

Cirkóniumburkolat korróziója autoklávban

Novotny Tamás¹, Perezné Feró Erzsébet^{1,2}, Kerner Zsolt¹

¹MTA Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

²Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola
1037 Budapest, Doberdó út 6.

Magas nyomású, nyomottvízes atomreaktorok primer köri üzemi körülményeit korróziós szempontból modellező tesztsorozatot hajtottunk végre E110 és E110G cirkóniumgyűrűkön. A melegági és a hidegági környezetet modellező körülményeket autoklávban állítottuk elő, és összehasonlítottuk a korrózió sebességét. Négy különböző – a kampány bizonyos fázisaira jellemző – oldattal végeztük a kísérleteket.

A burkolatmintákat maximálisan 112 napig kezeltük. Azonos idejű kezelés után az elektrolitikus gyártási technológiával készült E110 és a fémszivacsból előállított E110G burkolatok között látható különbség nem volt. Megállapítható, hogy a korrózió mindkét ötvözet esetén csekély mértékű volt a kampány fázisaira jellemző összetételű oldatokban.

Bevezetés

A projekt célja a primer kör üzemi körülményeinek szimulálása, majd e körülmények mellett az E110 és E110G típusú cirkóniumminták hosszú idejű korróziós vizsgálata, valamint a korrózió sebességének az oxidáció időtartamától, hőmérsékletétől, a vízkémiai jellemzőktől és az ötvözettől való függésének meghatározása. Az Atomenergia Kutatóintézetben (AEKI) már végeztek korábban is autoklávós kísérleteket [1], amelyeknél az oxidréteg minőségének vizsgálata volt a cél.

A Paksi Atomerőműben a primerköri hőhordozó jellemző üzemi hőmérséklete 298/266 °C (meleg-ág/hidegág), nyomása 123 bar. A primer körbe bórsavat, kálium-hidroxidot és hidrazint adagolnak. A bórsav neutronelnyelő anyagként szolgál, ennek koncentrációját a teljesítményüzem során közel lineárisan csökkentik 8 g/dm³-ről 0 g/dm³-ig a reaktivitástartalék csökkenésének ütemében. A reaktor leállított állapotában a bórsav koncentrációja kb. 15 g/dm³. Teljesítményüzemben a rozsdamentes acél korróziójának minimalizálása érdekében lúgosító anyagok alkalmazása szükséges. A kampány elején az optimális pH-értéket kálium-hidroxid szakaszos adagolásával állítják be, majd a bórsav kivanásával párhuzamosan ennek mennyiségét is fokozatosan csökkentik a primer körben [2]. A kampány során a ¹⁰B(n,α)⁷Li magreakcióban lúgosító hatású lítium keletkezik. Ennek koncentrációja kezdetben növekszik, majd a bórsav koncentrációjának csökkenése miatt fokozatosan csökken. Szintén a korróziósebesség csökkentését szolgálja a primer körben biztosított redukzív környezet, amit hidrazin folyamatos adagolásával érnek el. A hidrazinból termikus- és sugár bomlás hatására hidrogén, nitrogén és köztiterméként ammónia keletkezik. Az utóbbi szintén lúgosító hatású. A primerköri hőhordozó összetétele a kampány során nem állandó, ezért a modellkísérlethez négy jellemző oldatösszetételt választottunk ki a cirkóniumötvözetek hosszú idejű kezeléséhez. Ebben a cikkben bemutatjuk az újabb korróziós kísérletek körülményeit és a kapott eredményeket.

Kísérleti rész

Vizsgált ötvözetek

Kísérleteinkhez fémszivacsból előállított E110G (külső átmérő: 9,1 mm; falvastagság: 0,67 mm) és elektrolitikus gyártási technológiával készült E110 (külső átmérő: 9,1 mm; falvastagság: 0,68 mm) típusú cirkóniumötvözeteket használtunk. Az üzemanyag-pálcák burkolatát mintázó hosszú csövekből 8 mm-es gyűrűket vágunk le, majd ezeket acetonnal zsírtalanítottuk és levegőn szárítottuk.

A kísérlet tervezése

A Paksi Atomerőmű egy blokkjának kampánya alapján az alábbi négy jellemző oldatösszetételt választottuk ki (1. táblázat) vizsgálatainkhoz:

- a leállított reaktorra jellemző, felbőrozott közeget,
- a kampány elejére jellemző, bórsavat és kálium-hidroxidot tartalmazó oldatot,
- a kampány közepét jellemző, alacsonyabb koncentrációjú oldatot és
- a kampány vége előtt kb. két héttel előálló, egészen híg oldatot.

Ezzel a sorozattal a primer körre jellemző pH-tartományt is lefedtük. (Megjegyezzük, hogy lúgosító nélküli, felbőrozott oldattal csak néhány órát – felfűtés és lehűtés alatt – üzemel a primer kör.) Összehasonlításként ultratiszta vízben is vizsgáltuk az ötvözetek korrózióját.

Lúgosítóként kálium-hidroxidot használtunk, amivel az egyéb komponensek lúgosító hatását is modelleztük. Az oldatokat Type I minőségű ultratiszta vízből, analitikai tisztaságú vegyszerek felhasználásával készítettük. Hidrazin adagolása a statikus kísérlet során nem volt lehetséges, de az oldatokat és a tokok gázterét gondosan oxigénmentesítettük. Ammóniát – amely üzemi körülmények között hidrazinból keletkezik – szintén nem adtunk az oldatokhoz, mert a rendelkezésre álló

körülmények között nem zárható ki az illékony komponensek szivárgása felfűtés és lehűtés alatt, amikor a tokok belső és külső nyomása között különbség van. Az ammónia lúgosító hatása üzemi hőmérsékleten ugyan csekély, ezt a pH beállításánál figyelembe vettük.

Az ammónia komplexképzőként kismértékben hatással lehet a korróziós folyamatokra, de kis koncentrációja miatt ez elhanyagolható.

1. táblázat Tesztoldatok összetétele

oldat		bórsav (g/dm ³)	KOH (mg/dm ³)	pH _{25°C}	pH _{300°C}
1.	ultratiszta víz	0,0	0,0	7,00	5,71
2.	leállított reaktorra jellemző oldat	15,0	0,0	4,40	5,00
3.	kampány elejére jellemző oldat	7,0	20,1	6,02	6,96
4.	kampány közepére jellemző oldat	3,5	15,8	6,45	7,17
5.	kampány vége előtti oldat	0,2	7,2	7,79	7,45

A kísérlet végrehajtása

A vizsgálandó E110, E110G minták tömegét XS205 típusú analitikai mérlegen lemértük. Párhuzamos minták előállítására céljából egyszerre 2 db, azonos jelű ötvözetből származó, de különböző tömegű, 8 mm-es gyűrűt helyeztünk az AISI 321 minőségű rozsdamentes acélból készült, előzőleg oxidált felületű tokokba (1. ábra). A tokokban kialakuló hőmérséklet- és nyomásviszonyok megegyeztek az autoklávban mérhetőekkel.



1. ábra: Rozsdamentes acélból készült mintatartó tokok

Argon atmoszférában, kesztyűs fülkében a cirkónium mintákat tartalmazó tokokat kb. félig megtöltöttük a különböző összetételű oldatokkal, amelyekből 5.0 tisztaságú argon gáz egyórás átbuborékolásával kihajtottuk az oldott oxigént és szén-dioxidot. A megtöltött tokokat PARR 4552 típusú nagynyomású autoklávba (2. ábra) helyeztük, és a mintákat 300°C és 270°C hőmérsékleten, a hozzájuk tartozó telített vízgőz nyomásán (86 és 54 bar) hosszú ideig kezeltük.

300°C-on két kísérletsorozatot hajtottunk végre: az egyik esetben 14 napig, a másikban 112 napig tartott az autoklávos kezelés. A rövidebb idejű mérési sorozatot azért végeztük el, hogy anyagszerkezeti vizsgálatokhoz további mintákat állítsunk elő.



2. ábra: Nagynyomású autokláv nyitott és összeszerelt állapotban

Azért, hogy a hidegági korróziós sebességről is legyenek adataink, 270°C-on is történt egy 14 napos mérésorozat. Minden oldatba (ill. tokba) 2-2 db mintát helyezve összesen 60 db mintát állítottunk elő a 2. táblázat szerint.

2. táblázat Tesztmátrix

	270 °C		300 °C	
	14 nap	14 nap	14 nap	112 nap
1. oldat	2 db E110	2 db E110	2 db E110	2 db E110
	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G
2. oldat	2 db E110	2 db E110	2 db E110	2 db E110
	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G
3. oldat	2 db E110	2 db E110	2 db E110	2 db E110
	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G
4. oldat	2 db E110	2 db E110	2 db E110	2 db E110
	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G
5. oldat	2 db E110	2 db E110	2 db E110	2 db E110
	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G	2 db E110G

A tokokat meghatározott kezelési idő után (7, 14, 28, 56 és 112 nap múlva) kivettük az autoklávából, és kibontottuk. A mintákat ultratiszta vízzel leöblítettük, szárítószekrényben 105°C-on megszártítottuk és a tömegüket lemértük. Ezután a cirkóniumgyűrűket visszahelyeztük a mintatartó tokokba, a kesztyűs fülkében mindegyiket újra megtöltöttük a megfelelő tesztoldattal, és folytattuk az autoklávos kezelést.

Eredmények

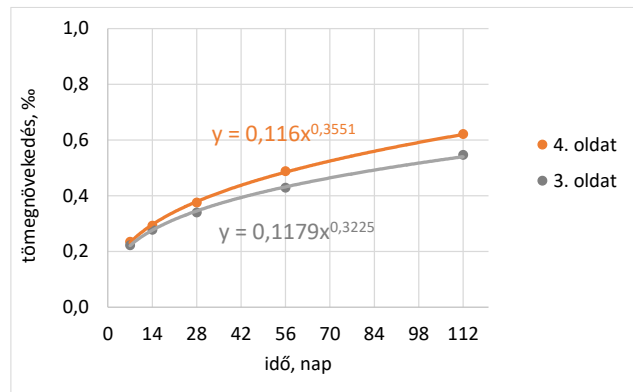
A különböző összetételű oldatokban, 270°C és 300°C hőmérsékleten (54 és 86 bar nyomáson) kezelt E110G és E110 burkolatminták kis mértékben oxidálódtak, amit a tömegük nagyon kis növekedése is jelzett. Az E110 gyűrűk jelölése KOE, az E110G gyűrűké KOG betűkkel kezdődik.

300 °C-on, 112 napig kezelt minták

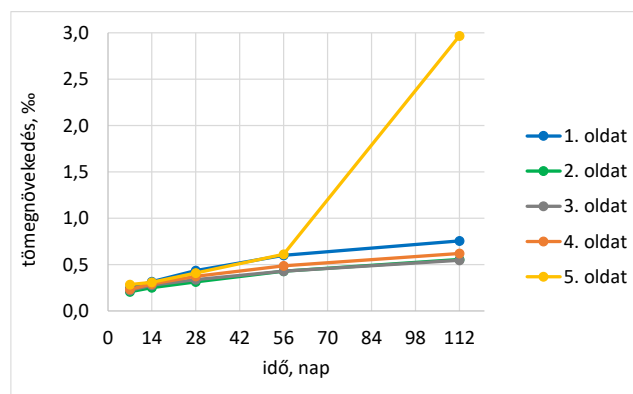
A minták autoklávos kezelése előtti tömegét (0 nap), valamint a különböző idejű kezeléseket után mért tömegeket grafikonokon ábrázoltuk. A 4. ábra és az 5. ábra a 300°C hőmérsékleten és 86 bar nyomáson különböző tesztoldatokban kezelt E110 és E110G minták tömegnövekedését mutatja a kezelés időtartamának függvényében.

A minták a 112 napos kezelési idő alatt is csak kis mértékben oxidálódtak. Az ábrákon jól látható, hogy az 56. napig az E110 ötvözetnél nem volt szignifikáns különbség a különböző oldatokban kezelt minták tömegének növekedése között. Az 5. oldatban kezelt minták kivételével, minden esetben köbgyökös kinetikát tapasztaltunk ($t^{1/3}$ lefutás). Trendvonalat illesztve például az E110 minták 3. és 4. oldatban mért tömegének növekedésére (3. ábra) az illesztett görbék egyenletének kitevője $1/3$ -adhoz közeli értéket ad. A 112. napon az 5. oldatban (kampány vége előtti oldat) a korrózió jelentős (3-4-szer nagyobb) gyorsulását tapasztaltuk. Mivel minden görbén csak ez az egy pont a kiugró, célszerű lenne további kísérleteket végezni annak eldöntésére, hogy folytatódik-e ez a tendencia, vagy egy véletlen kísérleti hiba az oka.

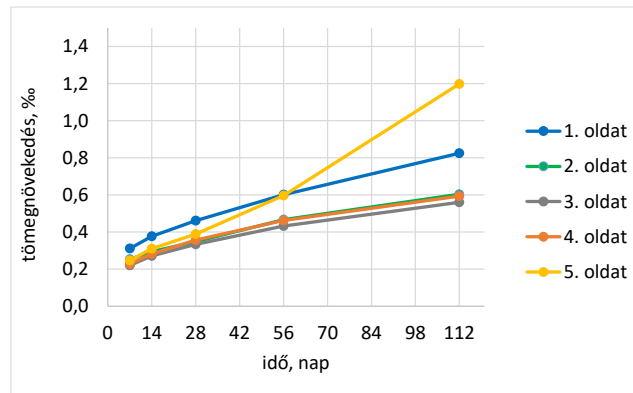
E110G esetén a tömegnövekedés az 1. oldatban (ultratiszta víz) kezdettől fogva folyamatosan nagyobb volt, mint a többi oldatban. Az 5. oldatban a minták tömege meredekebben, közel lineárisan növekedett (5. ábra).



3. ábra: 300°C hőmérsékleten és 86 bar nyomáson a 3. és 4. oldatokban kezelt E110 minták tömegnövekedésére illesztett trendvonal



4. ábra: 300°C hőmérsékleten és 86 bar nyomáson különböző oldatokban kezelt E110 minták tömegnövekedése

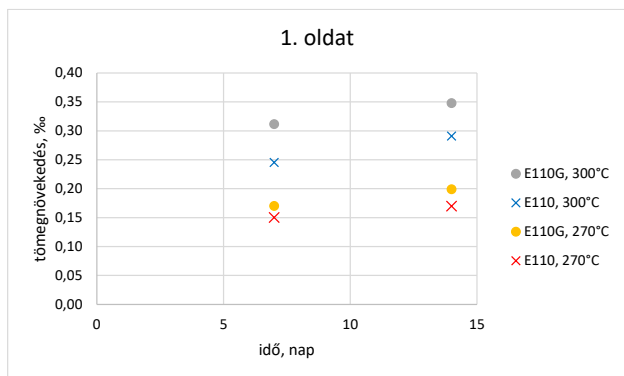


5. ábra: 300°C hőmérsékleten és 86 bar nyomáson különböző oldatokban kezelt E110G minták tömegnövekedése

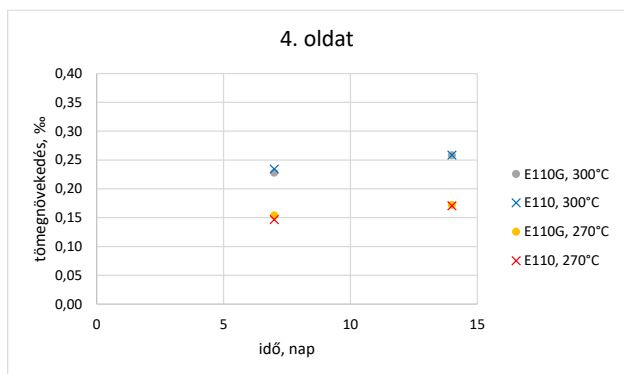
A korróziósebességek összehasonlítása

A korrózió sebessége hőmérséklettől való függésének megállapítása érdekében 270°C-on is elvégeztük a 14 napos autoklávos kezelést. A 7 és a 14 napos méréseket összehasonlítva 300°C-on a korrózió minden oldatban gyorsabb volt, mint 270°C-on. A 6. ábra és a 7. ábra illusztrálja az 1. és 4. oldatban mért tömegnövekedéseket.

Az ultratiszta vízben (1. oldat) mért korrózió sebessége E110 és E110G ötvözeteknél különböző (6. ábra). A többi oldatban a két burkolatanyag oxidációs kinetikájában nincs különbség: a tömegük mért növekedésének hasonló a lefutása, amint azt példaként a 4. oldat grafikonján (7. ábra) bemutatjuk.



6. ábra: A 270°C-on és a 300°C-on ultratiszta vízben kezelt E110 és E110G minták korróziósebességének összehasonlítása



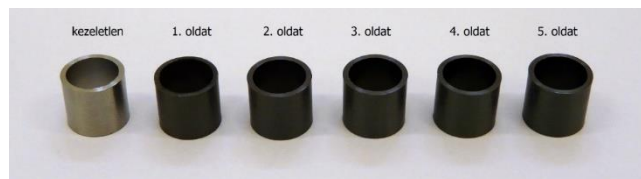
7. ábra: A 270°C-on és a 300°C-on a kampány közepére jellemző oldatban kezelt E110 és E110G minták korróziósebességének összehasonlítása

Vizuális megfigyelés

A 7 és 14 napos kezelés után a mintákról fényképet készítettünk. A 8. ábra a különböző összetételű oldatokban 7 napig kezelt, a 9. ábra pedig a 14 napig kezelt E110G minták fényképét mutatja. Viszonyításképpen mindkét fotón egy kezeletlen gyűrűt is elhelyeztünk. A 7. nap után a gyűrűkön rózsaszínes és zöldes árnyalatú, szürke oxidréteg alakult ki, majd a 14. naptól kezdve az összes minta fekete lett. A mintákon minden esetben egybefüggő oxidréteg keletkezett. Azonos idejű kezelés után az E110 és az E110G minták között nem tapasztaltunk különbséget.

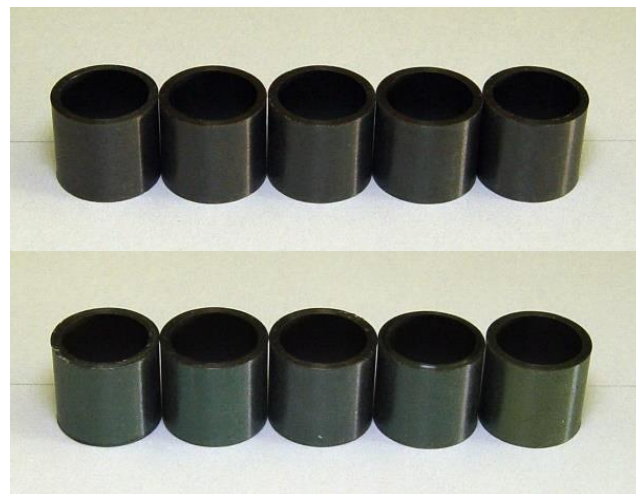


8. ábra: Kezeletlen E110G gyűrű és a 7 napig különböző összetételű oldatokban kezelt (300°C, 86 bar) E110G gyűrűminták fényképe

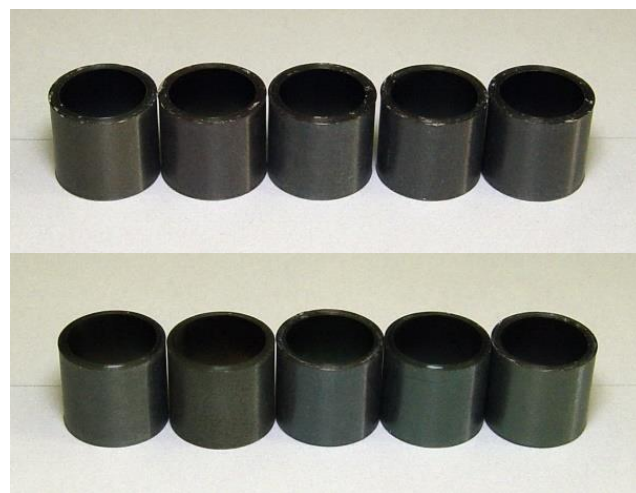


9. ábra: Kezeletlen E110G gyűrű és a 14 napig különböző összetételű oldatokban kezelt (300°C, 86 bar) E110G gyűrűminták fényképe

Összehasonlítva a különböző hőmérsékleteken ugyanannyi ideig kezelt minták fényképeit a 270°C-on, 14 napig kezelt gyűrűk esetében E110 és E110G ötvözetek esetén zöldes árnyalatú oxidréteget láthatunk, míg 300°C-on az összes minta fekete (10. ábra és 11. ábra).



10. ábra: 14 napig különböző összetételű oldatokban 300°C-on, 86 bar nyomáson (fent); ill. 270°C-on, 54 bar nyomáson (lent) kezelt E110 gyűrűminták fényképe



11. ábra: 14 napig különböző összetételű oldatokban 300°C-on, 86 bar nyomáson (fent); ill. 270°C-on, 54 bar nyomáson (lent) kezelt E110G gyűrűminták fényképe

Színes oxidréteget akkor láthatunk, amikor az oxidréteg vastagsága (kb. 100 nm) a látható fény hullámhosszának nagyságrendjébe esik. A kétféle úton haladó fény útkülönbsége miatt interferencia lép fel, mert a fény egy része a külső felületről verődik vissza, a másik behatol az oxidrétegbe és a hártya belső felületéről reflektálódik.

Összefoglalás

Magas nyomású, nyomottvízes atomreaktorok primerköri üzemi körülményeit korróziós szempontból modellező teszt sorozatot hajtottunk végre E110 és E110G anyagú cirkóniumgyűrűkön. A melegági (300°C, 86 bar) és a hidegági (270°C, 54 bar) környezetet modellező körülményeket autoklávban állítottuk elő és összehasonlítottuk a korrózió sebességét. A burkolatmintákat maximálisan 112 napig kezeltük. 300°C-on a gyűrűkön egy hét kezelés után sötétszürke, a 14. napot meghaladóan pedig fekete, de minden esetben egybefüggő

oxidréteg keletkezett. 270°C-on, 14 napos kezelés után a gyűrűkön színes oxidréteg keletkezett. Azonos idejű kezelés után az elektrolitikus gyártási technológiával készült E110 és a fémszivacsból előállított E110G burkolatok között látható különbség nem volt.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy a korrózió miatt bekövetkező tömegnövekedés mindkét ötvözet esetén csekély mértékű volt különösen a kampány fázisaira

jellemző összetételű oldatokban történő kezelés után. E110G esetén az ultratiszta vízben valamivel nagyobb mértékű oxidáció következett be. A 300°C-os, hosszú (112 napos) korróziós vizsgálatnál a minták tömegnövekedését majdnem minden oldatban köbgyökös oxidációs kinetika jellemzi, ami csak az 5. oldatban (kampány vége előtti oldat) a 112. napon változik meg: felgyorsul. E110G esetén az 5. oldatban a kinetika közel lineáris.

Köszönetnyilvánítás

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

Irodalomjegyzék

- [1] Gábor Nagy, Zsolt Kerner, Gábor Battistig, Anna Pintér-Csordás, János Balogh, Tamás Pajkossy: *Oxide layers of Zr-1%Nb under PWR primary circuit conditions*, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 297, Issue 1, 2001, pp 62-68.
- [2] Pátzay György: *Víz kémia, Atomenergetika és nukleáris technológia*, Typotex Kiadó, 2011, pp 91-101.