

01;05

Термодиффузия водорода в цирконии с учетом термонапряжений

© Н.М. Власов, В.А. Зазноба

Научно-исследовательский институт, Научно-производственное объединение „Луч“,
142100 Подольск, Россия
e-mail: iifedik@luch.podolsk.ru

(Поступило в Редакцию 8 июня 2007 г. В окончательной редакции 7 апреля 2008 г.)

Исследована термодиффузия атомов водорода в цирконии с учетом температурных напряжений. В качестве математической модели рассмотрена стационарная температура в полном цилиндре, логарифмическая координатная зависимость которой позволяет получить точное аналитическое решение задачи диффузионной кинетики. Результаты теоретического анализа могут служить тестовым примером при изучении массопереноса в системах с более сложной координатной зависимостью температуры.

PACS: 66.10.Cb, 66.30.-h

Внутренние напряжения различной физической природы (температурные, остаточные, в окрестности структурных дефектов) оказывают существенное влияние на кинетику диффузионных процессов [1–4]. Так, например, примеси замещения большого атомного радиуса (по отношению к основному металлу) и примеси внедрения мигрируют в зону растягивающих напряжений, а соответствующие примеси малого атомного радиуса — в область напряжений сжатия. Так происходит расслоение твердого раствора из атомов примеси разного сорта. Если концентрация последних превышает предел растворимости при данной температуре, то образуются выделения новой фазы. Появление термонапряжений обусловлено неравномерной температурой, которая сама по себе оказывает влияние на процесс диффузии (термодиффузия) [5,6].

Термодиффузия в твердых телах отличается от соответствующего процесса в газовых смесях. Отличие связано с появлением термонапряжений вследствие неравномерной температуры. Известно, что легкая примесь в газах (например, водород) диффузионно мигрирует в область повышенных температур [7,8]. Температурный перепад создает в твердом теле термонапряжения: растягивающие в холодной области и сжимающие — в горячей. При этом параметр кристаллической решетки соответствует некоторому среднему значению температуры. Поэтому характерный размер тетра- или октапоров для размещения примесей внедрения примерно одинаков для горячей и холодной областей твердого тела. Однако между ними имеется существенное отличие.

Материал в холодной области находится в состоянии растяжения и примесям внедрения (например, атому водорода) легче войти в соответствующие пустоты. Напротив, в горячей области твердого тела это сделать труднее из-за напряжений сжатия. Последние выталкивают примеси внедрения и диффузионный поток направлен против температурного градиента (в область пониженных температур).

Целью настоящей работы является анализ термодиффузии атомов водорода в цирконии с учетом темпера-

турных напряжений. Цирконий находит применение в ядерной энергетике (например, оболочки тепловыделяющих элементов ядерных реакторов). Это обусловлено удачным сочетанием физико-механических свойств и низким сечением захвата тепловых нейтронов. В качестве математической модели рассмотрено стационарное распределение температуры в полном цилиндре. Использование длинного полого цилиндра обусловлено следующими причинами. Во-первых, в качестве модели циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов рассматривают длинные полые цилиндры. Во-вторых, при описании распределения температуры и термонапряжений правомерно использовать состояние плоской деформации. И, наконец, логарифмическая координатная зависимость температуры и соответствующих термонапряжений позволяет получить точное аналитическое решение задачи диффузионной кинетики. Результаты теоретического анализа в сочетании с точными аналитическими зависимостями могут служить тестовым примером при изучении массопереноса в системах с более сложной координатной зависимостью температуры.

Диффузионный поток атомов водорода с учетом градиентов концентрации, температуры и термонапряжений в рамках термодинамики необратимых процессов имеет вид [9]

$$j = -D \left(\nabla C + \frac{C \nabla V}{kT} + \frac{C Q \nabla T}{kT^2} \right), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии атомов водорода, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — потенциал взаимодействия (энергия связи) атома водорода с полем температурных напряжений, Q — теплота переноса. Два последних параметра нуждаются в некотором пояснении. Потенциал взаимодействия V определяется из выражения [10]

$$V = -\frac{\sigma_{11}}{3} \delta v, \quad (2)$$

где σ_{11} — первый инвариант тензора температурных напряжений, δv — изменение объема металла при раз-

мещении атома водорода. Эта величина имеет одинаковое значение для всех металлов ($3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$) [11]. Для $\sigma_{||} > 0$ (положительная дилатация) и $\delta v > 0$ (атом водорода увеличивает параметр кристаллической решетки) потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома водорода к области напряжений растяжения. Физически это означает, что диффузионный поток атомов водорода направлен против градиента температуры, поскольку растягивающие термонапряжения присущи холодной области. Параметр Q является коэффициентом пропорциональности между потоком тепла и градиентом концентрации атомов водорода по аналогии с коэффициентом теплопроводности при описании теплового потока за счет градиента температуры. Численное значение и знак Q находятся из эксперимента. Для циркония и его сплавов (например, циркалой-2) коэффициент теплоты переноса положителен и колеблется в пределах $0.056-0.5 \text{ eV}$ для температурного интервала $500-1000 \text{ K}$ [12]. Положительный знак Q физически означает, что диффузионный поток атомов водорода направлен против градиента температуры, т.е. в холодную область материала. Таким образом, температура и возникающие при этом термонапряжения переносят атомы водорода в одном направлении.

Далее рассмотрим диффузионное перераспределение атомов водорода в полом цилиндра при наличии температурного перепада и термонапряжений. Из условия непрерывности диффузионного потока

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div } j = 0$$

получим уравнение для определения концентрации атомов водорода

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\nabla(C \nabla V)}{kT} + \frac{Q \nabla(C \nabla T)}{kT^2},$$

$$r_0 < r < R,$$

$$C = C_0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_p^1 \text{ при } r = r_0,$$

$$C = C_p^2 \text{ при } r = R, \quad (3)$$

где t — время, r_0 и R — внутренний и внешний радиусы полого цилиндра, C_0 — исходная концентрация атомов водорода, C_p^1 и C_p^2 — равновесные концентрации атомов водорода на границах полого цилиндра. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее.

Физический смысл начального и граничных условий задачи (3) вполне очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов водорода равна исходному значению. Условия на границах области означают, что там мгновенно устанавливается равновесная концентрация (в соответствии с теплотой переноса и полем термонапряжений) и далее остается постоянной в процессе диффузии. В общем случае решение задачи (3) представляет значительные математические трудности. Однако из физических соображений и с позиции математического формализма можно ввести некоторые упрощения. Рассмотрим их более подробно.

Стационарная температура в полом цилиндра находится из решения задачи

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r_0 < r < R,$$

$$T = T_1 \text{ при } r = r_0, \quad T = T_2 \text{ при } r = R \quad (4)$$

и имеет следующий вид:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{R}{r_0}} \ln \frac{r}{r_0}, \quad (5)$$

где T_1 и T_2 — значения температуры на границах полого цилиндра ($T_1 > T_2$).

Логарифмическая функция является гармонической, а ее градиент обратно пропорционален радиусу в полярной системе координат. Применительно к соотношению (5) это означает, что $\Delta T = 0$ и $\nabla T \sim r^{-1}$. Эта особенность распределения температуры существенно изменяет исходное уравнение (3), поскольку величина $\sigma_{||}$ также имеет логарифмическую координатную зависимость [13]

$$\sigma_{||} = \frac{2\alpha\mu(T_1 - T_2)(1 + \nu)}{(1 - \nu) \ln \frac{R}{r_0}} \times \left\{ 1 + 2 \ln \frac{r}{R} + \frac{2 \left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln \frac{r_0}{R} \right\}, \quad (6)$$

где α — коэффициент линейного расширения, μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее.

Предположим также, что температурный перепад ($T_1 - T_2$) существенно меньше абсолютного значения средней температуры T_0 , т.е. $\frac{T_1 - T_2}{T_0} \ll 1$. Это приводит к следующей математической формулировке задачи (3):

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1 - \beta_1 - \beta_2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r_0 < r < R,$$

$$C = C_0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_p^1 \text{ при } r = r_0,$$

$$C = C_p^2 \text{ при } r = R, \quad (7)$$

где безразмерные параметры β_1 и β_2 имеют вид

$$\beta_1 = \frac{4\alpha(T_1 - T_2)\mu(1 + \nu)\delta v}{3kT_0(1 - \nu) \ln \frac{R}{r_0}},$$

$$\beta_2 = \frac{Q(T_1 - T_2)}{kT_0^2 \ln \frac{R}{r_0}}. \quad (8)$$

Первый из них учитывает влияние термонапряжений, а второй — термодиффузию. При прочих равных условиях их отношение определяет вклад характеристик материала в кинетику массопереноса с учетом термодиффузии и термонапряжений

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{4\alpha T_0 \mu (1 + \nu) \delta v}{3(1 - \nu) Q}. \quad (9)$$

Все составляющие этого соотношения определяются, как правило, экспериментально. Сохраняя общность, примем следующие значения постоянных: $\alpha = 10^{-5}$ К, $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Па, $\nu = 0.3$, $\delta v = 10^{-30}$ м³, $T_0 = 10^3$ К, $Q = 0.4$ эВ ($0.64 \cdot 10^{-19}$ Дж) (β — фаза циркония). Для этих значений получим $\frac{\beta_1}{\beta_2} = 0.05$. Физически это означает, что для принятых условий превалирует термодиффузия по сравнению с влиянием термонапряжений. При $\frac{R}{r_0} = 1.6$ и $T_1 - T_2 = 10^2$ К получим $\beta_1 + \beta_2 = 1$. Теперь задача (7) математически формулируется весьма просто

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad r_0 < r < R, \\ C &= C_0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_p^1 \text{ при } r = r_0, \\ C &= C_p^2 \text{ при } r = R. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этой задачи хорошо известно и потому можно записать изменение концентрации атомов водорода с течением времени

$$\begin{aligned} C - C_0 &= \frac{R(C_p^1 - C_0) - r_0(C_p^2 - C_0) + r(C_p^2 - C_p^1)}{R - r_0} \\ &+ \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} [(-1)^n (C_p^2 - C_0) - (C_p^1 - C_0)] \\ &\times \sin \frac{\pi n(r - r_0)}{R - r_0} \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{(R - r_0)^2} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Это выражение содержит равновесные значения концентраций атомов водорода на внутренней и внешней поверхностях полого цилиндра

$$C_p^1 = C_0 \exp \left(-\frac{Q}{kT_1} \right), \quad C_p^2 = C_0 \exp \left(\frac{Q}{kT_2} \right), \quad (12)$$

где C_0 — исходная концентрация атомов водорода. В этих соотношениях учитывается только теплота переноса, поскольку для принятых условий вклад термонапряжений на порядок меньше. Из физических соображений вытекает, что равновесная концентрация атомов водорода на внутренней поверхности меньше исходного значения. Это обусловлено тем, что диффузионный поток направлен от внутренней поверхности, и на границе мгновенно устанавливается равновесная концентрация. На внешней поверхности полого цилиндра равновесная концентрация атомов водорода превышает исходное значение, так как диффузионный поток направлен к внешней поверхности. На ее границе также мгновенно устанавливается равновесная концентрация. Далее начинается диффузионное перераспределение атомов водорода в соответствии с выражением (11). В стационарном состоянии поток за счет термодиффузии компенсируется таким за счет градиента концентрации (динамическое равновесие).

Сопоставление задач (7) и (10) показывает, что термодиффузия совместно с термонапряжениями изменяет симметрию уравнения диффузии. Диффузионное

перераспределение атомов водорода в полом цилиндре осуществляется по закону для полосы. В результате этого происходит ускорение процесса формирования концентрации атомов водорода. Физическая сущность ускорения кинетики процесса обусловлена влиянием термодиффузии и возникающих при этом термонапряжений.

Проведенный анализ показал определяющую роль термодиффузии при формировании концентрационного профиля. Однако нельзя исключать и заметное влияние термонапряжений. Последнее замечание связано с тем, что теплота переноса определяется экспериментально и имеет достаточно большой разброс по своим значениям. Поэтому возможны случаи, когда вклад термонапряжений в кинетику процесса сопоставим с вкладом термодиффузии. Интересно отметить, что имеющиеся экспериментальные данные по термодиффузии водорода в цирконии свидетельствуют о положительном значении теплоты переноса. Это означает, что термодиффузия и термонапряжения действуют в одном направлении: диффузионный поток атомов водорода направлен против градиента температуры (в холодную область материала).

Неравномерная температура оказывает влияние и на водородную проницаемость полого цилиндра. Математическая постановка соответствующей задачи не отличается от предыдущей (3), за исключением начальных и граничных условий. Принимая во внимание упрощенный вариант задачи (3), имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1 - \beta_1 - \beta_2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r_0 < r < R, \\ C &= 0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_0 \text{ при } r = r_0, \\ C &= 0 \text{ при } r = R, \end{aligned} \quad (13)$$

где C_0 — концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра. Остальные обозначения идентичны принятым ранее.

Физический смысл начального и граничных условий ясен. В начальный момент времени атомы водорода в полом цилиндре отсутствуют. Нулевая концентрация водорода сохраняется и на внешней поверхности. Это означает, что атомы водорода мгновенно покидают внешнюю поверхность по мере их поступления. На внутренней поверхности полого цилиндра поддерживается постоянная концентрация атомов водорода за счет внешних условий: уход водорода в объем сразу компенсируется подводом (отводом) водорода для сохранения постоянной концентрации. Принятие этих условий позволяет лучше выявить влияние термодиффузии и термонапряжений на водородную проницаемость полого цилиндра из циркония. Рассмотрим два случая распределения температуры. Для первого случая ($T_1 > T_2$, $\beta_1 + \beta_2 = 1$) имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad r_0 < r < R, \\ C &= 0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_0 \text{ при } r = r_0, \\ C &= 0 \text{ при } r = R. \end{aligned} \quad (14)$$

Если температура изменяет знак ($T_1 < T_2$), то для $\beta_1 + \beta_2 = -1$ получим

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r_0 < r < R,$$

$$C = 0 \text{ при } t = 0, \quad C = C_0 \text{ при } r = r_0,$$

$$C = 0 \text{ при } r = R. \quad (15)$$

Решения задач (14) и (15) известны. Для удобства запишем их в виде

$$C = C_0 f(r, t), \quad (15')$$

$$C = C_0 \frac{r_0}{r} f(r, t), \quad (15'')$$

где

$$f(r, t) = \frac{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}}{\frac{R}{r_0} - 1} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi n (\frac{r}{r_0} - 1)}{\frac{R}{r_0} - 1}}{n} \exp \left[-\frac{\pi^2 n^2 D t}{r_0^2 (\frac{R}{r_0} - 1)^2} \right]. \quad (16)$$

Формирование концентрации атомов водорода согласно (15') и (15'') протекает одинаково во времени, поскольку уравнение (15) сводится к уравнению (14) простой заменой переменных.

Далее определим диффузионные потоки атомов водорода через внешнюю поверхность полого цилиндра для двух значений распределения температуры: $T_2 > T_1$ и $T_2 < T_1$. Используя очевидное равенство $f(R, t) = 0$, получим

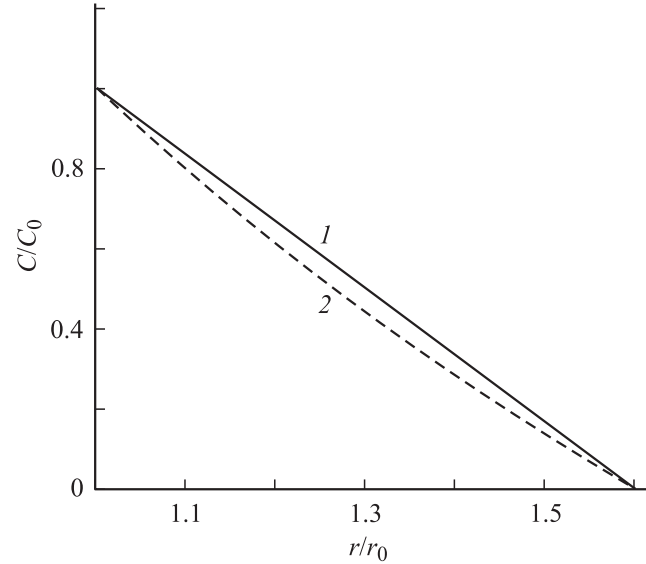
$$|j_1| = DC_0 \left. \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad |j_2| = DC_0 \frac{r_0}{R} \left. \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R},$$

где $|j_1|$ и $|j_2|$ — диффузионные потоки для $\beta_1 + \beta_2 = 1$ и $\beta_1 + \beta_2 = -1$ соответственно. Их отношение характеризует водородную проницаемость полого цилиндра в зависимости от направления градиента температуры

$$\frac{|j_1|}{|j_2|} = \frac{R}{r_0}.$$

В рамках принятой модели показано, что отношение соответствующих потоков атомов водорода при изменении знака температуры зависит только от отношения характерных размеров полого цилиндра. Простота полученного выражения есть следствие принятых условий: сумма безразмерных параметров равна единице ($|\beta_1 + \beta_2| = 1$). Другие значения этих параметров не изменят качественную картину водородной проницаемости полого цилиндра, а сведутся лишь к уточнению численных значений отношения диффузионных потоков.

И, наконец, рассмотрим водородную проницаемость полого цилиндра для установившегося диффузионного



Распределение концентрации атомов водорода в полом цилиндре с учетом термодиффузии и термонапряжений (кривая 1) и без их учета (2).

процесса с учетом градиента температуры и термонапряжений, а также без их учета. Распределение концентрации атомов водорода, согласно соотношениям

$$1) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{\frac{R}{r_0} - \frac{r}{r_0}}{\frac{R}{r_0} - 1},$$

$$2) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{\ln \frac{R}{r}}{\ln \frac{R}{r_0}}$$

приведено на рисунке для $\beta_1 + \beta_2 = 1$ (кривая 1) и $\beta_1 + \beta_2 = 0$ (кривая 2). Видно, что градиенты температуры и термонапряжения увеличивают поступление атомов водорода в полый цилиндр. Соответствующие диффузионные потоки через внешнюю поверхность имеют вид

$$1) \quad |j_1| = \frac{DC_0}{r_0 (\frac{R}{r_0} - 1)},$$

$$2) \quad |j_2| = \frac{DC_0}{R \ln \frac{R}{r_0}}.$$

Их отношение характеризует влияние термодиффузии и термонапряжений на водородную проницаемость полого цилиндра для принятых модельных условий

$$\frac{|j_1|}{|j_2|} = \frac{R}{r_0} \frac{\ln \frac{R}{r_0}}{(\frac{R}{r_0} - 1)} > 1.$$

Неравенство выполняется для произвольных значений $\frac{R}{r_0}$. Физически это означает, что термодиффузия и термонапряжение увеличивают водородную проницаемость полого цилиндра.

Список литературы

- [1] Власов Н.М., Зазноба В.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 1. С. 64–67.
- [2] Власов Н.М. // ДАН. 2001. Т. 377. № 4. С. 464–467.
- [3] Власов Н.М., Гонтарь А.С., Зазноба В.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 63–66.
- [4] Власов Н.М., Федик И.И. // ДАН. 2002. Т. 382. № 2. С. 186–189.
- [5] Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 277 с.
- [6] Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Metallurgy, 1971. 344 с.
- [7] Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т. II. М.: Наука, 1971. 936 с.
- [8] Жданов В.М. Тайны разделения изотопов. М.: МИФИ, 2004. 140 с.
- [9] Waisman J.L., Sines G., and Robinson L.B. // Metallurgical Transactions. 1973. Vol. 4. P. 291–302.
- [10] Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 351 с.
- [11] Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985. 217 с.
- [12] Винф Х. Водород в металлах. Прикладные аспекты / Под ред. Г.Алефельда и И. Фёлькия. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. С. 327–361.
- [13] Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости / Пер. с англ. М.: Наука, 1979. 560 с.