

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ОКСИДЕ НА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ И В ПРИЛЕГАЮЩЕМ МЕТАЛЛЕ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ КОРРОЗИОННОГО ПРИВЕСА И ТОЛЩИНЫ ОКСИДНОГО СЛОЯ

*Н.И. Ищенко*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,*

*Харьков, Украина*

*E-mail: ishchenko@kipt.kharkov.ua*

Метод определения коэффициента диффузии кислорода в оксиде и прилегающем металле с использованием данных привеса и толщины оксидной пленки применен к сплаву Zr1Nb (Zr-1%Nb на основе кальциетермического циркония). Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры в оксиде и  $\alpha$ -фазе сплава Zr1Nb в диапазоне температур 600...770 °С может быть описана следующими уравнениями:  $D_{\phi} = 0,0518 \cdot \exp(-148083/RT)$ ,  $D_{\alpha} = 0,4531 \cdot \exp(-188354/RT)$ .

## ВВЕДЕНИЕ

Знание коэффициентов диффузии кислорода в оксиде циркония и металле подложки важно для понимания механизмов процессов окисления при различных температурах и дает возможность предсказать распределение концентрации кислорода по толщине окисленного образца [1]. Кислород как примесь внедрения снижает пластичность данных сплавов и может привести к их охрупчиванию, которое является нежелательным из-за возможности разрушения оболочек твэлов и выноса радиоактивных веществ за их пределы.

В данной работе для определения коэффициентов диффузии в оксиде и металле на сплаве Zr1Nb (Zr-1%Nb на основе циркония, полученного кальциетермическим методом) и дополнительно на сплаве Э110 (Zr-1%Nb на основе смеси электролитического и йодидного циркония) в области температур 600...770 °С использованы данные измерения привеса образцов и толщины оксидного слоя. Достоинством этого метода является его относительная простота по сравнению с остальными обычно используемыми методами. Коэффициент диффузии кислорода в оксиде на чистом цирконии в близкой области температур

подобным методом определяли авторы работ [2, 3]. Известны данные относительно коэффициента диффузии в оксиде на сплаве Э110 и прилегающем металле при более высоких температурах [4]. На сплаве Zr1Nb на основе кальциетермического циркония подобные исследования не проводились.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Окисление образцов сплава Zr1Nb проводили в потоке водяного пара при температурах 600, 660 и 770 °С, а сплава Э110 – при температурах 600 и 660 °С. Данные окисления сплава Э110 при температуре 770 °С не приведены в связи с тем, что при этой температуре уже наблюдается усиленное окисление данного сплава, сопровождающееся отслаиванием оксидных пленок [5].

Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1.

Поверхность образцов перед испытаниями травили в растворе бидистиллированной воды, содержащем 5% HF, 45% HNO<sub>3</sub> (об.%). Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Отклонения от заданной температуры не превышали  $\pm 5$  °С.

Таблица 1

Химический состав исследуемых труб

Состав сплава, плавка	По лег. доб., мас. %	Примеси, $\times 10^{-3}$ мас. %													
		O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
Zr1Nb (плавка 906)	1,06	130...160	6,0	10	4,0	18,0	1,4	2,1	–	25	4,0	1,3	2,0	1,0	–
Согл. ТУ на Э110	0,90...1,10	<100	6	20	30	20	8	5	5	50	20	20	5	1,5	–

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Считается, что окисление циркония и его сплавов происходит в основном за счет диффузии кислорода, направленной внутрь металла. Оксидная пленка ZrO<sub>2</sub> имеет дефицит кислорода, т. е. содержит кислородные вакансии V<sub>O</sub> [6].

Диффундируют ионы кислорода O<sup>2-</sup>, образующи-

еся по реакции:  $V_O + 2 \bar{e} + H_2O \leftrightarrow O^{2-} + H_2 \uparrow$ .

Принимаем, что:

- 1) диффузия идет по объемно-вакансионному механизму;
- 2) в оксиде нет электрического поля или локального объемного заряда;

3) коэффициент диффузии в оксиде является постоянным по толщине пленки;

4) увеличение массы образца (привес) происходит только за счет поглощения кислорода;

5) диффузия является самым медленным процессом, ограничивающим скорость реакции окисления, следовательно, на границах раздела фаз устанавливаются равновесные концентрации.

В этом случае рост оксидной пленки и изменение привеса должны быть параболическими [7], т. е. подчиняться законам:

$$l = \sqrt{k_l t}, \quad (1)$$

где  $l$  – толщина оксидного слоя, см;  $k_l$  – параболическая константа роста толщины оксида,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $t$  – время, с.

$$M = \sqrt{k_m t}. \quad (2)$$

где  $M$  – привес,  $\text{г}/\text{см}^2$ ,  $k_m$  – параболическая константа изменения привеса,  $(\text{г}/\text{см}^2)^2/\text{с}$ .

Экспериментальные данные зависимости привеса от времени окисления приведены на рис. 1 и достаточно хорошо подчиняются параболическому закону (2). Что касается зависимости толщины оксидного слоя от времени окисления, то параболическая зависимость от времени была принята на основании литературных данных для циркония [2, 3] и сплава Э110 [8].

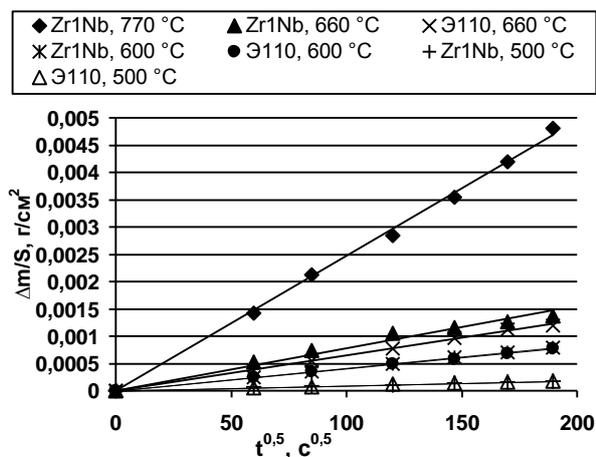


Рис. 1. Зависимость величины привеса от времени для сплавов Zr1Nb и Э110

Данные измерений толщины оксидной пленки при максимальном времени окисления (10 ч) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средняя толщина оксидной пленки после окисления в течение 10 ч, мкм

Сплав	600 °C	660 °C	770 °C
Zr1Nb (пл. 906)	4...5	8,5	23,3
Э110	4...5	8,6	–

Для нахождения коэффициента диффузии кислорода в оксиде и металле можно использовать решение второго уравнения Фика для диффузии в полубесконечную среду из постоянного источника вида

$$C(x, t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3)$$

где  $C(x, t)$  – концентрация кислорода,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $x$  – расстояние точки в данной фазе от плоскости постоянной концентрации, см;  $D$  – коэффициент диффузии кислорода в данной фазе,  $\text{см}^2/\text{с}$ . Схема распределения концентрации кислорода в окисленном образце приведена на рис. 2. Здесь  $x = 0$  – начальное положение поверхности металла:

$$x_0 = x_1 - l - \quad (4)$$

внешняя граница оксида;

$$x_1 = l / P - \quad (5)$$

граница металл–оксид,  $P = 1,56$  – константа Пиллинга-Бедворта для системы Zr-ZrO<sub>2</sub>;  $C_{\phi V}$  – концентрация кислорода на границе раздела оксид – водяной пар в соответствии с фазовой диаграммой Zr-O [1];  $C_{\phi\alpha}$  – концентрация кислорода на границах раздела металл–оксид;  $C_{\alpha\phi}$  – предельная растворимость кислорода в цирконии.

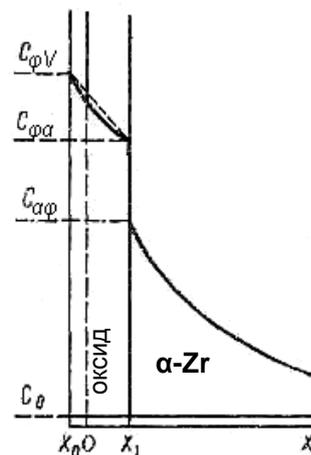


Рис. 2. Схема распределения концентрации кислорода в оксиде и α-цирконии

В данном случае в оксиде источник постоянной концентрации находится на его внешней границе (точка  $x_0$  на рисунке). В металле формально источник находится в точке  $x = 0$ , соответствующей исходной внешней границе металла. В таком случае, как известно, поверхность постоянной концентрации  $C_{\alpha\phi}$  (граница металл–оксид), соответствующая точке  $x_1$ , будет перемещаться со временем по параболическому закону, что и следует из уравнений (1) и (5).

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ КИСЛОРОДА В ОКСИДНОЙ ПЛЕНКЕ

Для оксида уравнение (3) примет вид:

$$C_{\phi}(x, t) = A_{\phi} + B_{\phi} \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{D_{\phi}t}}\right), \quad (6)$$

где  $C_\varphi(x, t)$  – концентрация кислорода в оксиде, г/см<sup>3</sup>;  $D_\varphi$  – коэффициент диффузии кислорода в оксиде, см<sup>2</sup>/с.

Тогда граничные условия для (6) следующие:

$$\begin{cases} C_\varphi = C_{\varphi V} \text{ при } x = x_0, t > 0, \\ C_\varphi = C_{\varphi \alpha} \text{ при } x = x_1, t > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Из (6) и (7) имеем:

$$\begin{cases} A_\varphi = C_{\varphi V}, \\ B_\varphi = \frac{C_{\varphi \alpha} - C_{\varphi V}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{k_l}}{2\sqrt{D_\varphi}}\right)}. \end{cases} \quad (8)$$

Поток кислорода в точке  $x_0$ , г/см<sup>2</sup>:

$$J(x_0) = -D_\varphi \left. \frac{\partial C_\varphi}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{dM}{dt}. \quad (9)$$

Обозначим

$$C_{\varphi V} - C_{\varphi \alpha} = \Delta C_\varphi, \quad (10)$$

$$\frac{\sqrt{k_l}}{2\sqrt{D_\varphi}} = \gamma_\varphi. \quad (11)$$

Тогда

$$\sqrt{\pi} \gamma_\varphi \operatorname{erf} \gamma_\varphi = \Delta C_\varphi \sqrt{\frac{k_l}{k_m}}. \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) можно найти  $D_\varphi$ .

Коэффициент диффузии кислорода в пленке можно также найти, используя линейное приближение. Из рис. 2 видно, что, если считать изменение концентрации линейным, то масса кислорода, продиффундировавшего в образец, будет отличаться от такой массы, определенной в случае точного решения на величину, не большую, чем  $l \cdot \Delta C_\varphi$ . В этом случае относительная погрешность определения массы не превышает 10% в соответствии с фазовой диаграммой [1].

Тогда

$$J(x_0) = \frac{\Delta C_\varphi}{l} \cdot D_\varphi, \quad (13)$$

и коэффициент диффузии кислорода в оксиде можно выразить из (2), (9) и (13) следующим образом:

$$D_\varphi = \frac{\sqrt{k_l k_m}}{2 \Delta C_\varphi}. \quad (14)$$

В табл. 3 приведены значения коэффициента  $D_\varphi$ , определенные с помощью точного решения второго уравнения Фика (11), (12) и решения в линейном приближении (14). Как можно видеть, разница между приблизительным и точным значениями не превышает 1...2%.

Таблица 3

Значения коэффициента диффузии кислорода в оксиде, полученные в линейном приближении и с помощью второго закона Фика

Сплав	$D_\varphi$ , см <sup>2</sup> /с		
	600 °C	660 °C	770 °C
Zr1Nb лин.	7,84E-11	2,55E-10	1,89E-09
Zr1Nb	7,83E-11	2,52E-10	1,887E-09
Э110 лин.	7,66E-11	2,49E-10	–
Э110	7,6E-11	2,47E-10	–

На рис. 3 полученные результаты (в линейном приближении) сопоставлены литературными данными. Также на данном графике представлены результаты расчета по формуле (14) коэффициента диффузии кислорода в оксиде на сплаве Э110 исходя из данных измерения привеса и толщины оксидной пленки авторов работы [8].

Уравнение Аррениуса для зависимости коэффициента диффузии кислорода в оксиде от температуры имеет вид:

$$D_{\varphi Zr1Nb} = 0,0248 \cdot \exp(-142302 / RT).$$

Δ Zr1Nb	+ Э110
- Zr, Rosa, Hagel [2]	* Zr, Debuigne, 1962[3]
— Э110, расч по данным [6]	

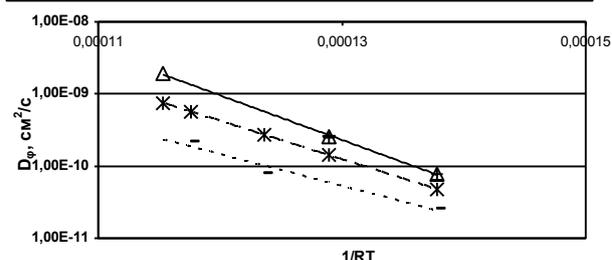


Рис. 3. Коэффициент диффузии кислорода в оксиде на цирконии и его сплавах

Параметры данного уравнения были определены с помощью метода наименьших квадратов из зависимости  $\ln D_\varphi = f(1/RT)$ . Для сплава Э110 подобное уравнение получить не удалось в связи с малым количеством экспериментальных точек. Полученное значение коэффициента диффузии кислорода в оксидной пленке на исследованных сплавах несколько превышает данные [2, 3] для оксида на чистом цирконии, что соответствует меньшей скорости окисления последнего.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В $\alpha$ -ФАЗЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Знание привеса образца и соответствующей ему толщины пленки дает также возможность оценить коэффициент диффузии  $D_\alpha$  в  $\alpha$ -фазе исследуемых сплавов.

Для металла уравнение (1) примет следующий вид:

$$C_{\alpha}(x,t) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right), \quad (15)$$

где  $C_{\alpha}$  – концентрация кислорода в металле, г/см<sup>3</sup>;  
 $D_{\alpha}$  – коэффициент диффузии кислорода в металле, см<sup>2</sup>/с.

Граничные условия следующие:

$$\begin{cases} C_{\alpha} = C_{\alpha\phi} \text{ при } x = x_1, t > 0, \\ C_{\alpha} = C_{\alpha}(\infty) = C_0 \text{ при } x > 0, t = 0, \end{cases} \quad (16)$$

где  $C_0$  – концентрация кислорода в металле до начала окисления (см. табл. 1).

Тогда

$$\begin{cases} A_{\alpha} = \frac{C_{\alpha\phi} - C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{k_l}}{\sqrt{D_{\alpha}}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{k_l}}{2P\sqrt{D_{\alpha}}}\right)}, \\ B_{\alpha} = \frac{C_0 - C_{\alpha\phi}}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{k_l}}{2P\sqrt{D_{\alpha}}}\right)}. \end{cases} \quad (17)$$

Общую массу кислорода, составившую привес образца, можно разбить на две части (рис. 4):

$$M = M_1 + M_2, \quad (18)$$

где  $M_1$  – масса кислорода, продиффундировавшего в металл от границы раздела с оксидом за все время окисления,

$$M_1 = \int_0^t J_{\alpha}|_{x=x_1+0}(x,t) dt, \quad (19)$$

где  $J_{\alpha}|_{x=x_1+0}(x,t)$  – поток кислорода в металл от границы раздела металл–оксид в момент времени  $t$ .

Часть этого кислорода, ограниченная прямоугольной областью, поглощается затем наступающей оксидной пленкой.  $M_2$ , г/см<sup>2</sup> – часть привеса, которая идет на достройку оксидного слоя на базе уже имеющейся в металле концентрации насыщения  $C_{\alpha\phi}$ .

Поскольку мы приняли линейное распределение концентрации в оксиде, то

$$M_2 = l \cdot \left( \overline{C_{\phi}} - \frac{C_{\alpha\phi}}{P} \right), \quad (20)$$

где  $\overline{C_{\phi}} = \frac{C_{\phi V} + C_{\phi\alpha}}{2}$ .

Тогда продифференцировав (19), с учетом (1), (2) и (20) получим:

$$\begin{aligned} J_{\alpha}|_{x=x_1+0} &= \\ &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{k_m}{t}} - \left( \overline{C_{\phi}} - \frac{C_{\alpha\phi}}{P} \right) \sqrt{\frac{k_l}{t}} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

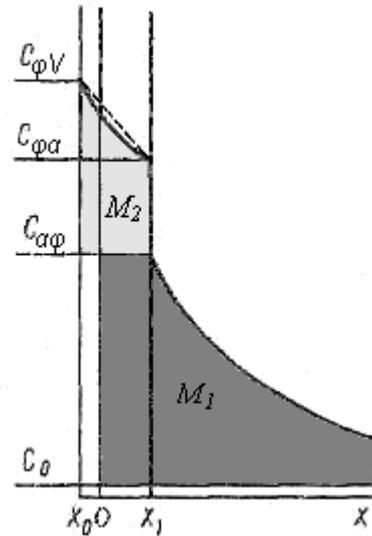


Рис. 4. Схема та же, что и на рис. 2, но с обозначением массы кислорода  $M_1$  (темно-серая заливка – ■), продиффундировавшего в металл через границу раздела с оксидом за время окисления, и массы  $M_2$  (светло-серая заливка – □), пошедшей на достройку оксидной пленки на базе уже имевшейся в металле концентрации насыщения  $C_{\alpha\phi}$

Обозначим

$$\Delta C_{\alpha} = C_{\alpha\phi} - C_0, \quad (22)$$

$$\frac{\sqrt{k_l}}{2P\sqrt{D_{\alpha}}} = \gamma_{\alpha}. \quad (23)$$

Из первого закона Фика и уравнений (15), (21)-(23) имеем:

$$J_{\alpha}|_{x=x_1+0} = \frac{\Delta C_{\alpha}}{2P\gamma_{\alpha} \operatorname{erfc} \gamma_{\alpha}} \exp(-\gamma_{\alpha}^2) \sqrt{\frac{k_l}{\pi t}}. \quad (24)$$

Для вычисления  $D_{\alpha}$  приравняем правые части уравнений (21) и (24). Полученные значения  $D_{\alpha}$  приведены на рис. 5 в сопоставлении с литературными данными. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в металле от температуры в сплаве Zr1Nb может быть описана с помощью метода наименьших квадратов следующим уравнением Аррениуса:

$$D_{\alpha Zr1Nb} = 0,4531 \cdot \exp(-188354/RT).$$

Как можно видеть, полученные значения  $D_{\alpha}$  для циркониевых сплавов, в основном превышают значения коэффициента диффузии кислорода в чистом цирконии (см. рис. 5). Подобное соотношение между коэффициентами диффузии в цирконии и сплаве Zr-2,5%Nb также отмечено в работе [11]. Возможное объяснение этого явления состоит в том, что ниобий имеет меньшую энергию связи с кислородом, чем цирконий.

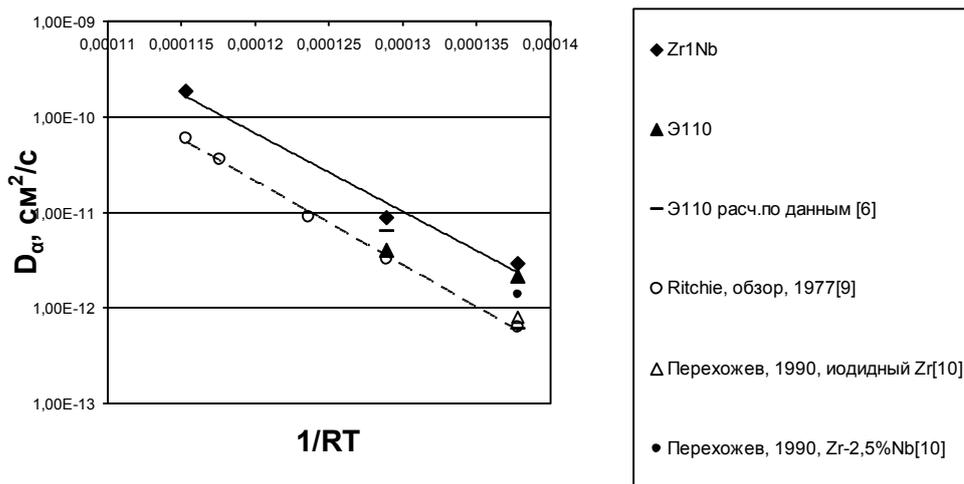


Рис. 5. Коэффициент диффузии кислорода в цирконии и его сплавах

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Метод определения коэффициента диффузии кислорода в оксиде и металле подложки исходя из данных привеса и толщины оксидной пленки применен к сплавам Zr1Nb (сплав Zr+1 мас.% Nb на основе циркония, полученного кальциетермическим методом) и Э110 (Zr+1 мас.% Nb на основе смеси электролитического и йодидного циркония).

2. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры в оксиде на сплаве Zr1Nb может быть описана следующим уравнением:  $D_{\phi} = 0,0518 \cdot \exp(-148083/RT)$ .

3. Значения коэффициента диффузии в оксиде на сплавах циркония с ниобием превышают значения коэффициента диффузии для чистого циркония, что согласуется с более высокой скоростью окисления данных сплавов по сравнению со скоростью окисления чистого циркония.

4. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры в  $\alpha$ -фазе сплава Zr1Nb может быть описана следующим уравнением:  $D_{\alpha} = 0,4531 \cdot \exp(-188354/RT)$ .

5. Средние значения коэффициента диффузии кислорода в  $\alpha$ -фазе данных Zr1%Nb-сплавов также несколько превышают данные для чистого циркония, что можно объяснить меньшей энергией связи ниобия с кислородом.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. X. Ma, C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, J.C. Brachet. Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K // *J. Nucl. Mater.* 2008, v. 377, p. 359-369.
2. C.J. Rosa, W.C. Hagel. Oxygen-ion diffusivity in hypostoichiometric zirconium dioxide // *J. Nucl. Mater.* 1968, v. 27, p. 12-20.

3. J. Debuigne, P. Lehr. Corrosion seche du zirconium non allie. Corrosion of reactor materials // IAEA. Vienna, 1962. STI/PUB/59.

4. M. Steinbrück, J. Birchley, A.V. Goryachev, M. Grosse, T.J. Haste, Z. Hozer, A.E. Kisselev, V.I. Nalivaev, V.P. Semishkin, L. Sepold, J. Stuckert, N. Vér, M.S. Veshchunov. Status of studies on high-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy-4 and E110 cladding alloys // *The 3-rd European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR-2008)*, Nesseber, Bulgaria, 23-25 September 2008, Session S2 (CORIUM), Paper 2.

5. И.А. Петельгузов, Н.И. Ищенко, Е.А. Слабо-спицкая. Исследование свойств труб из Э110 и Zr1Nb после окисления в парах воды в области температур 400...800 °C // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (95)»*. 2010, №1, с. 85-92.

6. Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants // IAEA-TECDOC-996. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1998.

7. П. Кофстад. *Высокотемпературное окисление металлов*. М., 1969.

8. В. Вртилкова, Л. Молин, К. Клоч и др. Кинетика окисления оболочки из сплава Zr-1%Nb в атмосфере водяного пара в диапазоне температур 600...1200 °C // *ВАНТ. Серия «Атомное материаловедение»*. 1988, в. 2 (27), с. 84-88.

9. I.G. Ritchie and A. Atrens. The diffusion of oxygen in alpha-zirconium // *J. Nucl. Mater.* 1977, v. 67, p. 254-264.

10. В.И. Перехожев, А.И. Поляков. Влияние содержания ниобия, термической обработки и реакторного облучения на коэффициент диффузии кислорода в цирконии // *Атомная энергия*. 1990, т. 68, в. 6, с. 442-443.

Статья поступила в редакцию 06.09.2012 г.

**ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ КИСНЮ В ОКСИДІ  
НА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВАХ ТА В МЕТАЛІ ПІД НИМ ЗА ДАНИМИ ВИМІРІВ  
КОРОЗІЙНОГО ПРИБУТКУ МАСИ ТА ТОВЩИНИ ОКСИДНОГО ШАРУ**

*Н.І. Іщенко*

Метод визначення коефіцієнта дифузії кисню в оксиді на цирконієвих сплавах та в металі під ним з використанням даних корозійного прибутку маси та товщини оксидного шару застосований для сплаву Zr1Nb (Zr-1%Nb на основі кальцієтермічного цирконію). Отримана залежність коефіцієнтів дифузії кисню в оксиді та  $\alpha$ -фазі даного сплаву в діапазоні температур 600...770 °С, яка може бути описана наступними рівняннями:  $D_{\phi} = 0,0518 \cdot \exp(-148083/RT)$ ,  $D_{\alpha} = 0,4531 \cdot \exp(-188354/RT)$ .

**DETERMINATION OF OXYGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN OXIDE ON ZIRCONIUM  
ALLOYS AND ADJACENT METAL FROM WEIGHT GAIN AND OXIDE THICKNESS  
MEASUREMENT DATA**

*N.I. Ishchenko*

The method of determination of the oxygen diffusion coefficient in oxide on zirconium alloys and adjacent metal using weight gain and oxide thickness measurement data was applied to Zr1Nb alloy (Zr-1%Nb based on calcium-thermal zirconium). Dependence of oxygen diffusion coefficients in oxide and  $\alpha$ -phase of this alloy can be described by the following equations:  $D_{\phi} = 0.0518 \cdot \exp(-148083 / RT)$ ,  $D_{\alpha} = 0.4531 \cdot \exp(-188354 / RT)$ .