

Magas hőmérsékleten oxidált cirkónium gyűrűminták elektronmikroszkópos vizsgálatai

Pintérné Csordás-Tóth Anna, Illés Levente, Radnóczy György Zoltán

MTA Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

Oxid- és nitridszemcséket mutattunk ki különböző atmoszférákban, magas hőmérsékleteken (1000-1200 °C), eltérő időtartamokig oxidált E110 és E110G jelű Zr1Nb gyűrűminták pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos, valamint energiadiszipatív röntgensugaras mikroanalízis vizsgálatával. Meghatároztuk a különböző mintákban kialakult szemcsék jellemző méreteit és elemi összetételét. Megállapítottuk, hogy a néhány tíz nanométer méretű nitridszemcsékből álló néhány mikrométeres halmazok körülveszik a nagyobb, több száz nanométeres vagy akár mikrométeres Zr-oxid szemcséket. A nitrid fázis nitrogéntartalma maximálisan tíz tömegszázalék körül volt, de oxigént is kimutattunk. A Zr-oxid szemcsékben néhány tömegszázalék nitrogén detektálható. Vizsgálataink a Zr1Nb ötvözet oxidációs viselkedéséhez adnak újabb értékes adatokat.

Bevezetés

Az 1958-ban orosz fejlesztők által az atomerőművi gyakorlatba bevezetett E110 jelű Zr1Nb ötvözet kisebb módosításokkal ma is nagymértékben használatos az orosz fejlesztésű atomreaktorokban. A jelenlegi négy paksi VVER-440 típusú reaktorban is ez az ötvözet a fűtőelemek burkolatanyaga. A máig tartó kutatásokat az indokolja, hogy az atomreaktorok üzemidejének meghosszabbításával a megnövekedett kiégés és a hosszú időtartamú neutronbesugárzás hatására nem teljesen tisztázott folyamatok lépnek fel. Az E110 és a hozzá sok tekintetben hasonló, de szivacsos cirkóniumból gyártott E110G mikroszerkezetének megismerésére azért van szükség, mert az ötvözetek legkülönbözőbb tulajdonságai elsősorban a mikroszerkezetükkel, illetve annak különböző paraméterek (hőmérséklet, oxigén, nitrogén vagy hidrogén jelenléte) és a neutronbesugárzás hatására történő változásaival vannak összefüggésben [1-5]. Az E110G ötvözet tulajdonságairól kevesebb közlemény számolt be, mint az E110 ötvözetéről, ezért érdemes ezeket a tulajdonságokat összevetni a hagyományos E110 ötvözet tulajdonságaival. Munkánk célja az volt, hogy különböző magas hőmérsékleten (1000-1200°C) különböző atmoszférákban (levegő, vízgőz, nitrogén és vízgőz) oxidált E110 és E110G minták mikroszerkezetét megismerjük és összehasonlítsuk.

Kísérleti rész

Alkalmazott mérési módszerek és berendezések

A vizsgálatokra kiválasztott gyűrűminták mikroszerkezetét pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) és - egyes minták esetén - transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) tanulmányoztuk. Ezek a módszerek régóta széles körben használatosak a Zr-ötvözetek vizsgálatára, így nem ismertetjük azokat. (Az olvasónak a 2. számú irodalmi hivatkozást ajánljuk.) A morfológiai vizsgálatokhoz LEO 1540 típusú SEM-et használtunk általában 5 kV gyorsító

feszültséggel. Elemanalitikai vizsgálatokra a LEO 1540 típusú SEM-hez csatolt Röntec QS-1 típusú vékonyablakos EDS-t, valamint a Thermo Scientific Scios2 DualBeam típusú SEM-hez tartozó Oxford X-Mac-20 típusú EDS-t alkalmaztuk. Az érdekes mintarészletekről mindkét készülékkel röntgentérképeket is készítettünk, hogy megfigyelhessük a különböző elemek (elsősorban az oxigén és a nitrogén) eloszlását. Az EDS vizsgálatokhoz 5-től 30 kV-ig terjedő gyorsító feszültséget alkalmaztunk. Néhány esetben a LEO 1540 típusú mikroszkóphoz csatolt Ga fókuszált ionnyalábot (FIB) is felhasználtuk, hogy néhány mikrométer mélységű metszeteket állítsunk elő a fontos elemek mélységbeli eloszlásának vizsgálatára. TEM mintákat a Thermo Scientific Scios2 DualBeam típusú SEM-hez csatolt Ga ionsugárral készítettünk. A TEM vizsgálatokat egy nagyfelbontású Thermo Scientific gyártmányú Themis 200 gömbhiba-korrigált TEM-mel végeztük 200 kV gyorsító feszültséggel és Super X röntgendetektorok alkalmazásával.

Vizsgált minták, mintaelőkészítés

Az 1. táblázat a közleményben tárgyalt minták legfontosabb paramétereit összesíti.

A levegőben oxidált EA-5 mintát és a három darab, nitrogén és vízgőz atmoszférában oxidált mintát műgyantába ágyaztuk, felületüket síkra csiszoltuk és políroztuk. A LEG-30_2 minta keresztmetszetét beágyazás nélkül csiszoltuk és políroztuk. A vízgőz atmoszférában oxidált mintákat eredeti állapotukban tanulmányoztuk. Ezeknél a mintáknál a gyűrűk keresztmetszetét és a palástot is vizsgáltuk.

1. táblázat Néhány vizsgált minta legfontosabb paramétereit

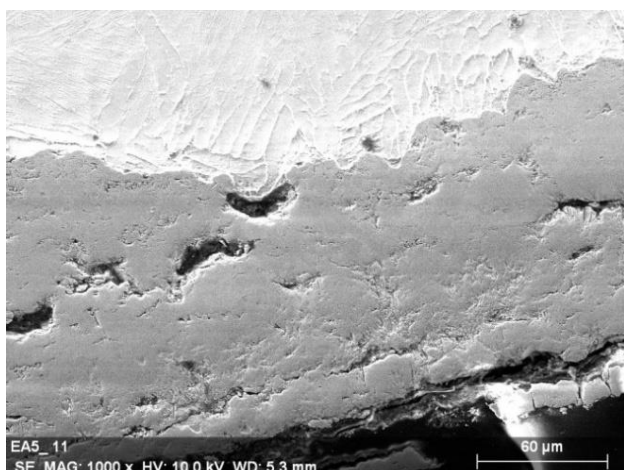
Minta jele	Ötvözet típusa	Oxidációs közeg	Oxidációs hőmérséklet (°C)	Oxidációs idő (sec)	Oxidációs arány ECR (%)	Tömegnövekedés (g/m ²)
EA-5	E110	levegő	1000	1200	40,1	-
LEG-30_2	E110G	levegő	1000	1200		370,2
AOE-00	E110	vízgőz	1000	800	7,45	
AOG-00	E110G	vízgőz	1000	1200	5,76	
VNE-45	E110	50 % N: 50 % vízgőz	1000	690		86,0
VNE-51	E110	50 % N: 50 % vízgőz	1200	690		168,7
VNG-47	E110G	50 % N: 50 % vízgőz	1000	1800		163,6

Eredmények

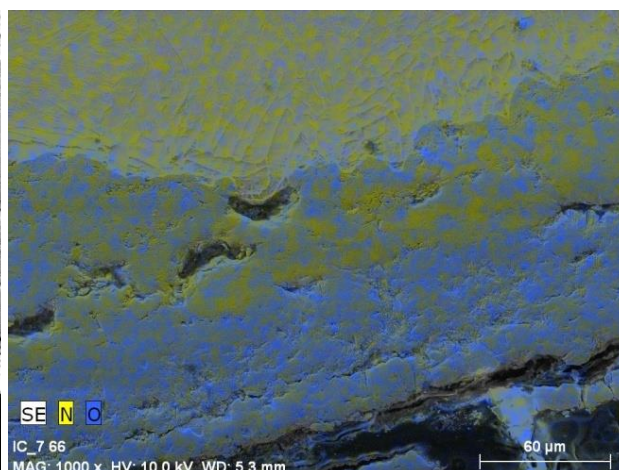
Levegőben 1000 °C-on oxidált minták

Az EA-5 jelű gyűrűminta mindkét oldalán változó vastagságú (120 µm-től kb. 300 µm-ig), részben leváló, repedezett oxidréteg helyezkedett el. Átlagosan a külső oxidréteg kissé vastagabb volt, mint a belső (217, illetve 205 µm). Az oxid rétegeken, több területen végzett EDX elemzések spektrumait kiértékelve megállapítottuk, hogy

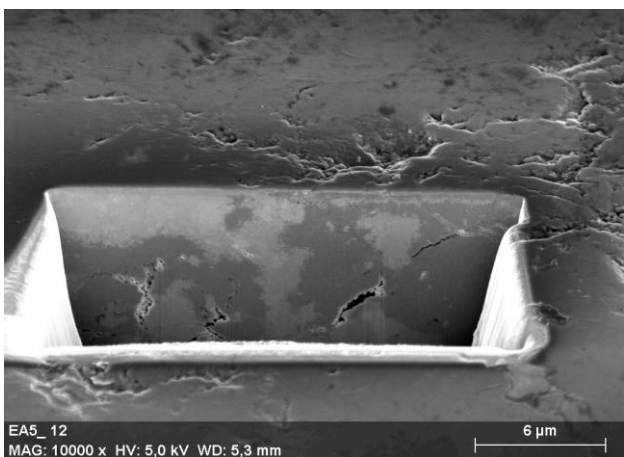
az oxid-fém határfelület felé haladva az oxigéntartalom csökkent, míg a nitrogéntartalom növekedett. A legnagyobb nitrogéntartalmat (néhány tömegszázalékot) a fémhez közel detektáltuk. A minta oxidrétegeiben főként az oxid-fém határfelület közelében találtunk nitrogéndúsulást néhány µm-től 10-20 µm-ig terjedő szemcsehalmazokban. Ezek a nitrides területek közrefogják az oxigénben dús szemcséket (1. ábra).



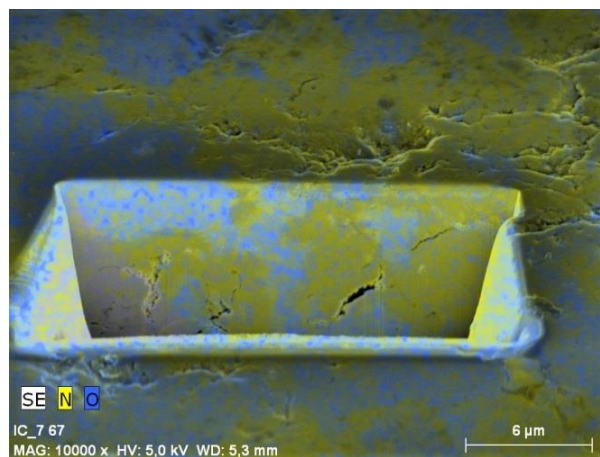
1000x SEI



1000x SEI + N (sárga) és O (kék) röntgentérképek

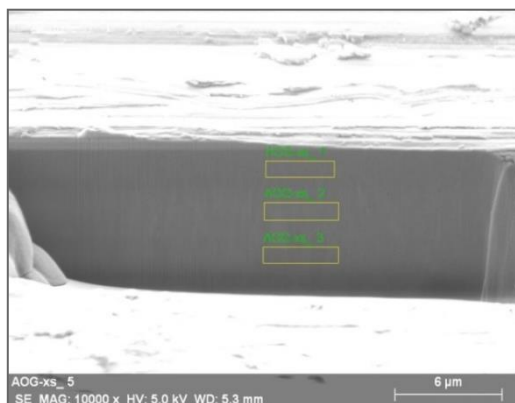


10000x SEI: FIB-bel maratott gödör



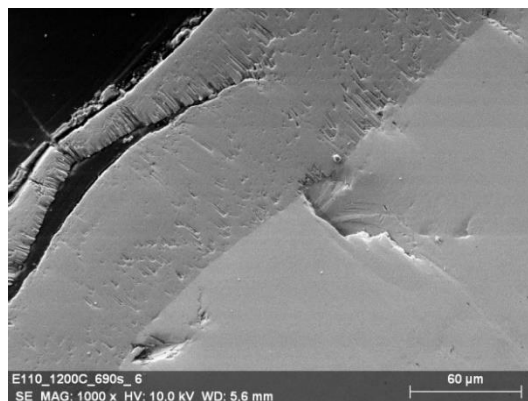
10000x SEI + N (sárga) és O (kék) röntgen térkép

1. ábra: Az EA-5 jelű minta oxid-fém határfelület közeli részeinek SEM felvételei a hozzájuk tartozó röntgentérképekkel



AOG-00 jelű minta

3. ábra: Az AOE-00 és AOG-00 jelű minta Ga FIB-bel létrehozott keresztmetszeteinek SEM felvételei

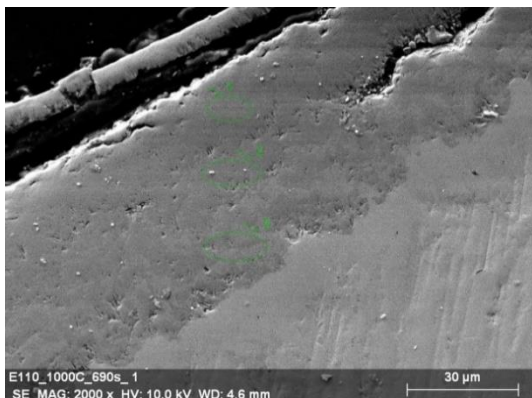


VNE-51 jelű E110 minta

4. ábra: Három, 50 % vízgőz - 50 % nitrogénatmoszférában oxidált minta jellegzetes SEM felvételei

50% vízgőz 50% nitrogén tartalmú atmoszférában oxidált E110 és E110G minták

A 4. ábra összehasonlító SEM felvételeket mutat néhány vizsgált mintáról. Figyelemre méltó, hogy míg az 1000°C-on 690 másodpercig oxidált E110 (VNE-45 jelű) és ugyanezen a hőmérsékleten 1800 másodpercig oxidált E110G (VNG-47 jelű) mintára leváló oxidréteg és/vagy a gyűrű kerületével párhuzamosan futó repedések jellemzőek, az 1200°C-on 690 másodpercig oxidált E110 minta oxidrétege viszonylag homogén, kevés benne a repedés. Különösen sok a repedés az 1000°C-on 1800 másodpercig oxidált E110G minta (VNG-47) oxidrétegében. A képeken a VNE-45 minta oxidrétege kb. 60 μm vastagságú az egybefüggő területen. A VNG-47 minta oxidrétege kb. 120 μm-es, míg a VNE-51 mintáé 80-90 μm-es a vizsgált területen.

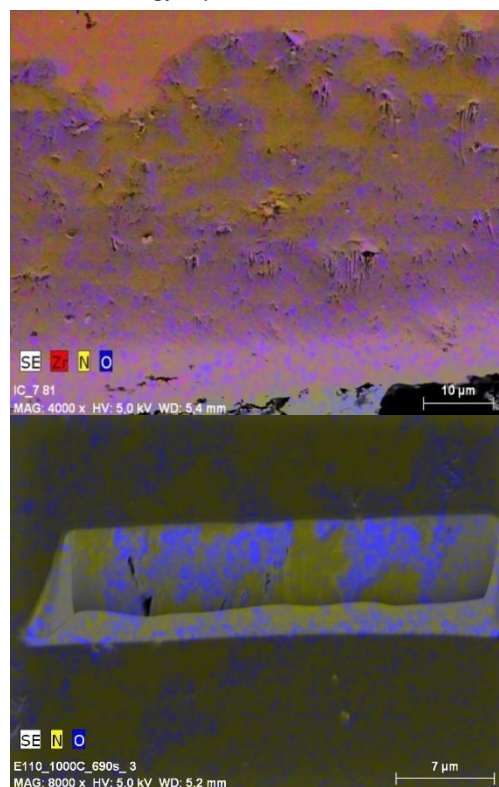


VNE-45 jelű E110minta



VNG-47 jelű E110G minta

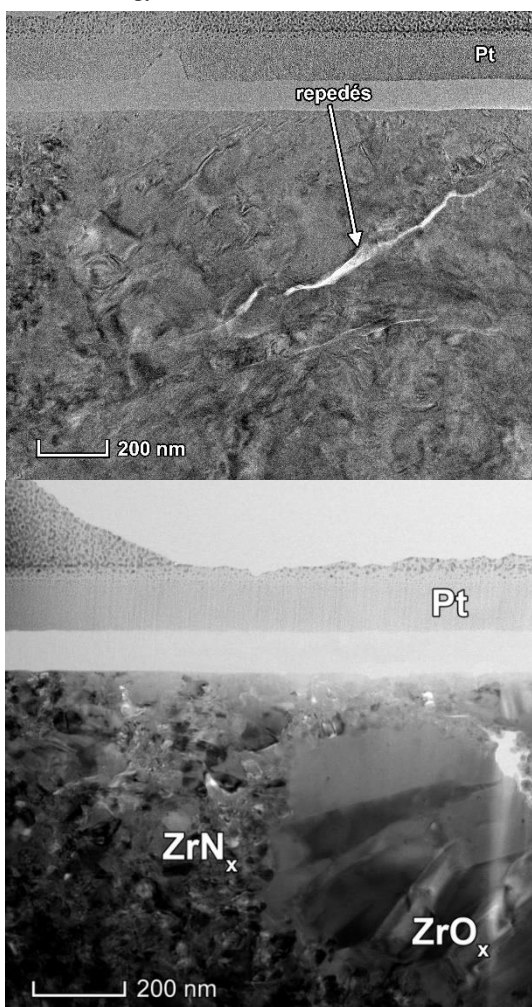
A VNE-45 jelű gyűrűminta keresztmetszeti csiszolatán a fém-oxid határfelület közelében kb. 20 μm vastagságban nitrogénben dúsabb, néhány μm-es szemcsék-halmazok fordultak elő (5. ábra). A közelítő jellegű mennyiségi elemanalízis maximálisan 9,2 tömegszázalék nitrogént és 10,6 tömegszázalék oxigént mutatott a nitrogénben legdúsabb területen. Az oxidszemcsék összetétele megközelíti a ZrO₂ összetételét, de kevés, 2-3 tömegszázalék nitrogént ezekben a szemcsékben is detektáltunk. A fémnek az oxidhoz közeli részén 9 tömegszázalék oxigént és kevés (2,55 tömegszázalék) nitrogént mutattunk ki. A gyűrűminta kiválasztott részletén a Ga FIB-bel végzett maratás egy olyan keresztmetszetet tett láthatóvá, amelyen nitrogénben, illetve oxigénben dúsabb, maximálisan néhány μm méretű szemcsék vagy halmazok fordultak elő (lásd az 5. ábrát). Néhány μm-es repedések helyezkednek el a nitrides halmazok szélén vagy rajtuk keresztül.



5. ábra: A VNE-45 jelű minta keresztmetszeti csiszolatáról készített felvétel, a Ga FIB-bel létrehozott keresztmetszet röntgen térképekkel együtt

Az 1200°C-on 690 másodpercig oxidált VNE-51 jelű minta vizsgált területén csak oxidot azonosítottunk, nitrogént nem találtunk.

Az 1000 °C-on 690 másodpercig oxidált E110 G (VNG-47 jelű) minta TEM vizsgálata repedéseket mutatott főleg a nagyobb, néhány száz nanométeres oxidszemcsék széléin (6. ábra). A minta polikristályos szerkezetű, a kisebb és nagyobb szemcseméretű tartományok jól elkülöníthetők. Megjegyzendő, hogy a TEM minta rendkívül vékony, így a mintának csak nagyon kis részlete látható a képeken. A 6. ábra jobb oldalán látható lamellás kristályok ZrO_x összetétellel vannak jelölve, ami arra utal, hogy az elvégzett EDS analízis nem pontosan sztöchiometriai összetételt mutatott ki (2. táblázat). Kis mennyiségű nitrogén ezekben a lamellákban is előfordult, míg a környező, minimálisan 20, maximálisan 70-100 nm-es nitridszemcsék oxigént is tartalmaztak (2. táblázat). A kisméretű nitridszemcsék körbeveszik a nagyobb oxidszemcséket.



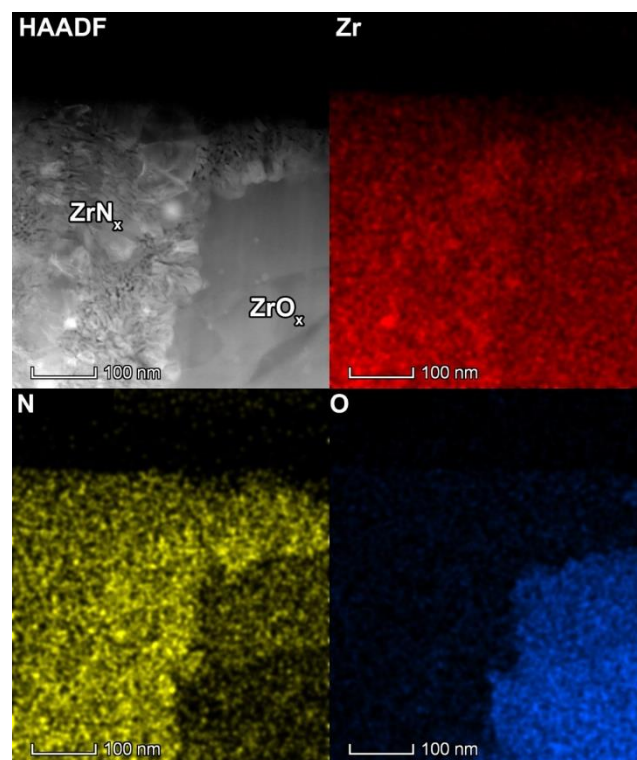
6. ábra: A VNG-47 jelű E110G minta TEM-BF felvételei
Megjegyzések: TEM – világos látóterű felvétel. A felvételeken feltüntetett Pt réteg védi a mintát.

Az ábrán egy nagyméretű és néhány kisebb repedés látható, amely néhány száz nanométeres cirkóniumoxid-kristályok szélénél halad. A repedések kísérői a Zr-ötvözet nitridizációjának és újraoxidálódásának [7]. A 6. ábra jobb oldali felvételén látható mintarészlet STEM-HAADF (nagy szögű, körgyűrű alakú, sötét látóterű pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópos) képét és a hozzá tartozó röntgentérképeket a 7. ábra mutatja.

2. táblázat A VNG-47 jelű minta jellegzetes oxid- és nitridszemcséinek EDS eredményei

Szemcse fajtája	Elem	Mennyiség (tömegszázalék)	Hiba (%)
Oxid	O	22,60	5,12
	N	1,29	0,15
	Zr	76,10	12,33
Nitrid	N	10,41	1,14
	O	1,73	0,40
	Zr	87,86	14,48

A 7. ábra röntgentérképein jól elkülönül egymástól az oxigén és a nitrogén. A cirkóniumtartalom értelemszerűen több a nitridben, mint az oxidban.



7. ábra: A VNG-47 jelű gyűrűminta STEM-HAADF felvétele és a terület Zr-, O- és N-elem térképei

Összefoglalás

Megállapíthatjuk, hogy a vízgőz-atmoszférában oxidált E110 gyűrűminta oxidrétegében periódikusan (kb. 4-5 μm -enként) ismétlődő repedések alakultak ki. A vastagabb repedésekben minden irányban azonos méretű, (100-400 nm-es) oxidkristályok mutathatók ki. A vizsgált E110G gyűrűminta nem mutatott repedéseket.

A levegő és a nitrogén-vízgőz tartalmú atmoszférában 1000 °C-on oxidált E110 és E110G mintákban a fém-oxid határfelület közelében kisméretű cirkóniumnitrid-szemcsék veszik körül a nagyobb méretű (legalább több száz nm vagy μm méretű) cirkóniumoxid-szemcséket. A vizsgált minták nagy részében az oxidban néhány tömegszázalék nitrogén, a nitridben oxigén is kimutatható. Kisebb-nagyobb repedések mindig megjelentek a kétféle szemcse határán,

valamint a nagyméretű oxidszemcsék között. Hosszabb oxidációs idő esetén (VNG-47 jelű minta) a nitrides szemcsék nagyobb távolságra nyúltak be az oxidba. Az 50 % nitrogén-50 % vízgőz atmoszférában 1200 °C-on 690 másodpercig oxidált E110 gyűrűminta vizsgált területei

nagyon tömör oxidréteget mutattak, amelyekben nitrogént nem detektáltunk. Úgy tűnik, hogy a repedések megléte szorosan összefügg a nitrides szemcsék megjelenésével és azok újraoxidálódásával [7].

Köszönetnyilvánítás

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az NVKP_16-1-2016-0014. számú projekt keretében.

Irodalomjegyzék

- [1] C. Lemaignan and A. T. Motta: *Zirconium alloys in nuclear applications in B.R.T. Frost (Ed), Material Science and Technology, A Comprehensive Treatment Vol.10B, VCH, New York (1994) 1-51*
- [2] Friedrich Garzarolli, Ron Adamson, Kit Coleman: *Microstructure of Zirconium Alloys and Effects on Performance. ANT International, November 2015*
- [3] D. Olander and A. Motta: *Light Water Reactor Materials (2011), 1-41*
- [4] N. A. Azarenkov, I.M. Neklyudov, V. N. Voyevodin: *REACTOR MATERIALS MODERN STATUS, Journal of Kharkiv National University No. 1017, 2012 Physical Series „Nuklei, Particles, Fields” issue 3/55*
- [5] L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, N. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev: *Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions, NUREG/IA-0211 (2005)*
- [6] E. Perez-Feró, T. Novotny, M. Horváth, M. Kunstár, N. Vér, Z. Hózer: *High Temperature Behaviour of E110G and E110 Fuel Claddings in Various Mixtures of Steam and Air, WRFPM 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting /Top Fuel/ LWR Fuel Performance Meeting, 14-17 September 2014, Sendai, Japan*
- [7] Martin Steinbrueck, Fabio Oliveira da Silva, Mirco Grosse: *Oxidation of Zircaloy-4 in steam-nitrogen mixtures at 600-1200 °C, Journal of Nuclear Materials (2017) 490, 226-237*