

УДК 621.039.53+669.094.3+544.653.23

Влияние постоянного электрического поля на окисление циркония сверхкритическим CO₂*

А.В. Шишкин, А.А. Востриков

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

При окислении циркония сверхкритическим CO₂ (823 К, 20,2 и 14,1 МПа) образуется слой моноклинного ZrO₂ и аморфного углерода. В постоянном электрическом поле ($E = 293$ кВ/м), когда образец циркония является анодом, образование аморфного углерода приводит к возрастанию тока утечки и увеличению скорости окисления циркония в двенадцать раз.

Ключевые слова: цирконий, окисление, диоксид циркония, сверхкритический CO₂, электрическое поле.

Сплавы на основе циркония широко используются в атомной энергетике в качестве конструкционных материалов [1], а сверхкритический CO₂ (sc-CO₂) — в качестве теплоносителя [2]. После аварии на АЭС Фукусима-1 на коррозию и/или окисление этих сплавов при нерегламентированном повышении температуры реактора было обращено пристальное внимание исследователей и конструкторов [1]. В механизме окисления Zr важную роль играет высокая растворимость O: до 28,6 % ат. Экспериментальные исследования диффузии в Zr и ZrO₂ показали, что растворение кислорода из уже сформированного оксидного слоя происходит по границам зерен Zr с образованием массивов пор [3], которые могут быть очагами развития открытой пористости [1]. В самом ZrO₂ атомы O и ионы O²⁻ имеют значительно более высокую скорость диффузии, чем ионы Zr²⁺ [3]. В работах [4, 5] было показано, что массивные образцы Zr окисляются в сверхкритических флюидах (СКФ) H₂O и H₂O/CO₂ с образованием наночастиц моноклинного α -ZrO₂. В настоящей работе впервые исследуется влияние постоянного электрического поля на скорость окисления Zr в sc-CO₂ и структуру слоя ZrO₂.

Порядок проведения экспериментов с использованием электрического поля был описан в работе [6]. Из Zr (99,7 % Zr) и Cu (99,9 % Cu) были изготовлены пластины (1 и 2 соответственно на рис. 1) размером $\approx 2 \times 10 \times 50$ мм, которые в кварцевой ячейке 3 образовывали плоский конденсатор, электрически изолированный от стенок реактора 4. Электрическое напряжение $U_1 = 600$ В, измеряемое вольтметром V1, подавалось к пластинам (Zr (+), Cu (-)) через медные проволочные токоподводы диаметром 1,2 мм, запрессованные в пластины с одного из торцов. Для изоляции анода и катода между собой использовались кварцевые пластинки 5 толщиной 2 мм, расположенные по торцам плоских электродов. Токоподводы располагались в кварцевых капиллярах

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-00119-а).

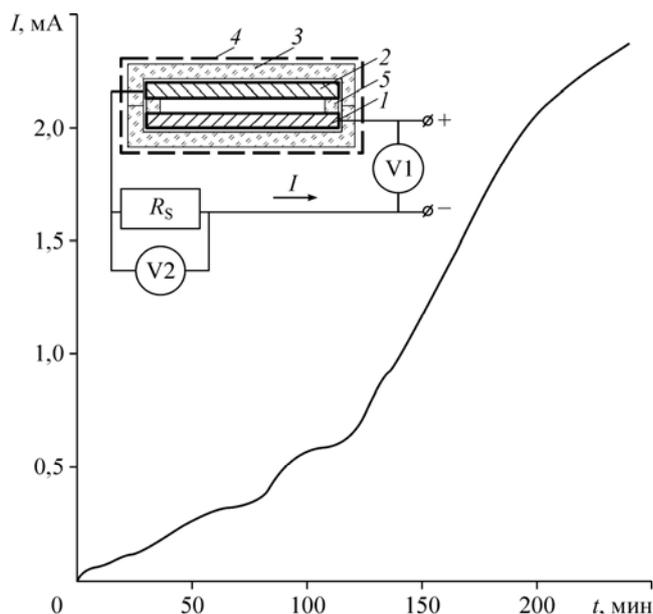


Рис. 1. Зависимость сквозного тока между электродами от времени; электрическая схема и схема экспериментальной ячейки.

1 — плоский циркониевый электрод, 2 — плоский медный электрод, 3 — кварцевая ячейка, 4 — стенка реактора, 5 — кварцевые изоляторы, R_S — шунтирующее сопротивление, V1 и V2 — вольтметры.

для изоляции от стенок реактора. Пространственное распределение напряженности электрического поля E в экспериментальной ячейке было проанализировано в работе [6]. Температура T измерялась хромель-алюмелевыми термопарами и регулировалась при помощи программного регулятора, давление P измерялось электрическими преобразователями давления, все параметры эксперимента через АЦП фиксировались в цифровом виде.

Циркониевый образец непосредственно перед экспериментом механически очищался от окисной пленки с помощью шлифовальной ткани М40 (ГОСТ 13344-79), затем измерялись его геометрические размеры, он взвешивался с точностью $\pm 0,1$ мг и закреплялся в кварцевой ячейке. Кварцевая ячейка с образцом загружалась в реактор со свободным для газа объемом — 57 мл. Реактор соединялся с емкостью объемом 355 мл для создания $sc\text{-CO}_2$ с заданными значениями T и P (см. табл.) и вакуумировался. Реактор и емкость были электрически изолированы от экспериментальной ячейки и системы нагрева. В предварительно нагретый реактор после подачи заданного значения U из емкости впрыскивался $sc\text{-CO}_2$. После выдержки в течение $t_e = 4$ час для быстрого прекращения процесса окисления газы из реактора сбрасывали до $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа, и реактор охлаждался со скоростью 8–10 К/мин. Образцы окисленного Zr после эксперимента взвешивались и исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра (RD) Bruker D8 ADVANCE, сканирующего (SEM) Hitachi S-3400N и просвечивающего (TEM) JEM-2200FS электронных микроскопов, оборудованных EDX-спектрометрами.

Таблица

Условия и результаты экспериментов

Эксперимент №	T , К	E , кВ/м	P_{CO_2} , МПа	ρ_{CO_2} , кг/м ³	$m_{\text{Zr},0}$, г	Δm , мг	h , мкм	v , мг/(мин·м ²)	S_{Zr_2} , см ²
1	823	0	20,2	125,8	6,0388	0,6	0,2	2,2	11,3
2	823	293	14,1	88,9	6,3865	7,5	2,8	26,6	11,7

Условия и результаты экспериментов представлены в таблице: P_{CO_2} и ρ_{CO_2} — начальные значения давления и плотности CO_2 в реакторе соответственно, $m_{\text{Zr},0}$ — начальная масса образца Zr, Δm — прирост массы образца Zr, h — расчетная толщина слоя Zr, который прореагировал, исходя из равномерного образования ZrO_2 по всей поверхности образца, $v = \Delta m / (t_e \cdot S_{\text{Zr}})$ — удельная средняя скорость прироста массы образца, S_{Zr} — полная геометрическая площадь образца Zr.

По данным RD-анализа в экспериментах после окисления было обнаружено образование $\alpha\text{-ZrO}_2$ и тетрагонального $\beta\text{-ZrO}_2$. Пример дифрактограммы приведен на рис. 2. Видно, что $\alpha\text{-ZrO}_2$ является основной фазой. При окислении Zr в СКФ H_2O [4] с помощью ТЕМ высокого разрешения также наблюдалось появление $\beta\text{-ZrO}_2$ в отдельных наночастицах. Наличие $\beta\text{-ZrO}_2$ ускоряет окисление сплавов на основе Zr [7]. Это связано с увеличением фазового объема (на 5,4 % при комнатной температуре, см. ICSD PDF 00-037-1484, 00-050-1089 [8]) при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении, которое приводит к растрескиванию оксидного слоя и образованию микропор.

В обоих экспериментах также был обнаружен черный налет на кварцевой ячейке, электродах, токоподводах и их кварцевой защите, находящихся в горячей области реактора. Налет не снимался сухой или смоченной в толуоле ватной палочкой. Некоторое количество покрытых налетом частичек удалось смыть с поверхности кварцевой ячейки в бензоле. ТЕМ-исследование этих частичек совместно с EDX-спектрометрией показало наличие наночастиц аморфного SiO_2 (с примесью Fe из реактора), покрытых аморфным углеродом $\text{C}^{(a)}$.

SEM-исследование (рис. 3a) поверхности окисленного образца 1 (см. эксперимент 1 в табл.) свидетельствовало об отсутствии видимых трещин и пор и присутствии небольшого числа равноосных наночастиц со средним размером около 60 нм. Данные EDX-спектрометрии показали образование ZrO_2 с примесью углерода. На поверхности окисленного образца 2 (см. эксперимент 2 в табл.) видны трещины шириной до 100 нм и наночастицы с размерами от 30 нм и выше (рис. 3b). EDX-спектрометрия поверхности образца 2 обнаруживает оксид ZrO_2 с повышенным, по сравнению с образцом 1, содержанием углерода. Малое количество наночастиц и отсутствие следов того, что большие

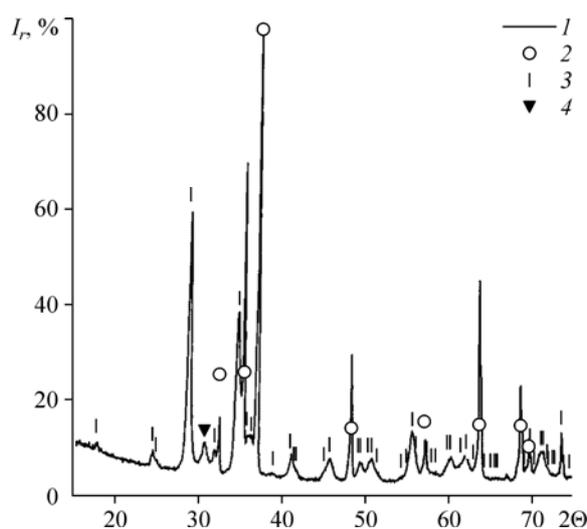


Рис. 2. Дифрактограмма образца, окисленного в эксперименте 2 (см. табл.).

I_r — интенсивность, Θ — угол рассеяния; 1 — эксперимент; 2 — Zr (ICSD PDF 01-072-5842), 3 — ZrO_2 моноклинный (ICSD PDF 00-037-1484), 4 — ZrO_2 тетрагональный (ICSD PDF 00-050-1089).

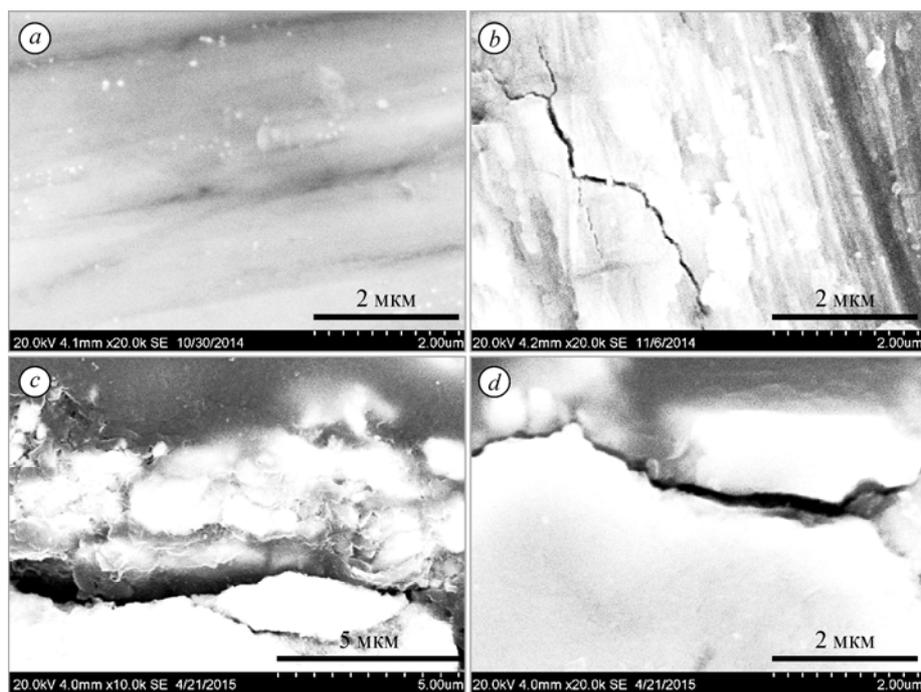


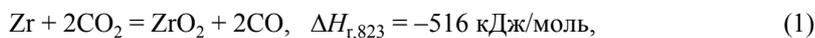
Рис. 3. SEM-изображения окисленного Zr.

Поверхность после эксперимента 1 (a), после эксперимента 2 (b);
поперечный срез нарушенного окисленного слоя после экспериментов 1 (c) и 2 (d).

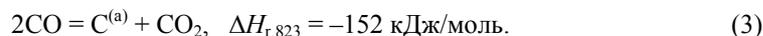
объекты составлены из более мелких, свидетельствует о низкой скорости зародышеобразования по сравнению со скоростью роста кристаллов ZrO_2 в обоих экспериментах. Обратное наблюдается при окислении Zr в СКФ H_2O [4]. То есть электрическое поле не повлияло на скорость образования зародышей ZrO_2 .

Примеры SEM-изображений поперечного среза образца показаны на рис. 3c, 3d. Видно, что окисленный слой сильно нарушен, и частицы оксида в трещине покрыты прозрачным слоем аморфного углерода (рис. 3c). К трещинообразованию также приводит различие в плотностях оксида и металла. EDX-спектрометрическое исследование поперечного среза слоя показало, что атомное отношение $[O]/[Zr]$ меняется от внешней поверхности оксида к границе оксид/металл от 2 до 0,3. Значения $[O]/[Zr] < 2$ относятся к двухфазной структуре, состоящей из ZrO_2 и (α' Zr) — твердого раствора кислорода в α -Zr, в соответствии с фазовой диаграммой Zr–O [9] и данными [3].

Образование ZrO_2 и $C^{(a)}$ в экспериментах свидетельствует о том, что при окислении Zr в sc- CO_2 протекают реакции:



Здесь и далее энтальпии реакций $\Delta H_{r,823}$ при 823 К рассчитаны по данным работы [10] с учетом теплоты кристаллизации $C^{(a)}$ [11]. Энергия связи в молекуле CO составляет 1076 кДж/моль, а энтальпия первой стадии диссоциации CO_2 — 532 кДж/моль [12] и, следовательно, реакция (2) менее вероятна, чем (1). Аналогично, менее вероятной, чем (2), из-за необходимости одновременного разрыва двух связей C–O будет реакция Будуара



В эксперименте 2 (см. табл.) имело место нелинейное возрастание сквозного тока между электродами: $I(t) = U_2(t)/R_S$ (рис. 1), где U_2 — напряжение, измеряемое вольтметром V2, $R_S = 14,63$ кОм (рис. 1а). Симватно $I(t)$ изменяется поток тепла Джоуля–Ленца: $Q(t) = I(t) \cdot [U_1 - U_2(t)]$. Рост $I(t)$, очевидно, связан с повышением поверхностной проводимости изоляции, которое обусловлено осаждением $C^{(a)}$ на поверхностях в экспериментальной ячейке. В этом случае волнообразная зависимость $I(t)$ характеризует изменение количества образующегося углерода от времени, и, следовательно, скорость окисления Zr. Характер полученной зависимости dI/dt согласуется с данными работы [3]. Максимальный тепловой эффект химической реакции окисления Zr соответствует реакции (2). Предположим, что восстановление углерода при окислении Zr идет полностью до $C^{(a)}$, то есть по реакции (2), и $I(t)$ пропорционально количеству образовавшегося $C^{(a)}$. В этом случае вклад химических реакций в поток тепла (в соответствии с Δm , см. табл.) составляет 1,2 % от $Q(t)$. Поскольку электрическое поле является постоянным, то рассеянием тепла при поляризации в образующихся структурах можно пренебречь. Для ионизации газа требуется электрическое поле в тысячу раз больше. Образующееся тепло отводится к стенкам реактора, имеющим постоянную температуру 823 К. Оценка верхней границы теплового сопротивления между пластиной Zr и стенками реактора с учетом всех видов теплопереноса и геометрии реактора и ячейки показала значение $W_{Zr-R} = 6$ К/Вт. Поток тепла максимален в конце эксперимента: $Q(t_c) = 1,4$ Вт. Отсюда следует, что возможный перегрев Zr $\Delta T_{Zr} \leq W_{Zr-R} \cdot Q(t_c) = 8,4$ К и не оказывает значимого влияния на скорость окисления.

Из вышеизложенного следует, что образование $C^{(a)}$ повысило не только поверхностную проводимость межэлектродных изоляторов 5 (рис. 1а), но в результате попадания углерода (рис. 3с, 3d) в микротрещины и поры также увеличило проводимость образующихся слоев ZrO_2 и $ZrO_2 + (\alpha'Zr)$. В электрически нейтральном оксиде поток ионов O^{2-} от ZrO_2 к Zr уравнивается противоположным потоком электронов [3], что существенно тормозит ионный перенос кислорода. В постоянном электрическом поле стимулируется направленная миграция ионов O^{2-} в глубь Zr. Электронный ток направлен от ZrO_2 к Zr и не препятствует движению O^{2-} . В результате, скорость окисления увеличивается более чем в десять раз (см. табл.), возрастает образование $C^{(a)}$ и тока утечки $I(t)$ (рис. 1). Волнообразный характер зависимости $I(t)$ связан с трещинообразованием в окисленном слое (рис. 3) и периодическим увеличением доступа окислителя к поверхности Zr. Таким образом, наличие электрического поля в системе Zr–сверхкритический CO_2 может привести к быстрому окислению Zr и техногенной катастрофе.

Авторы благодарят Е.А. Максимовского и А.Г. Черкова за электронно-микроскопический и Д.А. Яценко за рентгеноструктурный анализы образцов.

Список литературы

1. Glazoff M.V. Modeling of some physical properties of zirconium alloys for nuclear applications in support of UFD campaign. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 2013. 43 p.
2. Dostal V., Driscoll M.J., Hejzlar P., Wang Y. Supercritical CO_2 cycle for fast gas-cooled reactors // Proc. ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea and Air, 14–17 June, 2004, Vienna, Austria. 2004. Vol. 7. P. 683–692.
3. Cox B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 336. No. 2–3. P. 331–368.
4. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. Синтез наночастиц ZrO_2 при окислении циркония сверхкритической водой // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 17. С. 1–8.
5. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. Образование горючих газов при взаимодействии вольфрама и циркония со сверхкритическим флюидом H_2O/CO_2 // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т. 7, № 4. С. 95–103.

6. Шишкин А.В., Сокол М.Я., Шатрова А.В., Федяева О.Н., Востриков А.А. Формирование ZnO при окислении цинка около- и сверхкритической водой в условиях действия постоянного электрического поля // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 6. С. 761–766.
7. Yilmazbayhan A., Motta A.T., Comstock R.J. et al. Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 324, No. 1. P. 6–22.
8. Powder Diffraction File, PDF-4+. Release 2012. <http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>.
9. Abriata J.P., Garcés J. The O–Zr (oxygen–zirconium) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. Vol. 7, No. 2. P. 116–124.
10. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термодинамика. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
11. Konno T.J., Sinclair R. Crystallization of amorphous carbon in carbon–cobalt layered thin films // Acta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 43, No. 2. P. 471–484.
12. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

*Статья поступила в редакцию 6 мая 2015 г.,
после доработки — 11 сентября 2015 г.*