

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ В ПОЛОМ ЦИЛИНДРЕ

Власов Н.М.*, Федик И.И.*

Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение "Луч", 142100 г. Подольск Московской области, Железнодорожная 24, Россия

* Fax: (095) 239-17-49; E-mail: iifedik@luch.podolsk.ru

Введение

Среди элементов конструкций атомной техники значительное место занимают полые цилиндры. В качестве примера рассмотрим оболочки тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Материал оболочек взаимодействует с водородом. После диссоциации атомы водорода проникают в материал и вызывают деградацию механических свойств. Физические механизмы изменения свойств достаточно многообразны: уменьшение поверхностной энергии разрушения, коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание. Если концентрация водорода превышает предел растворимости при данной температуре, то в некоторых металлах (например, в цирконии) формируются гидриды. Объемные изменения последних (9-12%) по сравнению с основным металлом приводят к образованию микротрещин на межфазных границах. Процесс образования гидрида зависит от уровня и характера распределения напряжений. Они возникают в местах изгиба полых цилиндров и оказывают влияние на кинетику роста гидридной фазы. Целью данной работы является анализ кинетики роста гидрида циркония в окрестности изгиба полого цилиндра с учетом поля напряжений.

Результаты и обсуждение

Напряжения при изгибе полого цилиндра имеют логарифмическую зависимость от радиальной координаты [1]. Такая зависимость позволяет получить точное аналитическое решение уравнения диффузии с учетом поля напряжений. Кинетика роста гидрида описывается уравнением параболического типа при соответствующих начальном и граничных условиях. На межфазной границе выполняется условие массового баланса [2]

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C \nabla V)}{kT},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0, \quad C(\infty, t) = C_0 \quad (1)$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left(\frac{dC}{dr} + \frac{C}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=R},$$

где D - коэффициент диффузии атомов водорода, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, C_0 - начальная

концентрация атомов водорода, C_p и C_1 - концентрация атомов водорода на межфазной границе в гидриде и матрице ($C_p > C_0$, $C_1 < C_0$), V - энергия связи атома водорода с полем напряжений. Значение V находится из выражения

$$V = -\frac{\sigma_{\parallel}}{3} \delta v, \quad \text{где } \delta v - \text{изменение объема}$$

материала при размещении атома водорода, $\sigma_{\parallel}$ - первый инвариант тензора напряжений при изгибе полого цилиндра. Атомы водорода принадлежат к примесям внедрения. Они увеличивают параметр кристаллической решетки. Для $\delta v > 0$ и $\sigma_{\parallel} > 0$ (положительная дилатация) энергия связи V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома водорода к области растягивающих напряжений и его вытеснению из области напряжений сжатия. Межфазная граница захватывает атомы водорода из раствора и поставляет их в новую фазу с более высокой концентрацией. Энергия связи V является гармонической функцией, а ее градиент обратно пропорционален радиусу в полярной системе координат. Эти особенности функции V существенно упрощают задачу (1)

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1+\alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0, \quad C(\infty, t) = C_0 \quad (2)$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left(\left| \frac{dC}{dr} \right| + \left| \frac{\alpha C}{r} \right| \right)_{r=R},$$

Безразмерный параметр $|\alpha| \approx 1$ определяет отношение энергии связи атома водорода с полем напряжений к энергии теплового движения. Для $\alpha = -1$ поле напряжений преобразует координатную зависимость уравнения диффузии. Гидрид цилиндрической формы растет по закону плоской симметрии. Если изменение размера гидрида определяется диффузией атомов водорода, то его радиус изменяется по закону $R(t) = \beta \sqrt{Dt}$, где β - безразмерный параметр. Его величина находится из уравнения массового баланса на межфазной границе. Для $\alpha = -1$ имеем квадратное уравнение для определения β

$$\beta^2 - \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1} \right| - \left| \frac{2C_1}{C_p - C_1} \right| = 0. \quad (3)$$

Если в задаче (2) положить $\alpha=0$, то при прочих равных условиях получим

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0, \quad C(\infty, t) = C_0 \quad (4)$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R}.$$

В данной постановке задачи поле напряжений при изгибе полого цилиндра не учитывается. Записывая кинетику роста гидридной фазы в виде $R = \beta_1 \sqrt{Dt}$, получим трансцендентное уравнение для определения безразмерного параметра β_1

$$\beta_1 = \frac{2}{\pi} \left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1} \right| \frac{K_1 \left(\beta_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)}{K_0 \left(\beta_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)}, \quad (5)$$

где $K_0(x)$ и $K_1(x)$ - модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядков соответственно. Сохраняя общность, положим $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ (ат), $C_1 = 10^{-4}$ (ат), $C_p = 3 \cdot 10^{-4}$ (ат). Для этих значений концентрации атомов водорода получим

$$\beta^2 - \frac{\beta}{\sqrt{\pi} - 1} = 0, \quad \beta_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1 \left(\beta_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)}{K_0 \left(\beta_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)}, \quad (6)$$

Численное решение уравнений (6) дает $\beta = 1,3$; $\beta_1 = 0,8$. Это означает, что поле напряжений

при изгибе полого цилиндра увеличивает скорость роста зародыша гидридной фазы. По мере увеличения характерного размера новой фазы происходит обеднение твердого раствора. Скорость роста гидроксида замедляется. Кроме того, объемные изменения гидридной фазы сопровождаются появлением напряжений на межфазной границе. Последние изменяют кинетику диффузионного процесса. Однако при малых объемных изменениях и на ранних стадиях процесса такое влияние можно не учитывать.

Выводы

В окрестности изгиба полого цилиндра возникают поля напряжений. Они имеют логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Это позволяет получить точное аналитическое решение уравнения диффузионной кинетики с учетом поля напряжений. Приведены аналитические зависимости для изменения радиуса гидроксида с учетом поля напряжений и без учета этого поля. Скорость формирования гидридной фазы существенно увеличивается при наличии поля напряжений в окрестности изгиба полого цилиндра. Результаты теоретического анализа привлекаются для объяснения водородного охрупчивания сплавов на основе циркония.

Литература

1. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. Перев. с англ. М.: Наука, 1979.
2. Власов Н.М., Федик И.И. Массоперенос в поле напряжений при изгибе бруса. ДАН, 2003: 391 (6):759-763.