

ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛАХ

И.В. Пышин

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



Смоделирован процесс межкристаллитной коррозии в контурах с жидко-металлическим теплоносителем. Проникновение теплоносителя в конструкционный материал рассматривается на графе, образованном ребрами поликристаллической структуры материала контура.

Коррозионные процессы взаимодействия жидких металлов с конструкционными материалами являются одной из важнейших проблем в области технологии жидкометаллических теплоносителей [1,2]. Высокая, по сравнению с фронтальным растворением, динамика межкристаллитной коррозии сталей, связанной с проникновением теплоносителя в конструкционный материал по границам зерен [2], выдвигает задачу моделирования межкристаллитной коррозии на первый план.

Зеренная структура металла удовлетворительно моделируется плотной упаковкой неправильных выпуклых многогранников [3]. Проникновение теплоносителя в конструкционный материал происходит, в первую очередь, по самому слабому месту зеренной структуры - линиям стыка трех зерен, т. е. по ребрам многогранников. Рассмотрим математическую модель этого процесса.

На рис.1 представлена одна из фаз развития процесса межкристаллитной коррозии. Сплошными линиями показаны межкристаллитные промежутки, заполненные жидким металлом к данному моменту времени, пунктирными - не заполненные промежутки.

Следует отметить, что граф, образованный ребрами многогранников (зерен), вообще говоря, пространственный [4]. Однако, не теряя общности, мы можем проиллюстрировать все дальнейшие рассуждения плоской моделью этого графа (рис.1).

Методы расчета электрических цепей [5] могут быть применены к данной задаче. Как это принято в электротехнике, для рассматриваемого графа будем использовать термины "ветвь" и "узел" вместо терминов "ребро" и "вершина" для многогранников (зерен).

Узлы графа, расположенные на границе конструкционного материала и теплоносителя, назовем внешними узлами и обозначим номером с двумя штрихами: i'' . Вершины зерен внутри конструкционного материала, занятые жидким металлом, назовем внутренними узлами и обозначим номером без штриха: i , а узлы, отмечающие границу коррозионной зоны на ребрах, узлами роста и обозначим номером с одним штрихом: i' .

Рассмотрим процесс, протекающий в узлах роста, более подробно. На рис.2 изображен участок ребра. Вдоль него проведена ось Ox . За начало координат взят ближайший внутренний узел. Точка с координатой x_i' соответствует узлу i' . Участок ребра для $x < x_i'$ заполнен раствором $[Na_2O]_s$ и коллоидным раствором $[NaCrO_2]_s$ в жидком натрии,

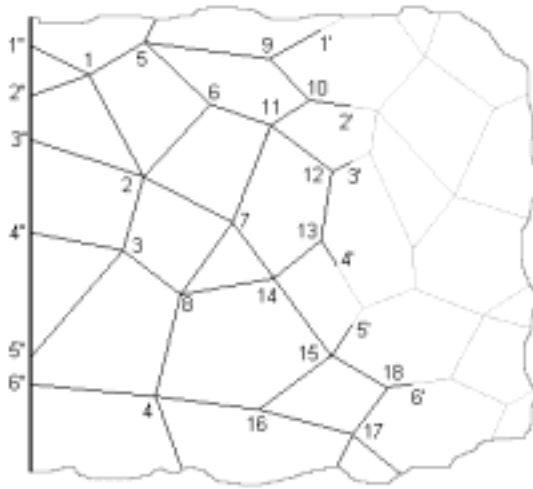
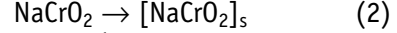
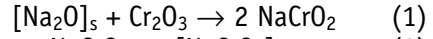


Рис. 1. Схема развития межкристаллитной коррозии
ном направлению координатной оси.

участок $x_i' < x < y_i'$ твердым NaCrO_2 , а участок $y_i' < x$ твердым Cr_2O_3 . Уравнения химических реакций коррозионного процесса имеют вид:



Реакция образования сложного оксида (1) протекает в точке y_i' , а реакция растворения сложного оксида (2) в точке x_i' , таким образом необходимо рассматривать одномерную диффузию $[\text{Na}_2\text{O}]_s$ в жидкофазной ($x < x_i''$) и твердофазной ($x_i' < x < y_i'$) зонах в направлении координатной оси и диффузию $[\text{NaCrO}_2]_s$ в жидкофазной зоне ($x < x_i'$) в направлении, противоположном

Скорость реакции (1) $\left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right)$ лимитируется диффузией $[\text{Na}_2\text{O}]_s$ через слой NaCrO_2 толщины d_i' и выражается формулой [6]:

$$V_{i'}^{\text{NO}} = \frac{j_0 a}{d_i'}, \quad (3)$$

где j_0 - поток $[\text{Na}_2\text{O}]_s$; a - межатомное расстояние в NaCrO_2 . Скорость реакции (2) выражена уравнением [6]:

$$V_{i'}^{\text{NCO}} = k (C_s^{\text{NCO}} - C_{i'}^{\text{NCO}}), \quad (4)$$

где k - коэффициент скорости реакции (2); C_s^{NCO} - концентрация насыщения для $[\text{NaCrO}_2]_s$; $C_{i'}^{\text{NCO}}$ - концентрация $[\text{NaCrO}_2]_s$ в точке x_i' .

Скорость передвижения точки с координатой y_i' , т.е. ее производная по времени, определяется скоростью реакции (1):

$$\dot{y}_i' = \frac{M_{\text{CO}}}{\rho_{\text{CO}}} V_{i'}^{\text{NO}}, \quad (5)$$

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

Скорость изменения толщины d_i' определяется разностью

$$\dot{d}_i' = \frac{2M_{\text{NCO}}}{\rho_{\text{NCO}}} V_{i'}^{\text{NO}} - \frac{M_{\text{NCO}}}{\rho_{\text{NCO}}} V_{i'}^{\text{NCO}}, \quad (6)$$

где M_{NCO} и ρ_{NCO} - молярная масса и плотность NaCrO_2 соответственно.

Подставляя в (5) и (6) выражения для $V_{i'}^{\text{NO}}$ и $V_{i'}^{\text{NCO}}$, а также учитывая, что $x_i' = y_i' - d_i'$, получим окончательно:

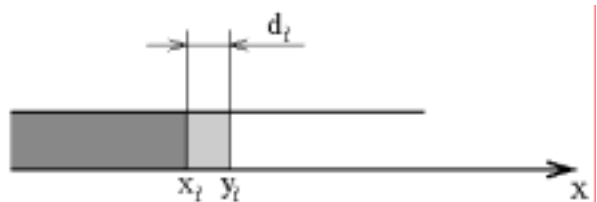


Рис. 2. Процесс коррозии в узле роста

$$\frac{d_j}{dt} = \left(\frac{M_{CO}}{\rho_{CO}} - \frac{2M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \right) \frac{j_0 a}{d_j} + \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} k (C_s^{NCO} - C_i^{NCO}) \quad (7)$$

$$\frac{d_j}{dt} = \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \left[\frac{2 j_0 a}{d_j} - k (C_s^{NCO} - C_i^{NCO}) \right]. \quad (8)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений (7), (8) надо выразить C_i^{NCO} через t, x_j', d_j' , где t - время, а $j'=1, \dots, n'$ (n' - число узлов роста).

Рассмотрим процессы, происходящие на ветвях, отходящих от узлов роста. Возьмем для примера ветвь [10, 2'], соединяющую узлы 10 и 2' (рис.1). Поскольку распределение концентрации коллоидов $[NaCrO_2]_s$ в расплаве на ветви роста можно считать линейным [6], то поток $[NaCrO_2]_s$ от узла 2' к узлу 10 равен

$$I_{2' \rightarrow 10} = D^{NCO} \frac{C_{2'}^{NCO} - C_{10}^{NCO}}{x_{2'}} S, \quad (9)$$

где D^{NCO} - коэффициент диффузии $[NaCrO_2]_s$ в жидком Na; S - площадь поперечного сечения ветви роста. С другой стороны, из (4) имеем:

$$I_{2' \rightarrow 10} = k (C_s^{NCO} - C_{2'}^{NCO}) S. \quad (10)$$

Приравняв (9) и (10) получаем уравнение:

$$\left(1 + \frac{k x_{2'}}{D^{NCO}} \right) C_{2'}^{NCO} - C_{10}^{NCO} = \frac{k x_{2'} C_s^{NCO}}{D^{NCO}}, \quad (11)$$

которое можно записать для каждой ветви роста.

Воспользуемся законами Кирхгофа [5], заменив электрические токи на диффузионные потоки, а разности потенциалов - на перепады концентраций.

Согласно первому закону, **алгебраическая сумма диффузионных потоков ветвей, соединенных в узле (внутреннем), равна нулю**. При этом с положительным знаком учитывают диффузионные потоки, направленные от узла, а с отрицательным - направленные к узлу.

Справедливость I закона Кирхгофа для данной задачи вытекает из закона сохранения массы вещества.

Согласно второму закону, **алгебраическая сумма перепадов концентраций на концевых узлах ветвей контура, равна нулю**. При этом с положительным знаком учитывают перепады концентраций, положительные направления которых совпадают с направлением обхода контура, и с отрицательным - противоположные направлению обхода.

При составлении уравнений по этим законам удобно брать в качестве переменных концентрации в узлах. При этом второй закон выполняется тождественно. Рассмотрим, для примера, контур 1, 5, 6, 2 (направление обхода по часовой стрелке, рис.1). Имеем:

$$(C_1^{NCO} - C_5^{NCO}) + (C_5^{NCO} - C_6^{NCO}) + (C_6^{NCO} - C_2^{NCO}) + (C_2^{NCO} - C_1^{NCO}) \equiv 0. \quad (12)$$

Поэтому в дальнейшем используется исключительно первый закон Кирхгофа.

Диффузионный поток $[NaCrO_2]_s$ по ветви $[i, j]$ от узла i к j равен:

$$I_{i \rightarrow j} = D^{NCO} \frac{C_i^{NCO} - C_j^{NCO}}{\lambda_{i,j}} S, \quad (13)$$

где l_{ij} - длина ребра, соединяющего вершины, соответствующие узлам i, j .

По первому закону Кирхгофа для узла 11 на рис. 1 имеем:

$$I_{11 \rightarrow 10} + I_{11 \rightarrow 12} + I_{11 \rightarrow 7} + I_{11 \rightarrow 6} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{C_{11}^{NCO} - C_{10}^{NCO}}{\lambda_{11,10}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_{12}^{NCO}}{\lambda_{11,12}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_7^{NCO}}{\lambda_{11,7}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_6^{NCO}}{\lambda_{11,6}} = 0 \quad (15)$$

$$\left(\frac{1}{\lambda_{11,10}} + \frac{1}{\lambda_{11,12}} + \frac{1}{\lambda_{11,7}} + \frac{1}{\lambda_{11,6}} \right) C_{11}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,10}} C_{10}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,12}} C_{12}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,7}} C_7^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,6}} C_6^{NCO} = 0 \quad (16)$$

Назовем $\frac{1}{\lambda_{i,j}}$ диффузионной проводимостью ветви $[i, j]$. Одним из концов ветви, связанной с внутренним узлом, может быть внешний узел или узел роста, например, ветви $[2'', 1]$ и $[12, 3']$. Тогда проводимости ветвей равны $\frac{1}{\lambda_{2'',1}}$ и $\frac{1}{x_{3'}}$ соответственно.

Концентрации $[NaCrO_2]_s$ во внешних узлах равны концентрациям $[NaCrO_2]_s$ в потоке теплоносителя

$$C_{i''}^{NCO} = C_T^{NCO}. \quad (17)$$

Итак, для каждого внутреннего узла можно записать уравнение вида (16), для каждого узла роста вида (11) и для внешнего узла (17). Эта система линейных алгебраических уравнений замыкает систему дифференциальных уравнений (7), (8), т.е. решая систему (16), (11), (17) относительно концентраций в узлах (достаточно найти только концентрации в узлах роста), мы определяем C_i^{NCO} по x_j' ($j=1, \dots, n'$).

Для удобства дальнейшей алгоритмизации запишем систему (16), (11), (17) в матричной форме, аналогично методике расчета электрических цепей с помощью узловых уравнений [5]:

$$\bar{A} \bar{C} = \bar{P}, \quad (18)$$

где \bar{C} - вектор-столбец переменных, которые требуется определить

$$\bar{C} = (C_1^{NCO}, C_2^{NCO}, \dots, C_n^{NCO}, C_{n+1'}^{NCO}, C_{n+2'}^{NCO}, \dots, C_{n+n'}^{NCO}, C_{n+n'+1''}^{NCO}, C_{n+n'+2''}^{NCO}, \dots, C_{n+n'+n''}^{NCO})^T, \quad (19)$$

n - число внутренних, а n'' - число внешних узлов.

Вектор свободных членов системы имеет вид:

$$\bar{P} = (0, 0, \dots, 0, p_{1'}, p_{2'}, \dots, p_{n'}, C_T^{NCO}, C_T^{NCO}, \dots, C_T^{NCO})^T, \quad (20)$$

где $p_{i'} = \frac{kC_s^{NCO}}{D^{NCO}} x_{i'}$; количество первых, нулевых элементов равно n , а количество последних элементов равных, C_T^{NCO} , равно n'' ; таким образом общее число элементов в векторе есть $n+n'+n''$.

Матрицу \bar{H} системы (18) запишем в блочной форме:

$$\bar{H} = \begin{bmatrix} \bar{G} \\ \bar{F} & \bar{A} & \bar{Q} \\ 0 & 0 & \bar{E} \end{bmatrix} \quad (21)$$

и рассмотрим ее внутреннюю структуру. Матрица \bar{G} соответствует уравнениям вида (16). Матрицы \bar{F} , \bar{A} , \bar{Q} - уравнениям вида (11). \bar{E} - единичная матрица соответствует (17). Для наглядности перепишем (21) в развернутом виде:

$$\bar{H} = \begin{bmatrix} g_{1,1} & g_{1,2} & K & g_{1,n} & g_{1,n+1'} & g_{1,n+2'} & K & g_{1,n+n'} & g_{1,n+n'+1''} & g_{1,n+n'+2''} & K & g_{1,n+n'+n''} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & K & g_{2,n} & g_{2,n+1'} & g_{2,n+2'} & K & g_{2,n+n'} & g_{2,n+n'+1''} & g_{2,n+n'+2''} & K & g_{2,n+n'+n''} \\ K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K \\ g_{n,1} & g_{n,2} & K & g_{n,n} & g_{n,n+1'} & g_{n,n+2'} & K & g_{n,n+n'} & g_{n,n+n'+1''} & g_{n,n+n'+2''} & K & g_{n,n+n'+n''} \\ \begin{bmatrix} f_{1',1} & f_{1',2} & K & f_{1',n} \\ f_{2',1} & f_{2',2} & K & f_{2',n} \\ K & K & K & K \\ f_{n',1} & f_{n',2} & K & f_{n',n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1'} & & & \\ & a_{2'} & & \\ & & O & \\ & & & a_{n'} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{1',1''} & q_{1',2''} & K & q_{1',n''} \\ q_{2',1''} & q_{2',2''} & K & q_{2',n''} \\ K & K & K & K \\ q_{n',1''} & q_{n',2''} & K & q_{n',n''} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & O & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (22)$$

Из уравнений (16), (11) видно, что:

- элемент g_{ij} матрицы \bar{G} равен сумме проводимостей ветвей, отходящих от внутреннего узла i со знаком "+";
- элемент g_{ij} ($i \neq j$) равен проводимости ветви между узлами i и j , со знаком "-", если они соединены ветвью; если узлы i и j не соединены ветвью, то $g_{ij}=0$. Узел j может быть узлом роста ($n+1' \leq j \leq n+n'$) или внешним узлом ($n+n'+1'' \leq j \leq n+n'+n''$).

Матрица \bar{A} имеет диагональный вид:

$$a_{i'} = 1 + \frac{kx_{i'}}{D_{NCO}}. \quad (23)$$

Для матрицы \bar{F} имеем:

- $f_{i'j} = -1$, если узлы i' и j соединены ветвью;
- $f_{i'j} = 0$, если узлы i' и j не соединены ветвью.

Для матрицы \bar{Q} аналогично:

- $q_{i'j''} = -1$, если узлы i' и j'' соединены ветвью;
- $q_{i'j''} = 0$, если узлы i' и j'' не соединены ветвью.

В матрице \bar{Q} имеются элементы, отличные от 0 лишь на начальном этапе, когда есть ветви, непосредственно соединяющие узлы роста и внешние узлы. При этом внутренние узлы отсутствуют ($n=0$), и матрица \bar{H} имеет вид:

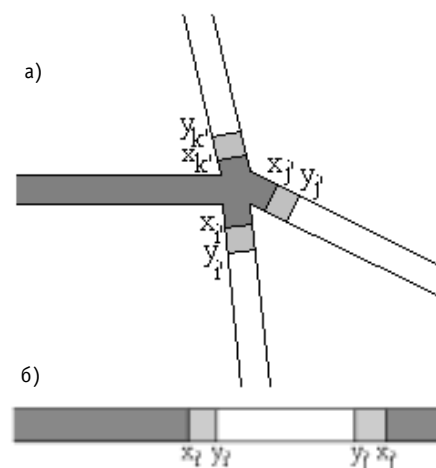


Рис. 3. Изменение числа узлов, в случаях: а) “ветвления”; б) “смыкания”

$$\bar{H} = \begin{bmatrix} \bar{A} & \bar{Q} \\ 0 & \bar{E} \end{bmatrix}. \quad (24)$$

В процессе межкристаллитной коррозии число узлов роста изменяется, и появляются внутренние узлы. При этом изменяется как число дифференциальных уравнений в системе (7), (8), так и число алгебраических уравнений в системе (18). Число внутренних узлов монотонно возрастает, а изменение числа узлов роста является знакопеременной функцией времени,

вследствие “ветвления” и “смыкания” ветвей, схематично показанных на рис.3.

На рис.3а представлено “ветвление”, когда процесс коррозии захватывает новую вершину, от которой отходит m ребер ($m=4$). При этом число внутренних узлов увеличивается на 1, а число узлов роста на $m-2$. Соответственно, число уравнений вида (16) увеличивается на 1, а число уравнений вида (11) на $m-2$. Размерность системы (18) увеличивается на $m-1$. Число дифференциальных уравнений в системе (7), (8) возрастает на $2m-4$ ($m-2$ уравнения вида (7) и $m-2$ уравнения вида (8)).

В случае “смыкания”, представленном на рис. 3б, число узлов роста уменьшается на 2, а число внутренних узлов остается без изменений. При этом количество уравнений вида (11) уменьшается на 2, размерность системы (18) также уменьшается на 2, а количество дифференциальных уравнений в системе (7), (8) уменьшается на 4.

Следует отметить, что из-за меняющегося в ходе решения задачи числа уравнений, алгоритмизация данной математической модели довольно сложна. Однако методика решения систем линейных уравнений вида (18) хорошо известна [7] и легко применима в каждом конкретном случае. Решение системы (7), (8) возможно методом Рунге-Кутты [8] и др.

Итак, построена внутренне не противоречивая математическая модель развития коррозионного процесса, происходящего в межкристаллитных промежутках конструкционного материала (стали) при проникновении в них щелочно-металлического теплоносителя (натрия). Изменения топологической структуры межкристаллитных промежутков, происходящие в процессе развития межкристаллитной коррозии, удалось описать с помощью матричной алгебры в форме, удобной для алгоритмизации.

Автор выражает глубокую благодарность д. ф.-м. н. А.Л. Шимкевичу за научное руководство работой.

Список литературы

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970.
2. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. /Под ред. Б.А. Незорова - М.: Атомиздат, 1977.
3. Загоруйко Ю.И., Козлов Ф.А., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Трехзонная модель межкристаллитной коррозии сталей в натрии: Препринт ФЭИ - 2485. - Обнинск, 1995.

4. Яблонский С.В. Введение в дискретную математику. - М.: Наука, 1979.
5. Теоретические основы электротехники. Основы теории линейных цепей/*Под ред. П.А. Ионкина* - М.: Высшая школа, 1976. - Т.1.
6. Карымов Д.И., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Компьютерное моделирование межкристаллитной коррозии: Препринт ФЭИ - 2678. - Обнинск, 1997.
7. Фаддеев Д.К. и Фаддеева В.Н. Вычислительные методы линейной алгебры. - М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960.
8. Самарский А.А. Введение в численные методы. - М.: Наука, 1987.

Поступила в редакцию 25.05.99.

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 530.1: 536.4

Fluctuation Theory of Microheterogeneity of Liquid Metal Coolants \A.L. Shimkevich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 4 illustrations. - References, 32 titles.

A theory of the nonheterogeneous melts based on the calculus of variations of the Landau two parameters potential as a functional for density and composition fluctuations of a binary system is presented in this paper. Using diagram technique and "bootstrap" method, the Green functions for these fluctuations are obtained and their correlation radii are analyzed as a function of impurity concentration and model parameters.

It is shown that such the system in some conditions is characterized by impurity microheterogeneity.

УДК 621.039.534

Sodium Coolant in the Fast Reactor Technology \V.M. Poplavsky, R.P. Baklushin, V.N. Ivanenko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 tables. - References, 5 titles.

The modern state of usage of sodium as coolant for NPP is considered. It is shown that the problems of technology of the sodium coolant, fire safety and quenching of sodium fires, interaction of sodium with water in steam generators, ecological and radiation safety are successfully solved. Methods of solution problems are briefly discussed.

УДК 621.039.534.6

Hydrogen and Sodium-Potassium Alloys \M.N. Arnoldov, M.N. Ivanovski, V.A. Morozov, S.S. Pletenets; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 8 titles.

Authors data on solubility of hydrogen in the sodium-potassium eutectic alloy and an analysis of oxygen influence on hydrogen solubility parameters in the sodium-potassium system is presented in this paper. The standard data is determined.

УДК 621.039.534.63

Chromium and Nickel Mass Transfer in a Circulating Sodium Loop \V.V. Alekseev, F.A. Kozlov, Yu.I. Zagorulko, N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 tables, 5 illustrations. - References, 5 titles.

Description of the model of impurities mass exchange in cooled channels of the circulating sodium loop is given. On the hightemperature section of experimental sodium loop the examinations of transfer of nickel and chromium formed by dissolution of nickel, chromium and stainless steel in sodium are made. On the basis of these experiments physical constants describing the mass transfer of the impurities depending on dissolving materials are obtained. Mutual influence of the impurities on their mass transfer in sodiums is shown.

УДК 541.15

Corrosion and Mass Transfer of Structural Materials in Sodium and Sodium-Potassium Coolants \N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. - References, 28 titles.

Experimental results on the influence of temperature, flow velocity, oxygen and corrosion product concentration in sodium and sodium-potassium (22% sodium) coolants on corrosion resistance of various reactor materials is generalized in this paper.

УДК 621.039.533 : 519.55

The Diffusion Model of Intergranular Corrosion of Steels in Alkali Metals \I.V. Pyshin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 illustrations. - References, 8 titles.

The process of intergranular corrosion in loops with liquid metal coolant has been simulated. The coolant penetration to a structural material is considered at edge graph of the polycrystalline structure of a loop material.

УДК 621.039.7 (088.8)

Neutralization of a Radioactive Wastes of Alkali Metals by Processing in Alkaline Solution and Solidification in Geocement \S.N. Skomorokhova, E.Ey. Kononov, O.V. Starkov, E.A. Kochetkova, V.S. Kopylov, T.V. Poletakhina, E.M. Triphanova; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika"