

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

STUDIUM OXIDOVÝCH VRSTEV NA SLITINÁCH ZIRKONIA RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ

PAVEL SIALINI^a, PETR SAJDL^a, LADISLAV LAPČÁK^b a VĚRA VRTÍLKOVÁ^c

^a Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6, ^c UJP Praha a.s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha 5
sialinip@vscht.cz

Došlo 10.12.19, přijato 20.4.20.

Klíčová slova: oxidace slitin zirkonia, oxidy zirkonia, Ramanova spektroskopie

Úvod

Slitiny zirkonia našly největší uplatnění v jaderné energetice jako opláštění paliva. Hlavními legujícími prvky slitin zirkonia jsou niob a cín. K nejdůležitějším vlastnostem, kvůli kterým se slitiny zirkonia používají v jaderné energetice, patří především nízký účinný průřez pro zachyt tepelných neutronů, dobrá tepelná vodivost, dobrá korozní odolnost, vyhovující mechanické vlastnosti v rozmezí teplot použitého média a odolnost proti změnám způsobeným zářením^{1–5}.

Chemická odolnost slitin zirkonia je způsobena vznikem pasivního filmu na povrchu kovu. Průběh růstu oxidické vrstvy je v počáteční fázi řízen (sub)parabolickou nebo kubickou závislostí. Tato oxidační fáze se nazývá pretranzitní režim. Postupně, jak vrstva oxidu roste směrem do kovu, vznikají v této vrstvě vlivem mechanického napětí různé póry, trhliny a vakance, kdy dochází k akceleraci růstu oxidické vrstvy. Období zrychleného růstu oxidu se nazývá kinetický či tranzitní přechod. Po prvním kinetickém přechodu se kinetika řídí sledem subparabolických zákonů, které jsou podobné režimu před

přechodem. V dlouhých časech expozice, po několika proběhlých tranzitních přechodech, pak lze oxidační kinetiku vyjádřit vztahem, který je přibližně lineární. K vlastnímu tranzitnímu přechodu dochází při určité tloušťce oxidické vrstvy, která je nazývána tranzitní tloušťkou (bodem)^{3,6–12}. Hodnota této tranzitní tloušťky se pohybuje podle druhu slitiny přibližně mezi 1,5–3,0 μm (cit.^{2,8,13–16}).

Difuze kyslíku je často považována za řídicí mechanismus oxidace slitiny. Kyslík difunduje z rozhraní oxid/prostředí směrem k rozhraní kov/oxid. Difuze kyslíku může probíhat po hranicích zrn a přes další poruchy, jako jsou vakance v krystalické struktuře oxidu. Difuze kyslíku k rozhraní kov/oxid není zcela objasněna^{1,7–10,15}. Jedna z možností zkoumání tohoto jevu je oxidace slitiny, která má předem připravenou vrstvu oxidu obsahující v molekulách isotop kyslíku ¹⁶O, v isotopicky čistěném vodném prostředí, kdy je v molekulách vody přítomen isotop kyslíku ¹⁸O. Po expozici vzorku v tomto prostředí lze využít ke zkoumání oxidické vrstvy Ramanovu spektroskopie, která je schopna při analýze odlišit příslušné krystalické fáze oxidu^{17–24}. Přes celou korozní vrstvu se obvykle vyskytuje monoklinická fáze oxidu m-ZrO₂ a na rozhraní kov/oxid se vyskytuje úzká oblast tetragonálního oxidu t-ZrO₂ (cit.^{17,19,21,23,24}). Fáze t-ZrO₂ se může vyskytovat i mezi jednotlivými zrny m-ZrO₂ (cit.^{2,4,8,12}). Stabilizace t-ZrO₂ na rozhraní kov/oxid také není zcela plně objasněna, kdy mezi zvažované faktory působící na stabilizaci t-ZrO₂ patří tlakové napětí v oxidu, velikost zrn oxidu, chemické dopování^{18,19,21,24} a také radiační zatížení materiálu²².

Práce se zabývá možnostmi zkoumání korozní vrstvy na slitinách zirkonia Ramanovou spektroskopií po dvou-
stupňové expozici v isotopicky odlišných prostředích.

Experimentální část

Expozice v autoklávech

Pro experimenty byly použity vzorky ze slitiny zirkonia E110 a Zircaloy-4W ve formě trubek o výšce 30 mm, vnějším průměru 9,1 mm a tloušťce stěny 0,8 a 0,6 mm. Vzorky prošly dvojstupňovou oxidací, kdy byly nejdříve exponovány po dobu 1259 dnů v laboratořích UJP Praha a.s. za chemických podmínek prostředí tlakovodního reaktoru,

Tabulka I
Obsah legujících prvků

Slitina	Zr	Nb	Sn	Fe	N	C	O
E110	zbytek	1,07±0,1	–	–	25±5	max 100	400±100
Zircaloy4W	zbytek	–	1,32	0,30	20	140	0,12

Tabulka II
Parametry expozic v prostředí H_2^{18}O

Slitina	Parametry expozic		
	T [°C]	p [MPa]	t [h]
E110	450	1,2	336
Zircaloy-4W	450	1,7	336

keré obsahovalo 0,105 hm.% boru ve formě H_3BO_4 , 0,00159 hm.% draslíku ve formě KOH a 0,0001 hm.% Li ve vodném roztoku při teplotě 360 °C. Slitiny E110 a Zircaloy-4W byly dodány společností TVEL, Rusko resp. Westinghouse, USA. Chemické složení slitin poskytnuté dodavatelem je uvedeno v tab. I.

Následně byly vzorky exponovány v experimentálním autoklávu pro malé objemy expozičního média za použití 3,5 cm³ média H_2^{18}O (> 98 hm.%), které bylo vyrobeno společností Rotem Industries Ltd., Izrael (šarže č.: 109801R-P). Informace o následných expozicích jsou uvedeny v tab. II.

Teplota 450 °C pro experimenty v prostředí páry H_2^{18}O byla zvolena z důvodu zvýšení rychlosti korozních dějů, při zachování dostatečné korozní odolnosti slitiny. Dosahované tlaky během experimentů jsou rozdílné z důvodu obtížnosti regulace tlaku při použití malého množství expozičního média. Dostupná literatura však uvádí, že kinetika oxidace zirkonia je na tlaku nezávislá³. Tloušťka vrstvy oxidu byla odhadnuta z přírůstku hmotnosti vztaženého na plochu, kdy 1 μm = 14,86 mg dm⁻² za předpokladu, že přírůstek hmotnosti je způsoben kyslíkem v nově narostlém oxidu¹⁰.

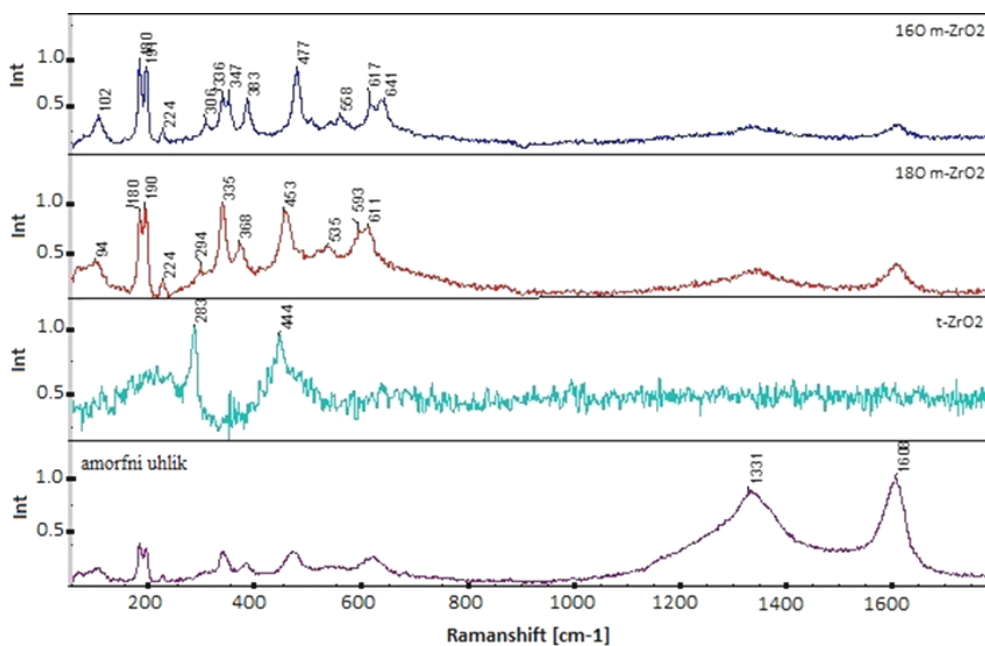
Ramanova spektroskopie

Instrumentace

Ze vzorků byly následně připraveny výbrusy pro analýzu Ramanovou spektroskopií. Na vzorcích byla analyzována korozní vrstva na vnější části trubky. Ramanova spektra byla naměřena Ramanovým disperzním spektrometrem firmy ThermoScientific-model DXR Microscope, který je vybaven konfokálním mikroskopem Olympus. Jako excitační zdroj sloužil diodový Nd:YAG laser o vlnové délce 532 nm a výstupním výkonu 10 mW. Skenování realizovala mřížka 900 linií mm⁻¹. Detektorem byla multi-kanálová termoelektricky chlazená CCD kamera. Vzorky byly měřeny při zvětšení 100× s měřicí stopou přibližně 1 μm². Na každém vzorku byla zmapována oblast korozní vrstvy o velikosti asi 150 μm² s krokem 1 μm v obou směrech. Spektra byla získána aperturou 50 μm. Měření proběhlo při výkonu 8 mW, měřícím času 5 s a s 5 akumulacemi spektra. Rozlišení metody je při tomto nastavení 1 μm. Na vzorcích byl studován především výskyt m-Zr¹⁸O₂ spolu s m-Zr¹⁶O₂, dále pak výskyt t-ZrO₂.

Vyhodnocení Ramanových spekter

Různé formy oxidů zirkonia mají odlišná Ramanova spektra. Charakteristické rozptylové pásy pro ZrO₂ se v Ramanově spektru nacházejí mezi vlnovými čísly 180 a 600 cm⁻¹ (cit.^{20–24}). Ukázkové srovnání naměřených spekter ukazuje obr. 1. První dvě spektra ukazují, že obsah ¹⁸O má vliv především na vibrační pásy oxidu mezi 350 a 650 cm⁻¹, zde je vidět výrazný posun o 15–30 cm⁻¹ oproti analogu ¹⁶O směrem k nižším vlnovým číslům. Třetí spektrum odpovídá t-ZrO₂. Obecně má velmi malou intenzitu



Obr. 1. Srovnání typických Ramanových spekter jednotlivých měřených fází

s dvojicí viditelných pásů při vlnočtech 283 a 444 cm^{-1} . Formu $t\text{-ZrO}_2$ tedy nelze vždy dobře odlišit, nicméně pás 283 cm^{-1} je mimo oblast výrazných pásů $m\text{-ZrO}_2$, takže může sloužit jako poměrně dobrý indikátor této formy^{20,21,23,24}. Kromě uvedených forem ZrO_2 je při analýze většiny vzorků přítomen ještě amorfni uhlík, který ukazuje poslední spektrum.

Jak bylo uvedeno v předchozím odstavci, pro $m\text{-Zr}^{18}\text{O}_2$ je typický posun Ramanových pásů v rozsahu vlnočtu 350–650 cm^{-1} . Pro poměrné kvantitativní zastoupení této fáze byl nakonec brán poměr intenzity pásu okolo 457 cm^{-1} vůči součtu intenzity pásu 457 cm^{-1} a intenzity pásu 477 cm^{-1} . Ramanova linie okolo 477 cm^{-1} odpovídá stejnému analogickému vibračnímu módu $m\text{-Zr}^{16}\text{O}_2$. Na uvedených pozicích byla pozorována nejvýraznější možnost odlišení vibračních pásů oxidů s různými isotopy kyslíku. Matematický zápis vztahu je uveden v rovnici (1).

$$m\text{Zr}^{18}\text{O}_2 = \frac{I_{457 \text{ cm}^{-1}}}{I_{457 \text{ cm}^{-1}} + I_{477 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

Příklad odečtení intenzit pásů z Ramanova spektra je vyobrazen na obr. 2, kdy první Ramanovo spektrum představuje oblast s vysokým obsahem $m\text{-Zr}^{16}\text{O}_2$ ve vrstvě oxidu a odečtení intenzity pásu bylo provedeno na pozici 476 cm^{-1} . Druhé spektrum potom představuje oblast s vysokým obsahem $m\text{-Zr}^{18}\text{O}_2$ v oxidu s hlavním vrcholem intenzity pásu na pozici 453 cm^{-1} , poslední spektrum představuje podobný podíl isotopů v oxidu.

Výsledky a diskuse

Gravimetrická analýza

Celkové přírůstky hmotnosti vztažené na plochu vzorku (WG) a z nich stanovené přírůstky tloušťky oxidu (X) po dlouhodobé (360 °C) a krátkodobé (450 °C) expozici jsou uvedeny v tab. III.

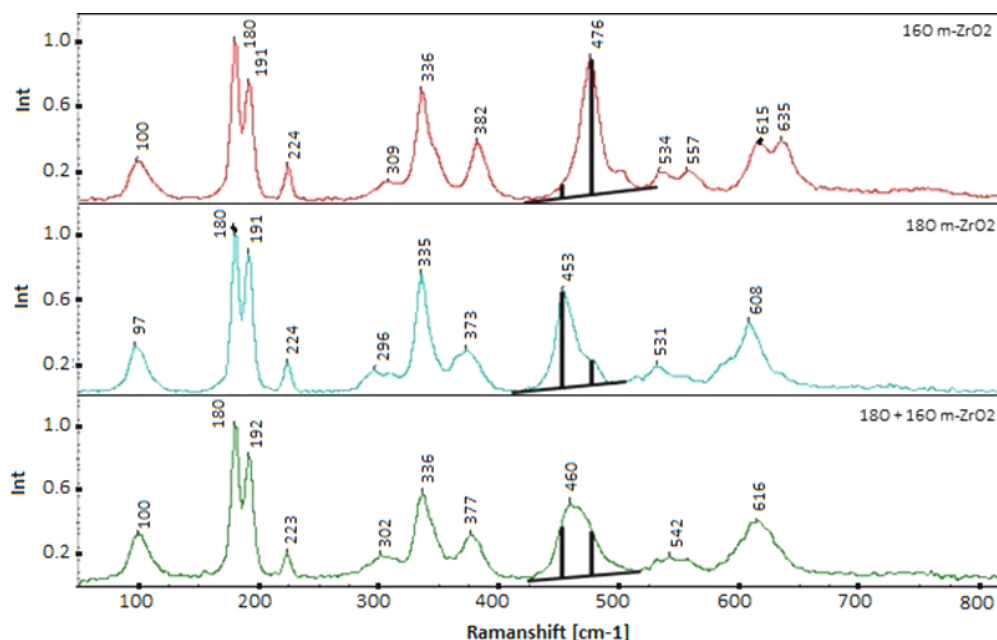
Z výsledků gravimetrické analýzy je patrné, že slitina E110 vykazuje lepší korozní odolnost při dlouhých expozičních časech, což je v souladu s předchozími pracemi²⁵. Výrazně vyšší rychlost oxidace slitiny Zircaloy-4W při druhé expozici může být vysvětlena tím, že vzorek zrovna procházel kinetickým přechodem.

Ramanova spektroskopie

Kvalitativní hodnocení

Na obr. 3 (E110) a obr. 4 (Zircaloy-4W) jsou zobrazeny kvalitativní distribuční mapy jednotlivých forem ZrO_2 pořízené Ramanovou spektroskopií. Pro sledování rozložení forem oxidu byl typicky pro jednotlivé fáze vynášen korelační konturový graf, který ukazoval podobnost změřených spekter se spektrem přibližně odpovídajícím dané čisté fázi. Pro případ ^{18}O se tedy nejedná přímo o procentuální zastoupení ve smyslu výše vzpomínaného poměru. Spektra nejpodobnější příslušné fázi jsou na obr. 3 a obr. 4 do červena, nejodlišnější modrá.

Pomocí Ramanovy spektroskopie a konfokálního mikroskopu byla celková tloušťka korozní vrstvy vzorku



Obr. 2. Příklad odečtení intenzity dvou hraničních forem $m\text{-ZrO}_2$ s isotopy ^{16}O a ^{18}O , a smíšené formy $m\text{-ZrO}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_2$ na vzorku E110

Tabulka III
Výsledky gravimetrické analýzy

Slitina	Expozice 360 °C		Expozice 450 °C	
	WG [mg dm ⁻²]	X [μm]	WG [mg dm ⁻²]	X [μm]
E110	319,69	21,5	27,61	1,9
Zircaloy-4W	437,51	29,4	95,12	6,4

E110 odhadnuta na přibližně 23 μm. Korozní vrstva analyzovaná na vzorku E110 vykazuje pásovou strukturu rozdělení isotopu ¹⁸O. Forma oxidu m-Zr¹⁸O₂ byla pozorována především ve dvou hlavních páslech ve vzdálenosti 6–9 μm a 11–14 μm a jednom méně zřetelném spíše nesouvislém pásu ve vzdálenosti 18–20 μm od rozhraní kov/oxid (obr. 3A). Rozložení fáze m-Zr¹⁶O₂ podle očekávání doplňuje předchozí formu m-Zr¹⁸O₂ (obr. 3B). Fáze m-Zr¹⁶O₂ byla hlavní fází oxidické vrstvy mimo oblasti obsahující m-Zr¹⁸O₂ a t-ZrO₂, který byl nalezen ve formě podélné vrstvy na rozhraní kov/oxid a tloušťka této vrstvy se pohybovala mezi 1–2 μm (obr. 3C).

Pro vzorek slitiny Zircaloy-4W se zjištěná tloušťka korozní vrstvy pomocí Ramanovy spektroskopie a konfokálního mikroskopu pohybovala mezi 35 až 38 μm. Oblast s fází m-Zr¹⁸O₂ se nachází v blízkosti rozhraní kov/oxid a zasahuje od tohoto rozhraní do hloubky přibližně 7 až 8 μm (obr. 4A). Fáze m-Zr¹⁶O₂ pak doplňuje zbytek korozní vrstvy. Fáze m-Zr¹⁶O₂ je v podstatě homogenní od tloušťky 8 μm ve vzdálenosti od rozhraní kov/oxid, směrem k rozhraní oxid/okolí (obr. 4B). Fáze t-ZrO₂ byla při

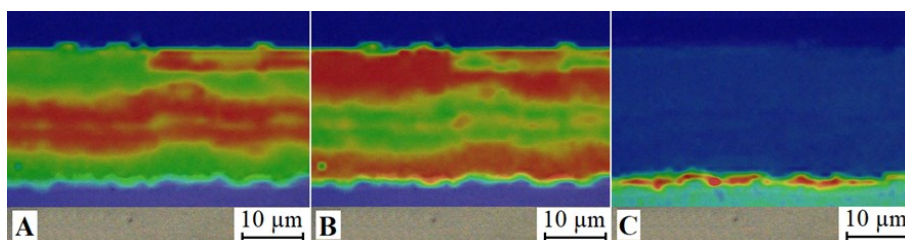
analýze vrstvy také nalezena, kdy se vyskytuje v jednotlivých lokalizovaných oblastech na rozhraní kov/oxid (obr. 4C).

Různé tloušťky oxidu zjištěné pomocí dvou různých metod mohou být způsobeny rozlišovací schopností Ramanovy spektroskopie s použitou optickou metodou či rozdílnými rychlostmi oxidace vnitřní a vnější strany vzorku.

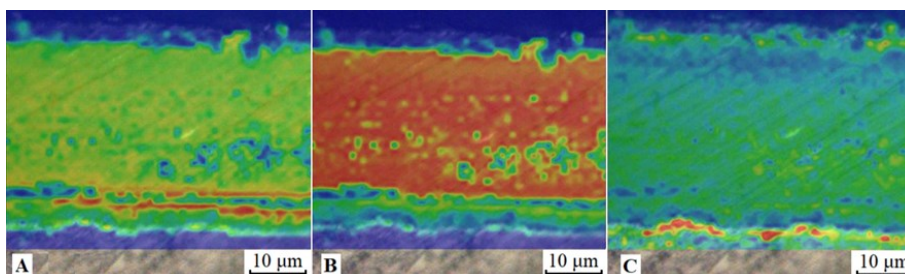
Kvantitativní hodnocení

V předchozích odstavcích byla přítomnost oxidu zirkonia obsahující isotope ¹⁸O sledována kvalitativně na základě korelace naměřených spekter se spektrem m-Zr¹⁸O₂. Pro kvantitativní hodnocení obsahu isotopu ¹⁸O v korozní vrstvě byl použit poměr z rovnice (1). Tento poměr byl vnesen do map na obr. 5 a 6 (slitina E110 a Zircaloy-4W), které jsou doplněny o barevnou škálu, která barevně rozlišuje relativní zastoupení isotopu ¹⁸O v korozní vrstvě. V případě zobrazení konturových map má pro tento poměr smysl uvažovat pouze oblasti, kde se nalézá alespoň jedna forma monoklinické fáze oxidu m-ZrO₂. Relevantní je tedy pouze zobrazený poměr v hlavní oblasti, která je na obr. 5 a 6 ohraničena černým obdélníkem.

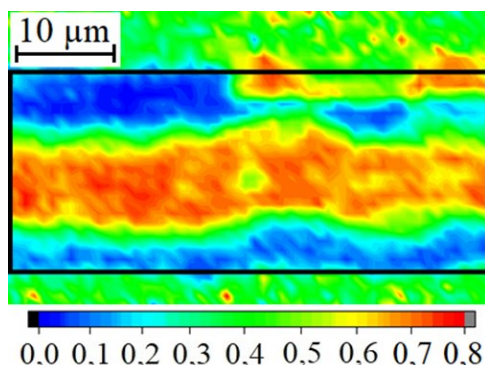
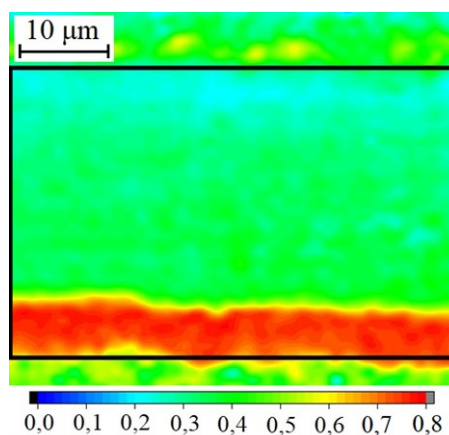
Oblasti s vyšším obsahem isotopu kyslíku ¹⁸O v korozní vrstvě odpovídají kvalitativní analýze. Obecně se dá říct, že na vzorcích bylo pozorováno heterogenní rozložení ¹⁸O v korozní vrstvě ZrO₂. Naměřená spektra většinou odpovídají skoro celému koncentračnímu rozsahu od 0,1 (prakticky bez ¹⁸O) až po 0,8 (spektrum 100% Zr¹⁸O₂). Pro vzorek slitiny E110 byla zjištěna průměrná relativní koncentrace m-Zr¹⁸O₂ ve dvou hlavních páslech přibližně 65 % a ve vedlejším pásu s obsahem příslušného isotopu, který se nachází blíže rozhraní oxid/okolí, kolem



Obr. 3. Distribuční a korelační mapy jednotlivých fází oxidu v korozní vrstvě na slitině E110; A: m-Zr¹⁸O₂, B: m-Zr¹⁶O₂, C: t-ZrO₂



Obr. 4. Distribuční a korelační mapy jednotlivých fází oxidu v korozní vrstvě na slitině Zircaloy-4W; A: m-Zr¹⁸O₂, B: m-Zr¹⁶O₂, C: t-ZrO₂

Obr. 5. Poměr intenzit $I(457)/(I(457)+I(477))$ E110Obr. 6. Poměr intenzit $I(457)/(I(457)+I(477))$ Zircaloy-4W

35 %. Relativní průměrná koncentrace $m\text{-Zr}^{18}\text{O}_2$ v korozní vrstvě vzorku slitiny Zircaloy-4W byla přibližně 80 %, kdy tato forma byla umístěna v souvislém pásu o tloušťce 7 až 8 μm na rozhraní kov oxid. Ve zbytku korozní vrstvy pak byla obsažena výlučně forma $m\text{-Zr}^{16}\text{O}_2$.

V případě oblasti blízko rozhraní kov/oxid obsahující ^{18}O na slitině Zircaloy-4W se pravděpodobně jedná o během druhé expozice narostlou vrstvu oxidu obsahující tento isotope. Pro vysvětlení rozdílné distribuce bude potřeba společně s Ramanovou spektroskopií využít také další techniky vhodné ke studiu oxidické vrstvy (např. optické metody, skenovací elektronová mikroskopie), aby bylo zjištěno, jestli pásy na slitině E110, které obsahují zvýšené množství isotope ^{18}O , neobsahují menší trhliny nebo póry, které mohou sloužit buď jako zkratky nebo pasti pro difundující oxidační činidla²⁶ a rozhodnout tak, jakým způsobem dochází k vlastní difuzi.

Závěr

Práci byla potvrzena vhodnost Ramanovy spektroskopie pro zkoumání oxidových vrstev na slitinách zirkonia, která dokáže rozlišit jednotlivé formy oxidu ZrO_2 . Za použití vhodné kalibrace pak lze kvantifikovat obsah isotope ^{16}O a ^{18}O obsažených v ZrO_2 . Ve spojení s dalšími technikami se pak jedná o velmi účinnou metodu pro studium oxidické vrstvy a difuze kyslíku skrze tuto vrstvu. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla zjištěna rozdílná distribuce ^{18}O v korozní vrstvě pro slitinu E110 a Zircaloy-4W, kdy budou existovat rozdíly ve způsobu difuze kyslíku skrze tuto vrstvu k rozhraní kov/oxid. K pochopení rozdílného chování bude potřeba dalšího výzkumu.

Financováno z účelové podpory na specifický vysokolekolský výzkum (MŠMT č. 21-SVV/2019).

LITERATURA

- Bojinov M., Karastoyanov V., Kinnunen P., Saario T.: *Corros. Sci.* 52, 54 (2010).
- Likhanskii V. V., Aliev T. N., Kolesnik M. Y., Evdokimov I. A., Zborovskii V. G.: *Corros. Sci.* 61, 143 (2012).
- Dali Y., Tupin M., Bossis P., Pijolat M., Wouters Y., Jomard F.: *J. Nucl. Mater.* 426, 148 (2012).
- Kim H. G., Kim I. H., Park J. Y., Yoo S. J., Kim J. G.: *J. Nucl. Mater.* 451, 189 (2014).
- Gou S., Zhou B., Chen Ch., Yao M., Peng J., Liang X., Zhang J., Li Q.: *Corros. Sci.* 92, 237 (2015).
- Tupin M., Martin F., Bisor C., Verlet R., Bossis P., Chene J., Jomard F., Berger P., Pascal S., Nuns N.: *Corros. Sci.* 116, 1 (2017).
- Zumpicchiati G., Pascal S., Tupin M., Berdin-Méric C.: *Corros. Sci.* 100, 209 (2015).
- Ni N. a 12 spoluautorů: *Acta Mater.* 60, 209 (2012).
- Bojinov M., Cai W., Kinnunen P., Saario T.: *J. Nucl. Mater.* 378, 45 (2008).
- Gong W., Zhang H., Wu C., Tian H., Wang X.: *Corros. Sci.* 77, 391 (2013).
- Kurpaska L., Kozanecki M., Jasinski J. J., Sitarz M.: *Spectrochim. Acta, Part A* 131, 691 (2014).
- Kurpaska L., Lesniak M., Jadach R., Sitarz M., Jasinski J. J., Grosseau-Poussard J.-L.: *J. Mol. Struct.* 1126, 186 (2016).
- Ni N., Lozano-Perez S., Jenkins M. L., English C., Smith G. D. W., Sykes J. M., Grovenor C. R. M.: *Acta Mater.* 62, 564 (2010).
- Barberis P., Frichet A.: *J. Nucl. Mater.* 273, 182 (1999).
- Oskarsson M., Ahlberg E., Andersson U., Pettersson K.: *J. Nucl. Mater.* 297, 77 (2001).
- Likhanskii V., Kolesnik M.: *Corros. Sci.* 87, 416 (2014).
- Harlow W., Lang A. C., Demaske B. D., Phillipot S. R., Taheri M. L.: *Scripta Materialia* 145, 95 (2018).

18. Mi H., Mikael S., Allen T., Sridharan K., Butt K., Blanchard J. P., Ma Z.: *J. Nucl. Mater.* 445, 7 (2014).
19. Ciszak C., Mermoux M., Miro S., Gutierrez G., Lepretre F., Popa I., Hanifi K., Zacharie-Aubrun I., Fayette L., Chevalier S.: *J. Nucl. Mater.* 495, 392 (2017).
20. Guerain M., Mermoux M., Duriez C.: *Corros. Sci.* 98, 140 (2015).
21. Kurpaska L., Favergeon J., Lahoche L., El-Marssi M., Grosseau Poussard J.-M., Moulin G., Roelandt J.-M.: *J. Nucl. Mater.* 466, 460 (2015).
22. Platt P., Lunt D., Polatidis E., Wenman M. R., Preuss M.: *Corros. Sci.* 111, 344 (2016).
23. Al Haj O., Peres V., Serris E., Grosjean F., Kittel J., Ropital F., Cournil M.: *J. Nucl. Mater.* 461, 365 (2015).
24. Bouvier P., Godlewski J., Lucazeau G. A.: *J. Nucl. Mater.* 300, 118 (2002).
25. Renčiuková V., Macák J., Sajdl P., Novotný R., Krausová A.: *J. Nucl. Mater.* 510, 312 (2018).
26. Hutchinson B. Lehtinen B.: *J. Nucl. Mater.* 217, 243 (1994).

P. Sialini^a, P. Sajdl^a, L. Lapčák^b, and V. Vrtílková^c
(^a *Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b *Faculty of Chemical Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^c *UJP Praha a.s., Prague*): **Raman Study of Oxide Layers on Zirconium Alloys**

The aim of this research was to study corrosion layers of two different zirconium alloys – E110 and Zircalloy-4W by Raman spectroscopy. These materials were chosen as they are commonly used as the nuclear fuel cladding. The experiments consisted of a long-term exposure of samples in a solution under conditions existing in primary loop of the VVER pressurised water reactors. The aim of the long-term exposition was to create the oxide layers; then the samples were exposed to high-temperature, high-pressure water with a high content of ¹⁸O. Subsequently, the samples were analysed by Raman spectroscopy in order to create distribution maps of ¹⁸O in the oxide layer. Differences were found in the composition of the oxide layers of both alloys.

Keywords: Raman spectroscopy, oxidation of zirconium alloys, zirconium oxides

Acknowledgements

Financial support from specific university research (MSMT No 21-SVV/2019).