Ex-situ charakterizace pre- a post-transientních vzorků slitiny zirkonia Zr1Nb

Ex-situ characterization of pre- and post-transient specimens of Zr1Nb alloys

Krausová A., Macák J., Novák M.
VŠCHT Praha, Ústav energetiky
E-mail: krausova@vscht.cz

Ex-situ testy byly provedeny se vzorky slitiny zirkonia Zr1Nb, které byly před měřením pre-exponovány po dobu 63-77 dní v prostředí s vyšší koncentrací lithia (70 ppm Li jako LiOH) při teplotě 360 °C. Pomocí ex-situ elektrochemické impedanční spektroskopie byly sledovány změny impedance fázového rozhraní slitina–oxid elektrolyt. Zároveň je zkoumán časový vývoj penetrace elektrolytu do porézní struktury oxidu. Oxidická vrstva a nasakování elektrolytu jsou charakterizovány prvky modelu ekvivalentního obvodu a Jonscherovou analýzou, která umožní vypočítat dielektrickou tloušťku oxidu.

The ex-situ tests were performed with Zr1Nb alloy specimens that had been pre-exposed to the environment with an elevated concentration of lithium (70 ppm Li as LiOH) at the temperature of 360 °C for a period of 63 to 77 days prior to the measurement. The impedance changes at the phase alloy-oxide-electrolyte interface were monitored using the ex-situ electrochemical impedance spectroscopy. At the same time, the progress of electrolyte penetration in the oxide porous structure was studied. The oxidic layer and the electrolyte penetration are characterized by the elements of the equivalent circuit model and Jonscher analysis that enables calculation of the dielectric thickness of the oxide.

ÚVOD

Slitiny na bázi zirkonia patří mezi nepostradatelné materiály používané v jaderné energetice. Díky vysoké korozní odolnosti při vysokých teplotách, nízkému účinnému průřezu pro zachyt tepelných neutronů a výborným mechanickým vlastnostem našly uplatnění zejména pro výrobu povlakových trubek pro palivové tyče, tzv. cladding. Znalosti o jejich chování v extrémních podmínkách jsou klíčové z hlediska bezpečnosti i samotného chodu reaktoru.

Korozní proces zirkonia a jeho slitin lze považovat za elektrochemický děj, který je ovlivňován jak mikrostrukturou a morfologií kovu, tak parametry okolního prostředí včetně radiace. Již za normální teploty se díky obrovské afinitě kyslíku k zirkoniu formuje na povrchu zirkonia tenká vrstva oxidu zirkoničitého o tloušťce 2-4 nm [1]. Při popisu mechanismu vzniku a růstu oxidické vrstvy bývá v literatuře oxidační kinetika rozdělena do dvou fází, oddělených tzv. transientním stavem [2]. V pre-transientním stavu je oxidace charakterizována parabolickým respektive kubickým růstem vrstvy. V tomto stádiu vzniká černá přiléhavá oxidická vrstva, která má ochranné vlastnosti. K dosažení transientního

stavu dochází při překonání kritické hodnoty tloušťky oxidu (2-3 μm). Oxidační kinetika se při tomto přechodu mění na lineární [3]. V post-transientním stavu dochází v korozní vrstvě k morfologickým přeměnám, které jsou obvykle následovány vznikem rozsáhlé sítě pórů až trhlin [4]. Díky pórovité struktuře může elektrolyt penetrovat do oxidické vrstvy a rovněž může dojít až k rozvoji nodulární koroze, pro kterou je typická tvorba bílých, čočkovitých nodulí.

Lithné ionty, které se v menší či větší míře mohou v chladivu primárního okruhu vyskytovat, degradují korozní odolnost Zr slitin ve vysokoteplotní vodě. I přes mnohdy odlišné názory a lišící se teorie o jejich konkrétním působení ze studií vyplývá, že v přítomnosti vyšších koncentrací lithia (70 ppm) dochází k velmi významnému zvýšení korozní rychlosti [5]. Jejich přítomnost rovněž vede k dřívějšímu dosažení transientního stavu [6].

Elektrochemická impedanční spektroskopie je ne-destruktivní metoda založená na odezvě vzorku na vložený proudový nebo potenciálový periodický signál, většinou sinusového charakteru. Výhodou této metody je zkoumání odezvy materiálů na širokém intervalu frekvencí, což zaručuje dostatek informací o jejich cho-

vání. Ex-situ impedanční měření poskytují informace o porositě, morfologii povrchových vrstev a transportu částic v těchto vrstvách. Základem interpretace naměřených impedančních spekter je model vycházející z impedance tzv. ekvivalentního obvodu, který popisuje chování korozní vrstvy oxidu a jeho morfologii. Na povrchu slitiny zirkonia vzniká během expozice ve vodě o vysoké teplotě vrstva oxidu zirkoničitého, který se chová jako dielektrikum s předpokládanou relativní permitivitou ~ 22 . Jelikož se dielektrikum účinkem ukládaného potenciálu polarizuje, lze jeho chování aproximovat modelových chováním kondenzátoru. Pro vyhodnocování dat je namísto kapacity zaveden obecný prvek s konstantní fází (CPE), který velmi citlivě zachycuje změny na fázovém rozhraní během přechodového děje. Impedanci prvku s konstantní fází lze popsat následovně [7]:

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

kde Q je koeficient CPE, n je CPE exponent, j imaginární jednotka a ω úhlová frekvence.

Dielektrická odezva oxidu se projevuje většinou ve vysokofrekvenční části impedančních spekter. Z této části spekter lze stanovit dielektrickou tloušťku oxidické vrstvy tzv. Jonscherovou analýzou. Tato metoda je založena na převodu komplexní impedance na komplexní kapacitanci, tj. zobrazením imaginární složky kapacitance jako funkce reálné složky kapacitance (Cole-Coleův diagram) a extrapolací do nekonečné frekvence lze získat „ideální“, frekvenčně nezávislou kapacitu, ze které je následně možné vypočítat tloušťku oxidické vrstvy podle vztahu, platícího pro klasický deskový kondenzátor [8]:

$$d = \frac{A\varepsilon_r\varepsilon_o}{C_\infty} \quad (2)$$

kde ε_o je permitivita vakua, ε_r je relativní permitivita oxidu zirkoničitého a A je plocha elektrody.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako testovaná slitina byla zvolena inovativní slitina zirkonia s niobem E110G. Její nominální složení je uvedeno v Tab. 1. Vzorky slitiny byly dodány ÚJP Praha a.s., kde byly rovněž před-exponovány ve statickém autoklávu v prostředí o koncentraci 70 ppm lithia při teplotě 360 °C po dobu 63 (pre-transientní vzorek) a 77 dní (post-transientní vzorek).

Tab. 1. Nominální složení slitiny Zr1Nb / *Nominal composition of Zr1Nb alloy*

Nb (wt.%)	O (wppm)	H (wppm)	N (wppm)	C (wppm)
1,07 ± 0,10	400 ± 100	10 ± 5	25 ± 5	max. 100

Impedanční měření s před-exponovanými vzorky probíhalo *ex-situ* za laboratorních podmínek v prostředí 0,5 mol.dm⁻³ K₂SO₄. Aparatura se skládala z elektrochemické cely v tříelektrodevém zapojení a měřicího systému Gamry Reference 600. Pracovní elektroda byla tvořena trubkovým vzorkem slitiny zirkonia o ploše 8,3 cm². Řezné plochy a hrany vzorků byly pečlivě izolovány silikonovým tmelem. Exponován byl tedy pouze vnější povrch trubky. Jako referenční elektroda byla zvolena standardní kalomelová elektroda a platinový drát jako pomocná elektroda. Jednotlivé vzorky slitin zirkonia byly exponovány při laboratorní teplotě přes 1000 hodin. Impedanční spektra byla měřena v přiměřených časových intervalech (na počátku expozice častěji) ve frekvenčním rozsahu 100 kHz – 10 mHz.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vyhodnocení dat bylo založeno na nalezení fyzikálně vyhovujícího modelu na bázi ekvivalentních obvodů. Pro aproximaci experimentálních spekter byly navrženy dva typy ekvivalentních obvodů tak, aby měly fyzikální smysl a jejich prvky charakterizovaly jednotlivé subvrstvy a mikroheterogenity oxidické vrstvy. Model se sériovým řazením časových konstant (RQ prvků) (Obr. 1a) vyjadřuje průchod měřicího signálu přes kompaktní oxid a bude dále v textu označován jako seriový ekvivalentní obvod (SEO). Tento model velmi dobře popisoval impedanci pre-transientních oxidů, tedy oxidů bez výskytu mikro a makroheterogenit, lokálně významněji snižujících impedanci vzorku. Model s paralelním řazením časových konstant (RQ prvků) (Obr. 1b) vyjadřuje situaci, ve které dochází k přenosu signálu během měření impedance přes kompaktní části oxidu a současně i přes heterogenity (mikro- a makrotrhliny, oblasti porézního oxidu, případně exfoliovaná místa). Všechny tyto heterogenity se vyznačují významně nižší impedancí, než je impedance kompaktního oxidu. Tento typ obvodu bude dále označován jako paralelní ekvivalentní obvod (PEO). Popisovaný fyzikální význam paralelního řazení jednotlivých časových konstant v tomto obvodu potvrzuje jeho úspěšné použití u post-transientních vzorků, u kterých se dají předpokládat heterogenity vedoucí k nerovnoměrnému přenosu náboje.

Naměřená impedanční spektra ve formě Bodeho diagramů jsou uvedena na Obr. 2-4. Pre-transientní vzorek vykazuje jednodušší spektrum, téměř neměnné v čase (Obr. 3). Na Obr. 2 lze pozorovat, že post-transientní vzorek vykazuje nižší hodnoty modulu impedance, a to téměř v celém frekvenčním rozsahu. Rovněž dochází ke změnám impedance v čase (Obr. 4), za který je zodpovědná morfologie oxidu, především pórovitá struktura, která dovoluje postupný průsak elektrolytu do oxidické vrstvy. Zjevně je impedanční spektrum u post-

transientního vzorku komplikovanější a jeho charakter je primárně ovlivněn morfologií a hustotou mikropórů. Korozní vrstva v pre-transientním stavu je kompaktnější a vnější subvrstva nevykazuje známky pórovitosti. Vnější vrstva post-transientních vzorků se vyznačuje vysokou hustotou mikroheterogenit, významně ovlivňující impedanci jsou zejména trhliny kolmé k povrchu.

R_e – odpor elektrolytu, R_{hl} – odpor hydratované vrstvy, C_{hl} – kapacita hydratované vrstvy, R_{ext} – odpor vnější oxidické subvrstvy, C_{ext} – kapacita vnější subvrstvy, R_{int} – odpor vnitřní vrstvy, C_{int} – kapacita vnitřní vrstvy, C_{bulk} – celková kapacita oxidu, C_{pore} – kapacita v pórech (trhlinách), R_{pore} – odpor v pórech, C_b – kapacita dna pórů, R_b – odpor dna pórů

Obr. 1. Ekvivalentní obvod: a) se sériovým řazením časových konstant – SEO, b) s paralelním řazením časových konstant – PEO

Fig. 1. Equivalent circuit: a) with series time constants – SEO, b) with parallel time constants – PEO

Obr. 2. Bodeho diagram; pre- a post-transientní vzorek, doba expozice: 500 hodin

Fig. 2. Bode diagram; pre- and post-transient sample; exposure time: 500 hours

Obr. 3. Bodeho diagram; pre-transientní vzorek, doba expozice: 15, 70 a 600 hodin

Fig. 3. Bode diagram; pre-transient sample; exposure time: 15, 70 and 600 hours

Obr. 4. Bodeho diagram; post-transientní vzorek, doba expozice: 15, 70 a 600 hodin

Fig. 4. Bode diagram; post-transient sample; exposure time: 15, 70 and 600 hours

V Tab. 2 jsou na ukázkou uvedeny parametry fitů impedančních spekter u pre- a post-transientního vzorku v době expozice přibližně 900 hodin. Je patrné, že hodnoty odporů vnějšího a vnitřního oxidu u pre- i post-transientních vzorků se řádově pohybují v jednotkách $\text{G}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a v čase se téměř nemění. Odpory popisující chování lokálních poruch oxidické vrstvy (R_{pore} , R_b) jsou oproti tomu o 5 až 8 řádů nižší a v čase výrazně klesají (Obr. 5). Tato situace napovídá na průnik elektrolytu do uvedených heterogenit a následnému zvýšení vodivosti v těchto oblastech.

Tab. 2. Parametry fitu impedančních spekter / Parameters of fitting impedance spectra

Pre-transitní vzorek		Post-transitní vzorek	
fit: SEO		fit: PEO	
chi-squared	$5,4 \times 10^{-5}$	chi-squared	$2,2 \times 10^{-4}$
R_e ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0,6	R_e ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0,7
C_{bulk} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$6,6 \times 10^{-9}$	C_{bulk} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$8,6 \times 10^{-9}$
n	0,9	n	0,9
R_{ext} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$1,4 \times 10^9$	R_{ext} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	2×10^9
C_{ext} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$2,7 \times 10^{-8}$	C_{ext} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$7,5 \times 10^{-8}$
n	0,8	n	0,6
R_{int} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$1,6 \times 10^8$	R_{pore} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$5,5 \times 10^4$
C_{int} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$4,5 \cdot 10^{-8}$	C_{pore} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$7,5 \times 10^{-8}$
n	0,6	n	0,8
R_{hl} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$1,2 \times 10^7$	R_{int} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$7,3 \times 10^7$
C_{hl} ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$3,1 \times 10^{-8}$	C_b ($\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$)	$2,6 \times 10^{-8}$
n	0,7	n	0,8
—	—	R_b ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$1,3 \times 10^5$

Obr. 5. Změna odporů přes lokální poruchy v oxidické vrstvě v čase; post-transientní vzorek

Fig. 5. Time resistance changes through local oxide layers defects; post-transient sample

Pro zjednodušení charakterizace rezistivního chování jednotlivých vzorků byly z odporů stanovených aproximací experimentálních dat vypočítány hodnoty celkového odporu. Výpočet byl prováděn tak, aby vyjádřil význam řazení jednotlivých odporů v ekvivalentním obvodu.

Pro sériový model byl celkový odpor vypočítán jako:

$$R_{\text{final}} = R_{\text{ext}} + R_{\text{int}} + R_{\text{hl}} \quad (3)$$

Pro paralelní model:

$$R_{\text{final}} = \frac{(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) R_b R_p}{(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) R_p + (R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) R_b + R_b R_p} \quad (4)$$

kde význam jednotlivých odporů je uveden u Obr. 1.

Hodnota odporu R_{final} na konci expozice byla stanovena u pre-transitního vzorku na $4,4 \cdot 10^8 \Omega$ a u vzorku post-transitního na $3,1 \cdot 10^3 \Omega$. Tyto výsledky velmi dobře korespondují s předchozím popisem impedance. Oxid u pre-transientního vzorku je kompaktní a vykazuje až o pět řádů vyšší hodnoty odporu než u post-transientního vzorku.

Následující tabulka (Tab. 4) uvádí výsledné hodnoty dielektrických tloušťek oxidické vrstvy, které byly stanoveny Jonscheroovou analýzou, a hodnoty tloušťek, které byly získané metodou hmotnostních přírůstků (data získaná od ÚJP Praha). Pro pre-transientní vzorek lze pozorovat přijatelnou shodu mezi oběma metodami. Je nutné konstatovat, že vyhodnocení pomocí Jonscheroovy analýzy je poměrně komplikované a jeho přesnost ovlivňuje řada parametrů, včetně charakteru samotného vzorku. U post-transientního vzorku byla dielektrická tloušťka stanovena asi s 20% chybou. Důvodem je patrně nepravidelné dielektrické chování způsobené průnikem elektrolytu do trhlin a pórů oxidické vrstvy.

Tab. 3. Dielektrická tloušťka oxidu v korelaci s tloušťkou stanovenou metodou hmotnostních přírůstků / Dielectric oxide thickness versus weight gain method's thickness

Stav vzorku	d (hm. přírůstky) [μm]	d (dielektrická) [μm]
pre-transientní	2,6	2,7
post-transientní	4,1	3,2

ZÁVĚR

Bylo ověřeno, že impedanční chování vzorků slitiny Zr1Nb, které byly předexponovány v prostředí o vysoké koncentraci Li, velmi výrazně ovlivňují heterogenity vytvořené během post-transientní fáze expozice. Tyto heterogenity se vyznačují významnými odchylkami od rezistivního a dielektrického chování kompaktní části oxidu na většině povrchu. Pre-transientní vzorky

s kompaktní oxidickou vrstvou vykazují velký překryv časových konstant, jednotlivé části oxidické vrstvy (vnitřní a vnější subvrstva) se přenosovými vlastnostmi významněji neliší. Impedanční chování bylo popsáno ekvivalentním obvodem se seriovým řazením časových konstant, který vyjadřuje bariérový a kompaktní charakter oxidické vrstvy.

Impedanční spektra post-transientních vzorků jasně ukazují na výskyt 3 až 4 relativně dobře oddělených časových konstant. K popisu této situace vyhovuje velmi dobře paralelní ekvivalentní model, vyjadřující současný přechod náboje přes kompaktní oxid a heterogenity. Odpory charakterizující heterogenity mají až o 8 řádů nižší hodnoty než odpory kompaktní části oxidu. Navíc odpory přechodu náboje přes heterogenity ukazují významný pokles s dobou expozice, což je evidentně způsobeno vlivem průniku elektrolytu do heterogenit.

LITERATURA

1. *Studies Regarding Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys*, Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium, ASTM STP 1529; Preuss, M.; et al.; 2011.
2. *Oxide growth mechanism on Zirconium alloys*, Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium, ASTM STP 1132; Garzarolli, F.; Seidel, H.; et al. 1991.
3. Cox, B.; Oxidation of Zirconium and Its Alloys. *Advances in corrosion science and technology* 1976, 279–285.
4. Hellwig, Ch. Core Components in LWR: Doctoral Course „Materials for Nuclear Fission Reactors“. *Paul Scherrer Institut* 2007.
5. *Influence of various additions to water on Zry-4 corrosion*, International Atomic Energy Agency; Garzarolli, F.; 1989.
6. *Contribution to the Understanding of the Effect of the Water Chemistry of the Oxidation Kinetics of the Zircaloy-4*, Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354; Pecheur, D.; 2000.
7. Barsoukov, E.; Macdonald, J. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*; Wiley Interscience, 2005.
8. Jonscher, A.; et al. The Universal Dielectric Response: A Review of Data and Their New Interpretation. *Physics of Thin Films* 1980, 11.