

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ НА ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИЭДРОВ ВОРОНОГО

И.В. Пышин, А.Л. Шимкевич

ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



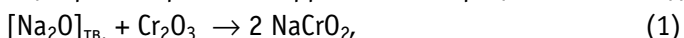
Построена 3-мерная математическая модель межкристаллитной коррозии сталей в контурах с щелочно-металлическим теплоносителем. Изложена модельная составляющая, описывающая проникновение жидкого металла в поликристаллический конструкционный материал контура не по ребрам, а по граням зерен.

Данная статья подводит итог многочисленных работ по разработке алгоритмов моделирования межкристаллитной коррозии конструкционных сталей в жидких щелочных металлах [1-4]. Коррозионные процессы составляют одну из важнейших проблем технологии жидкометаллических теплоносителей [5-7], а высокая по сравнению с фронтальным растворением кинетика межкристаллитной коррозии ставит задачу исследования межкристаллитной коррозии на первый план [5, 7].

Зеренная структура конструкционного материала удовлетворительно моделируется плотной упаковкой неправильных выпуклых многогранников [1]. Математическая модель проникновения теплоносителя (натрия) в такую структуру по ребрам многогранников была подробно рассмотрена ранее [2, 3]. Для построения «полной» модели межкристаллитной коррозии необходимо было смоделировать также процесс проникновения теплоносителя по граням модели зеренной структуры.

Схема развития данного процесса показана на рис. 1, откуда видно, что грань модели разделяется на три области. Внутренняя односвязная область, еще не затронутая коррозией, заполнена исходным оксидом, например, Cr_2O_3 . Промежуточная двусвязная область отвечает твердофазной реакции с образованием сложного оксида NaCrO_2 , причем фазовые преобразования протекают на ее границах. И наконец, внешняя двусвязная область грани характеризует существование раствора $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{ж}}$ и коллоидного раствора $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ в жидком натрии.

Уравнения химических реакций рассмотренного коррозионного процесса имеют вид



где индекс «ж.» относится к жидкой фазе, а индекс «тв.» - к твердой фазе.

Твердофазная реакция образования сложного оксида (1) протекает на границе между внутренней и промежуточной областями (рис. 1). Скорость этой реакции (моль/(м²·с)) в данной точке В' лимитируется диффузией через слой NaCrO_2 и зависит от ширины промежуточной области ℓ_B в точке В [2]:

© И.В. Пышин, А.Л. Шимкевич, 2001

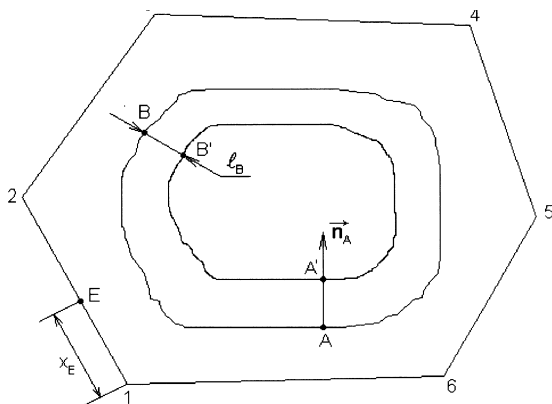


Рис.1. Процесс коррозии на грани

$$V_B^{NO} = \frac{j_0 a}{\ell_B}, \quad (3)$$

где j_0 - удельный поток $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{ТВ}}$ через слой NaCrO_2 , обусловленный дефектами в кристаллической решетке; a - межатомное расстояние в NaCrO_2 .

Реакция растворения сложного оксида (2) протекает на границе между промежуточной и внешней областями. Скорость этого процесса зависит от степени насыщения натрия коллоидами сложного оксида в рассматриваемой точке. Для точки A имеем

$$V_A^{NCO} = k (C_s^{NCO} - C_A^{NCO}), \quad (4)$$

где C_s^{NCO} - концентрация насыщения $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ в натрии; C_A^{NCO} - концентрация $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ в точке A; k - константа скорости растворения.

Выразим через V_A^{NO} скорость изменения ширины промежуточной области, т.е. $\frac{\partial \ell}{\partial t}$.

Здесь использован символ частной производной, т.к. ℓ_A является не только функцией времени, но и координат точки A, лежащей на границе промежуточной и внешней областей:

$$\frac{\partial \ell_A}{\partial t} = \frac{2 M_{NCO}}{\rho_{NCO}} V_A^{NO} - \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} V_A^{NCO}, \quad (5)$$

где M_{NCO} , ρ_{NCO} - молярная масса и плотность NaCrO_2 соответственно; t - время.

Дифференциал перемещения точки A в направлении единичной нормали n_A к границе внешней области, проведенной из точки A можно выразить следующим образом:

$$\partial n_A = \partial n_{A'} - \partial \ell_{A'}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_{A'}}{\partial t} = \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} V_{A'}^{NO}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \left(\frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} - \frac{2 M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \right) V_A^{NO} + \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} V_A^{NCO}, \quad (8)$$

где M_{CO} и ρ_{NCO} - молярная масса и плотность Cr_2O_3 соответственно.

Итак, получаем

$$\frac{\partial \ell_A}{\partial t} = \frac{2 M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \cdot \frac{j_0 a}{\ell_A} - \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} k (C_s^{NCO} - C_A^{NCO}), \quad (9)$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \left(\frac{M_{CO}}{\rho_{CO}} - \frac{2M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \right) \frac{j_{0A}}{\ell_A} + \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} k \left(c_s^{NCO} - c_A^{NCO} \right) \quad (10)$$

Аппроксимировав границу между промежуточной и внешней областями ломаной линией с N вершинами и записывая уравнения (9), (10) для каждой вершины этой ломаной, получим систему из $2N$ дифференциальных уравнений. Решая данную систему, можно получить траекторию движения каждой вершины во времени и, таким образом, смоделировать процесс проникновения теплоносителя по граням зерен. Однако предварительно следует определить неизвестные величины c_A^{NCO} .

Поскольку для перемещения границы между промежуточной и внешней областями лимитирующей стадией является низкая кинетика растворения $NaCrO_2$, то во внешней области поле концентраций c^{NCO} будет иметь стационарный характер [2], удовлетворяющий однородному уравнению Лапласа

$$\Delta c^{NCO} = 0. \quad (11)$$

Определим граничные условия для (11). Ранее было показано [4], что при выполнении некоторых критериев для параметров задачи распределение концентрации сложного оксида по длине ребра можно считать линейным. Поэтому, если определены концентрации в вершинах грани $c_1^{NCO}, c_2^{NCO}, \dots, c_6^{NCO}$ (см. рис. 1), то для границы грани, образованной ребрами многогранника, имеем следующее выражение для концентрации $[NaCrO_2]_{ж.}$ в произвольной точке E , лежащей на ребре:

$$c_E^{NCO} = \frac{c_2^{NCO} - c_1^{NCO}}{\ell_{12}} x_E + c_1^{NCO}, \quad (12)$$

где $\ell_{1,2}$ - длина ребра, которому принадлежит точка E , в данном случае ребра [1,2] (см. рис. 1).

Итак, для границы внешней области, образованной ребрами полиэдра, получено граничное условие 1-го рода (12).

Теперь рассмотрим условия на границе между промежуточной и внешней областями. Удельный поток коллоидов сложного оксида с единицы площади поверхности этой границы в жидкий металл равен

$$J_A^{NCO} = D^{NCO} \frac{\partial c^{NCO}}{\partial \vec{n}_A}, \quad (13)$$

где D^{NCO} - коэффициент диффузии $[NaCrO_2]_{ж.}$ в жидком натрии. С другой стороны, $J_A^{NCO} = V_A^{NCO}$, тогда из (4) имеем

$$D^{NCO} \frac{\partial c^{NCO}}{\partial \vec{n}_A} = k \left(c_s^{NCO} - c_A^{NCO} \right), \quad (14)$$

$$\frac{\partial c^{NCO}}{\partial \vec{n}_A} + \frac{k}{D^{NCO}} \left(c_A^{NCO} - c_s^{NCO} \right) = 0. \quad (15)$$

Таким образом, для границы между промежуточной и внешней областями получается граничное условие 3-го рода (15). Решая уравнение (11) на каждом шаге по времени с условиями (12), (15), находим величины c_A^{NCO} , необходимые для вычисления правых частей (9) и (10). Чтобы замкнуть расчетную схему этой задачи, остается найти способ вычисления значений концентрации сложного оксида в вершинах зеренной

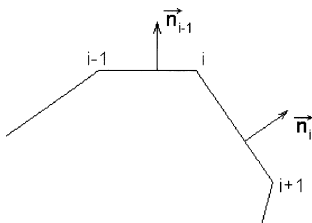


Рис.2. К выводу величины дополнительного источника во внутреннем узле, обусловленного интегральными диффузионными потоками $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ с граней в ребра

структуры, т.е. $C_1^{N\infty}, C_2^{N\infty}, \dots, C_6^{N\infty}$ для данной грани.

Ранее [3] была предложена методика расчета этих концентраций в узлах (вершинах) графа, образованного ребрами многогранников (зерен). Эта методика основана на аналогии между реберным графом и графом резистивной электрической цепи. Для расчета концентраций в узлах удалось применить известный из электротехники метод узловых уравнений [8], который позволяет осуществлять вычисления в матричной форме, удобной для алгоритмизации. При этом было введено ограничение на проникновение теплоносителя в конструкционный материал **только** по ребрам зерен, которое теперь требует модификации в расчетной схеме.

Для этого необходимо корректно учесть в общем балансе сложного оксида также потоки, исходящие с граней в ребра зеренной структуры. Поскольку распределение концентрации сложного оксида по длине ребра можно считать линейным [4], то для учета данного баланса достаточно ввести во внутренние узлы графа [3] интегральные диффузионные потоки $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ с граней в ребра по всей их длине. Концентрации $[\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ во внешних узлах равны концентрациям сложного оксида в потоке теплоносителя и не претерпевают каких-либо изменений.

Определим интегральный поток $J_{i,j+1}^{N\infty} [\text{NaCrO}_2]_{\text{ж}}$ с некоторой грани в ребро $[i, i+1]$ (см. рис. 2.). Отметим, что одно ребро принадлежит минимум трем граням. Интегрируя по длине ребра $[i, i+1]$, имеем

$$J_{i,j+1}^{N\infty} = - \int_0^{|i,j+1|} D^{N\infty} \frac{\partial C^{N\infty}}{\partial n_i}(x) h dx, \quad (16)$$

где n_i - внешняя единичная нормаль, h - толщина грани как зазор между двумя зернами.

Для соблюдения баланса сложного оксида естественно положить, что $J_{i,j+1}^{N\infty}$ распределяется поровну между узлами i и $i+1$, тогда поток в узел i с грани j равен

$$I_i^{\text{грань } j} = -\frac{1}{2} D^{N\infty} h \left(\int_0^{|i-1,j|} \left(\frac{\partial C^{N\infty}}{\partial n_{i-1}}(x) \right)_j dx + \int_0^{|i,j+1|} \left(\frac{\partial C^{N\infty}}{\partial n_i}(x) \right)_j dx \right) \quad (17)$$

а полный поток, создаваемый дополнительным источником в узле i , определяется суммой

$$I_i = \sum_j I_i^{\text{грань } j}, \quad (18)$$

причем суммирование проводится по всем граням, которые имеют вершиной узел i .

Теперь закон Кирхгофа для внутреннего узла 11 (см. рис.3) имеет вид

$$I_{11 \rightarrow 10} + I_{11 \rightarrow 12} + I_{11 \rightarrow 7} + I_{11 \rightarrow 6} - I_{11} = 0. \quad (19)$$

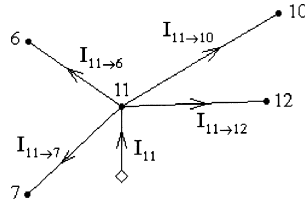


Рис.3. Диффузионные потоки во внутреннем узле

Знак «-» перед I_{11} обусловлен тем, что потоки, направленные к узлу, считаются отрицательными. Далее аналогично [3] имеем

$$\left(\frac{1}{r_{11,10}} + \frac{1}{r_{11,12}} + \frac{1}{r_{11,7}} + \frac{1}{r_{11,6}} \right) C_{11}^{NCO} - \frac{1}{r_{11,10}} C_{10}^{NCO} - \frac{1}{r_{11,12}} C_{12}^{NCO} - \frac{1}{r_{11,7}} C_{7}^{NCO} - \frac{1}{r_{11,6}} C_{6}^{NCO} = I_{11}, \quad (20)$$

где r_{ij} - длина ребра, соединяющего вершины i и j .

Таким образом, в системе линейных алгебраических уравнений, полученной по методу узловых уравнений [3], после введения дополнительных источников во внутренних узлах изменяется только вектор ее свободных членов, который теперь имеет вид

$$\vec{P} = (I_1, I_2, \dots, I_n, p_1, p_2, \dots, p_{n'}, C_1^{NCO}, C_2^{NCO}, \dots, C_{n'}^{NCO})^T, \quad (21)$$

где n - число внутренних узлов; n' - число узлов роста; $p_i = \frac{k C^{NCO}}{D N \omega} y_i$; y_i - длина ветви роста [3].

Итак, завершено построение математической модели межкристаллитной коррозии. Учтены практически все характерные черты этого процесса. Последовательность действий, выполняемых при расчетах по данной модели, следующая:

1) решается уравнение Лапласа (11) для внешних областей граней, ребра которых заполнены теплоносителем, с граничными условиями (12) и (15);

2) вычисляются правые части (9) и (10);

- рассчитываются новые массивы ширины промежуточной области ℓ для каждой грани, ребра которой заполнены теплоносителем;

- рассчитывается сдвиг по нормали Δn для каждой вершины ломаной, аппроксимирующей границу между промежуточной и внешней областями, и новые координаты ее вершин;

- рассчитываются дополнительные источники I_k для всех внутренних узлов;

3) решается система линейных алгебраических уравнений, аналогичная [3], но с модифицированными свободными членами (21); как результат получаются новые значения C^{NCO} в узлах роста и внутренних узлах [3];

4) вычисляются правые части систем дифференциальных уравнений для каждого узла роста [3];

- рассчитывается новая толщина «пробки» сложного оксида d_i' для каждого узла роста [3];

- определяется величина сдвига вдоль ребра для каждого узла роста на данном шаге по времени [3];

5) проверяется возможность возникновения явлений «ветвления» и «смыкания» [3];

- вносятся соответствующие изменения в топологию графа, образованного ребрами многогранников;

- вычисляются новые координаты узлов роста;

6) идентифицируются зерна, грани которых полностью заполнены теплоносителем;

- такие зерна удаляются из схемы расчета;

- вносятся соответствующие изменения в топологию графа, образованного ребрами многогранников;

7) переход на 1) к следующему шагу по времени.

Литература

1. Загоруйко Ю.И., Козлов Ф.А., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Трехзонная модель межкристаллитной коррозии сталей в натрии: Препринт ФЭИ - 2485, Обнинск, 1995.
2. Карымов Д.И., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Компьютерное моделирование межкристаллитной коррозии: Препринт ФЭИ - 2678, Обнинск, 1997.
3. Пышин И.В. Диффузионная модель межкристаллитной коррозии сталей в щелочных металлах // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1999. - № 3. - С. 49-55.
4. Пышин И.В., Шимкевич А.Л. О критериях применимости ранее предложенных моделей межкристаллитной коррозии: Препринт ФЭИ - 2864. - Обнинск, 2000.
5. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах/Под ред. Б.А.Невзорова. - М.: Атомиздат, 1977.
6. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970.
7. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. - М.: Атомиздат, 1967.
8. Теоретические основы электротехники. Т. I. Основы теории линейных цепей /Под ред. П.А. Ионкина. - М: Высшая школа, 1976.

Поступила в редакцию 05.03.2001

УДК 621.284.66

Calculations of Radiation Damage in Spallation Module of EAP-80 \P. Pereslavitsev, D. Sahrai; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2001.-10 pages, 7 illustrations, 6 tables. – References, 3 titles.

One of the critical point of the subcritical reactor driven by the proton accelerator is the window of the accelerator vacuum tube. This component of the reactor is expected to be irradiated with intensive neutron and proton fluxes. The feasibility of the subcritical device is affected by the reliable performances of the window during machine operation. The simulation of the nuclear processes was implemented by MCNP/4B Monte-Carlo code. Modern neutron and proton nuclear data were used for the calculations of the radiation damage accumulation in the window and some components arranged near it. Results obtained demonstrate that the accelerator window is expected to be the most radiation damage loaded component of the EAP-80 spallation module. The accumulation of the gaseous atoms in the structural matrix is forced mainly by the proton irradiation.

УДК 51-72: 621.039.53

Simulation of Intercrystalline Corrosion on Surface Structure of Voronoy's Polyhedra \I.V. Pyshin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2001.-6 pages, 3 illustrations. – References, 8 titles.

The intercrystalline corrosion model in 3 dimensions for loops with liquid alkali coolant is developed. The model component describing the liquid metal penetration to polycrystalline structure on faces but not edges is presented.

УДК 539.172

Calculation of Reaction Cross Section for Interaction of Elementary Particles with Nuclei of Fission Products and Transactinides \ A.P.Markin, V.S. Masterov, N.P. Savelyev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2001.-10 pages, 7 illustrations, 6 tables. – References, 3 titles.

Results of calculations of reactions caused by protons, nucleons and light nuclides with intermediate energies and estimation of fast electrons (e, e^+) cross section for more important in view of transmutation of nuclei of fission products (Cs, Sr, I, Tc) and transactinides (Np, Am, Cm).