

IDENTIFIKACE PŘECHODOVÝCH DĚJŮ KOROZNÍCH VRSTEV PALIVOVÝCH ELEMENTŮ POMOCÍ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

David Dašek, Petr Roztočil, Jan Macák

Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6

Práce se zabývá vlivem kinetického tranzientu na změny dielektrické konstanty oxidu vytvořeného na slitinách typu Zr-Nb-Sn-Fe a Zr-Nb-Fe. Oba typy slitin jsou používány jako povlakový materiál jaderného paliva. Vzorky slitin byly pre-exponovány při 360 °C v roztoku LiOH o koncentraci lithných iontů 70 mg/l. Ke studiu vlastností oxidu a vlivu tranzientu bylo použito ex situ měření elektrochemickou impedanční spektroskopií. Touto metodou byl tranzient u všech slitin pozorovatelný, změnu poměru obsahu monoklinického a tetragonálního oxidu bylo možné vyhodnotit na základě rozdílné efektivní dielektrické konstanty těchto dvou fází. Slitina Zr-Nb-Sn-Fe vykazovala nástup tranzientu po 105. dni pre-expozice, změna poměru krystalických fází byla však méně výrazná než u slitiny Zr-Nb-Fe, u které bylo tranzient možné pozorovat až po 147 dnech preexpozice. Výsledné hodnoty efektivní dielektrické konstanty oxidů dobře koreluje s procentuálním zastoupením tetragonálního oxidu stanoveného Ramanovou spektroskopií a s výsledky měření metodou hmotnostních přírůstků.

Klíčová slova: koroze slitin zirkonia, palivové elementy, elektrochemická impedanční spektroskopie, permitivita, kinetický tranzient

Došlo 26. 11. 2021, přijato 09. 12. 2021

1. Úvod

Díky nízkému účinnému průřezu pro absorpci tepelných neutronů, odolnosti proti korozi a vysoké mechanické stabilitě se jako povlakový materiál paliva v jaderných reaktorech používají slitiny zirkonia. Pasivací se na povrchu zirkoniových slitin vytváří korozní vrstva, tvořená oxidem zirkoničitým. Ten se v této vrstvě vyskytuje jednak v uspořádání monoklinickém, které je za daných podmínek stabilní, a jednak v uspořádání tetragonálním. Tetragonální oxid je ve vrstvě stabilizován kompresivními napětími. Ta jsou v počáteční fázi koroze slitin zirkonia za podmínek primárního okruhu jaderné elektrárny vždy přítomna, neboť vznikající oxid zirkoničitý má vyšší molární objem než zoxidovaný kov. Po určité době dochází k uvolnění kompresivních napětí ve vrstvě, v důsledku čehož přechází tetragonální fáze na monoklinickou. Tento děj se nazývá přechod (tranzient) a je doprovázen určitou změnou objemu oxidu vedoucí případně až k tvorbě mikrotrhlin v oxidické vrstvě. Současně dochází k lokálnímu zvýšení korozní rychlosti. Po vytvoření nového oxidu na rozhraní kov/oxid se korozní rychlost znovu snižuje a kinetika má opět parabolický až kubický průběh.

Významný vliv na korozní děj mají lithné ionty. Lithné ionty se do chladiva reaktorů typu PWR (Pressurized Water Reactor) přidávají ve formě hydroxidu lithného jako alkalizační činidlo a v reaktorech typu VVER (vodo-energetický reaktor) vznikají radiolýzou boru.

Oskarsson v jedné ze svých prací se slitinami Zircaloy-2 a Zircaloy-4 pozoroval rychlejší nástup tranzientu těchto slitin v prostředí s LiOH, přítomnost lithných iontů nemá ale vliv na rychlost koroze v pre-tranzientním stavu. Rychlost oxidace v post-tranzientním stavu souvisí s hustotou mikrotrhlin v oxidické vrstvě [1].

Renčiuková ve své publikaci ukázala, že čím je vyšší zastoupení tetragonálního oxidu v korozní vrstvě v pre-

tranzientní fázi, tím výrazněji se zvýší korozní rychlost v průběhu tranzientu. Tato skutečnost byla dokumentována sekvencí in-situ měření impedance za podmínek blízkých primárnímu okruhu jaderné elektrárny [2].

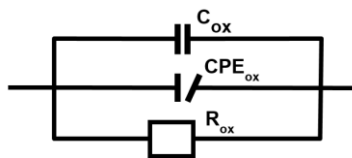
V této práci je elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) použita ex-situ k vyhodnocení efektivní dielektrické konstanty oxidu zirkoničitého vzniklého na povrchu dvou slitin zirkonia během urychlených korozních testů. Cílem výzkumu bylo posouzení možných změn v dielektrickém chování oxidu během kinetického tranzientu.

2. Experimentální část

V této práci byly použity vzorky dvou slitin zirkonia, a to Zr-Nb-Sn-Fe (11 vzorků) a Zr-Nb-Fe (8 vzorků).

Vzorky byly pre-exponovány podle normy ASTM – G2M-88 v roztoku hydroxidu lithného obsahujícím 70 mg/l lithných iontů při 360 °C a 19 MPa na UJP Praha a.s. V tab. 1 jsou uvedeny všechny měřené vzorky spolu s tloušťkou oxidické vrstvy, která byla stanovena na ÚJP Praha a.s. z hmotnostních přírůstků. Měření probíhala ve 3-elektrodovém zapojení, přičemž pracovní elektroda byla tvořena segmentem trubky Zr slitiny. Jako pomocná elektroda byla použita platinová síťka těsně obklopující elektrodu pracovní. Jako referenční elektroda byla použita stříbro-chloridová elektroda (Ag/AgCl/1M KCl). Za expoziční prostředí byl zvolen 0,5 M roztok K₂SO₄. Experiment probíhal při konstantním geometrickém uspořádání elektrodového systému, kdy byly pracovní elektrody vkládány do elektrochemické cely pouze při měření a zbývající čas byly umístěny v zásobníku naplněném expozičním roztokem 0,5M K₂SO₄. Tento způsob práce se vzorky umožňuje dodržet konstantní geometrické uspořádání elektrod. K impedančním měřením byl použit elektrochemický multifunkční systém Gamry Reference 600, řízen softwarem Gamry Framework 5.21. Měření

probíhala při klidovém potenciálu (E_{OCP}) na intervalu frekvencí 1 MHz – 100 μ Hz s amplitudou sinusového signálu 10 mV. Vyhodnocení experimentálních impedančních parametrů bylo prováděno aproximací dat impedancí ekvivalentního obvodu (obr. 1) pomocí programu ZSimpWin 3.2.



Obr. 1 Ekvivalentní obvod, použitý k analýze experimentálních impedančních dat

Fig. 1 Equivalent circuit used for experimental impedance data analysis

Vzhledem ke komplexní kapacitní odezvě systému, zahrnující kromě odezvy oxidu i parazitické vlivy prostředí a referenční elektrody, byla aplikována metodika analýzy vypracovaná pro stanovení kapacity oxidu [3]. V této metodice byl oblast frekvencí 10 kHz – 10 Hz použita jako optimální frekvenční rozsah, ve kterém jsou potlačeny parazitické vysoko-frekvenční i nízkofrekvenční vlivy.

3. Výsledky

Obvod na obr. 1 vyjadřuje rozptylový charakter impedance oxidické vrstvy a je ve shodě s univerzálním zákonem dielektrické odezvy, který byl navržen Jonscherem [4]. Přenosovou funkcí, vyjadřující komplexní odezvu impedance oxidu, lze tedy vyjádřit jako:

$$Z_{ox} = \left[\left(Q(j\omega)^{n-1} + C_{\infty} \right) j\omega + R^{-1} \right]^{-1} \quad (1)$$

kde Q je koeficient a n exponent rozptylové složky kapacity oxidu, C_{∞} je frekvenčně nezávislá kapacita oxidu, j je imaginární jednotka, ω je úhlová frekvence a R je odpor oxidu.

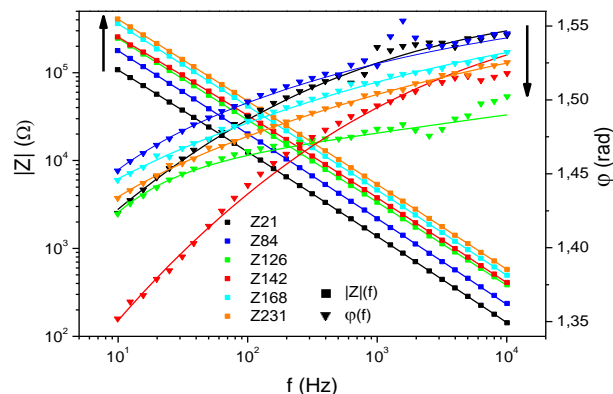
Z „ideální“ kapacity C_{∞} lze určit efektivní dielektrickou konstantu z rovnice

$$\varepsilon_{ef} = \frac{d_{ox} C_{\infty}}{\varepsilon_0 A} \quad (2)$$

kde ε_{ef} je efektivní hodnota relativní dielektrické konstanty oxidu, d_{ox} je tloušťka oxidické vrstvy stanovená z hmotnostních přírůstků, ε_0 je dielektrická konstanta vakua a A je plocha vzorku.

Ukázka výsledků měření impedance je prezentována ve formě Bodeho diagramu (závislost modulu impedance $|Z|$ a fázového úhlu na frekvenci) na obr. 2.

Je patrný kontinuální růst modulu impedance s časem pre-expozice pro všechny slitiny, což jasně souvisí s růstem tloušťky, a tedy i odporu oxidické vrstvy. Změny fázového úhlu ukazují na velmi konstantní odezvu u vzorků pre-tranzientních. Lze to vidět u vzorků Z21 až Z84, které vykazují velmi podobnou disperzi impedance a u kterých jsou rozdíly relativně nepatrné.



Obr. 2 Bodeho diagram impedance slitiny Zr-Nb-Sn-Fe v K_2SO_4 (1h expozice). Body představují experimentální data, čarami je znázorněna aproximace impedancí ekvivalentního obvodu na obr. 1. Šipky vyjadřují obecné trendy změn modulu impedance $|Z|$ a fázového úhlu φ s časem pre-expozice.

Fig. 2 Bode diagram of Zr-Nb-Sn-Fe alloy impedance, measured in K_2SO_4 (1hour exposure). Points denote experimental data, lines denote approximation by the equivalent circuit impedance (Fig.1). Arrows denote general trends of impedance modulus and phase angle changes with the pre-exposure time.

Zásadní změny ale nastávají u vzorků vyjmutých během tranzientu. Je to patrné u vzorků Z126 a Z147. Výrazné změny průběhu fázového úhlu s frekvencí indikují změny v disperzi kapacity během tranzientu. Po proběhnutí tranzientu se průběh fázového úhlu ustálí opět na hodnotách blízkých pre-tranzientnímu stavu (Z168 až Z231). Velmi podobný vývoj byl zaznamenán i u slitiny Zr-Nb-Fe. Výsledky vyhodnocení efektivních dielektrických konstant z kapacity oxidu a tloušťky vrstvy (rovnice (2)) jsou uvedeny v tabulce 1.

Závislosti hodnot efektivních dielektrických konstant na době pre-expozice, spolu s hmotnostními přírůstky, poskytnutými UJP, jsou uvedeny na obr. 3–4. Současně jsou zde vyneseny hodnoty relativních zastoupení tetragonálního oxidu zirkoničitého, stanovené Ramanovou spektroskopií [5].

Hodnoty dielektrické konstanty, získané z impedančních měření, jsou v případě pre-tranzientních vzorků slitiny Zr-Nb-Sn-Fe kolem 20–21 (obr. 3). S délkou pre-expozice se tyto hodnoty téměř nemění až do 105 dnů pre-expozice. Souhlas s vývojem relativního zastoupení tetragonálního oxidu C_t je velmi dobře patrný v pre-tranzientní i tranzientní fázi. Dramatický pokles obsahu t-ZrO₂ a současně hluboké minimum dielektrické konstanty je dosaženo u vzorku Z126. Pokles obou hodnot je doprovázen výrazným nárůstem hmotnostního přírůstku dG . U post-tranzientních vzorků (Z168 až Z235) korelace mezi C_t a ε_{ef} chybí – zatímco obsah t-ZrO₂ zůstává na nízkých hodnotách, dielektrická konstanta opět roste. U slitiny Zr-Nb-Fe (obr. 4) byla znovu nalezena shoda mezi vývojem hodnot C_t a ε_{ef} . Pokles obou hodnot, stejně jako v předchozím případě, doprovází skokové zvýšení hmotnosti oxidu během tranzientu.

Tab. 1 Seznam vzorků, tloušťka oxidu a hodnota efektivní dielektrické konstanty stanovená z měření EIS
Tab. 1 List of the samples, oxide thickness and effective dielectric constant values estimated from EIS measurements

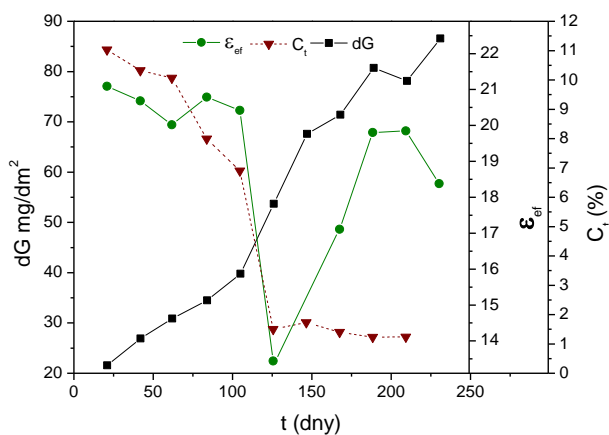
slitina Zr-Nb-Sn-Fe			slitina Zr-Nb-Fe		
vz.*	d_{ox}^{**} [μm]	ϵ_r	vz.*	d_{ox}^{**} [μm]	ϵ_r
Z21	1,53	21,1	T42	2,00	18,5
Z42	1,88	20,7	T62	2,28	17,8
Z62	2,11	20,0	T84	2,41	18,1
Z84	2,37	20,8	T105	2,58	14,8
Z105	3,69	20,4	T126	2,90	18,5
Z126	4,20	13,4	T147	3,08	18,3
Z147	4,46	22,2	T189	38,89	12,3
Z168	4,58	17,1	T210	103,8	9,3
Z189	4,80	19,8			
Z210	5,38	19,8			
Z235	6,82	18,4			

*čísla vyjadřují délku pre-expozice ve dnech

**tloušťka oxidu stanovená z hmotnostních přírůstků (UJP Praha,a.s.)

*numbers denote pre-exposure in days

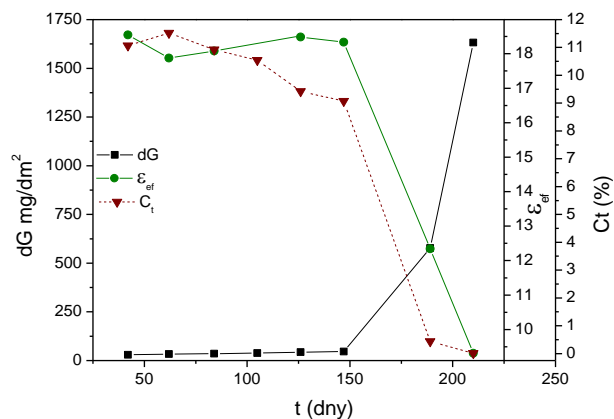
**oxide thickness estimated from weight gains (UJP Praha,a.s.)



Obr. 3 Závislost hmotnostního přírůstku dG (stanoveno UJP) efektivní dielektrické konstanty oxidu ϵ_{ef} , a procentuálního zastoupení tetragonálního oxidu C_t , stanoveného Ramanovou spektroskopií [5] na délce pre-expozice v 70mg/l LiOH/360 °C pro slitinu Zr-Nb-Sn-Fe
Fig. 3 Dependence on pre-exposure in 70 mg/l LiOH at 360°C of weight gains dG of Zr-Nb-Sn-Fe alloy (estimated by UJP), effective dielectric constant ϵ_{ef} , and percentual representation of tetragonal phase C_t (as estimated by Raman spectroscopy [5]).

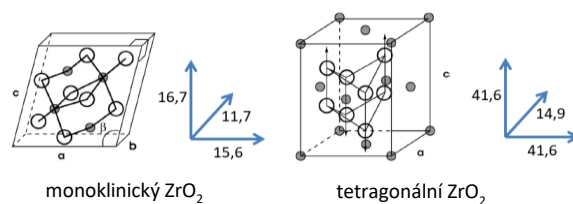
4. Diskuse výsledků

Nalezené poklesy dielektrické konstanty korelují velmi dobře se současným poklesem obsahu tetragonální fáze. To je v dobré shodě s předpoklady uváděnými v literatuře.



Obr. 4 Závislost hmotnostního přírůstku dG (stanoveno UJP) efektivní dielektrické konstanty oxidu ϵ_{ef} , a procentuálního zastoupení tetragonálního oxidu C_t , stanoveného Ramanovou spektroskopií [5] na délce pre-expozice v 70mg/l LiOH/360 °C pro slitinu Zr-Nb-Fe
Fig. 4 Dependence on pre-exposure in 70 mg/l LiOH at 360°C of weight gains dG of Zr-Nb-Fe alloy (estimated by UJP), effective dielectric constant ϵ_{ef} , and percentual representation of tetragonal phase C_t (as estimated by Raman spectroscopy [5]).

Podle výsledků experimentálních i teoretických dielektrických studií leží dielektrická konstanta monoklinické fáze výrazně níže než tetragonální fáze (obr. 5). U monoklinického oxidu se udává rozmezí dielektrické konstanty 12–22 [6–10]. Teoretická analýza udává pro m-oxid hodnotu 19,7 [11]. U tetragonálního oxidu zirkoničitého je známa velmi silná anisotropie dielektrické konstanty. Průměrná statická dielektrická konstanta stanovená phononovou analýzou je pro t-oxid 46,6 [11]. Další studie udávají pro t-oxid hodnoty 42–46 [12], 40 [6, 7] a experimentální studie [7] udává hodnotu 38.



Obr. 5 Mřížkové příspěvky ke statické dielektrické odezvě monoklinické a tetragonální formy oxidu zirkoničitého. Je patrna silná anisotropie u tetragonální fáze (zjednodušeno podle [11])

Fig. 5 Lattice contributions to the static dielectric response of monoclinic and tetragonal forms of zirconium oxide. Strong anisotropy of tetragonal phase is visible (simplified after [11])

Z uvedených údajů vyplývá, že stanovení dielektrické konstanty může být dobrou pomocnou indikací tranzientního děje v korozních vrstvách na povrchu slitin zirkonia, kdy dochází ke snížení obsahu tetragonální

fáze. Tranzient je často hodnocen jen pomocí hmotnostních přírůstků, které jsou často nepříliš výrazné a kombinace Ramanovy a impedanční spektroskopie může velmi dobře přispět k vyhodnocení stavu vzorků.

Nesouhlas mezi výsledky EIS a Ramanovy spektroskopie byl zaznamenán u vzorků slitiny Zr-Nb-Sn-Fe v post-tranzientní fázi. Zde jsme indikovali opětovný vzrůst dielektrické konstanty, který by měl znamenat zvýšení obsahu tetragonálního oxidu. Ramanova spektroskopie toto nepotvrdila. Důvodem je patrně stav, kdy nový post-tranzientní tetragonální oxid se tvoří primárně na rozhraní kov–oxid a je tak patrně mimo dosah paprsků excitačního laseru Ramanova spektrometru. Tento jev bude dále experimentálně ověřen na vzorcích se šikmými řezy, které umožní Ramanovskou analýzu rozhraní kov–oxid.

5. Závěr

Na 19 vzorcích slitin Zr-Nb-Sn-Fe a Zr-Nb-Fe předexponovaných při 360 °C v 70 mg/l roztoku LiOH byla měřena ex-situ elektrochemická impedanční spektroskopie. Z dat byly získány hodnoty efektivní dielektrické konstanty. Výsledky ukazují na velmi dobrou korelaci mezi hodnotou dielektrické konstanty a obsahem tetragonální fáze, stanoveným Ramanovou spektroskopií. Kombinace těchto technik výrazně přispívá k určení stavu oxidu a k potvrzení výsledků stanovení metodou hmotnostních přírůstků.

Poděkování

Autoři děkují Ing. Věře Vrtílkové a kolegům z UJP Praha a.s. za zajištění pre-exponovaných vzorků Zr slitin.

Tato studie vznikla na základě projektu smluvní spolupráce mezi UJP Praha a.s. a Ústavem energetiky VŠCHT Praha. Práce byla podpořena projektem Specifického vysokoškolského výzkumu – č. A1_FT0P 2021 004 „Chemické procesy v energetice XII“.

Literatura

1. Oskarsson M., Ahlberg E., and Pettersson K., *Oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in water and lithiated water at 360°C*. Journal of Nuclear Materials, 295 (2001), 97-108.
2. Renčiuková, V., et al., *Corrosion of zirconium alloys demonstrated by using impedance spectroscopy*. Journal of Nuclear Materials, 510 (2018), 312-321.
3. Macák J., Sajdl P., Tůma L., Frank K., Dašek D.: *Hodnocení korozních vrstev na povrchu slitin zirkonia pomocí impedanční spektroskopie a Ramanovy spektroskopie*, Výzkumná zpráva pro UJP Praha, VŠCHT, 2020
4. Jonscher A. K., *A new understanding of the dielectric relaxation of solids*, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2037.
5. Frank, K., *Použití Ramanovy spektroskopie k fázové analýze oxidů na slitinách zirkonia*. Bakalářská práce. VŠCHT Praha, FTOP (2021)

6. Bingham, D., Tasker P.W., and Cormack A.N., *Simulated grain-boundary structures and ionic conductivity in tetragonal zirconia*. Philosophical Magazine A, 1989. 60(1): p. 1-14.
7. Dwivedi, A. and Cormack A.N., *A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia*. Philosophical Magazine A, 1990. 61(1) 1-22.
8. Waser, R., *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties, and Applications*, 2. ed. R. C. Buchanan (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York 1991; p. 311.
9. Thorp, J.S. and Buckley H.P., *The dielectric constants of current-blackened single crystal yttria-stabilized zirconia*. Journal of Materials Science, 1973. 8(10): p. 1401-1408.
10. Lanagan, M.T., et al., *The dielectric properties of yttria-stabilized zirconia*. Materials Letters, 1989. 7(12): p. 437-440.
11. Zhao, X. and Vanderbilt D., *Phonons and lattice dielectric properties of zirconia*. Physical Review B, 2002. 65(7): p. 075105.
12. Molla, J., et al., *Dielectric properties of alumina/zirconia composites at millimeter wavelengths*. Research report - Ciemat-736, p.5, (1994)

Summary

Recognition of kinetic transient process in corrosion scales of fuel elements by impedance spectroscopy

David Dašek, Petr Roztočil, Jan Macák

The presented study concerns with the corrosion kinetics of two zirconium alloys: Zr-Nb-Sn-Fe and Zr-Nb-Fe. Alloy samples were pre-exposed at 360 °C in a LiOH solution containing 70 mg/l of lithium ions. Ex-situ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) performed in 0.5 M potassium sulphate solution at 25 °C was used to study the properties of the oxide and kinetic transient effect. Evaluation of the impedance spectroscopy data was based on application of a simple equivalent circuit. The setup of the equivalent circuit conformed to Jonscher's universal law of dielectric response. The analysis of the impedance data was aimed at estimation of non-dispersive capacitance of the oxide formed during the pre-exposure. Effective values of dielectric constant ϵ_{ef} were calculated using the non-dispersive capacitance and the oxide thickness values, calculated from weight gains. For the pre-transient samples relatively higher values of dielectric constants were obtained. Typical pre-transient dielectric constants for Zr-Nb-Sn-Fe alloy ranged between 20–21, while slightly lower values were obtained for Zr-Nb-Fe alloy. In both alloys steep and significant decrease in effective dielectric constant ($\epsilon_{ef} = 9–13$) was found for the transient samples. The decrease correlated very well with the drop in percentage of tetragonal oxide determined by Raman spectroscopy and corresponded to the

increase of the weight gains of the transient samples. Literature data indicate values of dielectric constants for tetragonal zirconium oxide between 38–46, while those for monoclinic oxide are usually presented between 12–22. The evidenced changes in dielectric constants are therefore in agreement with the expected decrease of tetragonal phase fraction in the oxide layer during the transient. In the Zr-Nb-Sn-Fe post-transient samples values of dielectric constant increased again to 18–20, therefore almost to the pre-transient level. This increase was not evidenced with Raman spectroscopy data, which show constant low content of the tetragonal fraction. Possible explanation of this disagreement is the location of the newly formed post-transient tetragonal oxide presumably at the metal/oxide interface. Oxide thickness of the post-transient samples is 4–7 μm and the oxide/metal interface is beyond access of the laser beam of Raman spectrometer.

We can conclude that using ex-situ EIS, the transient was observable in both alloys; the change in the ratio of monoclinic and tetragonal phase can be evaluated based on the difference of effective dielectric constant of the two phases. The Zr-Nb-Sn-Fe alloy showed the onset of the transient after the 105th day of pre-exposure, but the change in the ratio of the monoclinic and tetragonal phases was less significant than in the Zr-Nb-Fe alloy, in which, however, the transient could be observed only after 147 days of pre-exposure. The resulting values of the effective dielectric constant of oxides correlated well with the percentage of tetragonal oxide determined by Raman spectroscopy and with the results of the weight gain method.