



Chromová vrstva jako povrchová ochrana zirkoniových slitin

Chromium coating as a surface protection of zirconium alloys

Krausová A.¹, Tůma L.¹, Novák M.¹, Cvrček L.², Krejčí J.³, Macák J.¹

¹ Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

² Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze

³ UJP Praha a.s.

E-mail: krausova@vscht.cz

Zvyšování bezpečnosti jaderného provozu, stále rostoucí požadavky na prodloužení kampaně jaderného paliva a vyšší úroveň jeho vyhoření jsou podmíněny zdokonalováním vlastností zirkoniových slitin. Nanesení ochranného povlaku se jeví jako slibná cesta pro snížení jejich chemické reaktivity a zvýšení odolnosti vůči navodíkování. V této práci byla pomocí in-situ impedanční spektroskopie studována tenká vrstva chromu nanesená na standardní slitinu zirkonia Zr1Nb. Expozice probíhala při teplotě 280 °C a tlaku 8 MPa v simulovaném prostředí chladiva reaktorů VVER. Výsledky ukazují, že chromem povlakovaná slitina Zr1Nb oxiduje oproti slitině bez povlaku za těchto podmínek výrazně pomaleji.

ÚVOD

Bezpečnost současných jaderných reaktorů je zajištěna mnoha faktory, z nichž jedním z nejdůležitějších je materiál palivových tyčí, sloužících jako první bariéra proti úniku radioaktivních látek. Již řadu let se jako plášť palivových tyčí ve vodou chlazených jaderných reaktorech používají slitiny zirkonia, které se pyšní řadou výhod: nízký účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů, výborné mechanické a korozní vlastnosti za běžných provozních teplot. Na slitiny zirkonia jsou z důvodu jejich vystavení extrémním podmínkám aktivní zóny jaderného reaktoru kladeny velmi vysoké nároky.

V současné době je pozornost věnována hlavně výzkumu chování těchto slitin během LOCA (Loss of Coolant Accident). Při této havárii dochází k velmi rychlému úniku chladiva, který je následován prudkým ohřevem palivových tyčí na teploty přes 1000 °C. Vysokoteplotní oxidace vede k praskání a defoliaci ochranného oxidu, dochází k výrazným změnám korozních a Increasing of nuclear safety, higher demands for longer nuclear fuel campaign and higher levels of burnout are based on improving the properties of zirconium alloys. Protective coatings appears to be a promising way to reduce their chemical reactivity and increase resistance to hydriding. In this work, a thin chromium coating applied to a standard Zr1Nb zirconium alloy was studied using in-situ impedance spectroscopy. Exposure was carried out at a temperature of 280 °C and a pressure of 8 MPa in a simulated WWER primary coolant environment. The results show that the chromium-coated Zr1Nb alloy is under these conditions oxidized significantly slower than the non-coated alloy.

mechanických vlastností. Prudká reakce vodní páry a zirkonia také vede k tvorbě vodíku a ke vzniku výbušné směsi [1], což může mít fatální následky, příkladem je havárie v jaderné elektrárně Fukušima v roce 2011 [2, 3]. Snížení reaktivity slitin zirkonia a potlačení vývoje vodíku je vnímáno jako jedna z možností, jak předcházet podobných fatálním následkům při haváriích tohoto typu.

Vývoji tzv. Accident Tolerant Fuels (ATF): nových typů slitin či inovaci stávajících je věnována řada výzkumů. V literatuře se lze setkat s novými materiály palivových tyčí na bázi Mo, SiC, U_xSi_x či s feritickými ocelemi typu FeCrAl [4]. Jako další cesta se nabízí inovace stávajících zirkoniových slitin formou povlakování. Navrhovány jsou například povlaky na bázi polykrystalického diamantu (PCD). Byly testovány PCD povlaky, nanesené na slitiny zirkonia depozicí z plynné fáze za pomoci mikrovlnné plasmy. Ukázalo se, že PCD povlaky o tloušť ce 300-500 nm vykazují dobré ochranné vlastnosti i za velmi vysokých teplot [5-7].

Koroze a ochrana materiálu 61(5) 169-172 (2017)

DOI: 10.1515/kom-2017-0021

Další možností jsou povlaky na bázi chromu či nitridu chromu [8-12]. Dauk a kol. [8] testovali povlaky na bázi CrN, TiAlN, AlCrN o tloušťce 2 až 4 µm, nanesené na slitinu zirkonia Zry-4 metodou fyzikální depozice z plynné fáze. Povlaky na bázi nitridu chromu vykazovaly nejlepší korozní odolnost ve vysokoteplotní vodě (300 a 350 °C) i v páře o teplotě 1100 °C. U těchto povlaků byla také pozorována nejmenší tendence pro absorpci vodíku. Podobné výsledky uvádí i Kim a kol. [9], kteří testovali za vysokoteplotních podmínek povlak na bázi Cr, který nanášeli na slitinu Zry-4 pomocí 3D laseru. Se slitinou Zr1Nb dosáhli velmi dobrých výsledků Kuprin a kol. [10], když deponovali na zirkonium multi-vrstvu Zr-Cr/Cr/Cr-N. Tu pak podrobili testům při 1100 °C. Ukázalo se, že zatímco slitina bez povlaku byla po hodinové expozici porézní, odlupovala se a obsahovala velké množství trhlin, Cr povlak se na slitině Zr1Nb oxidoval jen mírně, za vzniku CrO a Cr₂O₃ a chránil slitinu proti další oxidaci.

Tato práce je motivována testováním vzorků slitiny Zr1Nb, na kterou byl nanesen povlak na bázi chromu metodou magnetronového naprašování. Základní korozní charakteristika byla posléze testována pomocí *in-situ* aplikované elektrochemické impedanční spektroskopie.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vrstva chromu byla na válcové vzorky slitiny zirkonia Zr1Nb (1 % Nb) nanesena magnetronovým naprašováním (UBM) v systému Hauzer Flexicoat 850 při teplotě 250 °C a pracovním tlaku 0,2 Pa.

Chromem povlakované vzorky (dále značeno Zr1Nb/Cr) a referenční vzorky bez povlaku (značeno Zr1Nb) byly podrobeny dlouhodobému (přes 500 hod) koroznímu *in-situ* měření. Aparatura byla tvořena autoklávem, který je součástí vysokoteplotní – vysokotlaké smyčky (280 °C, 8-9 MPa), která umožňuje cirkulaci



Obr. 1. Bodeho diagram, vývoj impedance slitiny Zr1Nb v prostředí VVER při 280°C

Fig. 1. Bode diagram, time dependence of Zr1Nbimpedance in WER coolant at 280° C

Koroze a ochrana materiálu 61(5) 169-172 (2017)

média. Jako expoziční prostředí byl zvolen roztok, který simuluje běžné složení chladiva reaktorů VVER (1050 mg l⁻¹ B³⁺ jako H₃BO₃, 15,9 mg l⁻¹ K⁺ jako KOH a 1 mg l⁻¹ Li⁺ jako LiOH). Koncentrace kyslíku se v průběhu celého experimentu pohybovala kolem 5 μ g l⁻¹.

K měření byl použit integrovaný elektrochemický multisystém Gamry PC4/750, který je řízený programem Gamry Framework 5.21. Impedanční spektra byla měřena v přiměřených časových intervalech alespoň každých 72 hodin ve frekvenčním rozsahu 100 kHz – – 0,1 mHz s amplitudou 10 mV. Jako pracovní elektroda byl použit vzorek slitiny Zr1Nb respektive povlakované Zr1Nb/Cr, pomocná elektroda byla tvořena platinovou síťkou, koaxiálně umístěnou kolem pracovní elektrody. Jako referenční byla zvolena externí elektroda Ag/AgCl/ /0,1M KCl. Data byla vyhodnocována pomocí programů ZSimp Win 3.21, EchemAnalyst 5.21 a Origin 8.5.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Naměřená impedanční data byla zpracována do podoby Bodeho diagramů, tj. závislosti celkové hodnoty impedance |Z| a fázového úhlu Φ na frekvenci f. Z tvaru a vývoje těchto spekter je možné charakterizovat elektrochemické vlastnosti vznikajícího oxidu a jejich změnu v čase. Druhým krokem je interpretace dat pomocí tzv. ekvivalentních obvodů, kdy je jednotlivým fyzikálním dějům v systému přiřazen elektrický prvek (odpor, nebo kapacita), které jsou posléze kvantifikovány pomocí aproximace simplexní metodou.

Z vývoje hodnoty modulu impedance |Z| vzorku Zr1Nb (Obr. 1) je patrná rychlá oxidace v prvním týdnu experimentu, poté následuje zpomalení růstu hodnot impedance. Takové chování je v souladu s předchozími experimenty, které byly s touto slitinou provedeny [13] i s obecnou představou o parabolickém/kubickém růstu oxidické vrstvy v pre-transientním stavu [14].



Obr. 2. Bodeho diagram, vývoj impedance slitiny vzorku Zr1Nb/Cr v prostředí VVER při 280°C Fig. 2. Bode diagram, time dependence of Zr1Nb/Cr impedance in WER coolant at 280°C

V impedančním spektru jsou patrné celkem tři časové konstanty. Na vysokofrekvenčním okraji spektra se jako artefakt měření vyskytuje kapacitní odezva vody, případně impedanční odezva elektronické části mařícího systému. Ve frekvenčním rozmezí (10-10⁴ Hz) je nejvýraznější odezva vrstvy oxidu zirkoničitého. Výjimku představuje spektrum po 24 hodinách, kde je odezva oxidu ještě nezřetelná a impedanci dominuje děj přenosu náboje a kapacita elektrické dvojvrstvy. Posun maxima fázového úhlu směrem k nižším frekvencím je spojen s postupným nárůstem impedance. Ten se projevuje v oblasti nízkých frekvencí, kde souvisí s poklesem korozní rychlosti s dobou expozice, ale i ve vysokých frekvencích (10-10⁴ Hz), kde se projevuje rostoucí impedance oxidické vrstvy

Vzorek Zr1Nb/Cr se vyznačuje značně vyšší nízkofrekvenční limitou impedance, která od raných stadií experimentu přesahuje $10^6 \ \Omega \text{cm}^2$ (Obr. 2). Nárůst celkové hodnoty impedance je pozvolný a nedochází ani k výraznému posunu maxima fázového úhlu. Všechny tři časové konstanty jsou odlišitelné už na prvním spektru po 24 hodinách. To znamená, že na nanesené vrstvě došlo k rychlému vytvoření ochranné vrstvy, která se v čase experimentu mění jen nepatrně.



Obr. 3. Bodeho diagram, srovnání Zr1Nb a Zr1Nb/Cr na konci experimentu

Fig. 3. Bode diagram, Zr1Nb and Zr1Nb/Cr at the end of experiment



Obr. 4. Schéma ekvivalentního obvodu se třemi časovými konstantami. Prvky CPE_{VF} a R_{VF} popisují vysokofrekvenční artefakt měření, CPE_{ox} a R_{ox} představují kapacitu a odpor vrstvy oxidu, CPE_{dl} je kapacita na fázovém rozhraní a R_P je odpor proti přenosu náboje přes fázové rozhraní.

Fig. 4. Three time constant equivalent circuit. CPE_{VF} and R_{VF} stands for high frequency noise, CPE_{ox} and Rox is oxide capacitance and resistance respectively, CPE_{dl} is phase interface capacitance and R_{p} is charge transfer resistance at phase interface

Koroze a ochrana materiálu 61(5) 169-172 (2017)

Při srovnání impedančních spekter na konci expozice v Bodeho diagramu vykazuje vzorek Zr1Nb/Cr v nízkofrekvenční oblasti až o řád vyšší hodnotu impedance |Z| než vzorek Zr1Nb (Obr. 3). Zároveň ze srovnání hodnot fázového úhlu ve frekvenčním intervalu 1 mHz – – 1 Hz vyplývá, že u vzorku Zr1Nb/Cr je významnější podíl reálného odporu proti kapacitním složkám.

Experimentální impedanční data byla aproximována impedancí ekvivalentního obvodu (EO) se třemi časovými konstantami (Obr. 4). Jednotlivé prvky EO charakterizují korozní systém. Kvůli disperzi impedance, která často doprovází kapacitní chování v reálných systémech, byl místo ideální kapacity použit prvek s konstantní fází (CPE). Pro zhodnocení korozní odolnosti má nejvyšší vypovídací hodnotu odpor proti přenosu náboje R_p . Ze Stern-Gearyho rovnice:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p}$$

kde j_{kor} je okamžitá korozní proudová hustota a B je Stern-Gearyho konstanta, vyplývá nepřímá úměra mezi polarizačním odporem a korozní proudovou hustotou.

Obr 5. uvádí srovnání hodnot polarizačního odporu v čase pro vzorky Zr1Nb a Zr1Nb/Cr. Je vidět, že u obou vzorků roste během měření polarizační odpor podobnou rychlostí. Nicméně u vzorku Zr1Nb/Cr je jeho hodnota po celou dobu expozice až o jeden řád vyšší. To svědčí o výrazně nižší korozní rychlosti při daných podmínkách experimentu.



Obr. 5. Vývoj odporu proti přenosu náboje v čase Fig. 5. Charge transfer resistance development in time

ZÁVĚR

Slitina zirkonia Zr1Nb pokrytá tenkou vrstvou chromu byla společně s referenčním vzorkem bez povlaku exponována 528 hodin v modelovém prostředí primárního okruhu VVER. Průběh koroze byl sledován pomoci *in-situ* elektrochemické impedanční spektro-

DOI: 10.1515/kom-2017-0021

skopie. Z impedančních spekter i z vyhodnocení pomocí ekvivalentních obvodů vyplývá, že chromem povlakovaná slitina Zr1Nb měla za podmínek experimentu až o řád nižší korozní rychlost oproti takto neupravené slitině Zr1Nb.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2017) a projektu GAČR 16-03085S.

LITERATURA

- Große, M.; Lehmann, E.; Steinbrück, M.; Kühne, G.; Stuckert, J. Influence of oxide layer morphology on hydrogen concentration in tin and niobium containing zirconium alloys after high temperature steam oxidation. *Journal of Nuclear Materials* 2009, *385*, 339–345.
- 2. Labib, A.; Harris, M.J. Learning how to learn from failures: The Fukushima nuclear disaster. *Engineering Failure Analysis* **2015**, *47*, 117–128.
- Tsuruda, T.; Nuclear power plant explosions at Fukushima-Daiichi. *Procedia Engineering* 2015, 62, 71–77.
- Yamamoto, Y.; Field, K. G.; Snead, L. L. *IAEA TECDOC* SERIES 2016, 55.
- Ashcheulova, P.; Škoda, R.; Škarohlíd, J.; Taylora, A.; Fekete, L.; Fendrych, F.; Vega, R.; Shao, L.; Kalvoda, L.; Vratislav, S.; Cháb, V.; Horáková, K.; Kůsová, K.; Klimša, L.; Kopeček, J.; Sajdl, P.; Macák, J.; Johnson, S.; Kratochvílová, I. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloyssurfaces: From technology to layer analysis and applicationin nuclear facilities. *Applied Surface Science* 2015, 359, 621–628.

- Kratochvílová, I.; Škoda, R.; Škarohlíd, J.; Ashcheulov, P.; Jäger, A.; Racek, J.; Taylor, A.; Shao, L. Nanosized polycrystalline diamond cladding for surface protection of zirconium nuclear fuel tubes. *Journal of Materials Processing Technology* **2014**, *214*, 2600–2605.
- Krausová, A.; et al. Polykrystalická diamantová vrstva: vhodná ochrana povrchu zirkoniových slitin?. *Koroze a* ochrana materiálu 2015, 59 (2), 37–43.
- Daub, K.; Nieuwenhove, R.; Nordin, H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 2015, 467, 260–270.
- Kim, H.-G.; Kim, I.-H.; Jung, Y.-I.; Park, D.-J.; Park, J.-Y.; Koo, Y.-H. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Crcoated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating. *Journal of Nuclear Materials* 2015, 465, 531–539.
- Kuprin, A.S.; Belous, V.A.; Voyevodin, V.N.; Bryk, V.V.; Vasilenko, R.L.; Ovcharenko, V.D.; Reshetnyak, E.N.; Tolmachova, G.N.; V'yugov, P.N. Vacuum-arc chromiumbased coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air. *Journal of Nuclear Materials* 2015, 465, 400–406.
- Park, J.-H.; Kim, H.-G.; Park, J.-Y.; Jung, Y.-I.; Park, D.-J.; Koo, Y.-H. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings. *Surface & Coatings Technology* **2015**, *280*, 256– 259.
- Kawana, A.; Ichimura, H.; Iwata, Y.; Ono, S. Development of PVD ceramic coatings for valve seats. *Surface and Coatings Technology* **1996**, 86-87, 212–217.
- Krausová, A.; Macák, J.; Sajdl, P.; Novotý, R.; Renčiuková, V.; Vrtílková, V. In-situ electrochemical study of Zr1nb alloy corrosion in high temperature Li+ containing water. *Journal of Nuclear Materials* 2015, *467*, 302-310.
- Cox, B.; Wu, C. Transient effects of lithium hydroxide and boric acid on Zircaloy corrosion. *Journal of Nuclear Materials* 1995, 224 169-178.