



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201606\_30(2).0002

## 純銦金屬於超臨界純水環境的氧化現象 Oxidation Behavior Study of Pure Zirconium under SCW Environments

李郁萱\*<sup>1</sup>、董育銘<sup>2</sup>、葉宗洸<sup>2</sup>、王美雅<sup>3</sup>  
Yu-Hsuan Li\*<sup>1</sup>, Yu-Ming Tung<sup>2</sup>, Tsung-Kuang Yeh<sup>2</sup>, Mei-Ya Wang<sup>3</sup>

### 摘要

為進行超臨界狀態下金屬材料的電化學行為分析並獲取相關的電化學參數，除了建立一套適用於溫度 374 °C 以上與壓力 22.1 MPa 以上的模擬超臨界水循環系統外，穩定且耐用的參考電極是不可或缺的。本研究主要研究目的在於研究純銦金屬在超臨界環境下的氧化情形，以確定 Zr/ZrO<sub>2</sub> 是否適合當作參考電極，用以監測超臨界核反應器中的水化學變化。改變實驗溫度、溶氧條件，以掃描式電子顯微鏡進行氧化層的觀察，發現在 100 小時的時間實驗下，改變溶氧濃度所造成的氧化層差異並不明顯，而溫度為影響氧化層厚度的重要關鍵。400°C 下，調整實驗環境之溶氧濃度及試片放置時間，進行耐久度的測試，發現在長時間 1300 小時的實驗下，溶氧濃度為 8.3 ppm 時氧化情況較劇烈，溶氧濃度的影響較顯著。

關鍵詞：純銦；超臨界；腐蝕；參考電極。

### Abstract

A lasting and sustainable reference electrode is necessary to analyze the electrochemical behaviors of metal materials under supercritical water (SCW) environment in which the temperature and pressure is greater than 374 °C and 22.1 MPa, respectively. In this study we investigate the oxidation behavior of zirconium in SCW environment at 400°C to 500°C and deaerated to 8.3ppm dissolved oxygen content to evaluate the performance of the Zr/ZrO<sub>2</sub> reference electrode at elevated temperature. Furthermore, the durability of Zr/ZrO<sub>2</sub> reference electrode was tested by changing the dissolved oxygen content in the water and immersion time.

收到日期：2017 年 11 月 27 日      修訂日期：2018 年 3 月 27 日      接受日期：2018 年 5 月 2 日

<sup>1</sup> 國立清華大學核子工程與科學研究所

<sup>1</sup> Institute of Nuclear Engineering and Science, National Tsing Hua University

<sup>2</sup> 國立清華大學工程與系統科學系

<sup>2</sup> Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

<sup>3</sup> 國立清華大學原子科學技術發展中心

<sup>3</sup> Nuclear Science Technology and Development Center, National Tsing Hua University

\*聯絡作者：skythelimit0624@gmail.com

The microstructure of the Zr and  $ZrO_2$  was characterized by using the scanning electron microscope (SEM). The results of our study show that the thickness of oxide layer is related to the temperature in the short immersion time and is less relevant to the dissolved oxygen content. However, for longer immersion time, the thickness of the oxidation layers is larger under 8.3 ppm of dissolved oxygen water environment at  $400^\circ\text{C}$  for 1300 hours.

Keywords: Zirconium; Supercritical water; Corrosion; Reference electrode.

## 1. 前言

超臨界水反應器為第四代核反應器中的一種，顧名思義其運轉壓力和溫度都必須超過水的臨界點，其溫度都必須超過  $374^\circ\text{C}$  且壓力也必須高於 22.1MPa。相對於現在核電廠之輕水式反應器，超臨界水反應器擁有較高的熱效率，相較於輕水式反應器的熱效率約為 33%，而超臨界反應器即可提高至 45%，其原因為使用超臨界水使用高焓的單相冷卻水，並且操作環境相較於輕水式反應器的溫度高出許多，進而提供高出 15% 的熱效率。另一方面超臨界水反應器的設計也較為簡化，因免除了蒸汽產生器，汽水分離器以及乾燥器，並且因為冷卻水的質量較小，其循環幫浦的壓力不需要太大，使得更為安全且降低成本。超臨界水反應器只僅有一般的輕水式反應器的一半大小，所需建構成本和發電成本都可以降低。總括而論，超臨界水反應器的設計構想提供了新一代反應器簡單，小體積以及高熱效率的優點，因此我們投入超臨界水反應器中參考電極的研究。

然而，將超臨界水運用於核子反應器的新概念，許多問題是需要去考慮的，其中最重要的就是在超臨界水狀態下材料組件的腐蝕行為必須重新審慎的研究。主要因為超臨界水的物理性質與未達超臨界點之液態水有非常大的差異，且其溫度又較高，所以腐蝕性相對較強，因此某些適用於輕水式反應器中的組件材料，無法安全的應用於超臨界水反應器中。

由於模擬超臨界環境溫度須達  $374^\circ\text{C}$  以上且壓力要大於 22.1MPa 的情況，若想要測量超臨界水狀態下的腐蝕電位，則實驗過程中必須使用能夠在高溫、高壓環境下操作的高溫參考電極來量測腐蝕電位，不幸的是，常用的  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  參考電

極無法於  $400^\circ\text{C}$  以上之環境使用，再加上低誤差的高溫參考電極製作不易，亦無商用的參考電極可以購買。因此本研究則是針對  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  參考電極做為在超臨界環境下的各種使用狀況進行研究，改變其溶氧條件、實驗時間，觀測純銦金屬氧化情形，以確保  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  參考電極的可用性。

目前銦金屬研究多是以沸水式反應器中的燃料護套為方向切入，甚少在超臨界環境且純銦的情形下研究，於是本次實驗進行純銦在不同溶氧條件、不同溫度的超臨界環境下進行的氧化行為研究。根據參考文獻中葉宗洸教授<sup>[4]</sup>利用水化學分析程式的模擬結果顯示，其超臨界環境下的爐心溶氧量為百萬分之一(Parts-per million, ppm)等級，相較於輕水式反應器爐心來的高出許多。為了更能符合超臨界水反應器的實際狀況，因此本實驗主要設計維持高溶氧濃度 8.3 ppm 及除氧的環境下改變不同溫度進行氧化情形觀察。

## 2. 實驗方法

將直徑 2 mm 之純銦試棒及經氧化後之銦試棒切成約 31 mm 長度，並以 200 號砂紙去除不光滑之表面，並以丙酮清洗表面，秤量過重量之後，擺放於特殊設計之載台上，放置於鎳基合金製作的高壓釜中，升壓至 3600 psi，並將溫度分別升至  $400$ 、 $450$ 、 $475$ 、 $500^\circ\text{C}$ ，圖 1 為超臨界實驗迴路圖。

**Sample:** pure Zr and prefilm Zr sample

**DO concentrations :** 8.3 ppm、deaerated

**Various Temperature :** 400、450、475、 $500^\circ\text{C}$

**Pressure:** 3600 psi

**Conductivity in secondary loop:** 0.061 $\mu\text{S}/\text{cm}$

**Coolant pH :** neutral

## 2.1 表面分析

實驗結束後，取出試棒，放置烘箱烘乾，秤量重量，計算實驗前後重量增加量，完成之後進行鑲埋，經過 180 號至 4000 號砂紙磨製、氧化矽拋光之後，藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其氧化膜厚度，遇試棒全碎之情形，送至 X 射線繞射分析(XRD)檢驗其成分。

## 3. 結果與討論

### 3.1 純鋅金屬在 500°C溫度下的氧化層及增重情形

首次實驗條件為 500°C、8.3 ppm 溶氧，發現僅經過五小時，試棒的表面已經形成一定厚度的氧化層，如圖 2-a。100 小時實驗後，發現六根試棒全碎，如圖 2-b、圖 2-c。於是嘗試將水環境條

件改為除氧，打入氬氣，將水中溶氧降到最低，但實驗結果仍然全碎，見圖 2-d，可見並非高溶氧下的氧化使得試棒碎裂，推測是溫度造成的結果。由表 1 為四次實驗的數據整理。

### 3.2 純鋅金屬在不同溫度及溶氧環境下的氧化及增重情形

在「純鋅金屬在 500°C溫度下的氧化層及增重情形」中的結果發現，無論除氧或高溶氧環境，在 500°C的高溫下，試片皆因高度氧化而使得試片碎裂，因此我們將實驗溫度進行多次調整，包含 475°C、450°C、400°C，結果於下章節圖 6 的 SEM 影像中可以明顯觀察到，可以看見較完整之氧化層厚度變化，增重亦明顯的增加，如表 2，確定溫度為改變氧化層厚度及純鋅試片氧化增重的

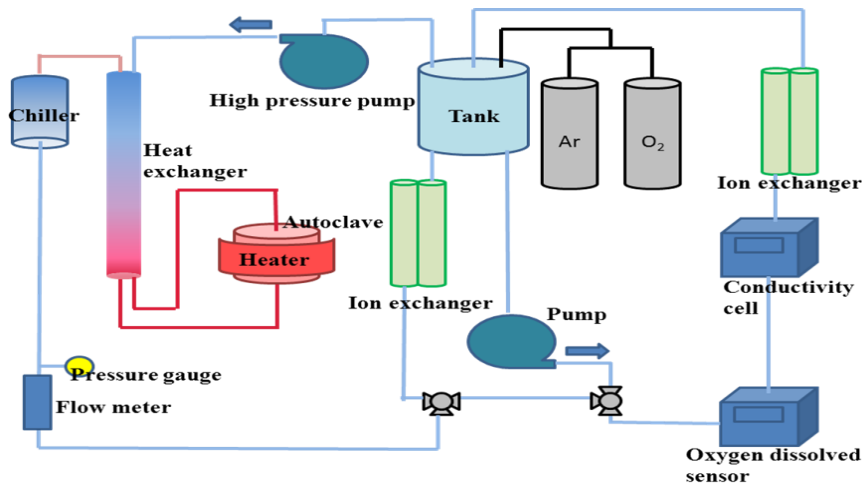


圖 1 超臨界實驗迴路圖。  
Figure 1 SCW experiment loop.

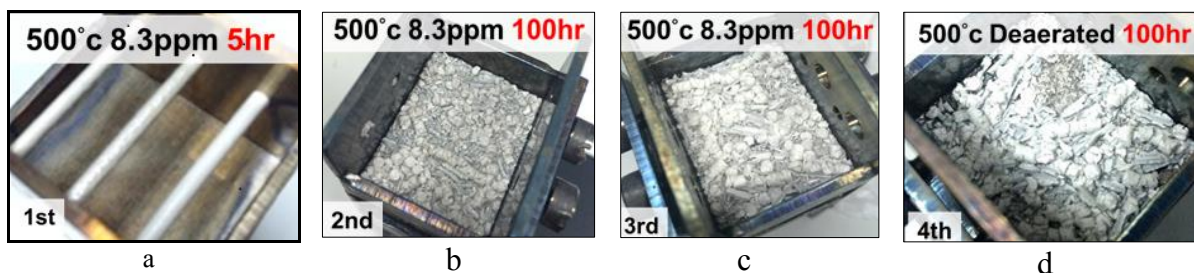


圖 2 氧化情形觀察。  
Figure 2 Oxidation situation observation.

關鍵之一。

接著考慮溶氧的影響，分別在 450°C、400°C 下，比較除氧 (7~8 ppb) 及溶氧 (8.3ppm) 環境下的差異，如表 3，可以發現在 400°C 時，除氧和溶氧環境下，兩者氧化層厚度及增重百分比皆相近，甚至在 450°C 的條件下，發現除氧環境的增重百分比及厚度都要比含氧環境來的高。由圖 3 溫度和增重百分比的趨勢，可以得知溫度是氧化層增厚的主要因素，得知 100 小時短時間的實驗下，溶氧量和氧化層厚度及增重沒有正相關，因此在短的測試時間下，溶氧量並非影響氧化層厚度及增重百分比的主要因素。

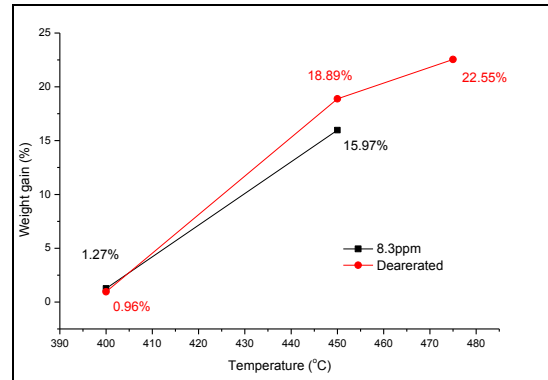


圖 3 除氧、8.3ppm 溶氧環境、100 小時下，溫度和增重百分比的關係圖。

Figure 3 Weight gain % vs Temperature under 450°C、400°C and deaerated、8.3ppm SCW environment.

表 1 500°C 條件下實驗數據整理。

Table 1 Mass change test data of pure Zr at 500 oC and 3600psi.

Item		Condition			Diameter				Oxide film
Sample status	NO.	Temperature	Dissolved oxygen	Imersion time	Weight gain (mg)	WG %	Zr	Zr+ZrO2	Thick
As receive (Pure Zr)		None			0	0% (630mg)	2000um	None	None
After oxidation	1st	500°C	8.3 ppm (Air)	5 hr	Can't measure	None	1900~um	2300~um	240~um
	2nd	500°C	8.3 ppm (Air)	100 hr	Disintegrated	None	1580~um	2800~um	640~um
	3rd	500°C	8.3 ppm (Air)	100 hr	Disintegrated	None	None	None	None
	4th	500°C	12 ppb (Deaerated)	100hr	Disintegrated	None	None	None	None

表 2 除氧環境下，不同溫度的氧化情形數據。

Table 2 Mass change test data of pure Zr at 475 °C,450 °C,400 °C and 3600psi.

Item		Condition			Diameter				Oxide film
Sample status	NO.	Temperature	Dissolved oxygen	Imersion time	Weight gain (mg)	WG %	Zr	Zr+ZrO2	Thick
As receive (Pure Zr)		None			0	0% (630mg)	2000um	None	None
After oxidation		450°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	119.00	18.89%	1500~um	2800~um	7
		400°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	6.05	0.96%	2080~um	2130~um	30~um
		475°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	142.06	22.55%	1500~um	2900~um	700~um

表 3 不同溶氧環境下的 400°C、500°C 氧化情形數據。

Table 3 Mass change test data of pure Zr at 450 °C,400 °C and 3600psi in different dissolved oxygen concentration.

Item		Condition			Diameter				Oxide film
Sample status	NO.	Temperature	Dissolved oxygen	Imersion time	Weight gain (mg)	WG %	Zr	Zr+ZrO2	Thick
As receive (Pure Zr)		None			0	0% (630mg)	2000um	None	None
After oxidation		400°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	6.05	0.96%	2080~um	2130~um	30~um
		400°C	8.3ppm (Air)	100hr	8.02	1.27%	2010~um	2055~um	25~um
		450°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	119.00	18.89%	1500~um	2800~um	720~um
		450°C	8.3ppm (Air)	100hr	100.61	15.97%	1610~um	2800~um	660~um

### 3.3 純鋇金屬的耐久度測試

要作為一個適用於超臨界環境使用之參考電極，除了穩定的氧化層厚度之外，能夠在長時間中使用也是非常重要的條件。為了測試純鋇金屬的耐用程度，我們針對 450°C、400°C 除氧及含氧環境下的實驗進行長時間觀測，並逐次紀錄氧化層厚度及增重比例，數據結果如表 4 所示。可以發現在 450°C 條件下，起初 100~200 小時增重百分比多了 3.44%，之後 300~400

小時增重百分比反而減少 0.67%，氧化層厚度亦減少 10 $\mu\text{m}$ ，應為鬆散的氧化表面有些微脫落所造成，經過 400 小時實驗之後，我們發現氧化層的厚度已不再有明顯增長，推測 450°C、除氧環境下經 400 小時的測試，氧化膜達到穩定狀態。

調整溫度至 400°C 進行測試，並進行除氧、含氧環境下的實驗，可透過表 4 發現，除氧條件下，每增加 100 小時氧化層厚度增加 36~60  $\mu\text{m}$ ，增重比例增加的範圍則是落在 0.6~1.49% 之間，而 8.3 ppm 溶氧條件下，每增加 100 小時氧化層厚度增加 31~85  $\mu\text{m}$ ，增重比例增加的範圍則是落在 1.1~1.85%，且隨著時間拉長，氧化層的成長趨緩。

綜合以上數據結果，得知長時間的實驗下，溶氧的濃度成了影響氧化層厚度的關鍵條件，和「純鋇金屬在不同溫度及溶氧環境下的氧化及增重情形」章節中提到的 100 小時下，短的測試時間、改變溫度的實驗結果並不一致，推測是水中的溶氧的影響在短時間並不明顯，於長時間的實驗下，氧才能夠有足夠的時間擴散至金屬內部進行反應。圖 5 為 400°C 除氧、含氧環境下，氧化層厚度、殘留之純鋇金屬直徑和時間的關係圖中，能夠更清楚的看見在 100 小時實驗中，氧化層厚度和純鋇金屬直徑差異不大，而隨著時間拉長，兩者的厚度差異漸漸產生。縱使溶氧 8.3ppm 環境下，氧化層的厚度增加較快，但仍保持在一定的範圍內，且成長趨緩、趨於穩定，這樣穩定的氧化還原現象，足以提供參考電極在長時間下的使用。

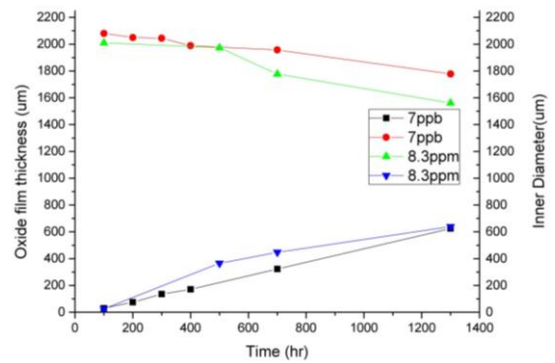


圖 5 400°C 除氧、8.3ppm 超臨界環境下，氧化層厚度、殘留之純鋇金屬半徑和時間的關係圖。

Figure 5 Oxidation Layer Thickness and Inner Diameter vs Time under 400°C deaerated and 8.3 oxygen content SCW environment.

### 3.4 SEM 觀察試片氧化情形

透過掃描式電子顯微鏡觀察鋇試片之氧化膜厚度及疏密程度，如圖 6 所示。在圖 6-a、6-b - 450°C、100 小時、不同溶氧的情況下，發現除氧環境中反而重量增加幅度較大，從 SEM 的觀察結果，可以觀察到除氧的環境下氧化層較緻密，雖然有裂痕，但是孔洞較少，推測是因為低溶氧環境，氧的堆疊較為緩慢，因此不易形成孔洞。亦可以從圖 6-b、6-c、6-d，除氧 100 小時的三張圖中發現隨著溫度增加，氧化層厚度隨之上升，且在高溫時產生裂痕，確認在短時間實驗中，氧化層厚度和溫度為正相關。

然而觀察 450°C / 400°C、除氧、100 及 400 小時的 SEM 圖(圖 6-b、6-d、6-e、6-f)，可發現時間的加長，氧化層向內逐漸成長，形貌的改變不大，且並未發現裂痕的增加，可以得知，氧化層的厚度及形貌和時間較無相關。

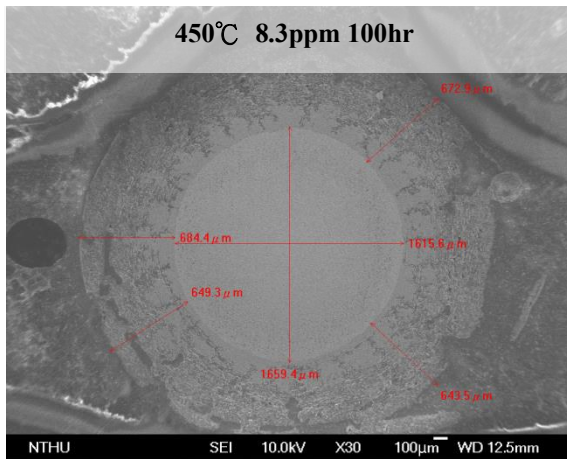
觀察 400°C、除氧和 8.3 ppm，500 及 1300 小時的 SEM 圖(圖 6-g、6-h、6-i、6-j)，同樣可以看出溶氧濃度差異下，氧化層的緻密程度和厚度有所不同，8.3 ppm 溶氧濃度下，氧化層較厚卻也較為鬆散，在先前短時間的實驗中看不出這的現象，但在長時間的實驗中，氧氣有足夠的時間擴散進入金屬，溶氧濃度造成的差異逐漸明顯。

表 4 450°C 除氧，400°C 除氧、8.3ppm 環境，長時間的氧化情形數據。

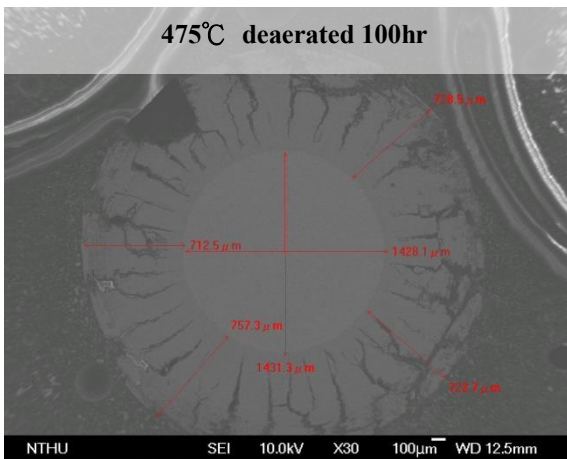
Table 4 Mass change test data of pure Zr at 450 oC , 400 oC and 3600psi in different dissolved oxygen concentrations for long immersion times.

Item		Condition			Diameter				Oxide film
Sample status	NO.	Temperature	Dissolved oxygen	Imersion time	Weight gain (mg)	WG %	Zr	Zr+ZrO2	Thick
As receive (Pure Zr)		None			0	0% (630mg)	2000um	None	None
After oxidation		400°C	7 ppb (Deaerated)	100hr	6.05	0.96%	2080~um	2130~um	30~um
				200hr	15.43	2.45%	2050~um	2200~um	75~um
				300hr	24.07	3.82%	2044~um	2200~um	135~um
				400hr	31.66	5.03%	1989~um	2200~um	171~um
				700hr	51.06	8.10%	1957~um	2603~um	323~um
				1300hr	70.46	11.80%	1778~um	3070~um	624~um
		450°C	8.3ppm (Air)	100hr	8.02	1.27%	2010~um	2055~um	25~um
				500hr	54.60	8.56%	1973~um	2848~um	365~um
				700hr	70.112	10.98%	1777~um	2778~um	447.6~um
				1300hr	111.78	17.58%	1561~um	2794~um	638.7~um
				100hr	119.00	18.89%	1500~um	2800~um	720~um
				400hr	127.15	20.18%	1380~um	2800~um	760~um

(a)

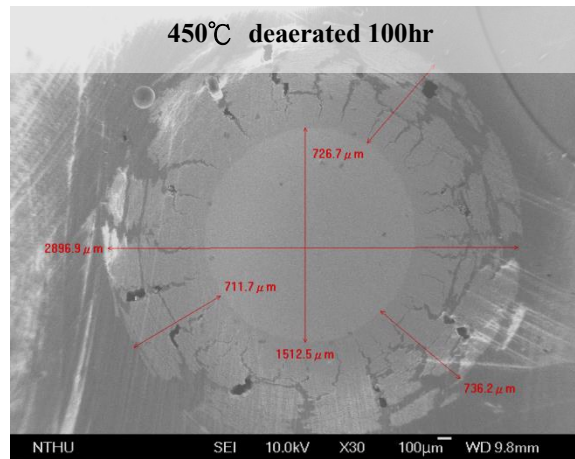


(c)

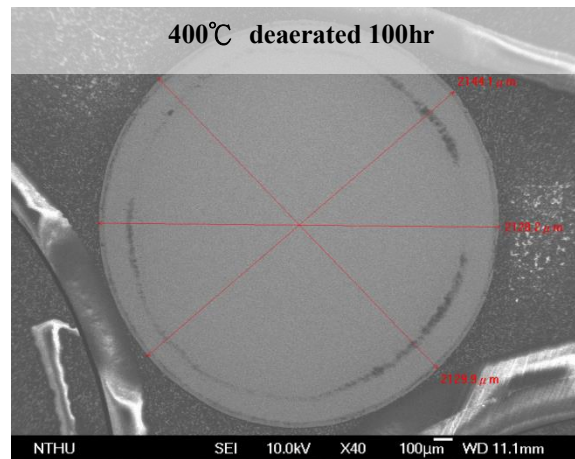


(e)

(b)



(d)



(f)

純鋯金屬於超臨界純水環境的氧化現象

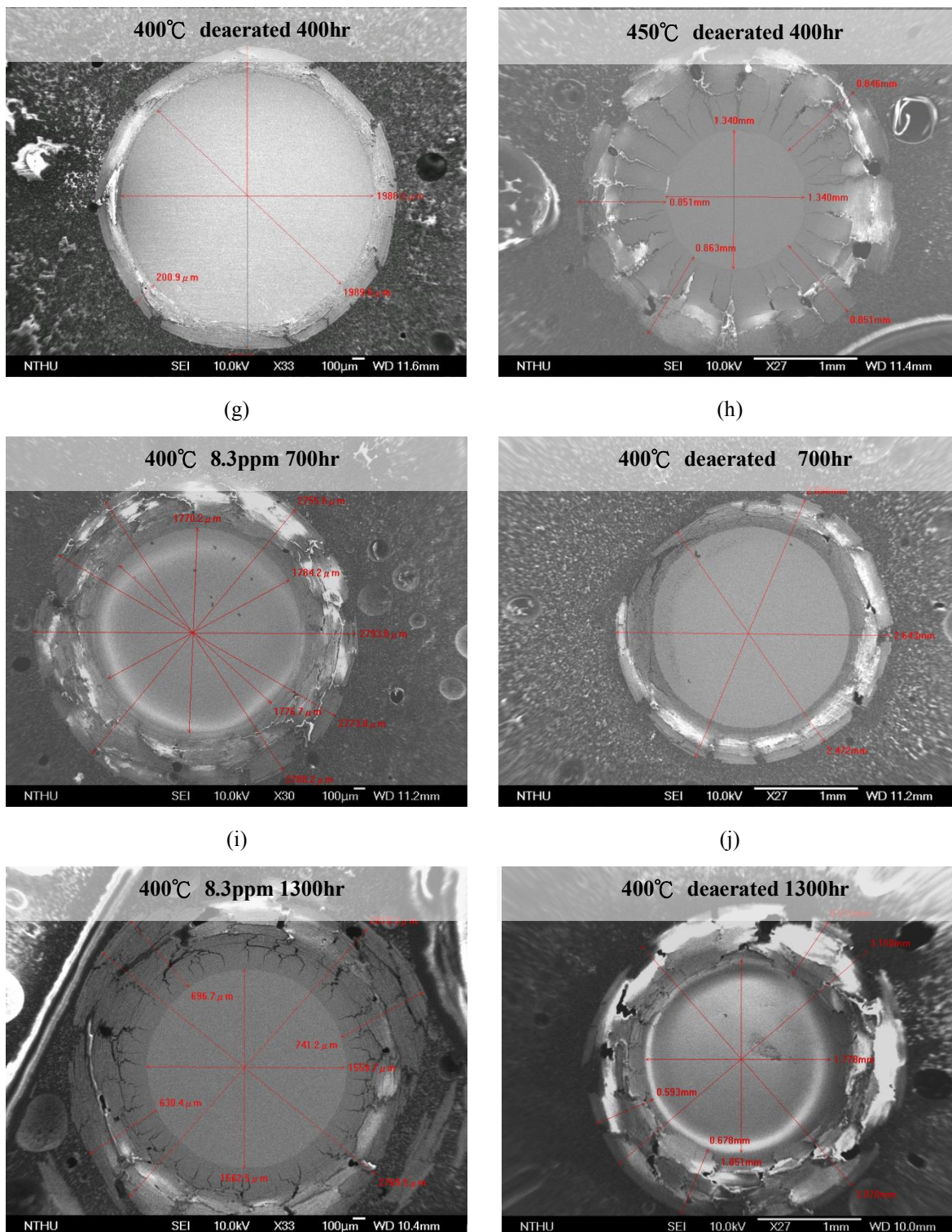


圖 6 SEM 影像分析。  
Figure 6 SEM image analysis.

## 4. 結論

總結上述實驗結果，可以做出以下結論，450°C 除氧環境下 純銻仍舊和氧產生劇烈反應，推測是因為高壓和高溫造成銻水反應提早發生。另外章節「純銻金屬在不同溫度及溶氧環境下的氧化及增重情形」的實驗中可以得知，在短時間(100 小時)的實驗中，溫度的改變為影響氧化層厚度、試片增重比例的主因，而溶氧濃度的差異在短時間中，尚未能觀察到。另外由圖 6 的 SEM 影像分析中得知，氧化層的緻密程度由溶氧濃度決定，氧氣含量越低，氧的堆疊越緩慢，因此所形成之氧化層越緻密。450°C 長時間的研究結果為表 4 及圖 4，得知在 450°C 條件下，當我們將測試時間拉長至 400 小時以上時，氧化情形達穩定，氧化層不再增厚，甚至有部分氧化層脫落，造成重量減少。另外，400°C 長時間的研究結果顯示，溶氧濃度對於影響氧化層的厚度有相當程度的影響，和短時間的結果不同，推測是氧的擴散需要時間，在長的測試時間下，溶氧濃度提升的效應較明顯，使得氧化層厚度明顯上升且鬆散，同時也透過氧化層增厚的趨勢，確定長時間下，純銻金屬的耐久性。此次實驗結果，我們證實純銻金屬能夠在高溫(400°C)當作參考電極。

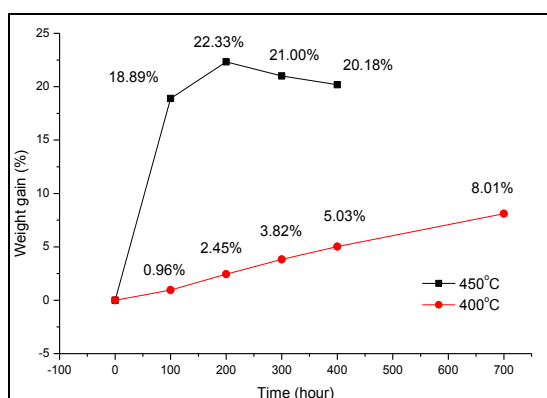


圖 4 450°C、400°C，除氧超臨界環境下，增重百分比和時間的關係圖。

Figure 4 Weight gain % vs Time in 450°C and 400°C deaerated SCW environment.

## 參考文獻

- [1] 董育銘，「應用於超臨界水環境中耐高溫參考電極之進階研究」，清華大學工程與系統科學研究所碩士論文，2013年。
- [2] Generation IV International Forum, GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems, 2009.
- [3] Khartabil, H., "SCWR: Overview", GIF Symposium, Paris, France, 9-10 September 2009.
- [4] MacDonald, P. E., "Feasibility Study of Supercritical Light Water Cooled Reactors for Electric Power Production", DE-FG07-02SF22533, 2005.
- [5] "Corrosion and Stress Corrosion Cracking in Supercritical Water", Was, G., et al., Journal of Nuclear Materials, 371(2007) pp. 176-201.
- [6] "Corrosion in High-temperature and Supercritical Water and Aqueous Solutions: a Review", Kritzer, P., the Journal of supercritical fluids, 29 (2004) pp. 1-29.
- [7] Jeong, Y. H., Park, J. Y., Kim, H. G., Busby, J. T., Gartner, E., Atzmon, M., ... & Motta, A. T. (2005, January). "Corrosion of Zirconium-based Fuel Cladding Alloys in Supercritical Water", Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, Ed by T. Allen, PJ King and L. Nelson, 2005, pp.1-369.
- [8] "Corrosion Behavior of Model Zirconium Alloys in Deaerated Supercritical Water at 500°C", Peng, Q., Gartner, E., Busby, J. T., Motta, A. T., & Was, G. S., Corrosion, 63 (2007), pp.577-590.