



Koroze slitin Zr–Nb a Zr–Sn za simulovaných podmínek reaktoru VVER

Corrosion of Zr-Nb and Zr-Sn alloys under simulated environment of PWR reactor

Krausová A.¹, Macák J.¹, Sajdl P.¹, Renčiuková V.¹, Novotný R.² ¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav energetiky ² Institut for Energy, Joint Research Centre, Petten, Nizozemsko E-mail: krausova@vscht.cz

Oxidační kinetiku lze v případě koroze zirkoniových slitin rozdělit do dvou stádií, která jsou od sebe oddělená transientním stavem. Výskyt transientního stavu je z korozního hlediska klíčový, neboť při něm dochází ke zvýšení rychlosti oxidace. V této práci byly pomocí in-situ elektrochemické impedanční spektroskopie studovány slitiny zirkonia Zr–Nb a Zr–Sn při teplotě 340 °C atlaku 15 MPa v prostředí, které simulovalo chladivo reaktoru VVER. Cílem dlouhodobých experimentů (až 9000 h) bylo charakterizovat oxidační kinetiku v závislosti na expoziční době a typu zirkoniové slitiny. Výsledky ukázaly, že za uvedených experimentálních podmínek dochází u slitiny zirkonia Zr–Sn k dřívějšímu dosažení přechodu, tzv. transientnímu stavu.

ÚVOD

Slitiny zirkonia se používají již více než šedesát let pro výrobu povlakových trubek pro palivové tyče případně další konstrukční prvky jaderných reaktorů západního i východního typu. Jejich výhody tkví zejména v nízkém účinném průřezu pro záchyt tepelných neutronů a výborné korozní odolnosti [1]. Ta je dána vrstvou oxidu zirkoničitého, která se na povrchu zirkonia formuje již za normální teploty a posléze zabraňuje transportu reaktivních částic k povrchu kovu [2].

Mechanismus vzniku oxidické vrstvy lze popsat jako elektrochemický proces, při kterém dochází na rozhraní kov/oxid k anodické reakci (oxidaci zirkonia) a na rozhraní oxid/elektrolyt dochází k redukci vody nebo rozpuštěného kyslíku. Oxidační kinetiku lze rozdělit na dvě stádia, která jsou od sebe oddělena transientním stavem (transientem) [3]. Situaci schématicky ilustruje The oxidation kinetics of zirconium alloys corrosion can be divided in two phases that are detached by a transient state. The occurrence of the transient state is crucial from the corrosion perspective, since it accelerates the oxidation rate. This work employs in-situ electrochemical impedance spectroscopy to study Zr-Nb and Zr-Sn alloys at the temperature of 340° and the pressure of 15 MPa in the environment simulating the cooling agent of PWR reactor. The goal of long-term experiments (up to 9000 hours) was to characterise oxidation kinetics, depending on the exposure time and the type of zirconium alloy. The results showed that the transient state is achieved sooner for the Zr-Sn alloy.

Obr. 1 [4]. Zatímco v pre-transientním stadiu lze pozorovat parabolický respektive kubický nárůst oxidické vrstvy, v post-transientním období lze kinetiku oxidace označit za lineární. Místo přechodu tzv. transientní stav je spojován s přeměnou tetragonální fáze ZrO_2 na monoklinickou či uvolněním tlakových napětí v oxidu, které mohou vést až ke vzniku trhlin a pórů. Posttransientní oxidická vrstva tak může vykazovat méně ochranné vlastnosti [5, 6].

Jednotlivé druhy slitin zirkonia se liší množstvím legujících a stopových prvků či technologií výroby. Druh a množství legujících prvků významně ovlivňuje mechanické vlastnosti a korozní odolnost slitiny. Hlavní pozornost je věnována dvěma typům majoritních legur – niobu a cínu. Slitiny zirkonia s cínem, komerčně nazývané Zircaloy, byly dříve vyvíjeny především ve Spojených státech pro použití v lehkovodních reaktorech typu BWR (Boiling Water Reactor) a PWR (Pressurized

DOI: 10.1515/kom-2015-0020

Water Reactor) a používají se dlouhodobě i v reaktorech těžkovodních (CANDU). Ze slitin Zircaloy jsou nejvíce známé a využívané slitiny Zircaloy-2 (Zry-2) a Zircaloy-4 (Zry-4), které se navzájem liší typem přidaných minoritních legur. Ze slitin zirkonia s niobem jsou nejznámější slitiny Zr-1Nb (1 hm. % niobu) a slitina Zr-2,5Nb (2,5 hm. % niobu). Slitina Zr-1Nb je určená zejména pro tlakovodní reaktory východního typu VVER (vodo-vodjanoj energetičeskij reaktor) [7].



Obr. 1. Schématické znázornění transientního stavu *Fig. 1. Schematic illustration of transient*

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Korozní testy probíhaly v experimentální vysokoteplotní – vysokotlaké smyčce při teplotě 340 °C a odpovídajícím tlaku 15,5 MPa. Expoziční roztok simuloval běžné složení chladiva reaktoru VVER: 1050 mg l⁻¹ B³⁺ jako H₃BO₃, 15.9 mg l⁻¹ K⁺ jako KOH a 1 mg l⁻¹ Li⁺ jako LiOH. Smyčka byla po celou dobu experimentu probublávána argonem tak, aby koncentrace kyslíku byla kolem 10 µg l⁻¹. Elektrochemické in-situ měření probíhalo v tří-elektrodovém uspořádání, kde jako pracovní elektroda byl použit trubkový segment zirkoniové slitiny Zr–Nb nebo Zr–Sn. Nominální složení zirkoniových slitin udává Tabulka 1. Jako pomocná elektroda byla zvolena cylindrická Pt síťka, koaxiálně umístěná k pracovní elektrodě, a jako referenční vysokoteplotní Ni/NiO elektroda.

Celková doba experimentů byla až 9000 hodin. K měření byl použit integrovaný elektrochemický multisystém Gamry PC4/750, řízený programem Gamry Framework 5.21. Jednotlivá impedanční spektra byla měřena s časovým odstupem 24 hodin. Měření byla prováděna při korozním potenciálu ve frekvenčním rozsahu 10^{-4} - 10^{-5} Hz až $1-3\times10^{5}$ Hz s amplitudou perturbačního signálu 5-20 mV v závislosti na době expozice a velikosti elektrodové impedance. Data byla vyhodnocována pomocí programů ZSimpWin 3.21, EchemAnalyst 5.21 a Origin 8.5.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Typická impedanční spektra slitin Zr-Sn a Zr-Nb jsou ve formě Bodeho diagramů pro různé doby expozice uvedeny na Obr. 2 a 3. Rapidní růst impedance pozorovatelný zejména v počátcích expozice je spojen s formováním oxidické vrstvy.

Je patrné, že se charakter impedančních spekter během korozního procesu mění, a že počet časových konstant (RQ kombinací) roste s expoziční dobou. Na počátku expozice lze ve spektrech pozorovat pouze jednu časovou konstantu, zatímco po delší době expozice lze ve spektrech rozlišit 2-3 časové konstanty. Z tohoto důvodu byly i k aproximaci dat použity ekvivalentní obvody zahrnující 1-3 časové konstanty (Obr. 4a-c). R_e zde představuje odpor elektrolytu, R_{ox} a CPE_{ox} charakterizují odpor a kapacitu oxidické vrstvy, R_f značí faradaický odpor, CPE_{1f} představuje nízkofrekvenční kapacitu a prvek O charakterizuje ohraničenou Warburgovu impedanci.

Kvůli disperznímu charakteru impedance byl místo ideální kapacity zaveden prvek s konstantní fází (CPE), jehož impedanci lze vyjádřit následující rovnicí:

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-n} \tag{1}$$

kde Q je koeficient a n exponent CPE, j je imaginární jednotka a ω představuje úhlovou frekvenci. Exponent představuje míru disperze impedance a jeho hodnoty leží v intervalu (0-1).

Ekvivalentní obvod s jednou časovou konstantou (Obr. 4a) popisuje situaci na počátku oxidačního procesu, kdy ještě není v impedančním spektru pozorovatelná odezva formující se oxidické vrstvy. Obvod se dvěma časovými konstantami (Obr. 4b) již reflektuje oxidickou vrstvu vznikající v průběhu korozního procesu. Vysokofrekvenční časová konstanta charakterizuje odpor a kapacitu oxidické vrstvy, zatímco nízkofrekvenční část je

Tab. 1. Nominální složení zirkoniových slitin / Nominal compositions of the zirconium alloys

Alloy	Nb [hm. %]	Sn [hm. %]	Fe [hm. %]	Cr [hm. %]	O wppm	Si wppm	H wppm	N wppm	C wppm
Zr-Nb	1,00	-	-	-	400	-	10	25	<100
Zr-Sn	-	1,32	0,19	0,1	1200	90	8-10	20	140

Koroze a ochrana materiálu 59(4) 99-102 (2015)



Obr. 2. Bodeho diagram; slitina Zr-Sn, 340 °C za podmínek VVER

Fig. 2. Bode plot of impedance of Zr-Sn alloy measured at 340 °C WER primary coolant

spojena s přenosem náboje a hmoty skrz korozní vrstvu. Poslední ekvivalentní obvod (Obr. 4c) zahrnuje navíc i ohraničenou Warburgovu impedanci neboli O-prvek, která popisuje difúzní děje přes oxidickou vrstvu.

Závislost faradaického odporu a odporu oxidické vrstvy na době expozice je pro obě slitiny uvedena na Obr. 5. U slitiny Zr-Sn lze v době expozice 4500 h pozorovat dramatické změny v korozních parametrech oxidu způsobené začínajícím transientním stavem. Tento stav trvá na slitině Zr-Sn v rozmezí expoziční doby 4500 až 6400 h a projevuje se jak poklesem faradaického odporu, tak i poklesem odporu oxidické vrstvy. Pokles faradaického odporu souvisí s rostoucí korozní rychlostí, zatímco pokles odporu oxidické vrstvy je spjat s částečnou přeměnou kompaktní přilnavé vrstvy oxidu na méně ochrannou porézní vrstvu. Oproti tomu slitina Zr-Nb nevykazuje žádné změny v přenosových parametrech. Faradaický odpor i odpor oxidické vrstvy rostou až do konečné doby expozice (9000 h) přibližně podle parabolického (kubického) zákona. Rozdíl v oxidační



b)

Obr. 3. Bodeho diagram; slitina Zr-Nb, 340 °C za podmínek VVER

Fig. 3. Bode plot of impedance of Zr–Nb alloy measured at 340°C VVER primary coolant



Fig. 4. Equivalent circuits

Koroze a ochrana materiálu 59(4) 99-102 (2015)

kinetice respektive dřívější dosažení transientního stavu u slitiny Zr-Sn je pravděpodobně spojen s přítomností sekundární fáze (precipitátů) typu Zr(Cr, Fe)₂. V průběhu oxidace zirkonia mohou být tyto precipitáty Zr(Cr, Fe)₂ inkorporovány v kovové formě do struktury oxidické vrstvy a následně zrychlovat oxidaci zirkonia [6, 8-10].



Obr. 5. Časová závislost faradaického odporu R_f (a) a odporu oxidické vrstvy (b) *Fig. 5. Time dependence of the resistances* R_f (a) and R_{ox} (b)

ZÁVĚR

Se slitinami zirkonia Zr-Nb a Zr-Sn byly provedeny dlouhodobé (9000 hodin) vysokoteplotní – vysokotlaké experimenty (340 °C, 15 MPa) s cílem charakterizovat oxidační kinetiku. Testy probíhaly v prostředí, které mělo za úkol simulovat běžné složení chladiva reaktoru typu VVER. Impedanční spektra byla vyhodnocena pomocí modelu ekvivalentního obvodu, který zahrnoval 1 - 3 časové konstanty. U slitiny Zr-Sn lze od doby expozice 4500 hod pozorovat pokles ve faradaickém odporu a odporu oxidické vrstvy, způsobený změnou kinetiky a přechodem slitiny do tzv. transientního stavu.

LITERATURA

- Garzarolli F., Riess R.: International Conference on Interaction of Non-Iron Based Materials with Water and Steam, June 1996, Piacenza, Italy.
- Göhr, H.; Impedance studies off he oxide layer on zircaloy after previous oxidation in water vapour at 400 °C. *Electrochimica Acta* 1993, 38, 1961-1964.
- Allen, T.R.; Corrosion of Zirconium Alloys. *Comprehensive* Nuclear Materials 2012, 5, 49-68.
- Hillner, E.; Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 2000, 278, 334.
- Bataillon, C.; Féron, D.; Marchetti. L.; E-DEN Monograph Corrosion Commissariat á l'Énergie Atomique; 2008.
- 6. Yilmazbayhan, A.; Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate. *Journal of Nuclear Materials* **2004**, 324, 6-22.
- Corrosion of Zirconium and its Alloys, Elsevier: Happy Valley, USA; Yau, T.; 2010.
- Oxidation of Intermetallic Precipitates in Zircaloy-4: Impact of Irradiation, Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245; Pecheur, D.; et al. 1994.
- Pecheur, D.; Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer. *Journal of Nuclear Materials* 1992, 189, 318-332.
- Cox, B.; Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 2005, 336, 331-368.