

УДК 621.039.546

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

А.М. Головин, В.С. Потапов

(механико-математический факультет, кафедра аэромеханики и газовой динамики)

Получено аналитическое выражение для массы кислорода, поглощенного металлом в процессе изотермического растворения оксидной пленки на поверхности металла, позволившее на основе обработки экспериментальных данных рассчитать константу скорости граничной реакции, связанной с переходом металла из оксидной фазы в металлическую и одновременно с этим обеспечивающей переход атомов кислорода из оксида в металл, при различных температурах для сплавов α -Zr-1Nb и β -Zr-20%Nb. Обработаны ранее полученные результаты экспериментов, описывающих массу поглощенного кислорода: рассчитаны константы скорости реакции на границе фаз и уточненные значения коэффициентов диффузии кислорода в рассматриваемых сплавах.

Одним из методов определения диффузии кислорода в металлах, как известно [1], является метод, основанный на изучении скорости растворения оксидных пленок на их поверхности. При окислении циркония или сплавов на его основе в атмосфере кислорода или кислородосодержащих газов, например водяного пара, при достаточно высокой температуре необходимо учитывать кислород, растворившийся в металле, на стадии до начала образования оксида, а также в процессе роста оксидной пленки.

Сходная проблема, связанная с влиянием кислорода, растворенного в металле до его окисления, на скорость диффузионного потока кислорода возникает и при растворении предварительно образовавшейся оксидной пленки на поверхности металла после нагревания его в вакууме при соответствующей температуре. Следует заметить, что вычисление коэффициента диффузии кислорода в металле на основе обработки результатов экспериментов можно существенно упростить, если рост оксидной пленки на поверхности первоначально свободного от оксида металла проводить при достаточно низкой температуре, а последующее растворение оксидной пленки проводить в вакууме при существенно более высокой температуре. Так, например, в работе [2] рост оксидной пленки до толщины 1,5 нм на поверхности сплавов α -(Zr-1%Nb) и β -(Zr-20%Nb) происходит при 103 К и давлении кислорода $2,7 \times 10^{-3}$ Па. Далее в условиях глубокого вакуума Zr-1%Nb нагревался до температур 573–723 К и Zr-20%Nb до 448–548 К и исследовались изотермические растворения пленок, толщины которых определялись методом Оже-спектроскопии [3].

Расчет коэффициентов диффузии для вышеуказанных сплавов в рассматриваемых температурных диапазонах представляет особый интерес для прогнозирования срока безаварийной работы оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных ядерных энергетических реакторов.

Метод определения коэффициента диффузии кислорода в металле по изучению скорости растворения оксидной пленки требует учета конечной скорости перехода кислорода через границу раздела оксид-металл. Такой переход является частным случаем граничной реакции [4]. В работах [5, 6] рассматривается влияние конечной скорости перехода кислорода через границы оксид-металл и кислород-оксид на скорость роста оксидной пленки. Роль скорости реакции на границе фаз при формировании диффузионной зоны в металле исследуется в [6, 7]. Переход кислорода из оксида в металл сопровождается перестройкой электронной оболочки иона кислорода в оксиде в электронную оболочку нейтрального атома кислорода в металле. Подобная задача при определенных допущениях, обсуждаемых ниже, представляет интерес для разработки метода, позволяющего по скорости растворения оксидной пленки вычислить коэффициент диффузии кислорода в металле и константу скорости граничной реакции.

Пусть $\delta(t)$ – толщина оксидной пленки к моменту времени t , а ось x направлена внутрь металла перпендикулярно границе раздела металл-оксид так, что $x = 0$ – положение границы раздела металл-оксид во все моменты времени с начала растворения оксидной пленки. К этой границе оксид при-

ближается со скоростью $-d\delta/dt$. Число киломолей ZrO_2 , пересекающих единицу площади граничной поверхности в единицу времени, очевидно, должно быть равно числу киломолей Zr , покидающих единицу площади этой поверхности в единицу времени:

$$-(\rho_{ок}/M_{ок})(d\delta/dt) = \rho_m v_m / M_m,$$

где $\rho_{ок} = 5,68 \times 10^3$ кг/м³ – плотность, $M_{ок} = 123$ кг/кмоль ZrO_2 – молекулярный вес оксида [8]; $\rho_m = 6,20 \times 10^3$ кг/м³ – плотность и $M_m = 91,2$ кг/кмоль Zr – молекулярный вес циркония; v_m – скорость металла в системе отсчета, где граница металл–оксид неподвижна. Отсюда следует, что

$$v_m = (-1/B)(d\delta/dt), \quad B = (M_{ок}\rho_m)/(M_m\rho_{ок}),$$

где $B = 1,47$ – отношение мольных объемов оксида и металла.

Уравнение конвективной диффузии в рассматриваемой системе координат имеет вид:

$$\partial C/\partial t = (1/B)(d\delta/dt)(\partial C/\partial x) + D(\partial^2 C/\partial x^2), \quad (1)$$

где C и D – концентрация и коэффициент диффузии кислорода в металле соответственно.

Пусть $W(t)$ – количество кислорода, выражаемое в кмоль $O_2/м^2$, перешедшего из оксида в металл к моменту времени t . Изменение этой величины связано с изменением толщины оксидной пленки $\delta(t)$ соотношением

$$dW/dt = -(\rho_{ок}/M_{ок})d\delta/dt. \quad (2)$$

Кроме того, рассматриваемая величина представляет собой полный поток кислорода с единицы поверхности границы раздела оксид–металл, состоящий из конвективной и диффузионной частей:

$$dW/dt = -(1/B)(d\delta/dt)C_0 - D(\partial C/\partial x)_0,$$

где C_0 – текущая в момент времени t концентрация кислорода, растворенного в металле вблизи границы оксид–металл. Индекс 0 здесь и далее относится к величинам, вычисляемым в металле при $x = 0$. С учетом (2) можно записать, что

$$\begin{aligned} (1/B)(d\delta/dt) &= -(1/B)(M_{ок}/\rho_{ок})(dW/dt) = \\ &= -(M_m/\rho_m)(dW/dt). \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} dW/dt &= -[D/(1-(mC_0/C_s))](\partial C/\partial x)_0, \\ (m &= M_m C_s/\rho_m), \end{aligned} \quad (3)$$

где C_s – термодинамически равновесная концентрация кислорода в металле вблизи границы оксид–металл.

В соответствии с [2] выбираем $C_s = 14,6$ кмоль $O_2/м^3$ для $Zr-1\%Nb$ и $4,0$ кмоль $O_2/м^3$ для $Zr-20\%Nb$. Отсюда следует, что $m = 0,21$ для $Zr-1\%Nb$ и $m = 0,059$ для $Zr-20\%Nb$.

Таким образом, для вышеуказанных сплавов в рассматриваемых условиях в первом приближении по параметру $mC_0/C_s \ll 1$, как это представлено ниже, можно не учитывать влияние конвективного переноса кислорода в металле на скорость растворения оксидной пленки.

Вторым замечанием, обсуждение которого отсутствует в [6, 7], является вопрос о концентрации кислорода, растворенного в металле к началу процесса растворения оксидной пленки. Учет начальной концентрации кислорода, в том числе и концентрации, образующейся за время роста оксидной пленки, может оказаться особо важным для вычисления константы скорости граничной реакции. Так как количество кислорода, растворившегося в металле до начала образования оксидной пленки на его поверхности, пренебрежимо мало, следует считать, что за время роста оксидной пленки t_{in} в диффузионной зоне в металле сформируется распределение концентрации, отвечающее известному аналитическому решению, которое послужит в качестве начального распределения кислорода в металле в задаче о растворении оксидной пленки:

$$C(x,0) = C_s \operatorname{erfc} [x/(2\sqrt{D_{in}t_{in}})], \quad (4)$$

где пренебрегается пересыщением раствора кислорода в металле на стадии роста оксидной пленки при температуре T_{in} , которой соответствует D_{in} – коэффициент диффузии кислорода в металле. Решение уравнения диффузии при начальном распределении (4) и начальном значении $C_0(t)$ имеет вид [9]:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^t \frac{dt'}{t'^{3/2}} C_0(t-t') \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt'}\right) + \\ &+ \frac{C_s}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{x'}{2\sqrt{D_{in}t_{in}}}\right) \times \\ &\times \left[\exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4Dt}\right) \right] dx'. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь функция $C_0(t)$ определяется из граничного условия

$$\begin{aligned} k(C_s - C_0) &= -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0 = \\ &= \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{d}{dt} \int_0^t \frac{C_0(t')}{\sqrt{t-t'}} dt' - \frac{C_s}{\sqrt{t}} + \frac{C_s \sqrt{D}}{\sqrt{D_{in}t_{in} + Dt}} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где k – константа скорости реакции на границе фаз.

Решение уравнения (6) можно получить методом преобразования Лапласа [9], в соответствии с которым оригиналу $C_0(t)$ будет отвечать его изображение

$$\bar{C}_0 = \int_0^{\infty} \exp(-pt) C_0(t) dt.$$

Тогда из (6) следует

$$\bar{C}_0 = \frac{C_s}{p} - \frac{C_s \sqrt{D}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{pD})} \exp\left(\frac{pt_{in} D_{in}}{D}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{pt_{in} D_{in}}{D}}. \quad (7)$$

В пространстве оригиналов отсюда можно прийти с учетом [10] к следующему результату

$$C_0 = C_s - \frac{C_s D}{k \sqrt{\pi}} \times \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{D(t-t') + D_{in} t_{in}}} \frac{d}{dt'} \left[\exp\left(\frac{k^2 t'}{D}\right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k \sqrt{t'}}{\sqrt{D}}\right) \right]. \quad (8)$$

Если растворение оксидной пленки на поверхности металла, находящегося в условиях высокого вакуума, происходит при температуре $T \gg T_{in}$, причем переход от T_{in} к T осуществляется за время $t \ll t_{in}$, то начало процесса растворения оксида будет характеризоваться увеличением диффузионного потока кислорода в связи с резким возрастанием коэффициента диффузии при еще не успевшем перестроиться достаточно высоком градиенте концентрации кислорода, сформировавшимся на стадии роста оксида.

Таким образом, следует ожидать падения концентрации C_0 на временах порядка $t_{in} D_{in}/D$. Действительно, как видно из (7) или (8), на временах, удовлетворяющих условию $Dt \ll D_{in} t_{in}$, уже проявляется тенденция к падению концентрации:

$$C_0 = C_s - \frac{C_s D}{k \sqrt{\pi D_{in} t_{in}}} \left[1 - \exp\left(\frac{k^2 t}{D}\right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k \sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) \right]. \quad (9)$$

На больших временах, когда $Dt \gg D_{in} t_{in}$, как следует из (7) или (8), концентрация кислорода в металле на границе с оксидом в первом приближении не зависит от $D_{in} t_{in}$ и имеет вид

$$C_0 = C_s \left[1 - \exp\left(\frac{k^2 t}{D}\right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k \sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) \right], \quad (10)$$

что соответствует ранее полученным результатам [6, 7], игнорирующим начальное распределение (4) кислорода в оксиде.

Количество кислорода, перешедшего из оксида в металл к моменту времени $t \gg D_{in} t_{in}/D$, отсчитываемого с момента начала растворения оксида, как следует из (6), (3) и (10), будет составлять:

$$W = k \int_0^t (C_s - C_0) dt = \frac{DC_s}{k} \left[\exp\left(\frac{k^2 t}{D}\right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k \sqrt{t}}{\sqrt{D}}\right) - 1 \right] + \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_s \sqrt{Dt}. \quad (11)$$

Действительно, первое равенство следует из (6) и (3), если считать $mC_0/C_s \ll 1$, а второе равенство, если воспользоваться (10), то вычисление соответствующего интеграла элементарно можно проверить посредством дифференцирования (11).

Отсюда видно, что $W = kC_s t$ на малых временах, удовлетворяющих условию $k^2 t \ll D$, а на больших временах $k^2 t \gg D$ функция W асимптотически стремится к известному параболическому закону

$$W = 2C_s \sqrt{Dt/\pi} - DC_s/k.$$

Обработка экспериментальных результатов [2] с использованием (11) позволяет получить следующие выражения для коэффициента диффузии кислорода в α -Zr-1%Nb при $573 < T < 723$ К и константы скорости реакции на границе фаз

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], \quad k = k_0 \exp[-E_k/(RT)],$$

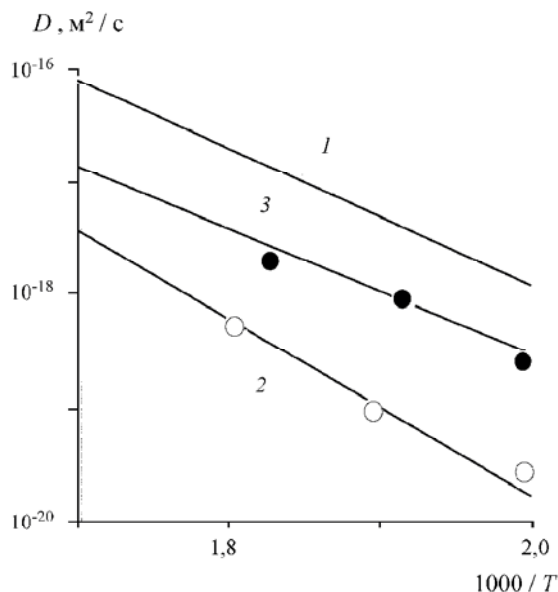
где $D_0 = 1,88 \times 10^{-5}$ м²/с, $E/R = 22100$ К, $k_0 = 120$ м/с, $E_k/R = 18000$ К.

Результаты вычислений коэффициента диффузии кислорода в β -Zr-20%Nb и константы скорости реакции на границе фаз описываются аналогичными формулами, где $D_0 = 4,8 \times 10^{-8}$ м²/с, $E/R = 12900$ К, $k_0 = 45$ м/с, $E_k/R = 12500$ К. Сравнивая температурную зависимость величин D и k , можно утверждать, что в соответствии с (10) $\tau = D/k^2$ (время релаксации C_0 к термодинамически равновесному значению) сокращается с ростом температуры

$$\tau = (D_0/k_0^2) \exp[(2E_k - E)/(RT)].$$

Отсюда следует, что для α -Zr-1%Nb $\tau = 15,0$ с при 600 К и $\tau = 0,55$ с при 700 К, а для β -Zr-20%Nb $\tau = 11,3$ с при 450 К и $\tau = 0,085$ с при 550 К. Полученный результат качественно согласуется с существованием параболического закона изотермического окисления циркония при высоких температурах ($T > 1300$ К) и заметным отличием от этого закона при умеренных температурах.

Ранее известные результаты по расчету коэффициента диффузии кислорода в α -Zr [11] для области $563 < T < 923$ К приводят к $D_0 = 6,6 \times 10^{-6}$ м²/с, $E/R = 22120$ К, что практически совпадает с резуль-



Коэффициент диффузии кислорода в β -фазе сплавов на основе циркония: 1 – экстраполяция данных [12] в Zr и циркало-4; 2 – результаты расчета [2] в сплаве Zr–20%Nb; 3 – пересчет результатов [2] с учетом реакции на границе раздела фаз

татами [2]: $D_0 = 1,72 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $E/R = 22550 \text{ К}$, полученными для α -Zr–1%Nb при $573 < T <$

723 К. В этом температурном диапазоне в настоящей работе результаты расчета коэффициента диффузии кислорода превышают полученные в [2] и [11] не более, чем втрое, при том же значении энергии активации. В работе [2] получены следующие параметры $D_0 = 6,9 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $E/R = 17980 \text{ К}$, позволяющие рассчитать коэффициент диффузии кислорода в β -Zr–20%Nb для области $448 < T < 548 \text{ К}$. Не представляется неожиданным, что эти данные заметно отличаются от результатов, полученных в результате экстраполяции данных по коэффициенту диффузии кислорода в β -Zr и β -циркало-4 в области $1373 < T < 1723 \text{ К}$ [12], где параметрами являются $D_0 = 2,48 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и $E/R = 14175 \text{ К}$.

Как видно из представленных на рисунке результатов расчета коэффициента диффузии кислорода в металле, находящемся в β -фазе, данные нашей работы занимают промежуточное положение между результатами [2] и [12]. Следует полагать, что рассматриваемый метод на основе обработки экспериментальных данных позволяет определять коэффициенты диффузии кислорода и константы скорости реакции на границах металл–оксид не только для сплавов на основе циркония, но и для других металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-02-17180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М., 1969.
2. Zhang Ch., Norton P. // J. Nucl. Mater. 2002. **300**. P. 7.
3. Chattarji D. The Theory of Auger Transitions. L.;N.Y., 1976.
4. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 2. М., 1963.
5. Жуховицкий А.А., Нечаев Ю.С., Шехтер Л.Н. // Металлы. 1976. № 2. С. 109.
6. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. // Физика металлов и металловедение. 1975. **39**. № 3. С. 553.
7. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М., 1979.
8. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М., 1989.
9. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
10. Бейтмен Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований. М., 1969.
11. Perkins P.A. // J. Nucl. Mater. 1977. **68**. P. 148.
12. Ritchi I.G., Atrens A. // J. Nucl. Mater. 1974. **50**. P. 247.

Поступила в редакцию 25.11.05

ON THE CALCULATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF OXYGEN IN ZIRCONIUM ALLOYS BY DISSOLUTION OF THE OXIDE FILM

A.M. Golovin, V.S. Potapov

(Mechanical and Mathematical department, Aeromechanical and Gas–dynamical Division)

The analytical expression for the oxygen mass, adsorbed in the isothermal dissolution of the oxide film on the metall surface, is derived. This expression is used to calculate the boundary reaction rate of oxygen atoms transition from the oxid to the metall and the oxygen diffusion coefficient at different temperatures for a-Zr–1%Nb and b-Zr–20%Nb alloys by the proper treatment of experimental dates.