

FÁZOVÁ TRANSFORMACE KOROZNÍCH VRSTEV NA POVLA KOVÝCH TRUBKÁCH PALIVOVÝCH ELEMENTŮ. STUDIE RAMANOVOU SPEKTROMETRIÍ

K. Frank^{1,2}, L. Lapčák², J. Macák¹

¹Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28, Praha

²Centrální laboratoře, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28, Praha

Cílem této práce byla fázová analýza korozních vrstev na slitinách zirkonia. Slitiny zirkonia se v prostředí jaderných reaktorů pokrývají ochrannou vrstvou oxidu zirkoničitého, který se ve vzniklých korozních vrstvách vyskytuje ve dvou krystalických modifikacích – monoklinické a tetragonální. Distribuce těchto fází v korozní vrstvě může mít vliv na celkovou korozní rychlost. Ke zjištění složení korozních vrstev byla použita analytická metoda Ramanovy mikrospektroskopie. Použití této metody je výhodné, protože lze ve spektrech korozních vrstev snadno rozlišit monoklinickou a tetragonální fázi. Celkem byly proměřeny vzorky ze dvou slitin. Tyto vzorky prošly stejným teplotním cyklem a byly vystaveny stejnému prostředí. V každé sérii slitina prošla kinetickým přechodem (tzv. tranzientem). Bylo zjištěno, že koroze postupuje dle teoretických předpokladů – tj. že relativní zastoupení tetragonální fáze po tranzientním bodě významně klesne. Rovněž bylo zjištěno, že korozní vrstvy jsou značně heterogenní z hlediska rozložení krystalických modifikací.

Klíčová slova:

korozní slitiny zirkonia, palivové elementy, Ramanova spektroskopie, fázová analýza oxidu zirkoničitého.

Došlo 22. 09. 2021, přijato 10. 11. 2021

1. Úvod

Slitiny zirkonia jsou široce využívány jako materiál povlakových trubek jaderného paliva ve vodou chlazených reaktorech. Jejich použití je výhodné vzhledem k vlastnostem zirkonia – je mechanicky a chemicky stálé, vyznačuje se velmi nízkou absorpcí tepelných neutronů a je velmi odolné vůči korozní degradaci. Tato odolnost souvisí s tvorbou vysoce odolné oxidické vrstvy s dobrými protikorozními ochrannými vlastnostmi [1].

Chování povrchového oxidu značně ovlivňuje kinetiku koroze slitin zirkonia. V počátečních fázích se předpokládá parabolický až kubický průběh koroze, odpovídající zpomalení korozní rychlosti s růstem oxidické vrstvy. Po určité době nicméně dochází k časově omezenému růstu korozní rychlosti. Tato fáze koroze se označuje jako přechod (tranzient). Při tranzientu dojde k uvolnění tlakových napětí kumulujících se v oxidu během růstu. Tlaková napětí stabilizují v oxidu tetragonální fázi ($t\text{-ZrO}_2$). Tato fáze má po uvolnění napětí tendenci přecházet na fázi monoklinickou ($m\text{-ZrO}_2$) [2]. Při fázové přeměně může dojít vlivem změny molárního objemu ke vzniku mikrotrhlin v oxidické vrstvě [3] a ke vzrůstu korozní rychlosti, která se opět zpomalí po vytvoření nové oxidické subvrstvy na rozhraní kov/oxid. Doba trvání pre-tranzientní fáze i intenzita tranzientu je závislá na více faktorech. Kromě vlastností dané slitiny zirkonia jsou to parametry expozičního prostředí, tedy teplota, tlak a chemické složení [4].

Znalost poměru $t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$ je jedním z důležitých parametrů, které vypovídají o aktuálním stavu oxidické ochranné vrstvy a tudíž je vhodné jej sledovat. Ke studiu je výhodné použít sérii vzorků s různou dobou pre-expozice. K urychleným korozním testům se jako pre-expoziční prostředí často používají vodné roztoky LiOH.

K analýze molekulární struktury oxidické vrstvy se s výhodou používá Ramanova spektrometrie. Tato metoda je rychlá, nedestruktivní a umožňuje určit distribuci zmíněných krystalických modifikací ZrO_2 v oxidické vrstvě.

Cílem této práce bylo zjistit distribuci monoklinické a tetragonální fáze oxidu zirkoničitého v oxidické vrstvě vytvořené po různě dlouhé expozici v korozním prostředí, a tedy v různé fázi kinetiky. Distribuce obou fází je vyjádřena pomocí relativního zastoupení tetragonální fáze ve směsi $t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$.

2. Experimentální část

Analýza byla provedena na sérii vzorků dvou slitin. Jednalo se o slitinu typu Zr-Nb-Fe a slitinu Zr-Nb-Sn-Fe. Vzorky měly formu trubiček o průměru 9 mm a délce 30 mm. Vzorky prošly zrychleným korozním testem v autoklávech podle normy ASTM – G2M-88 “Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 633 °K or in Steam at 673 °K”. Parametry pre-expozice byly následující: teplota 360 °C, tlak 19 MPa a prostředí Li^+ iontů ve formě LiOH o koncentraci 70 mg/l. Série Zr-Nb-Sn-Fe obsahovala 10 vzorků, série Zr-Nb obsahovala vzorků 8. U všech vzorků byl změřen přírůstek hmotnosti během expozice v autoklávu (tab. 1, obr. 1).

Ramanova spektra korozních vrstev byla měřena na disperzním Ramanově spektrometru DXR Raman Microscope firmy Thermo Scientific. Podmínky měření ukazuje Tab. .

Kvantitativní analýza byla provedena podle rovnice, navržené Godlewskim [2]:

$$C_t = \frac{I_t(280)}{I_t(280) + I_m(180) + I_m(190)} \quad (1)$$

kde $I_t(280)$ je intenzita pásu t-ZrO₂ v 280 cm⁻¹, $I_m(180)$ je intenzita pásu m-ZrO₂ v 180 cm⁻¹ a $I_m(190)$ je intenzita pásu m-ZrO₂ v 190 cm⁻¹. Po vynásobení C_t stem je výsledkem relativní procentuální zastoupení t-ZrO₂ ve směsi monoklinické a tetragonální fáze, tj. v oxidické vrstvě.

Tab. 1 Seznam vzorků a hmotnostní přírůstky
Tab. 1 List of the samples and the weight gains

slitina Zr-Nb-Sn-Fe		slitina Zr-Nb-Fe	
vzorek*	ΔG^{**} [mg/dm ²]	vzorek	ΔG [mg/dm ²]
Z/21	21,6	T/42	29,7
Z/42	26,9	T/62	33,8
Z/62	30,9	T/84	35,8
Z/84	34,3	T/105	38,3
Z/105	39,0	T/126	42,1
Z/126	53,7	T/147	45,7
Z/147	67,6	T/189	577,9
Z/189	80,73	T/210	1632,2
Z/205	78,15		

*čísla vyjadřují délku pre-expozice ve dnech

**hmotnostní přírůstky stanoveny UJP Praha,a.s.

*numbers denote pre-exposure in days

**weight gains estimated by UJP Praha,a.s.

Tab. 2. Parametry analýzy

Tab. 2. Raman analysis parameters

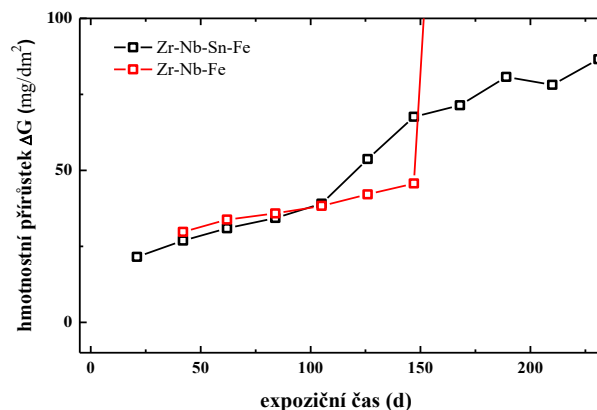
Parametr	Hodnota
Objektiv [zvětšení]	50
Doba expozice [s]	10
Počet expozic	10
Počet expozic pozadí	10
Vlnová délka laseru [nm]	532
Výkon laseru [mW]	8
Apertura	50 μ m pinhole

Na každém vzorku bylo provedeno celkem 20 měření na náhodně vybraných místech povrchu. Těchto dvacet měření bylo zprůměrováno pro získání reprezentativní hodnoty C_t pro každý vzorek. Vedle parametru C_t byla vypočítána směrodatná odchylka této hodnoty. Následně byl sestaven graf závislosti parametru C_t na době expozice vzorků. Dále bylo z dvaceti spekter získáno průměrné spektrum.

3. Výsledky a diskuse

Výsledky experimentu jsou prezentovány ve dvou podobách, a to v podobě spektrální a podobě zmíněné grafické závislosti parametru C_t na době expozice vzorků. Spektrální výsledky ukazují obr. 2 a 3.

Ze spektrálních výsledků je patrný pokles intenzity pásu tetragonální fáze u 280 cm⁻¹. Jak již bylo zmíněno, během tranzientu dochází k přeměně tetragonální fáze ZrO₂ na monoklinickou.



Obr. 1. Závislost hmotnostních přírůstků na době expozice. Ke kinetickému tranzientu zřejmě dochází po 105 dnech expozice (u slitiny Zr-Nb-Sn-Fe), respektive 150 dnech expozice (u slitiny Zr-Nb-Fe)

Fig.1. Dependence of weight gains on exposure time. Kinetic transient occurs after 105 and 150 days for alloy Zr-Nb-Sn-Fe and Zr-Nb-Fe, respectively

Pokles intenzity pásu odpovídajícího tetragonální fázi (tj. pás kolem 280 cm⁻¹) mezi dvěma vzorky tedy indikuje průchod kinetickým tranzientem. Závislost relativního zastoupení tetragonální fáze v oxidické vrstvě na době pre-expozice ukazují obr. 4 a 5.

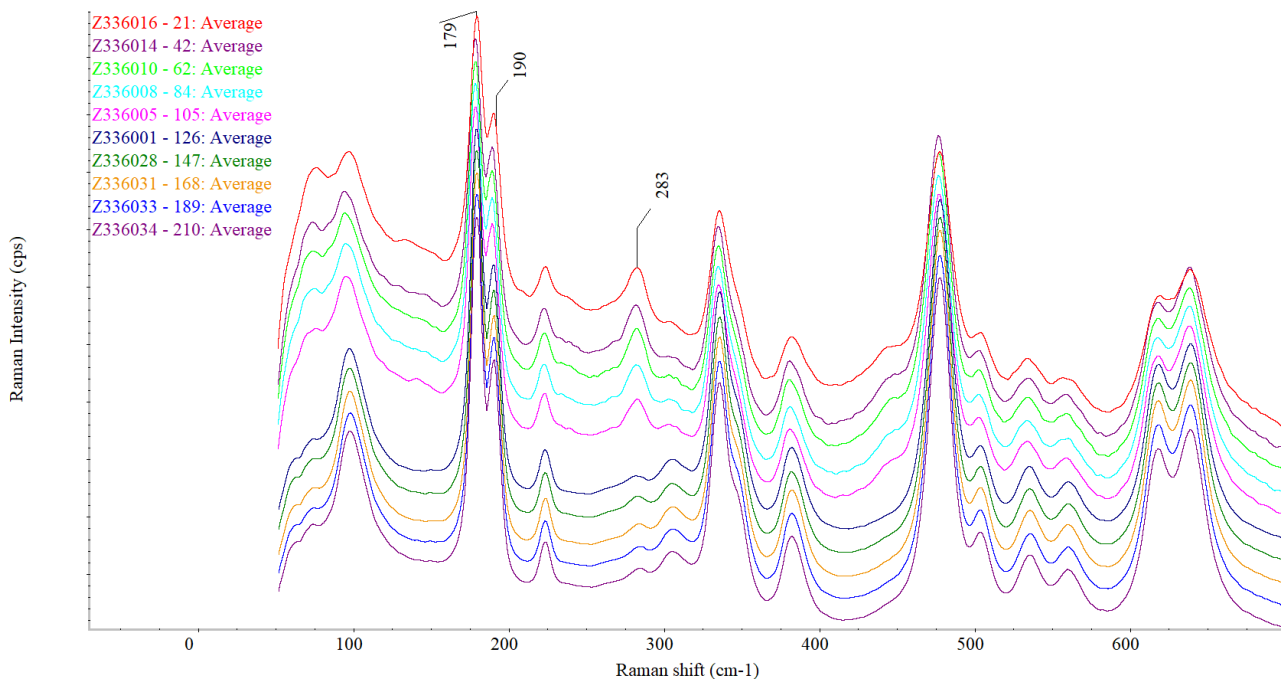
Tranzient je doprovázen významným poklesem parametru C_t , a tudíž lze z výše uvedených závislostí potvrdit, zda nárůsty korozní rychlosti na kinetických křivkách skutečně odpovídají tranzientům. Podle výsledků získaných Ramanovou spektroskopii slitina Zr-Nb-Sn-Fe prošla tranzientem mezi 105. a 126. dnem expozice a slitina Zr-Nb-Fe mezi 147. a 189. dnem expozice. Jak je patrné z Obr. , souhlasí námi nalezené poklesy obsahu tetragonální fáze velmi dobře s časy lokálního vzrůstu korozní rychlosti naměřenými metodou hmotnostních přírůstků.

Ze závislostí prezentovaných na obr. 4 a 5 jsou patrné značně vysoké hodnoty směrodatných odchylek parametru C_t , zejména ve fázi před tranzientem. To je způsobeno vysoce nerovnoměrnou distribucí obou fází v oxidu před tranzientem. Směrodatná odchylka zde tedy neslouží k odhadu chyby měření, protože zde neexistuje „správná“ hodnota výsledku experimentu.

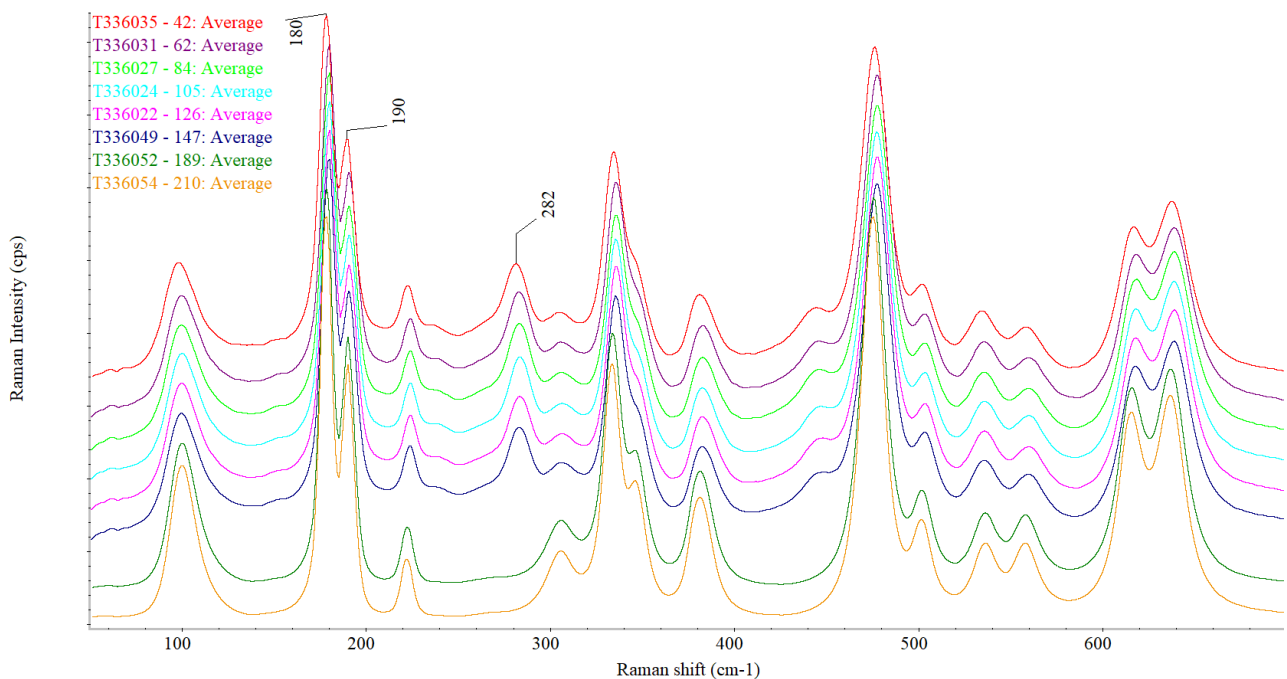
4. Závěr

Pomocí Ramanovy spektrometrie bylo určeno složení oxidických vrstev. V průběhu korozních testů sestavených závislostí parametru C_t na době expozice byl sledován postup koroze a následně byly z těchto dat určeny přibližné časy kinetických tranzientů.

Výrazný pokles obsahu tetragonální formy oxidu zirkoničitého v korozní vrstvě koreluje velmi dobře se vzrůstem korozní rychlosti na kinetických křivkách obou slitin a potvrzuje tak předpoklad, že během tranzientu dochází k fázové přeměně tetragonálního oxidu zirkoničitého na monoklinický.



Obr. 2. Průměrná spektra vzorků slitiny Zr-Nb-Sn-Fe. Čísla v legendě označují délku expozice ve dnech. Pásek tetragonální fáze ve 280 cm^{-1} je zřejmě nižší ve spektrech vzorků exponovaných nad 105 dní
Fig. 2. Average Raman spectra of Zr-Nb-Sn-Fe samples. Numbers in legend denote exposure in days. Tetragonal phase band intensity at 280 cm^{-1} is apparently lower in spectra of samples exposed over 105 days



Obr. 3 Průměrná spektra vzorků slitiny Zr-Nb-Fe. Čísla v legendě označují délku expozice ve dnech. Spektra vzorků exponovaných nad 147 dní vykazují zřejmě pokles ve výšce pásu tetragonální fáze 280 cm^{-1}
Fig. 3. Average Raman spectra of Zr-Nb-Fe samples. Numbers in legend denote exposure in days. Intensity of tetragonal phase band at 280 cm^{-1} is apparently lower in spectra of samples exposed over 147 days

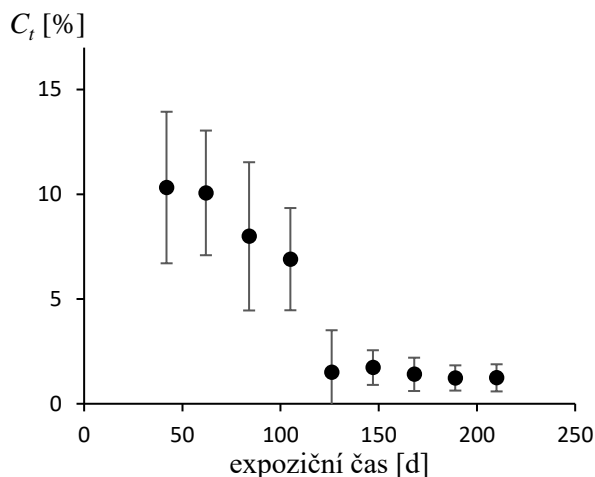


Fig. 4 Závislost relativního zastoupení t-ZrO₂, vyjádřeného parametrem C_t na době expozice vzorků slitiny Zr-Nb-Sn-Fe. Chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky C_t

Fig. 4 Dependence of relative abundance of t-ZrO₂ on exposure time of Zr-Nb-Sn-Fe samples. Standard deviations of C_t expressed as error bars

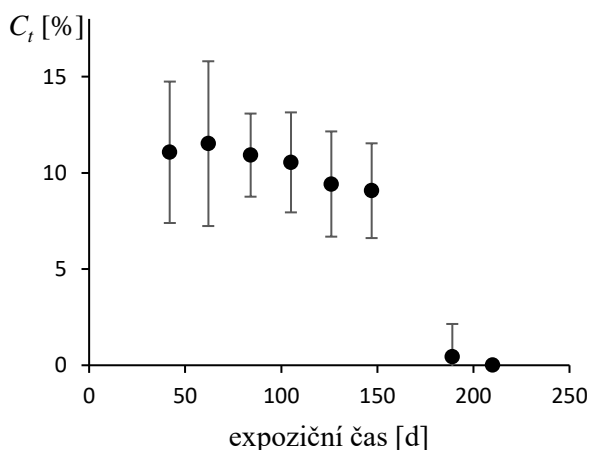


Fig. 5 Závislost relativního zastoupení t-ZrO₂, vyjádřeného parametrem C_t na době expozice vzorků slitiny Zr-Nb-Fe. Chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky C_t

Fig. 5 Dependence of relative abundance of t-ZrO₂ on exposure time of Zr-Nb-Fe samples. Standard deviations of C_t expressed as error bars

Na základě výsledků lze předpokládat, že v případě různých slitin a stejných podmínek jejich zrychlených korozních testů závisí čas potřebný k dosažení kinetického tranzientu na obsahu a typu legur a na dalších výrobních postupech dané slitiny. Výsledky rovněž ukázaly, že distribuce obou fází ve vzorcích před tranzientním bodem je značně nerovnoměrná. Toto dokládají vysoké hodnoty směrodatných odchylek parametru C_t . Bylo potvrzeno, že Ramanova spektrometrie je vhodnou metodou ke kvantitativní fázové analýze oxidické vrstvy.

Další práce budou věnovány porovnání výsledků analýzy korozních vrstev Ramanovou spektroskopií [5] s výsledky získanými měřeními impedančních spekter slitin zirkonia [6].

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_FTOP_2021_004 „Chemické procesy v energetice XII“.

Literatura

1. COX, B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, sv. 336, č. 2-3, s. 331-368. ISSN 00223115.
2. GODLEWSKI, J. et al. Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O¹⁸. In *Proceedings of the Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*, Philadelphia, 1991, EUCKEN, C. a GARDE, A.M. Eds. American Society for Testing and Materials, 416-436.
3. BOUVIER, P. et al. A Raman study of the nanocrystallite size effect. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, sv. 300, s. 118-126. ISSN 00223115.
4. PARK, J.-Y. et al. Corrosion behavior of Zr alloys with a high Nb content. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, sv. 340, č. 2-3, s. 237-246. ISSN 00223115.
5. DAŠEK, D. Vliv přechodových dějů na změny vlastností oxidických vrstev na slitinách zirkonia. Bakalářská práce VŠCHT Praha, 2021.
6. FRANK, K. Použití Ramanovy spektroskopie k fázové analýze oxidů na slitinách zirkonia. Bakalářská práce VŠCHT Praha, 2021.

Summary

Phase transformation of the corrosion layers on nuclear fuel cladding. Raman spectroscopy study.

Kryštof Frank, Ladislav Lapčák, Jan Macák

The goal of this work was the phase analysis of corrosion layers on zirconium alloys. In the environment of nuclear reactors, zirconium alloys are covered with a protective layer of zirconium oxide, which occurs in two crystalline modifications - monoclinic and tetragonal. The distribution of these phases in the corrosion layer can

affect the overall corrosion rate. Raman spectroscopy was used to determine the composition of the corrosion layers. The use of this method is advantageous because the monoclinic and tetragonal phases can be easily distinguished in the spectra of the corrosion layers. In total, samples of two alloys were measured. The samples were pre-exposed at 360 °C in Li⁺ containing water (70 mg/l Li as LiOH) . Exposure times were between 21 d and 231 d, so the series contained both pre- and post- transition samples. The relative proportion of the tetragonal phase decreases significantly after the transient. It has also been found that the corrosion layers are highly heterogeneous in terms of the distribution of crystalline modifications.