–447.
24. *Application of the method of magnetoelastic acoustic emission for the analysis of the technical state of 19G steel after long-term operation in an oil pipeline / V. R.*

- Skal's'kyi, E. P. Pochaps'kyi, B. P. Klym, M. O. Rudak, and P. P. Velykyi // Materials Science. – 2016. – **52**, № 3. – P. 385–389.
25. *Skalskyi V., Stankevych O., and Dubytskyi O.* Estimation of effect of hydrogen on the parameters of magnetoacoustic emission signals // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – **454**. – P. 375–385.
 26. *Application of the magnetoacoustic emission method for estimation of pipeline material state/ V. Skalskyi, Y. Pochaps'kyi, O. Stankevych, B. Klym, and N. Melnyk* // In: Degradation assessment and failure prevention of pipeline systems, Lectures Notes in civil engineering. – Springer, Cham, 2021. – **102**. – P. 217–229.
 27. *Effect of operational factors on magnetoacoustic emission of low-carbon steels /V. Skalsky, Z. Nazarchuk, O. Stankevych, B. Klym, T. Selivonchuk* – Int. J. of Pressure Vessels and Piping – 2022. – **199**. – 104744.
 28. *Chikazumi S.* Physics of ferromagnetism. – 2nd ed.- New York: Oxford University Press, 1997. – 668 p.
 29. *Nazarchuk Z., Skalskyi V., and Serhiyenko O.* Acoustic Emission. Methodology and Application. – Springer International Publishing AG, 2017. – 283 p.
 30. *Honeycombe R. W. K.* The plastic deformation of metals. – London: Edward Arnold, 1968. – 477 p.

THE INFLUENCE OF VARIOUS PHYSICAL FACTORS ON THE GENERATION OF MAGNETO-ELASTIC ACOUSTIC EMISSION BY LOW-CARBON STEELS

**Valentyn SKALSKYI, Zinoviy NAZARCHUK,
Oleksandr ANDREYKIV, Bogdan KLYM**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute
of National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova str., 5, 79060 Lviv, Ukraine
skalsky.v@gmail.com*

The features of magnetoelastic acoustic emission (MAE) generation in the ferritic-pearlitic steels during their magnetization by an external quasi-static magnetic field are investigated. The influence of elastic stresses, plastic deformations, volume damage of the material, as well as the carbon content in iron alloys and the volume of remagnetization on the sum of the MAE signals amplitudes is established. An increase in the magnetization volume leads to an increase in the sum of the MAE signal amplitudes. The other factors cause its decrease compared to the state of supply of the ferromagnet. The obtained results are important for the construction of methods for assessing the local degradation of equipment materials of pipeline networks.

Keywords: magnetoacoustic emission, low-carbon steel, stresses, volume damage, remagnetization.

УДК: 537.624:620.179.17:620.191.33

**МАГНЕТОПРУЖНА АКУСТИЧНА ЕМІСІЯ –
ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД ВИЯВЛЕННЯ ВОДНЮ У ФЕРИТО-
ПЕРЛІТНИХ СТАЛЯХ**

***Валентин СКАЛЬСЬКИЙ, Зіновій НАЗАРЧУК,
Олександр АНДРЕЙКІВ, Богдан КЛИМ***

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, Львів, 79060, Україна
skalsky.v@gmail.com*

(За матеріалами відкриття “Явище стрибкоподібних переміщень доменних
стінок наводнених ферито-перлітних сталей під час їх квазістатичного
перемагнення”

Диплом №5/442; пріоритет від 23 квітня 2008 р.)

Досліджено особливості взаємодії водню низьких концентрацій з маловуглецевими (ферито-перлітного класу) сталями за допомогою методу магнетоакустичної емісії (МАЕ). Встановлено, що низькі концентрації водню в структурі маловуглецевих сталей суттєво не впливають на їх пружні характеристики. Визначено оптимальні режими відпалу сталей для забезпечення максимального перемагнення після наводнювання. Встановлено вплив водню на суму амплітуд сигналів МАЕ для недеформованої та пластично деформованої сталі, оцінено вплив вмісту вуглецю в сталі на прояв у ній водню. Наявність водню в структурі сталі сприяє зростанню МАЕ на 16% порівняно з вихідним матеріалом за індукції магнетного поля 0.92 Т, а для пластично деформованої сталі наявність водню сприяє зростанню МАЕ на 23% порівняно з ненаводненим матеріалом. Проілюстровано: зростання активності МАЕ до певної концентрації водню, а потім її спадання. Це важливо враховувати під час розроблення методик неруйнівного контролю локальної концентрації водню у таких матеріалах.

Ключові слова: водень, концентрація, магнетоакустична емісія, маловуглецева сталь

Вступ

Поступ науково-технічного прогресу людства все більше відчуває проблему забезпечення всіх ключових галузей світової індустрії енергоносіями. Одними з найефективніших сучасних шляхів її розв'язання є використання відновлюваної енергії, зокрема водневої енергетики. Для цього передбачається, поряд зі створенням нової мережі трубопроводів для транспортування водню, адаптувати для таких потреб існуючі газотранспортні мережі [1]. Водночас перевірка готовності існуючих трубопроводів до транспортування водню вимагає окремого підходу, лабораторних випробувань та комунікації з виробниками.

Під час зберігання чи транспортування вуглеводнів ферито-перлітні сталі неминуче контактують із воднем, внаслідок чого зазнають його негативного впливу, що призводить до інтенсивного деградування матеріалу [2–5]. У літературі широко представлені результати дослідження впливу водню на характеристики металів. У праці [6] досліджено вплив водню на властивості в'язкості руйнування трубопровідної сталі API X65. Встановлено, що KQ дещо знижувався зі збільшенням концентрації водню. Оцінено вплив водню на ідеальну міцність на зсув різних металів (Al, Ni, Fe, Nb, Ti та Zr) та його вплив на пластичність у праці [7]. Показано, що присутність водню зменшує напруження Пайєрлса у всіх розглянутих металах. Дослідження впливу водню на властивості розтягу сталей представлено у праці [8]. Оцінено вплив методики заряджання та параметрів експериментальних параметрів (прикладена густина струму, склад електроліту та швидкість зміщення) на відповідні показники окрихчення. Встановлено, що різні показники зниження міцності гладких зразків та з вирізами під впливом водню пов'язані з різними мікромеханізмами руйнування. Зрозуміти складні фізичні механізми, які стоять за явищем водневої крихкості допоможуть результати праці [9], де досліджено вплив кількох механізмів водневого окрихчення на розповсюдження тріщин FCC металів. За останні роки значно збільшилися дослідження явища водневого розтріскування металів, зокрема у праці [10] подано огляд механізмів які викликають водневе окрихчення, ріст субкритичної тріщини, вимірювання концентрації водню і та заходи щодо запобігання, які діють як бар'єр для дифузії водню. Однак ці дослідження передбачають використання руйнівних методів.

Для створення умов безпечної експлуатації трубопроводів та їх елементів проводять технічне діагностування і моніторинг найнебезпечніших ділянок. Із цією метою використовують новітні методи неруйнівного контролю, які побудовані на різних фізичних явищах. Саме на створення і розвиток такої методології і спрямовані дослідження, описані у праці. Сучасні методи неруйнівного контролю вимагають обробки поверхні об'єкта досліджень, трудомісткі і важко застосовуються в умовах експлуатування обладнання [11, 12]. Це зумовило розвиток нових високочутливих, зручних у

застосуванні, ефективних методів неруйнівного контролю щодо виявлення місць локального пошкодження феромагнетиків і засобів для їх реалізації, які побудовані, насамперед, на нових ефектах і явищах.

Одним із таких методів є метод магнетоакустичної емісії (МАЕ), що ґрунтується на ефекті Баркгаузена [13]. Однак його широке застосування дещо стримується недостатнім знанням окремих важливих деталей фізичної природи МАЕ. Переважна більшість наявних праць обмежується експериментальним дослідженням впливу різних чинників на МАЕ з констатацією різних отриманих залежностей, з'ясуванням фізичної природи такої кореляції у кожному конкретному випадку. Наприклад, автори праць [14] для аналізу своїх експериментів залучають теоретичну модель, в якій приведено розв'язок рівнянь теорії пружності методом функції Гріна за заданої стрибкоподібної зміни деформації $\Delta \epsilon$ у нескінченному пружному середовищі. Джерелом такої зміни вважається рух дислокацій, розповсюдження тріщини тощо. Таке пояснення стрибка доменної стінки у феромагнетиках навряд чи може дати нову інформацію про МАЕ, не кажучи вже про рекомендації для експерименту. Воно, по суті, ігнорує майже всі особливості стрибків доменних стінок у феромагнетиках. Характер протікання цих стрибків визначається як розподілом потенційних бар'єрів і структурою доменних стінок, так і їх енергією у залежному від часу зовнішньому магнетному полі, впливом вихрових струмів, неоднорідністю внутрішнього поля, а також геометрією взаємного розташування магнетних моментів доменів, що межують між собою [15]. Одиначний стрибок доменної стінки може бути визначений тільки за допомогою сумісного розв'язання рівнянь Максвелла, рівнянь її руху і рівнянь теорії пружності для різних типів доменної структури.

Останнім часом із розвитком теоретико-експериментальних досліджень описано фізичні аспекти перемагнетнення феромагнетиків, вивчено природу зміни їх доменної структури під впливом прикладеного зовнішнього магнетного поля [16]. Однак ще недостатньо розкрито фізичні аспекти впливу водню на магнетні властивості таких матеріалів. У зв'язку з цим важливо на основі сучасних уявлень про доменну структуру, характер взаємодій усередині феромагнетиків встановити вплив водневого чинника, показати його особливості та прояв на макорівні за різних концентрацій водню.

Водень, дифундуючи у метал і абсорбуючись у ньому, створює локальні місця механічних тривісних напружень розтягу, чим спонукає перерозподіл дислокацій. За високого ступеня концентрації водню з'являються пори, відбувається мікро- та макротріщиноутворення. Ці процеси зумовлюють погіршення експлуатаційних властивостей феромагнетика на макорівні – проходить його водневе деградування. Одночасно відбуваються зміни магнетної анізотропії, доменної структури феромагнетика. У результаті цього змінюються контури та розміри доменів та доменних стінок [16]. Останні

можуть отримати зменшення точок закріплення на дислокаціях або пониження енергії, необхідної для їх відриву від цих точок. З іншого боку, водень може розблоковувати переміщення як кожної дислокації окремо, так і дислокаційних скупчень.

Завдяки найменшому серед усіх хімічних елементів розмірові атома, іони водню проникають у кристалічну ґратку феромагнетика і за високої їх концентрації взаємодіють із електронами атомів ґратки, зменшуючи їх спінові магнетні моменти. Це призводить до пониження сумарного магнетного моменту доменів і зменшення спінового моменту атомів у доменній стінці. Отже можна стверджувати, що під впливом водню відбувається деяке пониження обмінної енергії магнетної взаємодії феромагнетика. У зовнішньому магнетному полі за певних рівнів його напруженості відбувається стрибкоподібне переміщення доменних стінок феромагнетика. Воно індукує поле пружної деформації, чим зумовлює магнетострикцію, і супроводжується випромінюванням МАЕ. Інтегрально це проявляється по-різному. Тому, кількісно оцінюючи МАЕ, можна встановити закономірність поведінки доменних стінок під впливом різної концентрації водню [17].

Підсумовуючи вище викладене, стверджуємо, що наявність у феромагнетному матеріалі водню низьких концентрацій насамперед сприяє розблокуванню дислокацій (на відміну від пластичних деформацій, зміни структури матеріалу, внутрішніх напружень тощо). За таких концентрацій проявляються лише первинні ефекти взаємодії водню з металами [18], які першочергово відбуваються саме через його взаємодію з дислокаціями (насамперед з ядрами їх скупчень) і накопичення на границях зерен. Тобто водень у сталях немов би відтісняє вуглець і азот від дислокацій, бо енергія взаємодії останніх із воднем менша, ніж з азотом і вуглецем [19, 20]. Це призводить до розблокування дислокацій та зростання їх рухливості, сприяє збільшенню кількості та амплітуд стрибків доменних стінок під час перемагнення феромагнетика у зовнішньому магнетному полі. Так відбувається до досягнення характерної для даного матеріалу концентрації водню.

За наростання концентрації водень кластеризується і блокує дислокації (особливо їх скупчення), що призводить до зменшення інтенсивності і амплітуд стрибків доменних стінок. Це зумовлено тим, що відрив доменних стінок від точок закріплення буде ускладнюватись через збільшення кількості дислокацій, поро- і мікротрішиноутворення та спричинить пониження вже згаданих показників генерування сигналів МАЕ. Отже, вплив водневого чинника на МАЕ гіпотетично має проявитися у дуальності зростання її інтенсивності, залежно від кількості оклюдованого водню.

Таким чином, метою досліджень є встановлення впливу водню низької концентрації на стрибкоподібне переміщення доменних стінок під час

перемagnetчення ферито-перлітних сталей зовнішнім квазістатичним магнетним полем.

Під поняттям “низький рівень концентрації водню” для сталей ферито-перлітного класу розуміємо його значення до 3 ppm. При цьому потрібно враховувати, що в експлуатованих сталях даного класу цей показник може сягати 7 ppm [21], а локальна концентрація водню у них теоретично може перевищувати середню в об’ємі на кілька порядків, досягаючи співвідношення 1:1 [22].

Матеріали

Для коректного трактування впливу водню на стрибки доменних стінок у ферито-перлітній сталі експерименти проводили на зразках з однієї і тієї ж марки сталі, за однакових режимів наводнювання та реєстрації сигналів МАЕ.

Базовими у виконаних дослідженнях були зразки зі сталі 3сп, а для валідації результатів випробувань використовували сталь 15 (табл. 1). Виготовляли пластинчасті зразки розмірами 240×30×2 mm. Поверхні зразків механічно обробляли шліфуванням, що дало змогу отримати максимальну висоту нерівностей 0,63 μm.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	Вміст хімічного елемента, %							
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
ст. 3 сп	0.0226	0.019	0.278	0.01	0.0018	0.023	0.044	0.016
ст. 15	0.17	0.27	0.55	0.03	0.02	0.2	0.2	0.18

Перед металографічними дослідженнями зразки полірували за допомогою полірувально-шліфувальної машини LaboPol-2 та абразивних матеріалів різної зернистості до забезпечення шорсткості поверхні $Ra=0,05$ мкм. Для візуалізації структури металографічні шліфи травили за кімнатної температури у 3% розчині Nital. Застосували багатократне полірування та травлення шліфів для одержання рівномірного і тонкого рисунку структурних складових. Щоб переконатись у якості процесу травлення шліфи спочатку аналізували з використанням оптичного мікроскопа (BH200M-T), а після цього – растрового електронного мікроскопа (Carl Zeiss EVO-40XVP).

Для вивчення впливу водню на зміну пружних властивостей сталей використовували циліндричні зразки завдовжки 2120 mm, діаметром 12 mm. Для визначення модуля Юнга використали метод УЗ-прозвучування. Він дає змогу досить точно визначити час проходження імпульсу, а відтак, і визначити швидкість об’ємної пружної хвилі [23]. Що довший шлях

проходження хвилі, то точніше можна визначити час. У зв'язку зі значною довжиною зразків виникла проблема наявності відповідного автоклава для наводнювання з газової фази. Тому використали метод електролітичного наводнювання. Під час наводнювання металу з електролітичного розчину часто виникають поверхневі мікротріщини, навіть за малих струмів наводнювання. Тому використали лужне середовище, яке дає змогу уникнути цієї проблеми. Порівняно з наводнюванням з газової фази, електролітичне наводнювання легше практично реалізувати.

Методика електролітичного наводнювання зразків

Циліндричні зразки встановлювали у камеру електролізера – пластикову трубу діаметром 50 mm. Камеру заповнювали розчином 0.1 N NaOH, який оберігав поверхню металу від надмірної корозії. У дослідженнях не використовували жодних каталізаторів інтенсифікації процесу абсорбції водню в сталь. Два сталевих стрижні діаметром 8 mm служили в якості анодів. Аноди і зразок (катод) були підключені до стабілізованого джерела постійного струму з метою отримання атомарного водню на поверхні металу. Параметри електрохімічного процесу заряджання воднем детально описані у праці [23].

Імітували пружну хвилю у зразку за допомогою імітатора сигналів акустичної емісії (АЕ), що входить до складу вимірювальної АЕ-системи SKOP-8. Через зразок електричний сигнал одночасно подавали на осцилограф (Instek GDS-806S), де записували його хвильове відображення, тривалість імпульсу T , амплітуду A . Для відбору сигналів використовували серійний первинний п'єзоперетворювач із робочою смугою частот 0,2...0,6 MHz. Перетворювач та зонд-імітатор через акустопрозорий шар встановлювали на зразки за допомогою струбцин. Робоча смуга частот системи становила 0,2...0,8 MHz.

Таким чином, у циліндричних зразках збуджували об'ємну поздовжню пружну хвилю, яку реєстрували з періодом дискретизації 0,5 мкс. Значення порогу дискримінації АЕ-системи при цьому становило 2,16 мВ. З її окремого виходу також отримували імпульс збудження з максимальною амплітудою 38 V і тривалістю 5 μ s. Час наростання переднього фронту імпульсу був 0,8 μ s.

Методика наводнювання зразків з газової фази

Для покращення достовірності експериментальних результатів всі зразки перед наводнюванням з газової фази піддавали неповному відпалу за температури 550 °C з часом витримки при цій температурі 14,4 ks. Час між відпалом та наводнюванням становив приблизно 61,2 ks.

Зразки наводнювали у спеціально виготовленій камері у середовищі газоподібного водню за температури 550 °C, тиск у камері становив 0,5 МПа, час експозиції – 14,4 ks. Детальніше режими наводнювання описано в праці [24]. Ураховуючи теоретичні розрахунки, режими наводнювання вибирали у

кожному конкретному експерименті так, щоб максимально наблизити концентрацію водню у металі до реальної, яка є у тривало експлуатованих ферито-перлітних сталях у діапазоні низьких концентрацій [21]. Концентрацію водню у сталі визначали за допомогою газоаналізатора ELTRA H-500.

Експерименти проводили в три етапи: спочатку зразки перемагнечували в соленоїді, потім наводнювали і повторно перемагнечували. Перемагнечування здійснювали змінним струмом синусоїдальної форми з частотою 9 Hz. Важливо, що вибрана частота не є кратною гармонікам промислової мережі живлення змінного струму.

Попередньо за відомими залежностями [16] розраховували розподіл напруженості магнетного поля соленоїда, який мав 1500 витків мідного дроту, укладених у п'ять шарів. Зовнішній діаметр котушки становив 35 mm, а довжина – 94 mm.

Структурну схему збудження та реєстрування сигналів МАЕ під час перемагнечування зразків представлено на рис. 1. МАЕ реєстрували комерційним смуговим перетворювачем 4 зі смугою робочих частот 0,2...0,6 MHz. Індукцію магнетного поля зразка вимірювали за допомогою вимірювальної обмотки 2. Вона обмотана навколо зразка 3 по центру соленоїда 1 (діаметр мідного дроту 0,16 mm, довжина обмотки 30 mm, висота 8 mm). Перед кожним експериментом зразки розмагнечували.

Відомі експериментальні дослідження заліза та його сплавів у газоподібному водні при атмосферному тиску показали, що найсуттєвіші зміни механічних властивостей відбуваються за кімнатної температури, коли водень у металі не розчиняється [25, 26]. Встановлено також, що газоподібний водень найбільше впливає на механічні характеристики металів і сплавів за температури, близької до кімнатної [27]. Тому всі експерименти з перемагнечення зразків проводили на повітрі за кімнатної температури.

Результати досліджень та їх обговорення

Визначення впливу водню на зміну пружних властивостей сталей. Під час проведення досліджень впливу водневого чинника на генерування МАЕ під час квазістатичного перемагнечення феромагнетних матеріалів важливо встановити, наскільки при цьому можуть змінюватися його пружні характеристики, адже саме вони визначають проходження пружних хвиль. Зокрема відомо, що саме модулі пружності та зсуву, а також коефіцієнт Пуассона впливають на умови поширення пружних хвиль найсуттєвіше.

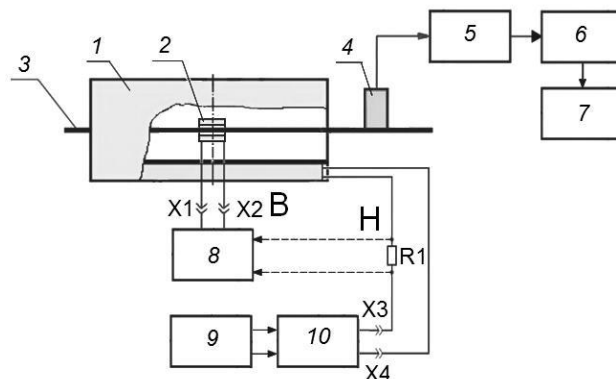


Рис. 1. Схема випробувань: 1 – соленоїд; 2 – вимірювальна обмотка; 3 – зразок; 4 – перетворювач МАЕ; 5 – попередній підсилювач; 6 – прилад для вимірювання МАЕ; 7 – персональний комп’ютер; 8 – цифровий вольтметр; 9 – функціональний генератор; 10 – підсилювач низької частоти

Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for MAE: 1 – solenoid; 2 – measuring winding; 3 – specimen; 4 – MAE measuring transducer; 5 – previous amplifier; 6 – MAE device; 7 – personal computer; 8 – digital voltmeter; 9 – function generator; 10 – low-frequency amplifier

Для побудови залежності “сума амплітуд сигналів МАЕ ΣA_i – індукція магнетного поля B ” додавали амплітуди огинаючої імпульсів, що перевищили рівень дискримінації [28], який встановлювали однаковим у кожному випробуванні. Кожна експериментально отримана точка на графіках є результатом усереднення десятикратних вимірювань амплітуд сигналів МАЕ для конкретної індукції магнетного поля. Розкид експериментальних даних у наших дослідженнях становить 4%.

Досліджували зразки холодновальцьованої сталі 15, які наводнювали методом катодного наводнювання [23]. За результатами вимірювань встановлено, що швидкість об’ємної поздовжньої хвилі у даній сталі $c_E = 5087$ m/s, що відповідає модулю пружності $E = 203,7$ GPa для густини $\rho = 7870$ kg/m³. Таке значення модуля Юнга узгоджується з відомими довідниковими даними для заліза і низьковуглецевої сталі. Аналогічно випробовували наводнений в межах 0,8–1,0 ppm зразок. Отримали зростання швидкості 3,3–4,6 m/s. Ці цифри, очевидно, відповідають збільшенню модуля Юнга на 0,13–0,18 % після 14 – 17 kC використаного електричного заряду.

Як бачимо, пружні характеристики наводненої ферито-перлітної сталі за низької концентрації водню, що визначені для умов проходження об’ємної

пружної хвилі, змінилися несуттєво (менше 0,2%), тому їх можна не брати до уваги в умовах наших досліджень.

Вплив температури нагрівання (неповного відпалу) під час наводнювання сталі. Оскільки наводнювання зразків проводили здебільшого з газової фази, то постало питання оцінки впливу нагрівання ферито-перлітної сталі до підвищених температур на генерування МАЕ. Необхідно вибрати таку температуру нагрівання, яка б максимально сприяла перемагнеченню зразка після його наводнювання. Проаналізувавши криві зміни коерцитивної сили і магнетопружної чутливості під час нагрівання сталей, дійшли висновку, що найкраще цим вимогам відповідає нагрівання зразка до температури 550 °С і охолодження його разом з пічкою, тобто неповний відпал за даної температури.

Після цього провели експерименти для встановлення впливу такої термообробки на зміну суми амплітуд сигналів МАЕ. Результати досліджень приведено на рис. 2.

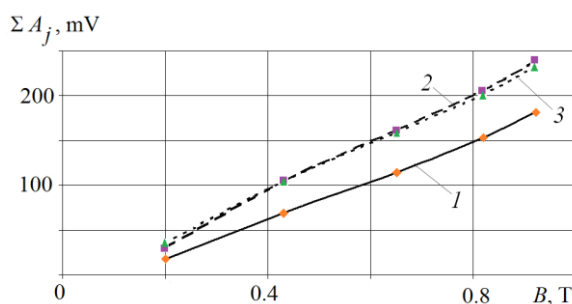


Рис. 2. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для сталі 3сп за температури відпалу 550°С: 1 – стан постачання; 2 – перший відпал (штрихована лінія); крива 3 – другий відпал (дрібна штриховка)

Fig. 2. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the steel 3sp specimens at an annealing temperature of 550°C: 1 – state of supply; 2 – the first annealing (dashed line); curve 3 – the second annealing (fine hatching)

Зазначимо, що обидва відпали проводили у середовищі повітря. Режим першого: температура нагрівання 550°С з витримкою при цій температурі 3,6 ks; другого – 550°С протягом 14,4 ks. Часовий інтервал між відпалами становив 259,2 ks за кімнатної температури, середовище – повітря. Як бачимо, криві 2 і 3 майже співпадають, що свідчить про відсутність впливу повторного відпалу на зміну структури (у т. ч. магнетної) і магнетних

властивостей сталі під час вторинного відпалу за однієї і тієї ж температури та різного часу витримки. Те ж саме спостерігали і після кількакратного експерименту на одному і тому ж зразку матеріалу.

Для оцінювання впливу середовища нагрівання аналогічно відпалювали (550 °C; 3,6 ks) другу групу таких самих зразків у середовищі інертного газу аргону за тиску 1,2 МПа. Отримані результати (рис. 3) свідчать про їх добру збіжність з результатами відпалу зразків у середовищі повітря (рис. 2). Спостерігається однаковий характер зміни кривих і майже однаковий приріст суми амплітуд сигналів МАЕ після відпалу. Так, для діапазону індукції 0,2–0,6 Т приріст суми амплітуд сигналів МАЕ для обох сталей становить 30–50%, а для діапазону 0,6 – 0,9 Т приріст лежить у межах 20–30%.

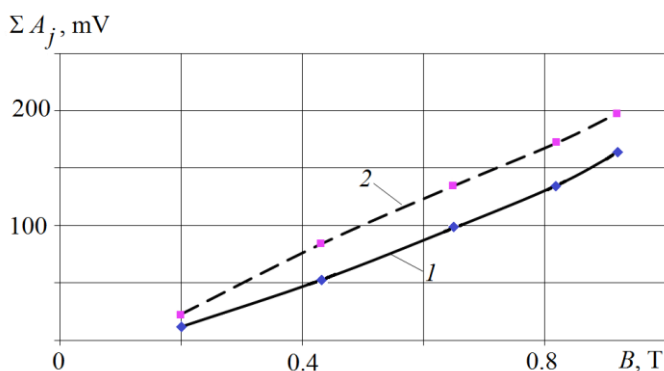


Рис. 3. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції зразка зі сталі 3сп за відпалу 550°C у середовищі аргону: 1 – стан поставки; 2 – відпал

Fig. 3. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the steel 3sp specimens under annealing at 550°C in argon: 1 – state of supply; 2 – annealing

Аналіз металографічних даних структури сталі 3сп до і після відпалу показав (рис. 4), що на поверхні зразків матеріалу у вихідному стані спостерігали незначну текстуру у вигляді дещо витягнутих у напрямі вальцювання зерен фериту. Їх розмір коливається від 10 до 40 μm. Невеликі за розмірами зерна перліту завбільшки 5...7 μm розташувалися переважно на стиках трьох зерен фериту або вузькими прошарками витягнулися вздовж їх меж. Текстура на поверхні листа, який перед дослідженнями відпалили за температури 550 °C впродовж 3,6 ks, зникла, розмір поліедричних зерен фериту зменшився до 30 μm. Ламелярна будова перліту в структурі сталі у вихідному стані змінилася завдяки сфероїдизації часточок цементиту після відпалу.

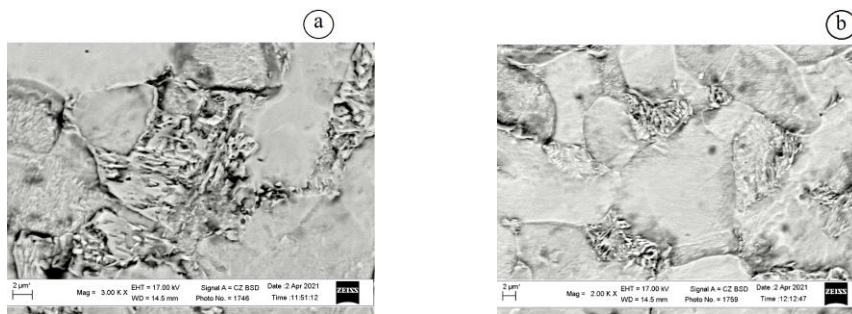


Рис. 4. Структурна будова поверхневих шарів сталі 3сп до (а, $\times 3000$) і після (б, $\times 2000$) відпалу

Fig. 4. Structure of the surface layers of steel 3 sp before (a, $\times 3000$) and after (b, $\times 2000$) annealing: 1 – state of supply; 2 – annealing

Таким чином, хоча доменна структура феромагнетика змінилась зі зміною кристалічної структури, але очевидним є те, що домінуючим фактором виявилось суттєве поліпшення дислокаційної ситуації, зменшились внутрішні залишкові напруження, що суттєво полегшило переміщення доменних стінок

Підсумовуючи зазначимо, що відпал маловуглецевої сталі за температури 550°C змінює морфологію її зеренної структури, покращує магнетні характеристики, заліковує дислокації та знімає залишкові внутрішні напруження. Внаслідок цього зростає активність і величина стрибків доменних стінок під час перемагнення сталі, на відміну від впливу досліджених раніше фізичних чинників: пружних і пластичних деформацій, об'ємної пошкодженості та збільшення вмісту вуглецю. Наявність повітря під час відпалів не впливає на приріст суми амплітуд сигналів МАЕ.

Вплив водню на стрибкоподібне переміщення доменних стінок. На основі результатів випробувань зразків зі сталі 3сп на рис. 5 показано типові сигнали МАЕ, зареєстровані під час перемагнення зразка у стані постачання (рис. 5а) та після його наводнювання (рис. 5б) за індукції магнетного поля $B = 0,92$ Т. На рис. 5с показано залежності суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для цих зразків.

Бачимо, що суми амплітуд сигналів МАЕ зростають з підвищенням індукції магнетного поля у зразку – як у ненаводненому, так і у наводненому. Однак у другому випадку вони суттєво більші для обох марок сталей (рис. 5с та рис 6). Це можна пояснити тільки зростанням стрибкоподібних переміщень доменних стінок під впливом наявного водню як за амплітудами (збільшення довжини механічних переміщень під час одиничного стрибка),

так і за кількістю. Аналогічний результат спостерігали і для відпалу досліджуваних сталей (рис. 2 та рис. 3). Тому виникла потреба визначити внесок кожного з цих двох конкуруючих чинників у загальну суму амплітуд сигналів МАЕ під час перемагнення наводненого зразка зі сталі.

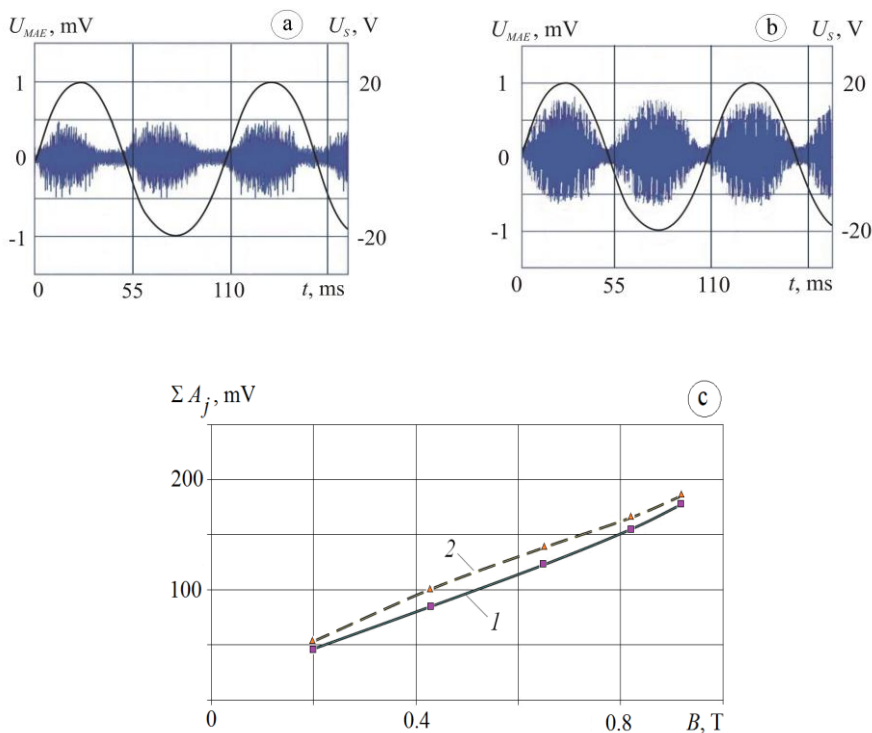


Рис. 5. Типові сигнали МАЕ під час перемагнення ненаводненого (а) та наводненого (б) зразків зі сталі 3сп ($B = 0,92$ Т) і залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля (с) у : *1* – стан постачання; *2* – після наводнювання (концентрація водню у металі $C = 2,7$ ppm)

Fig. 5. Typical MAE signals detected during remagnetization of the steel 3sp sample at the state of supply (a) and after hydrogenation (b) under the magnetic field induction $B = 0.92$ T and the dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for these specimens (c): *1* – state of supply; *2* – after hydrogenation (hydrogen concentration in metal is $C = 2.7$ ppm)

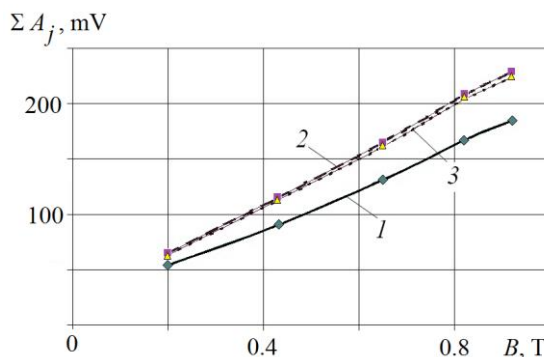


Рис. 6. Залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля для ненаводненої (1) і наводнених (2, 3) сталей 15 ($C = 2,2$ ppm); 3 – повторні вимірювання після 43,2 ks витримки на повітрі

Fig. 6. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for non-hydrogenated (1) and hydrogenated (2, 3) plates of steel 15 ($C = 2.2$ ppm); 3 – repeated measurements after 43.2 ks holding in the air

Для цього спочатку реєстрували сигнали МАЕ для зразків у стані постачання, потім – відпалених. Неповний відпал проводили за температури нагрівання 550°C протягом 3,6 ks, перемагнечували зразки повторно у соленоїді з реєстрацією сигналів МАЕ. Після цього наводнювали у газоподібному водні за такої ж самої температури з часом експозиції у камері 14,4 ks і тиску газу 0,5 МПа. Охолоджені зразки також перемагнечували, реєструючи при цьому сигнали МАЕ. Результати експериментів показано на рис. 7а.

З нього випливає, що наявність водню, як і відпалу сприяє підвищенню активності генерування сигналів МАЕ під час перемагнечення маловуглецевих сталей.

Наводнювання зразків у газоподібному водні під тиском 0,5 МПа за температур 550°C впродовж 4 год. спричинило додаткове подрібнення зерен фериту на поверхні сталі Зсп до $7...20\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 7с). Очевидним утворення пошкоджень вздовж меж зерен між феритом і перлітом, появи яких сприяв високотемпературний водень. У результаті наводнювання металу розмір полідричних зерен фериту зменшився не лише на поверхні сталі, але і в центрі перерізу зразків в діапазоні від 7 до $12\text{ }\mu\text{m}$. І хоча вплив водню в центрі перерізу був меншим (якщо порівняти зі структурою у вихідному стані і після відпалу), ніж на його поверхні, але він очевидний. Отже, можна

стверджувати, що механізм дії водню з газової фази на морфологічні особливості зеренної структури поверхневих шарів сталі 3сп і дифузійно рухливого водню, який проник в метал через поверхню, є однаковим, хоча за ефективністю вони і відрізняються.

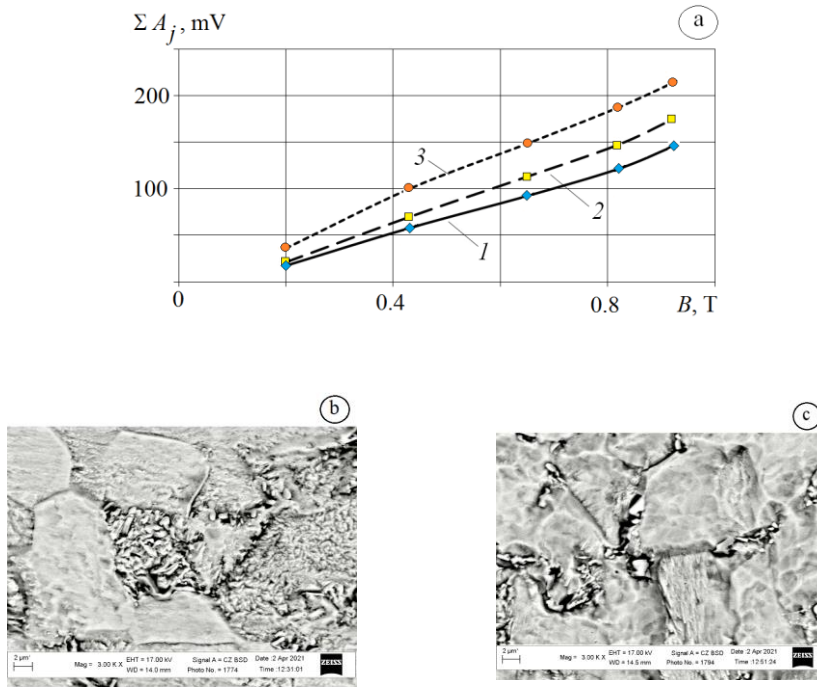


Рис. 7. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля зразків зі сталі 3сп (а) та металографія їх структури після наводнювання в центрі перерізу (b, $\times 3000$) та на поверхні (с, $\times 3000$): 1 – стан постачання; 2 – після відпалу; 3 – після наводнювання (концентрація водню у металі $C=0,181$ ppm)

Fig. 7. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the steel 3sp samples (a) and metallography of their structure after hydrogenation in the center of cross-section (b, $\times 3000$) and on the surface (c, $\times 3000$): 1 – state of supply; 2 – after annealing; 3 – after hydrogenation (hydrogen concentration in metal $C = 0.181$ ppm)

Аналіз структурних особливостей трьох варіантів сталі 3сп (див. рис. 4) за вищої роздільної здатності дав змогу розкрити природу пошкоджень, які спостерігали вздовж меж розділу між зернами фериту і перліту. Насамперед виявили зміну морфології часток цементиту в межах перлітних зерен. Зокрема, ламелярна будова перліту в структурі сталі у вихідному стані

змінюється завдяки сфероїдизації часток цементиту – і після відпалу, і після водневого впливу. Крім того, відбулося масоване виділення продовгуватих або дрібних округлих часточок карбідів вздовж меж зерен. Це найяскравіше проявилось в структурі сталі після наводнювання (рис. 7b, c).

Найголовнішим є те, що межі розділу цементиту і фериту у перлітних зернах та межі зерен (причому навіть між феритними зернами) були явно ослаблені дефектами вздовж цих меж. Це особливо наглядно проявилось після дії водневого чинника. При цьому в центрі перерізу ця особливість проявилася найчіткіше. Це дає підстави стверджувати, що міжфазні межі слугують енергетично вигідними пастками для водню, який потрапляючи в них, сприяє декогезії між структурними складовими, що інтенсифікувало формування розпорошеної пошкодженості у тому числі всередині перерізу зразка. Таким чином, хоча доменна структура феромагнетика змінилась зі зміною кристалічної структури, але очевидним є те, що домінуючим фактором виявилось суттєве поліпшення дислокаційної ситуації, зменшились внутрішні залишкові напруження, що значно полегшило переміщення доменних стінок.

Отже, відпал сталі 3сп за температури 550 °C разом із наводнюванням при цій же температурі змінюють морфологію її зеренної структури, покращують магнетні характеристики, заліковують дислокації та знімають залишкові внутрішні напруження. Внаслідок дії водню ще більше зростає активність і величина стрибків доменних стінок під час перемагнення сталі, що суттєво впливає на приріст суми амплітуд сигналів МАЕ.

Вплив водню на генерування сигналів МАЕ пластично деформованою сталлю. Про чутливість методу МАЕ до наявних пластичних деформацій відомо [29]. Виходячи з цього, виникає питання щодо можливого прояву водневого чинника в сталях за такого стану. З цією метою зразки перемагнечували, розтягували у діапазоні напружень $\sigma_{02} < \sigma < \sigma_b$, реєстрували сигнали МАЕ пластично деформованого зразка, наводнювали і знову реєстрували МАЕ. Результати випробувань показано на рис. 8.

Із результатів експериментів бачимо, що навіть у пластично деформованій сталі за наявності водню МАЕ генерується активніше, як і у випадку наводнювання її у вихідному стані. Це дає підстави для створення нових методик НК реально діючого обладнання у виробничих умовах його експлуатування на предмет виявлення місць локальних водневих пошкоджень.

Таким чином, вплив водневого чинника у пластично деформованих ферито-перлітних сталях під час їх перемагнення зовнішнім квазістатичним магнетним полем відбувається шляхом підвищення активності генерування сигналів МАЕ, яке проявляється зростанням суми їх амплітуд.

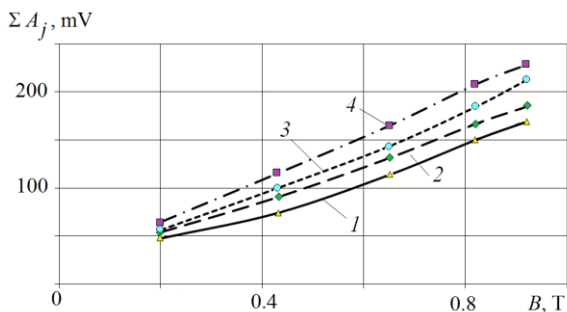


Fig. 8. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля зразків зі сталі 3сп: 1 – після деформування; 2 – стан поставки; 3 – після наводнювання деформованого матеріалу (концентрація водню $C = 0,482$ ppm); 4 – після наводнювання сталі стану поставки ($C = 0,373$ ppm)

Fig. 8. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the steel 3sp samples: 1 – after deformation; 2 – in the state of supply; 3 – after hydrogenation of the deformed material (hydrogen concentration $C = 0.482$ ppm); 4 – after hydrogenation of steel in the state of supply ($C = 0.373$ ppm)

Вплив вмісту вуглецю на прояв наявності водню у сталях. Зразки для експериментів наводнювали за описаною вище схемою, аналізуючи зміну показника суми амплітуд сигналів МАЕ (рис. 9). Бачимо, що водень суттєво підвищує активність МАЕ під час перемагнення ферито-перлітної сталі порівняно з станом її поставки. При цьому що менше вуглецю, то більший вплив водню. Наприклад, для сталі 15 за індукції магнетного поля $B = 0,2$ Т сума амплітуд МАЕ для наводненого зразка порівняно з ненаводненим зростає на 35%, а для сталі 3сп – на 50%, за індукції $B = 0,92$ Т сума амплітуд МАЕ для наводненого зразка сталі 15 зростає порівняно з ненаводненим на 10%, а для сталі 3сп – на 16%.

Під час вилежування наводненого матеріалу проходить його дегазація. Це відбувається навіть за кімнатної температури і атмосферного тиску. Однак і у цьому випадку метод МАЕ показує високу чутливість до виявлення водневого чинника. Підтвердженням цього є приведені на рис. 10 результати досліджень.

Дуальне зростання стрибкоподібних переміщень стінок доменів у мало-вуглецевих сталях під впливом водню. Існує значна кількість публікацій щодо концепцій, теорій, математичних моделей, результатів експериментів з водневої проблематики. Базуючись на найбільш поширених із них, на підставі проведених досліджень можна дати таке пояснення кінетики стрибків доменних стінок під час перемагнення квазістатичним магнетним

полем ферито-перлітних сталей з наявністю у них водню низьких концентрацій.

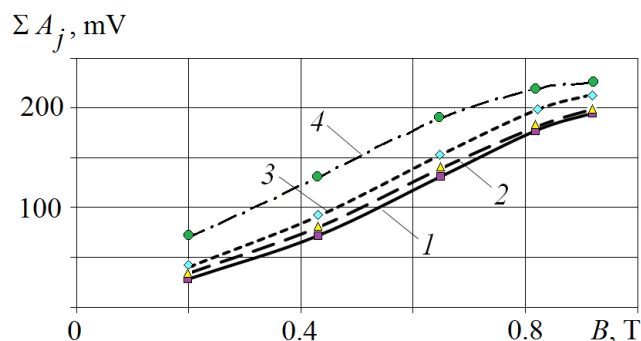


Рис. 9. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля у зразках сталей: 1 – стан постачання сталі 15; 2 – стан постачання сталі 3сп; 3 – після наводнювання сталі 15 (концентрація водню $C = 0,332$ ppm); 4 – після наводнювання сталі 3сп ($C = 0,361$ ppm)

Fig. 9. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the samples of low-carbon steels: 1 – steel 15 in the state of supply; 2 – steel 3sp in the state of supply; 3 – after hydrogenation of steel 15 (hydrogen concentration $C = 0.332$ ppm); 4 – after hydrogenation of steel 3sp ($C = 0.361$ ppm)

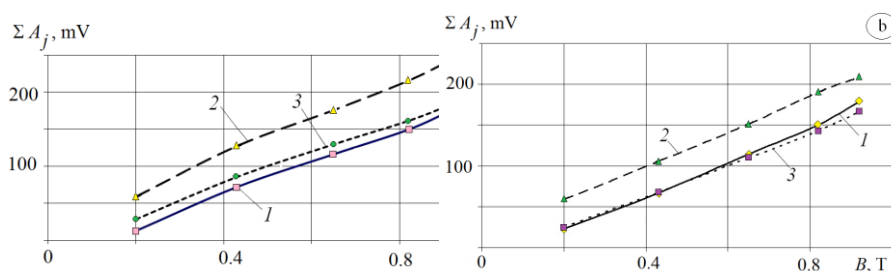


Рис. 10. Зміна суми амплітуд сигналів МАЕ від індукції магнетного поля зразків сталі 3сп: 1 – стан постачання; 2 – після наводнювання; 3 – після вилежування наводненого матеріалу протягом 56 діб (а) і більше 9 років (б) на повітрі за кімнатної температури і атмосферного тиску

Fig. 10. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the magnetic field induction for the steel 3sp samples: 1 – state of supply; 2 – after hydrogenation; 3 – after aging of the hydrogenated material for 56 days (a) and more than 9 years (b) in the air at room temperature and atmospheric pressure

На початку наводнювання сталі протони водню з великою швидкістю дифузії [30] проникають у метал, інтенсивно концентруючись вздовж границь зерен, включень, заповнюючи пори та інші несущільності. Це призводить до зменшення поверхневої енергії місць їх концентрації та полегшує вихід дислокацій на ці поверхні. Зменшення кількості дислокацій у сталі розблоковує точки закріплення доменних стінок і стимулює їх стрибкоподібне переміщення, що проявляється у зростанні кількості та величини стрибків. Це може тривати до певного значення концентрації водню. Далі розпочинається дифузія водню у кристалічну ґратку. У кристалічній ґратці металу енергетично вигідний не рівномірний розподіл розчиненого водню, а його локалізація у кластерах [31]. Ці кластери мають вигляд майже періодичної решітки водневої підсистеми, період якої співпадає з розміром ґратки металу. Останнє означає, що атомна концентрація водню у таких збагачених воднем зонах наближається до одиниці [22]. Ефект залежить від електронної густини металу та від температури. Кластери стають нестійкими і розсмоктуються за температур приблизно 500 К, тобто приблизно тоді, коли зникають ефекти водневого окрихнення металів [32].

Далі водень призводить до того, що водневі кластери в металі не тільки понижують енергії взаємодії атомів металу, дефектів упаковки та деформації ґратки [21, 33 – 35], що також полегшує рух дислокацій, але і спричиняє зростання кількості дислокацій і релаксації напружень [34 – 36]. Метал-водневі кластери за високої концентрації водню можуть обумовлювати утворення нових дислокацій, точкових дефектів або специфічних фаз у металах [33]. Поява нових дислокацій та інших пошкоджень сталі починає перешкоджати руху доменних стінок. Це не протирічить існуючим моделям гальмування воднем руху дислокацій так званими атмосферами Котрелла. Вичерпується вільний рух дислокацій, збільшується їх кількість, у результаті чого вони скупчуються біля структурних бар'єрів (меж зерен, виділень вторинних фаз тощо). І саме водень сприяє цьому [37, 38]. Таким чином спадає активність МАЕ.

Отже, у характері генерування МАЕ повинна проявитись дуальність (двоїстість): спочатку інтенсивне зростання зі збільшенням концентрації водню у сталі, а потім за певної, характерної для конкретної марки сталі, концентрації водню – деяке спадання. Це відображає описані вище процеси і механізми.

На рис. 11 наведено результати перемагнетчення зразків зі сталі Зсп з різною концентрацією у них абсорбованого водню за різної індукції магнетного поля. Бачимо, що до певного значення концентрації C^* активність МАЕ збільшується зі збільшенням концентрації абсорбованого водню, а після досягнення цього показника – спадає. Ці результати повністю підтверджують висловлені припущення.

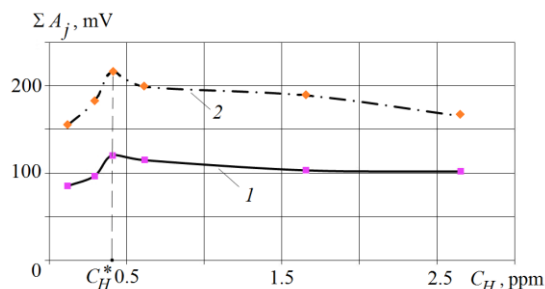


Рис. 11. Залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від концентрації водню для зразків сталі 3сп за різної індукції магнетного поля у зразках:
1 – 0,4 Т; 2 – 0,8 Т

Fig. 11. Dependencies of the sum of MAE signal amplitudes on the hydrogen concentration for the steel samples at different magnetic field induction:
1 – 0.4 T; 2 – 0.8 T

ВИСНОВКИ

За результатами виконаних досліджень встановлено, що низькі концентрації водню в структурі маловуглецевих сталей суттєво не впливають на їх пружні характеристики. Наявність водню таких концентрацій у феромагнетиків призводить до релаксації внутрішніх напружень. Під впливом наявного водню, який інтенсивно концентрується вздовж границь зерен, включень, у порах та інших несучільностях, відбувається зменшення поверхневої енергії місць концентрації. Це призводить до полегшення виходу дислокацій на ці поверхні, що зменшує їх кількість і розблоковує точки закріплення доменних стінок. Як наслідок відбувається зростання стрибкоподібних переміщень останніх під дією зовнішнього квазістатичного магнетного поля (зростає кількість стрибків та сумарне значення їхніх амплітуд).

Зростання стрибків МАЕ має дуальний (двоякий) характер. Спочатку до певного значення концентрації C^* воно збільшується зі збільшенням концентрації абсорбованого водню, а після досягнення цього показника – активність МАЕ спадає (на фоні загального зростання суми амплітуд порівняно із вихідним станом матеріалу) із ростом концентрації оклюдованого водню. Величина C^* для кожного типу сталей ферито-перлітного класу є різною.

Ураховуючи викладене вище, під час розроблення методик неруйнівного контролю концентрації водню у таких матеріалах необхідно вживати додаткових заходів щодо усунення двозначності показників концентрації за однакових значень сумарного рахунку сигналів МАЕ.

1. *European Hydrogen Backbone*, <https://www.grtgaz.com/en/medias/press-releases/europea'n-hydrogen-backbone>, 2022.
2. *Liu Q., and Atrons A.* A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels // *Corros. Rev.* – 2013. – **31**, № 3-6. – P. 85–103.
3. *Ohaeri E., Eduok U., and Szpunar J.* Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2018. – **43**, № 31. – P. 14584–14617.
4. *Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention* / X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, J. Wang, and X. Song // *Acta Metallurgica Sinica.* – 2020. – **33**. – P. 759–773.
5. *Su Yi., and Cheng Y. F.* Hydrogen-induced degradation of high-strength steel pipeline welds: A critical review // *Eng. Fail. Anal.* – 2022. – **133**. – 105985.
6. *Effect of hydrogen on fracture toughness properties of a pipeline steel under simulated sour service conditions* / E. V. Chatzidouros, A. Traidia, R. S. Devarapalli, D. I. Pantelis, T. A. Steroitis, M. Jouiad // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2018. – **43**, № 11. – P. 5747–5759.
7. *Effect of hydrogen on the ideal shear strength in metals and its implications on plasticity: A first-principles study* / P. Kumar, P. Gard, K. N. Solanki, I. Adlakha // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2021. – **46**, № 50. – P. 25726–25737.
8. *Comparative study of embrittlement of quenched and tempered steels in hydrogen environments* / V. Arniella, A. Zafra, G. Álvarez, J. Belzuncw, C. Rodríguez // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2022. – **47**, № 38. – P. 17056–17068.
9. *Effect of multiple hydrogen embrittlement mechanisms on crack propagation behavior of FCC metals: Competition vs. synergy* / S. Liang, M. Huang, L. Zhao, Y. Zhu, Z. Li // *Int. J. Plast.* – 2021. – **143**. – 103023.
10. *Dwivedi S. K., and Vishwakarma M.* Hydrogen embrittlement in different materials: A review // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2018. – **43**, № 46. – P. 21601–21616.
11. *Krautkrämer J., and Krautkrämer H.* Werkstoffprüfung mit Ultraschall. – Berlin: Springer-Verlag, 1986. – 723 p.
12. *Cartz L.* Nondestructive Testing: Radiography, Ultrasonics, Liquid Penetrant, Magnetic Particle, Eddy Current. – ASM International, 1995. – 229 p.
13. *Shibata M., and Ono K.* Magnetomechanical acoustic emission – a new method for non-destructive stress measurement // *NDT Int.* – 1981. – **14**, № 5. – P. 227–234.
14. *Ono K., and Shibata M.* Magnetomechanical acoustic emission of iron and steels // *Mater. Eval.* – 1980. – **38**, № 1. – P. 55–61.
15. *Becker R., and Döring W.* Ferromagnetismus. – Berlin: Springer-Verlag, 1939. – 440 p.
16. *Chikazumi S.* Physics of ferromagnetism. – 2nd ed. – New York: Oxford University Press, 1997. – 668 p.

17. *Influence of occluded hydrogen on magnetoacoustic emission of low-carbon steels* /Skalskyi V., Nazarchuk Z., Stankevych O., Klym B. –Int. J. of Hydrogen Energy. – 2023. – 48(15). – P. 6146–6156.
18. *Kush H-G. Wasserstoffeinfluß auf Streckgrenze und Ludersdehnung von Eisen bei Raumtemperatur* // In: Stress corrosion and hydrogen embrittlement. Sci. sympos., Drezden, 1975. – P. 71–84.
19. *Siede A., and Rostoker W. On the problem of hydrogen embrittlement of iron* // Trans. Amer. Inst. Mining. Metal and Petrol Eng. – 1958. – **212**. – P. 27–32.
20. *Calland I., Azou P., and Bastien P. Comportement de l'acier doux sous contrainte en présent d'hydrogène* // Paris: C r Acad Sci C. – 1969. – 268. – P. 27–32.
21. *Dobrotvorskiy A. M., and Archakov Yu. I. Theoretical examination of the effect of hydrogen on the mechanical properties of iron* // Sov. Mater. Sci. – 1989. – 25. – P. 231–235.
22. *Tkachov V. I. Mechanism of reversible effect of hydrogen on mechanical properties of steel* // Materials Science. – 1999. – **35**. – P. 477–484.
23. *Skal's'kyi V. R., Nazarchuk Z. T., and Hirnyi S. I. Effect of electrolytically absorbed hydrogen on Young's modulus of structural steel* // Materials Science. – 2013. – **48**, № 4. – P. 491–499.
24. *Skalskyi V., Stankevych O., and Dubytskyi O. Estimation of effect of hydrogen on the parameters of magnetoacoustic emission signals* // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – **454**. – P. 375–385.
25. *Bilby B. A., Hewitt J. Hydrogen in steel – the stability of microcracks* // Acta Met. – 1962. – **10**, № 6. – P. 587–600.
26. *Romaniv A. N., Tkachev V. I., and Kripyakevich R. I. Low-cycle fatigue of steel 2Kh13 in a medium of gaseous hydrogen* // Sov. Mater. Sci. – 1974. – **8**. – P. 102–104.
27. *Tompson A. U., and Bernshtein I. M. The role of metallurgical factors in the processes of destruction with the participation of hydrogen* // In: Achievements of the science of corrosion and technology of protection against it. Stress corrosion cracking of metals. – Moscow: Metallurgiya, 1985. – P. 47–149.
28. *Nazarchuk Z., Skalskyi V., and Serhiyenko O. Some Methodological Foundations for Selecting and Processing AE Signals. In: Acoustic Emission. Foundations of Engineering Mechanics.* – Springer International Publishing AG, 2017. – p. 107–159.
29. *Skalskyi V., Nazarchuk Z., Stankevych O., Klym B., and Selivonchyk T. Effect of operational factors on magnetoacoustic emission of low-carbon steels* // Int. J. Press. – 2022. – **199**. – 104744.

30. *Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum (Review)* / Barrera O., Bombac D., Chen Y., Daff T. D., Galindo-Nava E., Gong P., Haley D., Horton R., Katzarov I., Kermode J. R., Liverani C., Stopher M., and Sweeney F. // *J. Mater. Sci.* – 2018. – **53**. – P. 6251–6290.
31. *Besnarg S.* Influence de la haute pukete' du fer sur son aptitude au chargement en protons // *Annales de Chimie.* – 1961. – **6**, № 3. – P. 245–283.
32. *Tetelman A. S., and Robertson W. D.* Hydrogen embrittlement of iron and steels // *Trans AINE.* – 1966. – **236**, № 4. – P. 78–84.
33. *Vavrukh M. V., and Solov'yan V. B.* Localization of hydrogen impurities in metal // *Sov. Mater. Sci.* – 1985. – **21**. – P. 317–320.
34. *Ostash O. P., and Vytvyts'kyi V. I.* Duality of hydrogen action on mechanical behavior of steels and structural optimization of their hydrogen resistance // *Materials Science.* – 2012. – **47**. – P. 421–437.
35. *Robertson I. M.* The effect of hydrogen on dislocation dynamics // *Eng. Fract. Mech.* – 2001. – **68**. – P. 671–692.
36. *Nibur K. A., Bahr D. F., and Somerday B. P.* Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel // *Acta Mater.* – 2006. – **54**. – P. 2677–2684.
37. *Hydrogen* – enhanced dislocation emission, motion and nucleation of hydrogen induced cracking for steel / Lü H., Li M., Zhang T., and Chu W. // *Science in China (Ser. E).* – 1997. – **40**. – P. 530–538.
38. *Gerberich W. W., Stauffer D. D., and Sofronis P.* A coexistent view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE // In: *Effects of Hydrogen on Materials. Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf. Ohio: ASM International; 2009.* – P. 38–45.

MAGNETO-ELASTIC ACOUSTIC EMISSION – AN EFFECTIVE METHOD OF HYDROGEN DETECTION IN FERRITE-PEARLITE STEELS

**Valentyn SKALSKYI, Zinoviy NAZARCHUK,
Oleksandr ANDREYKIV, Bogdan KLYM**

*of National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova str., 5, 79060 Lviv, Ukraine
skalsky.v@gmail.com*

The peculiarities of the interaction of low-concentration hydrogen with low-carbon (ferrite-pearlite class) steels using the magnetoacoustic emission (MAE) method were studied. It was established that low concentrations of hydrogen in the structure of low-carbon steels do not significantly affect their elastic

characteristics. Optimum annealing regimes of steels to ensure maximum remagnetization after flooding have been determined. The effect of hydrogen on the sum of MAE signals amplitudes for undeformed and plastically deformed steel was determined, and the effect of carbon content in steel on the manifestation of hydrogen in it was estimated. The presence of hydrogen in the steel structure contributes to the increase of MAE by 16% compared to the original material under the induction of a magnetic field of 0.92 T, and for plastically deformed steel, the presence of hydrogen contributes to the increase of MAE by 23% compared to the non-hydrogenated material. Illustrated: growth of MAE activity up to a certain concentration of hydrogen, and then its decrease. It is important to take this into account when developing techniques for non-destructive control of the local concentration of hydrogen in such materials.

Keywords: hydrogen, concentration, magnetoacoustic emission, low-carbon steel.

УДК: 539.3

РОЗШИРЕНИЙ ФОРМАЛІЗМ СТРО ТА ФУНДАМЕНТАЛЬНИЙ РОЗВ'ЯЗОК ДЛЯ ПЛОСКИХ ЗАДАЧ ТЕРМОПРУЖНОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ

Роман КУШНІР¹, Ярослав ПАСТЕРНАК², Георгій СУЛИМ¹

*¹ Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3Б, Львів, 79060, Україна
kushnir@iapmm.lviv.ua*

*² Волинський національний університет імені Лесі Українки,
проспект Волі, 13, Луцьк, Волинська область, 43025, Україна*

Запропоновано прозору й компактну форму запису визначальних співвідношень теорії термопружності квазікристалічних тіл. Вивчено питання симетрії та додатної означеності отриманих розширених тензорів. Створено розширення формалізму Стро для розв'язування плоских задач теорії термопружності квазікристалічних тіл. Доведено, що власні значення задачі Стро у випадку квазікристалічних матеріалів також будуть суто комплексними. Отримано залежності між матрицями і векторами фоновно-фазонних пружних та термопружних коефіцієнтів. Побудовано фундаментальний розв'язок плоскої задачі термопружності квазікристалічного середовища.

Ключові слова: квазікристал, термопружність, розширений формалізм Стро, фундаментальний розв'язок

Вступ

На даний час у сучасних приладо- та аерокосмічному машинобудуванні все частіше застосовують нетрадиційні матеріали, що мають низку властивих лише їм особливостей відповіді на зовнішні впливи. Ці специфічні ефекти придатні для створення нових інноваційних продуктів, тому зокрема, в останні десятиліття активно досліджують властивості та потенційні застосування квазікристалічних матеріалів [1]. Унаслідок нових, порівняно із

традиційними матеріалами, особливостями їхньої механічної поведінки, на даний час розвивається окремішня теорія пружності квазікристалів [1, 2], що враховує взаємодію фононних та фазонних полів у їхній внутрішній структурі. Ці поля визначають деформації таких матеріалів. Зокрема, у випадку традиційних кристалів їхнє деформування зумовлене виключно фононними полями.

Попри значні здобутки у побудові методів розв'язування плоских задач теорії пружності анізотропних тіл на основі методів теорії функції комплексної змінної [3], для квазікристалічних матеріалів ці методи розвинуті ще недостатньо. Зокрема, у [4] для одновимірних гексагональних квазікристалів запропоновано метод вивчення впливу у них тріщин на основі зведення вихідної задачі до пошуку 4 гармонічних потенціалів. У роботі [5] вивчено осесиметричну задачу термопружності щодо знаходження теплових напружень в однорідному диску. У праці [6] запропоновано метод аналізу плоских задач теорії електропружності для квазікристалічних тіл типу $6mm$ $1D$ на основі теорії функції комплексної змінної. У праці [7] розвинуто підхід типу Лехніцького для розв'язування плоских задач теорії пружності квазікристалічних тіл. У роботі [8] запропоновано узагальнення формалізму Стро для розв'язування плоских задач теорії пружності для одновимірних квазікристалічних матеріалів. Ці результати були узагальнені [9, 10] на випадок ікосаедричних та декагональних квазікристалів. Подібний до формалізму Стро підхід також використано у праці [11] для побудови розв'язків плоских задач теорії тріщин. На основі формалізму Стро були отримані також фундаментальні розв'язки для одновимірних квазікристалічних тіл із урахуванням п'єзоефекту [12].

Проте досі відсутнє узагальнення формалізму Стро для загального виду плоских задач теорії термопружності квазікристалічних тіл. Також не вдалося знайти фундаментальних розв'язків задач термопружності квазікристалів. Розв'язання цих загальнотеоретичних питань для квазікристалів стосується дана праця.

Узагальнення основних співвідношень теорії пружності квазікристалів

Відповідно до [1, 2] конститутивні співвідношення лінійної теорії пружності для квазікристалічних матеріалів мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl}\varepsilon_{kl} + R_{ijkl}w_{k,m}, \\ H_{ij} &= R_{kmij}\varepsilon_{km} + K_{ijkl}w_{k,m},\end{aligned}\tag{1}$$

де σ_{ij} – фононні напруження; H_{ij} – фазонні напруження; $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$ – компоненти фононного тензора деформацій; $w_{i,j}$ – фазонні деформації;

C_{ijkm} – компоненти тензора фоннонних пружних сталих; K_{ijkm} – компоненти тензора фазонних пружних сталих; R_{ijkm} та $R'_{ijkm} = R_{kmij}$ – компоненти тензорів фононно-фазонної взаємодії. З огляду на те, що 4-валентні тензори з компонентами R_{ijkm} , C_{ijkm} мають властивості симетрії $R_{ijkm} = R_{jikm}$, $C_{ijkm} = C_{jikm}$ [1, 2], конститутивні співвідношення (1) можна записати так:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkm} u_{k,m} + R_{ijkm} w_{k,m}, \\ H_{ij} &= R_{kmij} u_{k,m} + K_{ijkm} w_{k,m},\end{aligned}\quad (2)$$

оскільки

$$\begin{aligned}R_{kmij} \varepsilon_{km} &= \frac{1}{2} R_{kmij} (u_{k,m} + u_{m,k}) = \frac{1}{2} R_{kmij} u_{k,m} + \frac{1}{2} R_{mkij} u_{m,k} = \\ &= \frac{1}{2} R_{kmij} u_{k,m} + \frac{1}{2} R_{kmij} u_{k,m} = R_{kmij} u_{k,m}.\end{aligned}\quad (3)$$

Відтак властивості симетрії $C_{ijkm} = C_{kmij}$, $K_{ijkm} = K_{kmij}$ [1, 2] дають можливість переписати рівняння (2) для квазікристалів у такій узагальненій формі:

$$\tilde{\sigma}_{Ij} = \tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{K,m}, \quad (4)$$

де

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_{ij} &= \sigma_{ij}, \quad \tilde{\sigma}_{(i+3)j} = H_{ij}, \quad \tilde{u}_i = u_i, \quad \tilde{u}_{i+3} = w_i; \\ \tilde{C}_{ijkm} &= C_{ijkm}, \quad \tilde{C}_{ij(k+3)m} = R_{ijkm}, \\ \tilde{C}_{(i+3)jkm} &= R_{kmij}, \quad \tilde{C}_{(i+3)j(k+3)m} = K_{ijkm} \quad (i, j, k, m = 1, 2, 3),\end{aligned}\quad (5)$$

а отриманий розширений тензор $\tilde{C}_{IjKm}$ фононно-фазонних сталих є симетричним:

$$\tilde{C}_{IjKm} = \tilde{C}_{KmIj}. \quad (6)$$

У (4), (6) індекси великими літерами змінюються від 1 до 6, тоді як індекси малими літерами змінюються від 1 до 3.

Відповідно до [2] рівняння рівноваги квазікристалічного середовища можна записати у вигляді:

$$\sigma_{ij,j} = -f_i, \quad H_{ij,j} = -g_i, \quad (7)$$

де f_i , g_i – відповідно компоненти векторів фононних та фазонних складових масових сил.

Використовуючи узагальнені величини (5), рівняння рівноваги квазікристалічного середовища (7) набудуть вигляду

$$\tilde{\sigma}_{Ij,j} = -\tilde{f}_I. \quad (8)$$

Підставивши (4) у (8) отримаємо рівняння рівноваги пружного квазікристала, записані у компонентах розширеного вектора фононно-фазонних переміщень

$$\tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{K,jm} = -\tilde{f}_I. \quad (9)$$

Відповідно до [1, 2] густина вільної енергії деформації квазікристала дорівнює

$$F(\varepsilon_{ij}, w_{i,j}) = \frac{1}{2} C_{ijkm} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{km} + \frac{1}{2} R_{ijkm} \varepsilon_{ij} w_{k,m} + \frac{1}{2} K_{ijkm} w_{i,j} w_{k,m} + \frac{1}{2} R_{kmij} w_{i,j} \varepsilon_{km}. \quad (10)$$

Переписавши (10) у позначеннях (5), отримаємо

$$F(\varepsilon_{ij}, w_{i,j}) = \frac{1}{2} \tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{I,j} \tilde{u}_{K,m}. \quad (11)$$

Тобто, з огляду на (11) для довільного ненульового розширеного тензора $\tilde{u}_{I,j}$ виконується така умова додатної означеності $\tilde{C}_{IjKm}$:

$$\tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{I,j} \tilde{u}_{K,m} > 0. \quad (12)$$

Основні співвідношення теплопровідності та термпружності квазікристалічних тіл

Закон стаціонарної теплопровідності (закон Фур'є) для квазікристалічних тіл вважають [5] таким же, як і для анізотропних кристалічних, тобто

$$h_i = -k_{ij} \theta_{,j}, \quad (13)$$

де θ – зміна температури порівняно з відліковою; k_{ij} – коефіцієнти теплопровідності, причому $k_{ij} = k_{ji}$. Поле вектора $\mathbf{h}$ густини теплового потоку повинно задовольняти рівняння балансу тепла

$$\operatorname{div} \mathbf{h} - f_h \equiv h_{i,i} - f_h = 0, \quad (14)$$

де f_h – густина розподілених за об'ємом тіла джерел (стоків) тепла.

Вважаючи, що зміна температури тіла зумовлює пропорційну зміну полів фононних та фазонних деформацій, запишемо ці теплові складові так:

$$\varepsilon_{ij}^\theta = \alpha_{ij} \theta, \quad w_{i,j}^\theta = \alpha'_{ij} \theta, \quad (15)$$

α_{ij} , α'_{ij} – фононна та фазонна складові коефіцієнтів лінійного теплового розширення. Як правило, коефіцієнти α'_{ij} для більшості квазікристалічних структур дорівнюють нулю.

Зважаючи на те, що загальні деформації середовища складаються із суто пружної та теплової (15) складових

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^\sigma + \varepsilon_{ij}^\theta, \quad w_{i,j} = w_{i,j}^\sigma + w_{i,j}^\theta, \quad (16)$$

запишемо конститутивні співвідношення (1) термопружності квазікристалічних тіл так:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkm} \varepsilon_{km} + R_{ijkm} w_{k,m}^\sigma = C_{ijkm} \varepsilon_{km} + R_{ijkm} w_{k,m} - (C_{ijkm} \alpha_{km} + R_{ijkm} \alpha'_{km}) \theta, \\ H_{ij} &= R_{kmij} \varepsilon_{km} + K_{ijkm} w_{k,m}^\sigma = R_{kmij} \varepsilon_{km} + K_{ijkm} w_{k,m} - (R_{kmij} \alpha_{km} + K_{ijkm} \alpha'_{km}) \theta.\end{aligned}\quad (17)$$

Позначивши

$$\tilde{\beta}_{ij} = C_{ijkm} \alpha_{km} + R_{ijkm} \alpha'_{km}, \quad \tilde{\beta}_{(i+3)j} = R_{kmij} \alpha_{km} + K_{ijkm} \alpha'_{km} \quad (18)$$

та враховуючи (5) конститутивні співвідношення (17) термопружності квазікристалічних тіл можна записати у такій узагальненій формі:

$$\tilde{\sigma}_{lj} = \tilde{C}_{ljkm} \tilde{u}_{K,m} - \tilde{\beta}_{lj} \theta. \quad (19)$$

Підставивши (19) у балансові рівняння (8), отримаємо таке рівняння термопружної рівноваги квазікристалічного середовища:

$$\tilde{C}_{ljkm} \tilde{u}_{K,jm} - \tilde{\beta}_{lj} \theta_{,j} = -\tilde{f}_l. \quad (20)$$

Розширений формалізм Стро теорії пружності квазікристалічних тіл

Розглянемо циліндричні квазікристалічні тіла, в яких фононні та фазонні переміщення не змінюються з координатою x_3 (паралельна до твірної поверхні), тобто, $\tilde{u}_{I,3} \equiv 0$. Для таких двовимірних полів, що залежать лише від декартових координат x_1 та x_2 , можна розширити формалізм Стро [3] та подати однорідний (для випадку $\tilde{f}_I = 0$) розв'язок рівнянь рівноваги (9) квазікристала у формі

$$\tilde{u}_K = a_K F(x_1 + p x_2), \quad (21)$$

де a_K та p є певними комплексними сталими, що потребують визначення. Аналітична функція $F(x_1 + p x_2)$ залежить від крайових умов на межі зайнятої тілом області у площині $Ox_1 x_2$.

За відсутності об'ємних сил, внаслідок підстановки (21) у (9) отримаємо рівняння щодо невідомих комплексних сталих a_K та p :

$$\tilde{C}_{ljkm} (\delta_{j1} + p \delta_{j2}) (\delta_{m1} + p \delta_{m2}) a_K = 0, \quad (22)$$

де δ_{ij} – символ Кронекера. У матричній формі рівняння (22) набудуть вигляду подібного за структурою до відповідних співвідношень формалізму Стро [3]

$$\left[\mathbf{Q} + p(\mathbf{R} + \mathbf{R}^T) + p^2 \mathbf{T} \right] \mathbf{a} = 0. \quad (23)$$

Тут верхній індекс «Т» означає операцію транспонування, а компоненти матриць $\mathbf{Q}$, $\mathbf{R}$, $\mathbf{T}$ означені так:

$$Q_{IK} = \tilde{C}_{1IK1}, \quad T_{IK} = \tilde{C}_{12K2}, \quad R_{IK} = \tilde{C}_{1IK2} = \tilde{C}_{K2I1}. \quad (24)$$

Відповідно до властивості (6) матриці $\mathbf{Q}$ та $\mathbf{T}$ симетричні. На відміну від формалізму Стро для задач теорії пружності анізотропного тіла, у задачах пружності (та термопружності) квазікристалів матриці $\mathbf{Q}$, $\mathbf{R}$, $\mathbf{T}$ мають розмір 6×6 .

Компоненти $\tilde{\sigma}_{Ij}$ розширеного тензора фононно-фазонних напружень відповідно до (4) та (21) з урахуванням позначень (24) дорівнюють

$$\tilde{\sigma}_{I1} = (Q_{IK} + pR_{IK})a_K F'(x_1 + px_2), \quad \tilde{\sigma}_{I2} = (R_{KI} + pT_{IK})a_K F'(x_1 + px_2), \quad (25)$$

де $F'(z) = dF(z)/dz$ – повна похідна від функції $F(x_1 + px_2)$.

Співвідношення (23) можна переписати у такому вигляді:

$$-\frac{1}{p}(Q_{IK} + pR_{IK})a_K = (R_{KI} + pT_{IK})a_K. \quad (26)$$

Тоді позначивши

$$\mathbf{b} = (\mathbf{R}^T + p\mathbf{T})\mathbf{a} = -(\mathbf{Q} + p\mathbf{R})\mathbf{a}/p, \quad (27)$$

$$\tilde{\varphi}_I = b_I F(x_1 + px_2), \quad (28)$$

запишемо (25) так:

$$\tilde{\sigma}_{I1} = -\tilde{\varphi}_{I,2}, \quad \tilde{\sigma}_{I2} = \tilde{\varphi}_{I,1}. \quad (29)$$

Тут $\tilde{\varphi}_i$ – узагальнена функція фононно-фазонних напружень.

Подвійну рівність (27) аналогічно до [3] можна переписати у вигляді

$$\begin{bmatrix} -\mathbf{Q} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{R}^T & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = p \begin{bmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{I} \\ \mathbf{T} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}, \quad (30)$$

де $\mathbf{I}$ – одинична матриця. Враховуючи симетрію матриць $\mathbf{Q}$ і $\mathbf{T}$ та те, що $\mathbf{T}^{-1}$ існує, (30) можна подати у формі задачі на власні значення [3]:

$$\mathbf{N}\xi = p\xi, \quad \mathbf{N}^T\eta = p\eta. \quad (31)$$

Тут

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} \mathbf{N}_1 & \mathbf{N}_2 \\ \mathbf{N}_3 & \mathbf{N}_1^T \end{bmatrix}, \quad \xi = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}, \quad \eta = \begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{a} \end{bmatrix}, \quad (32)$$

$$\mathbf{N}_1 = -\mathbf{T}^{-1}\mathbf{R}^T, \quad \mathbf{N}_2 = \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{N}_2^T, \quad \mathbf{N}_3 = \mathbf{R}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{R}^T - \mathbf{Q} = \mathbf{N}_3^T. \quad (33)$$

Правий ξ_α та лівий η_β власні вектори, обчислені для власних значень p_α , p_β , нормуватимемо умовою [3]

$$\xi_\alpha^T \eta_\beta = \delta_{\alpha\beta}. \quad (34)$$

Величини p_α (і відповідні їм вектори $\mathbf{a}_\alpha$) не можуть бути дійсними. Справді, вибравши у цьому разі деформації $\tilde{u}_{I,j}$ у формі $\tilde{u}_{I,j} = (\delta_{j1} + p\delta_{j2})a_I$, $\tilde{u}_{K,m} = (\delta_{m1} + p\delta_{m2})a_K$ та домножуючи (22) на a_I і підсумовуючи за індексом I , отримаємо

$$\tilde{C}_{IjKm}(\delta_{j1} + p\delta_{j2})a_I(\delta_{m1} + p\delta_{m2})a_K = \tilde{C}_{IjKm}\tilde{u}_{I,j}\tilde{u}_{K,m} = 0, \quad (35)$$

що суперечить енергетичній умові (12) додатної означеності тензора $\tilde{C}_{IjKm}$.

Отже, рівняння (31) у випадку задач теорії пружності квазікристалічних тіл породжує 12 комплексних власних значень p_α , причому $p_{\alpha+6} = \bar{p}_\alpha$ ($\alpha = 1, \dots, 6$), а відповідні власні вектори $\xi_\alpha = \bar{\xi}_{\alpha+6}$ є також комплексно спряженими. Оскільки величини $\tilde{u}_I$ та $\tilde{\phi}_I$ є дійсними, то загальний розв'язок плоских задач теорії пружності квазікристалів можна подати у вигляді

$$\tilde{u}_I = 2\operatorname{Re}[A_{I\alpha}F_\alpha(z_\alpha)], \quad \tilde{\phi}_I = 2\operatorname{Re}[B_{I\alpha}F_\alpha(z_\alpha)] \quad (I, \alpha = 1, \dots, 6), \quad (36)$$

де $\mathbf{A} = [A_{i\alpha}] = [\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_6]$, $\mathbf{B} = [B_{i\alpha}] = [\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_6]$; $z_\alpha = x_1 + p_\alpha x_2$; $F_\alpha(z_\alpha)$ – комплексні потенціали типу Стро.

Перевагою застосування формалізму Стро є його матрична форма та можливість ефективного використання умов ортогональності (34). Зокрема, записавши останні у вигляді [3]

$$\begin{bmatrix} \mathbf{B}^T & \mathbf{A}^T \\ \bar{\mathbf{B}}^T & \bar{\mathbf{A}}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \bar{\mathbf{A}} \\ \mathbf{B} & \bar{\mathbf{B}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix}, \quad (37)$$

на основі (36) легко обчислити значення комплексних потенціалів типу Стро через дійсні розширені функції переміщень $\tilde{\mathbf{u}}$ та напружень $\tilde{\boldsymbol{\phi}}$ у вигляді

$$\mathbf{f}(z_*) = \mathbf{A}^T \tilde{\boldsymbol{\phi}} + \mathbf{B}^T \tilde{\mathbf{u}}, \quad (38)$$

де $\mathbf{f}(z_*) = [F_1(z_1), F_2(z_2), \dots, F_6(z_6)]^T$ – вектор комплексних потенціалів типу Стро.

Співвідношення (31) та (37) дають можливість отримати таку діагоналізацію матриці $\mathbf{N}$:

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \bar{\mathbf{A}} \\ \mathbf{B} & \bar{\mathbf{B}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \bar{\mathbf{P}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B}^T & \mathbf{A}^T \\ \bar{\mathbf{B}}^T & \bar{\mathbf{A}}^T \end{bmatrix}, \quad (39)$$

де $\mathbf{P} = \operatorname{diag}[p_\alpha]$.

Розширений формалізм Стро для задач теплопровідності та термопружності квазікристалів

Розглянемо плоске температурне поле, в якому відсутнє теплоперенесення уздовж осі Ox_3 , тобто, $\theta_{,3} \equiv 0$. У цьому випадку за відсутності розподілених джерел тепла ($f_h \equiv 0$) рівняння (14) та (13) для теплопровідності зводяться до однорідного диференціального рівняння другого порядку

$$k_{ij}\theta_{,ij} = 0, \quad (40)$$

розв'язок якого відповідно до [3] можна подати у вигляді

$$\theta = 2 \operatorname{Re} \{ g'(z_t) \}, \quad z_t = x_1 + p_t x_2, \quad (41)$$

де $g(z_t)$ – аналітична функція комплексної змінної z_t ; штрих $(\bullet)'$ означає диференціювання за відповідним аргументом; p_t – комплексна стала з додатною уявною частиною, що є коренем характеристичного щодо (40) рівняння

$$k_{22} p_t^2 + 2k_{12} p_t + k_{11} = 0. \quad (42)$$

Відповідно до (13), компоненти h_i вектора густини теплового потоку можна обчислити як похідні від функції теплового потоку ϑ [3]:

$$h_1 = -\vartheta_{,2}, \quad h_2 = \vartheta_{,1}, \quad (43)$$

де

$$\vartheta = 2k_t \operatorname{Im} \{ g'(z_t) \}, \quad (44)$$

$$k_t = \sqrt{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}. \quad (45)$$

Функція теплового потоку ϑ дорівнює протилежній за знаком кількості теплоти, що передається через деяку дугу (фактично нормальну до площини Ox_1x_2 циліндричну поверхню одиничної ширини). Це легко довести, обчисливши сумарний потік через дугу ss_0 :

$$\int_{s_0}^s h_i n_i ds = \int_{s_0}^s (h_1 dx_2 - h_2 dx_1) = \int_{s_0}^s (-\vartheta_{,2} dx_2 - \vartheta_{,1} dx_1) = -\vartheta(s) + \vartheta(s_0). \quad (46)$$

Формула (46) вказує на те, що функція теплового потоку означена з точністю до деякої дійсної сталої.

У випадку відсутності масових сил та вільних зарядів ($\tilde{f}_i \equiv 0$) система рівнянь (20) для термопружної рівноваги зводиться до лінійного неоднорідного диференціального рівняння другого порядку:

$$\tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{K,jm} - \tilde{\beta}_{Ij} \theta_{,j} = 0, \quad (47)$$

однорідна частина якого має вигляд

$$\tilde{C}_{IjKm} \tilde{u}_{K,jm} = 0. \quad (48)$$

Відповідно до викладеного вище, загальний розв'язок однорідного рівняння (48) має вигляд (36). Частковий розв'язок неоднорідного рівняння (47) шукаємо у формі, подібній за структурою до відповідної для плоских задач термопружності анізотропних тіл [3]

$$\tilde{u}_i = c_i g(z_t). \quad (49)$$

Підставляючи (49) у (47) отримаємо таке матричне рівняння для визначення вектора $\mathbf{c}$:

$$\left[\mathbf{Q} + p_t (\mathbf{R} + \mathbf{R}^T) + p_t \mathbf{T} \right] \mathbf{c} = \boldsymbol{\beta}_1 + p_t \boldsymbol{\beta}_2, \quad (50)$$

де $\beta_1 = [\tilde{\beta}_{11}]$, $\beta_2 = [\tilde{\beta}_{12}]$.

Оскільки переміщення є дійсною функцією, то повний розв'язок рівнянь (47) запишемо у вигляді дійсної частини суми однорідного (36) та часткового неоднорідного (49) розв'язків [3]:

$$\tilde{u} = 2 \operatorname{Re} \{ \mathbf{A} \mathbf{f}(z_*) + \mathbf{c} g(z_t) \}. \quad (51)$$

Компоненти $\tilde{\sigma}_{ij}$ розширеного тензора напружень знову ж таки обчислюються за формулою (29), але при цьому розширена функція напружень $\tilde{\phi}$ має вигляд [3]:

$$\tilde{\phi} = 2 \operatorname{Re} \{ \mathbf{B} \mathbf{f}(z_*) + \mathbf{d} g(z_t) \}. \quad (52)$$

Відповідно до співвідношень (19), (29), (50) та (52) вектор $\mathbf{d}$ означений так:

$$\mathbf{d} = (\mathbf{R}^T + p_t \mathbf{T}) \mathbf{c} - \beta_2 = -\frac{1}{p_t} (\mathbf{Q} + p_t \mathbf{R}) \mathbf{c} + \frac{1}{p_t} \beta_1. \quad (53)$$

Рівняння (50) та (53) часто записують наступним чином [3]:

$$\mathbf{N} \zeta = p_t \zeta + \gamma, \quad \zeta = \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix}, \quad \gamma = -\begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{N}_2 \\ \mathbf{I} & \mathbf{N}_1^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix}, \quad (54)$$

що дає можливість уніфікувати задачі на власні значення для пружних і термопружних задач.

Перш ніж перейти далі, отримаємо дві важливі тотожності, що пов'язують пружні та термопружні коефіцієнти розширеного формалізму Стро. Для цього використаємо діагоналізацію (39) матриці $\mathbf{N}$ та підставимо її у співвідношення (54). Оскільки матриця $\mathbf{N}$ і вектор γ є дійсними, то уявна частина (54) набуде вигляду

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \bar{\mathbf{A}} \\ \mathbf{B} & \bar{\mathbf{B}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P} \mathbf{B}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{c} \} & \mathbf{P} \mathbf{A}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{d} \} \\ \bar{\mathbf{P}} \bar{\mathbf{B}}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{c} \} & \bar{\mathbf{P}} \bar{\mathbf{A}}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{d} \} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \operatorname{Im} \{ p_t \mathbf{c} \} \\ \operatorname{Im} \{ p_t \mathbf{d} \} \end{bmatrix}. \quad (55)$$

Використовуючи умови ортогональності (37), на основі (55) матимемо таку тотожність:

$$\mathbf{P} \mathbf{B}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{c} \} + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \operatorname{Im} \{ \mathbf{d} \} = \mathbf{B}^T \operatorname{Im} \{ p_t \mathbf{c} \} + \mathbf{A}^T \operatorname{Im} \{ p_t \mathbf{d} \}. \quad (56)$$

Так само для дійсної частини (54) отримаємо

$$\begin{aligned} \mathbf{P} \mathbf{B}^T \operatorname{Re} \{ \mathbf{c} \} + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \operatorname{Re} \{ \mathbf{d} \} = \\ = \mathbf{B}^T \operatorname{Re} \{ p_t \mathbf{c} \} + \mathbf{A}^T \operatorname{Re} \{ p_t \mathbf{d} \} - \left(\mathbf{A}^T \beta_1 + \mathbf{A}^T \mathbf{N}_1^T \beta_2 + \mathbf{B}^T \mathbf{N}_2 \beta_2 \right). \end{aligned} \quad (57)$$

Оскільки відповідно до (27) та (33)

$$\mathbf{B}^T = \mathbf{A}^T \mathbf{R} + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \mathbf{T}, \quad \mathbf{N}_2 = \mathbf{T}^{-1}, \quad \mathbf{N}_1^T = -\mathbf{R} \mathbf{T}^{-1}, \quad (58)$$

то

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_1 + \mathbf{A}^T \mathbf{N}_1^T \boldsymbol{\beta}_2 + \mathbf{B}^T \mathbf{N}_2 \boldsymbol{\beta}_2 &= \\
&= \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_1 - \mathbf{A}^T \mathbf{R} \mathbf{T}^{-1} \boldsymbol{\beta}_2 + \mathbf{A}^T \mathbf{R} \mathbf{T}^{-1} \boldsymbol{\beta}_2 + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_2 = \\
&= \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_1 + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_2,
\end{aligned} \tag{59}$$

і співвідношення (57) можна записати так:

$$\mathbf{B}^T \operatorname{Re}\{p_t \mathbf{c}\} + \mathbf{A}^T \operatorname{Re}\{p_t \mathbf{d}\} - \mathbf{P} \left(\mathbf{B}^T \operatorname{Re}\{\mathbf{c}\} + \mathbf{A}^T \operatorname{Re}\{\mathbf{d}\} \right) = \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_1 + \mathbf{P} \mathbf{A}^T \boldsymbol{\beta}_2. \tag{60}$$

Тотожності (56), (60) відіграють визначальну роль при отриманні крайових інтегральних рівнянь та побудові фундаментальних розв'язків термопружності квазікристалічних тіл.

Фундаментальний розв'язок задачі термопружності для квазікристалічного середовища

Розглянемо безмежне термопружне квазікристалічне середовище, у якому всі поля залежать тільки від координат x_1 та x_2 . Відповідно до [3] для безмежного середовища, на яке діє розташоване у точці $\mathbf{x}^*$ зосереджене джерело тепла інтенсивністю h^* , функція $g'(z_t)$ дорівнює

$$g'(z_t) = -\frac{h^*}{4\pi k_t} \ln \left(z_t - Z_t(\mathbf{x}^*) \right). \tag{61}$$

Функцію $g(z_t)$ отримаємо інтегруванням (61) за змінною z_t :

$$g(z_t) = -\frac{h^*}{4\pi k_t} f^* \left(z_t - Z_t(\mathbf{x}^*) \right), \quad f^*(z) = z(\ln z - 1). \tag{62}$$

Комплексні потенціали типу Стро $\mathbf{f}(z_*)$ повинні мати таку саму як і в (62) структуру, тобто

$$\mathbf{f}(z_*) = \left\langle f^* \left(z_* - Z_*(\mathbf{x}^*) \right) \right\rangle \mathbf{q}, \tag{63}$$

де $\mathbf{q}$ – комплексний вектор, що потребує визначення; $\langle F(z_*) \rangle = \operatorname{diag} [F_\alpha(z_\alpha)]$; $Z_\alpha(\mathbf{x}) = x_1 + p_\alpha x_2$.

Відповідно до (51), (52), (62) та (63), розширені вектори переміщень та функції напружень у довільній точці ξ (або її комплексному відповіднику $z = \xi_1 + i\xi_2$) середовища дорівнюватимуть

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{u}}^*(\xi, \mathbf{x}^*) &= \tilde{\mathbf{u}}^*(z, \mathbf{x}^*) = 2 \operatorname{Re} \{ \mathbf{A} \mathbf{f}(z_*) + \mathbf{c} g(z_t) \} = \\
&= 2 \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{A} \left\langle f^* \left(Z_* (\xi - \mathbf{x}^*) \right) \right\rangle \mathbf{q} + \mathbf{c} g(Z_t(\xi)) \right\}, \\
\tilde{\Phi}^*(\xi, \mathbf{x}^*) &= \tilde{\Phi}^*(z, \mathbf{x}^*) = 2 \operatorname{Re} \{ \mathbf{B} \mathbf{f}(z_*) + \mathbf{d} g(z_t) \} = \\
&= 2 \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{B} \left\langle f^* \left(Z_* (\xi - \mathbf{x}^*) \right) \right\rangle \mathbf{q} + \mathbf{d} g(Z_t(\xi)) \right\}.
\end{aligned} \tag{64}$$

З фізичних міркувань випливає, що розширені вектори переміщень та функції напружень повинні бути неперервними при обході уздовж довільного замкнутого контуру, тобто,

$$\tilde{\mathbf{u}}^*(z e^{2\pi i}, \mathbf{x}^*) - \tilde{\mathbf{u}}^*(z, \mathbf{x}^*) = 0, \quad \tilde{\Phi}^*(z e^{2\pi i}, \mathbf{x}^*) - \tilde{\Phi}^*(z, \mathbf{x}^*) = 0. \tag{65}$$

Задовольняючи умови (65) отримаємо значення вектора $\mathbf{q}$ у рівнянні (64):

$$\mathbf{q} = \frac{i h^*}{2 \pi k_t} (\mathbf{B}^T \operatorname{Im}[\mathbf{c}] + \mathbf{A}^T \operatorname{Im}[\mathbf{d}]). \tag{66}$$

Тобто, фундаментальний розв'язок для дії зосередженого джерела тепла h^* у безмежному термопружному квазікристалічному середовищі має вигляд

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{u}}^*(\xi, \mathbf{x}^*) &= 2 \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{A} \left\langle f^* \left(Z_* (\xi - \mathbf{x}^*) \right) \right\rangle \mathbf{q} + \mathbf{c} g(Z_t(\xi)) \right\} = \\
&= -\frac{h^*}{\pi k_t} \operatorname{Im} \left\{ \mathbf{A} \left\langle f^* \left(Z_* (\xi - \mathbf{x}^*) \right) \right\rangle (\mathbf{A}^T \operatorname{Im}[\mathbf{d}] + \mathbf{B}^T \operatorname{Im}[\mathbf{c}]) \right\} - \\
&\quad -\frac{h^*}{2 \pi k_t} \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{c} f^* \left(Z_t (\xi - \mathbf{x}^*) \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{67}$$

Розширені функція напружень та фононні і фазонні напруження обчислюються відповідно на основі формул (29), (64) та (66).

ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано розширення формалізму Стро, що дає можливість аналізувати плоскі задачі теорії термопружності квазікристалічних тіл у їхньому загальному двовимірному вигляді. Це вдалося зробити завдяки вдалому компактному запису визначальних співвідношень термопружності квазікристалічних тіл. На основі енергетичних принципів у загальному випадку плоскої задачі доведено, що власні значення розширеної задачі Стро є суто комплексними величинами, що якраз і дає можливість застосовувати апарат теорії функції комплексної змінної. Завдяки отриманим залежностям між матрицями та векторами пружних та термопружних коефіцієнтів формалізму вдалося у компактній формі отримати фундаментальний розв'язок плоскої задачі термопружності

квазікристалічних тіл за дії на них зосередженого у певній точці джерела тепла одиничної інтенсивності.

1. *Fan T.-Y.* Mathematical Theory of Elasticity of Quasicrystals and Its Applications. Second Edition. – New York: Springer, 2016.
2. *Fan T.Y., Yang W., Cheng H., Sun X.H.* Generalized Dynamics of Soft-Matter Quasicrystals: Mathematical Models, Solutions and Applications. Second Edition. – Singapore: Springer, 2022.
3. *Ting T.C.T.* Anisotropic elasticity: theory and applications. – New York: Oxford University Press, 1996. – 567 p.
4. *Fan C.Y., Yuan Y.P., Pan Y.B., Zhao M.H.* Analysis of cracks in one-dimensional hexagonal quasicrystals with the heat effect // International Journal of Solids and Structures. – 2017. – 120. – P. 146–156.
5. *Long F., Li X.-F.* Thermal stresses of a cubic quasicrystal circular disc // Mechanics Research Communications. – 2022. – 124. – P. 103913.
6. *Pi J., Zhao Y., Li L.* Interaction between a Screw Dislocation and Two Unequal Interface Cracks Emanating from an Elliptical Hole in One Dimensional Hexagonal Piezoelectric Quasicrystal Bi-Material // Crystals. – 2022. – 12. – P. 314.
7. *Fan T.Y., Mai Y.W.* Elasticity theory, fracture mechanics and some relevant thermal properties of quasicrystalline materials // Appl. Mech. Rev. – 2004. – 57(5). – P. 325–344.
8. *Gao Y., Zhao Y.T., Zhao B.S.* Boundary value problems of holomorphic vector functions in 1D QCs // Physica B. – 2007. – 394. – P. 56–61.
9. *Li L.H., Liu G.T.* Stroh formalism for icosahedral quasicrystal and its application // Physics Letters A. – 2021. – 376. – P. 987–990.
10. *Li L.H.* Complex potential theory for the plane elasticity problem of decagonal quasicrystals and its application // Applied Mathematics and Computation. – 2013. – 219. – P. 10105–10111.
11. *Radi E., Mariano P.L.* Stationary straight cracks in quasicrystals // Int J Fract. – 2010. – 166. – P. 105–120.
12. *Zhang L., Wu D., Xu W., Yang L., Ricoeur A., Wang Z., Gao Y.* Green's functions of one-dimensional quasicrystal bi-material with piezoelectric effect // Physics Letters A. – 2016. – 380(39). – P. 3222–3228.

EXTENDED STROH FORMALISM AND FUNDAMENTAL SOLUTION FOR PLANE PROBLEMS OF THERMOELASTICITY FOR QUASICRYSTAL MATERIALS

Roman KUSHNIR¹, Iaroslav PASTERNAK², Heorhiy SULYM¹

*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics
NAS of Ukraine
Lviv, Naukova str., 3B, 79060, Ukraine*

kushnir@iapmm.lviv.ua

*² Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine
13 Voli Ave., Lutsk, Ukraine, 43025*

A transparent and compact form of representation of the constitutive equations of quasicrystal materials' theory of thermoelasticity is proposed. The issues of symmetry and positive definiteness of the obtained extended tensors are studied. An extension of the Stroh formalism is developed for solving plane problems of thermoelasticity for quasicrystal materials. It is proven that the eigenvalues of the Stroh eigenvalue problem in the case of quasicrystal materials are also purely complex. Dependencies between matrices and vectors of phonon-phason elastic and thermoelastic coefficients are derived. A fundamental solution for the plane problem of thermoelasticity for a quasicrystal medium is derived.

Keywords: quasicrystal, thermoelasticity, extended Stroh formalism, fundamental solution

УДК 546.112; 548.31; 546.831

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ГІДРИДУ МАГНІЮ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ТА ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ (ОГЛЯД)

Ігор ЗАВАЛІЙ, Василь БЕРЕЗОВЕЦЬ, Леонід СИСА

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, Львів, 79060, Україна
ihor.zavaliy@gmail.com*

(За матеріалами літературних даних та результатів досліджень, які виконувались у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики ФМІ НАН України протягом останнього десятиліття).

Проведено огляд частини наукових досліджень, які виконувались працівниками відділу водневих технологій та гідридного матеріалознавства ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України протягом останнього десятиліття. Встановлено вплив різних каталізаторів на ефективність гідрування магнію за різних тисків та температур. В якості каталізаторів використовувались чисті метали у формі нанопорошків, нітриди та субнітриди титану і цирконію, оксиди та субоксиди Ti і Zr, графіт, вуглецеві нанотрубки тощо. Показано, що ці добавки дозволяють отримувати композити на основі гідриду магнію з покращеними параметрами сорбції/десорбції водню. Детально вивчався також процес генерації водню з отриманих композитів шляхом гідролізу їх у воді та у розчинах хлоридів різних концентрацій, корегуванням рН середовища тощо. У процесі досліджень використовувались сучасні методики та прилади: реактивний кульовий помел, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, сканівна електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз та ін.

Ключові слова: гідрид магнію, водень, композити, реактивний кульовий помел, термодесорбція водню, гідроліз

Вступ

Основними джерелами енергії, необхідної для життєдіяльності сучасного суспільства, на жаль, залишаються викопні ресурси – вугілля та вуглеводні [1]. Внаслідок їх масового спалювання стан довкілля у наш час настільки погіршився, що пошук нових, альтернативних видів цих джерел стає для науковців та практиків першочерговою задачею, яка з кожним роком стає все більш *актуальною*. У сучасній альтернативній енергетиці все більша увага приділяється водню, як паливу, що практично не утворює шкідливих викидів. Розроблено чимало ефективних методів одержання водню, його зберігання та використання [2-4]. Однак, кожен з цих методів має ряд своїх переваг та недоліків, тому пошук нових матеріалів для водневої енергетики продовжується, а весь згаданий напрям інтенсивно розвивається.

Гідрид магнію MgH_2 є перспективним матеріалом для зберігання водню через високий вміст водню (7,6 ваг. %), дешевизну [5], нетоксичність [6] та можливість тривалого зберігання [4]. Композити магнію можна використовувати для зберігання газоподібного водню, шляхом сорбції-десорбції з газової фази, та отримання водню гідролізом. Під час реакції гідролізу $MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$, теоретично можна отримати до 15,3 ваг.% H_2 . Однак гідроксид магнію $Mg(OH)_2$, що утворюється внаслідок реакції, осідає на поверхні непрореагованого MgH_2 , утворюється непроникний для води пасиваційний шар, який є перешкодою для повного проходження гідролізу [7]. Для розчинення цього шару гідроксиду магнію та збільшення виділення водню можна додавати слабкі кислоти, наприклад, такі як лимонна [8] або оцтова [9]. Ефективним є додавання до розчину або безпосередньо до гідриду магнію таких солей, як $NaCl$, KCl або $MgCl_2$ [7, 10-12]. Значний вплив на кінетику гідролізу має розмір частинок MgH_2 [13-14].

Ефективним способом синтезу нанокристалічного MgH_2 є використання високоенергетичного кульового помелу [15], який стає ще ефективнішим завдяки використанню каталізаторів – перехідних металів, їх оксидів, інтерметалічних сполук (ІМС) тощо. А циклічну стабільність можна покращити додаванням третього компонента – вуглецю [16-19]. В наших роботах було досліджено вплив нанопорошків Ti , TiO_2 , TiN та ZrN , ІМС, графіту тощо [20-30]. Частина з цих композитів була протестована на предмет гідролізного отримання водню [27-30].

Метою цієї статті є узагальнити літературні та власні результати досліджень композитів на основі гідриду магнію, зокрема., впливу каталізаторів, а також температури і тиску на ефективність поглинання та виділення водню. Особливістю останніх робіт, виконаних у ФМІ НАН України, є демонстрація можливості подвійного застосування синтезованих композитних матеріалів – для акумулювання водню та для його генерації шляхом гідролізу в розчинах солей чи кислот.

Методика досліджень

Реактивний кульовий помол. Гідрид магнію в абсолютній більшості випадків був приготований методом високоенергетичного реактивного кульового помелу (*reactive ball milling*, RBM) у кульовому млині Fritsch Pulverisette P6 з об'ємом камери 80 мл. Співвідношення маси розмельних куль до маси магнію, як правило, становило 40:1. Для контролю за процесом механохімічного гідрування зразка помел періодично зупиняли і вимірювали тиск водню. Після цього в стакан додавали водень до досягнення початкового тиску і продовжували процес помелу. Кількість водню, поглинутого зразком у процесі реактивного помелу, визначали волюметричним методом за зміною його тиску у відомому об'ємі. Після закінчення помелу готові композити вивантажували з розмельного стакану в атмосфері аргону.

Рентгенофазовий аналіз (РФА або XRD) проводили за даними, отриманими на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (Cu-K α випромінювання). Визначення фазового складу синтезованих матеріалів здійснювали порівнюючи отримані дифрактограми з такими з бази ICDD (Міжнародного центру дифракційних даних, США). Обчислення параметрів ґраток ідентифікованих фаз та повний розрахунок їх кристалічної структури проводили за допомогою комплексу програм Fullprof [31]. *Мікроструктура та хімічний склад* сплавів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP із системами енергодисперсійного мікроаналізу INCA Energy.

Дослідження процесів сорбції-десорбції водню з газової фази. Десорбцію водню з гідридів досліджували за допомогою термодесорбційної спектроскопії (ТДС) з лінійним нагріванням зразків (2 К/хв) у динамічному вакуумі від кімнатної температури до 250...300 °С. Для виконання таких робіт використовували спеціально розроблену та виготовлену у ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України установку, яка дозволяє проводити дослідження із високою точністю в автоматизованому режимі.

Вивчення кінетики гідролізу гідриду магнію та композитів. Кінетику гідролізу отриманих шляхом RBM композитів MgH₂ з різними добавками досліджували в псевдо-ізотермічних умовах з використанням спеціально виготовленої у ФМІ волюметричної установки. Ця установка складається зі скляної посудини з плоскою фланцевою кришкою та п'ятьма горловинами; розміщена вона на магнітній мішалці, що дозволяє її нагрівати. Реакційний порошок і вода додавалася в інертних умовах (в потоці газу Ar). Контроль температури здійснювався як для вихідних матеріалів, так і для реакційної середовища. З метою встановлення максимально можливої кількості виділеного водню після закінчення реакції додавали 10 мл розчину лимонної кислоти. Аналіз кінетичних кривих гідролізу MgH₂ та композитів на його основі проводили з використанням програми COPASI [32].

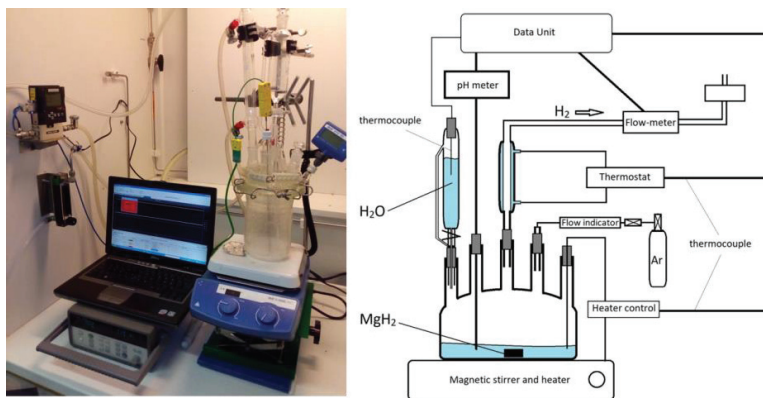


Рис. 1. Зовнішній вигляд установки, яка використовувалася для гідролізу, та її принципова схема

Fig. 1. Appearance of the installation that was used for hydrolysis and its circuit diagram

Результати та їх обговорення

Вплив додатків-каталізаторів на сорбційні/десорбційні характеристики композитів на основі MgH_2 . Ряд результатів досліджень композитів на основі MgH_2 з додатками нано-порошків металів та їх похідних, здійснених у ФМІ в останні роки, подано в роботі [20]. Повідомляється, що синтезовано низку нових композитних матеріалів на основі магнію методом реактивного помелу у водні з каталітичними додатками на основі титану та його сполук. Зокрема, досліджено властивості гідридних композитів $Mg - 10 \text{ wt.}\% \text{ Ti}$ та $Mg - 10 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$. Вихідний склад матеріалів, кількість поглинутого водню та константи швидкості гідрування під час реактивного помелу наведені в табл. 1; криві поглинання водню під час механохімічного синтезу подані на рис. 2.

Таблиця 1. Параметри поглинання водню композитними матеріалами під час помелу

Матеріал	$C_{\text{max}}, \text{ wt.}\%$	$K, \text{ min}^{-1*}$	n^*
Mg (час помелу 360 min)	7,4(2)	$4,08(7) \cdot 10^{-3}$	3,5(–)
Mg – 10 wt. % Ti	6,90(5)	$1,97(3) \cdot 10^{-2}$	1,94(7)
Mg – 10 wt. % TiO_2	6,85(6)	$1,95(3) \cdot 10^{-2}$	1,56(5)
Mg – 10 wt.% $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,25}$	6,86(7)	$1,82(3) \cdot 10^{-2}$	2,5(1)
* – розрахунок констант швидкості за рівнянням Аврамі-Єрофєєва [4]			

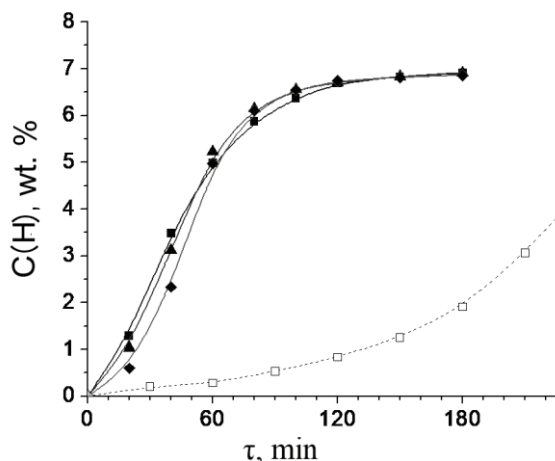


Рис. 2. Залежність кількості поглинутого водню від часу реактивного помелу (за початкового тиску 2 МПа H_2) □ – Mg; ▲ – Mg+Ti; ■ – Mg+TiO₂; ◆ – Mg+Ti₄Fe₂O_{0.25}

Fig. 2. Dependence of the amount of absorbed hydrogen from the time of reactive milling (at initial pressure 2 МПа H_2) □ – Mg; ▲ – Mg+Ti; ■ – Mg+TiO₂; ◆ – Mg+Ti₄Fe₂O_{0.25}

На рис. 3 наведені криві ТДС отримані з композитних гідридів Mg, Mg–С, Mg–Ti₄Fe₂O_{0.25} та Mg–Ti₄Fe₂O_{0.25}–С. Десорбція водню з полікристалічного гідриду магнію, синтезованого традиційним способом (гідрування при 350 °С та тиску 3 МПа H_2), починається за температури 360 °С з піком виділення при ~400 °С. Тоді як максимальну інтенсивність розкладу синтезованого гібридного композиту Mg–Ti₄Fe₂O_{0.25} спостерігали при 190 °С.

Традиційне гідрування магнію можливе за температур вище 300°С і ніколи не приводить до повного насичення магнію воднем (зазвичай, ступінь перетворення MgH_2/Mg не перевищує 90%). Механохімічне гідрування відбувається за кімнатної температури і призводить до повного перетворення магнію в гідрид. За цих умов експерименту повне перетворення чистого магнію в гідрид (7,6 wt.% H) досягається за 6 h механохімічного гідрування (рис. 4). Мікрофото отриманого композиту подано на рис. 5.

У роботі [21] методом реактивного кульового помелу було синтезовано нанокompозити на основі MgH_2 з використанням 3-5 wt.% різних каталітичних добавок (TiO₂, TiN, ZrN, субнітриди $ZrVN_x$ та вуглецеві нанотрубки). Вихідними компонентами для приготування гібридних нанокompозитів були порошок магнію, нанопорошки оксидів і нітридів тощо. Після десорбції водню з гібридних композитів проводили їх повторне наводнювання при тиску H_2 1 МПа та температурах від 150 до 300°С. Показано, що добавки TiO₂, TiN, ZrN, $ZrVN_x$ полегшують гідрування магнію

під час проведення помелу та значно покращують його кінетику поглинання-десорбції водню.

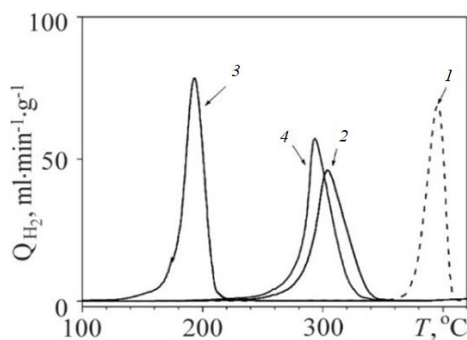


Рис. 3. Криві вакуумної термодесорбції (2 °C/min) з гідридів: 1 – Mg; 2 – Mg+5 wt.% C; 3 – Mg+20 wt.% IMC; 4 – Mg+20 wt.% IMC+5 wt.% C

Fig. 3. Plots of hydrogen thermal desorption (vacuum, heating rate 2°C/min) for the hydride composites: 1 – Mg; 2 – Mg+5 wt.% C; 3 – Mg+20 wt.% IMC; 4 – Mg+20 wt.% IMC+5 wt.% C

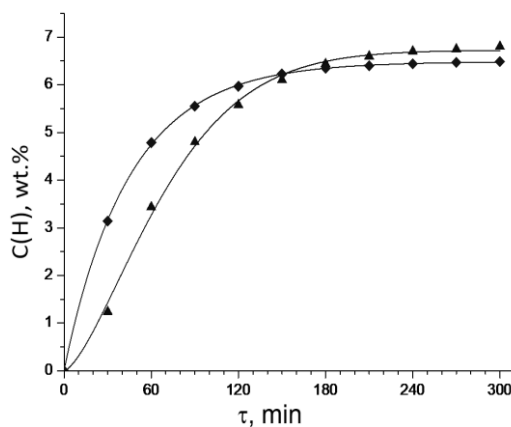


Рис. 4. Поглинання водню сумішами порошку Mg з нано-Ti під час кульового помелу у водні (▲–Mg–2.5 mol.% Ti; ♦ – Mg–5 mol.% Ti)

Fig. 4. Hydrogen absorption by the powder mixtures of Mg with nano-Ti during ball milling in hydrogen (▲–Mg–2.5 mol.% Ti; ♦ – Mg–5 mol.% Ti)

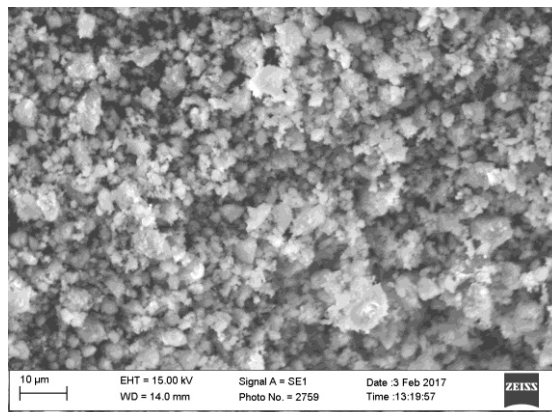


Рис. 5. Мікроструктура отриманого гідридного композиту Mg–2.5 mol % нано-Ti (після помелу)

Fig. 5. Microstructure of the hydride composite Mg–2.5 mol % nano-Ti (after ball milling)

Досліджено вплив згаданих додатків на проходження реакції гідролізу гідриду магнію, як матеріалів для генерування водню. Показано, що метод кульового помелу з каталітичними додатками покращує швидкість реакції гідролізу і вихід водню. Досліджували також гідроліз у водних розчинах з додатками хлоридів металів та в лимонній кислоті. У таких розчинах ступінь конверсії гідролізу матеріалів на основі MgH_2 суттєво покращується.

У роботі [22] автори синтезували нанокompозити на основі гідриду магнію методом механічного кульового помелу порошків магнію з додатками TiN та ZrN у водні. Проаналізовано каталітичну активність добавок TiN та ZrN у процесах десорбції водню з MgH_2 . Енергія активації 135 кДж/моль H_2 для композиту з ZrN є дуже близько до значення для чистого MgH_2 , а композит з TiN має значно нижче значення (65 кДж/моль H_2). Досліджували генерацію водню шляхом гідролізу з синтезованих нанокompозитів. Показано, що в присутності MgCl_2 композит ZrN характеризується дещо вищим ступенем конверсії, ніж чистий MgH_2 .

Автори [23] присвятили більш детальну увагу впливу вмісту нітриду цирконію у композиті на його сорбційно/десорбційні властивості. З використанням сканівної електронної мікроскопії встановлено, що збільшення вмісту ZrN призводить до зростання дисперсності MgH_2 . Для синтезованих матеріалів досліджено процеси гідролізного генерування водню. Встановлено, що оптимальним складом композиції, який забезпечує максимальні значення питомих швидкості та об'єму виділеного водню є MgH_2 –10 wag.% ZrN.

Вивчені кінетичні особливості гідролізу нанокомпозиту MgH_2 –10 ваг.% ZrN в розчинах MgCl_2 . Показано, що при збільшенні концентрацій MgCl_2 від 0 до 50 ммоль/л ступінь конверсії зростає вдвічі. Водночас, подальше збільшення концентрації MgCl_2 до 100 ммоль/л призводить до приросту конверсії лише на 3 %. Встановлено, що зі зростанням температури від 40 до 60°C ступінь перетворення зростає від 26 до 63%.

Добавки оксидів металів та субоксидів ІМС. Вивчали властивості композиційних матеріалів на основі гідриду магнію з додатками оксиду TiO_2 , субоксиду $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ та інших [24-25], отриманих методом реактивно кульового помелу, які очікувано показали суттєве покращення абсорбційно-десорбційних властивостей. Подальші дослідження були направлені на поєднання додатків графіту та ІМС. Зокрема, гідридні композити на основі магнію отримували шляхом реактивного кульового помелу Mg і Ti або добавки TiO_2 (з графітом і без нього) під тиском 1 МПа H_2 . Показано, що композити мають ємність 1,8-2 ваг.% при кімнатній температурі та 5,5-7,0 ваг.% при 200-300 °С. Також було показано, що порівняно зі звичайним гідридом MgH_2 для синтезованих композитів спостерігалися значно нижчі температури піків десорбції водню.

Синтез гідридних композитів $\text{Mg-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ та $\text{Mg-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ -графіт. Гідридні композити магнію з додатком 10 ваг.% $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$, а також потрійний композит з 3-ма % графіту, синтезували методом реактивного помелу у водні. На рис. 6. наведено криву гідрування суміші порошку магнію з додатком сплаву $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ за тиску водню 2 МПа. Швидкість гідрування є майже втричі вищою, що свідчить про каталітичний вплив $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$. Повне насичення суміші воднем (до 7 ваг.% H) відбувалося менше ніж за 2 год. Швидкість гідрування суміші Mg –10 ваг.% $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ є також помітно вищою ніж для сумішей магній-графіт [33] (див. рис.6). А додаткове введення до суміші $\text{Mg-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ 3 ваг.% графіту приводило до зростання швидкості механохімічного гідрування у 1.3 рази.

Присутність $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ збільшувала в 3-4 рази константи швидкості реакції. Показник ступеня Авраамі становив 2.25 та 2.68 для композиту без/з вуглицем відповідно. Це свідчить що лімітуючою реакцією є швидкість фазового перетворення ($n=2$ або 3, залежно від механізму нуклеації та росту гідридної фази) [4]. Подібний механізм каталізу спостерігали для субоксидів $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}$, тоді як нано Ti та TiO_2 спричиняли зміну механізму реакції ($n\sim 1.5$) де лімітуючою стадією є дифузія [26].

Рентгенівські дифрактограми зразків після помелу у водні є дуже подібними між собою і свідчать про повне перетворення магнію та ІМС у відповідні гідриди. Під час механохімічного гідрування $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$ зберігає вихідну кристалічну структуру, а розширення об'єму комірки вказує на утворення насиченого гідриду $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_{-10}$ ($\Delta V/V_{\text{ІМС}}=26\%$) [34 – 35].

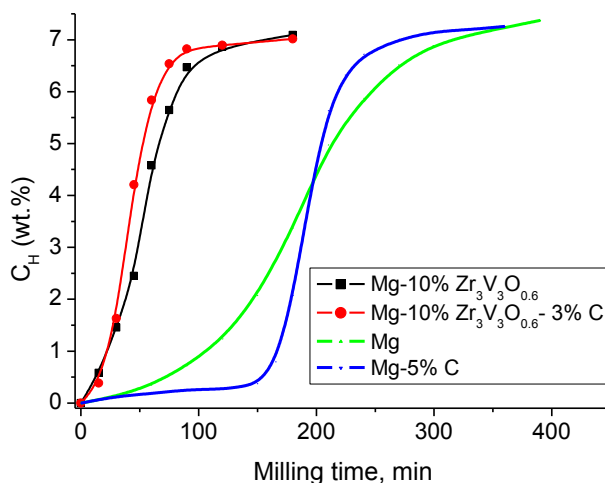


Рис. 6. Криві механохімічного гідрування сумішей магнію, сплаву $Zr_3V_3O_{0.6}$ та графіту (2 МПа H_2), дані для Mg and Mg-5%C з праці [33]

Fig. 6. Curves of mechanochemical hydrogenation of the mixtures of magnesium, $Zr_3V_3O_{0.6}$ alloy, and graphite (2 MPa H_2). The data for Mg and Mg-5%C are taken from the reference [33]

Мікроструктура композитних гідридів синтезованих механохімічним помелом отримана з допомогою сканівного мікроскопа та наведена на рис. 7. Представлені фотографії для подвійних і потрійних композиційних гідридів наочно показують, що добавки вуглецю дозволяють отримувати матеріали з меншими розмірами частинок.

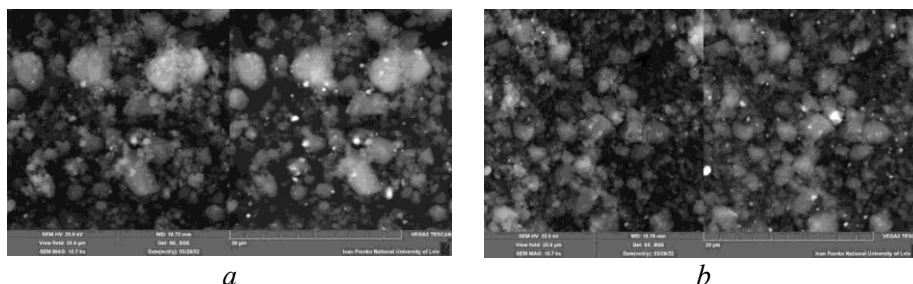


Рис. 7. Мікроструктура гідридних композитів: Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ (a) та Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ -3%C (б) [33]

Fig. 7. Microstructure of hydride composites: Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ (a) and Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ -3%C (б) [33]

Для визначення енергії активації (E_a) десорбції водню, проводили вимірювання спектрів TDS при різних швидкостях нагрівання 0.5, 1, 2 та 5 °C/хв. Отримані дані далі обробляли методом Кіссінджера [26, 36] Розрахована E_a виділення водню становить 58 кДж / моль H_2 та 83 кДж / моль H_2 для Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ -3%С та Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ відповідно. Значення енергії активації десорбції H_2 (58 кДж/моль H_2), що спостерігається для Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ -3%С, є співмірним (і дещо нижчим) від енергії активації дегідрування нанокомпозиту Mg+1 mol.% $Ti_4Fe_2O_{0.5}$ (67 кДж/моль H_2) [26].

Для дослідження впливу вуглецю на властивості композитів зразки Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ та Mg-10% $Zr_3V_3O_{0.6}$ -3% С після десорбції у динамічному вакуумі (10^{-3} Па) при 350°C повторно гідрували за однакових умов. За цієї температури обидва композити характеризуються дуже високою швидкістю абсорбції водню. Проте в матеріалі, який не містить вуглецю абсорбція практично зупиняється при досягненні воденьсорбційної ємності 4.3-4.5 ваг.% (що відповідає перетворенню Mg в MgH_2 на 65-70%). Причиною такого різкого сповільнення є те, що утворення погано проникного гідридного шару починається від поверхні частинки магнію. Оскільки у випадку матеріалу, який не містить вуглецю, основну його частину (77.1 ваг. %) складають частинки з розміром >3 мкм, то можемо припустити що при певній товщині гідридного шару (3мкм) дифузія водню вглиб частинок стає практично неможливою і частина магнію залишається непрогідрованою.

Отже, додавання графіту дозволило отримати композит з суттєво меншим розміром частинок при незначному зменшенні розміру кристалітів. Очевидно така суттєва різниця в розподілі частинок по розміру і пояснює різницю в кількості поглинутого водню при 200°C для композитів з вуглецем та без нього. При цьому слід зазначити, що швидка кінетика гідрування потрібних композитів Mg-ІМС-С зумовлена виключно каталітичним впливом ІМС. Швидкість абсорбції водню при повторному гідруванні композитами Mg-С є на порядок нижчою ніж для Mg-ІМС-С. Для порівняння на рис. 8 наведена крива абсорбції водню композитом Mg-5%С за температури 200°C та тиску 2 МПа. Повного насичення (7.2 ваг.% H) цей матеріал досягає тільки через 15 хв від початку гідрування.

Ще однією перевагою композитів з графітом є те, що він підвищує циклічну стабільність в процесах поглинання/десорбції водню [26]. Композити Mg- $Zr_3V_3O_{0.6}$ -С протягом 10-ти, а Mg- $Ti_4Fe_2O_{0.5}$ -С протягом 20-ти циклів [26] зберігали початкову ємність. В той час як для Mg- $Ti_4Fe_2O_{0.5}$ вже в 7-му циклі спостерігали суттєве зменшення ємності. Причиною такого покращення стабільності очевидно є те, що графіт рівномірно розподіляється на поверхні частинок і запобігає агломерації та спіканню частинок під час десорбції, яка відбувається за підвищеної температури.

Особливості гідролізного генерування водню з MgH_2 та композитів на його основі. Системи гідролізного генерування водню є багатообіцяючими для забезпечення роботи паливних елементів в легких мобільних пристроях

[37, 38]. Метод гідролізу матеріалів на основі гідриду магнію є одним із найбільш прийнятих для виробництва «зеленого» водню [39-40]. Автори [27] вивчали вплив умов помелу та дисперсного стану MgH_2 в реакції гідролізу у чистій воді. У всіх випадках вони зазначали невисокий вихід водню, який незначно покращувався після помолу вихідного MgH_2 (табл. 2).

Таблиця 2. Залежність параметрів реакції гідролізу MgH_2 від умов його обробки

Продукт MgH_2	Час помелу	Площа поверхні MgH_2	Вихід водню (%) / (мл H_2 /г) за час t
Goldschmidt	10 год	9.7 м ² /г	18% (1 год)
As-prepared	1 год	2.8 м ² /г	18% (40 хв)
As-prepared +10% graphite	1 год	27 м ² /г	62% (40 хв)
Sigma-Aldrich	2 год	-	- / 422 (50 хв)
Sigma-Aldrich	5 год	-	34% / 584 (50 хв)

Наприклад, реакція гідролізу вихідного (необробленого) MgH_2 припиняється приблизно через 1 хв. Незалежні вимірювання значення рН розчину показують, що воно досягає 10,5 протягом перших декількох хвилин гідролізу. На діаграмі рівноваги «потенціал – рН» концентрація розчинної речовини (Mg^{2+}) реакції становить лише 10^{-4} моль/л при рН 10,5. Отже, після лише 1 хв гідролізу, рН розчину вже є досить високим, щоб зменшити розчинність Mg^{2+} до незначного значення.

Метод кульового помолу може ефективно поліпшити швидкість реакції і вихід водню під час реакції гідролізу (рис. 8, а). Це явище можна пояснити тим, що під час цього процесу здрібнюється розмір частинок і зерна, та збільшується питома площа поверхні. Крім того, для гідролізу MgH_2 корисним є також введення структурних дефектів, фазових змін і нанокристалічних структур.

Найбільш висока реакційна здатність MgH_2 зафіксована після 30 хвилинного його розмелу – конверсія склала 26%. Питома поверхня порошку становила 12,2 м²/г. Однак подальший розмол до 10 год призводив до зменшення питомої поверхні (7,8 м²/г) та агрегації частинок. Вихід водню склав 16%. Щоб вихід складав 100%, необхідно отримати порошки із площею поверхні більше 20 м²/г. Для цього пропонується додавати графіт – агент контролю помелу, який буде запобігати холодному зварюванню частинок під час процесу помолу (рис. 8, б).

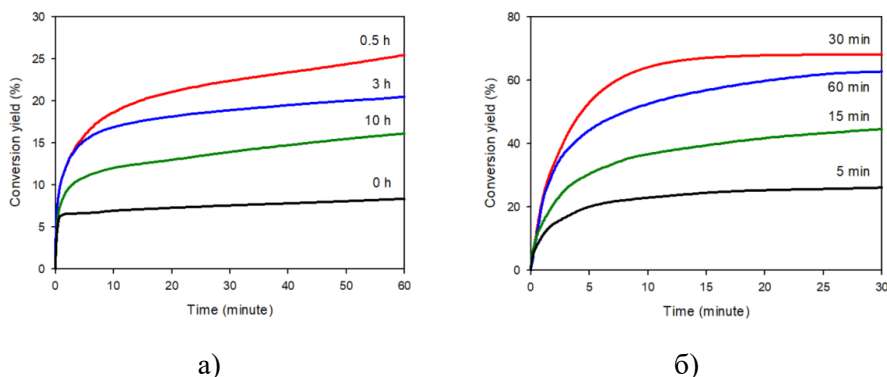


Рис. 8. Вихід конверсації у реакції гідролізу в залежності від часу помелу: а) для меленого MgH_2 ; б) для меленого MgH_2 із 10 ваг.% графіту

Fig. 8. Conversion yield in the hydrolysis reaction depending on the grinding time: a) for ground MgH_2 ; b) for ground MgH_2 with 10 wt.% graphite

Вплив умов помелу та дисперсного стану MgH_2 в реакції гідролізу у чистій воді досліджено авторами в [27 – 30]. У всіх випадках автори зазначали невисокий вихід водню, який покращувався після помелу. Це явище можна пояснити тим, що під час цього процесу здрібнюється розмір частинок/зерен, а отже збільшується питома площа поверхні. Значний додатковий ефект досягається при додаванні графіту під час механічного помелу MgH_2 . Тому механічний помел сумішей MgH_2 – графіт є перспективним підходом до отримання високоефективних матеріалів для автономних генераторів водню. Додаткове використання каталізатора $Zr_3V_3O_{0.6}$ дозволяє в 3 – 4 рази зменшити час синтезу гідриду магнію. Тому синтезовані матеріали були протестовані в якості джерел отримання водню методом гідролізу та встановлено вплив використаних каталізаторів на загальний вихід водню. Використання графіту в якості додатку збільшує вихід реакції гідролізу з 270 мл/г до 460 мл/г у чистій воді та з 310 до 760 мл/г у 0,01 М розчині $MgCl_2$ (рис. 9).

Вплив концентрації $MgCl_2$ на ефективність гідролізу. У роботі [28] систематично досліджено гідроліз гідриду магнію у водних розчинах $MgCl_2$, який використовувався як промотор процесу. Виявлено, що початкова швидкість гідролізу, рН реакційної суміші та загальний вихід реакції лінійно залежать від логарифма концентрації $MgCl_2$. Фазово-структурний та елементний склад утворених осадів показав, що вони не містять іонів хлору і складаються виключно з $Mg(OH)_2$. Розмір кристалітів $Mg(OH)_2$ збільшувався зі збільшенням вмісту $MgCl_2$ у водному розчині.

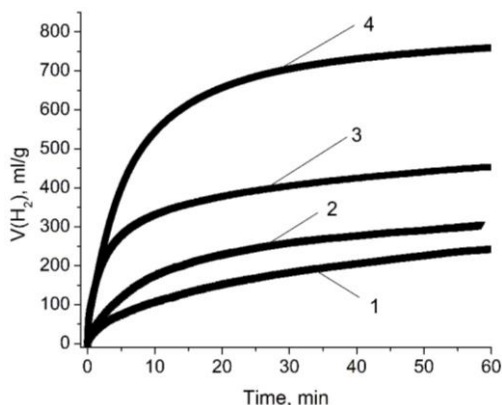


Рис. 9. Криві гідролізного виділення водню з композитних матеріалів. 1, 3 – у воді, 2, 4 – у розчині – MgCl_2 ; 1, 2 – $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_x$, 3, 4 – $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_x\text{-C}$

Fig. 9. Curves of hydrogen release during the hydrolysis reaction for the composite materials: 1, 3 – in pure water and 2, 4 – in MgCl_2 solutions; 1, 2 – $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_x$, 3, 4 – $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_x\text{-C}$

Найкраща узгодженість між спостережуваною та змодельованою кінетиками гідролізу була досягнута шляхом застосування псевдогомогенної моделі, яка описує швидкість процесу як зростаючу з концентрацією H^+ іонів. Осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який є непроникним для води та блокує поверхню решти MgH_2 , частково призупиняє цю реакцію. Тому запропоновано механізм гідролізу MgH_2 у присутності MgCl_2 , який базується на порівнянні кінетичних залежностей, варіацій рН розчинів і даних структурного та елементного аналізу твердих відкладень, що утворюються під час взаємодії.

Ефективність гідролізу зростала зі збільшенням відносної кількості MgCl_2 ; найкраща продуктивність досягається для стехіометричного співвідношення $\text{MgH}_2 + 0,7\text{MgCl}_2$ (масове співвідношення $\text{MgCl}_2/\text{MgH}_2$ як 12,75/100). Це забезпечило вихід водню 1025 мл (H_2)/г MgH_2 . Максимальний вихід водню становив 89% від теоретичної потужності генерації H_2 і був досягнутий протягом 150 хв після початку гідролізу. При цьому 35% водню виділялося в перші 10 хв після початку, швидкість генерації водню досягала 800 мл/хв*г MgH_2 .

У роботі [28] детально досліджено процес гідролізу гідриду магнію у водних розчинах MgCl_2 , який використовується як промотор взаємодії. Було виявлено, що початкова швидкість гідролізу, рН реакційної суміші та загальний вихід реакції лінійно залежать від логарифма концентрації MgCl_2 . Було показано, що рН реакційної суміші в присутності MgCl_2 добре

описується, розглядаючи буферний розчин типу системи «слабка основа та її сіль із сильною кислотою».

Отримані після реакцій гідролізу осади досліджували за допомогою XRD та EDS. Було також встановлено, що кінцеві продукти реакції складаються з $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (типу брукситу) і певної кількості залишку MgH_2 . Цей факт показує, що утворення твердих частинок типу $(\text{MgCl}_2)_x \cdot (\text{MgO})_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ в досліджуваних умовах є малоімовірним і зниження рН реакційної суміші має інший характер.

Вплив природи та вмісту кислот. Дослідження впливу кислот на реакцію гідролізу гідриду магнію проведено авторами [30]. Особливу увагу тут було приділено цитратній кислоті $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (або H_3Cit).

Після кульового помелу магнію у водні РФА отриманого гідриду показав, що зразок MgH_2 містить дві модифікації нанокристалічного гідриду магнію, а саме, $\alpha\text{-MgH}_2$ (~77 %) та метастабільний $\gamma\text{-MgH}_2$ (~23 %) Одержаний гідрид магнію та цитратну кислоту змішували помелом в інертних умовах у млині Spex 2000D в пропорціях $\text{MgH}_2/\text{H}_3\text{Cit}$ від 1/10 до 2/1 wt.part. За результатами замірів параметрів гідролізу системи " $\text{MgH}_2\text{-H}_3\text{Cit}$ " виявлено, що всі кінетичні криві виділення водню характеризуються пролонгованою лінійною ділянкою (рис. 10), яка триває до завершення реакції.

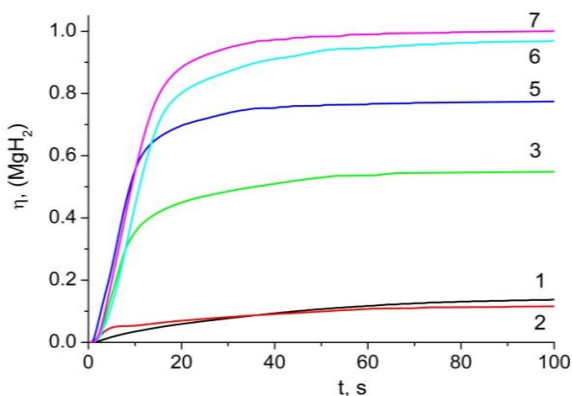


Рис. 10. Кінетичні криві виділення водню з композицій " $\text{MgH}_2/\text{H}_3\text{Cit}$ "

Fig. 10. Kinetic curves of hydrogen generation from the composition " $\text{MgH}_2/\text{H}_3\text{Cit}$ "

ВИСНОВКИ

1. Проведений авторами огляд літератури та результати власних дослідження нових композитних матеріалів на основі магнію показують переваги механохімічного гідрування проти звичайного: вища швидкість, непотрібна високотемпературна активація, повне перетворення $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$,

утворення нанокристалічного матеріалу; гомогенний розподіл компонентів у композитах тощо.

2. Значне покращення параметрів сорбції-десорбції водню відбувається при внесенні вибраних каталітичних додатків (перехідні метали та їх оксиди, ІМС, комплексні гідриди тощо). Наприклад, пришвидшення у 4 рази механохімічного синтезу MgH_2 можна досягти після введення субоксидів на основі $(\text{Ti}, \text{Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$.

3. Досліджено процеси гідролізу гідриду магнію та його похідних, як матеріалів для генерування водню. Цей спосіб одержання водню викликає великий інтерес як екологічно чиста і безпечна технологія, яка є особливо важлива для розробки портативних систем енергопостачання, де водень використовується для живлення паливного елемента

4. Досліджували також гідроліз гідриду магнію у водних розчинах з додатками хлоридів металів та в лимонній кислоті. У таких розчинах ступінь конверсії гідролізу матеріалів на основі MgH_2 суттєво покращується.

1. Бурячок Т. О., Буцьо З. Ю., Варламов Г. Б., Дубовської С. В., Жовтянський В. А. *Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. Кн. 5 : Електроенергетика та охорона навколишнього середовища. Функціонування енергетики в сучасному світі* / Наук. ред. В. Н. Клименко, Ю. О. Ландау, І. Я. Сігал. 2013. – 390 с.
2. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические электроустановки. Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 18. С. 8-14.
3. Денис Р. В., Березовець В. В., Завалій І. Ю. Матеріали – сорбенти водню на основі магнію У кн.: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* / За ред. Походенка В. Д., Скорохода В. В., Солоніна Ю. М. К.: КІМ. 2010. – 496 с.
4. Завалій І. Ю., Денис Р. В., Вербовицький Ю. В., Березовець В. В., Штендер В. В. Магнійовмісні сполуки, сплави та композити як ефективні поглиначі водню / У кн.: *Водень в альтернативній енергетиці та нових технологіях* // за ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. С. 158–166.
5. Chao C. H., Jen T. C. Reaction of magnesium hydride with water to produce hydrogen. *Appl. Mech. Mater.* –2013. – 302. – P. 151–157.
6. Patnaik P. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances. 3rd ed. Wiley. 2008. P. 630-642. ISBN: 978-0-471-71458-3.
7. Grosjean M. H., Roue L. Hydrolysis of Mg-salt and MgH_2 -salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production // *J. Alloys and Compds.* – 2006. – 416. – P. 296–302.
8. Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen. / T. Hiraki, S. Hiroi, T. Akashi, N. Okinaka, T. Akiyama // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – 37. P. 12114–12119.
9. Ho Y. H. Hydrogen generation from magnesium hydride by using organic acid. University of Wisconsin-Milwaukee. 2013. Theses and Dissertations. P. 286.
10. Zhao Z., Zhu Y., Li L. Efficient catalysis by MgCl_2 in hydrogen generation via hydrolysis of Mg-based hydride prepared by hydriding combustion synthesis // *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – P. 5509–5511.

11. *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials* / M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Rou  , J.-Y. Huot // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – 31. – P. 109–119.
12. *Kinetics and mechanism of hydrolysis of MgH₂ in MgCl₂ solutions* / V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, V. A. Yartys // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2021. – 46. – P. 40278–40293.
13. *Enhanced hydrogen generation properties of MgH₂-based hydrides by breaking the magnesium hydroxide passivation layer* / L. Ouyang, M. Ma, M. Huang, R. Duan, H. Wang, L. Sun // *Energies*. – 2015. – 8. – P. 4237–4252.
14. *The effect of particle size on hydrolysis properties of Mg₃La hydrides* / J. M. Huang, R. M. Duan, L. Z. Ouyang, Y. J. Wen, H. Wang, M. Zhu // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – 39. – P. 13564–13568.
15. *Huot J., Liang G., Schulz R. Magnesium-based nanocomposites chemical hydrides* // *J. Alloys Compd.* – 2003. – 353. – P. L12–L15.
16. *Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review.* *Int J Hydrogen Energy* – 2007. – 32. – P. 1121–1140.
17. *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future* / V. A. Yartys, M. V. Lototsky, E. Akiba, R. Albert, V. E. Antonov, J. R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C. E. Buckley, J. M. Bellosta von Colbe, J.-C. Crivello, F. Cuevas, R. V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D. M. Grant, B. C. Hauback, T. D. Humphries, I. Jacob, T. R. Jensen, P. E. de Jongh, J.-M. Joubert, M. A. Kuzovnikov, M. Latroche, M. Paskevicius, L. Pasquini, L. Popilevsky, V. M. Skripnyuk, E. Rabkin, M. V. Sofianos, A. Stuart, G. Walker, H. Wang, C. J. Webb, M. Zhu // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – 44. – P. 7809–7859.
18. *Baran A. and Polanski M. Magnesium-based materials for hydrogen storage – A scope review* // *Materials*. – 2020. – 13, № 18. – P. 3993.
19. *Webb C. J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2015. – 85. – P. 96–106.
20. *Zavaliy I. Yu., Berezovets V. V., Denys R. V. Nanocomposites based on magnesium for hydrogen storage: achievements and prospects (A survey)* // *Materials Science*. – 2019. – 54. – P. 611–626.
21. *Synthesis and properties of MgH₂-based nanocomposites* / I. Zavaliy, V. Berezovets, V. Kordan, A. Kytsya // *7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021*. October 5-7, 2021 (a). Kyiv, Ukraine. P.
22. *Mg–TiN and Mg–ZrN nanocomposites as efficient materials for the accumulation and generation of hydrogen* / I. Yu. Zavaliy, V. V. Berezovets, I. V. Oshchapovsky, T. M. Zasadnyy // *Materials Science*. – 2021. – 57. – P. 53–60.
23. *MgH₂–ZrN composites for hydrogen generation by hydrolysis* / I. Y. Zavaliy, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, Yu. M. Solonin, V. Kordan // *Powder Metall Met Ceram*. – 2022. – 60. – P. 698–705.
24. *Zavaliy I. Yu., Denys R. V., Berezovets V. V. Mechanochemical methods for the synthesis of new magnesium-based composite materials for hydrogen accumulation* // *Materials Science*. – 2009. – 45. – P. 248–257.

25. Magnesium composites with additions of oxygen-stabilized η -Zr₄Fe₂O_{0.5} for effective hydrogen accumulation / V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliiy, V. Paul-Boncour // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2014. – 53. – P. 335–342.
26. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH₂ / V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliiy, and Y. V. Kosarchyn // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – 47. – P. 7289–7298.
27. Hydrogen generation by the hydrolysis of MgH₂ / Y. V. Verbovytskyy, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Y. Zavaliiy, V. A. Yartys // *Materials Science.* – 2020. – 56. – P. 1–14.
28. Berezovets V., Kytsya A., Verbovytskyy Yu., Zavaliiy I., Yartys V. Hydrolysis of MgH₂ in MgCl₂ solutions as an effective way for hydrogen generation. *In book: Yartys V., Solonin Yu., Zavaliiy I. (Eds). Hydrogen-based energy storage: status and recent developments.* Lviv: “Prostir-M”, – 2021. – P. 38–52.
29. Yartys V., Zavaliiy I., Pirskey Yu., Solonin Yu., Berezovets V., Manilevich F., Verbovytskyy Yu., Kytsya A., Kutsyi A. Hydrogen generation by hydrolysis of metals and hydrides for portable energy supply (An overview of the tasks and outcome of the NATO SPS Project G5233; NATO country: Norway; NATO Partner country: Ukraine). *In book: Yartys V., Solonin Yu., Zavaliiy I. (Eds). Hydrogen-based energy storage: status and recent developments.* Lviv: “Prostir-M”, – 2021. – P. 15–37.
30. Generation of hydrogen by the hydrolysis of mixtures of magnesium hydride with citric acid / V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, T. M. Zasadnyy, I. Yu. Zavaliiy, V. A. Yartys // *Materials Science.* – 2022. – 58. – P. 350–356.
31. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B.* – 1993. – 192 – P. 55
32. COPASI – a Complex Pathway Simulator / S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, U. Kummer // *Bioinformatics.* – 2006. – 22, No. 24. – P. 3067–3074.
33. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen / M. Lototskyy, J. M. Sibanyoni, R. V. Denys, M. Williams, B. G. Pollet, V. A. Yartys // *Carbon,* –2013. – 57. – P. 146–160.
34. *Zavaliiy I. Y.* Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based η -phases // *Journal of Alloys and Compounds* – 1999. – 291. – P. 102–109.
35. The crystal structure of the oxygen-stabilized η -phase Zr₃V₃O_xD_{9.6} / I. Y. Zavaliiy, W. B. Yelon, P. Y. Zavalij, I. V. Saldan, V. K. Pecharsky // *Journal of Alloys and Compounds* – 2000. – 309. – P. 75–82.
36. *Blaine R. L., Kissinger H. E.* Homer Kissinger and the Kissinger equation // *Thermochimica Acta* – 2012. – 540. – P. 1–6.
37. Development of a high-storage-density hydrogen generator using solid-state NaBH₄ as a hydrogen source for unmanned aerial vehicles / S. Kwon, M. J. Kim, S. Kang, T. Kim // *Applied Energy.* – 2019. – 251. – P. 113331.
38. Hydrogen generator integrated with fuel cell for portable energy supply / V. Yartys, I. Zavaliiy, V. Berezovets, Yu. Pirskey, F. Manilevich, A. Kytsya, Yu. Verbovytskyy, Yu. Dubov, A. Kutsyi // *Journal of Physics: Energy.* – 2022. – 5. – P. 014014.

39. Clean hydrogen production by the hydrolysis of magnesium-based material: Effect of the hydrolysis solution / S. Al Bacha, A. Thienpont, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet // Journal of Cleaner Production. – 2021. – 282. – P. 124498.
40. Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction / S. Al Bacha, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, F.J. Castro, M. Nakhl, J.-L. Bobet // J. Power Sources. – 2020. – 479. – P. 228711.

NANOCOMPOSITES BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE FOR HYDROGEN STORAGE AND GENERATION (OVERVIEW)

Ihor ZAVALIY, Vasyl BEREZOVETS, Leonid SYSA

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy
of Sciences of Ukraine
Naukova str., 5, 79060 Lviv, Ukraine
ihor.zavaliy@gmail.com

An overview of scientific results obtained during the last decade in the department of hydrogen technologies and hydride materials science at PhMI of the NAS of Ukraine is presented. The influence of different catalysts on the efficiency of magnesium hydrogenation was determined. Pure metals in the form of nanopowders, nitrides and subnitrides of titanium and zirconium, oxides and suboxides of Ti and Zr, graphite, carbon nanotubes, etc. were used as catalysts. It is shown that these additives make it possible to obtain composites based on magnesium hydride with improved hydrogen sorption/desorption parameters. The process of hydrogen generation from the obtained composites by hydrolysis in water and in chloride solutions of various concentrations was also studied in detail. In the research process, modern methods and devices were used: reactive ball milling, X-ray phase and structural analyses, scanning electron microscopy and energy dispersive analysis, etc. It is shown the perspective of the application of the synthesized composite materials for the devices of portable energy supply.

Key words: magnesium hydride, hydrogen, composites, reactive ball grinding, thermal desorption of hydrogen, hydrolysis

УДК 539

**ВИБРАНІ МАТЕМАТИЧНІ ПРОБЛЕМИ ТЕРМОМЕХАНІКИ
МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕВИХ
ПЛАСТИН ПРИ НАГРІВІ РУХОМИМИ ДЖЕРЕЛАМИ ТЕПЛА
ЗА ВРАХУВАННЯ СТРУКТУРНИХ ЗАЛИШКОВИХ
ДЕФОРМАЦІЙ**

Олександр ГАЧКЕВИЧ, Тереза КОЗАКЕВИЧ, Роман КУШНІР

*Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України
вул. Наукова, 3Б, Львів, 79060, Україна
teresak@ukr.net*

Обговорено вибрані математичні проблеми термомеханіки, що виникають при вивченні залишкових структурного і напруженого станів низьколегованих маловуглецевих сталевих пластин при високотемпературному нагріві рухомими нормальними розподіленими джерелами тепла, з декількома центрами локалізації за подальшого монотонного охолодження, а також з урахуванням при цьому наявності окремих додаткових термічних і технологічних факторів.

Ключові слова: математичні проблеми термомеханіки, залишкові структурний та напружений стани, термічний (технологічний) нагрів, рухомі джерела тепла, фазові складові, питомий об'єм.

Вступ

У багатьох галузях сучасного машинобудування, енергетиці та ін. галузях виробництва широко використовуються сталі різного функціонального призначення. Для надання сталевим елементам конструкцій та приладів необхідних фізико-механічних властивостей в інженерній практиці застосовується термічна обробка, що здійснюється, як правило, з

використанням локальних газових, електричних, електромагнітних, інфрачервоних, лазерних та ін. нагрівачів.

При локальному технологічному нагріві в процесах виготовлення та обробки елементів сучасних конструкцій та машин з маловуглецевих низьколегованих сталей як правило використовують рухомі джерела нагріву, математичний опис яких має свої особливості.

Термічна обробка сталей включає різні операції теплового впливу на метал, при якому відбуваються зміни структури, фазового складу, напруженого стану та відповідно фізичних властивостей, рівня вільної енергії фаз, значення та розподілу мікро- та макронапружень та ін. Для сталей, які є різні за хімічним складом та фазово-структурним станом, залежно від цілі термообробки, її пов'язують з умовами нагріву до певної температури, тривалістю перебування при цій температурі, умовами охолодження (швидкістю охолодження, характером зміни температури тощо). Ці фактори впливають на: зміну фазового стану та мікроструктури сталі; рівня мікро- та макронапружень; міцність і в'язкість сталі; величини залишкових деформацій та напружень.

Високі температури нагрівання та режими подальшого охолодження можуть суттєво змінювати фазовий стан сталі, що зумовлює зміну її механічних властивостей (твердості, міцності, пластичності, в'язкості та ін.), а також призводить до утворення у відповідних елементах поряд із пластичними, і структурних залишкових деформацій та напружень, значення яких можуть перевищувати допустимі.

Тому актуальною є розробка нових математичних моделей, які дозволяють дослідити тепловий та напружений стани у сталевих виробах, зокрема, у пластинчастих елементах конструкцій, у процесі технологічного високотемпературного нагріву з метою отримання раціональних режимів термообробок, а також покращення їх експлуатаційних властивостей.

Вихідні припущення та залежності

Зміна структури сталей відбувається при різних операціях термічної обробки і робить свій внесок у зміну властивостей сталей. Розрізняють фазові перетворення в сталях при нагріванні та при охолодженні. Як правило, розглядають такі основні фази при перетвореннях: аустеніт (A), мартенсит (M), бейніт (B), ферито-перліт (FP). Перехід однієї фази до іншої визначається різницею їхньої вільної енергії, а критичні точки є точками рівності вільних енергій співіснуючих фаз. Саме поліморфні перетворення в залізі визначаються перебудовою решіток об'ємно – центрованої кубічної ґратки (Fe_α) при нагріванні в гранецентровані кубічні ґратки (Fe_γ), і навпаки при охолодженні (тобто $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$).

У зв'язку з тим, що густина Fe_γ ($8,0 \div 8,1$ г/см³) вища, ніж Fe_α ($7,8$ г/см³) $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$ перехід пов'язаний із збільшенням об'єму. Для сталі

перетворення аустеніту в мартенсит, ($A \rightarrow M$), пов'язане зі збільшенням об'єму приблизно на 1-4% в залежності від кількості вмісту в сталі вуглецю. Так як це перетворення відбувається у всіх елементарних комірках кристалічних ґраток заліза, між цими комірками виникають високі мікронапруження, які сумуються по підобластях та викликають у них утворення високих рівнів напружень. При утворенні аустеніту, в процесі охолодження рівноважних фаз (фериту та карбіду), теж відбувається збільшення об'єму, проте менше (~1%) ніж при утворенні мартенситу.

Зауважимо, що при описі явищ пов'язаних з фазовими перетвореннями, часто застосовують багатоконтинуумний підхід. Відповідно до нього приймається, що в елементарному об'ємі міститься одночасно кілька фаз, що відрізняються своїм відсотковим вмістом [5-8, 12, 14-15, 20-21]. Такий підхід, у наближенні адитивного вкладу розглядуваних характеристик фаз, які приписуються конкретній точці, дозволяє визначити ряд параметрів явища, що відбувається в цій точці.

Останніми роками значну увагу в літературі приділяють різним питанням оптимізації процесів деформування пружних систем залежно від умов технологічного нагріву. Актуальними є методики оптимізації характеристик рухомих розподілених джерел тепла з декількома центрами локалізації або застосування додаткових термічних чи технологічних факторів, що змінюють відсотковий вміст мартенситу (за критерієм мінімуму максимального вмісту мартенситу M_{max}) при зменшенні рівня залишкових напружень у виробках, зокрема, тонких маловуглецевих низьколегованих сталевих пластинах, після високотемпературного нагріву рухомих розподіленим джерелом тепла.

Структурні фазові перетворення у сталях пов'язані властивостями цих сплавів у широкому діапазоні. Тому, як зазначено вище, за допомогою теплових впливів, які полягають у нагріванні, витримці за певної температури та подальшому охолодженні сплаву можна отримувати матеріали з різними механічними властивостями.

Особливістю більшості видів термообробки є локальний характер нагріву, який має певну специфіку. По-перше, при термічній обробці, як і при зварюванні, локальний нагрів викликає появу залишкових напружень, що врівноважуються між зонами, які нагріваються до різних температур. По-друге, у зонах переходу від локально нагрітих до не нагрітих виникає градієнт температури, який може викликати структурні перетворення та зміну механічних властивостей сталей.

Тому актуальним є опрацювання недостатньо висвітлених у літературі матеріалознавчих та фізико-математичних аспектів методології моделювання та визначення просторового неоднорідного фазового складу при охолодженні та зумовлених ним залишкових напружень у сталевих тілах при локальному високотемпературному нагріві, а також їх оптимізація з метою отримання певних механічних властивостей тіл і рівня залишкових напружень.

Фізичні процеси при фазових перетвореннях та їх математичний опис

При дослідженні та вивченні процесів, зокрема фазових змін, що протікають у металах, за термічної дії, відомі два основні підходи. При одному - базуються на параметричних рівняннях процесів, одержаних під час статистичної обробки експериментальних даних [1-2, 9-11, 17-19]. Вони пов'язують вихідні параметри (напр., необхідну температуру нагріву, потужність і вид теплових джерел і т. п.) з вхідними параметрами (хімічним складом матеріалу, режимом нагріву та ін.) без аналізу фізичних процесів у металах при термічному впливі. Тому їх використання обмежене областю зміни вхідних параметрів під час проведення експериментів.

Другий підхід включає аналіз фізичних процесів у металах при термічній обробці. Тут використовують такі дані: аналітичні залежності законів металофізики, регресивні рівняння (отримані методами математичної статистики), що описують характеристики поліморфних перетворень [5-7, 20 та ін.]. Побудовані на цьому підході розрахункові методики мають більш універсальний характер, ніж параметричні рівняння. Саме другий підхід використовують при описі розглянутих процесів при монотонних режимах зниження температури, що в цілому часто відбувається на практиці (при цьому приймають ряд спрощуючих припущень: відсутні термопластичні деформації; температури початку охолодження вищі за температуру поліморфних перетворень; напруження не перевищують межі пластичості і не впливають на фазовий склад та ін.).

На підставі другого підходу в роботах [3, 14-15] запропоновано макроскопічну математичну модель опису фазового складу та залишкового напруженого стану в тілах, виготовлених з низьколегованих маловуглецевих сталей при нагріві до утворення зон повної аустенізації металу за подальшого монотонного охолодження в діапазоні температур поліморфних перетворень, яка є на наш погляд досить перспективною для розглядуваної проблематики задач. Тут вміст фазових складових встановлюється з використанням встановлених згаданих інтерполяційних математичних залежностей, а залишкові напруження пов'язуються зі зміною об'єму фазових складових аналогічним чином як при описі температурних напружень. При цьому приймають, що ці залежності мають місце у кожній точці тіла (аналог принципу локальної термодинамічної рівноваги).

Відомі та інші підходи до опису фазових змін і викликаних ними залишкових напружень у тілах за термічних впливів, зокрема моделі ефективного теплового джерела [4].

Приймаємо за вихідний другий підхід.

Розрахункова схема

Виходимо з відповідної до згаданої математичної моделі розрахункової схеми розв'язування сформованих комплексних задач термомеханіки за

врахування фазових перетворень про визначення залишкових структурного та напруженого станів розглянутих пластин при нагріві рухомими нормально розподіленими джерелами тепла та подальшому їх монотонному охолодженні, що складається з чотирьох етапів:

- ✓ знаходження температурного поля [13-14, 17-22], яке ґрунтується на формулюванні та розв'язанні відповідних двовимірних початково-крайових задач теплопровідності для тонкої пластини при локальному високотемпературному нагріві рухомими нормально розподіленими джерелами тепла з урахуванням розглядуваних термічних чи технологічних факторів, до температури повної аустенізації в околі зони максимального нагріву та подальшого монотонного охолодження до натурального стану;

- ✓ обчислення (з використанням відомих аналітичних інтерполяційних залежностей) відсоткового вмісту наявних фазових складових: мартенситу, бейніту та фериту-перліту при монотонному охолодженні від температури повної аустенізації до температури мінімальної стійкості аустеніту, отриманих на підставі статистичного аналізу [5-7, 20] (при встановленому на основі даних першого етапу часу перебування точок пластини в інтервалі температур $850^{\circ}\text{C} \div 500^{\circ}\text{C}$ поліморфних перетворень (прийнятому в статистичних даних) при монотонному охолодженні);

- ✓ визначення характеристик механічних властивостей (твердості, міцності, в'язкості та ін.) на основі даних результатів статистичного аналізу, що описують механічні властивості сталі залежно від відсоткового вмісту залишкових фазових складових та хімічного складу розглядуваного типу сталі після монотонного охолодження [5-7, 20];

- ✓ встановлення залишкового напруженого стану розглядуваних сталевих пластин на основі розв'язування відповідної задачі термомеханіки, сформульованої відносно переміщень [10-12, 14]. Тут вихідною є залишкова деформація, яка зумовлена різним відсотковим вмістом фазових складових (при різних їх густинах), що виникають при структурному перетворенні, викликаному термічною обробкою. Відповідно до принципу адитивності деформація, викликана різним відсотковим змістом наявних фазових складових (при наявних їх питомих об'ємах), визначається формулою

$$e_a = \eta_M \xi_M + \eta_B \xi_B + \eta_{FP} \xi_{FP},$$

де $\xi_M = 0,01 \cdot M$ (відсотковий вміст мартенситу), $\xi_B = 0,01 \cdot B$ (– бейніту), $\xi_{FP} = 0,01 \cdot FP$ (– ферито-перліту). Ця деформація відповідає, при врахуванні відомих експериментальних даних [10-12, 14, 21], зміні питомого об'єму вихідного ферито-перліту $V_{FP} \equiv 1 / \rho_{FP} = 0,1274 \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^3/\text{кг}$, де ρ_{FP} – густина ферито-перліту) при аустенізації та наступній зміні питомого об'єму утвореного аустеніту на відсоткові об'ємні частини: мартенситу ($V_M \equiv 1 / \rho_M$, де ρ_M – густина мартенситу), бейніту ($V_B \equiv 1 / \rho_B = 0,1277 \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^3/\text{кг}$, де ρ_B – густина бейніту) і ферито-перліту ($V_{FP} = V_{FP}$ вихідного).

У складових підзадачах розрахункової схеми фізико-механічні характеристики матеріалів приймаються постійними. Їхні значення встановлені в літературі при вирішенні теоретичних та експериментальних задач дугового зварювання маловуглецевих пластин, а також наварювання на них технологічних валиків [3, 14-15].

Фазовий склад, що утворився при охолодженні до температур менших 500°C , не змінюється при наступному охолодженні, згідно відомих експериментальних результатів при отриманні згаданих раніше термкінетичних діаграм розпаду аустеніту, які є основою використовуваних статистичних залежностей, що описують вміст фазових складових.

Математична постановка температурної задачі і методика розв'язку

На першому етапі вихідною є відповідна задача теплопровідності. У використовуваній математичній моделі з метою спрощення опису ізотерм та визначення часу перебування точок тіла в діапазоні температур поліморфних перетворень розглядають тонкі пластини, коли можна прийняти, що прогрів за товщиною здійснюється значно швидше за розподіл тепла в серединній площині. При цьому вихідне рівняння теплопровідності приймається у двовимірному наближенні щодо поздовжніх координат.

Відповідно до викладеного, розглядається тонка пластина при відомому розподілі початкової температури. Пластина локально нагрівається симетричними відносно середини поверхні нормально розподіленими джерелами тепла, які можуть мати декілька центрів локалізації (джерела рухаються прямолінійно з постійною швидкістю v та паралельно до осі Ox_2) до температур, які перевищують A_{C_3} (температуру повної аустенізації сталі) в окремих її підобластях та знаходиться в умовах конвективного теплообміну з довкіллям при однаковому коефіцієнті тепловіддачі з обох поверхонь пластини.

У прийнятому наближенні визначення температури $t(M, \tau)$ у довільній точці пластини M у загальному випадку в нерухомій системі координат $Ox_1x_2x_3$ для моменту часу τ зводиться до розв'язання тривимірної задачі теплопровідності в області Ω , що описується рівнянням

$$\partial^2 t / \partial x_3^2 + \Delta t - (1/a) \partial t / \partial \tau = -Q / \lambda, \quad (1)$$

де $\Delta = \partial^2 / \partial x_1^2 + \partial^2 / \partial x_2^2$ – двумірний оператор Лапласа, λ і a – коефіцієнти теплопровідності і температуропроводности, $Q(x_1, x_2, x_3, \tau)$ – густина джерел тепла, τ – час.

Нехай через поверхні $x_3 = \pm h$ пластини здійснюється теплообмін з довкіллям відповідно до закону Ньютона. Тоді

$$\partial t^{\pm} / \partial x_3 \pm (Bi^{\pm} / h)(t^{\pm} - t_c^{\pm}) = 0, \text{ при } x = \pm h, \quad (2)$$

де $Bi^\pm(x_1, x_2)$ – коефіцієнти Біо ($Bi^\pm = \alpha^\pm h / \lambda$) на поверхнях $x_3 = \pm h$, $\alpha^\pm$ – коефіцієнти тепловіддачі з поверхонь, $t_c^\pm(x_1, x_2, \tau)$ – температури середовищ, що омивають ці поверхні. Тут і далі знаками $(\pm)$ позначені відповідні величини, що відповідають $x_3 = \pm h$.

На торцевих поверхнях (краях) пластини можуть бути задані умови теплообміну першого – третього роду, зокрема:

$$\partial t / \partial x_1 = 0 \text{ при } x_1 = \pm \infty; \partial t / \partial x_2 = 0 \text{ при } x_2 = \pm \infty. \quad (3)$$

Початкову умову приймемо у вигляді

$$t(x_1, x_2, x_3, \tau) = t_0 \text{ при } \tau = 0. \quad (4)$$

Припускаємо, що розподіл температури щодо товщинної координати x_3 описується многочленом третього ступеня (кубічним многочленом), а саме [14]

$$t(x_1, x_2, x_3, \tau) = a_0(x_1, x_2, \tau) + a_1(x_1, x_2, \tau)x_3 + a_2(x_1, x_2, \tau)x_3^2 + a_3(x_1, x_2, \tau)x_3^3. \quad (5)$$

Вводимо усереднені характеристики температури таким чином:

$$T_1(x_1, x_2, \tau) = 1 / 2h \int_{-h}^h t(x_1, x_2, x_3, \tau) dx_3, \quad (6)$$

$$T_2(x_1, x_2, \tau) = 3 / 2h^2 \int_{-h}^h x_3 t(x_1, x_2, x_3, \tau) dx_3.$$

Інтегруючи (4) у відповідності з (6) отримуємо початкові умови:

$$T_1(x_1, x_2, \tau) = t_0, \quad T_2(x_1, x_2, \tau) = 0 \text{ при } \tau = 0. \quad (7)$$

Таким чином, температура t , згідно (5)–(7), виражається у тривимірному випадку за допомогою двох усереднених характеристик (6) та заданих умов теплообміну (2), причому ці характеристики визначаються з відповідної вже двовимірної щодо координат задачі (до якої зведено вихідну тривимірну температурну задачу). Розглянуто симетричний щодо серединної площини пластини нагрів.

Обмежувались нормально розподіленими джерелами тепла, що рухаються, густина теплової енергії в яких змінюється за нормальним (Гаусовим) законом. Як відзначалось, такі розподіли створюють стандартні газові, електричні, електромагнітні, інфрачервоні та ін. промислові нагрівачі. У дослідженнях використано запропонований у роботах [3, 14-15] математичний опис згаданих рухомих джерел. Зокрема, для джерела, що рухається, з одним центром локалізації, його математичний опис (у рівнянні (1)) має вигляд:

$$\bar{Q} \equiv \bar{Q}_1 = Q_1^* / 2\pi\sigma \exp\left[-\left(x_2^2 + (x_1 - x_1^0)^2\right) / 2\sigma\right], \quad (8)$$

Тут $x_1^0 = \nu \tau$, Q_1^* – потужність джерела тепла на одиницю довжини (кВт/м), $\bar{\sigma}$ – параметр розсіювання (м^2), ν – швидкість руху джерела тепла (м/с).

Задача про знаходження температурного поля сформульована в припущенні, що основним фактором при визначенні кінцевого фазового складу і наступних залишкових напружень є час перебування точки, яка розглядається, в діапазоні температур поліморфних перетворень. Час обчислюється на підставі наявної температури. При цьому приймається, що всі існуючі фактори, включаючи додаткове виділення тепла при фазових перетвореннях несуттєво змінюють температурне поле, обумовлене діючими джерелами тепла та умовами теплообміну з довкіллям.

Пластина вважається дуже тонкою і процес теплопровідності для тонкої сталевієї пластини при розглянутих швидкостях руху джерела та їх розподілах у поздовжніх напрямках приймається повільнішим, ніж за товщиною. Це дозволяє суттєво спростити процедуру визначення ізотерм, які є вихідними відносно часу перебування точок у діапазоні температур фазових перетворень. Однак наведена кубічна апроксимація розподілу температури за товщиною пластини дозволяє узагальнення моделі, що використовується, і на випадок зміни температури по товщині.

Обчислення відсоткового змісту фазових складових та параметрів механічних властивостей сталей

Згідно з наведеною розрахунковою схемою на другому етапі знаходиться фазовий склад розглянутих маловуглецевих низьколегованих сталевих пластин при вже відомих на підставі розв'язків задачі першого етапу розподілах температури.

Основним параметром, що визначає цей склад у використаному підході, є час знаходження точок пластини при монотонному охолодженні в температурному інтервалі поліморфних перетворень для сталей даного типу: від температури повної аустенізації A_{C_3} ($\approx 850^\circ\text{C}$) до температури мінімальної стійкості аустеніту T_m ($\approx 500^\circ\text{C}$).

На підставі отриманих на першому етапі розв'язків задачі теплопровідності знаходимо час τ^* охолодження від A_{C_3} до T_m для точок, температура яких задовольняє умові $T' \geq A_{C_3}$ і час охолодження τ^{**} від температури T' до T_m для точок, температура яких задовольняє умові $A_{C_1} \leq T' < A_{C_3}$ (A_{C_1} – температура початок аустенізації сталей, за яку приймається 723°C).

При цьому для встановлення часу перебування точки тіла $x = \{x_1, x_2\}$, що розглядається, у виділеному діапазоні температур $850 \div 500^\circ\text{C}$ поліморфних перетворень використовуються умови:

$$T(x, \tau_1) = A_{C_3}, T(x, \tau_2) = T_m, \tau^* = \tau_2 - \tau_1 \quad (9)$$

– для точок, які мають початкову температуру (до охолодження) $T' \geq A_{C_3}$ та

$$T(x, \tau'_1) = T', T(x, \tau_2) = T_m, \tau^{**} = \tau_2 - \tau'_1 \quad (10)$$

– для точок, температура яких належить інтервалу $[A_{C_1}; A_{C_3}]$. Тут τ_1, τ_2, τ'_1 моменти часу досягнення відповідних температур.

При відомих τ^* і τ^{**} для кожної точки тіла вміст мартенситу, бейніту і ферито-перліту визначається наступними, отриманими в роботах [5-7, 20] та визначеними формулами статистичного аналізу, узагальненими співвідношеннями:

$$\begin{aligned} M(\tau^0) &= 100\beta(1 - \Phi((\ln \tau - \ln \tau_M) / \ln S_M)), \\ (FP)(\tau^0) &= 100\beta \Phi((\ln \tau - \ln \tau_{FP}) / \ln S_{FP}) + (1 - \beta)100, \\ B(\tau^0) &= 100\beta - M(\tau^0) - (FP)(\tau^0), \end{aligned} \quad (11)$$

де $M(\tau^0), (FP)(\tau^0), B(\tau^0)$ відповідно відсотковий вміст мартенситу, ферито-перліту, бейніту в розглянутій точці тіла; $\Phi(\tau)$ – функція нормального розподілу; τ^0 – наведена тривалість охолодження в діапазоні температур $T' \div T_m$; β ($0 \leq \beta \leq 1$) – коефіцієнт, що враховує вміст аустеніту при охолодженні від температури T' за умови $A_{C_1} \leq T' < A_{C_3}$; $\ln \tau_M, \ln \tau_{FP}, \ln S_M, \ln S_{FP}$ – відповідні коефіцієнти, що описуються певними співвідношеннями при відомому хімічному складі сталі для окремих типів маловуглецевих низьколегованих сталей [5-7, 20].

На третьому етапі встановлюються механічні властивості сталі після монотонного охолодження. Для цього використовуються відомі з [5, 7, 21] результати циклу досліджень механічних властивостей зразків з низьколегованої маловуглецевої сталі, залежно від часу перебування зразка в діапазоні температур поліморфних перетворень за його монотонного охолодження, вихідного хімічного складу та знайдених на другому етапі відсоткового вмісту фазових складових, що утворилися.

У результаті статистичної обробки відповідних діаграм для фіксованого типу стали отримано (з використанням методів багатовимірного регресивного аналізу з послідовним виключенням незначних регресорів) відповідні інтерполяційні формули [5, 7].

Механічні властивості зони термічного впливу в маловуглецевих низьколегованих сталях суттєво залежать від вмісту окремих фазових складових, особливо мартенситу. Роль легуючих елементів проявляється переважно у зміні фазового складу металу ЗТВ і, меншою мірою, механічних

властивостей його фазових компонентів. Можна прийняти, що механічні властивості зони термічного впливу адитивно залежать від вмісту та властивостей фазових компонентів [14].

Просторова залежність механічних характеристик матеріалу тіла дуже важлива при механічних розрахунках на етапі формування структури та в умовах експлуатаційного термомеханічного навантаження. Враховуючи це, актуальною та важливою є підзадача розрахунку кількісних значень характеристик механічних властивостей залежно від умов охолодження.

Залишковий напружений стан

Для визначення залишкових напружень необхідні відомі значення залишкової деформації (об'ємної залишкової деформації), які пов'язані з питомими об'ємами основних фазових складових, що утворюються [10, 12] (мартенсит, бейніт, ферито-перліт).

Задачу про знаходження залишкових деформацій сформульовано на основі підходу методу умовних залишкових деформацій при відомій деформації фазових складових.

Розглядаються питання пов'язані з коректним обчисленням з достатньою точністю значень питомих об'ємів фазових складових, що утворюються при розпаді аустеніту на ферито-перліт, бейніт і мартенсит. Відома велика кількість даних, у тому числі експериментального характеру, про значення питомих об'ємів основних фазових складових, що утворюються при розпаді аустеніту в діапазоні температур поліморфних перетворень. Також є відомі експериментальні дані про збільшення в окремих випадках об'єму для сталі при перетворенні (розпаді аустеніту) рівному 0,1% на кожні 0,1% вуглецю.

Відомі також експериментальні дані [12] про значення питомих об'ємів залежно від температури та вмісту вуглецю, а також експериментальні дані (отримані у досить «чистому» експерименті автора [10] для сталей типу 3X13 та 3X14 при мартенситному перетворенні). Необхідно також відзначити дослідження в роботах [17-18], в яких вставлені значення питомих об'ємів при розпаді аустеніту для сталей S45C і SCM3.

Наведені дані не є однозначними. Їхній розрізнений характер є на нашу думку результатом наявності легуючих елементів і різного відсоткового вмісту вуглецю, а також умов охолодження та потребує певної систематизації.

На підставі аналізу наявних даних встановлено, що для розглянутих у моделі, описаній в роботах [5-7, 20-21], типів сталей при монотонному охолодженні нижче 500°C практично не змінюється розподіл відсоткового вмісту основних фазових складових, що утворилися. Залишкові напруження визначаються такими відсотковими вмістами та значеннями питомих об'ємів у нормалізованому стані (приведеному до температури $t = 20^\circ\text{C}$). При цьому, при незмінності відсоткового вмісту фазових складових, що утворилися, значення питомих об'ємів при охолодженні від 500°C до 20°C змінюються

істотно. Тому на цьому температурному проміжку структурні напруження матимуть характер тимчасових напружень, визначених миттєвими значеннями тільки питомих об'ємів фазових складових (при наявному незмінному їх відсотковому вмісті, що встановився при охолодженні до 500°C). Вони істотно залежать від вмісту вуглецю і температури, та будуть асимптотично прямувати до значень залишкових напружень при зниженні температури до натуральної.

Зазначимо, що така поведінка залишкових напружень залежно від температури може бути врахована у вихідній моделі, тобто ми можемо досліджувати у такому розумінні тимчасові структурні напруження, які зі зменшенням температури перетворюються на залишкові.

Обчислювальні аспекти методики

З використанням методу зважених нев'язок у поєднанні з методом кінцевих елементів побудовано методику числового розв'язування сформульованих складових підзадач наявних чотирьох етапів запропонованої розрахункової схеми поставленої вихідної комплексної задачі механіки за врахуванням структурних перетворень для тонкої пластини, виготовленої з маловуглецевої низьколегованої сталі.

На першому етапі, на основі МСЕ (зокрема методу Галеркіна [14-16]) у варіанті методу зважених нев'язок та сім'ї простих однокрокових-методів (для апроксимації розв'язків задачі за часом), розв'язана двовимірною нестационарна задача визначення температурного поля у пластині при нагріванні системою розподілених рухомих джерел тепла при конвективному теплообміні пластини з довкіллям (та за наявного розподіленого основного джерела і присутності додаткових термічних чи технологічних факторів).

На другому і третьому етапах розрахункової схеми при отриманому температурному полі (з урахуванням теплового режиму, що встановився), обчислений фазовий склад маловуглецевої низьколегованої сталеві пластини. Для цього використано дискретизацію області з температурної задачі, і попередньо будуються ізотерми за розв'язками задачі першого етапу при певних критичних температурах. Потім обчислюється час перебування кожної точки пластини в діапазоні температур поліморфних перетворень. Далі, на основі відомих співвідношень статистичного аналізу знаходять розподіл відсоткового вмісту мартенситу, бейніту та ферито – перліту в сталевій пластині при охолодженні. Тоді, за необхідності, маючи відсотковий вміст фазових складових та хімічний склад розглядуваного типу сталі [5,7], обчислюються характеристики механічних властивостей (твердості, міцності, в'язкості та ін.).

На останньому етапі розрахункової схеми двовимірною плоскою задачею теорії пружності для тонкої пластини в переміщеннях (при врахуванні структурної деформації при фазових перетвореннях у сталевих тілах), використовуючи МСЕ, зводиться до відповідної системи нелінійних алгебраїчних рівнянь

щодо значень переміщень. Залишкові напруження при відомих переміщеннях знаходимо з використанням відповідної залежності типу узагальненого закону Гука. Методика визначення залишкових напружень може бути узагальнена при врахуванні теплової деформації.

Розроблено пакет програм для реалізації чотирьохетапної числової методики розрахунку структурного та напруженого залишкових станів у низьколегованих маловуглецевих сталях. Програмне забезпечення дозволило провести цикл досліджень для широкого діапазону параметрів розглянутої комплексної задачі механіки, включаючи оптимізацію.

Приклад обчислення залишкових фазового та напруженого станів за високотемпературного нагріву рухомими трьома розподіленими джерел тепла

Проведено дослідження та параметричну оптимізацію фазового складу та залишкового напруженого стану пластини при нагріванні трьома джерелами тепла при геометричних параметрах $L = 20 \div 30 \cdot 10^{-3}$ м, $L_1 = 10 \div 20 \cdot 10^{-3}$ м та значення потужності додаткових джерел тепла $Q_2^* = Q_3^* = 40 \div 200$ кВт/м (див. Рис.1). У вихідному стані матеріал пластини має рівноважну ферито-перлітну структуру. Температура пластини постійна і дорівнює температурі зовнішнього середовища t_c . У цьому випадку математичний опис джерел тепла, згідно з (8) має вигляд

$$\begin{aligned} \bar{Q} = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2 + \bar{Q}_3 = 1 / 2\pi\sigma Q_1^* \exp \left[- \left(x_2^2 + (x_1 - x_1^0)^2 \right) / 2\sigma \right] + \\ + 1 / 2\pi\sigma Q_2^* \exp \left[- \left((x_2 - x_2^*)^2 + (x_1 - x_1^*)^2 \right) / 2\sigma \right] + \\ + 1 / 2\pi\sigma Q_3^* \exp \left[- \left((x_2 - x_2^{**})^2 + (x_1 - x_1^*)^2 \right) / 2\sigma \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Тут Q_1^* - потужність, локалізована в основному джерелі тепла (кВт/м), Q_2^* , Q_3^* , $Q_2^* = Q_3^*$ - потужності додаткових джерел тепла (кВт/м), $x_1^0 = \nu \tau$ (м), $x_1^* = \nu \tau - L$ (м), $x_2^* = x_2 + L_1 / 2$ (м), $x_2^{**} = x_2 - L_1 / 2$ (м), $\bar{\sigma}$ - параметр розсіювання (м²), ν - швидкість руху джерел, (м/с).

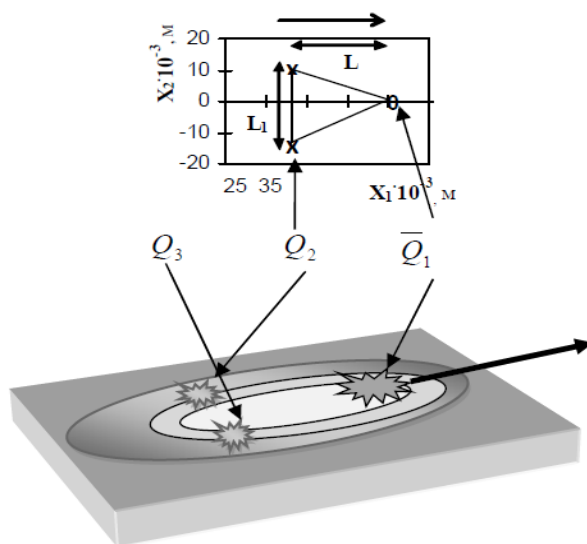


Рис. 1. Схема просторової локалізації системи трьох джерел

Fig. 1. Scheme of spatial localization of the system of three sources

На рис. 2 наведено при встановленому тепловому режимі розподіл температури, фазових складових та компонент залишкових напружень у пластині товщиною $h = 5 \cdot 10^{-3}$ м (при різних масштабах щодо координати x_2 на рис.2 при дії джерел тепла (12) (лінії 1 – 500°C , 2 – 723°C , 3 – 850°C , 4 – мартенсит, 5 – бейніт, 6 – ферито-перліт, %, 7 – σ_{11} , МПа, 8 – σ_{22} , МПа, 9 – σ_{int} – інтенсивність напружень, МПа).

На рис. 2 та в таблиці 1 проілюстровано залежності максимальних значень вмісту мартенситу та остаточних напружень від параметра L при фіксованих значеннях L_1 та $Q_2^* = Q_3^*$. При $L = 30 \cdot 10^{-3}$ м з ростом параметра потужності додаткових джерел тепла обчислити максимальний вміст мартенситу неможливо (утворюються три локальних незалежних джерела тепла, монотонного охолодження немає). Оптимальні результати, отримані при параметрі $L = 25 \cdot 10^{-3}$ м, при якому $M_{\max}$ за фіксованого $L_1/2 = 5 \cdot 10^{-3}$ м є мінімальним.

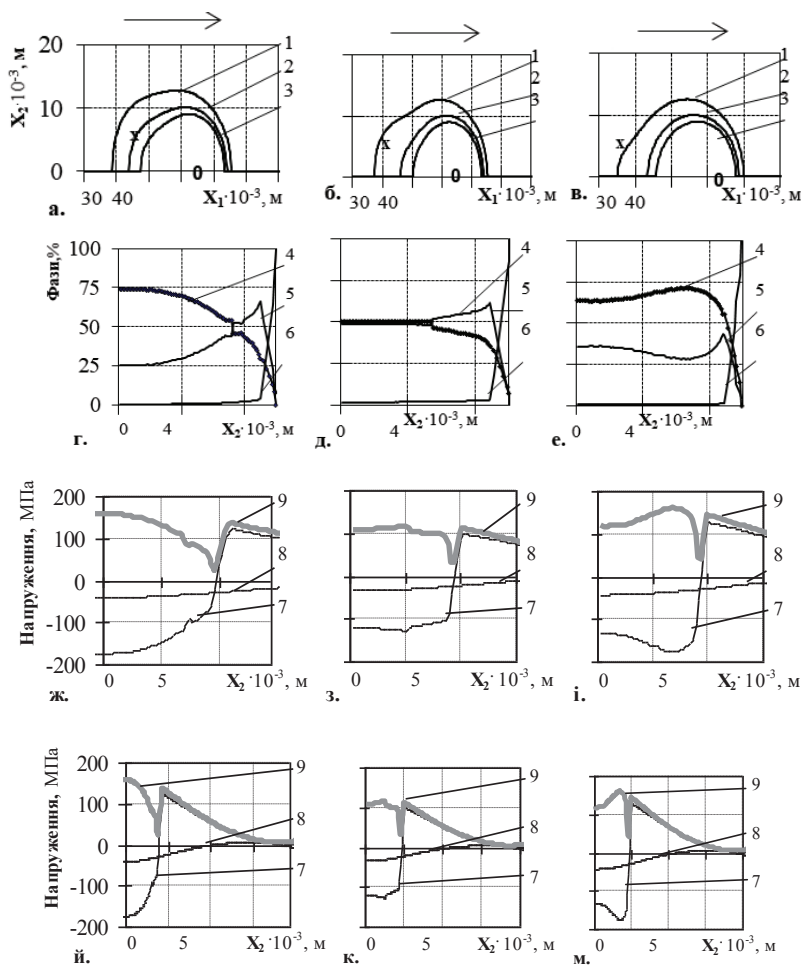


Рис. 2. Ізотерми (а-в), розподіл фаз (г-е) і залишкових напруження при різному масштабі (ж-і, й-м) при $L_1/2 = 5 \cdot 10^{-3}$ м за двох додаткових джерел тепла с параметрами потужності $Q_2^* = Q_3^* = 80$ кВт/м і відстані L від основного центра джерела відповідно:
 $20 \cdot 10^{-3}$ м – (а, г, ж, й); $25 \cdot 10^{-3}$ м – (б, д, з, к), $30 \cdot 10^{-3}$ м – (в, е, и, м)

Fig. 2. Isotherms (a-в), distribution of phases (г-е) and residual stresses at different scales (ж-і, й-м) with $L_1/2 = 5 \cdot 10^{-3}$ m for two additional heat sources with power parameters $Q_2^* = Q_3^* = 80$ kW/m and distances L from the main center of the source, respectively:
 $20 \cdot 10^{-3}$ m – (а, г, ж, й); $25 \cdot 10^{-3}$ m – (б, д, з, к), $30 \cdot 10^{-3}$ m – (в, е, и, м)

