

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

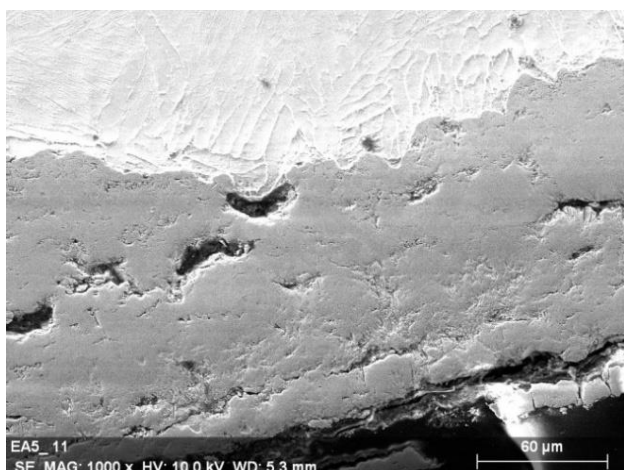
Minta jele	Ötvözet típusa	Oxidációs közeg	Oxidációs hőmérséklet (°C)	Oxidációs idő (sec)	Oxidációs arány ECR (%)	Tömegnövekedés (g/m ²)
EA-5	E110	levegő	1000	1200	40,1	-
LEG-30_2	E110G	levegő	1000	1200		370,2
AOE-00	E110	vízgőz	1000	800	7,45	
AOG-00	E110G	vízgőz	1000	1200	5,76	
VNE-45	E110	50 % N: 50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

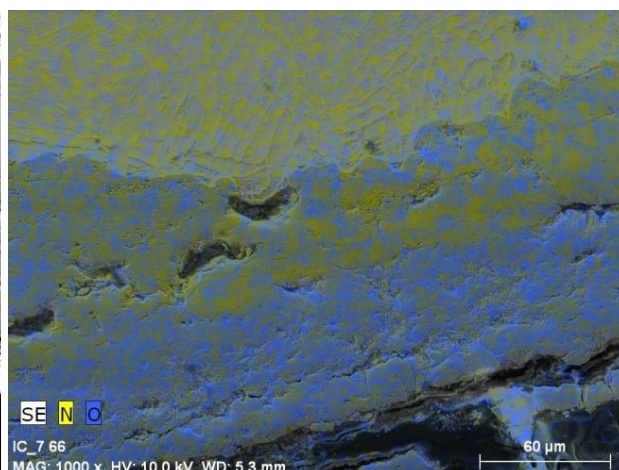
Levegőben 1000 °C-on oxidált minták

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

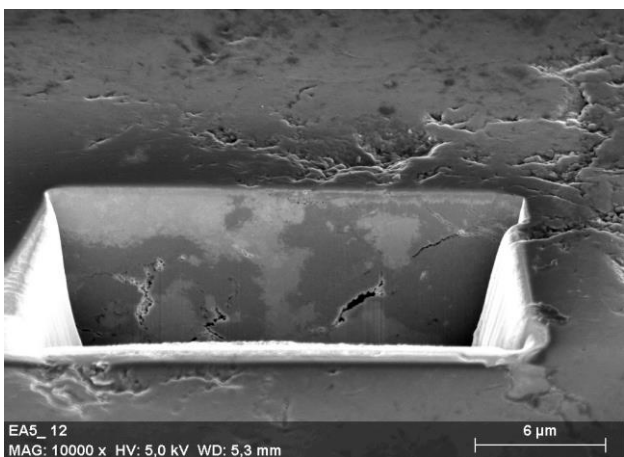
az oxid-fém határfelület felé haladva az oxigéntartalom csökkent, míg a nitrogéntartalom növekedett. A legnagyobb nitrogéntartalmat (néhány tömegszázalékot) a fémhez közel detektáltuk. A minta oxidrétegeiben főként az oxid-fém határfelület közelében találtunk nitrogéndúsulást néhány µm-től 10-20 µm-ig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



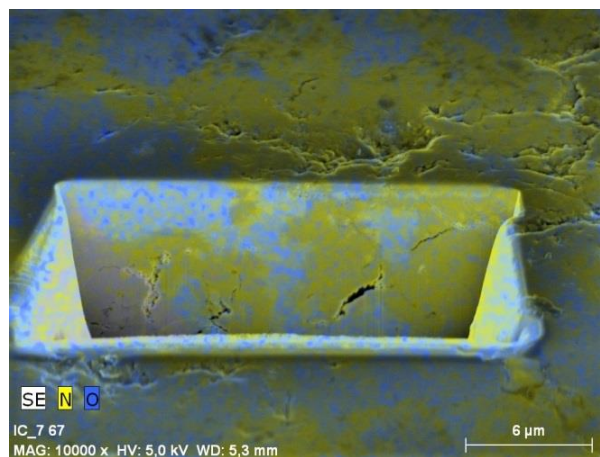
1000x SEI



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



10000x SEI: FIB-bel maratott gödör

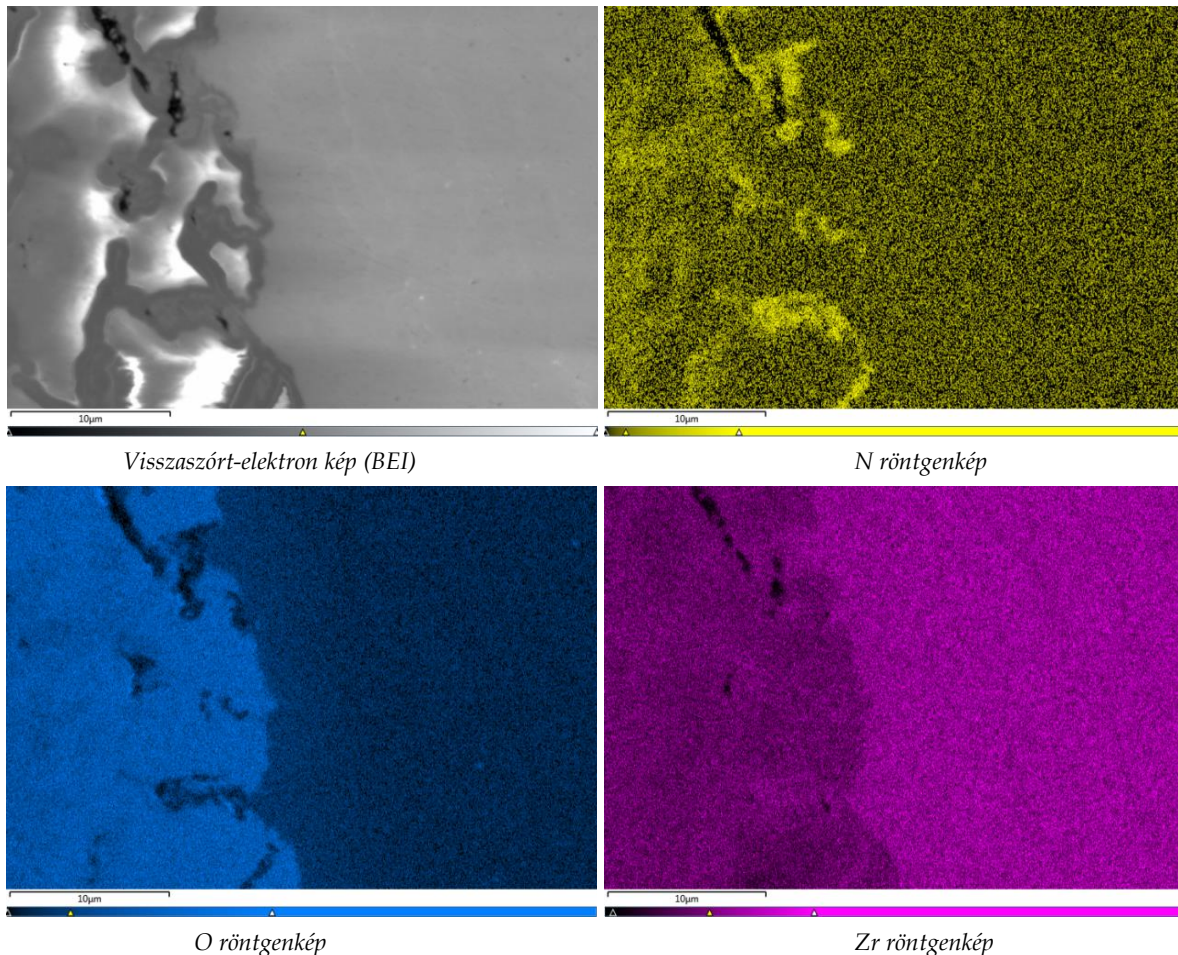


10000x SEI + N (sárga) és O (kék) röntgen térkép

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

A fő elemek, elsősorban az oxigén és a nitrogén eloszlását röntgentérképeken jelenítettük meg. Az 1. ábra felső képein látható, hogy a nitrogénben dús szemcsék az oxid-fém határfelülelettől 50-70 μm mélyen benyúlnak az oxidba. A repedések megjelenése nagyon jellemző az oxid- és nitridszemcsék között, illetve a gyűrű kerületével párhuzamosan. A LEG-30_2 jelű mintában is azt találtuk, hogy a nitrogénben dús, maximálisan 8,6 tömegszázalék

nitrogén, 10,4 tömegszázalék oxigéntartalmú szemcsék az oxidszemcsék széléin helyezkedtek el, helyenként kidekorálva azokat (2. ábra). Az oxidok oxigéntartalma kicsit kevesebb (22,1-24,1 tömegszázalék), mint a sztöchiometriai összetétel szerinti. Általában nem mutattunk ki bennük nitrogént, kivéve egy olyan szemcsében, amelyben csak 18 tömegszázalék volt az oxigén. Itt a nitrogéntartalom 3 tömegszázalék volt.



Visszaszórt-elektron kép (BEI)

N röntgenkép

O röntgenkép

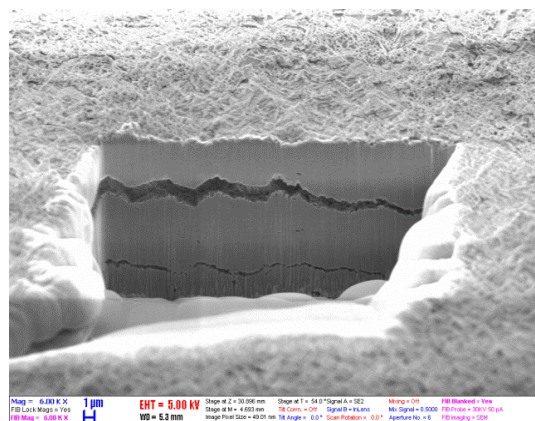
Zr röntgenkép

2. ábra: A LEG-30_2 minta jellegzetes BEI felvétele a hozzá tartozó röntgenképekkel

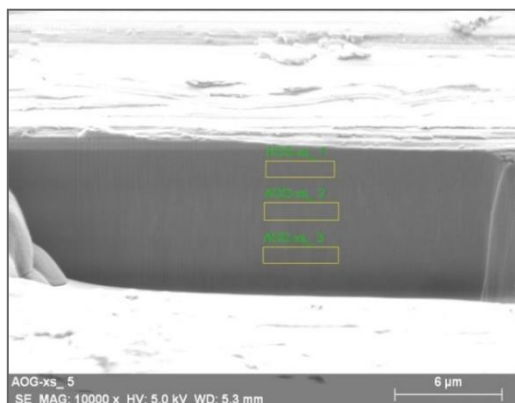
Vízgőzben 1000 °C-on oxidált E110 és E110G minták

A két gyűrűminta palástjainak széléin látható oxidrétegek vastagsága 15-20 μm volt. Az E110 gyűrűmintán (AOE-00 jelű) a FIB-bel előállított keresztmetszeteken a felületről 4-5 μm mélységben olyan 1 μm szélességű repedést találtunk, amelyben kisméretű (100-400 nm) oxidszemcsék helyezkedtek el. Ezeknek a kis szemcséknek az alakja nem oszlopos, hanem különböző irányokban közel azonos méretű. Ezek a szemcsék valószínűleg tetragonális cirkóniumoxidok. Volt olyan terület, ahol a Ga FIB-bel létrehozott keresztmetszetben két repedést is találtunk 10 μm mélységen belül. A felső, vastagabb alatt kb. 5 μm mélységben húzódott egy vékonyabb, 0,2 μm vastagságú repedés. Az E110 ötvözet mintától eltérően az E110G ötvözet gyűrűmintáján (AOG-00 jelű) nem találtunk repedést az alkalmazott kísérleti körülmények között (3. ábra).

Az E110G jelű minta oxidrétege tömör, repedésmentes homogén réteg. Mindez összhangban van azzal az irodalomban található állítással, hogy az E110G ötvözet vízgőzben stabilabb az E110-nél [6].

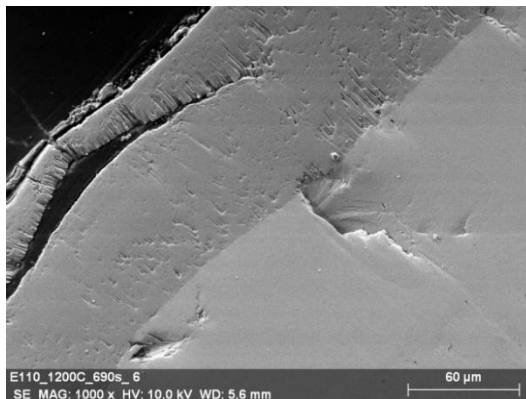


AOE-00 jelű minta



AOG-00 jelű minta

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

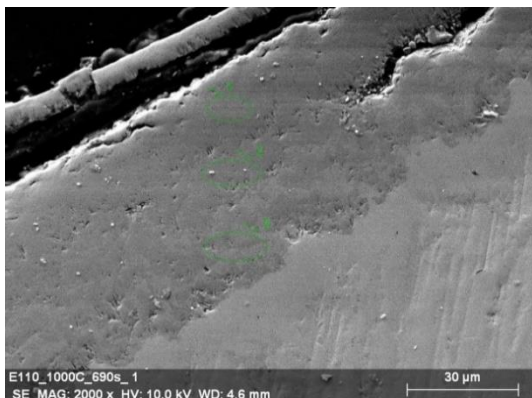


VNE-51 jelű E110 minta

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

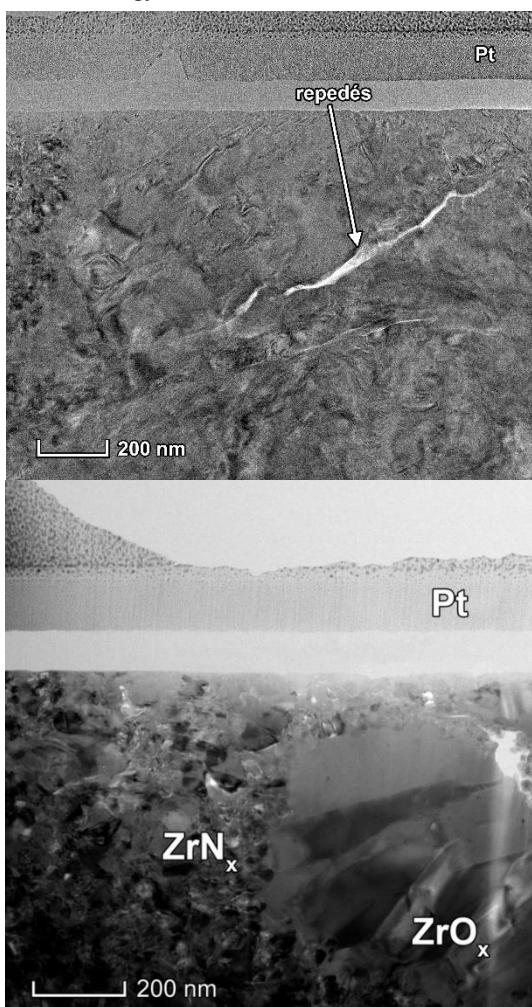
A VNE-45 jelű gyűrűminta keresztmetszeti csiszolatán a fém-oxid határfelület közelében kb. 20 μm vastagságban nitrogénben dúsabb, néhány μm-es szemcsék-halmazok fordultak elő (5. ábra). A közelítő jellegű mennyiségi elemanalízis maximálisan 9,2 tömegszázalék nitrogént és 10,6 tömegszázalék oxigént mutatott 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.



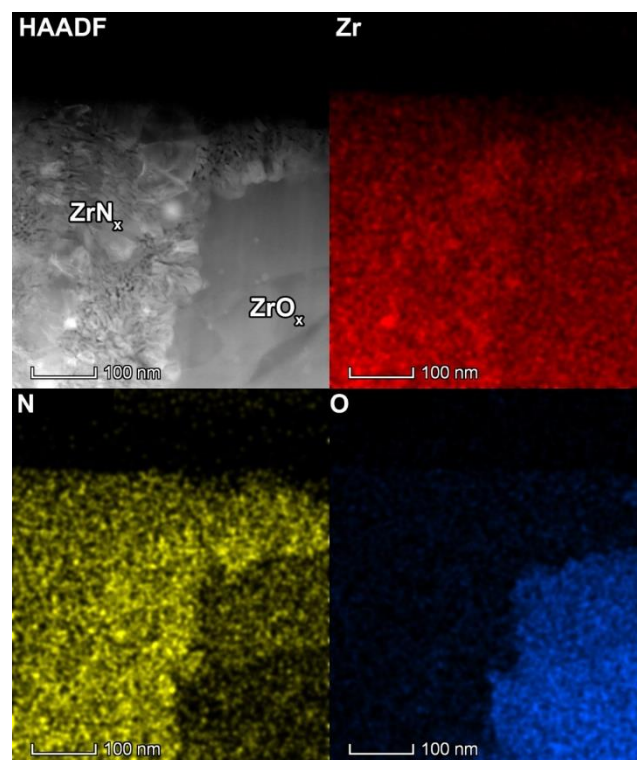
6. ábra: A VNG-47 jelű E110G minta TEM-BF felvételei
Megjegyzések: TEM – világos látóterű felvétel. A felvételeken feltüntetett Pt réteg védi a mintát.

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*