

ARKADIUSZ GAJEK

TADEUSZ ZAKROCZYMSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Skutki polaryzacji elektrochemicznej stopu zircaloy 4 w 0.1 M NaOH

Stop zircaloy 4 poddano potencjostaticznej polaryzacji w 0.1 M NaOH przy różnych potencjalach elektrodowych. Zbadano wpływ zastosowanego potencjału na przebieg prądu polaryzacji oraz na morfologię i skład powierzchni stopu po polaryzacji (SEM, EDS). Stwierdzono, że polaryzacja anodowa uszczelnia warstwę pasywną lub nawet powoduje wzrost jej grubości. Stosunkowo łagodna polaryzacja katodowa ($|i| > 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) powoduje pokonanie ochronnych właściwości warstwy pasywnej, wyraźny wzrost szybkości wydzielenia wodoru oraz powstanie pęcherzy wodorowych i spękań powierzchni stopu.

Słowa kluczowe: zircaloy, korozja wodorowa, pasywacja

The effects of electrochemical polarization of zircaloy 4 in 0.1 M NaOH

Zircaloy 4 was potentiostatically polarized at various electrode potentials in 0.1 M NaOH. The effects of an applied potential on a shape of current curves and on morphology (SEM) and chemical composition (EDS) of a surface region of the alloy were studied. It was found that the anodic polarization seals the passive layer or even causes an increase in the passive layer thickness. A relatively mild cathodic polarization ($|i| > 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) resulted overcome the protective properties of the passive layer. In consequence the rate of hydrogen evolution clearly increased and hydrogen blisters and cracks in the surface of the alloy were formed.

Keywords: zircaloy, hydrogen corrosion, passivation

1. Wstęp

Stopy cyrkonu (zircaloy'e), ze względu na wysoką odporność korozyjną, słabe pochłanianie neutronów oraz dobre własności mechaniczne w wysokich temperaturach są powszechnie stosowane w energetyce jądrowej, głównie na osłony elementów paliwowych m.in. w najpowszechniejszych obecnie reaktorach jądrowych typu PWR (ciśnieniowy reaktor wodny). Podczas eksploatacji stopy te są poddane działaniu wysokich ciśnień (120 – 160 atm) i temperatur (300 – 350 °C), znajdując się jednocześnie w kontakcie z cyrkulującym medium pierwotnego układu chłodzenia reaktora. W reaktorach typu PWR medium chłodzącym jest demineralizowana woda z dodatkiem moderatora H_3BO_3 o regulowanym stężeniu (0.0 – 1.2% wag.) oraz LiOH (≤ 2.2 ppm Li). Dodatek LiOH ma na celu stabilizację wartości pH na poziomie ok. 6.9 – 7.4 w celu ograniczenia osadzania się na prętach paliwowych produktów korozji armatury układu chłodzenia (tzw. CRUD) [1].

Odporność korozyjna cyrkonu nie wynika z jego szlachetności, lecz jest skutkiem samorzutnego pokrywania się tego metalu szczelną warstwą ZrO_2 o działaniu barierowym. Z

tego względu wszelkie czynniki naruszające/osłabiające warstwę pasywną mogą stanowić zagrożenie dla tego materiału i przyspieszać jego degradację. W warunkach pracy reaktora jądrowego takimi czynnikami mogą być m.in. procesy elektrochemiczne [2] - utlenianie, nawodorowywanie, powstawanie ogniw galwanicznych i korozji zlokalizowanej. Lokalna intensywność tych procesów zależy m.in. od potencjału elektrodowego, jaki w danym momencie i w danym miejscu przyjmuje metal w kontakcie z elektrolitem. Szczególnie nawodorowanie może mieć negatywne konsekwencje, bowiem pochłonięty wodór z reguły pogarsza właściwości mechaniczne metali - w przypadku cyrkonu przede wszystkim w wyniku tworzenia wodorku(ów) cyrkonu. Ponieważ wodorki metali są z reguły słabsze mechanicznie (bardziej kruche), w obecności wodoru dochodzi do niszczenia (pęknięcia) osłonek cyrkonowych. Ten rodzaj korozji, tzw. kruchość wodorowa jest poważnym czynnikiem ograniczającym sprawność operacyjną urządzeń zawierających elementy cyrkonowe [3-7]. Warto dodać, że wodór zmniejsza również odporność metalu na szok termiczny. W efekcie, szybkie chłodzenie może również przyczynić się do groźnego w skutkach niszczenia osłon elementów paliwowych.

Niniejsza praca stanowi podbudowę badań dyfuzji i absorpcji wodoru w stopie zircaloy 4 z wykorzystaniem elektrochemicznej metody przenikania wodoru przez membranę. W metodzie tej zwykle wykorzystuje się 0.1 M NaOH jako elektrolit. Jedna strona membrany polaryzowana jest katodowo w celu elektrochemicznego wydzielenia wodoru na powierzchni metalu, zaś druga strona polaryzowana jest anodowo w celu utlenienia wodoru desorbującego z metalu. Celem pracy było poznanie zjawisk towarzyszących badaniom w/w metodą, czyli zbadanie wpływu polaryzacji elektrochemicznej stopu zircaloy 4 w 0.1 M NaOH na szybkość procesów elektrodowych oraz na stan powierzchni stopu. Wyniki niniejszej pracy wyjaśniły początkowe niepowodzenia w badaniach przenikania wodoru i pozwoliły znaleźć skuteczną metodę ich przewyżczenia.

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiał badany i odczynniki

Materiałem badanym był handlowy stop Zircaloy 4 firmy ATI Wah Chang o następującym składzie chemicznym (%wag.): Cr 0.10, Fe 0.22, O 0.13, Sn 1.33, reszta Zr. Materiał był w formie walca o średnicy 23 mm, z którego wycięto płaskie próbki prostopadle do jego osi. Próbki były szlifowane na mokro papierem ściernym № 1000, płukane w płuczce ultradźwiękowej w wodzie destylowanej, a następnie w acetonie. Na każdej próbce wykonywano 5 pomiarów elektrochemicznych. Próbka przed każdym kolejnym pomiarem była odtłuszczana acetonem w płuczce ultradźwiękowej, natomiast po pomiarze była płukana wodą destylowaną, suszona i przechowywana w powietrzu.

Pomiary elektrochemiczne prowadzono w wodnym roztworze 0.1 M NaOH, w temperaturze pokojowej (22 ± 1 °C). Roztwór był w kontakcie z powietrzem i nie był odtleniany, mógł się natomiast niekiedy wysycić wodorem i tlenem, gdy w trakcie pomiarów elektrochemicznych wydzielaly się te gazy.

2.2. Aparatura oraz procedura pomiarowa

Próbka stanowiła dno naczynka elektrochemicznego zwężającego się ku dołowi. Kontakt z elektrolitem miał obszar o powierzchni 0.5 cm^2 . Naczynko wyposażone było w elektrodę odniesienia $\text{Hg}|\text{HgO}|0.1 \text{ M NaOH}$ ($67 \pm 5 \text{ mV}$ względem nasyconej elektrody kalomelowej, czyli $313 \pm 5 \text{ mV}$ względem normalnej elektrody wodorowej) będącą w równowadze z elektrolitem roboczym, umieszczoną w kapilarze Luggina z wylotem bezpośrednio nad

próbką. Wszystkie przedstawione w niniejszej pracy wartości potencjału elektrodowego podane są względem w/w rtęciowej tlenkowej elektrody odniesienia oraz są skorygowane o polaryzację omową elektrolitu. Elektroda pomocniczą był pierścień z drutu Pt.

Do pomiarów elektrochemicznych wykorzystano zestaw Solartron 1255 FRA z Solartron 1286 EI sterowany programami CorrWare i ZPlot. Procedura pomiarowa obejmowała kolejno następujące etapy:

- Pomiar potencjału korozyjnego E_{cor} (15 min);
- Rejestracja widma elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przy E_{cor} (500 kHz do 0.5 Hz, amplituda 15 mV, ok. 7 min);
- Pomiar potencjału korozyjnego E_{cor} (3 min);
- Pomiar krzywej polaryzacji od E_{cor} do zadanego potencjału polaryzacji E_i (szybkość 25 mV/s);
- Pomiar prądu podczas potencjostatycznej polaryzacji przy zadanym potencjale E_i (21 h), w trakcie którego po 6, 12 i 18 h dokonywano rejestracji widm EIS przy potencjale E_i .

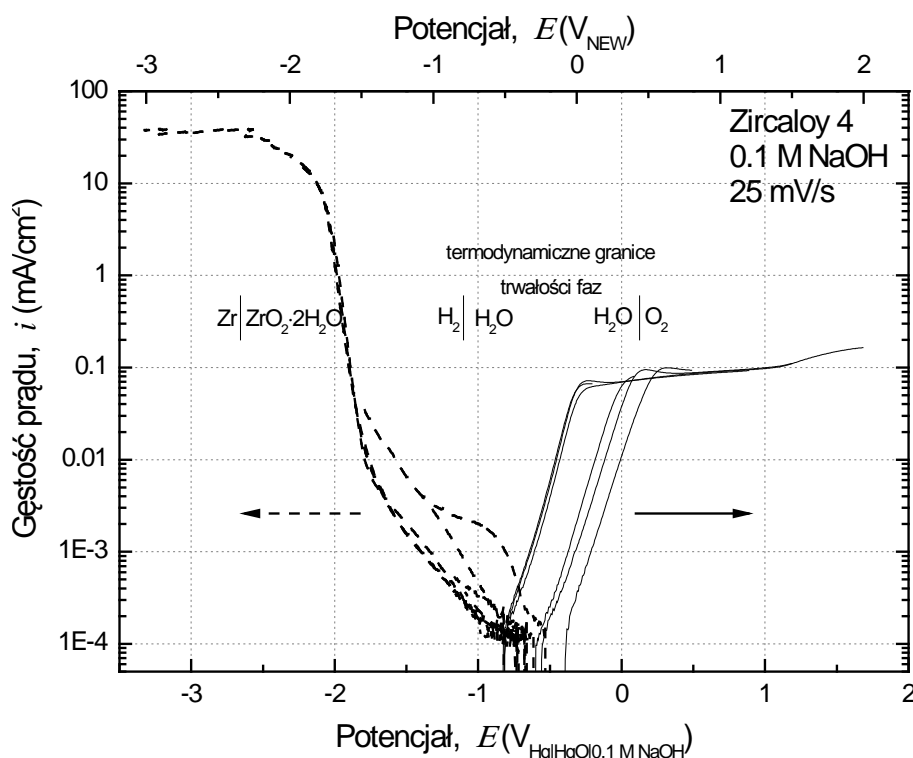
Niezwłocznie po zakończeniu polaryzacji próbka była płukana wodą destylowaną i suszona na powietrzu.

Pomiary EIS przede wszystkim miały na celu wyznaczenie wartości oporu elektrolitu w celu późniejszej (po zakończeniu eksperymentu) korekcji wartości zmierzonego/narzuconego potencjału o polaryzację omową elektrolitu: $E_{korygowany} = E_{mierzony} - I_{mierzony} \times R_{elektrolitu}$. Uzyskane widma impedancyjne i ich analiza będą przedmiotem kolejnych publikacji.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Krzywe polaryzacji

Zachowanie się stopu zircaloy 4 w kontakcie z 0.1 M NaOH w szerokim zakresie potencjałów elektrodowych pokazują krzywe polaryzacji na Rys. 1. Krzywe te mierzone były od potencjału korozyjnego w stronę wybranych potencjałów katodowych i anodowych.

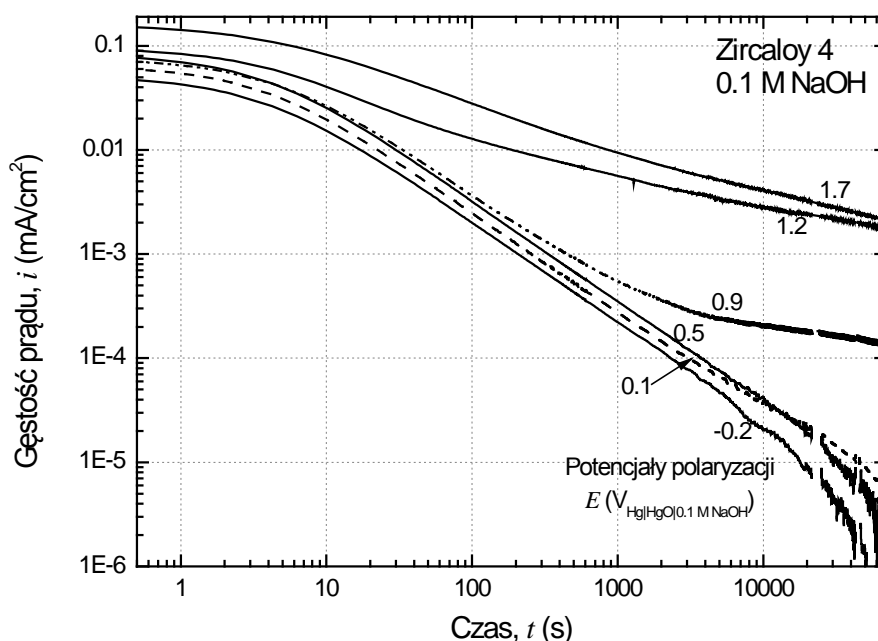


Rys.1. Krzywe polaryzacji katodowej oraz polaryzacji anodowej.
Fig.1. Cathodic and anodic polarization curves.

Cyrkon ulega na powietrzu silnej samorzutnej pasywacji pokrywając się zwartą warstwą ZrO₂ chroniącą metal przed dalszym utlenianiem. Z tego względu, w kontakcie z 0.1 M NaOH, przyjmował on potencjał korozyjny -0.9 do -0.4 V, w zakresie termodynamicznej trwałości wody oraz uwodnionego ZrO₂. Gęstość prądu korozyjnego, po 25 min od zanurzenia, oceniono na ok. 100 nA/cm². Nadrzędnym celem pomiaru krzywych polaryzacji było dojście do zadanego potencjału elektrodowego dla późniejszej długotrwałej polaryzacji potencjostaticznej. Z tego względu były one mierzone stosunkowo szybko, nie zapewniając wolniejszym procesom nadążania z równowagą za zmieniającym się potencjałem. Prąd na krzywych anodowych osiągał łagodnie wznoszące się plateau (ok. 100 μA/cm²) świadczące o blokującym działaniu warstwy pasywnej dla reakcji anodowych, w tym dla elektrochemicznego wydzielania tlenu. Z kolei przebieg krzywych katodowych świadczy o poddawaniu się warstwy pasywnej (poniżej -1.9 V) reakcji elektrochemicznego wydzielania wodoru, mimo że formalnie ZrO₂ jest jeszcze w tych warunkach termodynamicznie trwałe.

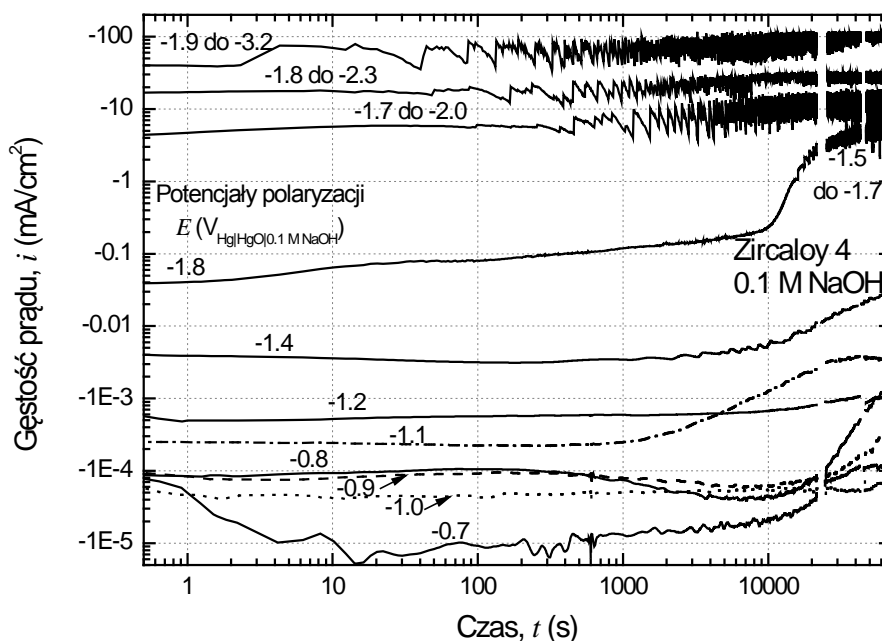
3.2. Pomiary potencjostaticzne

Elektrochemiczne zachowanie się stopu zircaloy 4 w 0.1 M NaOH podczas długotrwałej polaryzacji anodowej oraz katodowej obrazują krzywe gęstości prądu polaryzacji odpowiednio na Rys. 2 i Rys. 3.



Rys.2. Anodowa polaryzacja potencjostatyczna.
Fig.2. Anodic potentiostatic polarization

W trakcie polaryzacji anodowej (Rys. 2) prądy polaryzacji sukcesywnie maleją, co sugeruje pogłębianie się stanu pasywnego powierzchni stopu. Nachylenia krzywych gęstości prądu przedstawione w skali $\log(i)$ względem $\log(t)$ mogą dać pewne sugestie co do mechanizmu pasywacji. Dla potencjałów od -0.2 do 0.5 (a także początkowo również dla 0.9 V) nachylenia krzywych wynoszą -1, co sugeruje jedynie uszczelnianie się warstwy pasywnej. Mniej strome nachylenia (obserwowane dla potencjałów od 0.9 V wzwyż) sugerują dodatkowo sukcesywny wzrost grubości warstwy pasywnej.



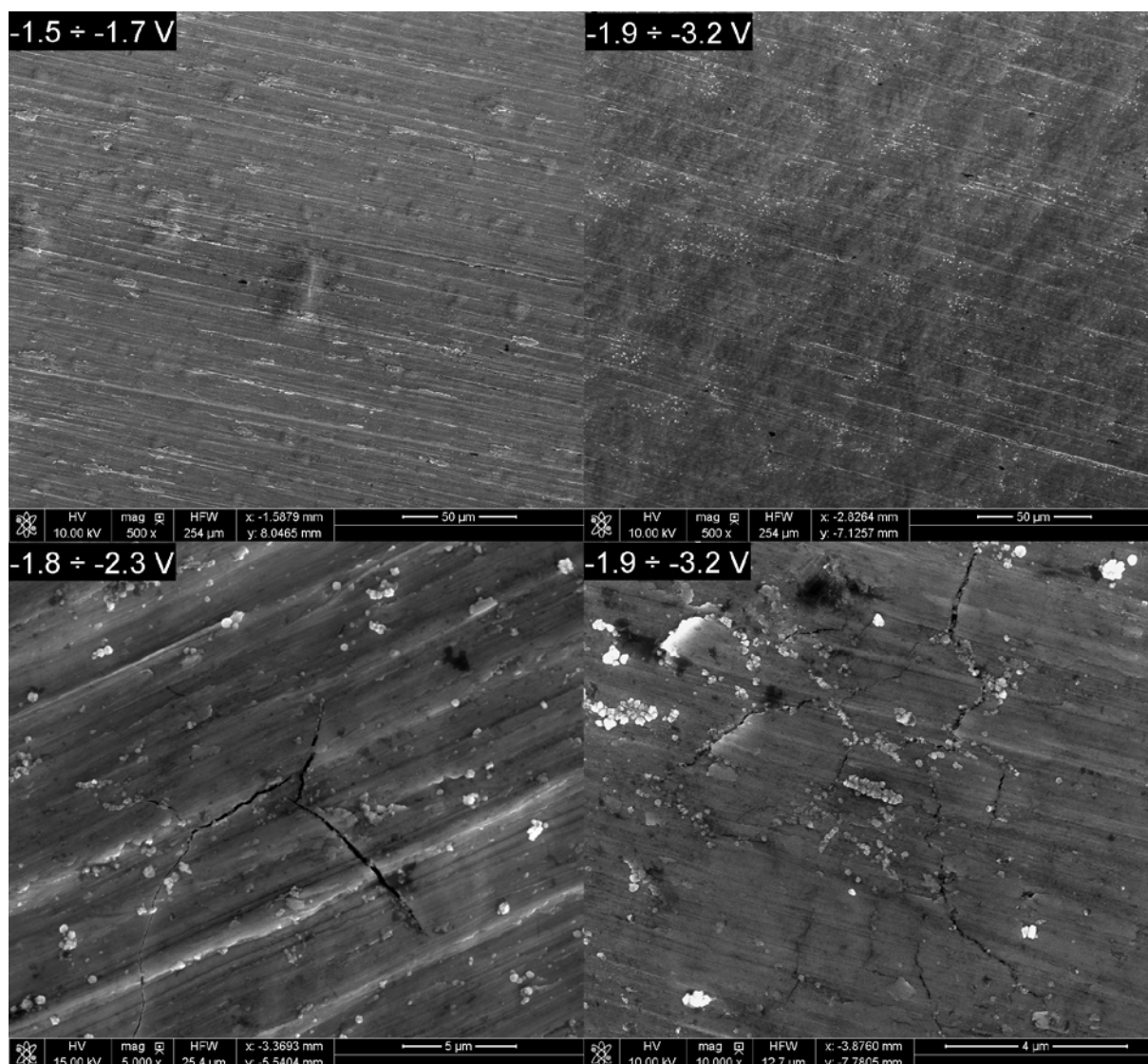
Rys.3. Katodowa polaryzacja potencjostaticzna.
Fig.3. Cathodic potentiostatic polarization.

W trakcie polaryzacji katodowej (Rys. 3) można wyróżnić trzy rodzaje zachowania stopu. Przy stosunkowo łagodnej polaryzacji katodowej (do ok. -1.2 V) prąd katodowy pozostaje w zasadzie ciągle na tym samym, niskim poziomie. Silniejsza polaryzacja katodowa (-1.8 V, a prawdopodobnie również i -1.4 V po dłuższym czasie) prowadzi do pokonania ochronnego działania warstwy pasywnej i wyraźnego wzrostu intensywności elektrochemicznego wydzielania wodoru. Z jeszcze głębszą polaryzacją katodową wiąże się już intensywne wydzielanie wodoru, które z upływem czasu powoli zwiększa jeszcze swoją szybkość.

Dodatkowego komentarza wymagają zakresy potencjałów polaryzacji przedstawione na Rys. 3. Pęcherzyki wydzielającego się wodoru przejściowo blokują fragmenty powierzchni metalu przed dostępem elektrolitu i reakcją elektrodową. Wahania wielkości czynnej powierzchni elektrody, w warunkach polaryzacji potencjostaticznej, skutkują wahaniami prądu katodowego, a te z kolei wywołują wahania faktycznego potencjału elektrody wynikające z wahań polaryzacji omowej elektrolitu. W efekcie, dla gęstości prądu $|i| > 1 \text{ mA/cm}^2$, mimo nastawionej potencjostaticznej polaryzacji, faktyczny potencjał próbki wahał się w pewnym zakresie i był mniej ujemny niż wstępnie zamierzony.

3.3. Obserwacja SEM

Obserwacja stanu powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 4) ujawniła, że w warunkach polaryzacji katodowej, w sytuacji pokonania warstwy pasywnej przez reakcję wydzielania wodoru, następuje intensywna degradacja powierzchniowej warstwy stopu zircaloy 4. Im głębsza katodowa polaryzacja i im większy prąd katodowy, tym więcej tworzy się na powierzchni pęcherzy wodorowych. Większość pęcherzy wodorowych wykazuje spękania, co świadczy o wzroście kruchości stopu pod wpływem wodoru i możliwym ryzyku powstawania spękań również w głąb metalu. Płytsza polaryzacja katodowa ($E_i \geq -1.4 \text{ V}$), a także polaryzacja anodowa nie powodowały zauważalnych zmian wyglądu powierzchni po 21 h polaryzacji.

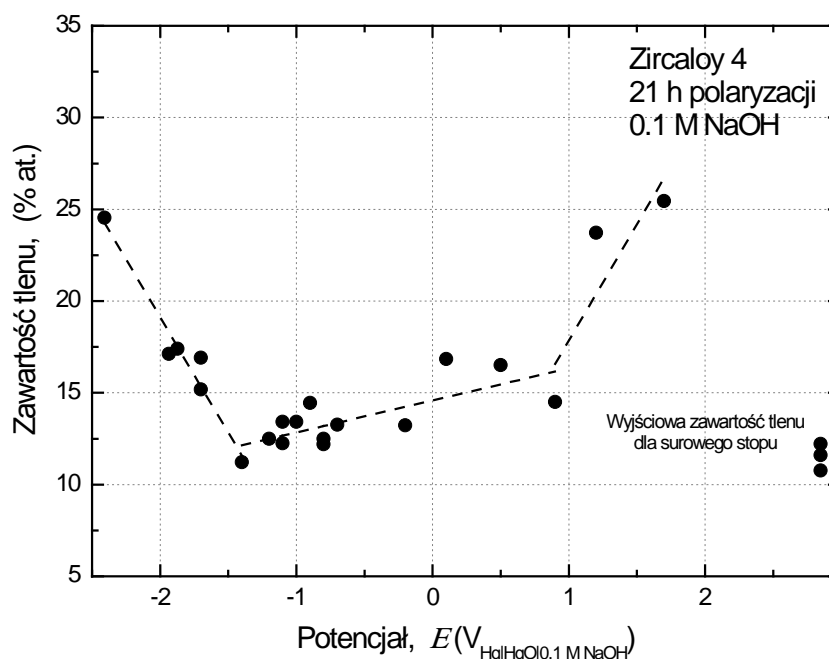


Rys.4. Pęcherze wodorowe oraz spękania powierzchni po katodowej polaryzacji – obrazy SEM.

Fig.4. Cracks and hydrogen blisters after cathodic polarization – SEM images.

3.4. Analiza składu EDS

Analizy składu powierzchniowej warstwy stopu (od powierzchni do głębokości ok. 2 μm) po potencjostaticznej polaryzacji dokonano metodą EDS. Nie wykazała ona występowania selektywnego roztwarzania składników stopu (Zr, Sn, Fe, Cr) – ich wzajemne proporcje pozostają zbliżone niezależnie od potencjału. Wyraźny jest natomiast wpływ polaryzacji na średnią zawartość tlenu w warstwie powierzchniowej – Rys. 5. Zarówno silniejsza polaryzacja anodowa ($E_i > 0.9$ V) jak i silniejsza polaryzacja katodowa ($E_i < -1.4$ V) powodowały wzrost zawartości tlenu.



Rys.5. Analiza EDS – średnia zawartość tlenu w powierzchniowej warstwie grubości kilku μm .

Rys.5. EDS analysis – average oxygen content in the surface layer of a thickness of several μm .

Zwiększona zawartość tlenu po silniejszej polaryzacji anodowej może wynikać ze wzrostu grubości warstwy pasywnej ZrO_2 , być może połączonej również z jej uwodnieniem. Natomiast w przypadku silniejszej polaryzacji katodowej, zwiększona zawartość tlenu może być skutkiem późniejszej samorzutnej pasywacji na powietrzu powierzchni metalu silnie rozwiniętej w wyniku polaryzacji katodowej, m.in. wewnętrznych powierzchni popękanych pęcherzy wodorowych.

4. Wnioski

- Polaryzacja anodowa powoduje uszczelnianie się warstwy pasywnej na zircaloy 4, a przy potencjałach $\geq 0.9 \text{ V}$ również jej objętościowe narastanie.
- Polaryzacja katodowa przy potencjałach $\leq -1.4 \text{ V}$ (gęstości prądu katodowego już od kilkudziesięciu $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) powoduje sukcesywne niszczenie warstwy pasywnej skutkujące wyraźnym wzrostem szybkości wydzielania wodoru oraz powstawaniem pęcherzy wodorowych oraz spękań na powierzchni stopu.

Praca wykonana w ramach Zadania badawczego nr. 8 – „Analiza procesów zachodzących przy normalnej eksploatacji obiegów wodnych w elektrowniach jądrowych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”.

LITERATURA

1. M.Ch. Song, K.J. Lee, Ann. Nucl. Energy, **30** (2003) 1231.
2. Y. Chen, M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald, J. Nuc. Mater., **348** (2006) 133.
3. Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, International Atomic Energy Agency, TECDOC 996, Vienna, 1998.
4. Intercomparison of Techniques for Inspection and Diagnostics of Heavy Water Reactor Pressure Tubes: Determination of Hydrogen Concentration and Blister Characterization, International Atomic Energy Agency, TECDOC 1609, Vienna, 2009.
5. C.K. Chow, L.A. Simpson, Case histories involving fatigue and fracture mechanics. In C.M. Hudson, T.P. Rich (Eds.), ASTM-STP 918, ASTM, Philadelphia, 1986, p. 78.
6. K.S. Chan, J. Nuc. Mater., **227** (1996) 220.
6. G. Bertolino, G. Meyer, J. Perez Ipina, J. All. Comp., **330-332** (2002) 408.

Informacje o Autorze:

Dr Arkadiusz Gajek. Absolwent Szkoły Nauk Ścisłych, pracuje w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Zajmuje się zagadnieniami korozji wodorowej oraz dyfuzji i absorpcji wodoru w metalach.

e-mail: agajek@ichf.edu.pl

Prof. dr hab. inż Tadeusz Zakroczyński ukończył Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej. Pracuje w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Od roku 2004 kieruje Zakładem Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni. Zajmuje się zagadnieniami korozji elektrochemicznej i wodorowej materiałów metalicznych.

e-mail: tzakroczymski@ichf.edu.pl