

Vékonyfalú fűtőelem-burkolat levegős oxidációja

Perez-Feró Erzsébet¹, Novotny Tamás¹

¹ HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont

1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33.

Atomerőművi üzemzavari és baleseti helyzetekben magas hőmérsékletű, korrozív atmoszféra alakulhat ki, amely a cirkónium fűtőelem-burkolatok gyors oxidációjához vezethet. Munkánk célja a vékonyfalú SLIM burkolat magas hőmérsékletű oxidációs viselkedésének vizsgálata levegőben és egyéb nitrogéntartalmú atmoszférában. Tanulmányoztuk az oxidáló közeg összetételének hatását az oxidáció kinetikájára, valamint a kialakuló oxidréteg minőségére. A kísérleteket 800–1200 °C közötti hőmérsékleten, izoterm körülmények között végeztük. Az eredményeket összehasonlítottuk a vastagfalú E110 burkolaton végzett mérésekkel. A levegő és a nitrogén jelenléte általában rontotta a képződött oxidrétegek tulajdonságait, ugyanakkor a SLIM és az E110 oxidációs viselkedése jelentősen eltért. Eredményeink értékes adatokkal szolgálnak az atomerőművi súlyos baleseti állapotok modellezéséhez.

Bevezetés

A fűtőelem-burkolat céljára kifejlesztett cirkónium ötvözetek normál üzemi körülmények között kiváló korrózióállósággal és kedvező mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Üzemzavari és baleseti körülmények között azonban olyan folyamatok játszódhatnak le a burkolatot alkotó fém-ötvözetekben, amelyek a mechanikai tulajdonságok romlásához, szélsőséges esetben pedig a burkolat sérüléséhez vezethetnek. Ilyen folyamat például a cirkónium magas hőmérsékletű oxidációja. Különböző baleseti helyzeteket feltételezve az oxidáció lejátszódhat vízgőz atmoszférában (pl. hűtőközegvesztéses baleset során), de bizonyos esetekben a fűtőelem-burkolat akár levegővel [1] és nitrogénnel is kölcsönhatásba kerülhet [2][3]. Bár a levegős oxidáció bekövetkezésének valószínűsége igen alacsony, annál súlyosabb következményekkel járhat. Egyrészt a cirkónium levegős oxidációja erősebben exoterm folyamat, mint a vízgőzös oxidáció, ezért jelentősen több hő szabadul fel, ami a reakció fozkodását eredményezheti. Ezen túlmenően az egyidejűleg lejátszódó nitridizációs-oxidációs folyamatok következtében a levegő nitrogéntartalma is hozzájárul a cirkónium burkolat felgyorsult károsodásához [1][4][5].

A vékonyfalú SLIM burkolat magas hőmérsékletű oxidációs viselkedésének értékelésére nitrogéntartalmú atmoszférában történő oxidációs vizsgálatokat terveztünk nem besugárzott mintadarabokkal. Mivel a tervezett mérések a fázisátmeneti tartományban vagy azon túl vannak, ahol a besugárzás okozta kristályszerkezeti hibák megszűnnek, a besugárzatlan mintákkal végzett kísérletek reprezentatívnak tekinthetők az erőművi állapotokra. Ezt orosz kutatók besugárzott mintákon végzett oxidációs vizsgálatainak eredményei is megerősítik [6]. Cikkünkben bemutatjuk a kísérleti módszert, és megvizsgáljuk, hogy az oxidáló közeg összetétele milyen hatást gyakorol az oxidáció lefutására, valamint a képződött oxidréteg minőségére. Az elvégzett vizsgálatok eredményeit összehasonlítjuk a vízgőzös oxidációs méré-

sekkel és a hagyományos E110 burkolat mérési eredményeivel [7]. A SLIM burkolat szivacsos alapanyagból, míg az E110 elektrolitikus- és jodidos eljárással előállított cirkónium keverékből készül. A két burkolatanyag névleges összetétele megegyezik, a különbség a szennyezőelemek koncentrációjában mutatkozik.

A szivacsos alapanyagból előállított ötvözet összes szennyezőelem-tartalma alacsonyabb a hagyományos E110 ötvözeténél [8], ugyanakkor vas- és oxigéntartalma magasabb [9]. A magasabb vastartalom – a tetragonális cirkónium-dioxid fázis stabilizálásán keresztül – feltételezhetően csökkenti a breakaway oxidáció kialakulására való hajlamot [6], míg az alacsonyabb fluortartalom szintén hozzájárulhat a kedvezőbb oxidációs viselkedéshez [10]. A saját, szikraionforrásos tömegspektrométerrel végzett vizsgálataink [11] eredményei (1. táblázat) összhangban vannak a gyártó által megadott összetétellel, bár az oxigén- és fluortartalom meghatározására nem volt lehetőség.

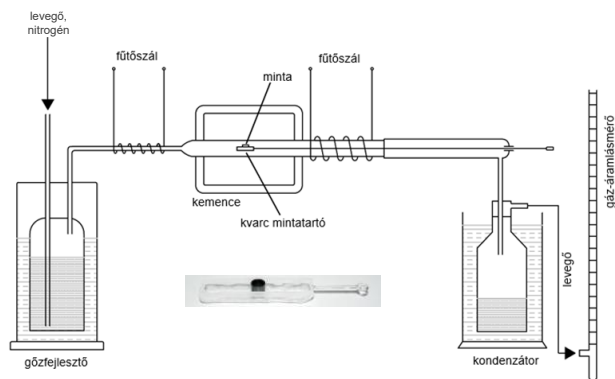
Ötvözet	Nb	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Hf
szivacsos E110	10000	1,5	10	35	30	5	500	15	5	10
hagyományos E110	10000	0,5	0,5	1	10	0,1	45	15	0,5	100

1. táblázat: Szivacsos alapanyagból és elektrolitikus eljárással előállított E110 ötvözetek tömegspektrometriás vizsgálatának eredményei

Kísérleti módszer és berendezés

A SLIM fűtőelem-burkolatból származó, 8 mm hosszúságú gyűrűminták oxidációját 800 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken, 100 °C-onként vizsgáltuk. Kísérleteinkhez a következő nitrogéntartalmú közegeket alkalmaztuk: 100% levegő (szintetikus sűrített levegő), 100% nagytisztaságú nitrogén (≥99.999%), valamint vízgőz-levegő és vízgőz-nitrogén elegyeket. Minden egyes hőmérsékleten és mindegyik közeg esetén több, különböző ideig tartó mérést hajtottunk végre, hogy különböző mértékben oxidált mintákat nyerjünk.

A berendezés gőzfejlesztőből, vízszintes elrendezésű háromzónás csökemencéből, hőmérséklet-szabályozó rendszerből és kondenzáló rendszerből állt (1. ábra).



1. ábra: Az oxidációhoz használt berendezés sematikus ábrája

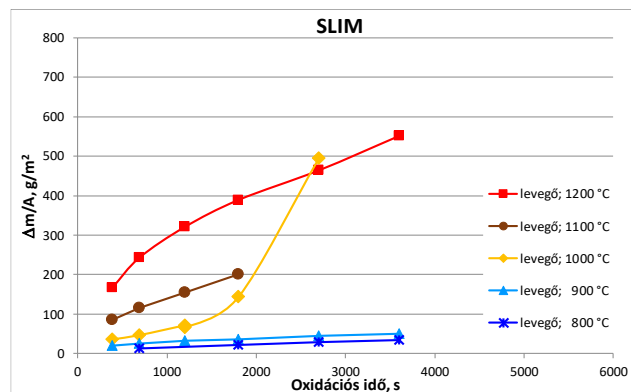
A mintákat áramló atmoszférában, normál légköri nyomáson, izoterm körülmények között oxidáltuk. A kilépő levegő/nitrogén áramlási sebességét buborékos áramlásmérővel mértük. A gőzáramlás mértékét a lekondenzált víz tömege alapján számoltuk ki, a kemencében lévő kvarccső keresztmetszetére vonatkoztatva. A vízgőz tömegárama 2–7 mg/cm²/s, a tiszta levegő és nitrogén tömegárama pedig 6–7 mg/cm²/s volt.

A kísérletek során a mintadarabok külső és belső felülete egyaránt oxidálódott (kétoldalú oxidáció). A korrózió mértékét a minták oxidáció során bekövetkezett tömegnövekedéséből számoltuk.

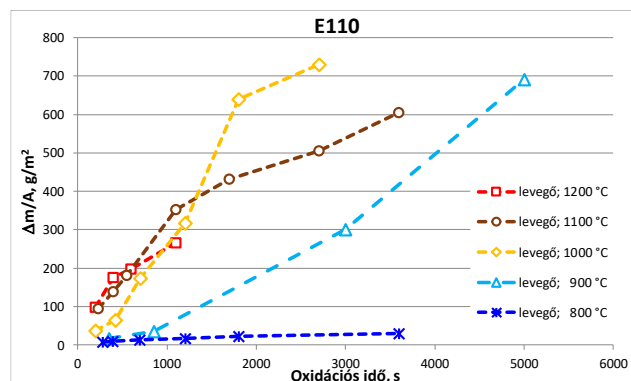
Oxidációs viselkedés levegőben és levegő – vízgőz elegyben

A gyűrűminták magas hőmérsékletű oxidációját tiszta (100%) levegőben, illetve 10 és 50 térfogatszázalék levegőt tartalmazó vízgőzben végeztük. A 2. ábra szemlélteti a tiszta levegőben oxidált SLIM ötvözet felületegységre eső tömegnövekedését az oxidációs idő függvényében. 800 és 900 °C-on a görbék kis meredeksége lassú oxidációt jelez, ettől magasabb hőmérsékleten a tömegnövekedés jelentősen felgyorsul. 1000 °C-on az oxidációs kinetika markáns változása figyelhető meg: egy kezdeti lassabb szakaszt követően a tömegnövekedés meredeken nő, ami az oxidréteg felhasadására és az úgynevezett breakaway oxidáció kialakulására utal.

Az E110 mintadarabok 800 °C és 1200 °C kivételével gyorsabban oxidálódtak levegőben (3. ábra), mint a SLIM minták, és a breakaway oxidáció nemcsak 1000 °C-on, hanem már 900 °C-on is jelentkezett.

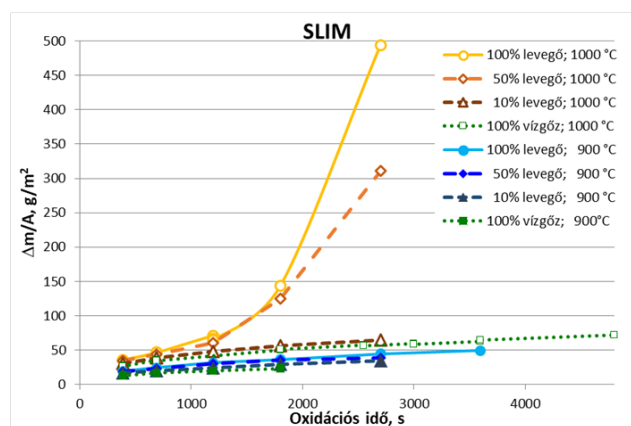


2. ábra: SLIM ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése levegő atmoszférában 800 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken



3. ábra: E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése levegő atmoszférában 800 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken

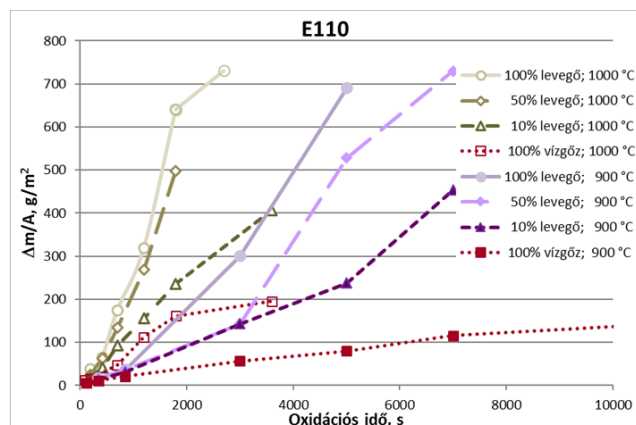
E különbségek részletesebb megértése érdekében az oxidációs viselkedést különböző kevert atmoszférákban vizsgáltuk, különös tekintettel azokra a hőmérsékletekre, ahol a breakaway jelenséget tapasztaltuk. A 4. ábra a SLIM, az 5. ábra pedig a hagyományos E110 burkolat oxidációját mutatja két különböző összetételű vízgőz-levegő elegyben, valamint 100% levegőben, 900 °C és 1000 °C-on. Összehasonlítás céljából az ábrák tartalmazzák a tiszta vízgőzben végrehajtott mérések eredményeit is.



4. ábra: A SLIM ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése különböző összetételű oxidáló közegekben, 900 °C és 1000 °C-on

Kis mennyiségű (10%) levegő jelenléte a vízgőzben gyakorlatilag nem befolyásolta a SLIM burkolat oxidációját egyik hőmérsékleten sem. Az oxidáló közeg magasabb levegőtartalma (50% vagy 100%) azonban erőteljesebb hatást gyakorolt az oxidációra 1000 °C-on, mint 900 °C-on.

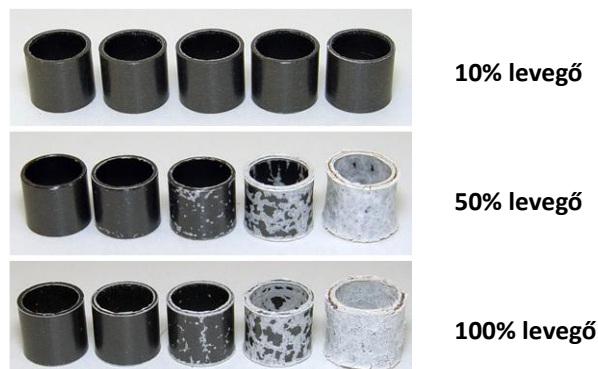
Az E110 ötvözet oxidációja (5. ábra) már 10% levegő hatására is számottevően gyorsult mindkét hőmérsékleten. 100% levegőben 1000 °C-on és 50% levegőtartalmú vízgőzben 900 °C-on oxidálva, az E110 minták a leghosszabb oxidációs idő elérése előtt teljes mértékben oxidálódtak. Ezt jelzi a tömegnövekedési görbék meredekségének csökkenése az utolsó szakaszon.



5. ábra: Az E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése különböző összetételű oxidáló közegekben, 900 °C és 1000 °C-on

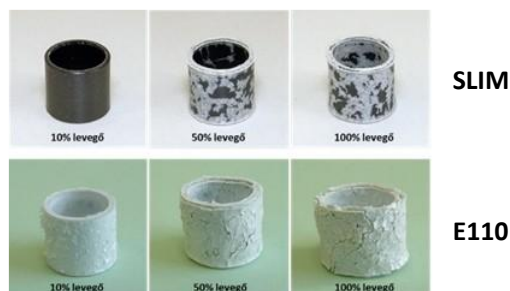
Levegőtartalmú atmoszféra hatása az oxidréteg minőségére

A különböző oxidáló közegek jelentős eltéréseket eredményeztek a kialakuló oxidrétegek megjelenésében. A 6. ábra a 10 és 50% levegőtartalmú vízgőz-levegő elegyben, valamint 100% levegőben 1000 °C-on, különböző ideig (390, 690, 1200, 1800, 2700 s) oxidált SLIM minták fényképeit mutatja. 10% levegőt tartalmazó vízgőzben mindegyik minta felületén fekete, összefüggő oxid jött létre az oxidációs időtől függetlenül. Magasabb levegőtartalom mellett a rövidebb ideig oxidált mintákon szintén kompakt oxidréteg alakult ki. Hosszabb idejű oxidáció után azonban a minták jelentősen károsodtak, a képződött oxid fehér színű és nagymértékben töredezett volt.



6. ábra: 1000 °C-on, különböző ideig oxidált SLIM minták fényképe 10, 50 és 100% levegőtartalmú atmoszférában

Az azonos körülmények között (10 és 50% levegőtartalmú vízgőzben, valamint tiszta levegőben 1000 °C-on, 1800 s-ig) oxidált SLIM és E110 burkolatok összehasonlítása (7. ábra) alapján megállapítható, hogy az E110 minták minden esetben erősebb oxidációt és jelentősebb deformációt szenvedtek, mint a SLIM minták. Fehér színű, vastag és porózus oxid képződött rajtuk. Az oxidáló közeg levegőtartalmának növekedésével a kialakult oxid mindkét ötvözet esetén egyre töredezettebbé vált. A SLIM ötvözet 10% levegőt tartalmazó vízgőzben még sötét színű, összefüggő oxidréteg keletkezett. Magasabb levegőtartalom mellett azonban az oxid elvesztette védő szerepét.



7. ábra: 10%, 50% és 100% levegőt tartalmazó atmoszférában 1000 °C-on, 1800 s-ig oxidált SLIM és E110 minták fényképei

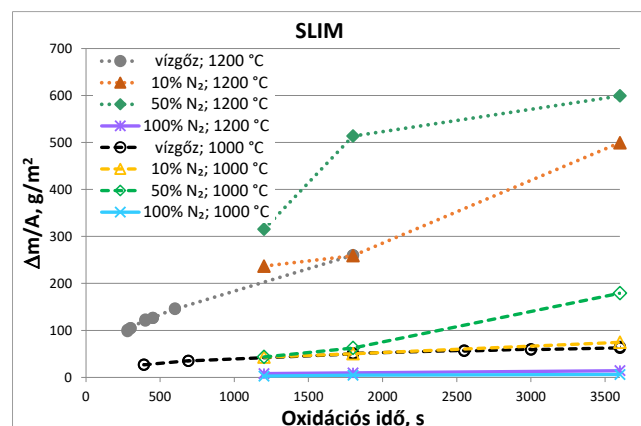
Oxidációs viselkedés nitrogén – vízgőz elegyben és nitrogénben

A nitrogéntartalmú közegben végzett méréseket a levegős oxidációs vizsgálatokhoz hasonló körülmények között hajtottuk végre. Mivel 800 °C-on levegő atmoszférában csak mérsékelt oxidáció volt megfigyelhető, ezen méréseknél a 900 °C feletti hőmérséklet-tartományra fókuszáltunk. A vízgőzben jelen lévő nitrogénnek 900 °C-on nem volt kimutatható hatása a SLIM ötvözet oxidációjára, de enyhén gyorsította az E110 oxidációját. 1000 °C és 1200 °C-on mindkét anyag esetében lényegesen nagyobb tömegnövekedést tapasztaltunk, mint 900 °C-on, ugyanakkor az atmoszféra összetétele eltérő mértékben befolyásolta a két burkolat viselkedését.

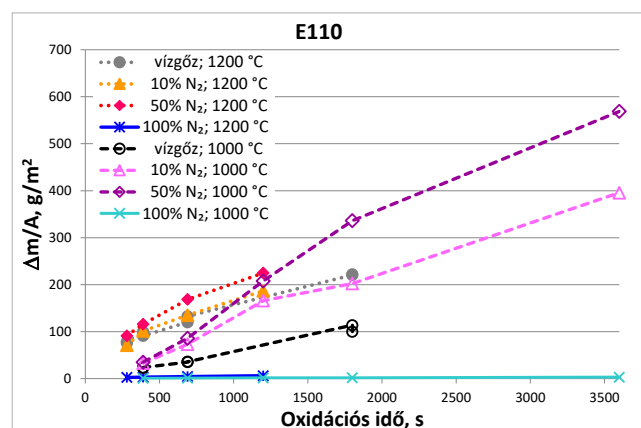
A 8. és 9. ábrák a SLIM és E110 burkolatok 1000 °C-on és 1200 °C-on, különböző nitrogén-vízgőz atmoszférákban végzett oxidációja során mért, felületegységre eső tömegnövekedések időbeli változását mutatják. A SLIM minták oxidációját elsősorban az 50% nitrogént tartalmazó atmoszféra befolyásolta jelentősen. Ebben a közegben, 1200 °C-on intenzív oxidáció lépett fel: 1200 s oxidációs idő után 300 g/m² feletti tömegnövekedés volt mérhető, míg 3600 s elteltével az érték megközelítette a 600 g/m²-t. Ez a viselkedés a védő oxidréteg korai felhasadására, illetve breakaway oxidáció kialakulására utal. A 10% nitrogént tartalmazó atmoszféra ezzel szemben csak mérsékelt hatást gyakorolt az oxidáció kinetikájára.

Az E110 minták oxidációjánál a nitrogéntartalmú atmoszféra hatása még kifejezettebben jelentkezett, mint a SLIM burkolatnál. Az 50% nitrogént tartalmazó közeg már 1000 °C-on is intenzív oxidációt eredményezett és 3600 s oxidációs idő alatt háromszoros mértékű tömegnövekedés (≈570 g/m²) volt megfigyelhető az azonos körülmények mellett oxidált SLIM mintához (≈180 g/m²) viszonyítva.

Ezen a hőmérsékleten a 10% nitrogén jelenléte is az E110 ötvözet fokozott oxidációjához vezetett. Mindkét burkolat esetében elmondható, hogy 100% nitrogén atmoszférában a tömegnövekedés gyakorlatilag elhanyagolható maradt.



8. ábra: SLIM ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 1000 °C és 1200 °C-on, különböző összetételű közegekben



9. ábra: E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 1000 °C és 1200 °C-on, különböző összetételű közegekben

Összefoglalás

A vékonyfalú SLIM burkolat magas hőmérsékletű oxidációját vizsgáltuk különböző összetételű levegő-vízgőz és nitrogén-vízgőz atmoszférákban. A kapott eredményeket összevetettük a hagyományos E110 burkolat mérési eredményeivel.

A levegő jelenléte a legtöbb esetben kedvezőtlenül befolyásolta a kialakuló oxidréteg tulajdonságait. A jól záró oxidréteg hiányában a vizsgált burkolatok oxidációja gyorsabban zajlott le, mint tiszta vízgőzben. Biztonsági szempontból ez azt jelenti, hogy baleseti körülmények között a burkolatok integritásának elvesztése levegő jelenlétében korábban várható, mint tiszta vízgőzben. Az E110 ötvözethez viszonyítva azonban a SLIM ötvözetben kialakult oxidréteg károsodása kisebb mértékű volt és csak magasabb levegőtartalomnál (50% és 100% levegő esetén) volt jellemző, különösen 1000 °C-on. A SLIM burkolat levegős oxidációja 800 °C-on nagyon kismértékű volt.

A vízgőz-nitrogén elegyben végzett kísérletek, 1200 °C kivételével, szintén a SLIM ötvözet kedvezőbb viselkedését mutatták. Ezen a hőmérsékleten azonban a SLIM burkolatnál jelentkezett breakaway oxidáció, ami az oxidációs sebesség hirtelen növekedését okozta. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a nitrogén jelenléte 900 °C felett gyorsítja a SLIM és E110 ötvözetek vízgőzös oxidációját, míg a tiszta nitrogén önmagában csak mérsékelt reakcióra képes a cirkóniummal.

Irodalomjegyzék

- [1] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet & F. Enoch: Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3), 30-45, 2008.
- [2] Kostka Pál, Lajtha Gábor, Téchy Zsolt: Számítások a CODEX-NITRO kísérlethez. Kutatási jelentés, 211-619-00/2, 2018.
- [3] Nagy Imre, Farkas Róbert, Vér Nóra, Hózer Zoltán, Szabó Péter, Szabó Gergely: A CODEX-NITRO integrális atomerőművi súlyos baleseti kísérlet. Kutatási jelentés, MTA EK-FRL-2018-235-1-1-M0, 2018.
- [4] M. Steinbrück & M. Böttcher: Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*, 414(2), 276-285, 2011.
- [5] O. Coindreau, C. Duriez & S. Ederli: Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600–1000 C temperature range: Modeling for ASTEC code application. *Journal of Nuclear Materials*, 405(3), 207-215, 2010.
- [6] L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev: Experimental study of embrittlement of Zr-1% Nb VVER cladding under LOCA-relevant conditions (No. NUREG/IA-0211). Office of Nuclear Regulatory Research, US Nuclear Regulatory Commission, 2005.
- [7] 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. *Proceedings of 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting (Top fuel)*. Sendai, Japán, Atomic Energy Society of Japan, 1-4, 2014.
- [8] S.A. Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov, E.V. Li, V.S. Glazkina: Influence of chemical composition of zirconium alloy E110 on embrittlement under LOCA condition – Part 1: Oxidation kinetics and macrocharacteristics of structure and fracture, *Journal of Nuclear Materials* 418, 1-7, 2011
- [9] V. Markelov, V. Novikov, A. Shevyakov, A. Gusev, M. Peregud, V. Konkov... & A. Obukhov: Preliminary irradiation effect on corrosion resistance of zirconium alloys. In 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM International 857-880, 2018.
- [10] V. A. Markelov, A. G. Malgin & V. V. Novikov: Providing durability in a LOCA design basis accident of fuel rod claddings made of electrolytic zirconium E110 alloy. In *Water Reactor Fuel Performance Meeting* 10-14, 2017.
- [11] E. Perez-Feró, T. Novotny, Z. Hózer, & M. Kunstár: High temperature oxidation experiments with sponge base E110G cladding. 10th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Sandanski, Bulgária. Bulgarian Academy of Sciences, Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy (INRNE), 274-278, 2013.