

ROZBOR PODMÍNEK KOROZNÍ ÚNAVY MATERIÁLU VÝPARNÍKU
PGRR A JEJICH SIMULACE

RNDr. Jan K r a t o c h v í l , DrSc.,
Ing. Venanc W a l d e r , CSc., Ing. Ivan
T a l p a
ČSAV - FÚ Praha, VÚHŽ Dobrá

1. Úvod

Jako podklady při projekci komponent jednotlivých elektráren se užívají jak napěťové a deformační charakteristiky konstrukčních materiálů, tak odhady jejich životnosti. Jednou z nejvýznamnějších příčin omezujících životnost je korozní úrava za zvýšených teplot, jež se uplatňuje na některých částech jaderných elektráren. Jedná se o způsob poškozování materiálu, který je velice složitý, není dostatečně prozkoumán a o němž nalézáme v literatuře spíše rozporné než systematické rozborů a údaje. Za této situace jsou důležitým zdrojem informací laboratorní zkoušky materiálu, které se svým charakterem namáhání co nejvíce podobají provozním podmínkám. Závažný faktor vzbuzující obavy je však řádová časová extrapolace výsledků relativně krátkodobých laboratorních zkoušek při odhadu dlouhodobé provozní spolehlivosti jaderných elektráren, jejichž požadovaná životnost je stanovena na 30-40 let. Proto by se měly laboratorní zkoušky zaměřovat nejen na poskytnutí konstrukčních podkladů ve formě např. křivek životnosti, ale též vymezit pro daný materiál rozhodující faktory určující korozní únavu za zvýšené teploty a zajistit aspoň základní rysy fyzikálně-chemického mechanismu tohoto typu poškození. Jedině časová extrapolace opírající se o znalost mechanismu korozní únavy v daných podmínkách může mít dostatečné teoretické oprávnění.

Referát je zaměřen na otázku životnosti části výparníku sodíkového parogenerátoru v místech krize varu.

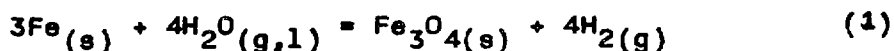
kerá se jeví z hlediska poškození potenciálně jako nejnebezpečnější. U klasického provedení parogenerátoru JERR tekutý sodík proudí kolem trubky a předává teplo stěnu trubky vodnímu prostředí. Situaci v místě krize varu si můžeme podle /1/ přibližně představit následovně. V místech na vnitřní stěně trubky, kde dochází k úplnému vypařování vodního filmu, lze očekávat patrně dva druhy mechanismů určujících životnost výparníku. Jednak rozhraní mezi párou, vodou a kovem v místech krize varu je potenciálním místem urychlené koroze. Dále periodické posouvání místa krize varu podél trubky (nejedná se o posun celého sloupce vody v trubce, ale spíše o vyšlehávání vodních jazyků) vyvolává prudké změny v koeficientu přenosu tepla, což vede k fluktuaci teploty. Takto vyvolávané teplotní pnutí způsobuje spolu s vodním prostředím korozní únavu stěny trubky.

2. Hypotézy o mechanismech poškozování trubky výparníku

Nyní stručně shrneme představy o možných mechanismech poškozování stěn trubek parogenerátoru, tak jak se jeví ze studia dostupné literatury. Vzhledem k složitosti jevu a značné omezenosti vlastních a zahraničních informací lze následující představy chápat jen jako pracovní hypotézy, které by mohly být jistým vodítkem při navrhování vhodných zkoušek a hodnocení jejich výsledků.

V procesu koroze a korozní únavy ve vodním prostředí hraje důležitou roli oxidová vrstva, která se vytváří na povrchu kovu. Tato vrstva za jistých podmínek korozi zpomaluje (pasivace), za jiných naopak urychluje, při tom je podstatné, zda na kov působí voda nebo vodní pára. V místech krize varu může navíc docházet k poškozování této vrstvy mechanicky tepelnou únavou, které je trubka vystavena. Dále se v místech poškozování oxidové vrstvy mohou koncentrovat nečistoty obsažené ve vodě a urychlovat korozně-únavový proces.

Základní rovnice pro korozi nízkolegovaných ocelí ve vodním prostředí je za zvýšených teplot:



(s - pevná fáze, l - kapalná fáze, g - plynná fáze).

Proces koroze je ovlivněn typem vodního prostředí. Je rozdílné, jde-li o vysokoteplotní páru (přehřívák) nebo vodu (výparník). V místech krize varu působí střídavě voda a pára.

Dostupné údaje o korozi oceli 2 1/4Cr1Mo v parním prostředí v rozmezí teplot 300 - 600°C ukazují /2/, že korozní rychlost při dané teplotě je zpočátku velká a postupně se snižuje na přibližně konstantní hodnotu. Snížení korozní rychlosti s časem se vysvětluje tvorbou povrchového filmu magnetitu Fe_3O_4 podle rovnice (1), který znesnadňuje další oxidaci.

V případě výparníku, kdy interaguje s kovem trubky voda vysoké teploty, je proces koroze patrně komplikovanější. Ve vodním prostředí typickém pro výparník PGRR (pH ~ 9) s nízkým obsahem rozpouštěného kyselíku (10 < ppb) je železo oxidováno podle rovnice (1) a vytváří se magnetitová povrchová vrstva. Jak navrhli Berge a kol. /3/ na tento proces může navazovat další reakce, která převádí ve vodě nerozpustný magnetit na poměrně dobře rozpustný hydroxid železnatý podle rovnice



Pokusy Berge a kol. /3/ ukázaly, že uplatnění mechanismu podle rovnice (2) je značně ovlivněno vodíkem. Když vodík vznikající při korozi podle rovnice (1) stačí od-difundovat, vzniká na povrchu oceli jednolitá vrstva magnetitu a její tloušťka (1 - 2 μm) se s časem nemění. Autoři to vysvětlují tím, že díky nedostatku vodíku se reakce podle rovnice (2) neuplatnila. Pokud však je difuzi vodíku zabráněno, vytváří se na povrchu kovu dvojvrstva magnetitu skládající se s vnitřní pórovitá vrstva (30 μm) a vnější kompaktní vrstvy. Na povrchu kovu pod pórovitou vrstvou je pak patrně napadení bodovou korozi

V tomto případě existuje patrně ve dvojvrstvě koncentrační spád vodíku, a tedy též gradient rozpustného hydroxidu železnatého, který je transportován pórovitou vrstvou od rozhraní kov - magnetit na povrch magnetitu a rozpouští se. Je možné, že rychlost koroze kovu a převod železa do rozpustné formy jsou vyrovnány, takže tloušťka dvojvrstvy se zachovává /4/.

V místech výparníku, kde je přítomna voda i pára, probíhají patrně oba pochody. Valná část vodíku vznikající korozi podle rovnice (1) prochází stěnou trubky do sodíku. Na povrchu oceli ze strany vody zůstává patrně však stále ještě dost vodíku, aby mohl uplatnit proces podle rovnice (2) a vzniká magnetitová dvojvrstva. Výsledky Berga a kol. /3/ naznačují, že omezení difuze vodíku do sodíku by vedlo k zesílení koroze podle rovnice (2). Uvedené hypotézy podporují dvě zjištění. Jednak přítomnost vodíku z reakce typu (1), který proniká stěnou trubky do sodíku, byla zjištěna, naměřena a z ní usuzováno na rychlost koroze ze strany vodního prostředí /2/. Na druhé straně podrobné proměření trubek výparníku po 30 000 hodinách provozu v PGRB Bor ukázalo existenci dvojvrstvy na oceli 2 1/4Cr1Mo1Nb a byly pozorovány stopy napadení bodovou korozi pod pórovitou částí dvojvrstvy /5/.

V místech výparníku, kde dochází ke krizi varu a tedy cyklickému napadení pocházejícímu od tepelné únavy, mohou vedle koroze typu (1) a (2) poškození urychlovat nejméně tři další mechanismy. Cyklické namáhání může vyvolat praskání povrchové oxidové vrstvy, její odtrhávání od stěny trubky a její opakované tvoření. Teoretický výpočet tohoto typu korozního poškození je popsán v práci /1/. Vážným nedostatkem uvedených výpočtů je chybějící informace o mechanických vlastnostech magnetitové povrchové vrstvy, které autoři jen odhadují. Dalším nepříznivým vlivem může přispívat vodík vznikající reakcí (1), který difunduje stěnou trubky. Urychluje patrně degradační proces v materiálu trubky /6/. Za třetí, místa poškození povrchové vrstvy mohou působit jako koncentrátoři nečistot obsažených ve vodním prostředí a způsobovat do datečné místní korozní napa-

dení. Jedna z pravděpodobných nečistot je na př. NaOH, jež u oceli 2 1/4Cr1Mo vyvolává urychlení korozní únavy /7/. Podobné účinky by mělo asi znečištění chloridy /8/.

Dalším závažným faktorem, který ovlivňuje dosud uvedené mechanismy nebo působí i samostatně, je množství kyselíku rozpuštěného ve vodě. Soubor dat ze srovnávacích měření rychlosti růstu trhlin ve vodním prostředí o teplotě 288°C při velmi nízké frekvenci zatěžování ~ 0.02 Hz ukázaly, že existuje jisté optimální množství rozpuštěného kyselíku ~ 10 ppb, kdy je rychlost šíření trhlin při jinak stejných podmínkách nejmenší /9/. Výsledky jsou interpretovány tak, že pasivační schopnost oxidové vrstvy je při obsahu rozpuštěného kyselíku ~ 10 ppb největší. Je-li obsah kyselíku menší, kyslík nestačí kompenzovat vznikající vodík, ten spolupůsobí na čele trhliny a urychluje její šíření. Naopak při větším obsahu rozpuštěného kyselíku než ~ 10 ppb elektro-chemická měření /10/ naznačila, že pasivační schopnost oxidové vrstvy je narušena a objevují se tendence k bodové korozi. Její účinek na čele trhliny rovněž napomáhá jejímu šíření.

Naznačené možné vlivy způsobující korozi a korozní únavu u trubek výparníku ukázaly, jak důležitou roli hraje čistota a optimální složení používané vody. Malé odchylky v pH, obsahu rozpuštěného kyselíku a nečistoty mohou mít dost značný degradující vliv na materiál parogenerátorové trubky v dlouhodobém provozu. Korozní prostředí zvýrazňuje některé mechanické charakteristiky ovlivňující únavový proces. Kromě amplitudy napětí nebo deformace je důležité frekvence, nesouměrnost cyklu a tvar cyklu. Důvodem je, že koroze působí především v náběhové tahové fázi zatěžovacího cyklu, kdy je koroznímu působení vystavován nový povrch vznikajících nebo šířících se trhlin. Pochopitelně záleží na době trvání této fáze cyklu. Proto se obecně korozní únavu zvětšuje se snižující se frekvencí cyklování a zvětšující se tahovou nesouměrností cyklu. Tvary cyklů se zvýrazněnou náběhovou tahovou částí (pilové nebo sinusové cykly oproti pravoúhlým) korozní únavu obecně zvyšují.

3. Simulace korozně mechanických podmínek

Pro zkoušky chování trubek FGRR ve vysokoteplotním vodním prostředí je ve VÚHŽ Dobruška budováno zařízení, jehož schéma je na obr.1.

Korozně únavové zkoušky se budou provádět na trubkových vzorcích namáhaných elektrohydraulickým pulzátozem a jejich vnitřkem bude procházet korozní prostředí. Cyklické namáhání buzené ve zkušební zařízení mechanicky, bude simulovat měnicí se napětí teplotní povahy, které pochází od krize varu. Řídící veličinou mechanického zatěžování bude síla osová a její velikost a průběh budou zadány zkušebním programem. Tlak korozního média bude v okruhu udržován na konstantní výši. Podle předpokladu bude použito dvou frekvencí, a to $f_1 = 0,6$ Hz a $f_2 = 0,1$ Hz. Při frekvenci f_1 budou zkoušky provedeny tak, aby bylo možno stanovit únavovou křivku v závislosti na počtu cyklů do lomu až do počtu cyklů 10^7 , čemuž odpovídá teoretické trvání zkoušky 193 dní. Tato doba se jeví jako maximálně rozumná délka zkoušky. Protože při zkušební frekvenci f_2 je již pro 10^6 cyklů teoretický potřebný čas 116 dní, nebude možno jít příliš přes tuto hodnotu. Pro zkoušky se předpokládá sinusový průběh zatěžovacího cyklu. Budou užity dvě hladiny koeficientu nesouměrnosti cyklu R , a to $R_1 = 0,2$ a $R_2 = 0,7$. Použití elektrohydraulického pulzátoru umožňuje měnit všechny uvedené zatěžovací parametry v širokém rozsahu.

Vzhledem k typu použitého oběhového čerpadla a ohřivače jsou omezeny zkušební parametry korozního média následovně: maximální teplota 343°C , maximální tlak 17,2 MPa a maximální dopravované množství vody 1590 l/hod. Konkrétní zkušební parametry budou vždy udržovány tak, aby se v okruhu za běžného provozu nevyvíjela pára, to znamená, že provozní tlak při dané provozní teplotě bude udržován na hodnotě vyšší než je tlak, při kterém dochází k varu vody. Rychlost proudění vody bude 1m/s. Důležitým parametrem korozního média je chemické složení vody. V zásadě se bude vycházet ze složení uvedeného v tabulce 1 a tím, že se předpokládá provoz na parametrech blízkých minimálním hodnotám oběhové vody.

Tabulka 1

	napájecí voda	oběhová voda
pH (při 25°C)	8,6 - 9,1	8,5 - 9,0
vodivost (při 25°C)	0,3 S/cm	2 S/cm
zbytkový hydrazin	5 ppb	5 - 500 ppb
rozpuštěný kyslík	7 ppb	7 - 500 ppb
sodík	1 ppb	6 - 500 ppb
suspendované pevné látky	50 ppb	300 - 1000 ppb

Na vzorcích bude snímána teplota, jejíž průběh by měl být ovšem konstantní. Kontinuálně se budou kontrolovat a zaznamenávat pH, vodivost a obsah rozpuštěného kyslíku. Dále budou diskontinuálně kontrolovány obsahy rozpuštěného sodíku, hydrazinu a suspendovaných pevných látek. Údaje o složení korozního media budou sloužit v průběhu zkoušky k udržení jeho parametrů na požadovaných hodnotách. Výsledkem zkoušek budou křivky životnosti v souřadnicích amplituda napětí vs. počet cyklů do lomu pro daný vnitřní přetlak a chemické složení korozního media.

Nedílnou součástí zkoušek bude podrobné sledování charakteru poškození vnitřních povrchů trubek, z kterých by bylo možno usuzovat na mechanismus koroze a korozní únavy. Jde zejména o sledování struktury oxidových vrstev a jejich složení. Důležitá jsou mikroskopická studia poškození těchto vrstev v únavovém procesu a projevy bodové koroze. Zvláštní pozornost si zasluhuje vodík produkovaný korozi, jeho přístup stěnou trubky a etopy po vodíkovém zkřehnutí. Výzkum doplní podrobná fraktografická studia vznikajících trhlin, jejich inter nebo trans-krytalický charakter a korelace míst nukleace trhlin s místy bodové koroze a poškození oxidové vrstvy. Rozhodující praktický význam pak budou mít srovnání uvedených mikroskopických studií s obdobnými pozorováními na trubkách parogenerátoru, které byly vystaveny dlouhodobějšímu provozu. Jen tato srovnání mohou poskytnout jisté záruky, že naměřené křivky životnosti budou odpovídat

korozně únavovému poškození výparníku parogenerátoru vyvolaném vodním prostředím.

Rádi bychom vyjádřili svůj dík Ing. V. Binovi, CSc., Ing. J. Laškovi, CSc. a Doc. Ing. J. Voštovi, CSc. za poskytnutí cenných informací a konzultací týkajících se tématu referátu.

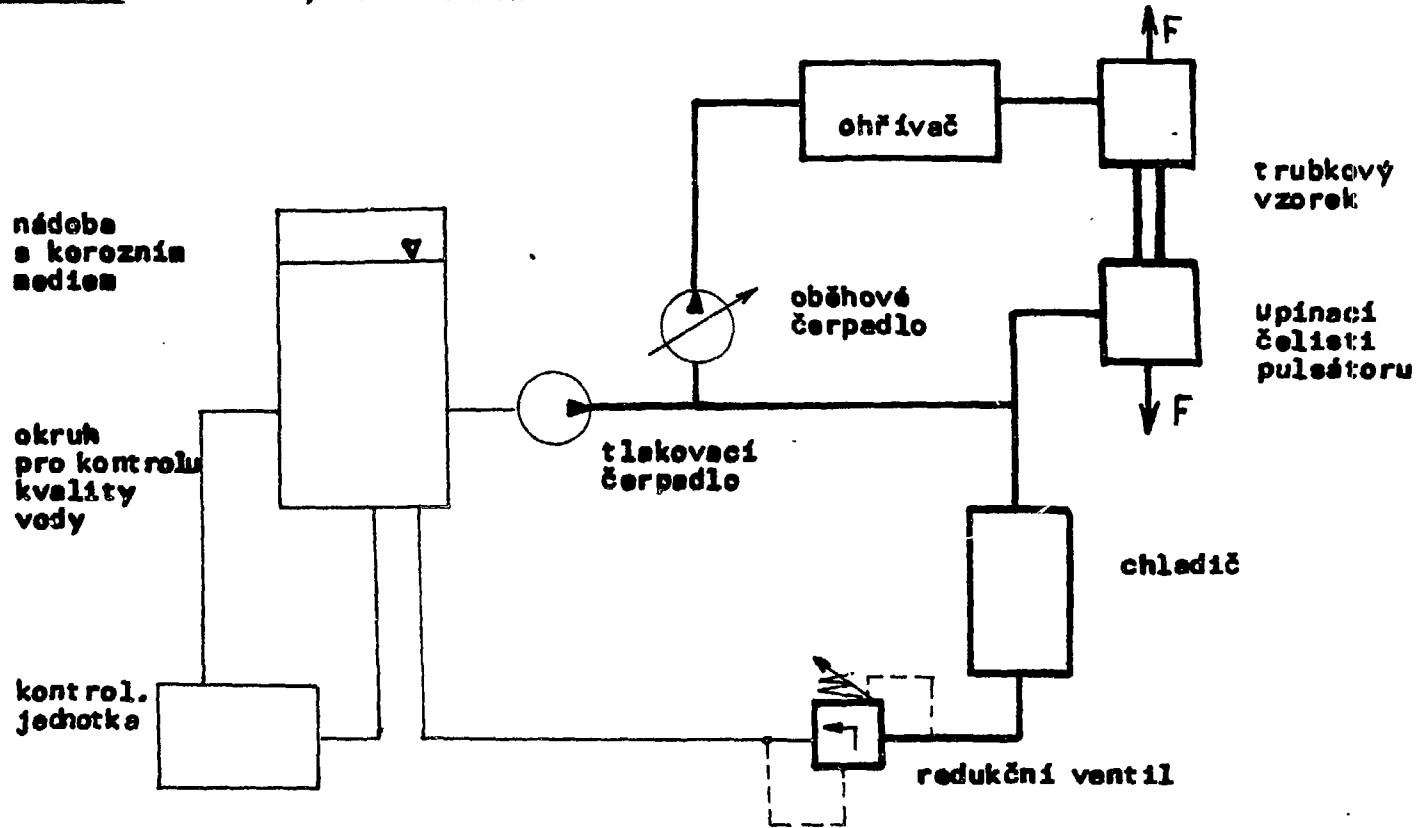
Literatura

1. Chiang T., France D.M., Bump T.R.: Calculation of Tube Degradation Induced by Dryout Instability in Sodium-Heated Steam Generators, Nuclear Engn. and Design 41, 1977, 181-191
2. Hampton L.V., Licina G.J., Roy P.: Waterside Corrosion Correlations for 2 1/4Cr-1 Mo Steel in Liquid-Metal Fast Breeder Reactor Steam Generators, Nuclear Technol. 52, 1981, 431-434
3. Berge Ph., Ribon C., Saint Paul P.: Effect of Hydrogen on Corrosion of Steel in High Temperature Water, Corrosion NACE 32, 1976, 223-228
4. Asai O., Kawashima N., Proc. 4th Int. Conf. Metallic Corrosion, Amsterdam, September 7-14, 1969, str. 492
5. Bina Vl., Douda, Kneifl M.: Sborník semináře "Dlouhodobé mechanické vlastnosti ocelí pod vlivem korozního prostředí", září, 1984, Visalaje - PČSVTS VÚHŽ Dobruška
6. Cullen W.H., Torronen K.: A Review of Fatigue Crack Growth of Pressure Vessel and Piping Steels in High Temperature Pressurized Reactor - Grade Water, NUREG/CR-1576, NRL Memorandum Report 4298, 1980.
7. Roy P., Spalaris C.N.: Some Aspects of Materials Development for Sodium-Heated Steam Generators, Nuclear Technol. 55, 1981, 259-269
8. Schmitt-Thomas K.G., Leidig A., Kriner T.: Beeinflussung des Schwingungserises Korrosionsverhaltens durch die Deckschichtbildung des Stahls X20Cr13 bei 200°C, Arch. Eisenhüttenwes. 51, 1980, 517-522
9. Cullen W.H., Taylor R.A., Watson H.E.: "Fatigue Crack Propagation in LWR Materials" in Structural Integrity of

Water Reactor Pressure Boundary Components, Quarterly Progress Report, April-June 1980, NUREG/CR 1783, NRL Memorandum Report 4400 1981

10. Iding M.E.: "Corrosion Potential and CERT Evaluations of Carbon Steel in BWR Environments" BWR Environmental Cracking Margins for Carbon Steel Piping - First Semi-annual Progress Report, July 1978 to December 1979, General Electric Report, NEDC - 24625 , Jan. 1979

———— Vysokotlaký vodní okruh
———— Nizkotlaký vodní okruh



Obr. 1. Vodní soustava pro zkoušky korozní únavy