

# Nagynyomású autoklávban kezelt cirkóniumminták mikroszerkezetének vizsgálata

*Dankházi Zoltán<sup>1</sup>, Maksa Zsolt<sup>1</sup>, Szabó Ábel<sup>1</sup>, Varga Gábor<sup>1</sup>, Groma István<sup>1</sup>,  
Perezné Feró Erzsébet<sup>2</sup>, Novotny Tamás<sup>2</sup>, Kerner Zsolt<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Anyagfizikai Tanszék  
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

<sup>2</sup>MTA Energiatudományi Kutatóközpont  
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

*A reaktor teljesítményüzemi körülményeit autoklávban szimuláltuk 300°C hőmérsékleten és 86 bar nyomáson. A felhasznált oldatok a leállított reaktorra, illetve a kampány különböző szakaszaira jellemzőek. A hosszú idejű kezeléseket E110, E110G és B523 jelű cirkóniumból (Zr) készült gyűrűmintákon végeztük. Az így korrózióknak kitett ötvözetek morfológiai változásait vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóppal és visszaszórt-elektron-diffrakciós (EBSD) térképezéssel. A morfológiai változások összehasonlító elemzését ötvözet típus és oldatfajta szerint végeztük el. Megállapítottuk, hogy az E110 és E110G anyagok lényegesen ellenállóbbak, mint a B523, közöttük is az E110G ötvözetet találtuk a legellenállóbbnak. Az EBSD vizsgálatok a Zr poliózálásának nehézsége és a felületen kialakult más fázisok keménysége miatt még folyamatban vannak.*

## Bevezetés

A napjainkban üzemelő négy paksi VVER-440 típusú blokk reaktorában orosz kutatók által fejlesztett E110 jelű Zr1Nb ötvözetet használják fűtőelem-burkolatanyagként. Az erőműben a primerköri hőhordozó-közeg víz, amely bórsavat, kálium-hidroxidot és hidrazint tartalmaz. Jellemző üzemi hőmérséklete 300°C közelében van, nyomása pedig 123 bar. A reaktorok üzemidejének meghosszabbítása fokozott terhelést jelent a burkolatanyagra: nő a neutronbesugárzás, a hőterhelés és a hosszabb ideig tartó kémiai folyamatok is anyagszerkezeti változásokat okoznak. A burkolatanyagként használható ötvözetek anyagszerkezeti kutatása napjainkban is folyik, mert az anyagok különböző tulajdonságait legfőképpen azok mikroszerkezete határozza meg [1-4], ez pedig függ az előéletüktől. Vizsgálataink során a primer kör üzemi körülményeinek szimulálása során létrejött mikroszerkezeti változásokat vizsgáltuk és vetettük össze három burkolatanyag esetében: a fent említett E110 jelű, az ehhez hasonló, de szivacsos szerkezetű cirkóniumból gyártott E110G jelű, valamint a kereskedelmi forgalomban kapható B523 jelű Zr ötvözetekét.

## A vizsgálat tárgya, eszközei

### *Minták és mintaelőkészítés*

A reaktor teljesítményüzemében a szerkezeti anyagok korróziójának minimalizálása érdekében lúgosító anyagokat alkalmaznak. Mivel a primerköri hőhordozó összetétele a kampány során változik, a minták hosszú idejű kezeléséhez négy, a kampány egyes szakaszaira jellemző oldatot, illetve egy referenciaoldatot használtunk. Kísérleteinkhez olyan, fémszivacsból előállított E110G és elektrolitikus gyártási technológiával készült E110 típusú burkolat-anyagokat használtunk, amelyeket 2015-ben

bocsátottak rendelkezésünkre a Paksi Atomerőmű szakemberei. Az eredeti fűtőelem-burkolat csöveiből 8 mm-es gyűrűket vágunk le, majd ezeket acetonnal zsírtalanítottuk és levegőn szárítottuk. Az atomerőmű egyik kampánya alapján ultratiszta vizet (1. táblázat) és négy jellemző oldatot használtunk vizsgálatainkhoz. Ezen oldatok:

- a leállított reaktorra jellemző, felbőrozott közeg (15,0 g/dm<sup>3</sup> bórsav),
- a kampány elejére jellemző bórsavat és kálium-hidroxidot (KOH) tartalmazó oldat (7,0 g/dm<sup>3</sup> bórsav és 20,1 mg/dm<sup>3</sup> KOH),
- a kampány közepére jellemző alacsonyabb koncentrációjú oldat (3,5 g/dm<sup>3</sup> bórsav és 15,8 mg/dm<sup>3</sup> KOH) és
- a kampány vége előtt kb. két héttel előálló híg oldat (0,2 g/dm<sup>3</sup> bórsav és 7,2 mg/dm<sup>3</sup> KOH).

Ez a sorozat a primer körre jellemző pH-tartományt is lefedi. Összehasonlításként ultratiszta vízben is vizsgáltuk az ötvözetek korrózióját. Lúgosítóként kálium-hidroxidot használtunk, amivel az egyéb összetevők lúgosító hatását is modelleztük. Az oldatok ultratiszta vízből és analitikai tisztaságú vegyszerekből készültek. Hidrazin adagolása a statikus kísérlet során nem volt lehetséges, de a kezelés oxigénmentes környezetben történt.

A vizsgálandó minták rozsdamentes acélból készült, előzőleg oxidált felületű tokokba kerültek, melyekben a kialakuló hőmérséklet- és nyomásviszonyok megegyeztek a PARR 4552 típusú, nagynyomású autoklávban mérhetővel. A minták (1. táblázat) 300°C hőmérsékleten, a hozzá tartozó telített vízgőz-víz nyomásán (86 bar) hosszú idejű (112 nap) kezelést kaptak.

1. táblázat Az autoklávban kezelt minták és a használt oldatok azonosítása

	ötvözet →	E110G	E110	B523
	oldat ↓	Minta neve		
1.	ultratiszta víz	KOG-1	KOE-1	KOB-1
3.	leállított reaktorra jellemző oldat	KOG-3	KOE-3	KOB-3
3.	kampány elejére jellemző oldat	KOG-5	KOE-5	KOB-5
7.	kampány közepére jellemző oldat	KOG-7	KOE-7	KOB-7
9.	kampány vége előtti oldat	KOG-9	KOE-9	KOB-9

### Eszközök és módszerek

A különböző kezelésnek kitett Zr ötvözetek morfológiái vizsgálatát az ELTE TTK KKMCM SEM/FIB laboratóriumában található Quanta 3D FEG típusú, kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével végeztük. Jelen kísérlet sorozatban szekunder- (ETD) és visszászórtelektron-detektorral (vCD) készített képeket, illetve visszászórtelektron-diffrakciós (EBSD) térképezést készítettünk. Az egyes mintákon tapasztalható változások könnyű összehasonlítása érdekében minden SEM vizsgálat 20 keV elektronenergiával, 4 nA (feltöltődésre hajlamos felület és nagyon finom részletek esetén 20/50 pA) nyalábárammal történt. Egy-egy mintáról legalább két-két helyen, a külső és belső oldalon is készítettünk felvételeket. Ezeket ún. "pénzcímlet" sorozat nagyításokon (100×, 200×, 500×, 1k×, 2k×, 5k×, 10k×, 20k×) 10 mm munkatávolságon ETD és a vCD detektorokkal rögzítettük. Tekintettel arra, hogy az EBSD mérés a fázis meghatározására alkalmas (így az összetételt is megadja), külön EDS méréseket nem végeztünk. EBSD vizsgálatoknál az átlagos rendszám szerint szükséges munkatávolságot, 20 kV, 4 nA tulajdonságú elektronnyalábot és az optimális 70°-os mintadöntést használtunk.

A készülék részletesebb leírása, az ETD és a vCD detektorok képeinek információ tartalma megtalálható az [5] hivatkozásban. Az EBSD technika elméletét és felhasználási lehetőségeit a [6] és a [7] hivatkozások részletesen ismertetik.

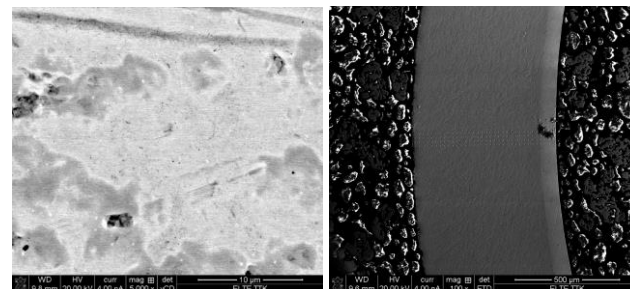
A csődarabokból 2 mm magas gyűrűket vágunk le, és vezető beágyazóba foglaltuk úgy, hogy a friss vágási felület a kialakított pogácsa felszínén volt. Az így kialakított mintát csiszoltuk, majd políroztuk. A felületi morfológia vizsgálatokhoz elengedhetetlen a jól meghatározott minta-előkészítés. Az irodalomból ismert, hogy a cirkónium nagyon nehezen polírozható anyag. Mechanikus polírozásnál a minta felületén mindig található vékony amorf réteg, aminek az eltávolítására kémiai vagy elektropolírozást szoktak használni, de mivel a kezelés során hidrogén is keletkezhet, ami a cirkóniumba diffundálva új fázis kialakulásához vezethet, olyan mechanikus módszer kidolgozása volt a cél, amely elkerüli a vegyi eljárás során esetlegesen bekövetkező felületi hidrogénabszorpciót. Ezzel párhuzamosan olyan kombinált módszer kidolgozásán is dolgoztunk, amely rövid idő alatt biztosítja a megfelelő minőségű felületet.

## A SEM vizsgálatok eredményei

A SEM vizsgálatok végzéséhez a fenti mechanikus polírozás (polír-papír majd finomodó szemcseméretet tartalmazó szuszpenzió sorozat) megfelelő felületeket adott.

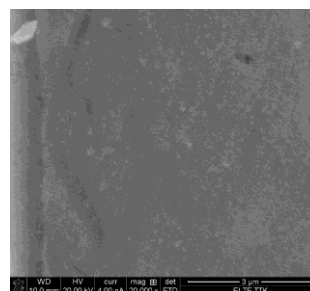
### Ötvözet típusok szerinti összehasonlítás

A KOG-x minták egységesen az E110G ötvözetből készültek. Az alapanyag két skálán strukturált jellege (kb. 5 µm szemcseméret, ill. 100 nm méretű, az átlagnál nagyobb rendszámú elemet/elemeket tartalmazó kiválások) mindegyik mintán jól megfigyelhető (1/c ábra). Az E110G tulajdonsága, hogy benne elnyúlt alakú, 2-3 µm méretű üregek találhatóak, amelyeket részben 500 nm-es szemcsék töltenek fel (1/a ábra). Az autoklávos kezelése hatására a Zr cső vastagsága jelentősen nem változott, de több esetben is a külső vagy a belső felszínről részben leváló felületi réteg alakult ki (1/b ábra).



a) KOG-1 minta: vCD, 5 k×

b) KOG-7 minta: ETD, 100×



c) KOG-9 minta: ETD, 20 k×

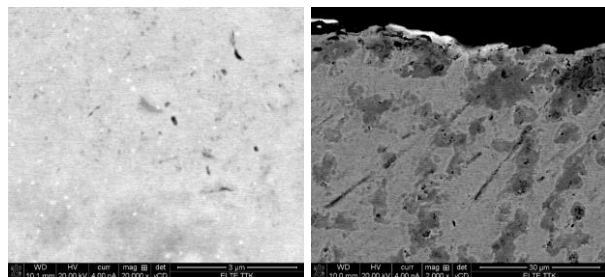
1. ábra: KOG-x mintákról készült SEM felvételek

A rétegek vastagsága (500 nm-70 µm) és szerkezete (homogén, állandó vastagság, ill. felváló, darabokban leszakadó) jelentős eltéréseket mutatnak. Jól megfigyelhető ez az 1/b ábrán, ahol a bal oldalon vékony, részben leváló réteg figyelhető meg, míg a minta belső ívén (jobb oldal) a széles, ~70 µm vastag, világosabb árnyalatú sáv látható.

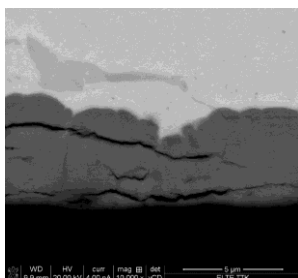
A KOE-x minták az E110 ötvözetből készültek. A kétskálájú strukturáltság ezeken a mintákon is megfigyelhető: a KOG mintasorozattal azonos léptékű (5,5±2) µm szemcseméret és a ~80 nm méretű, magasabb átlagrendszámú kiválások (1/a ábra). A csövek vastagsága gyakorlatilag változatlan a kezelése hatására, de mindkét oldalon különböző vastagságú feldurvulások alakultak ki. Ezekből néhol vékony réteg válik le. A feldurvulások és leválások kontrasztja a tömbi anyaggal néha azonos, néha attól eltérő.

A KOB-x minták esetében a csövek hasznos vastagsága kicsit csökkent a minták mindkét oldalán bekövetkező jelentős feldurvulások miatt. Ez a felületi átalakulás az oldalakon 5-20 µm nagyságrendű. A kialakult rétegek mindkét oldalán több helyen leválhatnak a csőről. A kontrasztviszonyok alapján új fázis kialakulása több

minta esetében is feltételezhető. A fázisok pontos azonosítására EBSD méréseket terveztünk (lásd EBSD szakasz). A képek alapján a szemcseméret a 2-7  $\mu\text{m}$  nagyságrendben van, ami az E110 és E110G anyagokra is jellemző. A részben feltöltött üregek itt is megfigyelhetők, de számuk lényegesen nagyobb, mint az E110 és E110G anyagok esetében.

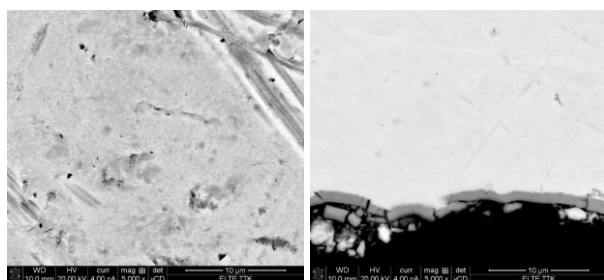


a) KOE-1 minta: vCD, 20 k $\times$       b) KOE-5 minta: vCD, 2 k $\times$

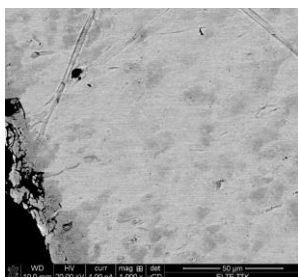


c) KOE-9 minta: ETD, 20 k $\times$

2. ábra: KOE-x mintákról készült SEM felvételek



a) KOB-3 minta: vCD, 5 k $\times$       b) KOB-5 minta: vCD, 5 k $\times$



c) KOB-9 minta: vCD, 1 k $\times$

3. ábra: KOB-x mintákról készült SEM felvételek

### Kezelő oldatok szerinti összehasonlítás

Az ultratiszta víz hatására az E110G minta esetén – elsősorban a felületeken (valószínűleg eltérő fázisú) – sávok jelennek meg. Ezzel szemben az E110 és B523 minták felületén az oldat feldurvulást és a keletkezett rétegek leválását okozza.

A 3. oldattal való kezelésnek is az E110G anyag áll legjobban ellen. Míg ez a minta a belső oldalon csak feldurvult, és a külsőn más kontrasztú, néhol leváló, kb.1,5  $\mu\text{m}$  vastagságú réteg alakult ki, addig az E110 mindkét felületén feldurvulás és leválás látható. A B523 esetében a feldurvulás még

jelentősebb: a külső oldalon 4-5  $\mu\text{m}$ , míg a belsően 15  $\mu\text{m}$  nagyságrendű.

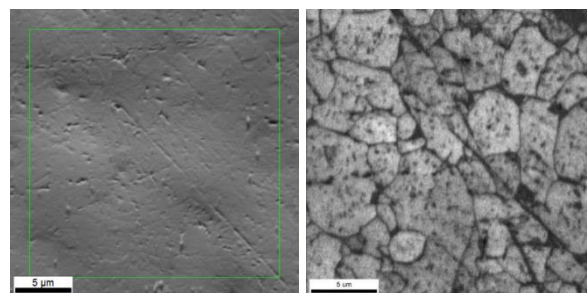
Az 5. oldat hatására mindhárom minta mindkét felületén feldurvulás látható. Míg az E110G belső oldala gyakorlatilag sima maradt, és a külső felületen is csak 100 nm-es az egyenletlenség, addig az E110 esetében ez 100-100 nm, a B523-nál pedig a külső oldalon már 10-15  $\mu\text{m}$ , míg a belsően 6-8  $\mu\text{m}$ .

A 7. oldat hatásának az E110G és E110 hasonló módon áll ellen. Míg az E110G esetében a belső oldalon vékony, mintegy 70  $\mu\text{m}$  vastagságú, elütő kontrasztú réteg alakult ki, és a külsőn csak feldurvulás látható, addig az E110-en mindkét oldalon  $\sim 300$  nm vastag feldurvulás és leválás figyelhető meg. A B523 jobban sérül: a külső oldalon 10-15  $\mu\text{m}$ , míg a belsően 4-5  $\mu\text{m}$  nagyságrendű a feldurvulás, továbbá leválás is látható.

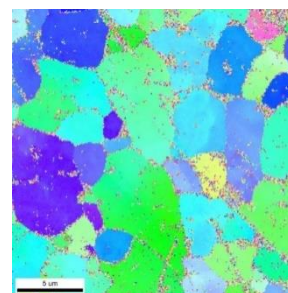
A 9. oldat estében is az eddigiek ismételtelhetők. Az E110G esetében a legkisebb az átalakult, illetve levált réteg. Az E110-en a külső oldalon 1  $\mu\text{m}$ , míg a belsően 5  $\mu\text{m}$  nagyságrendű a feldurvulás, és leválás is megfigyelhető, addig a B523-nál a feldurvulás már 15-20  $\mu\text{m}$  a külső oldalon és 8-10  $\mu\text{m}$  a belsően.

### Az EBSD vizsgálatok eredményei

Az EBSD térkép készítéséhez a SEM felület előkészítése (mechanikus polírozás) alkalmatlannak bizonyult: a polírozott felületen csak elvétve volt található olyan pont, amelyből diffrakciós ábrát (EBSP) kaptunk, ezért tovább kísérleteztünk a megfelelő felület kialakításához. Az irodalmak [8-10] alapján sok polírozó anyagot és mechanikus technikát (kézi, forgó tárcsás, elliptikus mozgatható és vibrációs) kipróbálva sem jutottunk eredményre. Végül elektro-polírozással kielégítő eredményt kaptunk (4. ábra). A felületminőség mérésére a laborunkban már bevált IQ (Image Quality – képminőség paraméter, az EBSD program szolgáltatja [11]) értékek átlagát használtuk azonos mérési körülmények mellett.



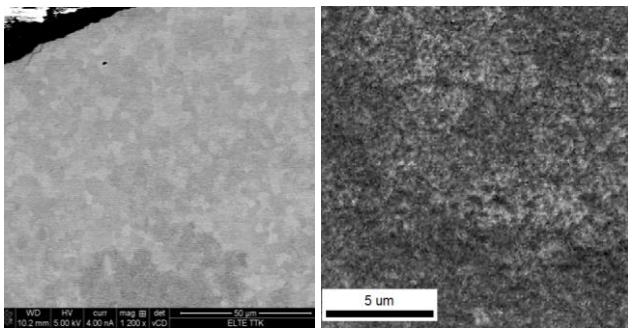
a) SEM kép      b) IQ (átlag: 48256) térkép



c) IPF térkép

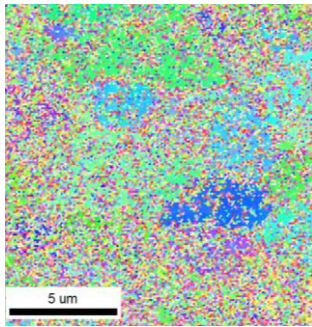
4. ábra: A 15 perces polírozási eljárással kialakított mintán (0524-3 Zr E110) kapott eredmények: a) Mikroszkópos kép; b) Image Quality térkép; c) Inverz pólusábra térkép





a) SEM kép

b) IQ (átlag: 24095) térkép



c) IPF térkép

5. ábra: Mechanikus polírozási eljárással kialakított mintán (KOG-1 Zr E110G) kapott eredmények: a) Mikroszkópos kép; b) ImageQuality térkép; c) Inverz pólusábra térkép

A 4. ábrán látható eredményt a kiindulási, kezeletlen E110 mintán értük el. Az ennél a mintánál bevált eljárást a KOG - 1 mintára alkalmazva az IQ paraméter a felére esett. Ez az érték már az orientáció meghatározáshoz sem elegendő, ahogy az az 5. ábrán látható.

A megfelelő polírozási technika kidolgozását tovább nehezíti, hogy a cirkónium puha, a hőkezeléssel kilágyított

anyag Vickers keménysége csak 150 [12], míg az oxidáció során keletkező cirkónium-oxidé ( $ZrO_2$ ) 1200-1350 között mozog [13]. (A teljes kísérletsorozatban szerepelnek magas hőmérsékleten, illetve nitrogénes és/vagy vízgőzös atmoszférában kezelt minták, ahol oxid, nitrid és hidrid fázisok megjelenése is valószínűsíthető. A kialakítandó polírozási technikával mindegyik fázis megfelelő előkészítését kívánjuk elérni.)

## Összefoglalás

Megállapíthatjuk, hogy a szemcseméret mindhárom anyagban ugyanabban a mérettartományban (2-7 µm) van. Az E110 és E110G anyagokra kétszázalékos strukturáltság jellemző: a mátrixban ~100 nm méretű, az átlagnál nagyobb rendszámú kiválások is láthatóak. Az E110 és B523 mintákban elnyúlt alakú, 2-3 µm méretű üregek vannak, amelyeket részben 500 nm-es szemcsék töltenek fel. A csövek vastagsága jelentősen nem változik az oldatokkal való kezelés hatására, de több esetben is a külső vagy a belső felszínről részben leváló felületi réteg alakul ki. A rétegek vastagsága (500 nm-70 µm) és szerkezete (homogén, állandó vastagság, ill. felváló, darabokban leszakadó) jelentős eltérést mutat mind az ötvözet, mind a kezelő oldatok tekintetében. Az oldatok hatásának az E110G és E110 hasonlóan áll ellen. Bár mindhárom minta mindkét felületén feldurvulás látható, de amíg az E110G belső oldala gyakorlatilag sima maradt, és a külső felületen is csak 100 nm-es az egyenletlenség, addig az E110 esetében ez 100-100 nm, a B523-nál pedig már a külső oldalon 10-15 µm, míg a belső 6-8 µm. Mindezek alapján a vizsgált ötvözetek közül korróziós szempontból az E110G burkolatanyag viselkedése a legkedvezőbb.

A fázisazonosítást lehetővé tevő EBSD vizsgálatokhoz további polírozási eljárás(ok) kidolgozása szükséges.

## Köszönetnyilvánítás

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az NVKP\_16-1-2016-0014 számú projekt keretében.

## Irodalomjegyzék

- [1] A. T. Motta: *Mechanistic understanding of zirconium alloy fuel cladding performance*, ASTM 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, STP 1597, 2018.
- [2] Friedrich Garzarolli, Ron Adamson, Kit Coleman: *Microstructure of Zirconium Alloys and Effects on Performance*. ANT International, Nov. 2015
- [3] 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
- [4] R. B. Adamson, K. Coleman, S. T. Mahmood and P. Rudling, *Mechanical Testing of Zirconium Alloys, Volume 1, ZIRAT18/IZNA13 Special Topic Report*, ANT International, Mölnlycke, Sweden, 2013
- [5] Havancsák K., Lendvai J.: Nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóp az Eötvös Egyetemen, *Fizikai Szemle*, 2011/10 (339)
- [6]-[7] Havancsák K., Kalácska Sz., Baris A., Dankházi Z., Varga G. - Visszaszórtelektron-diffrakciós vizsgálatok az Eötvös Loránd Tudományegyetemen – 1. és 2. rész; *Fizikai Szemle*, 2014/6 (191), 2014/7-8 (242)
- [8] Buehler: *Summet Method for Zirconium*, <https://www.buehler.com/sumMet.php?material=Zirconium>
- [9] Struers, *e-Metalog 1691 sz. recept*, [https://e-shop.struers.com/DK/EN/methods/NonFerrous\\_Metals/Zirconium\\_and\\_Zr\\_Alloys/Zirconium\\_and\\_Zr\\_Alloys\\_\(DiaPro\)\(1691\).aspx](https://e-shop.struers.com/DK/EN/methods/NonFerrous_Metals/Zirconium_and_Zr_Alloys/Zirconium_and_Zr_Alloys_(DiaPro)(1691).aspx)
- [10] Struers, *e-Metalog 1693 sz. recept*, [https://e-shop.struers.com/DK/EN/methods/NonFerrous\\_Metals/Zirconium\\_and\\_Zr\\_Alloys/Zirconium\\_and\\_Zr\\_Alloys\\_\(DiaPro\)\(1693\).aspx](https://e-shop.struers.com/DK/EN/methods/NonFerrous_Metals/Zirconium_and_Zr_Alloys/Zirconium_and_Zr_Alloys_(DiaPro)(1693).aspx)
- [11] Dankházi Z., Kalácska Sz., Baris a., Varga G., Radi Zs., Havancsák K.: *EBSD sample preparation: high energy Ar ion milling*, In *Materials Science*,

---

*Testing and Informatics VII 812, 2015 (309)*

[12] *MatWeb database, <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=6e8936b3ad994f13bfb29923cc1506a9>*

[13] *International Syalons Ltd. Zirconia database, <https://www.syalons.com/materials/zirconia/>*