

Magas hőmérsékletű korróziós folyamatok vizsgálata

OTKA zárójelentés

F 49839

A magas hőmérsékleten ($T > 100^\circ\text{C}$) végbemenő korróziós folyamatok alapvetően befolyásolják számos ipari berendezés üzemeltetését és élettartamát. Noha igen fontos lenne ismerni a korróziós folyamatok kinetikáját és az egyes paraméterek hatását a sebességre, viszonylag kevés in situ, magas hőmérsékletű vizsgálat eredménye áll csak rendelkezésünkre. Gyakran szobahőmérsékletű vizsgálatok alapján becsülik meg e folyamatok sebességét. A magas hőmérsékletű vizsgálatok döntően empirikus jellegűek.

A munka során megépítettem egy magas hőmérsékletű elektrokémiai mérőrendszert, amely alkalmas a $20\text{-}300^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban egyszerre 5 minta vizsgálatára. Négy különböző ötvözetet vizsgáltam: két gyakran használt ausztenites saválló acélt (AISI 304 és AISI 316) valamint a Paksi Atomerőmű primer körének két fontos szerkezeti anyagát, a 08H18N10T jelű rozsdamentes acélt – ami a reaktortartály belső felületét borítja és a gőzfejlesztő csöveinek anyaga –, továbbá Zr1%Nb (más néven E111) ötvözetet – ami a fűtőelem pálcák burkolatanyaga. Néhány mintán megvizsgáltam a neutronsugárzás korróziós tulajdonságokra gyakorolt hatását is.

A mérések nagy részét in-situ, magas hőmérsékleten végeztem. Ehhez szükség volt egy megfelelő elektrokémiai rendszer megépítésére. E mellett végeztem ex-situ vizsgálatokat is. Ehhez a mintákat különböző oldatok tartalmazó zárt acéltokokban autoklávba helyeztem és 300°C -on, hidrotermális körülmények között kezeltem.

Magas hőmérsékletű elektrokémiai mérőrendszer építése

Elektrokémiai cella (autokláv)

Az elektrokémiai cellát egy 2 dm^3 belső térfogatú, PARR gyártmányú autoklávból alakítottam ki. Az eredeti fedelét egy furatokkal ellátott fedélre cseréltem. Ebbe rögzíthető maximum 3 db Conax fitting, amelyeken keresztül akár 12 elektromos kontaktus biztosítható. Az elektromos átvezetésekhez kezdetben teflon zsugorcsővel szigetelt acél huzalokat használtam. A teflon szigetelés 300°C -on 1-2 hónapig stabil, de idővel megreped, és a repedésekbe bejut az elektrolitoldat. A teflon sérülése esetén megjelenő szivárgó áram minimalizálására az acél huzalokat előoxidált cirkónium huzalokra cseréltem. A tapasztalat szerint a teflon szigetelés kismértékű sérülése esetében a szabaddá váló cirkóniumfelületen

viszonylag gyorsan vastag félvezető oxidréteg nő, ami jelentősen csökkenti sérüléseknél fellépő nem kívánt elektrokémiai folyamatok sebességét, áramát.

Kiépítettem egy gázátvezető rendszert, amely segítségével a rendszer oxigénmentesíthető nagy tisztaságú (5.0) argonnal történő átöblítéssel, illetve argon túlnyomás biztosítható. A gáz a palackból egy nagy nyomású reduktoron keresztül jut az autoklávba, és egy visszafolyó hűtőn, back-pressure szelepen és buborékszámológán keresztül távozik. Az autokláv elé 10 cm^3 térfogatú mintaadagoló cső is csatlakoztatható. Az ebbe betöltött oldat – oxigénmentesítés után – a gázbevezető csövön keresztül a magas hőmérsékletű rendszerbe adagolható, ezzel változtatható üzem közben az elektrolitoldat összetétele.

Az autokláv eredeti hőmérsékletszabályozó-rendszerét egy korszerű Omron gyártmányú szabályozóra cserélttem. A fűtőtestet kapcsoló mágneskapcsolót szilárdtestrelével helyettesítettem, csökkentve ezzel a mérőrendszerben megjelenő elektromos zajt. Az autokláv biztonságos üzemeltetése érdekében védelmi rendszert építettem. A túlnyomásvédelmét az eredeti fedélen egy hasadótárcsa biztosította. Ez elégséges, ha a belső nyomást csak az oldószer tenziója adja és a hőmérsékletszabályozás jól működik. Ahhoz viszont, hogy a rendszerben ne lépjen fel forrás (ami káros lehet bizonyos elektródokra), továbbá hogy az átbuborékolatás során az argonnal együtt ne távozzon számottevő mennyiségű vízgőz, argontúlnyomást kell biztosítani. A hasadótárcsa felnyílása kerülendő, ugyanis a gyorsan távozó vízgőz balesetveszélyes, és a gyors nyomásesés tönkretelheti az elektródokat. Ezért – megtartva a hasadótárcsát – egy biztonsági szelepet és elektronikus védelmet építettem. A védelem figyeli a nyomást (egy nyomástávadó jelét), a hőmérsékletet (a hőfokszabályozó hibajeleit), a hasadótárcsa épségét és a hűtővíz áramlását.

Elektrokémiai mérésekhez alapvetően fontos a tiszta oldat biztosítása. Ez leghatékonyabban az oldat áramoltatásával biztosítható. Ehhez azonban nagy nyomású pumpára, hőcserélőre, előmelegítőre, tartályokra van szükség. A rendelkezésre álló „sztatikus” autokláv esetében különösen fontos a tartályfal és egyéb belső alkatrészek korróziójából származó elszennyeződés visszaszorítása. Ezért egy teflon és egy titán bélésű csövet készítettem. A titán bélés általában megfelelő, savasabb ($\text{pH} < 5$) oldatok esetében a teflon használata célszerűbb. Ez utóbbi azonban jelentősen lerontja a hőátadást, csak sokkal lassabb felfűtés lehetséges. Mivel az oldattal érintkezik a termoelem acél tokja, valamint a huzalokat megvezető, elektródokat tartó tárcsa, így $\text{pH} < 4$ oldatok teflon béléssel sem használhatók.

A mintákat (elektródokat) standard mintaanyagokból és eredeti erőművi anyagokból vágtuk ki. Felületük kb. $2\text{-}3 \text{ cm}^2$. Vágás után a

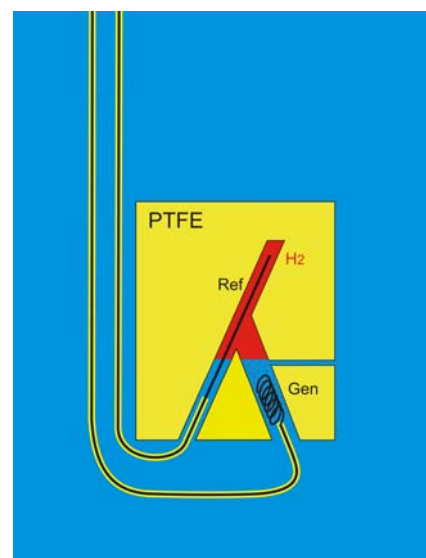


1. ábra. A elektródok rögzítése

felületeket fényesre políroztuk. Zr1%Nb esetében ASTM G2M szabvány szerinti kémiai polírozást ($\text{HF}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1:1$ elegyben), a többi esetben mechanikai polírozást alkalmaztunk. A mintákat 3cm hosszú, azonos anyagból készült huzalhoz ponthegeesztettük, majd a huzal végét a fedélen átvezető (acél illetve cirkónium) vezetékhez hegeesztettük. Az utóbbi hegesztési pontot több réteg teflon zsugorcsovéval szigeteltük. Ellenelektrodként egy 15 cm^2 területű platina lemezt helyeztünk el a minták körül. Az elektrodok elhelyezkedése az 1. ábrán látható.

Több referencia elektrodot is kipróbáltam: egy külső Ag/AgCl elektrodot (NRI Rez), egy platinaelektrodot (Studsvik) és egy ittriummal stabilizált cirkónium-oxid membránelektrodot (SCK CEN). Az Ag/AgCl „valódi referencia” (másodfajú) elektrod. A külső (hideg) és a belső (meleg) tér között a kapcsolatot egy zafir kapillárisban lévő oldat biztosítja. A kapillárisban hőmérséklet- és nyomásváltozás hatására gázbuborékok képződhetnek. A kapillárisban fellépő termodiffúziós potenciálesés nehezen vehető korrekcióba. A platinaelektrod működéséhez az oldat állandó hidrogéntartalma lenne szükséges. Ez áramló oldatos rendszerben biztosítható. A sztatikus autoklávban a beadagolt hidrogén elreagálhat, megkötődhet, ezért a platinareferencia használata (főleg hosszabb mérésekhez) nem célszerű. A cirkónium-oxid membránelektrod (YSZ) pH elektrod. Egy cirkónia csőből és nikkell/nikkel-oxid belső töltetből áll. SHE skálán kifejezett potenciálja az $E_{\text{YSZ}} = E_{\text{Ni/NiO}}^0(T) - 1,9845 \cdot 10^{-4} \text{V} \cdot T \cdot \text{pH}$ egyenlet szerint változik, független az oldat hidrogéntartalmától. A Ni/NiO redoxpotenciál $E_{\text{Ni/NiO}}^0(T)$ hőmérsékletfüggése $300\text{ }^\circ\text{C}$ körül kb. $0,4\text{ mV}/^\circ\text{C}$. A második tag hőmérsékletfüggése megegyezik a RHE hőmérsékletfüggésével. $\text{pH}=5$ esetében kb. $1\text{ mV}/^\circ\text{C}$. A hőmérséklet stabilitása az autoklávban jobb, mint $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Így állandó összetételű oldatban pontos referenciaként használható. $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatt a membrán vezetése jelentősen csökken, ezért ebben a hőmérséklettartományban csak nagy ($>1\text{M}\Omega$) bemeneti ellenállású potenciosztással használható. A mérések többségénél az YSZ referenciát használtam.

A potenciálskála meghatározásához egy hidrogén-elektrodot (RHE) építettem (ld. a 2. ábrán). Egy teflon tömbbe két egymással találkozó, megfelelően méretezett furatba két platina spirált helyeztem. A felfűtött autoklávban az egyik platinaelektrodot (generátor) katódosan polarizálva (egy nagyfelületű platina ellenelektrodhoz képest) a furatokat félig feltölthetők



2. ábra. A hidrogén-elektrod rajza

hidrogéngázzal (kb. 50 μ l). A visszamaradó, lúgosodó oldat a szélesebb generátorfuratból az autokláv oldatával elkeveredik, nem jut át a másik (referencia) elektródhoz. Az ellenelektrodon fejlődő oxigén argon átbuborékolásával eltávolítható az autoklávból. A hidrogén fokozatosan oldódik és távozik a furatokból. A referenciaelektrod potenciálja a feltöltés után kb. 1 órával állandó értékre áll be és stabil marad 1 napig. Az YSZ elektród potenciálját különböző körülmények (hőmérséklet, nyomás, pH) összehasonlítva igazoltam az $E_{Ni/NiO}^0(T)$ potenciál hőmérsékletfüggésére megadott negyedfokú kifejezést és ellenőriztem a YSZ potenciál hőmérsékletfüggését.

Elektrolitoldatként hőmérsékleten bórsavas oldat használata a legcélszerűbb. A bórsav gyenge disszociációja – és az oldat alacsony vezetése – kis mennyiségű lúgosító (pl. kálium-hidroxid) hozzáadásával fokozható. A bórsav magas hőmérsékleten stabil, azonban különböző oligomer-anionokat képez, ezt a pH számításánál figyelembe kell venni. (Pl. 20 g/kg bórsavat és 15 mg/kg kálium-hidroxidot tartalmazó szobahőmérsékleten enyhén savas (pH=5,0), 200 °C-on semleges (pH=5,7), magasabb hőmérsékleten lúgos, 300 °C-on pH=6,3. Vezetőképessége másfél nagyságrendet változik az említett hőmérséklettartományban, és még 300 °C-on is csak 400 μ S/cm.) A gyenge vezetőképesség hatásának kiküszöbölésére IR-komenzációt alkalmaztam.

A mérések döntő többségét a Paksi Atomerőmű primer körének viszonyaihoz hasonló 300 °C hőmérsékletű 8 g/kg bórsavat és 5 mg/kg kálium-hidroxidot tartalmazó elektrolit-oldatban („reaktorvízben”) végeztem. pH=5-nél savasabb oldat így nem állítható elő, ezért néhány kísérletben 1 mol/kg kénsavat és 0,1 mol/kg nátrium-szulfátot tartalmazó oldatot használtam. Ebben az esetben azonban az autokláv acél részeinek korrózióját és a szulfát-ionok redukcióját tapasztaltam, az oldat az idő előrehaladtával egyre szennyezettebbé vált.

Potenciosztát

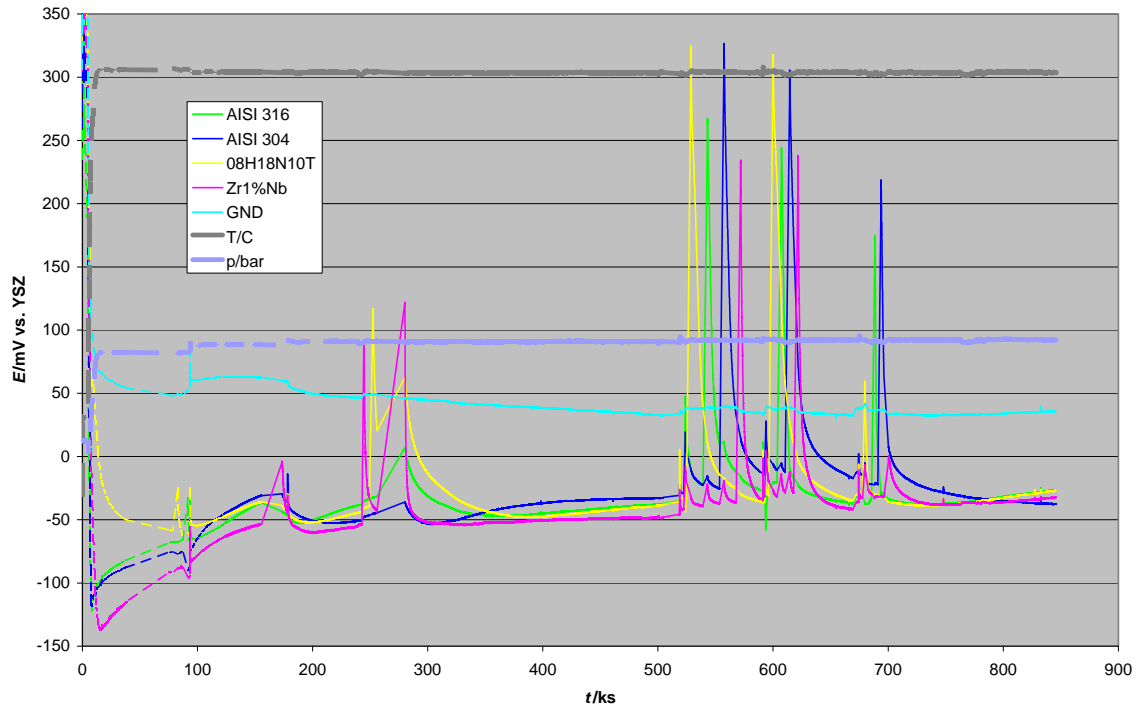
Az autokláv elektrokémiai cella vizsgálata földpotenciáltól független mérőrendszer alkalmazását teszi szükségessé. Az autokláv fém tartálya a fűtőtest házán, a hűtővízen és több más ponton keresztül is kapcsolódik az földvezetékhez és földelt rendszerekhez. Ezek a kapcsolódások nem vagy csak nagyon nehezen szüntethetők meg, meglétük biztonsági szempontból is kívánatos. Mivel tehát a tartály és a vele elektromos kontaktusban lévő belső alkatrészek (hőmérők stb.) potenciálja fix, ezért az oldatba merülő, vizsgált (3 elektródos) rendszernek lebegőnek kell lennie, különben a ház felé elfolyó áram elpolarizálja a vizsgált elektródot. A rendelkezésre álló Autolab PGSTAT 30 típusú potenciosztát nem földfüggetlen. Ezért egy magas hőmérsékletű mérésekhez optimalizált potenciosztátot specifikáltunk, amit az Anyag- és Környezetkémiai Intézet munkatársai építettek meg. Az új, MGS-03 típusjelű

potenciosztát földfüggetlen egyenáramú táplálású, a vezérlő és adatgyűjtő számítógéptől galvanikusan leválasztott (optikai kábelekkel csatlakozik). 8 munkaelektrod-bemenettel és 3 differenciálbemenettel rendelkezik. Ez lehetővé teszi a munkaelektrodok potenciáljának mérését több (maximum 4) referenciaelektrodhoz képest. A működési tartománya $\pm 24\text{V}$, így alacsony vezetőképességű elektrolitok is használhatók. A referencia-bemenet a teljes potenciáltartományban működik, így a ki- és bekapcsolások, esetleges kontakthibák esetében sem lép fel a (nagy impedanciájú) referenciaelektrodot elpolarizáló áram. A potenciosztát beépített analóg függvénygenerátort tartalmaz, így kapacitív rendszerek vizsgálatára is alkalmas. Elektrokémiai impedanciamérés külső függvénygenerátor és analizátor (FRA) csatlakoztatásával lehetséges.

Magas hőmérsékletű korróziós mérések

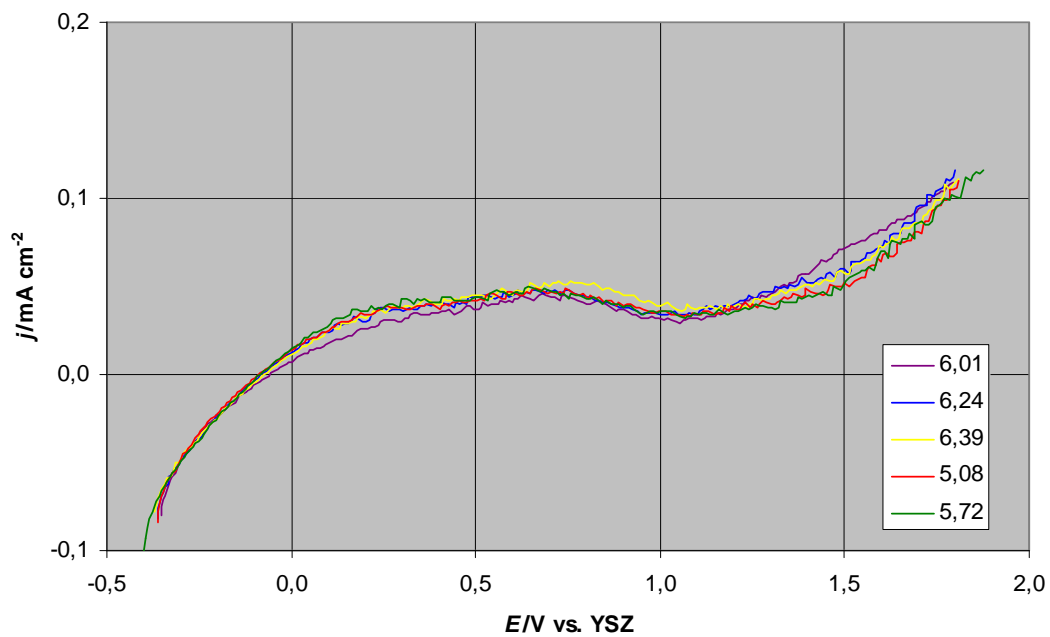
Polarizációs görbék

Meghatároztam háromféle rozsdamente acél (AISI 304, AISI 316, 08H18N10T) és Zr1%Nb ötvözet polarizációs görbéit az 5,1-6,4 pH tartományban. Elektrolitként 12 g/kg koncentrációjú bórsavoldatot használtam. A pH-t kálium-hidroxid-oldat adagolásával változtattam. A méréseket 10 mV-os lépésekben 10 s-os lépésidővel végeztem. Az egyes pontokat a rögzített $I(t)$ függvény potenciálugrások előtti pontjainak átlagolásával számoltam. A mintákat 2 hétig 300 °C-on előoxidáltam. Előoxidáció alatt és a mérések között valamennyi elektrod potenciálját monitoroztam. A 3. ábrán az előkezelést követő időszak látható. (A világoskék, GND jelű vonal az autokláv tartályának potenciálját mutatja. Ezt a titánbetét határozza meg, ezért jóval pozitívabb, mint az acéloké.) Felfűtés közben a mért potenciálok szabálytalanul változnak, ekkor a rendszer nincs termikus egyensúlyban, a referenciaelektrod potenciálja (SHE skálán) meredeken változik. Stacionárius állapot csak a hőmérséklet állandósulása után kb. 1 nappal áll be. A görbéken látható csúcsok az egyes polarizációs görbe felvételeket jelzik. Az elektrodok anódos polarizáció után kb. 6 órával visszatérnek az eredeti állapotba. Amennyiben az oldat nincs kellőképpen oxigénmentesítve, a potenciálok monoton csúsznak.



3. ábra. A vizsgált elektródok potenciáljának változása

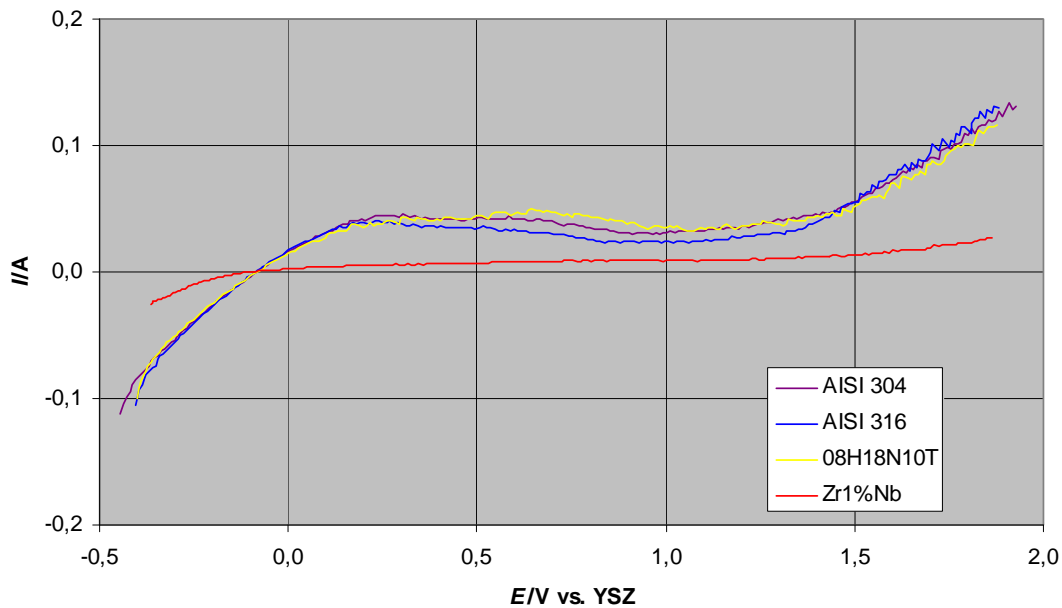
A polarizációs görbéken a vizsgált tartományban a korróziós folyamat pH-függése egyik fémem sem tapasztalható. SHE potenciálskálán a görbék a pH növelésével katódos irányban eltolódnak 114 mV-tal pH egységenként. Az YSZ referenciaelektrod pH-függése is éppen ilyen. (Ld. a 4. ábrát.)



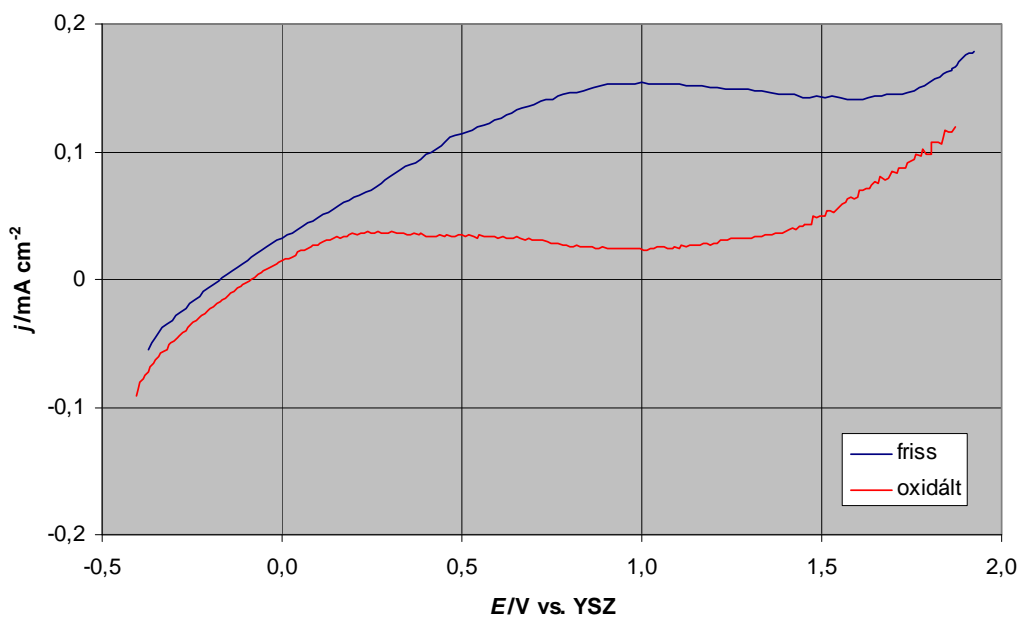
4. ábra. A 08H18N10T jelű acél polarizációs görbéi a pH függvényében 300 °C-on

A négy vizsgát fém polarizációs görbéi a 5. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy az acélok viselkedése nagyon hasonló, Zr1%Nb-on viszont lényegesen kisebb áramok mérhetők a rosszul vezető ZrO_2 védőréteg kialakulása miatt.

A passzív védőréteg kialakulásával a passzívációs csúcs katódos irányba tolódik és a passzív áram kb. 1 nagyságrenddel csökken (ld. 6. ábrán). Megfigyeltem továbbá, hogy az acélok felületén a passzív réteg kialakulása pH=5,5-nél savasabb oldatokban lényegesen lassabb, mint magasabb pH-n.



5. ábra. A vizsgált négy fém polarizációs görbéi 300 °C-on, pH=5,48



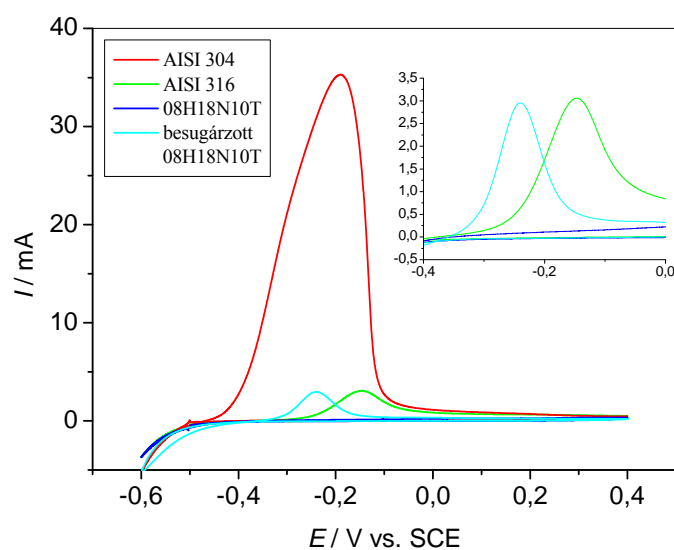
6. ábra. Az AISI 316 jelű acél polarizációs görbéje friss felületen és 1 hónap oxidáció után 300 °C-on, pH=5,08

A polarizációs görbék Tafel-féle ábrázolásával meghatároztam a korróziós potenciálokat (E_k), a korróziós áramsűrűségeket (j_k) és a korróziósebességeket (v_k) (ld. 1. táblázatban). A háromféle acélra azonos értékek adódtak. A korróziós sebességek nagyobbak, mint a szakirodalomban az illető szerkezeti anyagokra meghatározott értékek. Az általam vizsgált felületek azonban viszonylag frissek, rajtuk a passzív réteg vékony.

	acél	Zr1%Nb
E_k (mV vs. YSZ)	-65..-75	-80..-105
E_k (mV vs. SHE) pH=6,0	-756..-766	-777..-796
j_k (A/cm ²)	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
v_k (μm/év)	70	9,5

1. táblázat. A vizsgált anyagok korróziós paraméterei 1 hónap oxidáció után 300 °C-on

A háromféle acél pontosabb összehasonlítására fenti méréseket kiegészítettem ex-situ ciklikus voltammetriával szobahőmérsékleten (ld. 7. ábra).



7. ábra. Az AISI 316, AISI 304 és 08H18N10T acél, valamint besugárzott 08H18N10T acél ciklikus voltammogramja szobahőmérsékleten 0,5 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban

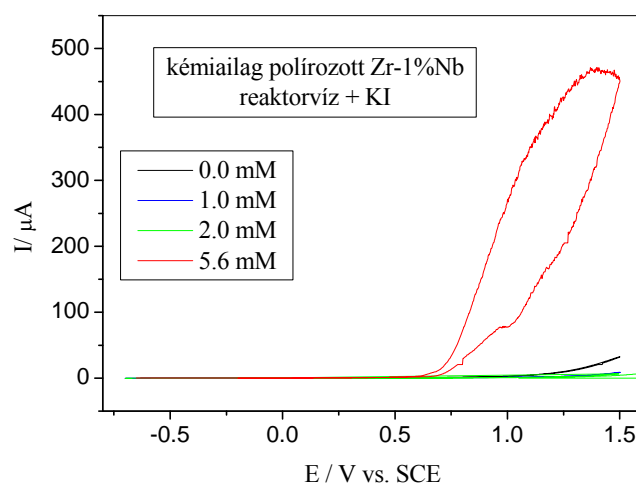
Az AISI316 és a 08H18NT10 acélokon kialakuló passzív réteg még a hidrogén-ionok redukciós potenciáltartományában is megmarad, csak a frissen készített minták polarizációs görbéjén figyelhető meg passzivációs csúcs, oxidált mintákon nem. Az AISI 304 acélon kialakuló védőréteg könnyebben redukálható. A legstabilabb passzív réteg a 08H18N10T acélon alakul ki. Azonban ha a 08H18N10T acélt neutronsugárzás éri, akkor annak a voltammogramján is megjelenik a passzivációs csúcs, ami arra utal, hogy a sugárzás által roncsolt oxidréteg az aktív potenciáltartományban részlegesen redukálható.

Hosszú (több hetes) hidrotermális oxidáció hatására mindhárom fémen vastag, passzív védőréteg alakul ki, ami stabil a teljes potenciáltartományban, így a vastag oxidréteggel borított a mintákon már nem jelenik meg kifejezett passzívációs csúcs (vö. 5. ábra).

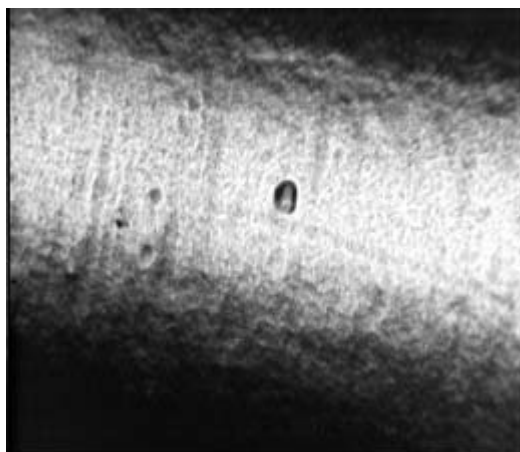
Zr1%Nb ötvözet lokális korróziója

A Paksi Atomerőmű fűtőelem pasztilláit Zr1%Nb ötvözetből készült cső borítja. E cső sérülése, kilyukadása a primer köri hőhordozó elszennyeződését okozza, ami súlyos esetben a reaktor leállítását és a fűtőelemek cseréjét teszi szükségessé. Ezen ötvözet lokális korróziós tulajdonságairól a szakirodalomban nem lehetők fel adatok. Ezért külön mérésoroztatban foglalkoztam a Zr1%Nb ötvözet lokális korróziójával.

Szobahőmérsékleten, konvencionális elektrokémiai cellában és 300 °C-on, autoklávban 8 g/kg bórsavat és 5 mg/kg kálium-hidroxidot tartalmazó alapoldatban végeztem a vizsgálatokat. Egy tipikus lyukadást jelző voltammogram a 8. ábrán, a képződött lyukak mikroszkópos képes pedig a 9. ábrán látható. A lyukkorrózió statisztikus jellege miatt a párhuzamos mérések között jelentős eltérések adódtak. Pontos adatokhoz csak nagyszámú minta statisztikus vizsgálatával lehetne jutni. A 2. táblázatban bemutatom a lokális korrózió paramétereinek mérések alapján meghatározott, jellemző, átlagos, közelítő értékeit (c_{min} : kritikus lyukképződési koncentráció, E_{cpit} : kritikus lyukképződési potenciál, E_{rp} : repasszívációs potenciál).



8. ábra. A Zr1%Nb ciklikus voltammogramja jodid-ionokat különböző koncentrációban tartalmazó bórsavas alapoldatban 25°C-on



9. ábra. A Zr1%Nb ötvözetben jodid-ionok jelenlétében képződött lyukak mikroszkópos képe

		$c_{min}/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}$	E_{cpit}/V vs. SHE	E_{rp}/V vs. SHE
25 °C *	KCl	1100 ± 800	0,5 ± 0,06	
	KI	3900 ± 2500	1,3 ± 0,09	
100 °C	KCl	150	1,2	0,4
	KI	-	-	-
200 °C	KCl	100	1,0	0,1
	KI	110	0,5	0,2
300 °C	KCl	2,8 ± 1,1	-0,37 ± 0,46	
	KI	3,0 ± 1,0	0,12 ± 0,18	

2. táblázat. A Zr1%Nb lokális korróziós paramétereit klorid- és jodid-ionokat tartalmazó oxigénmentes oldatokban (* Az adatok vékony oxidréteggel borított mintákra vonatkoznak.)

Meghatároztam a klorid- és a jodid-ionok lokális korróziós hatását. Agresszív ionok jelenlétében a Zr-1%Nb ötvözetben is végbemehetnek lokális korróziós folyamatok. Lyukkorrózió szobahőmérsékleten, oxigén és klorid-ionok jelenlétében már nyitottkörü potenciálon is jelentkezik. Magas hőmérsékleten, oxigénmentes primerkörü hőhordozóban azonban csak anódos polarizáció hatására indul meg a folyamat. Kémiailag polírozott felületen stabil pitéképződés figyelhető meg, ha a felületet vastag, hidrotermálisan kialakuló oxidréteg borítja, akkor elsősorban instabil pitek keletkeznek és a lokális korróziós folyamatok nagyságrendekkel lassabbak. Magas hőmérsékleten a képződő lyukak hamar begyógyulnak, mikroszkópos vizsgálatokkal később általában nem azonosíthatók egyértelműen. 300 °C-on a kritikus lyukképződési koncentráció 3 nagyságrenddel kisebb, mint 20 °C-on. (Megjegyzem, hogy a 300 °C-ra vonatkozó kritikus lyukképződési koncentrációk közel 10-szer akkora, mint a Paksi Atomerőmű primer körében jellemző koncentrációk.)

A lokális korróziós folyamatok és a mechanikai feszültség együttes hatásának megértésére négy hónapos autoklávus korróziós kísérleteket végeztem mechanikai feszültségnek kitett Zr1%Nb mintákon klorid-, jodid- és szulfát-ionokat tartalmazó 8 g/kg bórsav + 5 mg/kg kálium-hidroxid vizes oldatokban. Cső alakú mintákat kúpos titán ötvözet (Ti-6Al-4V) rúd beillesztésével belülről, a palástra merőleges irányában feszítettem meg, ez a módszer – az anyagok eltérő hőtágulása miatt magas hőmérsékleten – a Zr1%Nb cső hossz tengelyével párhuzamosan változó nagyságú belső feszültséget eredményeztet. A kísérlet után a mintákról optikai mikroszkópos és elektronmikroszkópos képek készültek. Ezek azt mutatják, hogy halogenid-ionok jelenléte és a mechanikai feszültség hatása általában a felületek fokozott elváltozását eredményezi, kisebb-nagyobb kiterjedésű fehér foltok és csomók jelennek meg, melyek a feszítetlen mintákon nem figyelhetők meg. Ez a jelenség szulfát-ionok jelenlétében fokozottan jelentkezik. A $0,1 \text{ mol/dm}^3$ nátrium-kloridot tartalmazó oldathoz $0,001 \text{ mol/dm}^3$ vas(III)-kloridot adva a lokális korróziós folyamatok visszaszorulnak, a vas(III)-ionok inhibíálják azokat.

A neutron-sugárzás hatására bekövetkező szerkezeti változások korróziós viselkedésre gyakorolt hatását a BNC reaktorában besugározott Zr1%Nb mintákon vizsgáltam. (A roncsolás mértéke 0,3 dpa.) A besugárzást követően a mintákat $300 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, különböző mértékben korrozív, klorid- és jodidtartalmú oldatokban kezeltem, majd optikai és elektronmikroszkópos technikákkal, valamint klasszikus elektrokémiai módszerekkel (szobahőmérsékleten) és mikrokeménység méréssel vizsgáltam. Mivel a neutronsugárzás hatására a minták felaktiválódnak, ezért kezelésük csak hosszabb (kb. 1 év) pihentetés után és megfelelő védelem alkalmazásával lehetséges. Ez nem teszi lehetővé nagyszámú minta vizsgálatát. Továbbá a Kutatóreaktorban elérhető dózis korlátos, lényegesen alatta marad egy atomerőmű zónájában a fűtőanyagpálcákat az üzemidejük alatt erő dózishoz. Ion-implantálás hasonlóan roncsolja a minta felületét, mint a neutron-sugárzás, de a behatolási mélysége jóval kisebb. A korróziós viselkedés szempontjából viszont az oxidréteg szerkezete a meghatározó. A releváns sugárkárosodás lényegesen rövidebb idő alatt (1-2 nap) elérhető. A neutronokkal besugározott mintákat összehasonlítottam 100 keV energiájú hélium(II)-ionokkal implantáltakkal. A nagy tömegű ionok a felület közelében állnak meg, továbbá nagyon inhomogén roncsolás-eloszlást hoznak létre az anyagban. A legkönnyebb hidrogén-ion a rácsba beépülve hidrideket hoz létre. Ezért esett a választása a héliumra. (Az ion-implantálást az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben végezték.)

Az oxidált minták optikai mikroszkópos vizsgálatokor nem tudtuk egyértelműen azonosítani a sugárkárosodás hatását a lyukkorrózió kialakulásának valószínűségére. Ennek az oka lehet az is, hogy a besugárzás dózisa nem volt nagy. Az elektrokémiai mérések

igazolták, hogy 0,3 dpa fluensig az oxidréteg stabil marad. A besugárzott minták ellenállása a lyukkorrózióval szemben nagyobb (nagyobb a kritikus lyukképződési potenciál), ami arra utal, hogy az oxidréteg ezeken a mintákon jobban véd, az agresszív ionokkal szemben ellenállóbb. Implantált mintákon még 20 mmol/dm³ klorid-ion-koncentrációjú oldatban sem tapasztaltunk lyukképződést.

A mikrokeménység mérés eredményei alapján a – várakozásoknak megfelelően – a nem besugárzott minta keménysége jelentősen kisebbnek adódott, mint a besugárzott mintáké. A neutronnal és ionokkal roncsolt minták keménysége a felület közelében nagyobbak látszik. Megállapítottuk, hogy a mikrokeménység mérés alkalmas a sugárzás okozta mikroszerkezeti változások felderítésére, és ebben a tekintetben az ion implantáció hatása jó egyezést mutat a neutronsugárzásával. E modellkísérlet igazolta, hogy nagy dózisok korróziós viselkedésre gyakorolt hatása vizsgálható neutron-sugárzás helyett He²⁺ vagy más ionbesugárzással öregített szerkezeti anyag minták felületén.

Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérések

Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás méréseket végeztem magas hőmérsékleten, hidrotermálisan oxidált mintákon ex-situ szobahőmérsékleten, valamint néhány esetben in-situ az autoklávós mérőrendszerben. (E mérések Autolab PGSTAT 30 típusú potenciosztáttal készültek. Mivel az nem földfüggetlen, a mérések idejére az autoklávot le kellett választani az elektromos hálózatról. Ezért egy-egy spektrum felvétele alatt a hőmérséklet kb. 5-10 °C-ot változott. Így az $f < 100$ mHz frekvenciatartomány nem volt mérhető. Ezen kívül az autokláv a hűtővízrendszeren kb. 1 MΩ ellenállásán keresztül így is a földpotenciálhoz kapcsolódott. E tényezők miatt az EIS mérések csak közelítő jellegűek.)

A 10-80 °C közötti hőmérséklettartományban 0,5 mol/dm³ kénsav oldatban elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) méréseket végeztem 08H18N10T acél mintákon. Az eredmények azt mutatják, hogy az 1 Hz – 10 kHz frekvenciatartományban a módszerrel a felületi oxidréteg tulajdonságairól lehet információt kapni. Az impedancia spektrum jól leírható egy $-R_s-(CPE||R_p)-$ helyettesítő körrel. A CPE-koefficiens potenciálfüggése maximumot mutat az OCP közelében és a maximum értéke növekszik a hőmérséklet növekedésével. A passzív tartományban azonban nincs értékelhető hőmérsékletfüggés, itt a CPE koefficiens az oxidréteg sajátosságait tükrözi. A CPE exponens nem függ számottevően sem a potenciáltól, sem a hőmérséklettől. A töltésátlépési ellenállás csökken a hőmérséklettel, és független a potenciáltól a passzív tartományban. A méréseket

elvégeztem korábban neutronsugárzásnak kitett mintákon is. Ezekben az esetekben nagyobb CPE együtthatót és kisebb CPE kitevőt kaptam, ami arra utal, hogy a sugárzás hatására az oxidrétegben megnőtt a hibahelyek száma.

A passzív állapotú mintákon szobahőmérsékleten mért impedancia spektrumok mélyebb értelmezése kidolgoztuk a *reakció gátolt diffúzió* elméletét. Ennek részletes leírása több publikációnkban is megtalálható, így itt nem ismertetem. A reakció gátolt diffúziós admittancia:

$$Y_{dr} = b \left(i\omega\tau \frac{1 + i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau} \right)^{1/2}, \quad b = \frac{c(ne)^2}{\sqrt{2k_B T}} \left(\frac{l_{rms}}{\tau_D} \right)$$

ahol c a töltéshordozó koncentrációja az oxidrétegben, τ_D a diffúziós időállandó, $1/\tau = 1/\tau_D + k_C$, k_C az elsőrendű kémiai reakció sebességi együtthatója, l_{rms} az átlagos lépéshossz.

Ezt a kifejezést alkalmaztuk a hidrotermálisan oxidált cirkónium mintákon mért impedanciák értelmezésére. Az illesztés sikere arra mutat, hogy az észlelt admittancia leírható egyedül a reakció gátolt diffúzióról számot adó függvény segítségével. Ezt az is alátámasztja, hogy az illesztett paraméterek nem függenek sem az elektródpotenciáltól, sem az oldat koncentrációjától, sem a hidrotermális kezelés idejétől (tehát az oxidréteg vastagságától). Értékük $b = 7,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$, $\tau \cong \tau_C = 8 \cdot 10^{-6} \text{s}$, $\tau_D = 0,1 \text{s}$.

A rozsdamentes acél minták esetében az oxidréteg annyira vékony, hogy abba a külső elektromos tér akadály nélkül behatol, az oxidban a töltéshordozók mozgása tehát konduktív, azt a külső elektromos tér hozza létre, és e mellett a folyamat mellett a diffúzió elhanyagolható. Így a reakció-gátolt diffúzió esetére alkalmazott konduktív admittancia kifejezéséhez jutunk. A méréseket egy $-R_s-(Z_{mr}||R_p)-$ helyettesítő kör segítségével értelmeztük. Z_{mr} a reakció gátolt diffúziós elem impedanciája:

$$\frac{1}{Z_{mr}} = Y_{mr} = \frac{ec}{l} \mu_0 \frac{\tau}{\tau_D} \left(\frac{1 + i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau} \right)$$

ahol l a rétegvastagság, μ_0 a töltéshordozó mozgékonyasága. A Faraday folyamatot leíró R_p elem feszültség függését és a két időállandó illesztett értékét az oxidréteg tulajdonságai szempontjából diszkutáltuk a hivatkozott publikációban.

A magas hőmérsékleten mért impedancia spektrumokat csak kvalitatívan, egy $-R_s-(CPE||R_p)-$ helyettesítő kör illesztésével sikerült kiértékelni. Valamennyi vizsgált fém esetében azt tapasztaltam, hogy a hőmérséklet növelésével R_p értéke csökken, a CPE együtthatója kis mértékben nő, kitevője nem változik.

Az 08H18N10T acélon a 100-300 °C tartományban 1 mmol/kg kénsavat tartalmazó nátrium-szulfát oldatban elvégzett in-situ potenciálfüggő EIS mérések során kapott spektrumok hasonló tendenciákat mutattak, mint a korábbi, 1 bar nyomáson végzett 20-80 °C-os mérések esetében. Negatív potenciálokön a felületet borító oxidréteg elvékonyodik, vagy teljesen redukálódik, míg pozitív potenciálokön stabil passzív réteg van a felületen. Az OCP környékén a hőmérséklet növekedésével az oxidréteg védőképességének csökkenése tapasztalható.

A munkában segítettek:

Nagy Gábor

Schiller Róbert

Somogyi András

Horváth Ákos

Pintérné Csordás-Tóth Anna