Polykrystalická diamantová vrstva: vhodná ochrana povrchu zirkoniových slitin?

Polycrystalline diamond layer: an appropriate protection of zirconium alloys?

Krausová A.¹, Novák M.¹, Macák J.¹, Kratochvílová I.²

¹ Ústav energetiky VŠCHT Praha

² Ústav fyzikální chemie AV ČR

E-mail: krausova@vscht.cz

Polykrystalická diamantová vrstva (PCD) se jeví jako vhodná ochrana pro snížení chemické reaktivity zirkoniových slitin. Její aplikací by mohlo dojít k výraznému zvýšení odolnosti zirkonia proti vysokoteplotní korozi a rovněž vůči navodíkování. V této práci jsou zkoumány vzorky slitiny zirkonia Zry-2, které byly pokryty 300 nm tenkou vrstvou PCD a pre-exponovány v páře o teplotách 950 a 1150 °C. Pomocí ex-situ elektrochemické imedanční spektroskopie jsou studovány přenosové parametry a morfologie PCD vrstvy. Výsledky ukazují, že vzorky slitiny zirkonia Zry-2, které byly pokryty PCD vrstvou, korodují za vysokých teplot s nižší korozní rychlostí.

The polycrystalline diamond layer (PCD) seems to be an appropriate protection reducing chemical activity of zirconium alloys. Its application could substantially enhance zirconium resistance against high-temperature corrosion and hydrogen absorption. This paper studies samples of zirconium alloys Zry-2 covered with a thin 300-nm PCD layer and exposed to steam at temperatures of 950 and 1150 °C. Transmission parameters and PCD layer morphology are studied using ex-situ electrochemical impedance spectroscopy. The results imply that the corrosion rate of the Zry-2 zirconium alloy is lower under high temperature.

ÚVOD

Slitiny zirkonia Zr–Nb, Zr–Sn, Zr–Sn–Nb se používají již více než 60 let jako povlakový materiál palivových tyčí ve vodou chlazených jaderných reaktorech. Představují v zásadě první bariéru proti úniku štěpných produktů do okolního prostředí. I přes řadu vynikajících vlastností jako je nízký účinný průřez pro zachyt tepelných neutronů, vysoká tvrdost, tažnost a relativně dobrá korozní odolnost, vykazují rovněž značnou nevýhodu. Při vysokých teplotách mohou slitiny zirkonia reagovat s vodní parou, a vytvářet tak vodík. Ten může být transportován oxidickou vrstvou zirkonia a posléze být absorbován kovem. V něm pak může vytvářet hydridy, které mají na slitiny zirkonia velmi negativní efekt: snižují pevnost, tažnost a způsobují křehnutí slitin [1, 2]. Kromě toho může zvýšená produkce plynného vodíku

vést v případě havárií typu LOCA (Loss of Coolant Accident) až k výbušné reakci [3]. K takové explozi došlo v roce 2011 v jaderné elektrárně Fukušima [4, 5]. Zvýšená odolnost zirkoniových slitin proti vysokoteplotní korozi a navodíkování je tedy aktuální klíčovou otázkou nejen z hlediska rostoucích požadavků na prodloužení kampaně jaderného paliva, ale zejména z hlediska bezpečnosti. Snížení chemické reaktivity zirkoniových slitin a zvýšení odolnosti vůči navodíkování by mohlo být dosaženo díky ochrannému povlaku zirkoniových slitin. Jako vhodné řešení se ukazuje použití povlaku na bázi diamantu. Polykrystalická diamantová vrstva odolává vysokým teplotám, má vysokou tepelnou vodivost, stabilitu, nízkou chemickou reaktivitu a nízký účinný průřez pro zachyt tepelných neutronů [6, 7]. PCD vrstva obsahuje jak krystalická diamantová zrna (sp^3), tak amorfni uhlíkovou fázi (sp^2), jejíž pružnost zabezpečuje integritu ochranné vrstvy [8].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Polykrystalická diamantová vrstva o tloušťce 300 nm byla na vzorky slitiny zirkonia s cínem Zry-2 (1,5 % Sn - 0,15 % Fe - 0,1 % Cr - 0,05 % Ni) nanášena depozicí z plynné fáze mikrovlnou plasmou MW-LA-PECVD (Ústav fyzikální chemie, AV ČR). Část vzorků byla po nanášení PCD vrstvy pre-exponována 30 minut v páře při teplotách 950 a 1150 °C. Charakterizaci jednotlivých vzorků shrnuje Tabulka 1. Pre-exponované vzorky i vzorky bez pre-expozice byly podrobeny *ex-situ* elektrochemickému měření za laboratorní teploty. Aparatura se skládala z elektrochemické cely v tříelektrodovém zapojení. Pracovní elektroda byla tvořena trubkovým vzorkem, jako referenční elektroda byla zvolena standardní kalomelová elektroda a jako pomocná byla použita platinová síťka koaxiálně umístěná vůči pracovní elektrodě. Jako expoziční prostředí byl zvolen 0,5 M K₂SO₄. Impedanční spektra byla měřena pomocí potenciostatu Gamry Reference 600 s řídicím programem Gamry Framework 5.21 ve frekvenčním rozsahu 1 MHz - 1 mHz s amplitudou 20 mV.

Tab. 1. Charakterizace vzorků Zry-2 / Characterization of Zry-2 samples

Vzorek	Pre-expozice
Zry-2	
Zry-2 + PCD vrstva	
Zry-2	30 min, pára 950 °C
Zry-2 + PCD vrstva	30 min, pára 950 °C
Zry-2	30 min, pára 1150 °C
Zry-2 + PCD vrstva	30 min, pára 1150 °C

VÝSLEDKY A DISKUZE

Naměřená impedanční spektra jsou ve formě Bodeho diagramů uvedeny na Obr. 1-3. Experimentální data byla fitována pomocí modelu ekvivalentního obvodu, který zahrnoval 1 (pro Zry-2 bez PCD povlaku) až 3 (pro Zry-2 s PCD povlakem a pro pre-exponované vzorky Zry-2) ZARC prvky [9] v sérii. Impedanci ZARC prvku lze vyjádřit následující rovnicí:

$$Z = \frac{R}{1 + (j\tau\omega)^n} \quad (1)$$

kde R je odpor, τ je časová konstanta $\tau = RC$, kde C je kapacita paralelně k R , j je imaginární jednotka a ω je úhlová frekvence. Bezrozměrný exponent n charakterizuje míru disperze impedance.

U vzorků s PCD povlakem byla pozorována značná disperze impedance, způsobená polykrystalickým charakterem vrstvy, povrchovými nerovnostmi a nerovnoměrným přenosem náboje přes vrstvu. Zatímco hodnoty exponentu n se pro vzorky bez PCD vrstvy pohybovaly v rozmezí $0,95 < n < 1$, pro vzorky s PCD povlakem byly typicky kolem 0,85.

Odezva PCD vrstvy leží v oblasti vysokých frekvencí mezi 10^4 až 10^5 Hz. Analýzou komplexní kapacity vysokofrekvenční části spektra [10] byly stanoveny hodnoty kapacity PCD povlaku v rozmezí 2×10^{-8} až $2,6 \times 10^{-8}$ F cm⁻². Z této kapacity lze vypočítat efektivní relativní permitivitu PCD vrstvy podle vztahu, který platí pro klasický deskový kondenzátor:

$$d = \frac{A \varepsilon_r \varepsilon_0}{C} \quad (2)$$

kde d je tloušťka PCD povlaku ($d = 300$ nm), ε_0 je permitivita vakua a A je plocha elektrody. Vypočítaná efektivní relativní permitivita PCD vrstvy se pohybovala mezi hodnotami $\varepsilon_r = 6,7-9$, což velmi dobře koresponduje hodnotám efektivní relativní permitivity směsi diamantu ($\varepsilon_r = 5-6$) a grafitu ($\varepsilon_r = 10-15$).

Z Bodeho diagramu pro ne-exponované vzorky (Obr. 1) je patrné, že impedance dosahuje u vzorků bez PCD vrstvy až o řád nižších hodnot, a to téměř v celém frekvenčním rozsahu. Oproti tomu u exponovaných vzorků (Obr. 2 a 3) dominuje vysokofrekvenční částí impedančních spekter kapacita, jejíž odezva souvisí s korozní vrstvou vzniklou při vysokoteplotní oxidaci v páře. Tato oblast vykazuje nízkou míru disperze impedance (fázový úhel Φ je blízký -90° a sklon $\log |Z|$ vs. $\log f$ je přibližně roven 1) a rozléhá se až do oblasti frekvencí 10^4 Hz (v případě Zry-2 bez povlaku) a 10^2 Hz (v případě Zry-2 s PCD povlakem). Odezva této korozní vrstvy zastíňuje ve spektrech impedanční odezvu PCD povlaku, kterou lze u ne-exponovaných vzorků pozorovat zejména v intervalu frekvencí 10^4 až 10^5 Hz.

Obr. 1. Bodeho diagram; vzorky Zry-2 bez a s PCD povlakem

Fig. 1. Bode plot; covered and uncovered Zry-2 samples

Obr. 2. Bodeho diagram; vzorky Zry-2 bez a s PCD povlakem po expozici v páře při 950 °C

Fig. 2. Bode plot; covered and uncovered Zry-2 samples after exposure in steam at 950 °C

Obr. 3. Bodeho diagram; vzorky Zry-2 bez a s PCD povlakem po expozici v páře při 1150 °C

Fig. 3. Bode plot; covered and uncovered Zry-2 samples after exposure in steam at 1150 °C

Tab. 2. Výsledná tloušťka korozní vrstvy / The thickness of corrosion layer

Vzorek	Pre-expozice	C (F cm ⁻²)	d (μm)
Zry-2	30 min, pára 950 °C	1,695·10 ⁻⁹	12
Zry-2 + PCD vrstva	30 min, pára 950 °C	1,538·10 ⁻¹⁰	8
Zry-2	30 min, pára 1150 °C	5,835·10 ⁻¹⁰	35
Zry-2 + PCD vrstva	30 min, pára 1150 °C	1,027·10 ⁻⁹	20

Hodnota tloušťky vzniklé korozní vrstvy poskytuje informaci o jejích ochranných vlastnostech. U pre-exponovaných vzorků byla vysokofrekvenční analýzou [10] získána hodnota kapacity, ze které mohla být (za předpokladu $\epsilon_r(\text{ZrO}_2) = 23$) následně vypočtena tloušťka korozní vrstvy d podle rovnice 2. Výsledky shrnuje Tab. 2.

Z výsledků je vidět, že u vzorků s PCD vrstvou došlo k menšímu nárůstu korozní vrstvy v porovnání se vzorky bez PCD. Jelikož byly všechny vzorky exponovány v páře za vysokých teplot po stejný čas, lze dojít k závěru, že díky PCD vrstvě bylo dosaženo nižší korozní rychlosti.

ZÁVĚR

Pomocí *ex-situ* elektrochemické impedanční spektroskopie byly studovány vzorky slitiny zirkonia Zry-2, které byly potaženy PCD vrstvou a pre-exponovány v páře za vysoké teploty. Z impedančních dat byla vypočtena efektivní relativní permitivita PCD vrstvy. Výsledná hodnota byla ve velmi dobrém souladu s hodnotami efektivní relativní permitivity směsi diamantu a grafitu. U pre-exponovaných vzorků byla stanovena tloušťka korozní vrstvy zirkonia vzniklé při vysoko-

teplotní oxidaci. Ze získaných výsledků je zřejmé, že vzorky zirkonia s PCD vrstvou korodují oproti čisté slitině Zry-2 pomaleji. Pro další charakterizaci polykrystalické diamantové vrstvy budou provedena *in-situ* měření za vysoké teploty a tlaku, které naznačí i kinetiku probíhajících korozních dějů.

LITERATURA

- Ch.Hellwig, Core Components in LWR: *Doctoral Course „Materials for Nuclear Fission Reactors“*. Paul Scherrer Institut (2007)
- Chen, Y. *Journal of Nuclear Materials* **2006**, 133, 348
- Große, M. *Journal of Nuclear Materials* **2009**, 339, 385
- Labib, A.; Harris, M.J. *Engineering Failure Analysis* **2015**, 117, 47
- Tsuruda, T. *Procedia Engineering* **2013**, 71, 62
- Kratochvílová, I.; et al. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21
- Petráková, V. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22
- Kratochvílová, I.; et al. *Journal of Materials Processing Technology* **2014**, 214
- Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*; Wiley Interscience, **2005**, 17-18
- Jonscher, A. K. *Journal of Material Science* **1981**, 16, 2037