Koroze slitin zirkonia v prostředí vyšších koncentrací lithia

Corrosion of zirconium alloys in the environments with elevated concentration of lithium

Krausová A., Macák J., Sajdl P., Vénos O.

VŠCHT Praha, Ústav energetiky

E-mail: krausova@vscht.cz

Série dlouhodobých in-situ experimentů byla zaměřena na studium negativního vlivu lithných iontů na dva typy slitiny zirkonia s niobem Zr1Nb. Chování slitin bylo sledováno pomocí in-situ aplikovaných elektrochemických metod v experimentální vysokotlaké - vysokoteplotní smyčce (280 °C, 8 MPa), umožňující cirkulaci média. Experimenty byly prováděny jak v prostředí, které simuluje běžné složení chladiva reaktoru typu VVER, tak v prostředí o vyšších koncentracích lithia (70 a 200 mg l⁻¹ Li⁺ ve formě LiOH). V obou typech expozičního prostředí bylo cílem sledovat přenosové parametry oxidické vrstvy, změny v korozní rychlosti, difúzních parametrech a polovodivém charakteru oxidu. Z výsledků vyplynulo, že v prostředí vyšších koncentrací lithia dochází v době expozice 200 hodin ke zvyšování korozní rychlosti. Lithné ionty také významně ovlivňují hustotu dopantů tedy polovodivé chování oxidické vrstvy zirkonia.

A series of long-term in-situ experiments studied the negative impact of lithium ions on two types of zirconium-niobium alloys Zr1Nb. Behaviour of the alloys was monitored by in-situ applied electrochemical methods in an experimental high-pressure and high-temperature circuit (280 °C, 8 MPa) enabling media circulation. The experiments were executed in the environment that simulates standard composition of a coolant in both a water reactor and environments with elevated concentrations of lithium (70 and 200 mg l⁻¹ Li⁺ in a form of LiOH). In both exposure environments, the goal of the experiments was to monitor transport parameters of the oxidic layer, changes in the corrosion rate, diffusion parameters and the oxide semi-conductive character. The results implied that the corrosion rate increases after 200 hours of exposure to environments with elevated concentration of lithium. Lithium ions substantially affect the density of dopants, i.e. the semi-conductive behaviour of the zirconium oxidic layer.

ÚVOD

Jedním z parametrů ovlivňujících korozní rychlost slitin zirkonia je chemické složení chladicího média. Lithné ionty, které se v něm v menší či větší míře vyskytují, jsou považovány za jedy zirkoniových slitin. Během provozu může dojít v oxidické vrstvě zirkonia k jejich zakoncentrování a koncentrace lithia se může lokálně rapidně velmi zvýšit. Při dosažení hraniční koncentrace, za kterou je v literatuře běžně považováno 70 mg l⁻¹ lithia, dochází k dřívějšímu dosažení transientu a zvýšení korozní rychlosti [1, 2]. Otázce vlivu lithných iontů na korozní rychlost slitin zirkonia je věnována řada studií. V následujících bodech jsou shrnuty nejvýznamnější teorie o konkrétním působení lithia na korozní a strukturní vlastnosti zirkoniových slitin. Řada autorů [3-6] předpokládá, že vlivem lithných iontů dochází k transformaci tetragonální fáze na monoklinickou. Tetragonální fáze se vlivem lithných iontů rozpouští na dně pórů, difunduje k povrchu oxidu a zde reprecipituje v monoklinické formě. Lithné ionty se začleňují do struktury oxidické vrstvy, reagují s kys-

líkovými vakancemi, a rozvíjí tak porézní síť. Další teorie [7] předpokládá, že na povrchu krystalů reaguje část nedisociovaného LiOH s kyslíkovými vakancemi a produkuje tím skupinu Zr-OLi, která vede k tvorbě sloučeniny Li₂O. Tvorba těchto skupin na povrchu oxidu zpomaluje rekrystalizaci a růst krystalů, čímž přispívá ke zvýšení hustoty a dostupnosti difúzních drah. Skupiny Zr-OLi a Li₂O vytváří ve struktuře oxidické vrstvy nespojitou síť pórů, ve kterých dochází k zakoncentrování lithia. Nově se formující oxid tak vzniká v prostředí o vyšší lokální koncentraci lithia, a může proto mít porézní strukturu již od počátku svého růstu. Třetí hypotéza [8, 9] předpokládá inkorporaci iontů lithia do mřížky zirkonia. Lithné ionty (poloměr ~76 pm) snadno substituují kationty Zr⁴⁺ (poloměr ~72 pm), zatímco pro kationty s větším poloměrem (Na⁺ a K⁺) je substituce Zr⁴⁺ v mřížce obtížnější. Důsledkem substituce kationtů lithia za zirkoničité ionty je vznik kyslíkových vakancí, které zvyšují difúzní rychlost kyslíkových iontů přes vrstvu oxidické vrstvy a tím zvyšují i korozní rychlost. S poloměrem iontů souvisí i penetrační hloubka. Zatímco kationty sodíku či draslíku mohou

ve vrstvě penetrovat pouze na určitou vzdálenost, lithium díky svému malému rozměru může penetrovat v oxidické vrstvě libovolně. Další teorie [10] souvisí s morfologií vrstvy respektive s tvarem krystalických zrn. V prostředí lithných iontů vznikají výrazně menší zrna se slabší mezikrystalovou kohezí. Otevřenější mezikrystalové hranice pak v důsledku umožní lithiu snazší přístup na rozhraní kov/oxid.

Při studiu chování zirkoniových slitin se lze v literatuře [11-13] setkat také s elektrochemickou imedanční spektroskopii. K vyhodnocení imedančních dat jsou často používány různé ekvivalentní obvody, které často aproximují korozní vrstvu jako složenou z více podvrstev. Podle jedné ze studií dochází vlivem lithných iontů k rozpouštění ZrO_2 na rozhraní oxid/elektrolyt. Kvůli snaze o kvazi-stabilní stav je pak toto rozpouštění kompenzováno zvýšenou oxidační rychlostí, získanou z imedančních dat jako převrácenou hodnotu polarizačního odporu [11]. Někteří autoři [14] pohlíží na oxid zirkoničitý jako na polovodič typu N, kde kyslíkové vakance působí jako elektronové donory. Lithné ionty pak mohou v případě penetrace do struktury oxidické vrstvy ovlivňovat i polovodivé chování oxidu a způsobovat zhuštění vrstvy prostorového náboje.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Aparatura pro elektrochemické *in-situ* měření je tvořena autoklávem, který je součástí vysokotlaké - vysokoteplotní smyčky, umožňující cirkulaci média. Během experimentů byla teplota v autoklávu udržována pomocí elektricky vyhřívaného topného tělesa, umístěného po obvodu autoklávu, na hodnotě $280\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ s odpovídajícím tlakem 8 MPa. Koncentrace kyslíku se během všech experimentů pohybovala kolem $8\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$. Aparatura používaná pro *in-situ* experimenty je uvedena na Obr. 1. Experimenty probíhaly v prostředí o vyšších koncentracích lithia ($70\text{ a }200\text{ mg l}^{-1}$ jako LiOH), tak v prostředí simulujícím běžné složení chladiva reaktoru typu VVER ($1050\text{ mg l}^{-1}\text{ B}^{3+}$ jako H_3BO_3 , $15,9\text{ mg l}^{-1}\text{ K}^+$ jako KOH a $1\text{ mg l}^{-1}\text{ Li}^+$ jako LiOH). Celková doba expozice se u jednotlivých experimentů pohybovala mezi 500 a 900 hodinami.

Pro měření bylo použito tříelektrodové zapojení. Pracovní elektroda byla tvořena válcovým vzorkem slitiny zirkonia (standardní a inovativní slitina Zr1Nb). Nominální složení standardní slitiny Zr1Nb je uvedeno v Tab. 1.

Tab. 1. Nominální složení standardní slitiny Zr1Nb / Nominal composition of standard Zr1Nb alloy

Nb (wt.%)	O (wppm)	H (wppm)	N (wppm)	C (wppm)
1,07±0,10	400±100	10±5	25±5	max. 100

Jako referenční elektroda byla zvolena argent-chloridová elektroda Ag/AgCl/0,1 M KCl. Jelikož experimenty probíhaly za vysokých parametrů, které by mohly negativně působit na referenční elektrodu, byl zvolen systém s externí referenční elektrodou, při kterém je referenční elektroda umístěna vně autoklávu a není tak vystavena vysoké teplotě. Pseudo-referenční elektroda, tvořená platinovým drátkem, byla s referenční elektrodou zapojena paralelně přes kondenzátor. Tímto zapojením byla vyloučena parazitická impedance externí referenční elektrody, měřená ve vysokých frekvencích. Jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda ve formě válečku, koaxiálně umístěná vůči pracovní elektrodě.

K měření byl použit integrovaný elektrochemický multisystém Gamry PC4/750 řízený programem Gamry Framework 5.21. Během experimentů byl průběžně měřen korozní potenciál a byla sledována jeho závislost na době expozice a typu expozičního prostředí. Jednotlivá imedanční spektra byla měřena s časovým odstupem 24 hodin. Měření byla prováděna v korozním potenciálu ve frekvenčním rozsahu 100 kHz – 1 mHz, popř. 0,3 mHz

Obr. 1. Detailní schéma zapojení smyčky s autoklávem: 1) tlaková láhev s argonem, 2) vodní uzávěr, 3) hladinoměr, 4) zásobní nádrž s médiem, 5) oxymetr se sondou, 6) čerpadlo oxymetru, 7) tlakové čerpadlo, 8) pojistný ventil, 9-10) ventil, 11) předehřev, 12) referenční elektroda, 13) vstup do autoklávu, 14) výstup z autoklávu, 15) autokláv, 16) topné těleso, 17) teplotní čidla, 18) chlazení média, 19) hydroakumulátor, 20) tlakoměr, 21) filtr, 22) regulátor průtoku, 23) pracovní elektroda, 24) pseudoreferenční elektroda, 25) pomocná elektroda

Fig. 1. Experimental loop description: 1) argon bottle, 2) water closure, 3) level measurement, 4) storage vessel, 5) oximeter, 6) pump of oximeter, 7) pressure pump, 8) safety valve, 9-10) valve, 11) preheating, 12) reference electrode, 13) entry into the autoclave, 14) output from the autoclave, 15) autoclave, 16) heating, 17) temperature sensors, 18) cooling media, 19) hydro-accumulator, 20) pressure gauge, 21) filter, 22) pressure control, 23) working electrode, 24) pseudo-reference electrode, 25) counter electrode

s amplitudou 10 mV. Ke konci experimentů byla naměřena Mott-Schottkyho analýza a polarizační křivka. Mott-Schottkyho závislost byla měřena dynamicky, tj. bez ustalování potenciálu při frekvenci 1 kHz v oblasti potenciálů +0,5 až -1,5 V vs. Ag/AgCl. Polarizační křivky byly měřeny nízkou polarizační rychlostí (0,05 mV s⁻¹) z korozního potenciálu směrem do oblasti anodické a katodické. Data byla vyhodnocována pomocí programů ZSimp Win 3.21, EchemAnalyst 5.21 a Origin 8.5.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro vyhodnocení dat byl použit model ekvivalentního obvodu, podle CDC (Circuit Description Code) označen R(QR)(QR) (Obr. 2), ve kterém Re představuje odpor elektrolytu, R1 je odpor oxidické vrstvy, R2 značí polarizační odpor, který je spojený s korozním procesem, CPE1 značí kapacitu oxidické vrstvy a CPE2 kapacitu fázového rozhraní oxid/elektrolyt. Kvůli značné disperzi impedance byl namísto ideální kapacity při vyhodnocování použit prvek s konstantní fází (CPE - Constant Phase Element), na který lze pohlížet jako na neideální kapacitu. Matematicky lze impedanci obecného prvku s konstantní fází Z_{CPE} vyjádřit následujícím vztahem:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (1)$$

kde Q je koeficient CPE, n představuje exponent CPE (je vlastně mírou disperze kapacity) a ω úhlovou frekvenci.

Z výše uvedené rovnice vyplývá, že pro hodnoty exponentu $n \rightarrow 1$ se bude koeficient Q blížit ideální kapacitě.

Obr. 2. Ekvivalentní obvod R(QR)(QR)

Fig. 2. Equivalent circuit R(QR)(QR)

Následující Bodeho diagramy (Obr. 3 a 4) ukazují experimentální data a jejich aproximaci uvedeným ekvivalentním obvodem.

Polarizační odpor, projevující se v nízkých frekvencích, je nepřímo úměrný korozní proudové hustotě tedy korozní rychlosti podle Stern-Gearyho rovnice:

$$i_{kor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

kde i_{kor} je korozní proudová hustota, b_a a b_c jsou Tafelovy konstanty, B je Stern-Gearyho konstanta a R_p značí polarizační odpor.

Obr. 3. Bodeho diagram; inovativní slitina Zr1Nb; prostředí 70 a 200 mg l⁻¹ lithia

Fig. 3. Bode diagram; innovated Zr1Nb; environment 70 and 200 mg l⁻¹ of lithium

Obr. 4. Bodeho diagram; inovativní slitina Zr1Nb; prostředí chladiva reaktoru VVER

Fig. 4. Bode diagram; innovated Zr1Nb; VVER primary coolant environment

Časová závislost polarizačního odporu je prezentována na Obr. 5. V prostředí chladiva VVER polarizační odpor roste s dobou expozice, tedy korozní rychlost klesá s rostoucí tloušťkou oxidické vrstvy, zatímco v prostředí lithia lze v době expozice asi 200 hodin pozorovat maximum polarizačního odporu, což značí, že od této doby dochází ke zvyšování korozní rychlosti. Z Obr. 5 je nadále také patrné, že nižší hodnoty polarizačního odporu respektive vyšší hodnoty korozní rychlosti byly dosaženy na inovativní slitině Zr1Nb, a to v obou prostředích obsahujících lithné ionty.

Polarizační křivky, které byly naměřeny u jednotlivých experimentů na konci expozice, jsou zobrazeny na Obr. 6. V anodické oblasti lze pozorovat difúzní plato, což zcela jasně odpovídá předpokladu o difúzním řízení anodické reakce, zatímco lineární chování v oblasti katodických částí křivek indikuje kinetické řízení katodické reakce. Je evidentní, že v prostředí o koncentraci 70 mg l⁻¹ lithia je korozní rychlost 2× vyšší než v prostředí chladiva VVER a v prostředí o koncentraci 200 mg l⁻¹ lithia dokonce až 10× vyšší.

Obr. 5. Časová závislost polarizačního odporu
Fig. 5. Time dependence of polarization resistance

Obr. 7. Mott-Schottkyho analýza
Fig. 7. Mott-Schottky analysis

Obr. 6. Polarizační křivky; měřeny na konci jednotlivých experimentů
Fig. 6. Polarization curves; measured at the end of exposure time

Mott-Schottkyho analýza byla použita pro identifikaci polovodivého chování oxidické vrstvy.

Mott-Schottkyho graf zobrazuje závislost převrácené hodnoty kvadrátu kapacity vrstvy prostorového náboje na aplikovaném napětí [13-16]. Na Obr. 7 jsou uvedeny M-S závislosti pro jednotlivé slitiny a expoziční prostředí. Je zřejmé, že mají závislosti převrácené hodnoty kvadrátu kapacity na aplikovaném potenciálu rostoucí trend. Na základě toho lze podle literatury na oxid zirkoničitý nahlížet jako na polovodič typu N a na naměřená data aplikovat rovnici 3, která platí pro tento typ polovodičů:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot q \cdot N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (3)$$

kde ε_r je relativní permitivita oxidu zirkoničitého, ε_0 je permitivita vakua, N_D je hustota dopantů (donorů - pro polovodič typu N), q je elementární náboj, V je aplikovaný potenciál, V_{fb} je flat-band potenciál, k je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.

Z Obr. 7 je patrný významný rozdíl mezi jednotlivými prostředími. V prostředí 70 mg l⁻¹ lithia mají hodnoty převráceného kvadrátu kapacity v závislosti na aplikovaném potenciálu pouze mírně rostoucí až téměř konstantní charakter, zatímco v prostředí chladiwa VVER lze pozorovat závislost prudší. Z toho lze usoudit, že v prostředí lithných iontů je kapacita prostorového náboje výraznější, méně závislá na potenciálu a tloušťka vrstvy prostorového náboje se v tomto prostředí v závislosti na aplikovaném potenciálu příliš nemění. Na základě znalosti směrnice lineární části grafu mohla být pro jednotlivá prostředí vypočtena podle rovnice (2) hustota donorů. Pro prostředí chladiwa VVER byla hustota donorů N_D stanovena řádově na 1·10¹⁸ cm⁻³ a pro prostředí 70 mg l⁻¹ a 200 mg l⁻¹ lithia na 1·10²⁰ cm⁻³. Evidentně je tedy koncentrace donorů ovlivněna přítomností lithia. Zůstává otázkou, jakou formou lithium polovodivé chování ovlivňuje. To, zda lithium způsobí větší rozpouštění a následnou precipitaci zirkonia, nebo ke zvýšení polovodivého chování dochází vlivem inkorporace lithia a vzniku intersticiálních atomů, ukáží až následné experimenty.

ZÁVĚR

Z výsledků dlouhodobých *in-situ* experimentů bylo zjištěno, že v prostředí chladiwa VVER korozní rychlost klesá s rostoucí tloušťkou oxidické vrstvy, zatímco v prostředí vyšších koncentrací lithia dochází po překročení expozice 200 hodin ke zvyšování korozní rychlosti. Toto zjištění je v celku unikátní, neboť se povětšinou v literatuře předpokládá, že ke zvyšování korozní rychlosti dochází až v post-transitním stavu. V prostředí 70 mg l⁻¹ lithia byla korozní rychlost stanovena přibližně dvakrát vyšší než v prostředí chladiwa reaktoru VVER a v prostředí 200 mg l⁻¹ lithia 10× vyšší. Z výsledků časové závislosti polarizačního odporu také vyplynulo, že inovativní slitina Zr1Nb podléhá vyšší ko-

rozní rychlosti. Mott-Schottkyho analýza potvrdila předpoklad, že se oxid zirkoničitý chová jako polovodič typu N. Z analýzy polovodivého chování také vyplynulo, že je polovodivé chování oxidu zirkoničitého významně ovlivněno přítomností lithia.

Poděkování

Tato práce byla podpořena UJP Praha, a.s. a účelovou podporou na specifický vysokoškolský výzkum (MSMT No 20/2014).

LITERATURA

1. Müller, S.; et al. Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *439*, 251–257.
2. Liu, W.; Zhou, B.; et al. Detrimental role of LiOH on the oxide film formed on Zircaloy-4. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1855–1860.
3. *Influence of various additions to water on Zry-4 corrosion*, International Atomic Energy Agency; Garzarolli, F.; 1989.
4. *Contribution to the Understanding of the Effect of the Water Chemistry of the Oxidation Kinetics of the Zircaloy-4*, Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354; Pecheur, D.; 2000.
5. Cox, B.; et al. Dissolution of zirconium oxide films in 300°C LiOH. *J. Nucl. Mater.* **1993**, *199*, 272–284.
6. *Experimental and Theoretical Studies of Parameters that Influence Corrosion of Zircaloy-4*, Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245; Billot, Ph.; 1994.
7. Saario, T.; Effect of Lithium Hydroxide on stability of Fuel Cladding Oxide Film in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water Environments. *Corrosion* **1997**, *53* (9), 724–729.
8. *Lithium Uptake and the Corrosion of Zirconium Alloys in Aqueous Lithium Hydroxide Solutions*, Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium, ASTM STP 1132; Ramasubramanian, N.; 1990.
9. *Effect of LiOH, NaOH and KOH on corrosion and oxide microstructure of Zr-based alloys: Water chemistry and corrosion control of cladding and primary circuit components*, International Atomic Energy Agency; Jeong, Y.; et al. 1998.
10. Jeong, Y.; et al. Cation incorporation into zirconium oxide in LiOH, NaOH and KOH solutions. *J. Nucl. Mater.* **1999**, *275*, 221–224.
11. *Microstructure of oxide films formed during the waterside corrosion of the Zircaloy-4 cladding in lithiated environment*, Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium, ASTM STP 1295; Pecheur, N.; et al. 1996.
12. Van Meirhaeghe, R. In the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependence of electrode impedance. *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 995–999.
13. Fattah-Alhosseini, A.: Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5 M H₂SO₄ solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model. *Arabian Journal of Chemistry* (2012), doi:10.1016/j.arabjc.2012.02.015.
14. Taveria, L. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2813–2818.
15. Gomes, W. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: reviews and recent developments. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 967–973.
16. Zhang, G. Micro-electrochemical characterization and Mott-Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution. *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 316–324.