



Studium difúzních procesů v oxidické vrstvě slitin zirkonia pomocí protonové mikrosondy

Study of diffusion processes in the oxide layer of zirconium alloys

Sialini P.¹, Sajdl P.¹, Havránek V.², Vrtílková V.³

¹ Ústav energetiky, VŠCHT Praha

² Ústav jaderné fyziky v.v.i, AVČR

³ UJP, a.s.

E-mail: sialinip@vscht.cz

V aktivní zóně jaderného reaktoru, kde se jako povlakového materiálu vvužívá zirkoniových slitin, působí na tento materiál celá řada nepříznivých vlivů. Při rozkladných reakcích vody vzniká vodík a kyslík, který pak může difundovat oxidickou vrstvou buď přes krystaly oxidu zirkoničitého (ZrO₂), nebo po hranicích zrn ZrO₂. Mechanismus difúze, lze zkoumat pomocí jaderných reakcí za použití metod Ion Beam Analysis (IBA), kdy se využívá jaderné reakce ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N$. Pro experiment byly použity vzorky ve formě trubky, vyrobené ze zirkoniové slitiny E110 (s 1 hm.% Nb), které byly pre-exponovány v laboratořích UJP PRAHA a.s. a následně byly exponované v autoklávu v izotopicky čištěném prostředí média H₂¹⁸O. Při analýze vzorků byly využity gravimetrické metody a metody IBA, které byly prováděny na elektrostatickém urychlovači částic Tandetron 4130 MC v Řeži na Ústavu jaderné fyziky v.v.i, AVČR. Pomocí metod IBA byly zjištěny celkové tloušťky korozních vrstev na vzorcích, prvkové složení slitiny a distribuce izotopu kyslíku ¹⁸O v korozní vrstvě i jeho pronikání do vlastní slitiny. Zjištěné údaje ukazují na způsob difúze kyslíku po hranicích zrn ZrO₂, protože se v korozní vrstvě vyskytují dvě maxima koncentrace izotopu ¹⁸O. Tyto maxima se vyskytují na rozhraních prostředí--oxid a oxid-kov. Z prvkové analýzy byla zjištěna přítomnost nežádoucího hafnia.

ÚVOD

Slitiny zirkonia našly největší uplatnění v jaderné energetice, kde se jich nejvíce používá k ochraně materiálu paliva. Mezi nejčastěji používané slitiny pro ochranu palivových pelet, patří slitiny zirkonia s cínem a slitiny zirkonia s niobem. Mezi vlastnosti, které tyto slitiny předurčují pro použití v jaderné energetice, patří jejich chemická stálost a mechanická odolnost. Velmi důležitá vlastnost těchto slitin je pak i jejich nízký účinný průřez pro záchyt pomalých tepelných neutronů, které jsou potřebné pro udržení štěpné reakce v aktivní zóně jaderného reaktoru [1,2].

In the active zone of a nuclear reactor where zirconium alloys are used as a coating material, this material is subject to various harmful impacts. During water decomposition reactions, hydrogen and oxygen are evolved that may diffuse through the oxidic layer either through zirconium dioxide (ZrO_2) crystals or along ZrO₂ grains. The diffusion mechanism can be studied using the Ion Beam Analysis (IBA) method where nuclear reaction ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N$ is used. A tube made of zirconium alloy E110 (with 1 wt. % of Nb) was used for making samples that were pre-exposed in UJP PRAHA a.s. and subsequently exposed to isotopically cleansed environment of $H_2^{18}O$ medium in an autoclave. The samples were analysed with gravimetric methods and IBA methods performed at the electrostatic particle accelerator Tandetron 4130 MC in the Nucler Physics Institute of the CAS, Řež. With IBA methods, the overall thicknesses of corrosion layers on the samples, element composition of the alloy and distribution of oxygen isotope ¹⁸O in the corrosion layer and its penetration in the alloy were identified. The retrieved data shows at the oxygen diffusion along ZrO_2 grains because there are two peaks of ¹⁸O isotope concentrations in the corrosion layer. These peaks occur at the environment-oxide and oxide-metal interface. The element analysis identified the presence of undesirable hafnium.

Na povlakový materiál paliva působí v aktivní zóně jaderného reaktoru celá řada nepříznivých vlivů. Mezi tyto negativní vlivy patří především vysoké teploty a tlaky (přibližně 320°C a 15,5 MPa na vstupu pro tlakovodní reaktory). Dalším důležitým negativním vlivem, působícím na slitinu, je radiační zatížení materiálu. Výše uvedené vlivy mají také vliv na prostředí, kterému je slitina vystavena, kdy dochází k rozkladným reakcím vody za vzniku kyslíku a vodíku. Tyto prvky pak mohou dále negativně působit na použitý materiál [2,3].

Chemická odolnost slitin zirkonia je způsobena vytvořením ochranné oxidické vrstvy na povrchu materiálu kovu, která brání další oxidaci slitiny. Za nepříznivých podmínek může docházet k oxidaci v takové míře, kdy může docházet až k narušení kompaktnosti slitiny. K difuzi kyslíku přes vzniklou oxidickou vrstvu, může docházet tím způsobem, že atomy kyslíku difundují buď po hranicích zrn nebo přes vlastní krystaly už vzniklého oxidu až k rozhraní oxid/kov, kde dochází k další oxidaci kovu [3,4]. Průběh difúze kyslíku k rozhraní oxid/kov není zcela objasněna, ale je důležité tento průběh znát, aby se případně dala zpomalit, či zastavit, a tak se zmenšily nepříznivé oxidační účinky na slitinu. Jedna z možností zkoumání tohoto jevu je využití vodného prostředí, kdy je v molekulách vody přítomen izotop kyslíku ¹⁸O. Při experimentu, kdy dochází k oxidaci slitiny vlivem H218O, lze zkoumat difuzi 18O oxidickou vrstvou pomocí jaderných reakcí za použití metod Ion Beam Analysis (IBA), kdy izotop ¹⁸O reaguje s protonem za vzniku ¹⁵N a záření alfa, které je následně detekováno [5,6]. Výroba izotopického prostředí o dostatečné čistotě je velmi drahá. Z této skutečnosti vyplývá snaha o minimalizaci množství použitého média při experimentech. S tím souvisí i vývoj aparatury pro malé objemy použitého média při expozici a tím i snížení vysokých nákladů na experiment.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro vlastní experiment byly použity trubky s výškou 3,00 cm, vnitřním průměrem 0,73 cm, vnějším průměrem 0,91 cm a povrchem 16,13 cm². Trubky byly vyrobeny ze zirkoniové slitiny E110 (s 1 hm.% Nb), které byly preexponovány v laboratořích UJP PRAHA a.s. při teplotě 360 °C a tlaku 18,0 MPa, tyto podmínky odpovídají chemickému složení reaktoru VVER1000. Vzorky byly exponovány v experimentální aparatuře pro malé objemy nastřikovaného média (Obr. 1), kdy jsou vzorky umístěny do expoziční cely, kde dochází k expozici izotopicky čištěným médiem $H_2^{18}O$ o minimální čistotě 98 %. Informace o vzorcích a parametrech expozic jsou shrnuty v Tab. 1.

Tloušťka nově vzniklé korozní vrstvy vzorku o známé ploše, byla stanovena z přírůstku jeho hmotnosti, kdy veškerý přírůstek hmotnosti vzorku je uvažován jako přírůstek hmotnosti způsobený kyslíkem, který je vázán v nově vzniklých krystalech oxidu zirkoničitého (ZrO₂).

$$X = \frac{10^4}{2 \cdot S} \cdot \frac{M_{\text{ZrO}_2}}{\rho_{\text{ZrO}_2}} \cdot \frac{\Delta m}{M_{\text{O}_2}} \tag{1}$$

kde je Δm přírůstek hmotnosti, *S* velikost povrchu vzorku, hustotu ZrO₂ (ρ_{ZrO_2}), M_{O_2} molekulová hmotnost kyslíku a M_{ZrO_2} molekulová hmotnost ZrO₂ [4].

Prvková analýza povrchu vzorků byla provedena metodami Ion Beam Analysis na zařízení Tandetron 4130 MC na ÚJF AV ČR v Řeži. Toto zařízení je schopno urychlovat ionty prvků od vodíku až po ionty zlata. Množství energie, které je možné urychlovačem iontům

Koroze a ochrana materiálu 60(1) 1-5 (2016)

dodat, se pohybuje v rozmezí 0,4-20 MeV. Tandetron 4130 MC je kompaktní, multifunkční tandemový urychlovač, na kterém lze provádět celou řadu standardních jaderných analýz [7]. Přehled technik IBA prováděných na přístroji Tandetron 4130 MC zobrazuje Obr. 2.

Vlastní analýza povrchu vzorku je pak prováděna v komoře, kde lze analyzovat vzorky, pomocí metod PIXE (Particle Induced X-ray Emission), PIGE (Particle Induced Gamma-Ray Emission), a RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Komora je osazena mikroskopem pro kontrolu vzorku a tříosým držákem sloužící k manipulaci se vzorkem v komoře. Komora je vybavena



Obr. 1. Schéma experimentální aparatury: 1. Expoziční cela 2. Topný systém 3. Gumové septum 4. Regulační komora 5. Vakuová pumpa 6. Tlakoměr 7. Injekční stříkačka

Fig. 1. Scheme of the experimental apparatus: 1. Exposure chamber 2. Heating system 3. Septum 4. Regulatory pressure chamber 5. Vacuum pump 6. Barometer 7. Hypodermic syringe

Tab. 1. Parametry vzorků a experimentů / Parameters of samples and experiments

Vzorek č.	1136347	1136259	8136034
Pre-expozice (dny)	232	1432	274
Expoziční médium	$H_{2}^{18}O$	H ₂ ¹⁸ O	$H_{2}^{18}O$
množství (cm ³)	3,0	3,5	3,5
Cílová teplota (°C)	450	450	450
doba expozice (hod)	160	332	332
Tlak při expozici [MPa]	2,7	1,0	4,5



Obr. 2. Metody IBA na Tandetronu 4130 MC v Řeži na Ústavu jaderné fyziky v.v.i, AVČR [7]

Fig. 2. Methods IBA Tandetron 4130 MC in Řež at the Nuclear Physics Institute of the CAS, v. v. i. [7]

dvěma částicovými Si(Au) detektory, dvěma senzory Si(Al) pro detekci RTG záření a detektorem HPGE snímající gamma záření. Detektory jsou schopny snímat záření a částice simultánně [8].

Zkoumaný vzorek je při analýze bombardován protony po dobu 1,75 hodiny, které jsou urychleny na energii 2,0 MeV. Tlak v komoře je po dobu měření snížen řádově na 10⁻⁶ Pa. Při srážce protonu s terčem, kterým je v tomto případě izotop ¹⁸O, může dojít k jaderné reakci za vzniku ¹⁵N a emise částice alfa. Reakce probíhá podle následující rovnice [6]:

$${}^{18}\text{O} + p \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{15}\text{N}$$
 (2)

Emitované záření alfa je následně detekováno částicovými detektory. Spektra jsou dále zpracovány a vyhodnoceny pomocí počítačů. Z těchto spekter lze následně usuzovat, jakým způsobem probíhá difúze a transport kyslíku oxidickou vrstvou. Prvkové složení bylo stanoveno, pomocí metody PIXE, kdy dochází k interakci nalétávající částice s elektronovým obalem za emise charakteristického RTG záření [9,10].

VÝSLEDKY A DISKUZE

Přírůstek nově vzniklé korozní vrstvy [X] na vzorcích, která byla zjištěna z přírůstků hmotnosti $[\Delta m]$ pomocí vzorce (1), je uvedena v Tab. 2.

Tab. 2. Připravené vrstvy ZrO₂ / Prepared layers ZrO₂

vzorek	1136347	1136259	8136034
$\Delta m (mg)$	1,1	5,3	8,3
<i>X</i> (μm)	0,5	2,2	3,4

Mapy zobrazující rozložení prvků v korozní vrstvě a vlastním materiálu slitiny, jsou zobrazeny na Obr. 3.-8., kdy mapy zobrazující distribuci izotopu ¹⁸O jsou získány pomocí metody NRA a mapy s distribucí zirkonia ve vzorku metodou PIXE. Mapy, jsou získány z příčného profilu trubky, kdy je zmapován vnější okraj vzorku. Sken vzorku 1136347 zobrazuje plochu 40×40 µm povrchu slitiny. Skeny vzorků 1136259 a 8136034 zobrazují plochu 80×80 µm povrchu slitiny.

Ze skenů pořízených metodou PIXE je dobře patrná tloušťka korozní vrstvy, která se na linii ZrKα barevně zobrazuje zeleno-žlutě, protože je tato vrstva ochuzena o atomy Zr. Zatímco materiál slitiny je barevně zobrazen oranžovo-červeně, protože je zde četnost atomů Zr vyšší. Údaje o celkové tloušťce korozní vrstvy po expozici, poměr izotopů ¹⁶O a ¹⁸O přes celou korozní vrstvu a hloubka, do které difunduje izotop ¹⁸O, zjištěné z uvedených map vnějších okrajů vzorků jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Analýza korozní vrstvy / Analysis of the corrosion layer

vzorek	1136347	1136259	8136034
¹⁶ O (%)	-	84	88
¹⁸ O (%)	—	16	12
Korozní vrstva (µm)	11-13	24-28	6-7
Difúze ¹⁸ O (µm)	-	27-30	7-8



Obr. 3. Vzorek 1136347 – Zr Fig. 3. Sample 1136347 – Zr



Obr. 4. Vzorek 1136347 – ¹⁸O Fig. 4. Sample 1136347 – ¹⁸O

Studium difúzních procesů v oxidické vrstvě slitin zirkonia...



Obr. 5. Vzorek 1136259 – Zr Fig. 5. Sample 1136259 – Zr



Obr. 6. Vzorek 1136259 – ¹⁸O Fig. 6. Sample 1136259 – ¹⁸O



Obr. 7. Vzorek 8136034 – Zr Fig. 7. Sample 8136034 – Zr

Množství izotopu ¹⁸O difundovaného do korozní vrstvy u vzorku 1136347 bylo příliš nízké, proto nebyla možná kvantifikace izotopové analýzy. U vzorků 1136259 a 8136034 probíhá difúze izotopu ¹⁸O přes celou korozní vrstvu a z výsledků je zřejmé, jak izotop ¹⁸O difunduje i do vlastního materiálu slitiny. V korozní vrstvě byly zjištěny dvě maxima koncentrací izotopu ¹⁸O a to na rozhraní prostředí–oxid a rozhraní oxid–slitina. Toto zjištění ukazuje na difúzi kyslíku korozní vrstvou po hranicích zrn ZrO₂. Obr. 8. Vzorek 8136034 - ¹⁸O *Fig. 8. Sample 8136034 - ¹⁸O*

Prvkové složení slitiny bylo stanoveno na vzorcích 1136347 a 1136259 pomocí metody PIXE. Obsah prvků obou vzorků je skoro totožný, protože se jedná o stejnou slitinu. Z výsledků prvkové analýzy slitiny, byla potvrzena koncentrace niobu udávaná výrobcem, dále byla zjištěna přítomnost nežádoucího prvku hafnia a také železa. Množství jednotlivých prvků obsažených ve slitině je uvedeno v Tab. 4. Tab. 4. Obsah prvků ve vzorcích / *The content of elements in the samples*

vzorek	1136347	1136259
Zr (hm. %)	98,94	98,93
Nb (hm. %)	1,00	1,02
Hf (hm. %)	0,04	0,03
Fe (hm. %)	0,01	0,02

ZÁVĚR

Aparatura se osvědčila při přípravě oxidické vrstvy na vzorcích, kdy bylo použito při experimentech 3,0 a 3,5 cm³ expozičního média. Metody IBA se osvědčily při analýze oxidace Zr slitin, kdy je z výsledků analýz patrné, jak ¹⁸O difunduje přes korozní vrstvu i do materiálu slitiny E110. Viditelná je i distribuce kyslíku ¹⁸O ve vlastní korozní vrstvě, kdy zjištěné informace ukazují na difúzi kyslíku po hranicích zrn oxidu. Dále bylo zjištěno prvkové složení slitiny, kdy byla potvrzena výrobcem udávaná koncentrace niobu a byla zjištěna stopová koncentrace hafnia.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2016).

LITERATURA

- Říha, J.; Bláhová, O.; Šutta, P. Fázové změny slitiny Zr-1Nb a její vliv na lokální mechanické vlastnosti. *Chem. Listy* 2011, 105, 210–213.
- Hamouz, V.; Veselý, J. Základní strukturní a mechanické vlastnosti perspektivních zirkoniových slitin. In *Materiálové problémy lehkovodních reaktorů*, Materiálové problémy lehkovodních reaktorů; Ed.; Dům techniky ČSVTS: Praha, Czech Republic, 1980; 45–49.
- Adamson, R.; Garzarolli, F.; Cox, B.; Strasser, A.; Rudling, P. Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys; A.N.T. INTERNATIONAL: Skultuna, Sweden, 2007.
- 4. Dali, Y.; Tupin, M.; Bossis, P.; Pijolat, M.; Wouters, Y.; Jomard, F. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry. *J. Nucl. Mater.* **2012**, *426*, 148–159.
- Borysiuk, M.; Kristiansson, P.; Artega-Marrero, N.; Elfman, P.; Golubev, P.; Nilsson, E.; Nilsson, C.; Pallon, J.; Salim, N. Optimization of ¹⁸O measurement using NRA for studies of isotopic content in fossil meteorites. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2011, *269*, 2229–2232.
- Liu, J.; Li, Y.; Chen, Q.; Cuia, X.; Christoffersen, R.; Jacobson, A.; Chu, W. Depth resolution and dynamic range of ¹⁸O (p,α)15N depth profiling. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1998**, *136*, 1306–1311.
- Laboratory of Tandetron (LT), 2012. Canam.ujf.cas.cz. http://canam.ujf.cas.cz/en/home/item/141 (accessed Sept 30, 2015).
- Macková, A. JCMF Mackova, 2006. Http://katmatprf. ujepurkyne.com. http://katmatprf.ujepurkyne.com/_KMA/ JCMF_mackova/JCMF_mackova.pdf (accessed Sept 29, 2015).
- Macková, A.; Bočan, J.; Malinský, P. Využití iontových svazků pro analýzu materiálu, 2007. http://neutron.ujf.cas.cz/. http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/LC06041/2007_Mackova_2. pdf (accessed Sept 30, 2015).
- Satoh, T.; Oikawa, M.; Kamiya, T. Three-dimensional measurement of elemental distribution in minute samples by combination of in-air micro-PIXE and STIM. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2009, 267, 2125–2127.