

CS8717286-17296

POBOČKA ČSVTS ÚVZÚ K. P. ŠKODA PLZEŇ

INIS-mf--10961

VI. KONFERENCE

Korozní problémy energetického strojírenství

Železná Ruda 5. - 7. 11. 1985

Pobočka ČSVTS ÚVZÚ k.p. ŠKODA Plzeň

VI. k o n f e r e n c e

KOROZNÍ PROBLÉMY ENERGETICKÉHO STROJÍRENSTVÍ

5. - 7. 11. 1985
Železná Ruda

Jiří Toman, prom. fyz.
Výzkumný ústav energetický Praha

VODNÍ REŽIM A PROBLEMATIKA KOROZE II. OKRUHU JADERNÝCH ELEKTRÁREN TYPU VVER

1. Úvod

Z hlediska vodního režimu zahrnujeme do II.okruhu mimo turbínu, separátor-přihříváč, kondenzátor a nízkotlakou a vysokotlakou regeneraci též II.stranu parogenerátoru (PG) a úpravu odluhu PG, která technologicky k II.okruhu přísluší, i když jsou z hlediska umístění a dělení chemické kontroly přiřazovány k I.okruhu.

Parogenerátorům, pro jejich vysokou pořizovací cenu a pro obtížnost jejich oprav či výměny, je nutno pro zajištění bezporuchového provozu a dlouhé životnosti věnovat mimořádnou péči. Teplosměnné plochy parogenerátorů jsou zhotoveny z austenitické oceli a jsou proto náchylné k důlkové korozi a koroznímu praskání, což způsobují zejména chloridy, přítomné v PG-vodě. Nepříznivý účinek chloridů se zvyšuje několikanásobným zahušťováním pod nánosy oxidů. Je proto nutno zajistit napájecí vodu s co nejnižší koncentrací solí, zejména chloridů, a s co nejnižší koncentrací produktů koroze at v iontové, koloidní či suspendované formě.

2. Vodní režim II.okruhu

Informace o vodním režimu II.okruhu jsme zatím získali jeho několikerým provezením proměření v elektrárně V-1 v Jaslavských Bohunicích /1 - 3/. Uváděné výsledky měření byly získány za podmínek kondenzátoru s teplosměnnými plochami z mosazi, nízkotlakých ohříváků (NTO) a vysokotlakých ohříváků (VTO) z austenitické oceli. Není instalována úprava kondenzátu. Cca 0,5% PG-vody se odluhuje resp. odkaluje a po úpravě demineralizační linkou se vrací do II.okruhu. Konečná úprava přídavné vody se provádí dvěma stupni směsných filtrů (SF), druhý stupeň je naplněn ionexy se sníženým obsahem chloridů.

Z hlediska koncentrace solí v napájecí vodě a tím i v PG-vodě nevznikly zatím potíže. Mimo velmi krátkou dobu, kdy se objevila netěsnost kondenzátoru vůči chladicí vodě, byla dle měření pracovníků elektrárny koncentrace chloridů v PG-vodě hluboko pod požadovanou maximální koncentrací. Při měření EGU byly v napájecí vodě stanoveny koncentrace Cl^- , Na^+ , Ca^{++} a Mg^{++} pod $1 \mu g \cdot l^{-1}$. K těmto nízkým koncentracím přispívala v té době dobrá těsnost kondenzátorů, koncový člen úpravy přídavné vody - SF s nízkým obsahem chloridů a též malý podíl přídavné vody. Koncentrace kysličníku křemičitého v napájecí i v PG-vodě byla hluboko pod maximální přípustnou hodnotu, dodržování požadovaných koncentrací nečiní potíže.

Pro obavy z netěsnosti kondenzátorů se v dalších JE staví, resp. projektuje 100%ní úprava kondenzátu směsným filtrem s naplavenou vrstvou katexu též pro umožnění ekonomického provozu při vyšších koncentracích amoniaku.

Velmi nízká koncentrace mědi a zinku v napájecí vodě PG je dosahována díky teplosměnným plochám NTO z austenitické oceli, mosazné teplosměnné plochy má pouze kondenzátor. Problematická je však stále koncentrace železa v napájecí vodě, i když značně podkročuje požadovanou hodnotu. Přehled o koncentracích železa v II.okruhu v roce 1984 uvádí následující tabulka.

Místo odběru vzorku	Hodnota pH napájecí vody		
	8,5	9,0	9,35
	Koncentrace železa/ $\mu\text{g.l}^{-1}$ /		
Kondenzát na výtlaku kondenzátek	10	6	4
Kondenzát za NTO	12	8	6
Kondenzát topných par VTO	10	4	2
Separát ze separátoru páry	150	110	60
Kondenzát top.par přihrávačů	18	8	5
Nap. voda za nap. nádrží	22	10	6
Nap. voda za VTO	19	7	3

Je patrna podstatná závislost koncentrace železa na hodnotě pH. Typický průběh závislosti nám dokládá, že se převážně jedná o erozní korozi, což je v souladu s prohlídkou strojního zařízení.

Korozní produkty železa v kondenzátu na výtlaku kondenzátek pocházejí převážně z úletu železa s vlhkostí ze separátoru páry, uplatňuje se též erozní koroze difuzoru za NT-částí turbíny. Slabý vzestup koncentrace železa v NTO, 1 - 3 $\mu\text{g.l}^{-1}$, je způsoben korozi částí z uhlíkaté oceli v NTO. Podstatný vzrůst koncentrace železa nastává teprve v napájecí nádrži zaústěním separátu do hlavního proudu kondenzátu před odplynovačem. Kondenzát topných par VTO, zaústěný do napájecí nádrže, naopak zvýšení koncentrace železa tlumí. Za VTO usazováním ve VTO klesá koncentrace železa v napájecí vodě o 2 - 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Nejvíce byly erozní korozi napadeny parovody výfukové páry (cca 12% vody) za VT-dílem turbíny před separátorem páry a převáděcí trubky topné páry na vstupu do článků přihrávačů páry I.stupně, takže bylo nutno přistoupit k opravám vyvařením či výměnou.

S k.p. Škoda bylo dohodnuto vyložení parovodů výfukové páry VT-dílu turbíny austenitickými plechy na nejvíce ohrožených místech. Toto vyložení provádí k.p. Škoda u budovaných zařízení. V elektrárně V-1 bylo toto vyložení provedeno údržbou elektrárny. Do realizace uvedeného opatření jsme proto navrhli provozovat II.okruh při hodnotě pH cca 9,25 řízené koncentrací amoniaku.

Po vyložení uvedených parovodů jsme provedli měření s cílem zjistit, do jaké míry se na vysoké koncentraci železa v separátu podílel erozní korozi značně napadený parovod. Nutno

předeslat, že II.okruh byl cca půl roku provozován též s dávkováním hydrazinu, který dle sdělení pracovníků SSSR vytváří magnetitové vrstvy, odolnější vůči erozní korozi. Měření bylo provedeno cca čtvrt roku po ukončení dávkování hydrazinu. K obtížné srovnatelnosti výsledků měření přispívá též dvojitá odstávka turbíny v průběhu měření. Výsledky měření, zatím předběžné, jsou uvedeny v následující tabulce.

Místo odběru vzorku	Hodnota pH napájecí vody		
	8,5	9,0	9,35
	Koncentrace železa/ $\mu\text{g.l}^{-1}$ /		
Kondenzát na výtlaku kondenzátek	6	6	5
Kondenzát za NTO	8	7	7
Kondenzát topných par VTO	7	3	1,5
Separát ze separátoru páry	135	100	40
Kondenzát top.par přihrávačů	8	5	4
Nap. voda za nap. nádrží	13	9	7
Nap. voda za VTO	9	4	2,5

Z podchycených zdrojů produktů koroze železa v okruhu stále zůstává největším zdrojem železa v okruhu separát ze separátoru páry, i když koncentrace železa v separátu poněkud poklesla. Poněvadž parovod výfukové páry VT-dílu turbíny byl vyplátován austenitickými plechy, produkty koroze železa musí proto pocházet též z jiných zdrojů.

Malé snížení koncentrace železa bylo rovněž zjištěno v kondenzátu topných par VTO a v kondenzátu topných par přihrávačů I. a II.stupně. V kondenzátu na výtlaku kondenzátek, za NTO a v napájecí vodě za napájecí nádrží poklesla koncentrace železa pouze při hodnotě pH 8,5. Rovněž snížení koncentrace železa v napájecí vodě za VTO se projevilo nejvíce při hodnotě pH 8,5.

Vyplátováním již uvedeného středotlakého parovodu austenitickými plechy se dle výsledků měření odstranila pouze malá část zdrojů produktů koroze železa v napájecí vodě, vyplátování však bylo nutné z hlediska životnosti parovodu. Erozní koroze je dle prohlídky přístupných částí zařízení stále napadán difuzor na výstupu páry z VT-dílu turbíny, část turbíny za difuzorem před středotlakým parovodem a vstupní část separátoru páry. Dále je jistě napadáno mnoho dalších potrubí, vedoucích mokrou páru, zejména v kolenech, T-kusech, za armaturami a clonkami. Jako příklad možno uvést závislost koncentrace železa na hodnotě pH v kondenzátu topných par austenitických VTO a v kondenzátu topných par přihrávačů I. a II.stupně. Z typického průběhu závislosti koncentrace železa na hodnotě pH opět usuzujeme na průběh erozní koroze.

Pochopitelně 100%ní úprava kondenzátu není schopna situaci řešit, neboť separát, kondenzát z přihrávačů páry a konden-

zát topných par VTO nepřichází do kondenzace.

Není dle našeho názoru též vhodné řešit uvedenou problematiku úpravou separátu např. mechanickou filtrací či úpravou magnetickým filtrem a periodicky opravovat erozní korozi zeslabená až netěsná potrubí. Je nutné zastavit či alespoň na nosnou míru potlačit erozní korozi úpravou vodního režimu a nejvíce ohrožených místech záměnou materiálu za ušlechtilější. Předpokládáme, že se těmito operacemi dosáhne dalšího snížení koncentrace železa v napájecí vodě, sníží se počet vynucených odstávek a nároky na údržbu zařízení.

3. Problematika erozní koroze

Při pomalé rychlosti proudění vody či směsi vody a páry vzniká na uhlíkaté oceli za podmínek, daných obvyklým vodním režimem parních elektráren, odolná ochranná oxidická vrstva, bránící další korozi uhlíkaté oceli. Zvýší-li se však podstatně rychlost proudění, nevytváří se již ochranná vrstva, poněvadž první produkt koroze $\text{Fe}(\text{OH})_2$ je rychle proudící vodou či směsí vody a páry odplaven dříve, než je schopen zúčastnit se na povrchu materiálu vytvoření ochranné vrstvy, bránící dalšímu průběhu koroze.

Při řešení tohoto tíživého problému se sledovaly tři cesty:

a) Úprava vodního režimu

Pro výraznou závislost erozní koroze na hodnotě pH je vhodné provozovat II. okruh při vysoké hodnotě pH. Při zvyšování hodnoty pH jsme však omezeni jednak maximálním teplosměnným ploch kondenzátoru - mosazí, kde se jako maximální hodnota pH uvádí hodnota 9,3-9,4 a v případě 100%ní úpravy kondenzátu té její ekonomii, kde se jako maximální hodnota pH uvádí hodnota cca 9,3. Erozní koroze se vyšší hodnotou pH pouze podstatně potlačuje, nedochází však k jejímu úplnému zastavení. Podstatné zvýšení hodnoty pH však umožní jiný materiál teplosměnných ploch kondenzátoru, např. austenitická ocel nebo titan. Při vysoké dlouhodobé těsnosti kondenzátoru není úprava kondenzátu nezbytná, bez úpravy kondenzátu a s použitím austenitu či titanu je možno pro podstatné potlačení erozní koroze zvýšit hodnotu pH na cca 10.

Dle sdělení pracovníků ze SSSR pomáhá hydrazin vytvářet na místech ohrožovaných erozní korozi magnetitovou vrstvu, alespoň v místech s nižší rychlostí proudění. Náznak příznivého působení hydrzinu byl patrný v JE V-1 při prohlídce separátoru páry. Místa, na kterých při NH_3 -režimu probíhala erozní koroze, se vlivem NH_3 - N_2H_4 -režimu zmenšila vytvořením šedočerné dobře lpící oxidické vrstvy. Vliv NH_3 - N_2H_4 -režimu na vodní režim bude možno zhodnotit až při dalších měřeních.

b) Snížení rychlosti proudění

Toto řešení je obtížné, stoupá spotřeba oceli, v případě parovodu výfukové páry z VT-dílu turbíny není prakticky realizovatelné.

c) Aplikace odolnějších materiálů

Pro neznalost odolnosti vůči erozní korozi nízko legovaných materiálů se zatím aplikovala austenitická ocel typu 18/8. Provedli jsme díky pomoci pracovníků elektrárny V-1 první zkouš-

ky odolnosti různých materiálů vůči erozní korozi vložení kuponů do horní části separátoru páry. Po cca 1/3 roku expozice vykazovala ocel ČSN 11 523 úbytky cca 0,5 mm, tatáž ocel s nístřikem hliníku tytéž úbytky, hliník byl zcela odplaven. Kupony s plasmovým nástřikem 80% Ni, 20% Cr na oceli ČSN 11 523, z austenitické oceli ČSN 17 246 a ČSN 17 252 zůstaly mimo poškozování drobnými částicemi beze změny. Výbrus kuponu s plasmovým nástřikem 80% Ni, 20% Cr prokázal napadení na okraji kuponu na rozhraní základního materiálu a nástřiku, mimo okraj je podezření na lokální korozi základního materiálu pro lokální netěsnosti nástřiku. Blíže informace přinese podstatně delší expozice.

Úbytky kuponů erozní koroze byly za cca 1/3 roku u materiálu tř. 11 dobře měřitelné. Máme v plánu ověřovat materiály tř. 15 a méně legované materiály tř. 17. Poněvadž erozní koroze je závislá na vodním režimu bloku, který není vždy ustálený, nutno exponovat současně různé materiály a srovnávat výsledky u materiálů současně exponovaných.

4. Jiné druhy korozního napadení

Při prohlídce zařízení, mimo napadení nepodstatnou, lehce stíratelnou klidovou korozi v místech, kde při provozu probíhala erozní koroze a kde proto nedošlo za provozu na povrchu kovu k vytvoření ochranné oxidické vrstvy, nebyla zjištěna klidová koroze. Rovněž pracovníci elektrárny se dosud nesetkali s vážným případem klidové koroze.

Při prohlídce turbíny byl objeven počátek koroze turbínových lopatek rotoru NT-dílu turbíny řady 4, 4A, tedy předposlední rotorový stupeň. Pro shodné místo a charakter koroze se zřejmě jedná o tentýž druh koroze, který se stává tíživým problémem v klasické tepelné energetice, kde jsou kola 3, 3A předposledním stupněm NT-rotoru. Lopatky na povrchu korodují, tvoří se korozní důlky, pravděpodobně zvýšeným stálým či periodickým napětím v okolí důlků se rozvíjí šterbinová koroze, až dojde k destrukci lopatek.

Poněvadž toto korozní praskání nastává výhradně v oblasti syté páry, nikoliv v oblasti páry přehřáté, kde se usazují soli bez možnosti způsobovat za provozu korozi, a nikoliv v oblasti mokré páry, kde mokrá pára působí pouze erozivně v oblasti náběžných hran lopatek, dá se usuzovat, že se jedná o korozi způsobenou vysokou koncentrací solí, případně volných kyselin či hydroxidů v oblasti počátku kondenzace páry. Vzhledem k nepatrnému podílu vody v páře těsně za linií sytosti a vzhledem k nízkému tlaku v této části turbíny a tím velmi nízkému rozdělovacímu koeficientu se nečistoty, obsažené původně v páře zahušťují o mnoho řádů a ve formě filmu, který obtéká povrch lopatek, působí korozivně na materiál lopatek. V další části turbíny se již zvýší podíl vody v mokré páře, ve vodní fázi již podstatně poklesne koncentrace a koroze neprobíhá.

V /4/ jsou uváděny výsledky z měření síly vodního filmu po profilu lopatky turbíny. Na závětrné (vypuklé) straně lopatky od náběžné hrany až po cca 5 - 20 mm od odtokové hrany je za určitých podmínek lopatka suchá, na zbývající části, to jest v oblasti cca 5 - 20 mm od odtokové hrany až po tuto hranu je vodní film. Na rozhraní těchto oblastí, tj. v přechodové

oblasti, se při malých změnách výkonu bude povrch smáčet kondenzátem s vyšší koncentrací solí a opět vysoušet, nutně proto bude v přechodové oblasti periodicky docházet k vytváření vodního filmu s nasyceným roztokem solí. Vysvětlení dle /4/, kde se předpokládá působení až nasyceného roztoku solí, a to ještě v místech lopatky, shodném s našimi zkušenostmi (5 - 20 mm od odtokové hrany na závětrné straně lopatek), je z hlediska dnešních znalostí nejpříjemnější, neboť vysvětluje nejen vysokou rychlost koroze, ale i lokalitu koroze.

Tímto se opět potvrzují často publikované názory, že není reálné čistotu páry zlepšit natolik, aby nedocházelo v oblasti cca $x \approx 1$ na povrchu lopatek k tvorbě koncentrovaného roztoku solí.

Tímto druhem koroze, který je dnes velmi tíživým problémem v USA a též v západní Evropě, se hlouběji zabývá výrobce turbín, k.p. Škoda Plzeň, kam výzkum tohoto problému dle našeho názoru přísluší.

5. Závěr

Rozbor výsledku měření vodního režimu před a po vyložení středotlakých parovodů austenitickou ocelí dokládá nezbytnost udržovat v II.okruhu hodnotu pH cca $9,2 \pm 0,1$. Tato hodnota při ustáleném provozu zajistí koncentraci železa v napájecí vodě PG pod $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, nezvýší podstatně koncentraci mědi v kondenzátu a je ještě únosná i při 100%ní úpravě kondenzátu směsnými filtry s naplavenou vrstvou katexu. Dosavadní výsledky je nutno doplnit měření vodního režimu v závislosti na hodnotě pH při dávkování hydrazinu. I v případě nepodstatného snížení koncentrace železa v II.okruhu se přesto kloníme k dávkování hydrazinu, neboť sníží redox-potenciál PG-vody a tím snad riziko důlkové koroze PG-trubek.

Srovnáním rychlosti koroze kupónů z různých ocelí se pravděpodobně podaří najít vhodnou levnější ocel pro zhotovení či výměnu nejvíce ohrožených částí, i když nepředpokládáme, že po realizaci tohoto opatření nastane podstatné snížení koncentrace železa v napájecí vodě PG.

Za radikální řešení problému erozní koroze II.okruhu pokládáme záměnu mosazi v kondenzátoru za slitinu titanu. K.p. Škoda uvažuje o aplikaci titanu pro blok VVER 1000. Dle jejich ekonomického hodnocení již při předpokládané životnosti mosazných kondenzátorových trubek 10 let je titan levnější.

Za předpokladu vysoké těsnosti titanového kondenzátoru odpadá důvod projektovat blokovou úpravu kondenzátu. Vypuštění blokové úpravy kondenzátu a posledních teplosměnných ploch ze slitin mědi v II.okruhu umožní podstatné zvýšení hodnoty pH.

Aplikace titanu, který je ekonomicky výhodnější již pro nutnost periodicky obnovovat mosazné teplosměnné plochy kondenzátoru, umožní:

- vypustit v projektu 100%ní úpravu kondenzátu, neboť se předpokládá dlouhodobá vysoká těsnost kondenzátoru (úspora investic, reagentů, obsluhy). Zkušenosti z elektrárny V-1 nám tuto možnost dokládají. Dlouhodobá těsnost kondenzátoru

sníží počet odstávek pro netěsnost kondenzátoru (zvýšení výroby, snížení čerpání životnosti reaktorové nádoby) a sníží koncentraci obávaných chloridů v PG-vodě (prodloužení životnosti PG, snížení nároků na opravy netěsností PG).

- podstatně zvýšit hodnotu pH v okruhu, čímž se proti dnešnímu stavu podstatně sníží erozní koroze uhlíkaté oceli v II.okruhu. Tím bude umožněno projektovat VTO s teplosměnnými plochami z uhlíkaté oceli (úspora austenitické oceli), prodlouží se podstatně perioda chemického čištění II. strany PG (zvýšení výroby, zvýšení životnosti PG) a sníží se nároky na údržbu zařízení (úspora pracovních sil a materiálu).

Seznam literatury

- | | |
|-------------------|--|
| 1/ Toman, J.: | Zpráva EGÚ č. 21 01 45 10,
prosinec 1982, Praha |
| 2/ Toman, J.: | Zpráva EGÚ č. 21 01 45 20,
prosinec 1984, Praha |
| 3/ Toman, J.: | Zpráva EGÚ č. 21 01 46 10,
prosinec 1985, Praha |
| 4/ Povarov, O.A.: | Teploenergetika 1984/6/20 |

Ing. Vladimír Bína, CSc., prom.mat., Ing. Jindřich Douda, CSc.
Ing. Miroslav Kneifl, CSc., Ing. Radovan Pech, DrSc.
Státní výzkumný ústav materiálu, Praha

VLIV PŮSOBNÍ TEPLOSMĚNNÝCH MEDIÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ PRO PAROGENERÁTORY RYCHLÝCH REAKTORŮ

Úvod

Při provozu parogenerátorů rychlých reaktorů jsou materiály ovlivňovány dlouhodobou provozní expozicí při spolupůsobení korozních procesů. Strukturální změny v důsledku vysokých teplot, přenos hmoty a korozní účinky mohou mít vliv na degradaci materiálových vlastností.

Ke zjištění uvedených účinků byly podrobně sledovány materiálové vlastnosti prvků vyjmutých z 1. experimentálního parogenerátoru BOR 60 po ca 35000 hodinách provozu v prostředí sodíku a parvodní směsi.

Byly sledovány strukturální změny, únavové vlastnosti, pevnost při tečení materiálů typu O3Cr18Ni11, O5Cr21Ni32TiO,5Al, O8Cr2,25MolNiNb /1/.

Metalografický rozbor

Austenitické trubky z oceli O3Cr18Ni11. Struktura exponovaných i neexponovaných obalových trubek byla tvořena rovnoměrně rekrytalizovaným zrnem. V povrchových oblastech do hloubky $\sim 0,06$ mm je však možné pozorovat deformační pásma, kde se na deformačních čarách i hranicích zrn u exponovaných trubek vyloučily karbidy chromu. Vzhledem k tomu, že k precipitaci dochází i na vnějším povrchu, který byl ovlivňován pouze vzduchem, i na vnitřním povrchu, který byl ve styku se sodíkem, lze usuzovat, že k vyloučení karbidů došlo během dlouhodobé expozice v důsledku povrchové výrobní deformace, a to s účastí původního uhlíku. Pásma precipitace je při vnitřním povrchu slabší v souhlase s o něco menším deformovaným pásmem ($\sim 0,02$ - $0,04$ mm). Měření na mikrosondě však ukazují, že sice při obou površích existují nauhličená pásma (0,5% C - /2/), avšak nalézají se též na neexponovaných trubkách, obr.1a, b. Z toho vyplývá, že nauhličená pásma jsou zřejmě výrobního původu a že během dlouhodobého provozu nedošlo k indikovatelným změnám obsahu uhlíku na povrchu austenitických trubek.

Korozivzdorná slitina O5Cr21Ni32TiO,5Al. Struktura exponovaných i neexponovaných trubek (vlásenek) tvoří austenitické zrnó s karbonitridy titanu a malým množstvím drobných karbidů chromu uvnitř zrn. Liší se však tím, že zatímco hranice zrn neexponovaného materiálu jsou bez precipitace, u exponovaných trubek jsou hranice zrn obsazeny jemným globulárním karbidickým precipitátem. Intenzita precipitace však po tloušťce stěny není stejná. Největší je při vnějším povrchu a přibližně rovnoměrně klesá k vnitřnímu, kde však je opět intenzivnější. Změny intenzity precipitace budou souviset jednak s vyšší teplotou vnějšího povrchu, který byl ve styku se sodíkem jako teplosměnným médiem, a jednak s vyšším obsahem uhlíku. Měření na mikrosondě totiž ukázala, že obsahy uhlíku jsou při vnějším i vnitřním povrchu trubek zvýšeny (0,5% C - /2/) oproti obsahu uhlíku ve středu stěny. Zvýšený obsah byl prokázán

jak u exponovaných, tak i neexponovaných vlásenek.

Precipitace na hranicích zrn indikuje možnost zcitlivění hranic zrn ke vzniku interkystalické koroze. To také potvrzuje výsledky v práci /2/, kde Straussova zkouška ukázala, že u exponovaných trubek došlo ke zcitlivění hranic zrn k interkystalické korozi.

Změny obsahu uhlíku během provozu nejsou indikovatelné a zvýšený obsah při obou površích pochází již z výroby.

Feritická ocel 08Cr2,25MolNiNb. Struktura exponovaných i neexponovaných trubek (vlásenek) sestávala vesměs z jemného feritického zrna a značného množství rovnoměrně rozložených karbidů chromu a karbidů niobu uspořádaného do nesouvislých řádků. U obou povrchů byl nalezen úbytek karbidické fáze a v podpovrchových vrstvách částečné zvýšení uhlíku. Protože tyto jevy se vyskytují jak u exponovaných, tak neexponovaných vlásenek, jsou zřejmě výrobního původu a případné změny obsahu uhlíku nejsou měřitelné.

U svarových spojů z oceli 08Cr2,25MolNiNb /3/ bylo zjištěno, že se v teplotně ovlivněné oblasti i svarovém kovu před i po teplotní expozici vyskytuje eutektická fáze NbX vyloučená ve formě filmu na primárních hranicích. Jinak provozní expozice nezpůsobila významnější změny ve struktuře, pouze s tím, že v teplotně ovlivněné oblasti i svarovém kovu byla pozorována výraznější precipitace fáze NbX oproti stavu výchozímu. Oduhličení nebylo zjištěno.

Obdobně u svarového spoje z oceli 03Cr18Ni11 nedošlo ke změnám během provozu ani nauhličení povrchu.

Dlouhodobé mechanické vlastnosti

Aby byly zjištěny účinky změn v povrchových vrstvách na mechanické vlastnosti, byly zkušební vzorky zhotoveny tak, aby zůstaly zachovány jejich povrchy v původním stavu.

Z poznatků, uvedených v předchozím odstavci je vidět, že ke zřejmým rozsáhlejšími změnám došlo u korozivzdorné slitiny a svarového spoje feritické oceli.

Jak ukázal statistický rozbor výsledků zkoušek tečení nebyly dlouhodobé vlastnosti při tečení slitiny 05Cr21Ni32Ti0,5Al ovlivněny strukturními změnami - obr.2, kde jsou vyhodnoceny a porovnány výsledky zkoušek exponovaných i neexponovaných vlásenek.

Rovněž při únavových zkouškách byl sledován vliv změn nejen v jádře stěny, ale i v povrchu (vzhledem k výrobním možnostem byl zachován v původním stavu pouze vnitřní povrch vlásenky). Porovnání únavových zkoušek materiálů provozované i neprovozované vlásenky je na obr.3. Z výsledků zkoušek i průběhů únavových závislostí je vidět, že odolnost proti únavovému porušování nebyla snížena.

U feritické oceli se rovněž ukázalo, že dlouhodobá expozice při $\sim 410^{\circ}\text{C}$ neovlivnila významným způsobem pevnost při tečení a ani výskyt eutektické fáze NbX nezpůsobil změny pevnostních vlastností při tečení - obr.4, 5. Rovněž charakteristiky plastických vlastností (tažnost, kontrakce) při tečení lze považovat za ekvivalentní charakteristikám zjištěným na neexponovaných materiálech. V průběhu dlouhodobé expozice dochází

však k jejich snížení (po době ~ 10000 hodin).

Vzhledem k tomu, že na provozovaných vlásenkách ze strany vody byla nalezena důlková koroze, lze konstatovat, že ani vznik těchto koncentrátorů napětí nezpůsobuje snížení pevnosti při tečení.

Jinak je tomu však u únavové odolnosti.

Analýza zkoušek ukázala, že mezi jednotlivými výsledky existují významné rozdíly, které překračují rámec obvyklého rozptylu únavových zkoušek a vytváří dva soubory výrazně od sebe oddělené (viz obr.6). Zatímco první soubor nevykázal významný rozdíl od Wöhlerovy křivky základního materiálu, druhý soubor je přibližně řádově posunut směrem k nižší životnosti. Metalografický rozbor ukázal, že vnitřní povrch vzorků prvního souboru je relativně hladký s kompaktní magnetickou vrstvou o tloušťce ca $68 \mu\text{m}$. Únavové porušování těchto vzorků bylo výlučně transkrystalické.

Porušování vzorků druhého souboru lze jednoznačně uvést do souvislosti s výskytem důlkové koroze na vnitřním povrchu, tj. na straně vody. V těchto případech docházelo k iniciaci trhlin v korozních důlcích a trhliny měly smíšený charakter s převahou interkrystalického porušování. Korozní důlky jsou hluboké až $0,3\text{mm}$ a jejich dno je buď kovově čisté, nebo vyplněné málo kompaktní, narušenou vrstvou magnetitu. Z každého dna korozního důlku vybíhá únavová trhlina (vzniklá při únavových zkouškách), schopná dalšího šíření. Únavové trhliny vzniklé v důsledku provozního namáhání však nebyly nalezeny. Z toho vyplývá, že dynamické namáhání parogenerátoru je nízké. Pro odhad životnosti parogenerátoru je však nutné stanovit, zda má koroze stagnující charakter (jak bylo dosud předpokládáno), nebo zda bude při dalším provozu pokračovat. Tím by vzrůstal význam dynamického namáhání, nehledě na účinky vnitřního přetlaku.

Rozborem možných příčin, které mohou vést k jejímu poškození, byla zjištěna jednoznačná souvislost výskytu korozních důlků s přítomností mědi v magnetitové vrstvě. Na obr.7 je uvedena závislost chemického složení změřená mikroanalyzátořem CAMEBAX na hraně korozního důlku. Z průběhu obsahu Cu vyplývá, že k úsadám Cu dochází na začátku provozu, protože v blízkost povrchu dosahuje obsah Cu nejvyšších hodnot a dále směrem od povrchu klesá. Lze tedy předpokládat, že koroze probíhá od počátku provozu, kdy se uvolňují částicky z povrchu mosazných trubek kondenzátoru a cirkulací jsou zanášeny do trubkového systému parogenerátoru dosud nechráněného magnetitovou vrstvou.

Ze zjištěné hloubky důlků a doby provozu vyplývá, že průměrné korozní úbytky trubky činí (za předpokladu lineárního průběhu koroze) $8,6 \cdot 10^{-6} \text{mm h}^{-1}$. Protože i po 35000 h provoz obsahuje vrstva místy více než 80% Cu, lze předpokládat, že koroze bude pokračovat i během dalšího provozu a tím bude pokračovat i degradace únavové odolnosti vlásenek.

Co se týče austenitické oceli 03Cr18Ni11 nebylo ovlivněn dlouhodobou expozicí v prostředí sodíku na žárupevné vlastnosti prokazatelné.

Závěr

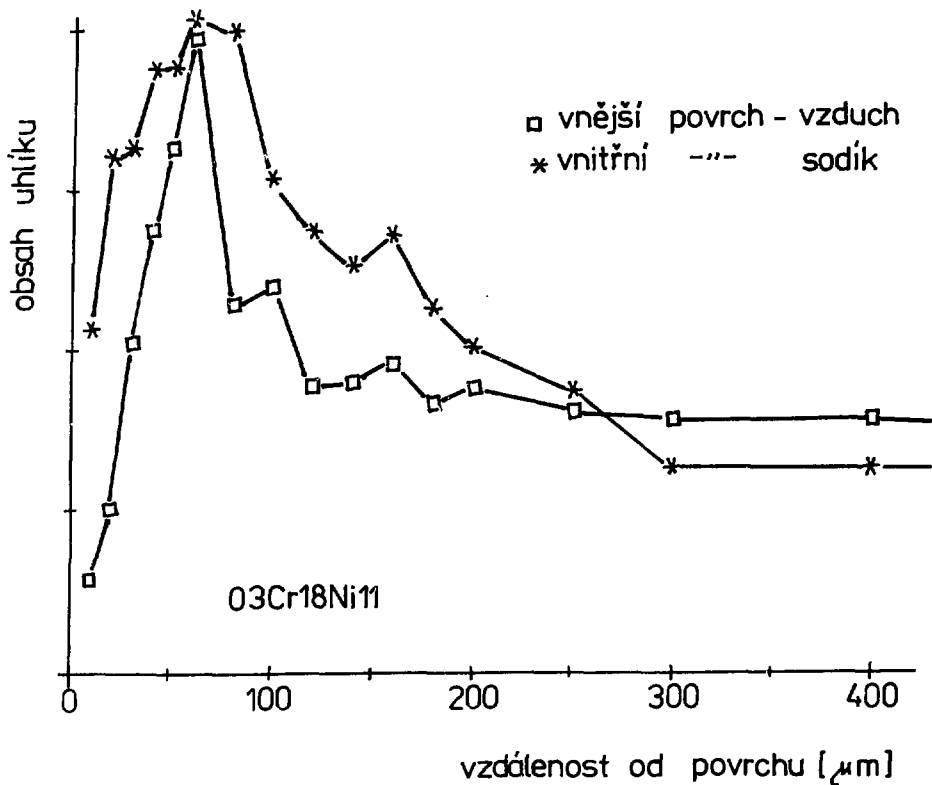
Při provozu parogenerátorů rychlých reaktorů může docházet k degradaci materiálových vlastností vlivem dlouhodobé provozní expozice, vyvolávající strukturní změny. Sodík jako teploměnné médium může při vicemetalickém řešení parogenerátoru způsobovat přenos uhlíku.

Výsledky metalografického studia a mechanické zkoušky, kterým byly podrobeny dlouhodobě exponované (~35000 hodin) materiály z parogenerátoru BOR 60 i materiály neexponované, ukázaly:

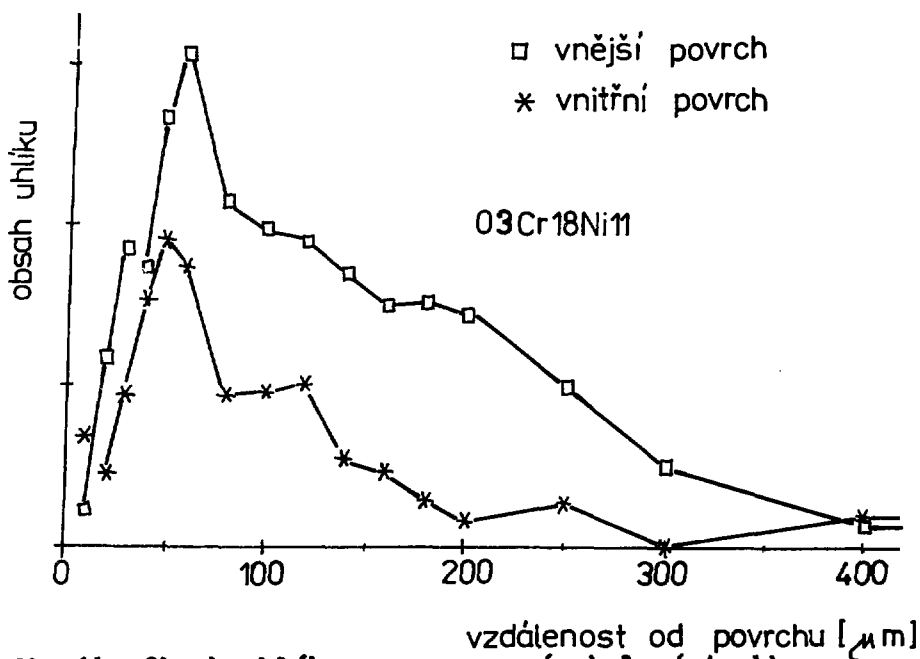
- 1) Metalografická šetření ukázala důležitý poznatek, že během provozu nedošlo k indikovatelnému oduhlíčení feritické oceli ani k nauhličení austenitických materiálů. Změny obsahu uhlíku v povrchových vrstvách jsou zřejmě výrobního původu.
- 2) U korozivzdorné slitiny 05Cr21Ni32Ti0,5Al dochází vlivem dlouhodobé teplotní expozice při ~500°C k precipitaci karbidické fáze na hranicích zrn. V důsledku této precipitace dochází ke zcitlivění hranic zrn k interkrystalické korozi. Dlouhodobé vlastnosti - pevnost při tečení včetně charakteristik plasticity a únavová odolnost - nebyly strukturními změnami ovlivněny.
- 3) U svarového spoje oceli 08Cr2,25MolNiNb byl zjištěn výskyt eutektické fáze NbX v teplotně ovlivněné oblasti i svarovém kovu. Po teplotní expozici (~410°C) byla pozorována výraznější precipitace, která však také neovlivnila pevnost při tečení. Rovněž u základního materiálu nedošlo k indikovatelným změnám žárupevných vlastností ani charakteristik plasticity, které však s rostoucí dobou do lomu mají klesající trend.
- 4) Únavová odolnost materiálu exponovaných vláseňek z oceli 08Cr2,25MolNiNb bez korozního napadení je ekvivalentní únavové odolnosti neexponovaného materiálu. Únavová odolnost exponovaných vláseňek napadených důlkovou korozi je však řádově snížena vzhledem k počtu cyklů do lomu. Příčinou důlkové koroze jsou úsady mědi, nacházející se pod ochrannou magnetitovou vrstvou. Na základě dosažených výsledků lze předpokládat, že lokální korozní napadení oceli 08Cr2,25MolNiNb bude v průběhu provozu parogenerátoru pokračovat a že únavová odolnost vláseňek se bude další expozicí snižovat.
- 5) U oceli 03Cr18Ni11 neměla provozní expozice významný vliv na dobu do lomu při tečení.

Literatura

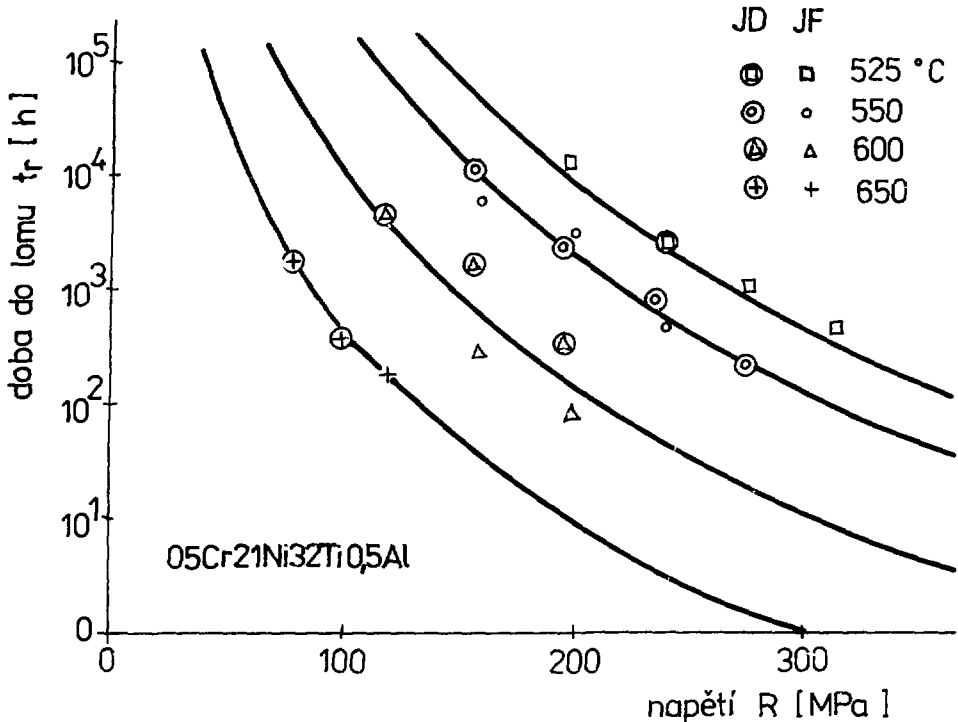
- 1/ BINA, V. a kol.: Vliv dlouhodobé provozní expozice v sodíku a parovodní směsi na materiálové vlastnosti trub I. experimentálního parogenerátoru BOR 60, zpráva SVÚM Z-84-5073, Praha 1984
- 2/ FRESL, M. a kol.: Vliv teploty a doby expozice na zcitlivění konstrukčních materiálů použitých pro PG BOR 60 k mezikrystalové korozi, zpráva SVÚOM 17/1984, Praha 1984
- 3/ MALÍK, K. : O výsledcích materiálového rozboru, zpráva VÚZ 10-2121, Bratislava 1984



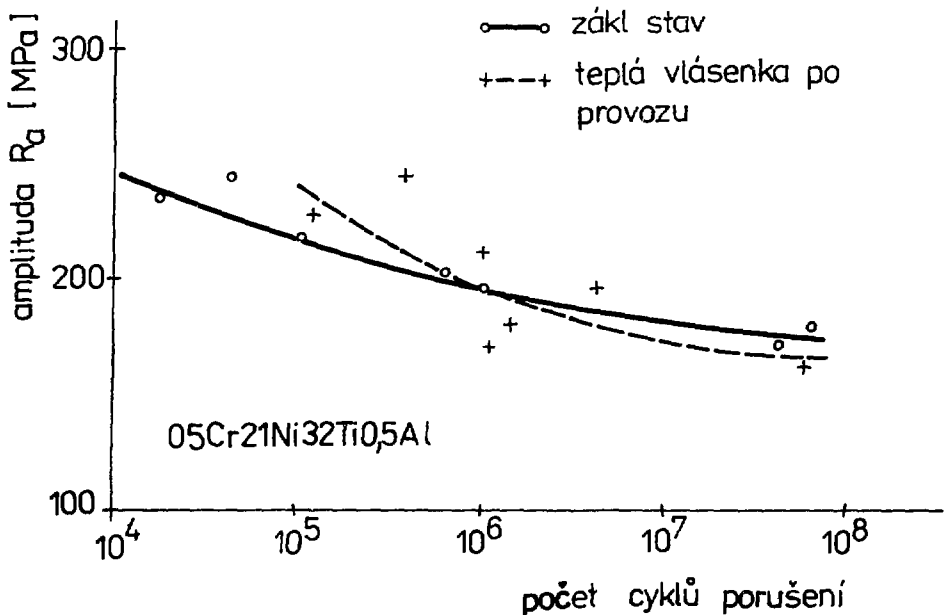
Obr.1a: Obsah uhlíku-exponovaná obalová trubka.



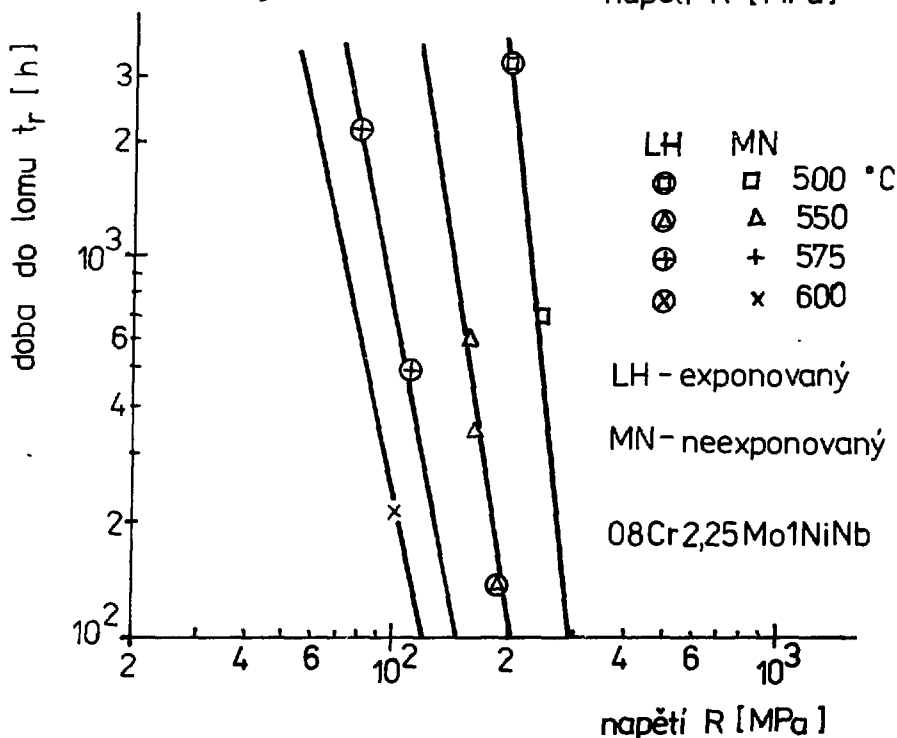
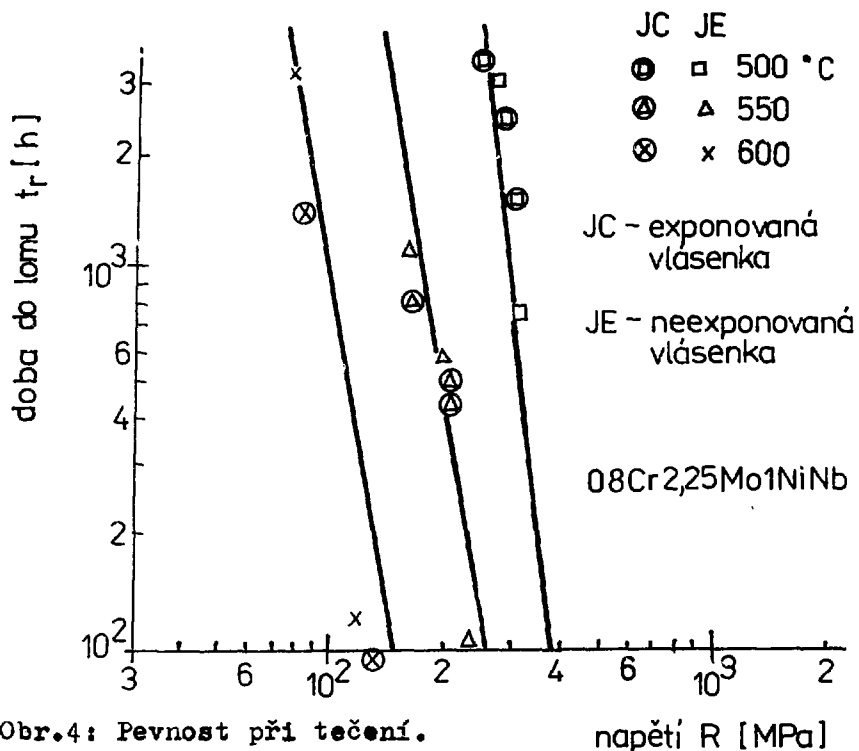
Obr.1b: Obsah uhlíku-neexponovaná obalová trubka.

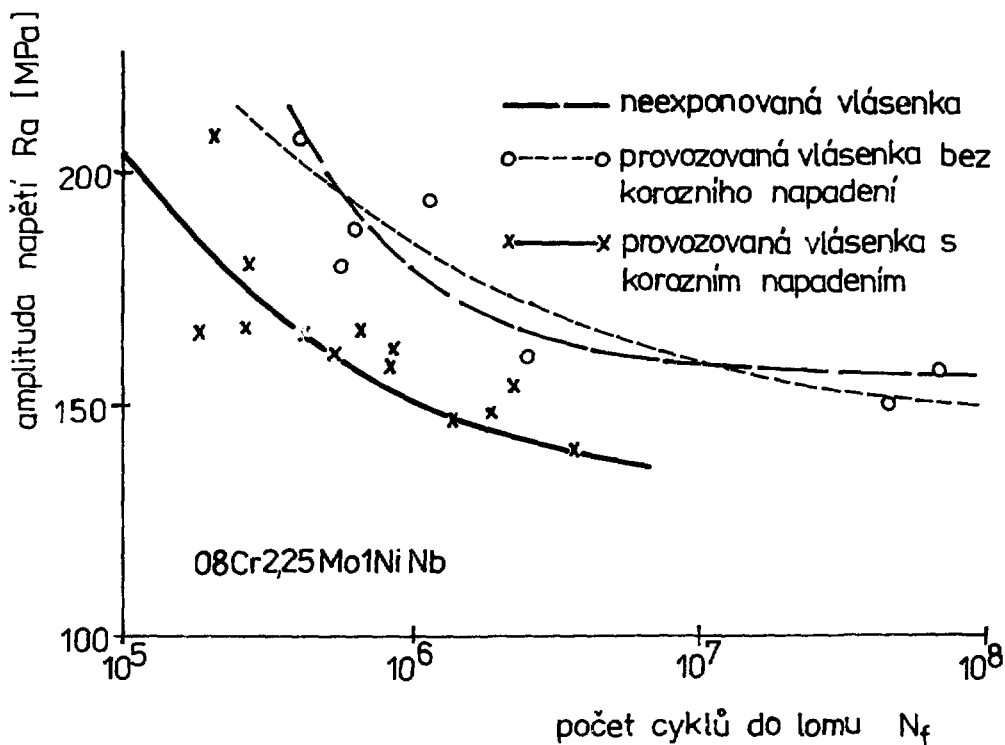


Obr.2: Pevnost při tečení provozovaného (JD) i neexponovaného (JF) materiálu.

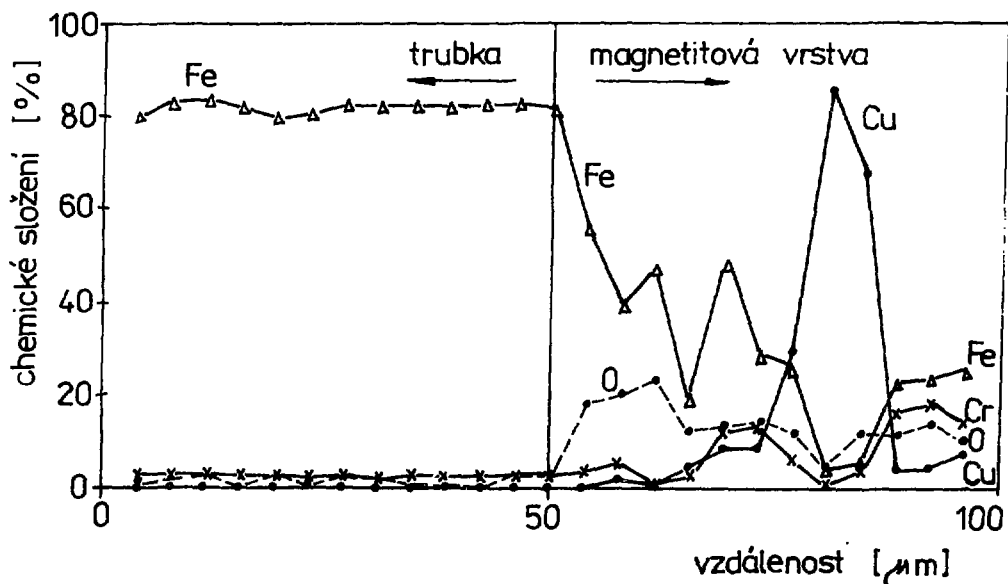


Obr.3: Porovnání únavových vlastností exponovaného materiálu se základním stavem.





Obr.6: Vliv provozní expozice na únavové vlastnosti vlásenek.



Obr.7: Průběh chemického složení na vnitřním povrchu trubky - 08Cr2,25Mo1NiNb.

Ing. Jiří Machek
SVÚSS Praha
Ing. Jan Kysela, CSc.
ÚJV Řež
Ing. Jan Pacák, CSc.
VTŽ Chomutov

EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM KOROZNÍ ÚNAVY A ÚNAVOVÉ ŽIVOTNOSTI PARO- GENERÁTOROVÝCH TRUBEK S TECHNOLOGICKÝMI DEFEKTY

1. Úvod

Ve VTŽ, n.p. Chomutov jsou vyráběny trubky pro parogenerátory jaderných elektráren. Trubky jsou vyráběny na moderním výrobním zařízení, polotovary jsou třískově opracovány na vnějším i vnitřním povrchu, poslední tvářecí operací je válcování trub za studena. I když celá technologie výroby trub je na vysoké úrovni, nelze vyloučit na vnitřním povrchu těchto trub přítomno mikroskopických vad. Podle informací od zahraničních firem /Sandvik, Mannesmann/ je přípustná hloubka vad u tohoto typu trubek 0,1 mm. Na trubky z VTŽ Chomutov kladl zákazník požadavek maximální hloubky přípustné vady 5 % tloušťky stěny, tj. 0,07 mm. Cílem našich prací bylo posoudit, zda vady hloubky 0,07 až 0,1 mm na vnitřním povrchu mohou být nebezpečné pro provoz parogenerátoru.

2. Provozní podmínky použití parogenerátorových trubek

Teplosměnné trubky se vyrábějí z austenitické nerezavějící oceli s obchodním označením ATA SUPER / typ 08Ch18Ni10T/ v rozměru ϕ 16 x 1,4 mm. V parních generátorech /PG/ VVER 440 jsou zatíženy jednak přetlakem primárního okruhu / cca 12,5 MPa/ vůči sekundárnímu okruhu / tlak cca 3 ÷ 5 MPa/, jednak tepelným tokem, a rozdílem teplot primárního okruhu / cca 250 ÷ 300 °C/ a sekundárního okruhu / cca 230 ÷ 260 °C/. Obě jmenované hlavní složky zatížení během provozu kolísají a mohou být proto příčinou iniciace a šíření únavových trhlin, zejména na zmíněných technologických defektech vnitřního povrchu trubek. Celkový počet změn provozního zatížení odhaduje na $2 \cdot 10^4$ a spadá tedy do oblasti nízkocyklové únavy materiálu.

3. Iniciace únavových trhlin

Etapa iniciace únavové trhliny na dně technologického defektu tvoří značnou část nízkocyklové životnosti a lze ji přibližně hodnotit na základě Manson-Coffinových křivek životnosti. Křivky životnosti jsou však výrazně ovlivněny korozní aktivitou prostředí primárního okruhu PG VVER, v případě austenitické oceli zejména koncentrací O_2 a Cl^- . Protože však působící provozní namáhání jsou na vnitřním povrchu velmi nízká, předpokládali jsme, že nepovedou k iniciaci únavových trhlin. Pro ověření tohoto předpokladu jsme SVÚSS sestavili zkušební program, který v první etapě konzervativně imitoval průběh provozního namáhání, avšak bez zahrnutí vlivu teploty a korozní aktivity prostředí. Zkušební program zahrnoval cyklické zatížení 16 vzorků trubek s přirozenými, většinou nadlimitními, defekty - hloubka defektu 0,07 mm/ technologickými defekty. Zatížení bylo vyvozeno vnitřním přetlakem vody při teplotě cca 150 °C. Zkušební program zahrnoval:

20 cyklů v rozmezí	0 - 19,5 MPa
3 190 " "	0 - 11,7 MPa
20 000 " "	9,36 - 11,7 MPa
<hr/>	
23 210 cyklů	

Po ukončení zkušebního zatěžování byly vzorky trubek podrobeny stejně jako před zatěžováním defektoskopické kontrole, která však nezjistila žádný přírůstek ve velikosti registrovaných technologických defektů. Tak se potvrdil původní předpoklad o tom, že provozní zatížení nevyvolávají v trubkách iniciaci únavových trhlin ani nadlimitních technologických defektů [1].

4. Šíření únavových trhlin

Ve druhé etapě výzkumu přípustnosti uzavřených technologických defektů na vnitřním povrchu teplosměnných trubek jsme ve SVŮSS studovali jejich šíření při zatíženích, podstatně převyšujících zatížení provozní v PG [2]. Abychom vyvolali iniciaci a šíření únavových trhlin, museli jsme zeslabit tloušťku stěny obroušením vnějšího povrchu z ϕ 16 x 1,5 na 14,5 x 0,75 mm a zatěžovat trubky míjivým vnitřním přetlakem 20 - 35 MPa.

Celkem bylo zatěžováno 79 vzorků trubek na čtyřech hladinách zatížení. Trubky měly široké spektrum technologických vad vnitřního povrchu a byla sledována jejich životnost v cyklech N_f do vzniku průchozí trhliny.

Pro zhodnocení výsledku zkoušek únavové životnosti trubek se nejlépe osvědčil regresní model ve tvaru

$$\log N_f = \alpha - \beta \log \Delta p - \gamma a_0, / 1$$

kde a_0 je počáteční hloubka tech. defektu, zjišťovaná metalografickým a fraktografickým rozбором [3].

Jeho parametry byly odhadnuty metodou nejmenších čtverců následovně: $\alpha = 11,19$, $\beta = 5,126$, $\gamma = 0,627$. Rozptyl výsledků charakterizuje nejlépe směrodatná odchylka logaritmické životnosti $S \log N_f = 0,257$. Graficky je tento model spolu s výsledkem výpočtu životnosti metodami lineární lomové mechaniky znázorněn na obr. 1.

Ze zhodnocení výsledku zkoušek vyplynulo, že koeficient bezpečnosti trubky k_0 , počítaný jako poměr únavové pevnosti trubek s limitní hloubkou uzavřené technologické vady $a_0 = 0,07$ mm, pro pravděpodobnost přežití $p = 95\%$ k provoznímu namáhání je $k_0 > 6$. Pevnostní rezerva trubek byla proto shledána dostatečnou, i když experiment nezahrnoval vliv teploty a korozního prostředí primárního okruhu VVER.

5. Korozně-únavové zkoušky trubek

Pro realizaci namáhání bylo použito zařízení reaktorové vodní smyčky RVS-3 v Ústavu jaderného výzkumu, dimenzované pro provozní parametry 15,7 MPa, 335°C s nucenou cirkulací prostředí [4]. Schéma smyčky je uvedeno na obr. 2. Zkušební sekce parogenerátorových trubek je zobrazena na obr. 3. Sekce se skládá ze dvou čtyřmetro- vých trubek /s nadlimitními technologickými defekty/ propojených vodorovnou potrubní spojkou. Sekce je vybavena měřicí technikou k indikaci teploty a tlaku, a je připojena přes uzavírací ventily k horkému měřicímu okruhu smyčky.

Režim experimentu vycházel z požadavku zpřísněného modelování provozního zatížení trubek tlakovým, teplotním a korozním namáháním.

Vytvoření režimu tlakového cyklování /vnitřním přetlakem/ zkoušených trubek bylo zvoleno uspořádání s generací tlaku i teploty prostředí elektrickým teplem v přímém zapojení části jedné ze zkoušených trubek do okruhu nízkonapětového vinutí transformátoru [5] .

Experiment byl rozvrhnut na dobu osmi týdnů. V průběhu týdne byl experiment upraven tak, že před zahájením vlastní teplotní expozice byla provedena tlaková zkouška /20 + 0,5 MPa/. Obdobná zkouška se uskutečnila i koncem týdne. Denní režim experimentu se sestával ze souvislého bloku tlakových cyklů 14 → 11 → 14 MPa a 12,5 → 6 → 12,5 MPa při teplotě 275-315 °C a vodním prostředí smyčky. Mezi tyto expoziční bloky byla vložena výměna prostředí v sekci /nejméně 1x za 12 hodin/ vodou ze smyčky v trvání dvou hodin. Vodní režim ve smyčce /viz tabulka č. 1/ odpovídal režimu reaktorů VVER s tím, že koncentrace kyslíku a chloridů byla zvýšena.

Souhrnné výsledky korozně-únavového zatěžování trubek jsou uvedeny v tabulce č. 2. Po ukončení zatěžování byly trubky podrobeny řadě zkoušek, zejména z hledisek hodnocení změn na vnitřním povrchu [6, 7, 8] . Korozní vrstva vytvořená na vnitřním povrchu trubek dosahovala tloušťky max. ~ 1 μm. Vrstva byla složena zejména z magnetitu /Fe₃O₄/, částečně hematitu /α-Fe₂O₃/, Průměrná hmotnost oxidické vrstvy dosahovala hodnoty 3,9 g/2 m². Na základě rozdílu mezi optickým měřením tloušťky vrstvy a výpočtem tloušťky z její hmotnosti /při ρ Fe₃O₄ = 5,19 kg . dm⁻³/, lze vypočítat poréznost vrstvy, která činí 25 %. Ké studiu korozních vrstev bylo použito optické a rastrovací mikroskopie, chemického sejmutí oxidické vrstvy, Mössbauerovy a infračervené spektroskopie.

Z hlediska technologických vad na vnitřním povrchu byl posuzován přírůstek velikosti těchto vad, přítomných v trubce před zkouškami ve smyčce, t.j. zda nedošlo k šíření těchto vad vlivem současného mechanického namáhání a korozního prostředí při zvýšeném obsahu O₂ a Cl⁻. Mezi koncentrací kyslíku a chloridu a výskytem korozního praškáni existuje kauzální souvislost. Podle vztahu, který uvádí Gerasimov [9] , je při zvýšeném obsahu těchto složek / v našem případě O₂ ~ 0,5, Cl⁻ ~ 0,7 mg . dm⁻³/ střední doba objevení trhlin o dva řády nižší než v případě dodržení normy vodního režimu /O₂ ≤ 0,001, Cl⁻ ≤ 0,1 mg.dm⁻³/ . Přes výrazné zpřísnění zkoušek nebyl pozorován přírůstek velikosti vad ani nedošlo k iniciaci vzniku trhlin.

6. Závěr

Experimentální výzkum iniciace a šíření únavových trhlin z technologických defektů ve SVÚSS a výzkum korozní únavy trubek s nadlimitními defekty v ÚJV Řež probíhal za zpřísněných podmínek, které vysoko převyšovaly provozní podmínky parogenerátoru VVER 440 i VVER 1000 MW. Experimentální, metalografické a výpočetní práce potvrdily, že technologické vady na vnitřním povrchu trubek do hloubky 0,10 mm jsou z hlediska životnosti parogenerátoru přípustné.

Výsledky prací byly oponovány a schváleny v prosinci 1985 sovětskou stranou a na základě toho byly potvrzeny s odběratelem definitivní technické podmínky. Podle těchto reálných podmínek nesmí být na trubkách vada hlubší než 0,07 mm.

Paralelně probíhaly práce na zpřesnění technologie výroby trub. Práci se zúčastnila řada čs. výzkumných pracovišť. Výsledkem je skutečnost, že VTŽ Chomutov plní výrobní zakázky těchto náročných trub a trubky expedované z VTŽ jsou na světové úrovni.

7. Literatura

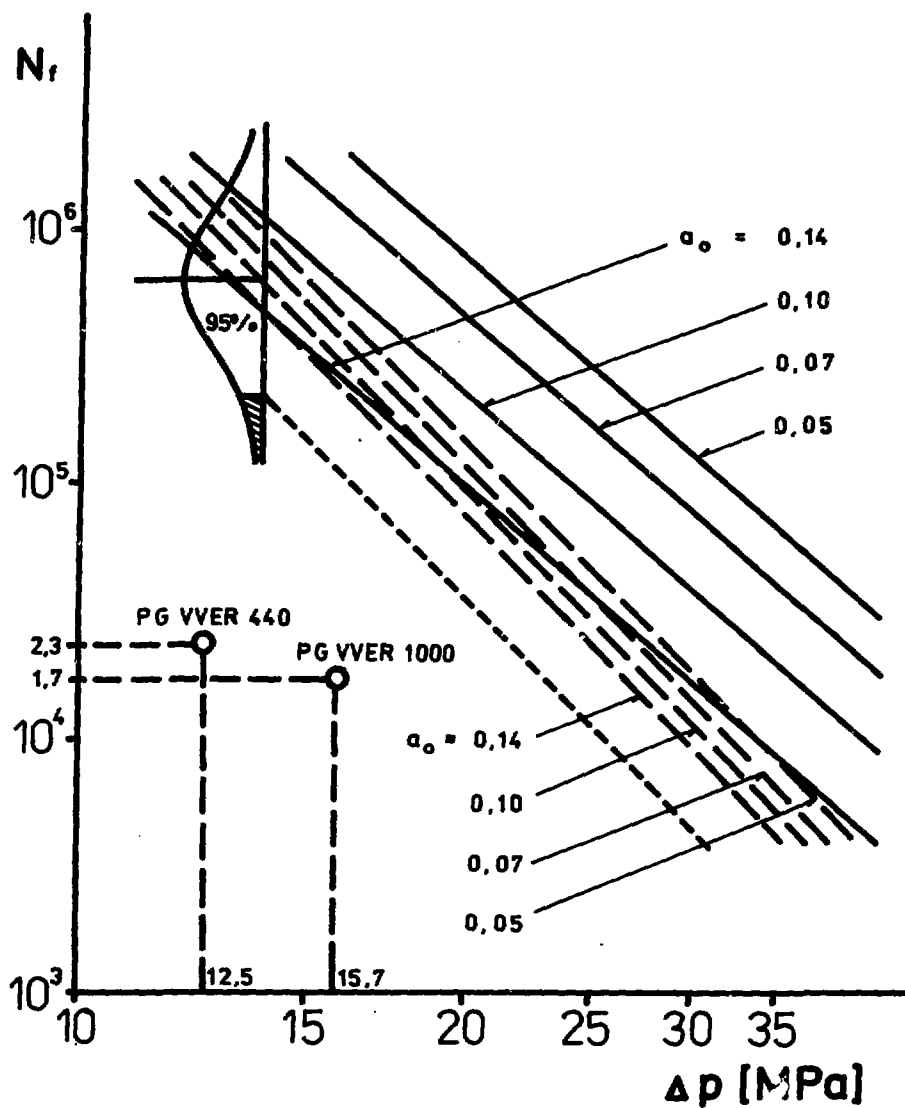
- [1] Valenta J., Machek J., Strachota A.: Výzkumná zpráva SVÚSS-82-02009, 1982
- [2] Machek J., Plundrová I.: Výzkumná zpráva SVÚSS-84-02012, 1984
- [3] Halaš M., Konečný Z.: Výzkumná zpráva VTŽ Chomutov č.129, 1984
- [4] V. Masařík: Zpráva ÚJV 6095 T, 1982
- [5] V. Zajíc, J. Kysela: Zpráva ÚJV 7037 T, 1984
- [6] Z. Konečný: Zpráva VTŽ, č.131, 1984
- [7] K. Šplíchal, J. Burda, E. Keilová: Zpráva ÚJV 7123, říjen 1984
- [8] R. Turyna: Zpráva EGÚ, č.21014720, 1984
- [9] V. V. Gerasimov: Korozija reaktornych materialov, Moskva, Atomizdat, 1980

Tab. 1 Vodní režim ve smyčce
 / pro srovnání je uveden vodní režim
 primárního okruhu VVER-440/

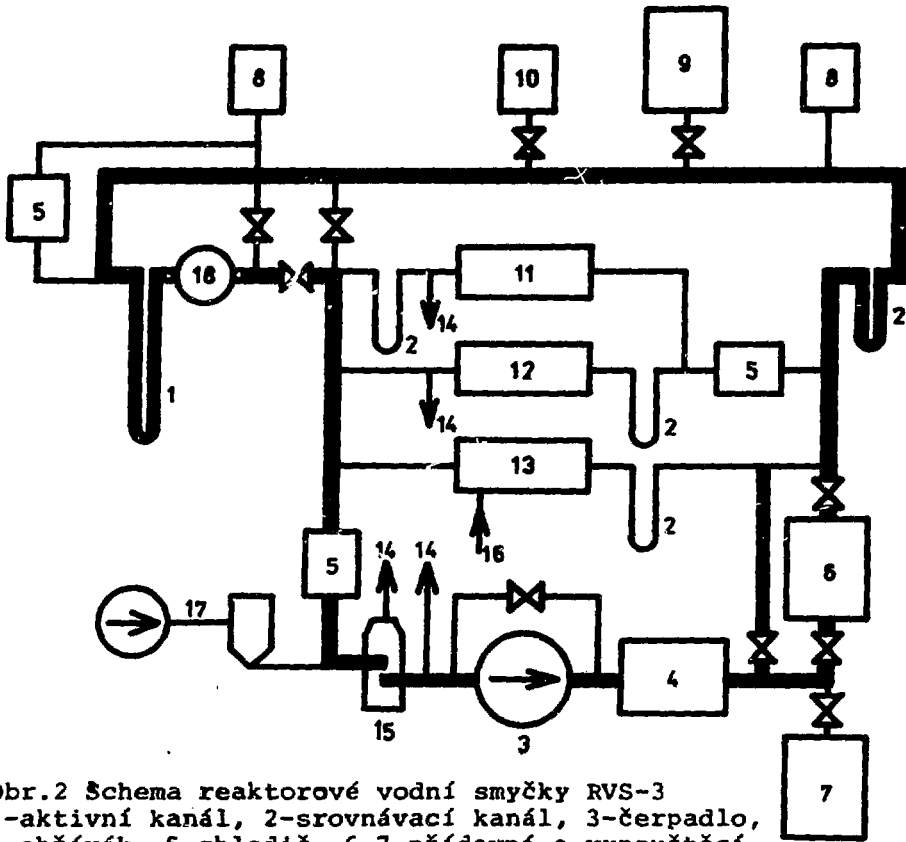
Parametr	Rozměr	VVER-440	RVS-3
spec. vodivost	$\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	0,5	1
pH	-	6	6,5-7,5
KOH jako K^+	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,5-18	12-14
H_2BO_3	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0 - 6	3 - 7
Fe^2	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,2	0,2 - 2
O_2	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,01	0,2 - 1
Cl^-	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,1	0,5 - 0,9

Tab. 2 Výsledky zatěžování trubek

Tlakové cykly	
11 \leftrightarrow 14 MPa	28 600 cyklů, frekvence 0,03 Hz
6 \leftrightarrow 12 MPa	3 200 cyklů, frekvence 0,005 Hz
0 \rightarrow 20 MPa	10 cyklů
Teplota	275 - 315 $^{\circ}\text{C}$
Ohřev 20 \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$	100 cyklů
Hustota tepelného toku	$3 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$
rychlost proudění	0,45 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
časová expozice při 300 $^{\circ}\text{C}$	800 hod.
Období zkoušek	11.4. - 12.7.1984

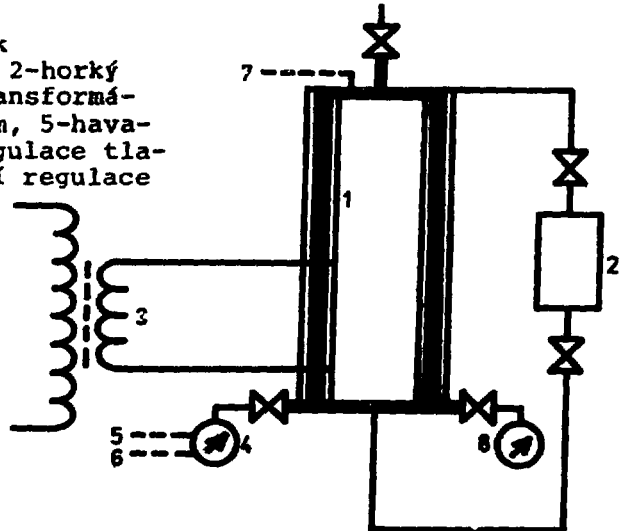


Obr.1 Porovnání výpočtového (—) a regresního (---) modelu únavové životnosti N_f v závislosti na rozkmitu tlaku p a hloubce primární vady a_0



Obr.2 Šema reaktorové vodní smyčky RVS-3
 1-aktivní kanál, 2-srovnávací kanál, 3-čerpadlo,
 4-ohřívák, 5-chladič, 6,7-přídavná a vypouštěcí
 nádoba, 8-větrník, 9-kompenzátor objemu, 10-napáje-
 cí nádoba, 11,12,13-filtrační, studený a horký mě-
 řící okruh, 14-vzorkování, 15-odplyňovač, 18-vstup
 plynu, 17-dávkování, 18-dozimetrické čidlo

Obr.3 Zkušební sekce trubek
 1-parogenerátorové trubky, 2-horký
 okruh RVS-3, 3-výkonový transformá-
 tor, 4-manometr s vysílačem, 5-hava-
 rijní regulace tlaku, 6-regulace tla-
 kových pulsací, 7-havarijní regulace
 teploty



Ing. Boleslav Eremiš, CSc., Ing. Miroslav Fresl
Státní výzkumný ústav ochrany materiálu G. V. Akimova, Praha
Ing. Václav Faja
Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobré

VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A VELIKOSTI ZRNA PŘI APLIKACI METODY EPR PRO RYCHLOU KLASIFIKACI ÚČINKŮ DLOUHODOBÉHO TEPELNÉHO OVLIVNĚNÍ MATERIÁLŮ PRO SODÍKOVÉ OKRUHY RYCHLÝCH REAKTORŮ

Předložený příspěvek je zaměřen na studium náchylnosti k MKK z hlediska kombinovaných vlivů chemického složení a různé velikosti zrna, tedy z hlediska vlivů dvou základních metalurgických charakteristik. Zájem o studium těchto vlivů byl motivován vývojem a snahou o optimalizaci chemického složení modifikovaných korozivzdorných ocelí typu AISI 304 a 316, které jsou uvažovány pro nasazení v sodíkových okruzích rychlých reaktorů. Vzhledem k tomu, že v posledních letech je intenzivně zkoumána možnost aplikace elektrochemických metod k určování náchylnosti k MKK, protože jsou podstatně rychlejší a pružnější než klasické metody (Straussova, Hueyova spod.), vyzkoušeli jsme možnost aplikace metody EPR⁺ pro rychlou detekci účinků dlouhodobého tepelného ovlivnění u vývojových taveb materiálů pro sodíkové okruhy rychlých reaktorů.

Experimentální část

K měření byly použity dvě skupiny zkušebních vzorků. Do první skupiny byly vybrány modifikované korozivzdorné oceli typu AISI 304 a 316 s různým chemickým složením a různou velikostí zrna. Zkušební vzorky byly ve tvaru plochých destiček o rozměrech 60x12x0,5 mm, jejichž plocha byla v střední části o délce 40 mm zúžena z 12 na 6 mm. Do druhé skupiny byly vybrány optimalizované korozivzdorné oceli typu AISI 304 a 316 jaderné čistoty s různou velikostí zrna. Zkušební vzorky byly ve tvaru hranolů o rozměrech 25x10x10x10 mm. Chemické složení, včetně podmínek finálního tepelného zpracování, je uvedeno v tab. 1. Vzorky první skupiny byly dodány k měření po 1000 h tepelné expozici v argonové atmosféře při teplotách 600 a 700°C, zatímco vzorky druhé skupiny byly tepelně ovlivněny 1000 h expozicí v peci při teplotě 600°C. Před měřením byly vzorky obroušeny metalografickými papíry s postupně jemnějším zrněním až na dranost 3/0 a očištěny lihem. Současně byla na jednom konci asfaltovým krycím lakem vymezena pracovní plocha elektrody 1,92 cm² (vzorky první skupiny) nebo 0,7 cm² (vzorky druhé skupiny). Použití různých pracovních ploch bylo nutné, měla-li být při různé geometrii vzorků zachována stejná hloubka ponoru vzorků v měřicím elektrolytu.

⁺) Metoda EPR = metoda elektrochemické potenciokinetické reaktivity

- Podmínky měření reaktivačního náboje byly voleny s přihlédnutím k zkušenostem s roztokem $2\text{MH}_2\text{SO}_4 + 0,91\% \text{KSCN}$ při 20°C /1/. a k metodickému postupu standardizovanému v General Electric Nuclear Division /2/. Vlastní měření probíhala způsobem, který byl podrobně popsán v příspěvku na předchozí konferenci /3/. Srovnání náchylnosti k MKK na základě metody EPR a klasické Straussovy metody nebylo provedeno z důvodů poměrně rozsáhlé informace o metalografickém vyhodnocení účinků příslušných dob tepelné expozice, včetně stanovení velikosti zrna u jednotlivých vzorků /4,5/.

Výsledky a diskuse

1) Modifikované korozivzdorné oceli typu AISI 304 a 316

Z orientačních měření vyplynulo, že variabilita v chemickém složení má výrazný vliv na náchylnost k MKK, resp. na stupeň tepelného ovlivnění povrchu, hodnotíme-li je na základě hodnoty reaktivačního náboje změřeného na vzorcích příslušných taveb po 1000 h expozici v argonu při teplotách 600 a 700°C . Tyto vzorky byly vybrány s ohledem na skutečnost, že jejich předchozí metalografické vyhodnocení /4/ indikovalo pro uvedené podmínky tepelné expozice rozdíly v množství interkrystalicky vyloučených karbidů. Z tohoto důvodu bylo možné považovat hodnoty C změřené pro vzorky po tepelné expozici ve srovnání s nulovými hodnotami pro neexponované vzorky za dostatečně ilustrativní z hlediska citlivosti použitého postupu měření.

Z tab. 1 je zřejmé, že použité tavby korozivzdorných ocelí vykazovaly značnou variabilitu z hlediska obsahu C, Cr, Ni a Mo. Při interpretaci změřených hodnot C na základě představy různých aktivit uhlíku a chromu v použitých materiálech, bylo proto nutné vzít v úvahu změnu tzv. účinného obsahu chromu, parametru původně definovaného Číhalem /6/ a modifikovaného Fullmanem /7/. V případě materiálů typu AISI 316 použití vzorce navrženého Fullmanem pro výpočet tohoto parametru, označovaného symbolem Cr^{eff} , vyžaduje určitou jeho modifikaci s ohledem na vliv Mo, protože přísada Mo zvyšuje aktivitu chromu v matici, která je v rovnováze s interkrystalicky vyloučenými karbidy /8/. Tato modifikace byla v nedávné době navržena americkými autory formou empirického vzorce, vysvětlujícího prospěšný vliv Mo jak na základě zvýšení aktivity chromu, tak i snadnější pasivace ocelí s Mo v prostředí vyvolávajícím náchylnost k MKK /8/. Výše zmiňovaný vzorec je následující:

$$\text{Cr}^{\text{eff}} = \% \text{Cr} - (0,18)\% \text{Ni} - (100)\% \text{C} + (1,42)\% \text{Mo} \quad (1)$$

Tiž autoři se pokusili o korelaci parametru Cr^{eff} s náchylností k MKK austenitických korozivzdorných slitin, vyjádřenou dobou nutnou pro nástup zcitlivění při teplotách 600, 650 a 700°C /9/. Tato doba se pro zmiňované teploty pohybuje od několika sekund až po několik set hodin a lze tedy předpokládat, že významným způsobem ovlivní náchylnost k MKK, pozorovanou i pro delší dobu tepelného ovlivnění, např. pro 1000 h. Z tohoto důvodu jsme považovali za účelné vyzkoušet i možnost korelace reaktivačního náboje s parametrem

trem Cr^{eff} . Při korelaci těchto dvou parametrů bylo však nutné vzít v úvahu, že při stejné hodnotě Cr^{eff} jsou pro různé velikosti zrna pozorovány různé doby nutné pro zcitlivění /10/, a tedy i různá náchylnost k MKK pro delší dobu tepelného ovlivnění. Tvar závislosti $C_a - Cr^{eff}$ by proto byl různý nejen pro vzorky lišící se teplotou zcitlivění, ale i hodnotou průměrné velikosti zrna. Abychom se tomuto vyhnuli, byly hodnoty C_a přepočteny na parametr $C_a \cdot GBA$ ($GBA = plocha\ hranic\ zrn$)^a, čímž byl vliv velikosti zrna odseparován (viz tab.2). Hodnoty z tab.2, zpracované tímto způsobem, jsou v obr.1, který ilustruje lineární závislost hodnoty reaktivačního náboje na parametru Cr^{eff} . Z obr. 1 si lze povšimnout následujících trendů:

a) Nejvyšší hodnoty C_a , a tedy i nejvyšší stupeň tepelného zcitlivění při dlouhodobé tepelné expozici teplotám 600 a 700°C má ze sledovaných ocelí typu AISI 304 materiál 9E a ze sledovaných ocelí typu AISI 316 materiál 12E. Oba tyto materiály mají nejnížší hodnoty parametru Cr^{eff} .

b) Nejnížší hodnoty C_a , a tedy i relativně nejvyšší odolnost tepelnému zcitlivění při dlouhodobé tepelné expozici teplotám 600 a 700°C má ze sledovaných ocelí typu AISI 304 materiál 4 a ze sledovaných ocelí typu AISI 316 materiál 7. Každý z těchto materiálů má ve své skupině nejvyšší hodnotu parametru Cr^{eff} .

c) Elektrochemická odezva povrchu modifikovaných korozivzdorných ocelí typu AISI 304 a 316 je při použití metody EPR vyšší pro materiály s 1000 h expozicí v argonu při teplotě 600°C než pro materiály se stejnou dobou expozice v argonu při 700°C. Tento trend je v souladu s výsledky amerických pracovníků, kteří našli pro oceli typu 304LN a 316LN zcitlivění při teplotách 600 a 700°C o řád nižší doby nutné pro zcitlivění při 700°C /9/. Vzhledem k rychlejšímu průběhu procesu zcitlivění a ozdravení při teplotě 700°C je zřejmé, že o řád nižší doba nutná pro zcitlivění znamená i nižší dobu nutnou pro ozdravení tepelně ovlivněné oceli. Během 1000 h tepelného ovlivnění při teplotě 700°C jsou proto uvedené materiály blíže ozdravení než při teplotě 600°C a v souladu s tím vykazují i nižší náchylnost k MKK, resp. nižší hodnotu C_a .

d) Elektrochemická odezva povrchu modifikovaných korozivzdorných ocelí typu AISI 304 a 316 je po 1000 h tepelné expozici v argonu při teplotách 600 a 700°C vyšší pro materiály typu AISI 304 než pro materiály typu AISI 316. Tento nález odpovídá již zmínovanému prospěšnému vlivu Mo, který usnadňuje pasivaci oceli v prostředí vyvolávajícím náchylnost k MKK /8/.

2) Optimalizované korozivzdorné oceli typu AISI 304 a 316 jedné čistoty.

V tab. 3 jsou uvedeny hodnoty reaktivačního náboje C_a včetně přepočtených hodnot $C_a \cdot GBA$, změřené na vzorcích optimalizovaných taveb po 1000 h expozici v peci při teplotě 600°C. Velikost hodnot $C_a \cdot GBA$ a Cr^{eff} pro optimalizované oceli (pro typ AISI 304 pod označením 13D± 13Fa pro typ AISI 316

+) Dle /2/ je $GBA = A / 5,09544 \cdot 10^{-3} \exp(0,34696x) /$, přičemž $A = plocha\ vzorku\ (cm^2)$ a $x = velikost\ zrna\ dle\ ASTM\ při\ zvětšení\ 100x$.

pod označením 14D= 14 F v obr.1) ukazují, že pro obě skupiny materiálů existuje jistá minimální hodnota parametru Cr^{eff} , nutná k zajištění imunity vůči tepelnému ovlivnění. Této představy bylo již dříve využito /11/ při vývoji optimalizovaných typů francouzských korozivzdorných ocelí ICL 473 (typ AISI 304) a ICL 167CN (typ AISI 316) prostých náchylnosti k MKK a používaných k výrobě primárních okruhů tlakovodních reaktorů. Z údajů o průměrném chemickém složení oceli ICL 473, definovaném na základě statistického vyhodnocení několika set taveb o hmotnosti 35 t /11/ lze s použitím výrazu pro Cr^{eff} dle vztahu (1) snadno nalézt, že tento materiál má průměrnou hodnotu $Cr^{eff} = 14,8$. Srovnáním s obr.1 je rovněž patrné, že tato hodnota převyšuje minimální hodnotu Cr^{eff} zjištěnou na základě našich údajů, pro kterou platí, že

$$Cr^{eff}_{min} = 14,6 \quad (2)$$

Současně je zřejmé, že hodnota Cr^{eff} převyšuje hodnotu Cr^{eff} u vzorků taveb 13D a 13F, které proto z hlediska chemického složení nelze pokládat za prosté náchylnosti k MKK při dlouhodobém tepelném ovlivnění. Chemické složení taveb 14D a 14F lze nicméně považovat za vyhovující, protože ani měření reaktivačního náboje na vzorcích s dobou expozice 500, 1500, 5000 a 10000 h při teplotě 600°C neindikovalo jakoukoliv elektrochemickou odezvu při použití již popsaného postupu /12/.

Závěry

Vzhledem k možnosti rychlé klasifikace účinků dlouhodobého tepelného ovlivnění při teplotách 600 a 700°C lze metodu EPR doporučit nejen pro modifikované korozivzdorné oceli typu AISI 304 a 316, ale i pro kontrolu optimalizace u tzv. korozivzdorných ocelí jaderné čistoty. Použitý postup současně ověřil možnost indikace minimálního účinného obsahu chromu, nutného k zajištění imunity vůči tepelnému ovlivnění a umožní jeho stanovení pro sledované materiály.

Literatura

- /1/ ČÍHAL, V.: Materials Chemistry 2 (1977) 121
- /2/ General Electric Doc. E50YP19
- /3/ EREMIÁŠ, B.: Sborník konference Korozní problémy energetického strojírnství (1983) 35
- /4/ FRESL, M.-EREMIAŠ, B.: Výzkumná zpráva SVÚOM 10/78
- /5/ FAJA, V.: Nepublikované výsledky
- /6/ ČÍHAL, V.: Rapport Creusot-Loire DRU N°953, Nov.1969
- /7/ FULLMAN, R.F.: Proc. Semin.in Countermeasures for Pipe Cracking in BWR'S, Palo Alto, California 1980, Electric Power Research Institute
- /8/ BRIANT, C.L.-MULFORD, R.A.-HALL, E.L.: Corrosion 38(1982)468
- /9/ MULFORD, R.A.-HALL, E.L.-BRIANT, C.L.: Corrosion 39(1983)132
- /10/ SINIGAGLIA, D.-PASSINA, P.-WENDEK, D.-RE, G.: Corrosion 38 (1982) 92
- /11/ RABBE, P.-HERITIER, J.: ASTM Spec.Tech.Publ.679 (1979) 124
- /12/ EREMIÁŠ, B.: Nepublikované výsledky

Tab. 1: Chemické složení studovaných ocelí

Označ. mater.	Hmotnostní %								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	N	P	S
3	0,081	1,525	0,445	17,02	2,98	13,75	0,059	0,018	0,014
4	0,061	1,77	0,39	18,04	0,02	11,70	0,100	0,015	0,015
5	0,065	1,83	0,47	17,52	-	10,28	0,120	0,015	0,015
7	0,072	1,72	0,39	17,30	3,40	12,50	0,098	0,015	0,015
8E	0,069	1,29	0,32	17,46	0,02	11,36	0,048	0,017	0,010
9E	0,075	1,20	0,63	17,30	0,02	11,10	0,033	0,015	0,019
11E	0,070	1,18	0,13	17,45	2,12	12,96	0,039	0,023	0,011
12E	0,097	1,13	0,18	16,20	2,10	13,44	0,050	0,021	0,013
13D	0,02	1,29	0,43	17,82	0,27	10,72	0,070	0,029	0,016
13F	0,02	1,29	0,43	17,82	0,27	10,72	0,070	0,029	0,016
14D	0,02	1,25	0,20	17,50	2,05	11,50	0,070	0,030	0,012
14F	0,02	1,25	0,20	17,50	2,05	11,50	0,070	0,030	0,012

E = elektrostruskově přetavené tavby

D = tepelné zpracování 1000°C/4 hod/voda+1000°C/2 hod/voda

F = tepelné zpracování 1160°C/4 hod/voda+1000°C/2 hod/voda

Tab. 2: Srovnání hodnot reaktivačního náboje C (C/cm^2) a parametru $C_{a.GBA}(C)$ změřených na vzorcích modifikovaných korozivzdorných ocelí AISI 304 a 316 po 1000 h expozici v argonu při teplotách 600 a 700°C s účinným obsahem chromu Cr_{eff} a střední velikostí zrna (μm)

Označení materiálu	Účinný obsah chromu	Stř. veli- kost zrna (μm)	C_a (C/cm^2)		$C_{a.GBA}(C)$	
			600°C	700°C	600°C	700°C
3	10,68	30,2	0,989	0,627	0,041	0,026
4	9,86	30,2	2,316	1,833	0,096	0,076
5	9,17	30,2	2,630	2,075	0,109	0,086
7	12,68	30,2	0,495	0,314	0,020	0,013
8E	9,44	17,6	1,534	1,224	0,104	0,083
9E	7,83	17,6	1,992	1,589	0,135	0,107
11E	11,13	17,6	0,538	0,339	0,036	0,023
12E	7,06	17,6	1,181	0,080	0,080	0,051

Tab. 3: Srovnání hodnot reaktivačního náboje C_a (C/cm^2) a parametru $C_a.GBA$ (C) změřených na vzorcích optimalizovaných korozivzdorných ocelí AISI 304 a 316 jaderné čistoty po 1000 h expozici v peci při teplotě $600^\circ C$ s účinným obsahem chromu Cr_{eff} a střední velikostí zrna (μm)

Označení materiálu	Účinný obsah chromu	Stř. velikost zrna (μm)	C_a (C/cm^2)	$C_a.GBA$ (C)
13D	14,27	125	0,482	0,004
13F	14,27	177	0,529	0,004
14D	16,34	45	0	0
14F	16,34	88	0	0

Ing. Jiřina Hubáčková, fakulta hutnická VŠB
Doc. Ing. Vladimír Číhal, DrSc
Státní výzkumný ústav ochrany materiálu, Praha 9 - Běchovice
Akademik Karel Mazanec
fakulta hutnická VŠB, Tř. Vítězného února, Ostrava-Poruba

VLIV ŽIHÁNÍ OCELI TYPU 18%Cr10%NiTi V INTERVALU TEPLOT 550°C AŽ 850°C NA CHARAKTER KOROZNÍHO NAPADENÍ V OXIDAČNÍCH PROSTŘEDÍCH

Klasické austenitické korozivzdorné oceli typu 18%Cr10%NiTi mají stále široké využití jak v chemickém průmyslu, tak také v jaderné energetice. Studium jejich chování v oxidačním prostředí vroucí 65% HNO₃, umožňuje upřesnění názorů na precipitační procesy, probíhající v širokém teplotním intervalu 550 až 850°C a určující jejich korozní vlastnosti.

Použitý materiál a experimentální technika

Ke studiu byla použita ocel 08Cr18Ni10Ti, používaná pro spodní část kolektoru parogenerátoru VVER 440 o následujícím složení v hm. % : 0,05%C, 2,47%Mn, 0,48%Si, 0,019%P, 9,70%Ni, 17,96%Cr, 0,55%Ti, 0,08%S.

Zkušební vzorky byly podrobeny rozpouštěcímu žihání -A- 1050°C/6h/voda a doplňujícímu žihání v intervalu teplot 450 až 850°C po dobu 0,5 až 10³ hodin s následujícím ochlazením ve vodě. Kromě toho bylo aplikováno po rozpouštěcím žihání -A- třístupňové žihání na teplotách 680°C (I), 720°C (II), 800°C (III) podle schématu:

680°C/6-10h → 720°C/ 12-28h → 800°C/6-13h/voda

Uvedené třístupňové tepelné zpracování má funkci stabilizačního žihání a vede k dosažení požadovaných zvýšených mechanických vlastností /1/.

Na tepelně zpracovaných vzorcích, připravených podle ČSN 038169 byly provedeny korozní zkoušky ve vroucí 65% HNO₃ a doplňující zkoušky náchylnosti k mezikrystalové korozi standardní zkouška, příp. potenciokinetické polarizační měření (reaktivační metoda) /2/ v prostředí 2M H₂SO₄ + 0,01 KSCN za normální teploty s rychlostí změny potenciálu 9V h⁻¹. Kromě stanovení základních korozních a korozně elektrochemických vlastností bylo provedeno i hodnocení charakteru napadení povrchu pomocí světelné a řádkovací el. mikroskopie (JSM 50A) a měření průniku mezikrystalové koroze v příčném řezu. Dále byl prováděn strukturně-fázový rozbor na el. mikroskopu JEOL 200 CX (při urychlovacím napětí 160 kV), doplněném analyzáto-rem KEVEX, při čemž bylo použito také metody vystavení tenkých folií působení standardního roztoku nebo 65% HNO₃ za varu po dobu 5min. (ke stanovení korozních charakteristik přítomných fází /2/).

Popis a rozbor výsledků

Při hodnocení výsledků korozních zkoušek ve vroucí 65% HNO₃ bylo zjištěno, že v celém intervalu zkušebních teplot

450 až 850°C existují časové úseky, kdy dochází ke zvýšení korozní rychlosti. Za těchto podmínek bylo pozorováno mezikrystalové napadení povrchu vzorků. Nejvyšší korozní rychlosti byly zjištěny v oblasti teplot 550 a 600°C, kdy byla současně prokázána slabá až střední náchylnost k mezikrystalové korozi standardní zkouškou, případně se projevila reaktivace při potenciokinetické měření. Získané výsledky jsou uvedeny na obr. 1, kde vedle údajů o korozní rychlosti při zkoušce ve vroucí 65% HNO₃ je také označena oblast mezikrystalového napadení. Charakter napadení se však pro jednotlivé teploty žíhání v tomto prostředí poněkud liší, jak je vidět na obr. 2a,b,c. Při zcitlivění na teplotách 550-600°C bylo při kratších dobách výdrže pozorováno vedle napadení hranic zrn i přednostní napadení určitých krystalografických rovin, jak je vidět na obr.2a. Při delších dobách zcitlivění probíhá vedle mezikrystalové koroze také koroze po hranicích dvojčat, nekoherentních a při delších dobách výdrže na teplotě i koherentních - obr.2b.

Zvýšené korozní rychlosti, pozorované u vzorků, žíhaných v oblasti teplot 750 až 850°C jsou spojeny rovněž s mezikrystalovým napadením ve vroucí 65% HNO₃ - viz obr.2c; koroze povrchu zrn však není rovnoměrná, ale projevuje se tvorbou žlábků a mělkých důlků. Při zkouškách ve standardním roztoku se u vzorků, žíhaných v intervalu teplot 750 až 850°C náchylnost k mezikrystalové korozi neprojevila. Výsledky potenciokinetických měření však v některých případech naznačují možnost výskytu mezikrystalové koroze ve stopovém rozsahu. Při prodloužení doby výdrže na teplotě v tomto intervalu dochází k postupnému snižování korozní rychlosti ve vroucí 65% HNO₃ mezikrystalový charakter napadení mizí a přechází v poměrně rovnoměrnou korozi. Vzhled napadení na povrchu vzorku, žíhaného na teplotě 800°C po dobu 50 hodin, je vidět na obr.2d.

Mikrostrukturní rozbor prokázal ve všech případech zjištěného mezikrystalového napadení povrchu také průnik mezikrystalové koroze v příčném řezu. Vzhledem k tomu, že jednotlivé zkoušky byly ukončeny po rozdílných počtech cyklů (po dosažení zvýšené korozní rychlosti), nebylo možno provést kvantitativní porovnání jednotlivých vzorků. V případech, kdy korozní rychlost dosáhla hodnot $10 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ byly zjištěny po hranicích zrn průniky 150 až 250 μm , obr.3a, při korozní rychlosti $> 1 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ byly průniky 10 až 100 μm - obr.3b. Nejnižší korozní rychlosti jsou spojeny s nepatrným průnikem koroze v příčném řezu.

Pro upřesnění mechanismu precipitačních dějů, probíhajících ve sledovaném teplotním intervalu a limitujících korozně elektrochemické vlastnosti studované oceli, bylo proveden strukturně fázový rozbor tenkých folií pomocí transmisní el. mikroskopie, doplněný o hodnocení podmínek rozpouštění přítomných fází a oblastí hranic zrn.

U vzorků zcitlivěných za teplot 550 a 600°C byla prokázána precipitace karbidů typu M₂₃C₆ a přítomnost oblastí obohacených o chrom, které se přednostně rozpouštěly jak při vystavení folie účinku vroucího standardního roztoku, tak také vroucí 65% HNO₃ /3/.

V případech, kdy bylo zjištěno mezikrystalové napadení

(a zvýšená korozní rychlost) výhradně ve vroucí 65% HNO_3 - u vzorků, žíhaných v teplotní oblasti 700 až 850°C - bylo pozorováno rozpouštění přítomných částic, vyskytujících se jak v matici tak také na hranicích zrn, pouze při vystavení tenké folie působení vroucí HNO_3 - obr.4a. Je pravděpodobné, že nejen zvýšenou korozní rychlost, ale také mezikrystalový charakter napadení lze v uvedených případech spojit s precipitací karbidů TiC , které, jak bylo prokázáno /2/, jsou v uvedeném prostředí rozpustné. Nasvědčuje tomu nejen diskontinuální perforace oblastí hranic zrn při krátkodobém působení korozního prostředí na tenkou folii - obr.4a, ale také vzhled korozního napadení při dlouhodobé zkoušce ve vroucí 65% HNO_3 (obr.2c). Je vidět, že u nezcitlivěných vzorků koroze rozhraní neprobíhá rovnoměrně a spojitě jako v případě výskytu ochuzení u vzorků zcitlivěných - obr.2b, ale je zřejmě iniciována v místech vyloučení karbidů TiC . K souvisejícímu leptání hranic zrn nezcitlivěných vzorků dochází až při delších dobách působení oxidačního prostředí, kdy při rozpouštění karbidů dochází ke změně korozních podmínek s posunem k transpassivitě /2/.

Zajímavý případ, z hlediska korozních vlastností v prostředí vroucí HNO_3 , představuje aplikace třístupňového žíhání na teplotách 680 → 720 → 800°C, které při individuálním použití v příslušném časovém intervalu leží v oblasti zvýšených korozních rychlostí a mezikrystalového charakteru napadení.

Při aplikaci celého cyklu žíhání je dosahováno, vedle dobré odolnosti proti mezikrystalové korozi, i nízkých korozních rychlostí ve vroucí 65% HNO_3 - 0,30 až 0,50 $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Rovněž odolnost proti následujícímu zcitlivění při nízkoteplotním ovlivnění je dobrá /1/, výrazně vyšší než u vzorků po rozpouštěcím žíhání nebo po obvykle používaném stabilizačním žíhání. Dosažení uvedených vlastností zřejmě souvisí se změnou v probíhajících precipitačních procesech, které limitují korozní chování studované oceli. Je důležité, aby při precipitaci částic, nerozpustných ve vroucí 65% HNO_3 , byla současně potlačena precipitace chromem bohatých karbidů M_{23}C_6 , vyvolávajících ochuzení hranic zrn o chrom.

Provedená strukturně fázová analýza, doplněná metodikou vystavení tenkých folií působení standardního roztoku a 65% HNO_3 za varu /3/ prokázala, že po provedeném třístupňovém žíhání jsou hranice zrn poměrně čisté a v žádném z obou roztoků nedochází k jejich přednostní perforaci. Ve struktuře byla vedle ojedinělých karbidů typu M_{23}C_6 zjištěna přítomnost velmi jemných jehlicovitých útvarů, identifikovaných jako CrN a směsi karbidů TiC , rozpustných v 65% HNO_3 a TiX v tomto prostředí nerozpustných. Vzhled struktury po vystavení tenké folie působení vroucí 65% HNO_3 je vidět na obr.4b, při čemž část částic zde zůstala nerozpouštěna. Oválné perforace přísluší místům, v nichž se rozpustily karbidy TiC a jemnější jehlicovité perforace přísluší místům původního výskytu CrN . Tyto částice nejsou sice v 65% HNO_3 rozpustné, avšak jejich vypadávaní zřejmě souvisí s charakterem jejich fázového rozhraní /3/.

Z uvedených výsledků vyplývá, že precipitační děje,

probíhající při žihání oceli typu 08Cr18Ni10Ti a ovlivňující její korozně elektrochemické vlastnosti se mohou projevit výrazně odlišně při jednostupňovém a vícešupňovém tepelném zpracování. Pozoruhodná je především nízká korozní rychlost v 65% HNO₃ po vícešupňovém tepelném zpracování, ve kterém jsou zahrnuty teploty 720 a 800°C, které při individuálním použití obvykle vyvolávají naopak vysoké korozní rychlosti, doprovázené mezikrystalovým charakterem napadení. Je pravděpodobné, že použitá kombinace tří teplot může výrazně ovlivňovat nejen kinetiku probíhající precipitace, ale také chemismus precipitujících fází.

Závěry

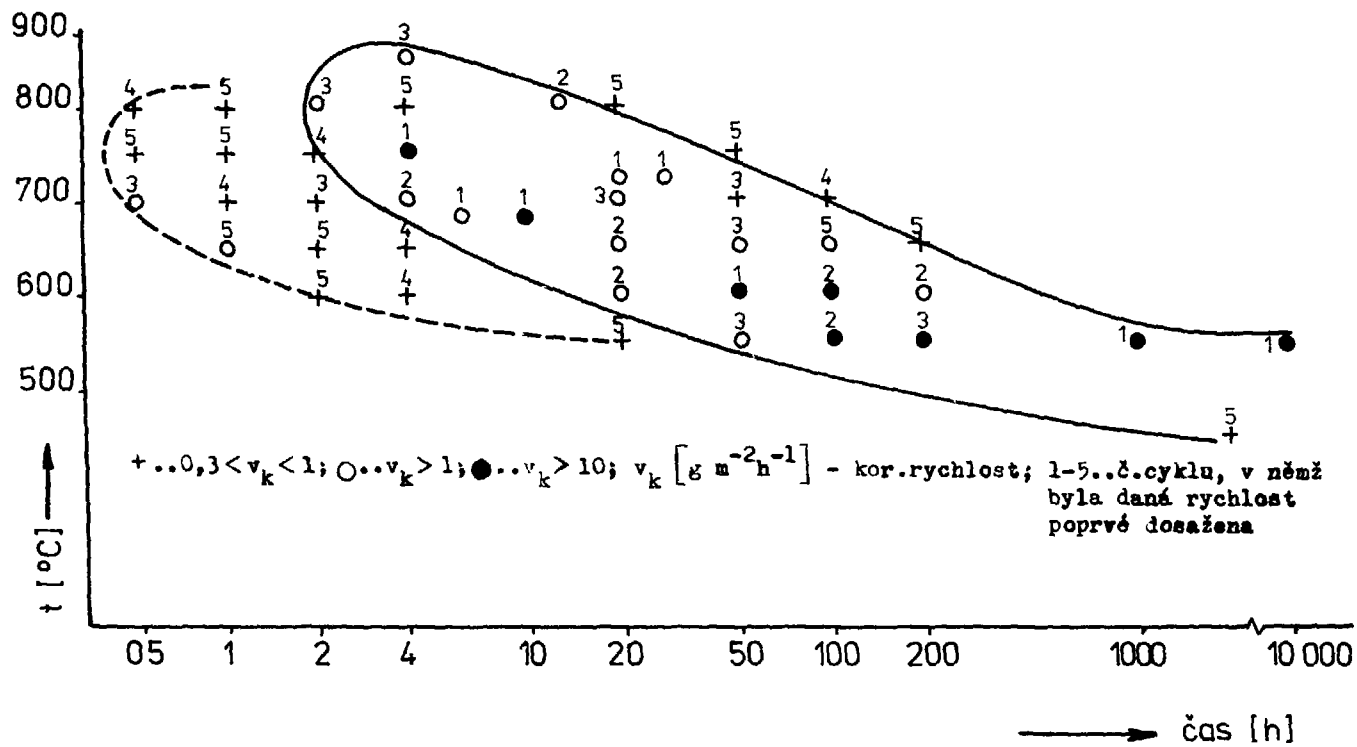
Při studiu korozně elektrochemických vlastností oceli 08Cr18Ni10Ti bylo zjištěno, že v intervalu žihacích teplot 450 až 850°C existuje pro každou teplotu časový úsek, kdy dochází ke zvýšení korozní rychlosti ve vroucí 65% HNO₃, které je spojeno s mezikrystalovým napadením v uvedeném prostředí.

Strukturně fázová analýza tenkých folií vystavených krátkodobému působení uvedeného prostředí ukázala, že mezikrystalové napadení u nezcitlivěných vzorků je iniciováno rozpouštěním TiC, diskontinuálně vyloučených na hranicích zrn. S prodloužením doby působení uvedeného prostředí při korozních zkouškách se napadení hranic zrn stává souvislejším v důsledku změn korozních podmínek s posunem k transpasivitě, ale na vzhledu napadení (podle REM) je iniciační působení TiC stále patrné.

Použití třístupňového žihání v intervalu teplot 680 až 800°C výrazně snižuje korozní rychlost ve vroucí 65% HNO₃ ve srovnání s účinkem jednostupňového žihání za srovnatelných podmínek. Použitá kombinace teplot ovlivňuje jak kinetiku precipitace tak zřejmě také chemismus precipitujících fází.

Literatura

1. Číhal V., Hubáčková J., Huliciová Z., Čapek F., Mazanec K.: Vliv žihání v intervalu teplot 680-800°C na strukturně korozní vlastnosti oceli typu 18%Cr10%NiTi, Oceli o vysokých užitečných vlastnostech, DT Ostrava, 1985
2. Číhal V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, Praha SNTL, 1984
3. Hubáčková J., Mazanec K., Číhal V., Vodárek V.: Vliv tepelného zpracování na strukturně závislé korozní charakteristiky ocelí typu 18%Cr10%NiTi, Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů, Karlovy Vary, 1985, 262



Obr.1 Korozní rychlosti, zjištěné při zkoušce oceli 08Ch18N10T ve vroucí 65% HNO₃

obr. 2a-d) Charakter koroziího napadení ve vroucí 65% HNO₃



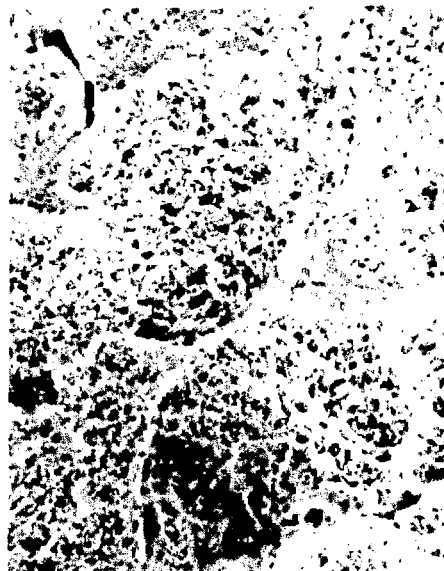
a) 550°C/100h ĚEMx50



b) 600°C/100h ĚEMx300



c) 800°C/2h ĚEMx500

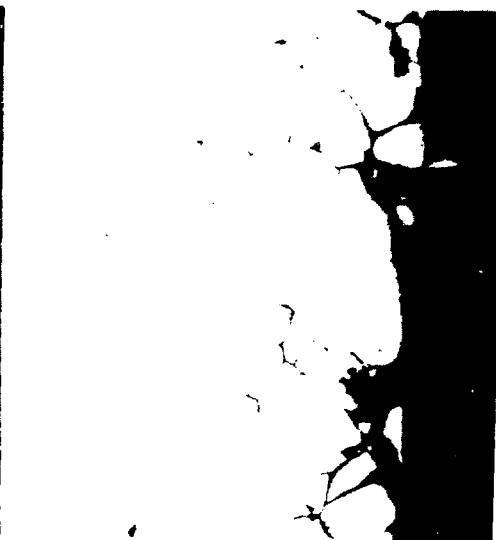


d) 800°C/50h ĚEMx600

obr.3) Průnik mezikrystalové koroze při zkoušce ve vroucí 65% HNO₃ v řezu při rozdílných koroziích rychlostech v_k



a) $v_k > 10 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ SMx250



b) $v_k > 1 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ SMx250

obr.4)

Tenké folie po vystavení vroucí 65% HNO₃ po dobu 5min.



a) $\Delta + 800^\circ \text{C} / 13 \text{h} / \text{voda}$ TEMx20000



b) $\Delta + 680^\circ \text{C} / 10 \text{h} \rightarrow 720^\circ \text{C} / 26,5 \text{h} \rightarrow 800^\circ \text{C} / 13 \text{h} / \text{voda}$ TEMx20000

VYUŽITÍ REAKTIVAČNÍ TECHNIKY PŘI HODNOCENÍ MEZIKRYSTALOVÉ KOROZE U OCELI 03Cr18Ni12Mo3

ÚVOD

Výskyt mezikystalové koroze /MKK/ u oceli a slitin je stále vážným problémem při jejich spolehlivém technickém využití. S vývojem odolnějších ocelí a slitin proti MKK a vzhledem k nutnosti zabezpečení jejich dlouhodobé a spolehlivé exploatace v jaderné energetickém strojírenství se zvyšují i nároky na podmínky hodnocení těchto materiálů. Jednou z cest je využití elektrochemických metod hodnocení náchylnosti k výskytu MKK, které mají proti běžně používaným zkouškám řadu výhod. Tyto metody jsou kvantitativní, velice rychlé, citlivé i při nízkém stupni zcitlivění a vzhledem k tomu, že se jedná o nedestruktivní zkoušení, lze je použít i k ověření odolnosti proti MKK na konkrétním hotovém výrobku.

V podstatě lze tyto elektrochemické metody rozdělit do tří skupin [1]. Nejpočetnější skupinu tvoří metody založené na hodnocení charakteristik potenciokinetické anodické polarizační křivky do oblasti pasivity [2], reaktivační potenciokinetické křivky z oblasti pasivity do oblasti korozního potenciálu [3 - 5] nebo kombinace obou těchto křivek [6,7]. Do druhé skupiny patří potenciostatické metody [8,9] a poslední skupinu pak tvoří měření potenciálu koroze nebo anodických polarizačních křivek pod kapkou elektrolytu [1].

Z počátku byly elektrochemické metody používány zejména při hodnocení náchylnosti k MKK u austenitických nerezavějících ocelí, avšak nedávno byly využity i při hodnocení feritických nerezavějících ocelí [10,11] a u slitin typu Incoloy 800 [12] a Incoloy 600 [13].

V předložené práci je hodnocena odolnost proti MKK u oceli 03Cr18Ni12Mo3 reaktivační technikou. Tato technika je založena na principu reaktivace pasivního stavu v závislosti na obsahu chromu v tuhém roztoku a určuje odolnost resp. náchylnost k MKK na základě rozdílu v odolnosti oblastí obohacených o chrom a oblastí, ve kterých nedošlo při zcitlivění ke snížení obsahu chromu [6].

POUŽITÝ MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

Ke studiu byla použita ocel 03Cr18Ni12Mo3 /odpovídající ČSN 17 350, AISI 316 L/, která byla vyrobena na zařízení VAKUVIT. Chemické složení sledovaných taveb /v hm. %/ a efektivní obsahy chromu jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I :

Označení	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cr _{ef}
A-výkovek	0,02	1,09	0,45	0,029	0,012	17,5	12,4	3,0	17,5
B-plech	0,02	1,21	0,36	0,033	0,016	17,3	13,5	2,8	16,8

Ke zkoušení byly použity vzorky oceli odebrané z výkovku o rozměrech 300x300x800 mm a z plechu o tloušťce 20 mm. V obou případech byla mikrostruktura po rozpouštěcím žihání (1050°C/voda)

tvořena austenitickou strukturou /s velikostí zrna podle ASTM 3 u materiálu A a 4 u materiálu B/ s obsahem delta feritu nižším než 0,5 %.

Pro zjišťování náchylnosti k MKK byly z oceli po rozpouštěcím žihání a po žihání na zcitlivění při teplotě 650°C po dobu 3,6,12,24,48,96 a 500 hodin vyrobeny vzorky pro elektrochemické měření o průměru 16 mm a tloušťce 3 mm.

Měření MKK reaktivační technikou podle [4] bylo provedeno na mikroprocesorově řízeném korozním systému M 350 /EG&G/ za těchto podmínek:

Elektrolyt : 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN

Teplota : 30°C \pm 2°C

Plocha vzorku: 1 cm²

Povrch vzorku: leštění diamantovou pastou 1 μ m

Pasivační potenciál /doba pasivace: +200 mV/2 min.

Rychlost polarizace při reaktivaci: 0,8 mVs⁻¹

Odvzdušnění elektrolytu: probublávání dusíkem

Po stanovení reaktivační potenciodynamické závislosti proud-potenciál /v oblasti potenciálů +0,2 V až korozní potenciál/ byl určen náboj reaktivace daný plochou pod reaktivační křivkou. Schématicky je vzhled reaktivačních polarizačních křivek pro zcitlivěnou a nezcitlivěnou ocel uveden na obr. 1. Je-li povrch oceli dostatečně pasivní, nedochází při reaktivaci k nárůstu proudové hustoty, zatímco u zcitlivěné oceli není v důsledku ochuzení hranic zrn o chrom vytvořená dostatečná pasivní vrstva a v těchto místech dochází k anodickému rozpouštění při reaktivaci a k nárůstu proudové hustoty.

Pro porovnání náchylnosti k MKK na základě změřeného reaktivačního náboje u oceli s různou velikostí zrna byl stanoven přepočtený parametr Pa, což je normalizovaný reaktivací náboj vypočtený ze vztahu $Pa=Q/GBA$, který reprezentuje náboj na cm² hranic zrn [4]. V tomto vztahu Q vyjadřuje reaktivační náboj a GBA plochu hranic zrn, vypočtenou ze vztahu $GBA=A_s [5,09544 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(0,34696 X)]$, kde A_s je plocha vzorku a X velikost zrna stanovená podle ASTM při 100 násobném zvětšení [4].

POPIS VÝSLEDKU

Naměřené reaktivační polarizační křivky po žihání na zcitlivění při teplotě 650°C po dobu 3 až 500 hodin jsou pro vzorky z tavby A uvedeny na obr. 2. Stejný vzhled křivek byl zjištěn i u tavby B. Naměřené hodnoty reaktivačního náboje Q, přepočteného normalizovaného reaktivačního náboje Pa a maximální reaktivační proudové hustoty j_a jsou pro vzorky z obou taveb shrnuty v tabulce II. Z tabulky je zřejmé, že s rostoucí dobou žihání se zvyšuje jak reaktivační proudová hustota, tak i hodnota náboje daná integrací plochy pod reaktivační křivkou. Pomocí REM bylo ověřeno, že stupeň mezikrystalového napadení hranic zrn se zvyšuje s dobou žihání na teplotě 650°C, přičemž nejvyšší -souvislé- napadení hranic zrn bylo pozorováno po izotermické výdrži 500 hodin. Při kratších dobách žihání na této teplotě se zmenšuje napadení hranic zrn; například po žihání 96 hodin je napadení hranic zrn nespojitě a vyskytuje se převážně v trojných bodech hranic zrn. Po žihání 48 hodin bylo pozorováno jen lokální napadení hranic zrn a pro kratší doby nebylo mezikrystalové napadení pomocí REM pozorováno,

přestože na polarizačních křivkách byla i pro kratší časy zaznamenána určitá odezva /viz obr. 2/. Porovnání obou taveb k mezikrystalové korozi je provedeno na obr. 3, na kterém jsou vyneseny hodnoty normalizovaného náboje Pa v závislosti na době žihání. Z obrázku je zřejmé, že v celém měřeném rozsahu žihání na zcitlivění vykazuje materiál odebraný z tavby A vyšší odolnost proti MKK než materiál tavby B.

Tabulka II

Výdrž na tepl. 650°C h	Tavba A			Tavba B		
	Q Ccm ⁻² Pa	ja ⁻² mAcmm ⁻²	ja ⁻² mAcmm ⁻²	Q Ccm ⁻² Pa	ja ⁻² mAcmm ⁻²	ja ⁻² mAcmm ⁻²
3	0,001	0,076	0,001	0,005	0,244	0,033
6	0,002	0,138	0,002	0,013	0,636	0,080
12	0,002	0,139	0,011	0,015	0,734	0,136
24	0,004	0,277	0,025	0,100	4,898	0,933
48	0,016	1,108	0,142	0,210	10,287	1,759
96	0,126	8,787	1,094	0,343	16,802	2,981
500	0,699	48,447	5,043	1,438	70,444	9,490

DISKUSE VÝSLEDKU

Je známo, že nestabilizovaná austenitická korozivzdorná ocel typu 02Cr18Ni12Mo3 nevykazuje náchylnost k MKK ve standardním roztoku $H_2SO_4 + CuSO_4 + Cu$. V případě, že nedošlo k precipitaci karbidů chromu na hranicích zrn a ke vzniku o chrom ochuzené zóny [14,15], zatímco v prostředí vroucí 65 % HNO_3 je pozorováno zvýšené napadení hranic zrn v případě vyššího obsahu nečistot [14,15].

V našem případě byla reaktivační technikou zjištěna vzrůstající náchylnost k MKK s dobou žihání 3 až 500 hodin na teplotě 650°C, i když pro kratší časy žihání nebyly na hranicích zrn pozorovány vyloučené karbidy chromu. U tavby A byly výsledky získané za použití reaktivační techniky porovnány s hodnocením ve standardním roztoku. Pomocí této zkoušky byla zjištěna pouze slabá náchylnost k MKK a to až po žihání 500 hodin /trhliny na deformovaném povrchu ohybem byly pozorovány až pomocí REM/. Uvedené zjištění odpovídá předpokladu, že tato zkouška je účinná pouze v případě, že dojde ke kontinuálnímu vyloučení karbidické fáze na hranicích zrn [3], přičemž šířka ochuzené zóny o chrom je přibližně 20 nm [16]. Z těchto výsledků lze usuzovat, že reaktivační technika je schopna zaznamenat i diskontinuální ochuzení hranic zrn o chrom v důsledku precipitace karbidů, ale rovněž i přediniciační stadia MKK, pravděpodobně spojená s počátečními stádii precipitace karbidů chromu. Při dostatečném obsahu chromu /nad 12%/ dochází na povrchu oceli k tvorbě pasivní vrstvy o tloušťce 2,5 - 5 nm [12], která je odolná při zkoušce ve standardním roztoku, avšak při reaktivaci, oblasti s obsahem chromu větším než 12%, ale menším než je jeho původní obsah, přispívají k hodnotě reaktivačního náboje, což umožňuje kvantitativní hodnocení náchylnosti k MKK i při poměrně velmi nízkém stupni zcitlivění.

Při žihání na teplotě 670°C dochází u tohoto typu oceli k rostoucí segregaci fosforu na hranicích zrn [15], což

se projevuje napadením hranic zrn ve vroucím roztoku 65% HNO₃. Při zkoušením standardním roztoku a při použití popsané reaktivační techniky se případný účinek segregace fosforu neprojeví zvýšeným napadením hranic zrn, poněvadž obě zkoušky reagují pouze na vznik ochuzené oblasti o chrom s nižší odolností pasivního filmu, jehož charakteristiky zřejmě nejsou v použitém korozním prostředí segregací fosforu ovlivněny [17].

Jak plyne z tabulky I bylo u sledovaných taveb provedeno i orientační stanovení hodnoty tzv. efektivního obsahu chromu vypočteného podle vztahu [18]:

$$Cr_{ef} = \%Cr - (0,18) \%Ni - (100) \%C + (1,42) \%Mo$$

Vyšší odolnost proti MKK, která byla zjištěna u materiálu odebraného z tavy A /viz obr. 3/, lze zřejmě spojit s vyšší hodnotou Cr_{ef} u této tavy v porovnání s materiálem odebraným z tavy B.

V současné době se reaktivační techniky stále více uplatňují při hodnocení MKK a dále se rozvíjejí. Jsou studovány různé podmínky měření náchylnosti k MKK, které se modifikují podle typu oceli nebo slitiny. Mění se např. některé parametry jako je složení a teplota elektrolytu, rychlost polarizace, příprava povrchu vzorku atd. Změna uvedených podmínek může výrazně ovlivnit podmínky hodnocení stupně náchylnosti k MKK, jak je vidět z obr. 4, na kterém je uvedena závislost změny reaktivačního náboje na rychlosti polarizace u studované oceli po žihání na zcitlivění při teplotě 650°C po dobu 500 hodin. Jak plyne z obr. 4, pro zcitlivěný stav existuje výrazná závislost aktivačního náboje na rychlosti polarizace. Dále bylo pozorováno, že stupeň napadení hranic zrn se snižuje s rostoucí rychlostí polarizace, přičemž při rychlosti polarizace vyšší než 3 mVs⁻¹ nebylo na příčném metalografickém výbrusu pozorováno mezikrystalové napadení. S klesající rychlostí polarizace se zvyšuje jak hloubka tak i šířka napadení hranic zrn měřená na povrchu vzorku. Při popisovaném hodnocení byla zvolena rychlost polarizace 0,8 mVs⁻¹, která leží v tranzitní oblasti nárůstu reaktivačního náboje. Při této rychlosti polarizace dochází k výraznému napadení ochuzené oblasti hranic zrn a případný vliv celkové /plošné/ koroze se ještě neprojevuje.

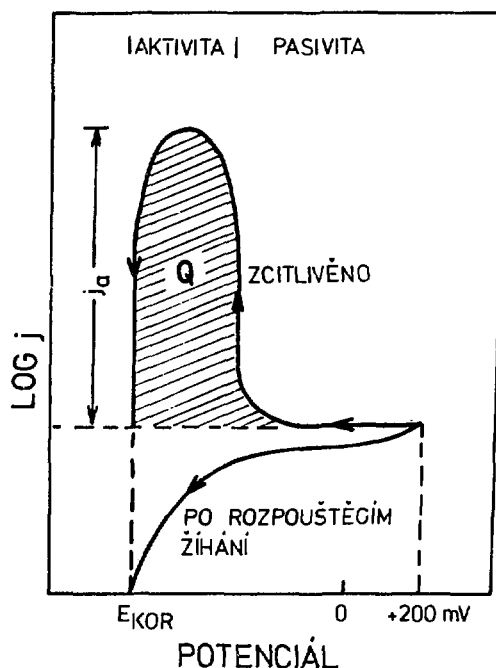
ZÁVĚRY

V předložené práci bylo provedeno hodnocení náchylnosti oceli 03Cr18Ni12Mo3 k MKK pomocí elektrochemické techniky /na základě hodnocení reaktivačního náboje/, včetně určení vlivu rychlosti polarizace na hodnotu reaktivačního náboje. Byly zjištěny kvantitativní údaje o vzrůstající náchylnosti studované oceli k MKK s rostoucí dobou žihání na zcitlivění při teplotě 650°C v rozmezí 3 až 500 hodin. Dále bylo ukázáno, že pomocí reaktivační techniky lze citlivě indikovat počáteční stadia rozvoje náchylnosti k MKK, která se ještě neprojeví při zkoušce ni v standardním roztoku.

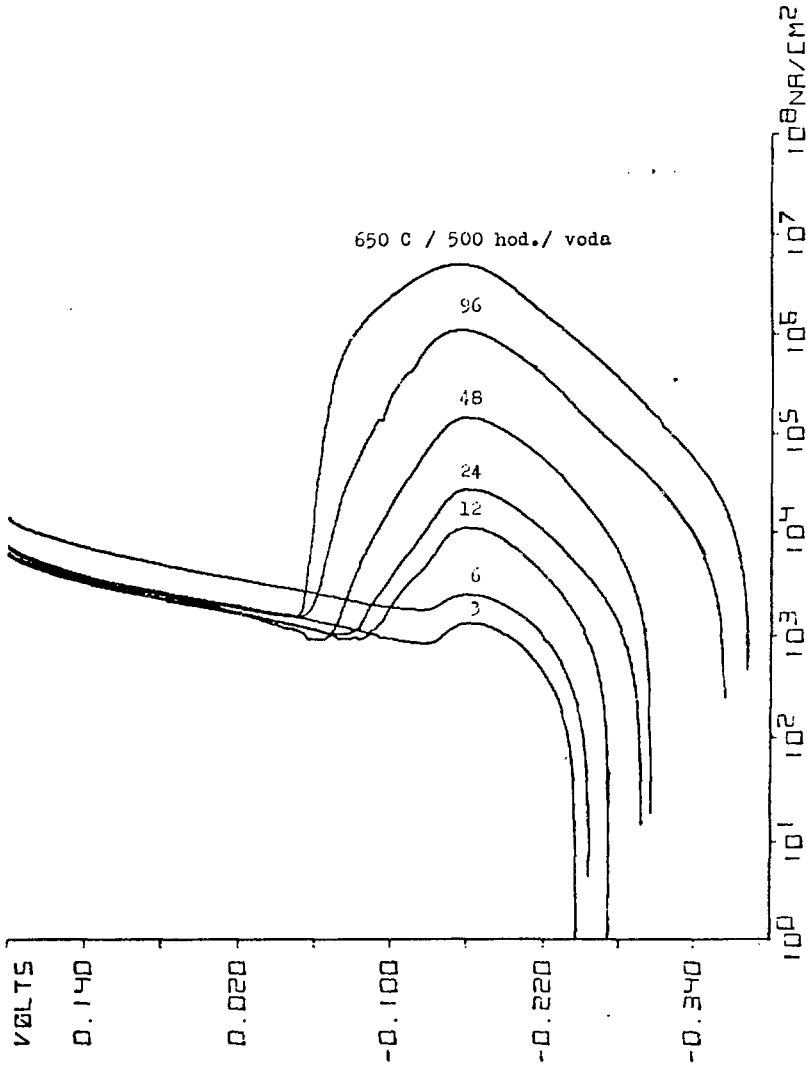
LITERATURA

- 1/ Tomašov N.D., Černova G.P., Raděckaja G.K., Ušanova M.M., Rutten M.J.: Zaščita metalov, 18, 1982, 208
- 2/ Volikova J.G., Petrova T.V., Lebeděv B.V.: Zaščita metalov, 15, 1979, 502

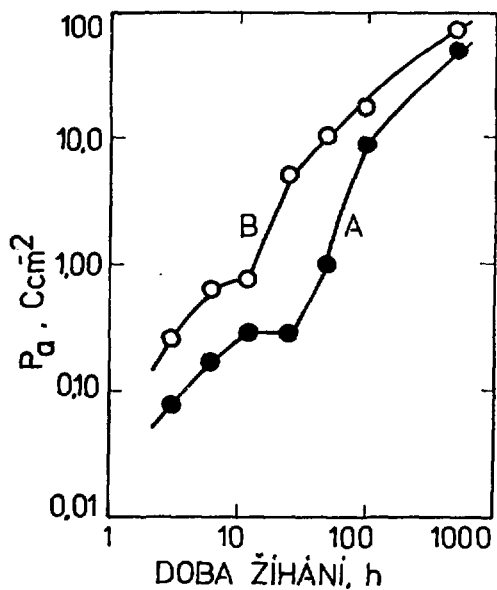
- 3/ Novák P., Štetec R., Franz F.: Corrosion, 31, 1975, 344
- 4/ Clarke W.L.: The EPR Method for Detection of Sensitization in Stainless Steels, General Electric Report, GEAP-24888, U.S. Nuclear Regulatory Commission, NUREG JCR-1095, 1981
- 5/ Charbonnier J.C., Jossie T.: Corrosion Science, 23, 1983, 1191
- 6/ Čihál V., Fůrychová I., Kubelka J.: Kovové materiály, 15, 1977, 111
- 7/ Majidi A.P., Streicher M.A.: Corrosion, 40, 1984, 584
- 8/ Medvěděva L.A., Knjaževa V.M., Kolotyркиn J.M., Babič S.G.: Zaščita metalov, 11, 1975, 699
- 9/ Tomašov N.D., Markova O.N., Sidorkina J.S., Bjekojeva G.P.: Zaščita metalov, 19, 1983, 740
- 10/ J.B.Lee: Corrosion and Corosion protection, Proceedings volume 81-8, 1981, 201, The Electrochemical Society-Corrosion Division, Pennington
- 11/ Sinigaglia D., Pastore T., Cigada A., Mazza B., Tamba A.: La metalurgia italiana, 1983, 473
- 12/ Borello A., La Barbera A., Mignone A., Vittori M.: Werkstoffe und Korrosion, 32, 1981, 332
- 13/ Bandy R., Van Royen D.: Corrosion, 40, 6, 1984
- 14/ Hooper R.A.E., Honess C.V.: Stainles Steel '77, Climax Molybdenum Company, 1977, 247
- 15/ Devine T.M., Briant C.L., Drummond B.J.: Scripta Met., 14, 1980, 1175
- 16/ Stawström C., Hillert M., JISI, 207, 1969, 77
- 17/ Charbonnier J.C., Thomas B.: Memoires et Etudes Scient. Revue de Metallurgie, 79, 1982, 681
- 18/ Fullman R.F.: Proc. Seminar in Countermeasures for Pipe Cracking in BWR's, Palo Alto, Calif., 1980, Electric Power Research Institute, paper 6.



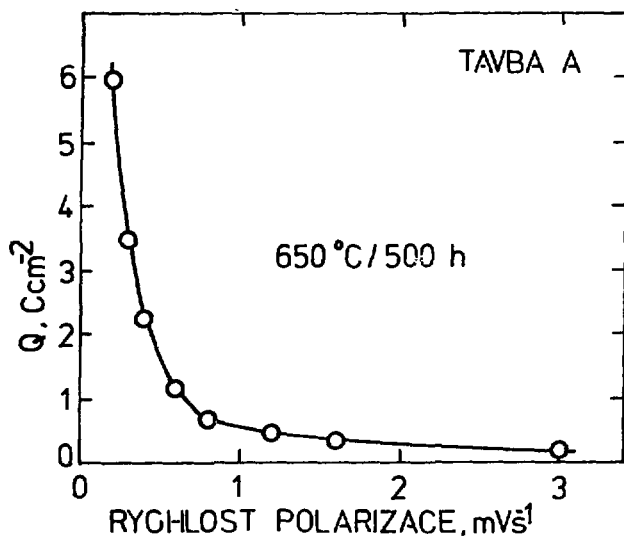
OBR. 1



OBR.2



OBR. 3



OBR. 4

Ing. Jaroslav Bystrianský, CSc., Ing. Milan Gottwald,
Ing. Jiří Mayer, Ing. Stanislav Závodný - VÚHŽ Dobrá

VLIV ZPRACOVÁNÍ POVRCHU KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ NA JEJICH KOROZNÍ ODOLNOST

Korozní odolnost austenitických CrNiMo ocelí v pasivním stavu je závislá na kvalitě povrchu a složení korozního média.

Zatímco v mnoha případech nelze kvalitu prostředí významněji ovlivnit, je korozní odolnost povrchu austenitických ocelí závislá na historii zpracování výrobků z těchto ocelí.

Je známo, že tvorba pasivující vrstvy je podmíněna minimální koncentrací Cr v oceli (pro většinu prostředí se uvádí obvykle min. 13% hm. Cr).

Zpracováním ocelí však může dojít ke vzniku oblastí ochuzených o Cr, jež jsou obtížněji pasivovatelné.

Obecně známým případem je zcitlivění austenitických CrNi ocelí k mezikrystalové korozi (MKK); k takovému stavu oceli dojde většinou po technologických chybách při jejím zpracování.

Jiný charakter vzniklých oblastí ochuzených o chrom je však pozorován i po tradičně vedených technologických operacích, jako je tepelné zpracování (TZ) nebo chemické zpracování (CHZ, např. moření).

Na rozdíl od zcitlivění k MKK, kdy ochuzené zóny vzniknou po hranicích zrn, dojde po těchto operacích k ochuzení o Cr v povrchové vrstvě oceli, čímž může být negativně ovlivněna kvalita pasivující vrstvy a následně korozní odolnost povrchu oceli.

Během tepelného zpracování (bez ochranné atmosféry) dojde v důsledku vyšší afinity Cr ke kyslíku k jeho intenzivnějšímu přechodu do oxidů (okují) než u ostatních složek oceli, tj. Fe, Ni. Pod vzniklými oxidy je možné zjistit sníženou koncentraci Cr.

K podobnému jevu dojde i po dlouhodobém TZ vakuovém (vyšší parc. tlaky Cr při daných teplotách).

Experimentální část

V experimentech byly používány komerční oceli ČSN 17241, 17247, 17356, případně laboratorní a poloprovozní tavby odpovídající uvedeným ČSN v obsahu hlavních legujících prvků s cíleně volenými obsahy Ti, Mn, S, C, N.

Vzorky byly vyrobeny z plechů tl. max. 5 mm, následně tepelné zpracování bylo provedeno při teplotách 1150 °C a případně dále ještě při 980 °C s různou dobou expozice a pecní atmosférou (argon, vakuum, vzduch).

Sledování koncentračního profilu legujících prvků v povrchové vrstvě bylo provedeno s využitím spektrometrie gama záření /1/. Vzorky ocelí (10 x 20 x 1 mm) byly aktivovány neutrony v jaderném reaktoru ÚJV Řež. V roztocích získaných řízeným

rozpuštěním ozářeného materiálu, byly kvantitativně stanoveny radionuklidy ^{51}Cr , ^{54}Fe , ^{54}Mn , ^{58}Co a ^{60}Co /2/.

Chemické zpracování povrchu modelující moření, dekontaminační procesy, elektrochemické leštění, bylo uskutečněno v laboratorních podmínkách. Koroz. zkoušky proběhly podle známých metodik /3-5/

Výsledky experimentů

Po vakuovém a oxidačním TZ bylo zjištěno ochuzení podpovrchové vrstvy o Cr do hloubky $10^2 - 10^3$ nm, což se projeví jednak sníženou pasivovatelností povrchu oceli, obr. 1, tak i sníženou odolností k BK, obr. 2.

K méně intenzivnímu ochuzení povrchové vrstvy o Cr však může dojít i při expozici povrchu oceli roztokům používaným při moření /6/.

Bylo zjištěno, že roztok $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ (5% + 5% hm., $t = 80 - 100^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h) /7/ způsobí přednostní rozpouštění Cr, čímž dojde k ochuzení povrchu o tento prvek do hloubky 5 - 10 nm, obr. 3.

Kyseliny používané nejčastěji k moření /6/ $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (10 + 2% hm.), HCl (20% hm.) toto nezpůsobí (u HCl dojde k přednostnímu rozpouštění Cr pouze po dobu max. 600 s).

Po expozici austenitických ocelí těmto roztokům (max. 1h) dojde naopak k obohacení povrchu o Cr (20 - 30% hm. Cr do hloubky 5 - 10 nm), významný je tento efekt zejména v lázni pasivační HNO_3 (20% hm., $\tau = 1$ h, $t = 50 - 80^\circ\text{C}$), kdy dojde ke zvýšení koncentrace Cr na 30 - 40% hm. (při přepočtu na kov).

Na rozdíl od lázni obsahujících HNO_3 , nemá však vrstva na povrchu oceli vytvořená v HCl pasivující charakter, je lehce stíratelná a obsahuje Cr jako velmi jemně rozptýlenou fázi, částečně karbidy a sulfidy Cr a Ti (C, S) /2/. Odolnost povrchu vytvořeného v lázních s HNO_3 je vyšší než po zpracování povrchu HCl , obr. 2, tab. 1.

Zamezení vzniku vrstvy oceli se zhoršenými korozními charakteristikami je možné buď úpravou TZ (ochranné nátěry, žíhání v ochranné atmosféře) nebo správně vedeným mořícím postupem, tj. moření (dekontaminací) neukončovat expozicí v $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ nebo HCl ; pokud možno doporučujeme používat lázeň HCl co nejméně, případně pouze v první fázi moření, při němž dojde k odleptání vrstvy ochuzené o Cr.

Po chemickém zpracování korozivzdorných ocelí stabilizovaných Ti však bylo zjištěno výrazné snížení odolnosti k BK.

Výsledky korozních zkoušek, které ukázaly negativní vliv Ti minoritních fází (typu MeTi (C, N, S)), byly interpretovány zejména takto:

- vznik mikroštrbin po CHZ povrchu v okolí minoritních fází, které pak fungují jako iniciační centra BK /8, 9/
- kumulací částic Ti (C, N, S) na povrchu dojde k urychlení katodické reakce /10/.

U laboratorních a poloprovozních taveb, s proměnnými obsahy Ti, Mn, S, C, N, bylo prokázáno snížení odolnosti k BK

s rostoucím obsahem jednotlivých prvků, obr. 4, tab. 1.

Výsledná korozní odolnost stabilizovaných ocelí tedy závisí nejen na vytvořeném chemickém stavu povrchu (kvalita pasivující vrstvy, odstranění vrstvy oceli ochuzené o Cr atp.), ale rovněž na tzv. fyzikálním stavu povrchu (přítomnost mikroštěrbín na povrchu, kumulace fází urychlujících průběh katodické reakce na povrchu oceli) /8, 9/.

Chemické zpracování povrchu způsobí u ocelí nestabilizovaných zlepšení chemického stavu povrchu (dojde k rozpuštění aktivních částic MnS a tím k vytvoření souvislé pasivující vrstvy), zatímco u stabilizovaných ocelí dojde v důsledku značné chemické stability k odhalení minoritních fází Ti a k vytvoření mikroštěrbín v jejich okolí a tím ke zhoršení fyzikálního stavu povrchu, obr. 5.

Velmi nepříznivě se projeví zejména koexistence částic MnS - TiS (chemicky aktivní - inaktivní částice), která již byla v ocelích typu Cr18Ni10T teoreticky i experimentálně prokázána /9/.

Při moření stabilizovaných ocelí po TZ dojde ke dvěma protichůdným dějům ovlivňujícím následnou korozní odolnost vytvořeného povrchu. Je to jednak zlepšení chemického stavu povrchu odstraněním vrstvy ochuzené o Cr a zhoršení fyzikálního stavu povrchu v průběhu moření (mikroštěrbiny, kumulace Ti částic na povrchu).

Závěry:

1. Byl prokázán negativní vliv C, S, Mn, Ti, N z hlediska odolnosti k bodové korozi ve stabilizovaných ocelích po jejich chemickém zpracování (moření, dekontaminaci, leštění).
2. Chemické zpracování povrchu stabilizovaných korozivzdorných ocelí je nutno vést kompromisně s ohledem na možný rozdílný průběh tvorby chemického a fyzikálního stavu povrchu.

Citovaná literatura

1. Pražák, M.; Sen, T.X.; Kuchyňka, O.: Electrochim. Acta, 1980, 25, 509 - 513
2. Bystrianský, J., Mayer, J.: 8. celostátní konference "Využití radionuklidů a ionizujícího záření v národním hospodářství", Deštné 10.-14.6.1985
Silber, R.; Judlová, A.: Zpráva SVÚOM, prosinec 1984
3. Frejman, L.I.; Pražák, M.; aj.: Zaščita Metallov 1984, 20, (5), 698 - 740
4. Návrh metodik pro elektrochemické zkoušky náchylnosti k BK - bude publikováno
5. Novák, P.; Štefec, R.; Franz, F.: Corrosion 1975, 21, (10), 344 - 347
6. Liņkin, J.N.: Chimičeskaja obrabotka stalnogo prokata, Kiev 1980
7. Posset, H.S.: Plating 1968, 55, (8), 833 - 838

8. Bystrianský, J.; Gottwald, M.; Prnka, T.; Závodný, S.:
4. mez. konf. RVHP, Varna, květen 1985, 118 - 121, 1. díl
9. Bystrianský, J.; Gottwald, M.; Prnka, T.: Oceli o vysokých
užitných vlastnostech, mez. konf. Ostrava, červen 1985, 263
10. Kolotyrkin, J.M.; Knjaževa, V.M.: Itogi nauki i tehniki,
Korroziija i zaščita ot korrozii, Izd. VINITI T.3, 1974, 179

a)

		K/gm ⁻² h ⁻¹			
Stav povrchu:	broušený	chemické zpracování:		HCl+/pasiv./ HNO ₃ +HF+/pasiv./	
tep.zprac.:					
1150 ^o C/1h/voda	3.9	29.6	/9.0/	27.5	/2.5/
1150 ^o C/1h/voda+					
980 ^o C/1h/voda	8.0	44.8	/22.8/	23.2	/13.0/

b)

		K/gm ⁻² h ⁻¹ (Ec/mV (SCE))				
tep.zprac.		900	950	1000	1100	1200
^o C/20',voda:						
	broušený	11,2	9,6	7,8	5,4	5,4
Stav povrchu						
	mořený+ /pasiv./	22,6 (62)	12,7 (65)	13,3 (84)	4,4 (115)	4,0 (130)
	kyselin. moření	42,1	45,0	37,9	21,0	17,0

Vysvětlivky: ocel: ČSN 17247 broušení: za mokra W.P.600

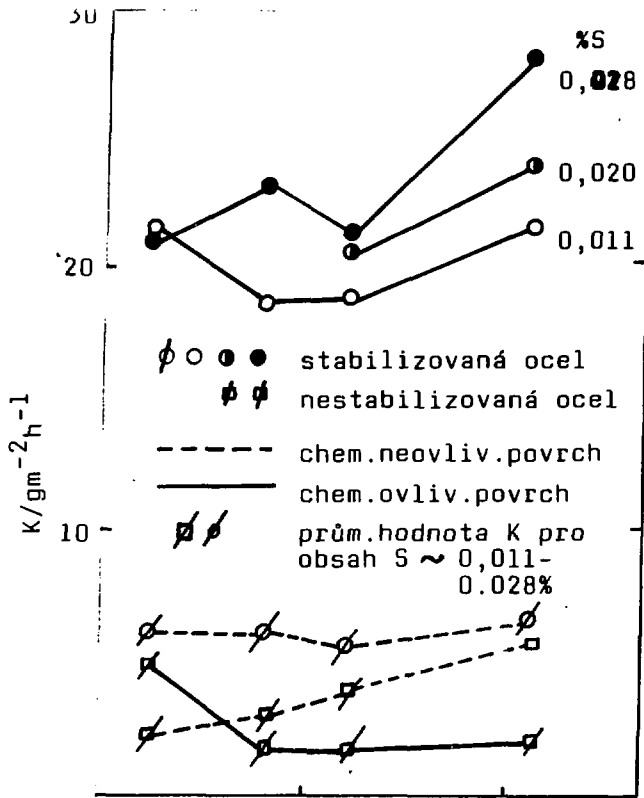
zkouška: K ~ 6%FeCl₃, 5h, 22-25^oC; Ec ~ 0,5 mol l⁻¹ NaCl
i = 0,1 mA cm⁻², 30 min.

a) chemické zpracování: 20% HCl, 20 min., 30^oC } +/pasiv./ =
10% HNO₃+2% HF, 20 min. } 20% HNO₃, 1h.
30^oC } 50-80^oC/

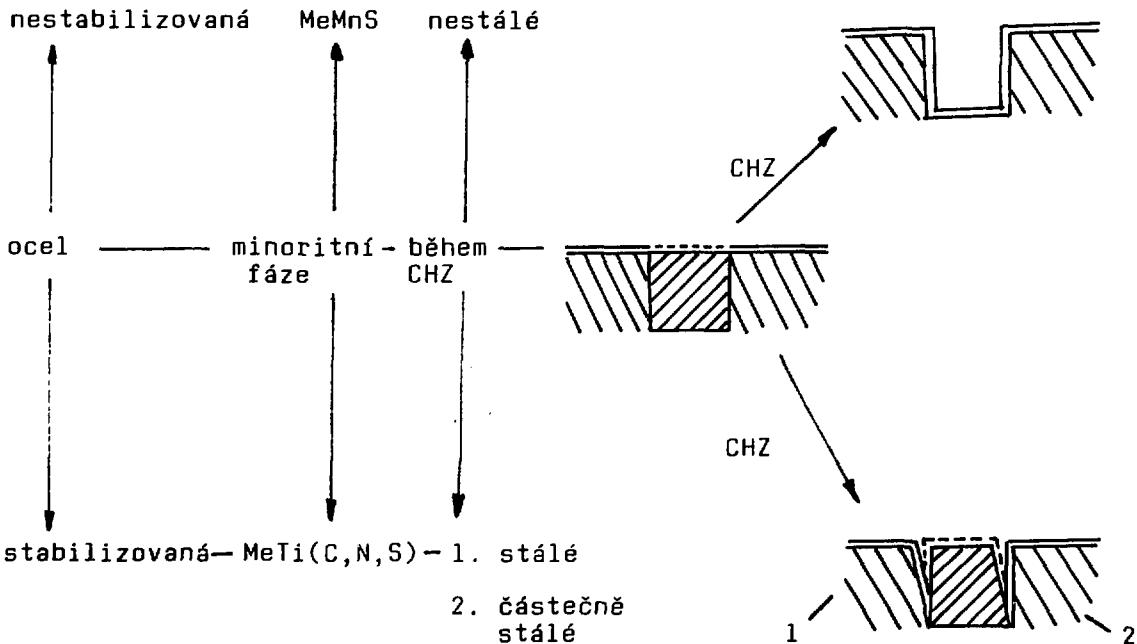
původní povrch broušený

b) mořený + pasivovaný: NaOH + NaH, 20% HCl, 5% KMnO₄+5%KOH,
10% HNO₃ + 2% HF, /pasiv./

kyselinavé moření: 20% HCl, 5% KMnO₄ + 5% KOH, 10% HNO₃+2% HF



Obr. 4 Odolnost oceli Cr18Ni10 (T) (laboratorní tavby) v závislosti na obsahu Mn, S, Ti a chemickém ovlivnění povrchu (HCl, $KMnO_4+KOH$, HNO_3+HF)



Obr. 5 Schematické znázornění vlivu chemického zpracování na fyzikální a chemický stav CrNi (Ti) ocelí

Ing. Jaroslav Bystřanský, CSc.†, Ing. Dagmar Fridrichová,
RNDr. Václav Mareš, Ing. Tasilo Prnka, DrSc.†
+ VÚHŽ Dobrá, ++ OHES FM - Mikrobiologie Třinec

SPOLUPUSOBNĚNÍ BAKTERIÍ PŘI KOROZNÍM NAPADENÍ AUSTENITICKÝCH OCELÍ

Úvod

Jako jedna z příčin intenzivního napadení velkoprostorových nádrží v Jaslovských Bohunicích bodovou korozí byla přijata i možnost spoluúčasti mikroorganismů /1, 2/.

Vzhledem k tomu, že se v ČSSR touto problematikou soustavně žádná organizace nezabývala /2/, bylo VÚHŽ Dobrá uloženo, aby ve výzkumném úkolu oborového plánu RVI, "Zlepšení vlastností plechů pro velkoprostorové nádrže jaderných elektráren typu VVER", byla mimo jiné sledována možnost spoluúčasti mikroorganismů při napadení austenitických korozivzdorných ocelí bodovou korozí.

V předloženém příspěvku jsou shrnuty výsledky první části experimentů, věnované ověření metodiky zkoušek, výběru "vhodných" druhů mikroorganismů a prostředí.

Práce v současné době pokračují.

Literární část

V korozní literatuře již dříve byly popsány případy korozního napadení legovaných ocelí s prokázanou účastí bakterií /3 - 8/.

Charakteristika bakterií, jež ovlivňují korozi ocelí /3, 9/

Bakterie oxidující síru

Z bakterií oxidujících síru jsou nejčastější příčinou korozních škod druhy rodu *Thiobacillus*, a to z důvodu, že se vyskytují všeobecně, a že produkují velké množství H_2SO_4 , aniž by při tom snížením pH byla zbrzděna jejich aktivita. Vyskytují se v místech, kde je k dispozici síra nebo oxidovatelné sloučeniny síry (S^{2-} , S, $S_2O_3^{2-}$).

Nejběžnější druhy rodu *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, se vyskytují samostatně - bez vytváření shluků.

Bakterie redukující sírany

Jedinými známými mikroorganismy, které mohou redukovat síru ve formě síranu, jsou bakterie rodů *Desulfovibrio* a *Desulfotomaculum*. Bakterie redukující sírany byly prokázány na celém světě a nacházejí se v zeminách, sladké i mořské vodě.

Jsou to obligátní anaerobní mikroorganismy, často žijící v místech chudých na kyslík jinak aerobního prostředí (pod usazeninami nebo nárůsty jiných organismů).

Jsou aktivnější v prostředích s nižším oxidačně-redukčním potenciálem, než při pouze bezkyslíkatých poměrech. Za nepřítomnosti kyslíku však H_2S vytvořený velkým počtem aktivních bakterií způsobí pokles oxidačně-redukčního potenciálu na optimální hladinu asi 100 mV (SHE). Teplotní rozmezí 25-35°C se zdá

být optimální, avšak aktivní bakterie byly zjištěny v rozmezí teplot 0 - 80°C. Optimální pH je 7,2 - 7,5, aktivita ustává při pH > 9,0 nebo pH < 5,0.

Obsah síranů v přirozených prostředích je obvykle dostatečný, minimum pro rozmnožování v mořské vodě je udáváno hodnotou $3 \cdot 10^{-4}$ mol \cdot l $^{-1}$ SO $_4$.

Pokud síran chybí, může být nahrazen thiosíranem. Bakterie redukuje sírany mohou ve svém okolí vyvolat pozoruhodně vysoké obsahy H $_2$ S, aniž by tím byla ovlivněna jejich aktivita.

Železité bakterie

Pod označením "bakterie koloběhu železa" je shrnuto několik druhů bakterií, zjištěných v koncentrátech vyloučených sloučenin železa, kromě jiného jako tzv. tuberkuly.

Železité bakterie jsou běžné ve sladké vodě s obsahem Fe $^{2+}$ či Mn $^{2+}$. Jejich přítomnost může být indikována žlutooranžovými (Fe) či hnědočernými (Mn) povlaky. Většina druhů je aerobní, většinou vyžadující jen malý obsah kyslíku (řádově 0,1 mg l $^{-1}$).

Energii většinou získávají oxidací Fe $^{2+} \rightarrow$ Fe $^{3+} + e$, některé heterotrofní kmeny oxidací Mn $^{2+} \rightarrow$ Mn $^{3+}$ (4+) + 1 (2) e. U mnohých železitých bakterií je obtížné docílit rozmnožování v laboratorních podmínkách. Jejich největší aktivita je zjišťována v rozmezí hodnot pH = 4,0 - 10,0, při teplotách 5 - 40°C. Patří sem bakterie r. Siderocapsa, r. Ferrobacillus, r. Gallionella.

Slizotvorné bakterie

Mnohé mikroorganismy tvoří slizovité povlaky, které pak mohou sloužit jako podklad pro rozvoj ostatních korozně aktivních bakterií.

Slizová vrstva se skládá hlavně z polysacharidů. Bunečné polysacharidy slouží mikroorganismům jako látky rezervní, stavební a ochranné.

Zde jsou zahrnuty bakterie r. Aerobacter, Bacilus, Pseudomonas, Actinobacter, Aeromonas, v odpadních vodách pak zejména r. Sphaerotilus a Beggiatoa.

Obecné znaky korozního napadení korozivzdorných ocelí za spoluúčasti mikroorganismů /3, 7, 8, 11/

Na základě literárních údajů popisujících poškození korozivzdorných ocelí za spoluúčasti mikroorganismů je možné shrnout některé obecné jevy napadení:

1. Většina poškození byla provázena nánosy na povrchu ocelí (filmy slizu, načervenalé nánosy Fe (r. Gallionella), ostře žluté nánosy elementární síry (r. Beggiatoa).
2. Vznik napadení byl pozorován převážně na poškozeném povrchu; v místech svarů, pory v oceli.
3. Zdrojem mikroorganismů byla ve většině případů voda s obsahem 50 - 200 mg l $^{-1}$ Cl $^{-}$. Napadení bylo pozorováno i pod vrstvou kondenzující vlhkosti (r. Gallionella).
4. V přítomnosti bakterií redukujících sírany jsou na povrchu ocele nalézány otevřené důlky nebo naleptaná místa pozorovatelná pouhým okem.

Bakterie r. *Gallionella* byly nalezeny s napadením, projevu-
jícím se vznikem rozsáhlých důlků, jež ale ústí na povrch
malým otvorem, pozorovatelným mnohdy při zvětšení.

Experimentální část

K provedení korozních zkoušek, expozičních a elektroche-
mických, byly použity plechy z oceli ČSN 17241 (60x25x1 mm)
ve stavu po válcování zastudena, případně navíc omořené.

Pro expoziční zkoušky bylo připraveno 12 různých kultivač-
ních roztoků s koncentrací $c(\text{Cl}^-) = 0,500$ a 2000 mg l^{-1} ,
tab. 1. K ověření vlivu základního složení roztoků, byly při-
praveny roztoky NaCl a FeCl_3 s odpovídající koncentrací
 $c(\text{Cl}^-) = 500, 2000 \text{ mg l}^{-1}$ a různým pH = 1,3, 7, tab. 2.

Inokulem byla směs ubiquitních bakterií odebraných z růz-
ných zdrojů vody v přírodě.

Sterilizace kultivačních roztoků byla uskutečněna v auto-
klávu při $115^\circ\text{C}/20 \text{ min}$.

Expoziční zkoušky probíhaly v předem sterilizovaných
kultivačních roztocích (celkový objem roztoku byl 0,5 l).
Po inokulaci všech roztoků (72) byla polovina expozičních ná-
dob s roztoky (36) znovu sterilizována a tyto zkoušky byly
považovány za sterilní kontrolu. Po úpravě pH (H_2SO_4 , NaOH)
byly do roztoků zavšeny vzorky oceli, předem sterilované
v chloroformu a éteru. Láhve byly uzavřeny vatovou zátkou
pro umožnění přístupu vzduchu, případně byla na hladinu nane-
sena vrstva parafinového oleje pro vytvoření anaerobních pod-
mínek.

Po dobu expozice (56 dnů) byly expoziční nádoby umístěny
v tmavé termostátované místnosti ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ$).

Na začátku měření a dále po 7 dnech byl měřen korozní
potenciál vzorků a redoxní potenciál roztoků, Pt a SCE
elektrodou, orientačně byl zjišťován rozdíl redoxních poten-
ciálů u dna a hladiny jednotlivých roztoků.

Ve sterilních médiích byly uvedené parametry změřeny jen
na začátku a konci zkoušek. Mezi jednotlivými měřeními byly
elektrody sterilovány ponorem v roztoku kyseliny peroxiactové.
Po ukončení zkoušek byly z vzorků odstraněny sedimenty.

Kultivační roztoky byly dále použity ke stanovení pH a
polarizačním měřením (určení potenciálů bodové koroze, katodic-
ké polarizační křivky).

Výsledky zkoušek a diskuse

Pozorovatelné korozní napadení bylo zjištěno v prostře-
dích č. IV, VI, tab. 1, a to v roztocích c koncentrací
 $c(\text{Cl}^-) = 2000 \text{ mg l}^{-1}$. U vzorku umístěného v roztoku č. IV
byla zjištěna intenzivní štěrbínová koroze na hraně, zatímco
vzorek umístěný v prostředí č. VI byl napaden bodovou korozí,
příčemž důlek byl pokryt tenkou "blankou" oceli a na povrch
ústil malými otvory.

V prostředí č. V byly zjištěny korozní úbytky ve sterilov-
vaných i inokulovaných roztocích, zřejmě vlivem jeho vyšší

agresivity. Napadení pozorované ve sterilním prostředí č. VIII (zelené a purpurové sírné bakterie) je možné přičíst nevhodnému umístění vzorku, ve vrstvě úsad. Tento vzorek měl výrazně zápornější korozní potenciál než ostatní vzorky umístěné ve sterilním prostředí.

V ostatních médiích byly korozní úbytky minimální, případně nezjistitelné a nepřesáhly zjištěné korozní rychlosti v modelových roztocích NaCl, FeCl₃, tab. 2.

V prostředích č. IV, VI, kde bylo pozorováno nejintenzivnější korozní napadení došlo i ke značnému snížení pH, tab. 1. Ve všech sterilizovaných médiích byly změny pH minimální.

Na základě změřené časové závislosti korozního potenciálu byla prostředí rozdělena do dvou skupin:

- 1. skupina obsahovala prostředí, v nichž se korozní potenciál pohyboval ve výrazně záporných oblastech ($E_k \sim -0,3$ až $-0,6$ v (SCE)). U vzorků této skupiny byla možnost existence pasivity nepravděpodobná (č. I, II, III, VIII, IX, XI, XII).
Ve většině těchto prostředích korozní úbytky zjištěny nebyly; je proto pravděpodobné, že hodnoty E_k byly ovlivněny povlaky neušlechtilé povahy (FeS apod.), obr. 1a.

- 2. skupina prostředí byla charakterizována hodnotou korozního potenciálu v oblasti pasivity austenitických ocelí $E_k \sim -0,1$ až $0,6$ v(SCE) (č. IV, V, VI, VII, X), tj. v oblastech umožňujících vznik a rozvoj bodové a šterbinové koroze, obr. 1b.

Obtíže vzniklé při stanovování BK přímo v kultivačních médiích, tj. nevýrazný vzestup proudu, výrazný posun potenciálů BK do kladné oblasti, byl způsoben inhibičním účinkem iontů přítomných v kultivačních roztocích a látek vznikajících metabolismem mikrobů a možnými vedlejšími oxidoredukčními reakcemi, srovn. tab. 1, tab. 2b.

V žádném případě nebylo napadení pozorováno v prostředích neobsahujících Cl⁻ ionty.

Vzhledem k tomu, že cílem práce bylo nalézt mikrobiální prostředí, kde vzniknou optimální podmínky pro iniciaci a šíření BK a jako inokula bylo použito ubiquitních mikroorganismů, byla měření prováděna v kultivačních médiích zaručujících optimální podmínky pro růst pouze vybraných druhů mikroorganismů.

Nevýhodou tohoto postupu však může být nemožnost spolupůsobení více druhů mikroorganismů a možný vliv prostředí na iniciaci BK (inhibice), tab. 2a.

Ze vzhledového hodnocení médií vyplývá, že v některých případech (č. V-VIII, XII) (tab. 1) nebyly udrženy sterilní podmínky buď nedokonalou sterilací expozičních láhví nebo infekcí během měření. Rozmnožení těchto baktérií bylo však pozorováno přibližně se čtyřtýdenním zpožděním proti nesterilním médiím. Také z průběhu všech katodických křivek vyplývá rozdíl mezi sterilním a nesterilním prostředím, a to i v případech, kdy sterilita udržena nebyla.

Z průběhu měření vyplynula některá fakta týkající se metodiky. Ivar vzorku je vyhovující, umístění je třeba volit

ve dvou polohách (svíslá exponovaná plocha, vodorovná exponovaná plocha), vzorky, nádoby i elektrody by měly být upraveny tak, aby se v co možná největší míře zamezilo kontaminaci roztoků (zejména při měření E_{k-s} a pod.), doplnit zkoušky i expozicemi v parní fázi.

Závěry

1. Korozní napadení lze očekávat v prostředích se sníženým pH a současnou přítomností chloridových iontů a v roztocích se zvýšeným oxidoredukčním potenciálem.
Na základě posouzení hodnot korozního potenciálu je největší pravděpodobnost vzniku bodové koroze austenitických nerezavějících ocelí v prostředích obsahujících Thiobakterie, bakterie *Ferrobacillus ferrooxidans* a bakterie rodu *Gallionella* (IV, VI, X).
V prostředích železitých bakterií, aktinomycét, bakterií r. *Beggiatoa*, bakterií redukujících sírany, zelených sirných a purpurových sirných bakterií nebyly splněny ani teoretické předpoklady vzniku bodové koroze (korozní potenciál se pohyboval jen v záporných hodnotách).
2. V prostředí Thiobakterií a bakterií *Ferrobacillus ferrooxidans* (ovšem vždy jen v přítomnosti Cl^- - iontů) lze očekávat napadení austenitických ocelí bodovou korozí.
3. Použitá metodika měření se jeví vyhovující, a dále bude používána s navrženými úpravami.

Citovaná literatura

1. Prnka, T. a kol.: Zpráva komise pro zjištění příčin koroze na velkoprostorových nádržích JE V2 Jaslovské Bohunice, Závěrečná zpráva, list. 1983, Dobrá
2. Kudlička, J. a kol.: Zpráva pracovní skupiny pro posouzení vlivu mikrobiologických faktorů na bodovou korozi velkoprostorových nádrží JE V2 Jaslovské Bohunice, Brno 1983
3. Fridrichová, D.: Diplomová práce, VŠCHT Praha, Katedra technologie vody a prostředí, květen 1984
4. Bystrianský, J.; Gottwald, M.: Zpráva pro jednání hlavní komise k objasnění příčin vzniku bodové koroze nádrží JE V2 v Jaslovských Bohunicích, VÚHŽ Dobrá, červen 1983
5. Gottwald, M. a kol.: "Zlepšení vlastností plechů pro velkoprostorové nádrže jaderných elektráren typu VVER", Zpráva pro průběžné oponentní řízení úkolu K-03-123-649 únor 1984, VÚHŽ Dobrá
6. Bystrianský, J.; Mareš, V.: "Výsledky korozních zkoušek za spoluúčasti mikroorganismů", Dobrá, 1985
7. Tatnall, R.: Mater.Perform., 1981, 20, č. 8, 41-48
8. Tatnall, R.: Mater.Perform. 1981, 20, č. 9, s. 32-38
9. Eistratt, K.; Thorén A.: Mikrobiell korrosion-en litteraturöversikt. Korrosionsinstitutet-č.zprávy 64080, Stokholm 1980
10. Daubner, I.: Mikrobiológia vody. Vyd. SAV Bratislava 1967
11. Tiller, A.K.: Microbial corrosion, NPL Teddington, March 1983, Proc.Conf. - The Metal Society - London 1983

Tab. 1 Výsledky korozních zkoušek v kultivačních médiích

Sledovaný parametr Uznačení a určení prostředí (M)	$K, mg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$		pH			Projev nárůstu v kultivačním médiu podle lit. (10)		Charakter korozního napadení vzorků		Potenciály bodové koroze Enp (Ecp)/mV (SCC)	
	ST	IN	10 den	56. den		SI	IN	ST	IN	ST	IN
			ST+IN	ST	IN						
I. Starkeyova půda (bakterie redukující sírany)			7,3	7,7-8,2	8,6	-	+				
II. Půda pro kultivaci železitých bakterií			7,4	7,7-7,2	9,3	-	+				
III. Půda č. II, pH = 4,5 - 5			4,6	5,2-5,9	8,3	-	+				
IV. Starkeyova půda pro thiobakterie		10	6,7	6,8	4,0	-	+			KH	60 (-80) 710 (250)
V. Půda č. IV, pH = 3,5	25	3 20	3,7	2,5-3,0	3,0	-	+			MD VD	570 (-150) 950 (300)
VI. Půda Silvermana a Lungrens (Ferrobacillus ferroxidans)	1	121	3,5	2,7	2,2	+	+			BK	870 (490) 780 (290)
VII. Půda č. IV + yeast extract + pepton	2 1	1 1	3,8	2,5-3,0	2,8		+			MD MD	750 (650) 770 (670)
VIII. Půda Van-Nielove a Larsenové (purpurové a zelené sírné bakterie)	22		7,5	6-8	5	-	+			RK	
IX. Půda Scottena-Stokesa (v. Beggiatoe)			6,5	6,3	8,4	-	+				
X. Půda pro kultivaci bakterií v. Gallionella ferruginea			6,4	6,5	4,4	-	+				530 (210) 520 (220)
XI. Půda pro kultivaci aktinomycét			6,6	7,3	8,3	-	+				
XII. Půda č. I - anaerobní podmínky			7,0	7-8	8-9	-	+				

Vysvětlivky:

- 1) při zjištění koroz. úbytků jsou hodnoty ve sl. zařazeny podle koncentrace Cl^- :
 $c(Cl^-) < 0 \text{ mg l}^{-1}$
500
2000
- 2) V hodnocení kultivačního média je souhlas (+) nebo nesouhlas (-) s projevem pozitivního nárůstu podle lit. (10)
- 3) Charakter napadení
KH...koroz. hřben
MD...malé důlky
VD...velké důlky
BK...bodové koroze
RK...rovnárná koroze
Sefazení ve sl.-viz 1)

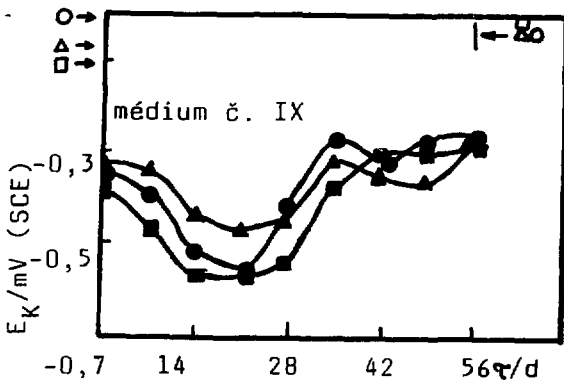
Tab. 2 Výsledky modelových korozních zkoušek

		K/mg m ⁻² h ⁻¹					
c(Cl ⁻) mg l ⁻¹		500			2000		
pH		1	3 - 4	7	1	3 - 4	7
NaCl	1835	1	1	5	600	4	6
FeCl ₃	102	9	9	-	97	76	-

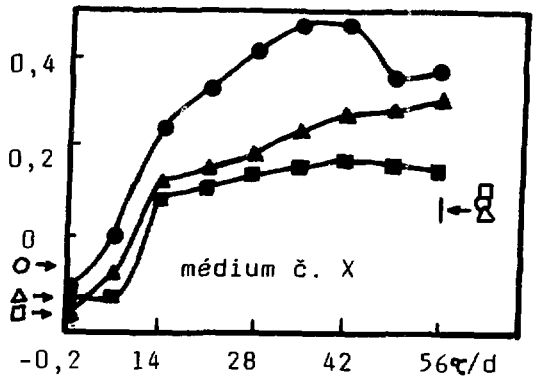
a)

		Enp	Ecp	Ec/mV (SCE)
NaCl	500	605	420	406
pH=7		-----		
c(Cl ⁻)	2000	430	269	240

b)



Obr. 1a



Obr. 1b

Obr. 1 Typické závislosti $E_K - \tau$ pro média: 1a) skupiny č. 1 (I, II, III, VIII, IX, XI^K, XII); 1b) skupiny č. 2 (IV, V, VI, VII, X); $c(\text{Cl}^-) = 0 \text{ mg l}^{-1}$ ○●, 500 mg l^{-1} △▲, 2000 mg l^{-1} □■. Prostředí inokulovaná ●▲■; sterilizovaná ○△□ - (měřeno pouze 0. a 56. den)

VZTAH FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH PODMÍNEK PROSTŘEDÍ A KOROZE NT ČÁSTI TURBIN

Jedním z procesů ovlivňujících spolehlivost a bezporuchovost nízkotlakých částí parních turbin velkých výkonů je degradace materiálu korozními a korozně-erozními ději. Zvýšený výskyt poruch ovlivněný těmito ději soustředil pozornost na dva hlavní okruhy. Vznik korozně-napěťových trhlin a jejich šíření u rotorů a disků vyráběných z nízkolegovaných CrMoV ocelí a poškozování lopatek koncových stupňů interakcí korozně-erozního a cyklického napěťového namáhání. Rostoucí výskyt poruch od poloviny 60. let, zejména v USA vede k systematickému výzkumu nejen používaných materiálů, ale také mechanismů uplatňujících se v provozu velkých fosilních i jaderných energetických celků. Hlavní mechanismy působícími v parních turbinách velkých výkonů jsou: korozní úsava, korozní praskání pod napětím, bodová a erozní koroze. Korozní úsava a bodová koroze turbinových lopatek a korozní praskání disků rotorů jsou obvykle dva nejdražší korozní problémy, vyskytující se v různé době od zahájení provozu v intervalu několika měsíců až 20 i více let.

Charakteristickým rysem NT části turbin je postup páry od mírně přehřáté k vlhké s obsahem vlhkosti $< 20\%$. Je zjištěno, že vliv provozních podmínek, nejčastěji kvalitativního a kvantitativního složení příměsí páry se nejsilněji projevuje na úseku počátku kondensace páry t.zv. Wilsonově linií. Řešení problematiky postupuje společně v zásadě dvěma směry.

1. Vývoj materiálů s vysokými hodnotami mechanických vlastností a malou citlivostí k procesům korozního poškozování.
2. Dosažení vysoké čistoty páry.

Příměsí v páře kromě vlivu na vznik korozních procesů vytváří úsady v průtočných částech turbíny, snižující účinnost. Hlavní složkami vznikajících úsad v jednotlivých stupních turbíny jsou oxidy: Cu; Fe; Si; křemičitany a sloučeniny Ca a Mg, jejichž rozpustnost je závislá na tlakovém spádu. Rozpustnost oxidu měďnatého /Obr. 1./ prudce klesá se snížením tlaku páry, což podmiňuje přísné požadavky norem na obsah Cu^{++} v napájecích vodách (5 $\mu\text{g}/\text{l}$). Analogické je chování CaSO_4 a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Příklad teoretického průběhu rozpustnosti hlavních příměsí pro jednotlivé stupně turbíny K-300-240 je uveden na obr. 2. Na rozdíl od oxidu měďnatého je zóna vypadnutí oxidů železa rovnoměrně roztažena prakticky po celé průtočné části turbíny. Normy obsahu příměsí v páře postupující do turbíny jsou obvykle určovány ve vztahu k jejich rozpustnosti v zóně přechodu od přehřáté páry k nasycené. Celkem malé tlaky charakteristické pro tento přechod v turbinách nadkritických parametrů (kolem 50 kPa) při $x=1$ by potřebovaly snížení měčistoty na prakticky nedosažitelnou hladinu. Proto dosáhnout úplné nepřítomnosti úsad na všech stupních je prakticky nemožné. Příklad distribuce úsad v průtočné části turbíny je na obr. 3. Tato distribuce je ovlivňována dobou a provozním režimem bloku. Stupeň znečištění páry je závislý na vodním režimu daného energetického bloku, jeho materiálovém obsazení hlavních konstrukčních částí a provozních podmínkách. Přes vysokou techniku přípravy vody, zejména v jaderných elektrárnách, existuje ve vodě a páře v koncových částech více než 50 různých sloučenin oxidů, silikátů, sulfátů, karbonátů, chloridů atd.

Vznik důlků a korozní úrava v oblasti linie nasycení /Wilsonova linie/ je spjat s průběhem expanze páry y kořenovém a periférním úseku příslušných turbinových stupňů. Ve srovnání se středním úsekem probíhá expanze páry se zřejmým zpeřdováním přechodů přes linii nasycení $x=1$, v souvislosti s průběhem turbulence, zejména při proměnném zatížení turbosoustrojí. Příkladem je distribuce vlhkosti páry v průtočné části turbíny K-300-240 na obr.4. V přechodové oblasti jsou úseky lopatek vystaveny jednak působení kapalně fáze (ovlhčení a stékání) obsahující agresivní ionty a současně střetům s aerosolem vlhké páry obsahující kapičky vody, tuhé částice oxidů Fe a Si a jemné kapalně částičky NaCl a NaOH unášené proudem páry. Tím je jednak ovlivňován proces kondenzace páry vytvářením center heterogenní kondenzace a proměnlivých fyzikálně-chemických podmínek na povrchu kovu. Měření ukázala /3/, že už v zomě malé počáteční vlhkosti ($y \leq 1\%$) se vytváří na povrchu vrstvička ovlhčení tloušťky $\zeta_c < 80 \mu\text{m}$ a kromě toho vznikají jednotlivé mokré skvrny a průžky-pramínky kapalně fáze. Korozní procesy probíhají pak v důsledku komplexního působení chemických, elektrických a tepelných podmínek v místech nárazu kapek, paprsků kapaliny a tuhých mikročástic, a jsou aktivovány vysokými tlaky a teplotami v místě působení. V místech kontaktu se rovněž předpokládají značné rozdíly potenciálů. Jevy doprovázející nárazy částic kapaliny na povrch jsou velmi složité. Při nárazech vznikají proměnlivá zatížení povrchové vrstvy kovu, vedoucí k tvorbě povrchových mikrotrhlin a postupnému vytváření mikroskopických štěrbin, jejichž vznik je usnadňován adsorpcí látek (iontů i molekul povrchově aktivních) přítomných v prostředí mechanismem t.zv. Rebinderova efektu.

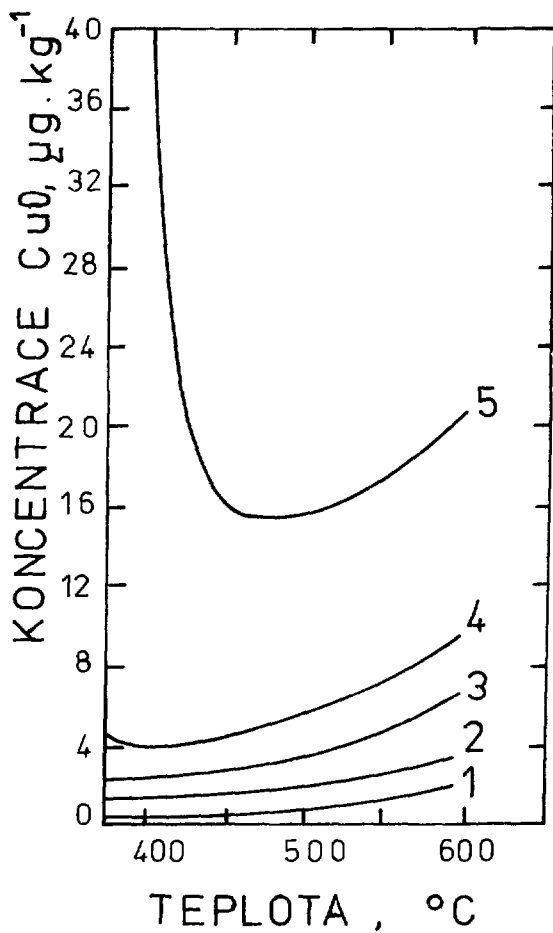
Pro 12% Cr martenzitické oceli uvádí Muller /4/, že korozně-únavové chování je závislé na mechanismu mezi dvěma extrémními chování, kterými jsou pittingování a stabilní pasivita. Když je korozním mechanismem pittingování, pak všeobecně řečeno není žádná mez korozní úravy, zatímco při mechanismu stabilní pasivity se neukazuje významný pokles meze úravy v chloridovém roztoku na vzduchu. Z tohoto hlediska byla provedena řada experimentálních prací vyšetřujících podmínky prostředí vedoucí ke vzniku důlků pro tuto typickou lopatkovou ocel. Effertz a Forchhammer /5/ pozorováním výskytu důlků odhadli, že na jejich 12% Cr oceli se budou důlky objevovat v provzdušněných chloridových roztocích za 80°C při koncentracích chloridových iontů větší než $9 \times 10^{-3} \text{ N}$. Pro odvzdušněné roztoky ($c_{\text{O}_2} < 20 \mu\text{g/kg}$) při 80°C uvádí mez výskytu důlků mezi 10^{-4} a $8 \cdot 10^{-5} \text{ N}$. V protikladu jsou však údaje jejich potenciostatických měření E_p a E_{por} - depasivačního potenciálu a potenciálu koroze, které vykazovaly žádný výskyt důlkové koroze ve všech odvzdušněných chloridových roztocích bez ohledu na koncentraci chloridových iontů. Měření Schweideggera Muellera /6/ ukázala, že v přítomnosti štěrbin se pro jejich 12% Cr ocel při 60°C ve stagnujících odkysličených roztocích vždy vyskytuje štěrbinová koroze bez ohledu na koncentraci chloridových iontů. Měření limitní koncentrace chloridových iontů, nad kterou typická 12% Cr lopatková ocel při 80°C bude trpět štěrbinovou a důlkovou korozi byla pečlivě provedena A. Atrensem /7/ ve výzkumném středisku Brown-Boveri. Měření závislosti depasivačního potenciálu bodové koroze a potenciálu reaktivace pro martenzitickou ocel X20CrMoV 12 1 při 80°C ukázala výraznou závislost (obr.5) na koncentraci chloridových iontů. Závažným závěrem je určení vlivu geometrického uspořádání experimentálních podmínek měření na mezní oblasti koncentrací kyslíku a chloridových iontů, kdy uvedená ocel byla

napadána bodovou a šterbinovou korozi (obr. 6;7).

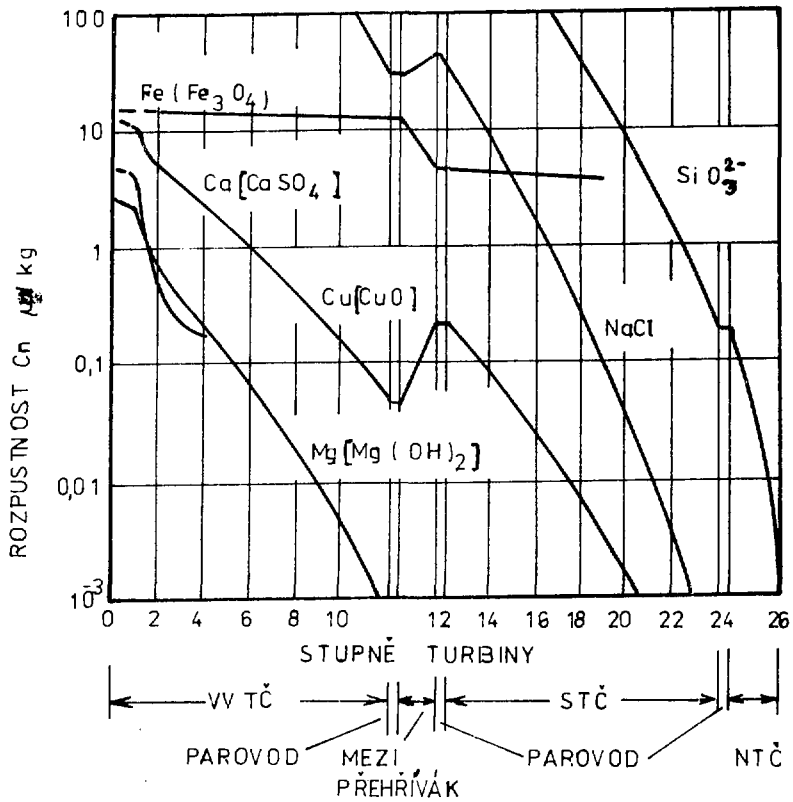
Výsledky koncentračních podmínek kyslíku a chloridových iontů vedoucí k bodovému koroznímu napadení 12% Cr ocelí zdůrazňují nutnost udržování vysoké čistoty páry a celého vodního režimu energetického celku. Vzhledem k velkým hmotovým průtokům páry, dlouhodobému provozu a možným mechanismům nakoncentrovávání agresivních iontů je však lokální překračování mezních koncentračních podmínek vedoucích k bodové korozi velmi pravděpodobné. Pro podrobnější zvážení dějů uplatňujících se v provozním energetickém celku, který je složitou dynamickou soustavou chybí v současné době ještě mnoho informací, zejména analýz, modelových. Nejsou např. známy účinky ochranné oxidické vrstvy komplexu spolupůsobících činitelů jako jsou nadzvukový tok, vibrační napětí, teplotní změny rezultující z vlnových rázů v oblasti Wilsonovy linie (její periodické posouvání - obr.3), mechanismy interakce aerosolu při vysokých rychlostech, chemické reaktivity jeho složek ani změny vlastností povrchových vrstev při dlouhodobém provozu a také účinky takovýchto činitelů na elektrochemii korozních dějů. Přestože v této oblasti probíhá celosvětově rozsáhlý výzkum jsou pro výrobce energetických zařízení velmi důležité pohotové výsledky relativního srovnávání chování vlastních konstrukčních materiálů v modelových prostředích. Zejména velká pozornost je věnována experimentálnímu zjišťování vlivu korozního prostředí na únavové vlastnosti a podmínky iniciace a šíření trhlin. Rozvoj poznatků v této oblasti je rovněž dlouhodobým zájmem a záměrem k.p. Škoda Plzeň.

Literatura:

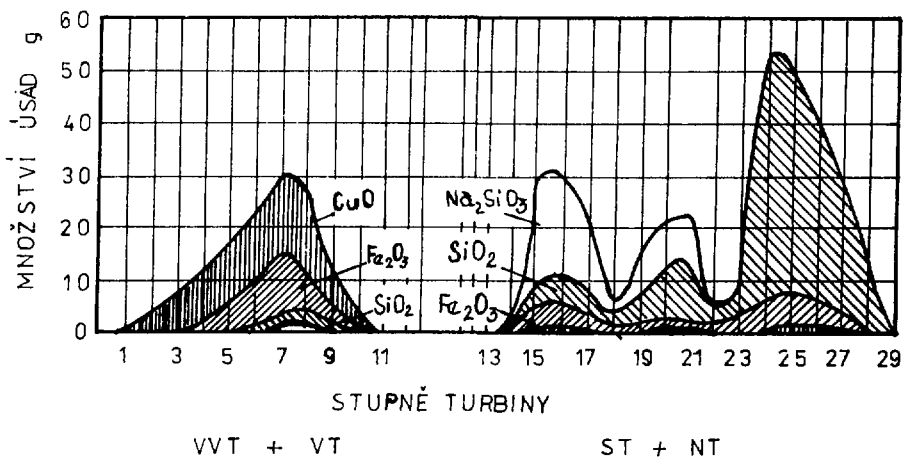
- /1/ P.A. Akoľzin : Vodnyj režim paroturbinných blokov svěřch-kritičeskich parametrov, Moskva 1972.
- /2/ O.A. Povarov : Teploenergetika, 1984, c.6, 20.
- /3/ R.A. Kantola : T.R. GEC, USA, 1982.
- /4/ M. Muller : Met. Trans. Vol.13A.649 (1982)
- /5/ P. Effertz, P.Forschhamer : Der Maschinenschaden, Vol.50,136 (1977)
- /6/ R.Schweidegger, R.O. Mueller : Werkstoffe und Korrosion Vol.31,387 (1980)
- /7/ A.Atrens : Corrosion, 39,483 (1983).



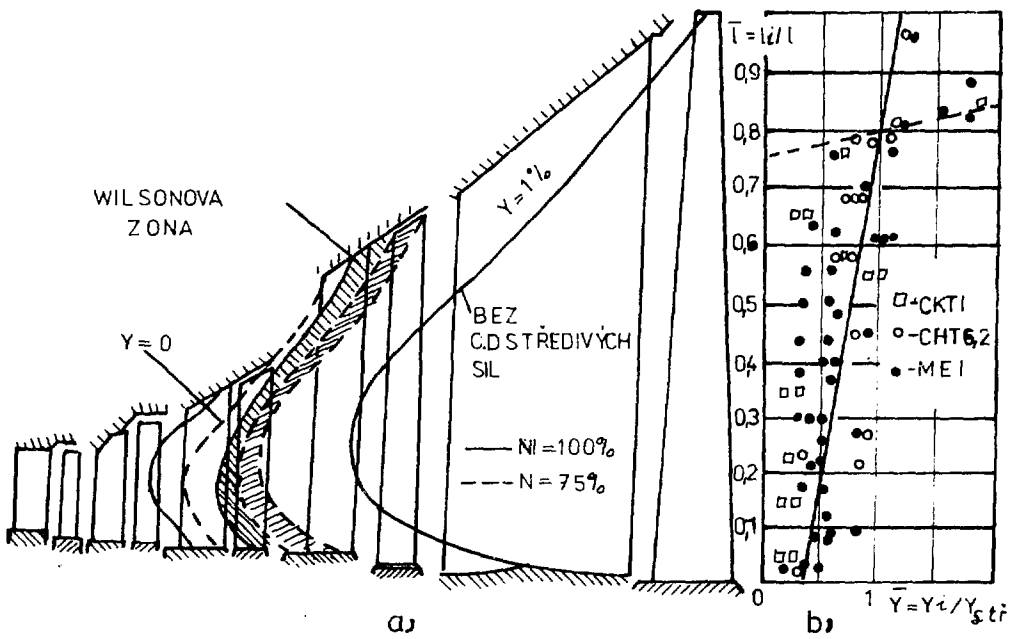
Obr. 1. Výpočtová rozpustnost oxidu měďnatého v přehřáté páře při různých tlacích. /1/.
 1 - 10 MPa; 2 - 14 MPa;
 3 - 17 MPa; 4 - 20 MPa;
 5 - 30 MPa



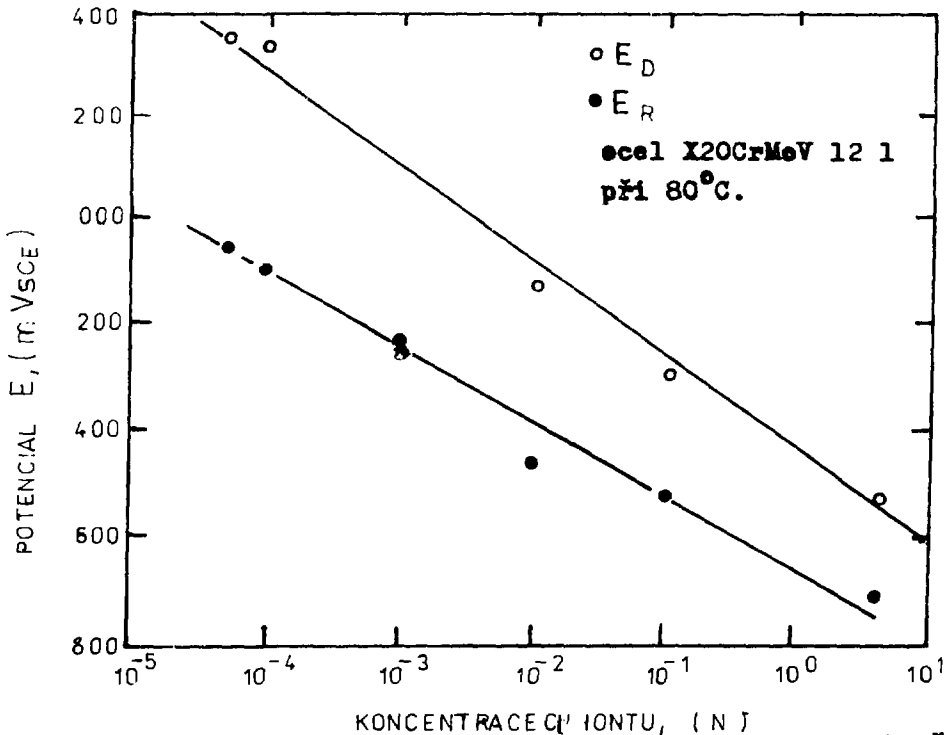
Obr. 2. Teoretické hodnoty rozpustnosti příměsí v páře pro parametry turbíny K - 300 - 240 a mezipřehříváku. /1/.



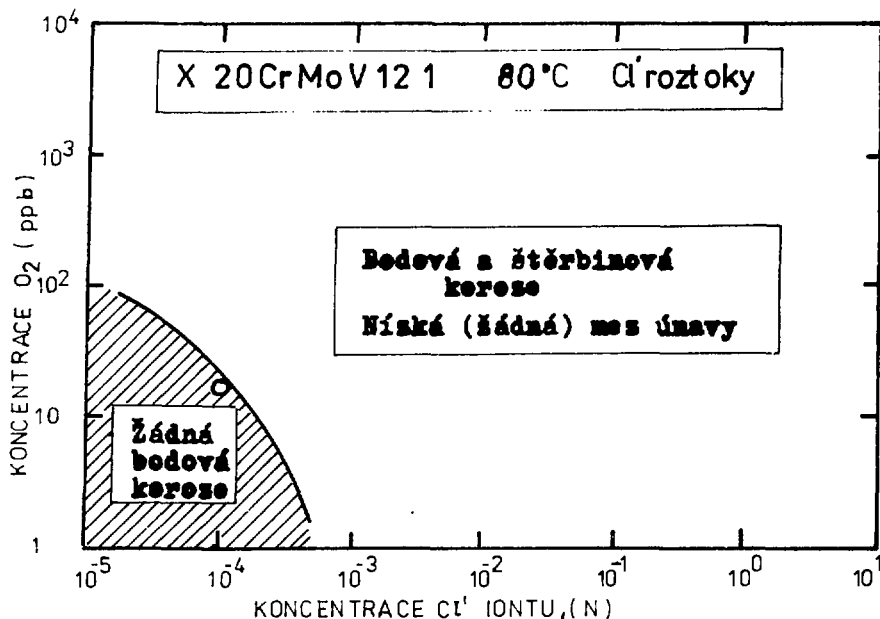
Obr. 3. Množství usazenin a jejich distribuce po stupních turbíny K - 300 - 240. /1/.



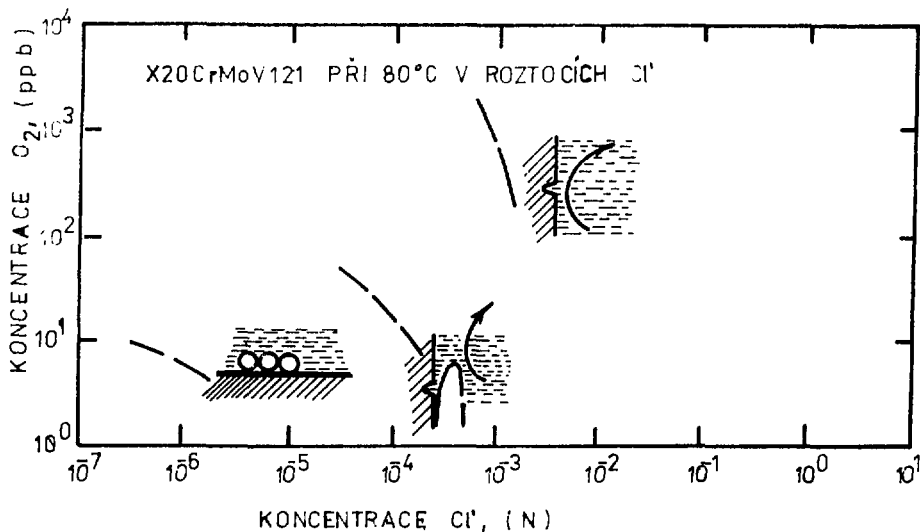
Obr.4. Distribuce stupně vlhkosti páry v průřečné části turbíny K - 300 - 240 (a) za stupni podle údajů různých organizací (b) /2/.



Obr.5. Vliv koncentrace chloridového iontu na depasivační potenciál a pot., repasivace E_D a E_R /7/. - 100 -



Obr.6. Výskyt bodové a štěrbinové koroze pro daný případ geometrického uspořádání měření. 12% Cr ocel nebude napadena bodovou a štěrbinovou korozí pouze v edkylích enjch restecích s koncentracemi Cl⁻ iontu $2 \times 10^{-4} N$. V restecích, které překračují tyto meze je nízká (resp. není) mez korozi únavy.



Obr.7. Vliv geometrie vserku a experimentálních podmínek měření na koncentrační oblasti O_2 / Cl^- pro začátek výskytu bodové a štěrbinové koroze. 17/.

Ing. Radovan Turyna, CSc.
Výzkumný ústav energetický, Praha

METODY HODNOCENÍ KOROZNÍCH PROCESŮ V ENERGETICKÉM ZAŘÍZENÍ

Systematicky a komplexně prováděný výzkum v oblasti elektřenské chemie ve Výzkumném ústavu energetickém v Praze (EGÚ) prakticky od vzniku ústavu v 50. letech vyústil v období 6. a 7. PLP do chemické problematiky velkých KE a II. okruhu bloků VVER 440. Součástí této problematiky je i výzkum korozních procesů probíhajících v zařízení ve styku s teplotním médiem. Jestliže výzkum korozních procesů na vnitřních teplosměnných plochách u klasických zařízení byl ve znamení destruktivních metod, bylo nutno v případě jaderných bloků vyvíjet i metody nedestruktivní. Stávající metody, používané v klasické energetice, nelze totiž beze zbytku vždy aplikovat mj. v důsledku přítomné aktivity zejména v primárním okruhu a také charakter práce jaderné elektrárny - dlouhodobý provoz v základním zatížení (bez častých odstávek) - neumožňuje plně využít stávající způsob, totiž vkládání vzorků teplosměnných ploch do zařízení a jejich periodické vyjímání. Nelze opomenout ani materiálové a konstrukční odlišnosti, jiné teploty, tlaky a rychlosti proudění média. Výsledkem korozního procesu, probíhajícího v energetickém zařízení, bývají oxidické vrstvy, jejichž kvalita přímo ovlivňuje průběh dalších koroz. procesů. Proto se vývoj hodnotících metod zabýval ve značné míře touto problematikou. Aplikace austenitického materiálu v obou okruzích JE typu VVER, náchylného zejména k lokální korozi a koroznímu praskání, vedly v EGÚ k tomu, že byl sledován i vliv možných změn elektrolytů na jednotlivé parametry lokální koroze.

A. Metody hodnocení vlastností oxidických vrstev a nánosů

1. Fyzikální vlastnosti vrstev a nánosů

Jsou to: hmotnost vztažená na jednotku plochy, měrná hmotnost, poróznost, elektrická vodivost, teplotní vodivost, síla vrstev a mechanická pevnost vrstev. K určení těchto vlastností jsou k dispozici následující stanovení.

1.1 Stanovení hmotnosti oxidických vrstev a nánosů

Zjištění hmotnosti oxidické vrstvy na plošné jednotce povrchu je jedním z nejdůležitějších údajů pro posouzení kvality provozovaného vodního režimu bloku i pro zjištění potřeby chemického čištění zařízení. U mechanických metod může dojít - zvláště u tenkých vrstev - k sejmutí i vlastního materiálu. Na druhé straně pak v korozních důlcích zůstává i část korozních zplodin nesejmuta. Metoda je vhodná pro silnější vrstvy. Používá se zejména tehdy, když je třeba získat korozní produkty v chemicky nezměněném složení, např. pro analýzu vrstvy rentgenovými paprsky. Mechanický způsob snímání vrstev lze provádět bez destrukce zařízení. Dá se aplikovat v reaktorové nádobě v aktivní zóně reaktoru, v parogenerátoru ze strany horkého a studeného kolektoru, v hermetické komoře parogenerátoru, v kompenzátoru objemu, v hlavním cirkulačním

čerpadle, v přívodu regulačních tyčí, u hlavní uzavírací armatury, na sekundární straně parogenerátoru, na tělese PG ve vyšší hladině a pod hladinou a na vnějším povrchu trubek; u turbogenerátoru lze snímat nánosy z lopatek, stejně jako z teplosměnných ploch regenerativního ohřevu.

Metodu mechanického snímání lze nahradit chemickým, případně elektrochemickým snímáním. Výhoda těchto metod spočívá v tom, že lze získat údaj o hmotnosti oxidické vrstvy na plošné jednotce sledovaného povrchu, což je jeden z důležitých údajů pro posouzení kvality provozovaného vodního režimu.

Metoda chemického snímání oxidických vrstev využívá řady anorganických a organických činidel a reagensů, inhibovaných i neinhibovaných. Snímání probíhá v různém časovém intervalu, lázně jsou používány při normálních a zvýšených teplotách. Na základě provedených experimentů byla v EGU stanovena použitelnost jednotlivých metod pro snímání oxidických vrstev z následujících provozních materiálů.

1) mosazi

10% kyselina sírová, inhibitor benzotriazol, 70°C, doba snímání do 20 minut. Po převedení do roztoku je možná analýza AAS. Metoda je vhodná i pro snímání úsad a nánosů (destruktivní).

2) C-oceli

5% kyselina sírová, inhibitor resistin, 75°C, katodické chránění vzorku při proudové hustotě 200 mA.cm⁻², doba snímání do 20 minut. Po převedení do roztoku je možná analýza AAS (destruktivní).

3) austenitické oceli

a) dvoustupňová lázeň

3% manganistan draselný ve 20% hydroxidu sodném, teplota 100°C a spolupůsobení ultrazvuku, doba snímání 2 hodiny - 10% hydrogencitrán diamonný, teplota 100°C a spolupůsobení ultrazvuku, doba snímání 1,5 hodiny. Pro tenké vrstvy lze čas snímání zkrátit. Metoda slouží pouze ke stanovení hmotnosti oxidické vrstvy na plošné jednotce povrchu; chemická analýza sejmutých produktů je vzhledem k vysokým koncentracím činidel omezená (metoda destruktivní).

b) dvoustupňová lázeň

Nasycený roztok chloridu lithného v dimethylformamidu, 75 - 100°C, katodické chránění vzorku při proudové hustotě 50 mA.cm⁻², doba snímání do 15 minut s případným následným oplachem v lázni 10% hydrogencitránu diamonného, 25°C, možné spolupůsobení ultrazvuku, doba působení 2 minuty. V některých případech nutno postup opakovat (metoda destruktivní i nedeštruktivní).

1.2 Stanovení porózy vrstev a nánosů

Poróza vrstev je jedním z kritérií pro posouzení kvality vrstev vzhledem k jejich těsnosti, což souvisí s jevem zahušťování solí ve vrstvách, dále s korozní odolností materiálu a médiu a tepelné vodivosti vrstev. Porózu oxidické vrstvy lze buď experimentálně zjistit, nebo jednodušeji z tloušťky vrstvy a její hmotnosti na jednotku plochy

$$\varrho = \frac{m}{d} \quad , \text{ kde}$$

ϱ je měrná hmotnost vrstvy
 m je hmota vrstvy na jednotku plochy
 d je tloušťka vrstvy

vypočítat měrnou hmotnost. Vztažením této někdy také nazývané "zdánlivé měrné hmotnosti" (je uvažovaná včetně porózy) k měrné hmotnosti magnetitu či příslušných spinelů lze dle vztahu

$$\psi = 1 - \frac{\varrho_{\text{vrstvy}}}{\varrho_{\text{vztažný oxid}}}$$

porózy zjistit.

1.3 Stanovení elektrického odporu vrstev a nánosů

Panáček a Eliášek měřili ohmický odpor oxidických vrstev a nánosů za účelem jejich kvalitativního posouzení a získali hodnoty, lišící se až pěti řády. Uvážíme-li, že oxidy železa jsou elektronové vodiče (Fe_3O_4), polovodiče ($\text{Fe}_{0,95}\text{O}$) až izolátory (např. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), je jejich hrubé rozlišení dle elektrického proudu možné. Pro posouzení oxidických vrstev je možné tedy využít hodnotu měrného elektrického odporu

$$\varrho = R \cdot \frac{s}{l} \quad / \Omega \text{cm} /,$$

který lze získat při znalosti R (lze jej měřit vhodnou sondou v definované ploše s při tloušťce vrstvy l).

Vzhledem k existující korelaci mezi ϱ a λ , kterou by bylo možno nalézt experimentálně měřením u řady typů vrstev a ze znalosti jejich λ by bylo možno určit i tepelnou vodivost oxidů.

1.4 Stanovení mechanické pevnosti vrstev a nánosů

Pevnost oxidické vrstvy je mechanická vlastnost, daná kritickou mezí pevnosti vrstvy v tlaku a tahu. Její hodnotu ovlivňuje složení materiálu, na kterém vzniká, vodní režim bloku, struktura, poróza a růstové podmínky vůbec. Měření je destruktivní, vyžadující vzorek teplosměnné plochy a je založeno na identifikaci okamžiku porušení oxidické vrstvy, namáhané v tlaku a tahu. Okamžik porušení může být signalizován skokovou změnou elektrochemického potenciálu, ustaveného mezi magnetitovou vrstvou a kalomelovou elektrodou. Vlastní provedení spočívá v tom, že vzorek ve tvaru prstence je v trhacím stroji kontinuálně zatěžován silou, jejíž velikost je registrována. Uvnitř prstence je pružně vložena měřicí sonda, jejíž plstěný, elektrolytem nasycený konec dosedá na měřené

místo magnetitové vrstvy. Sonda je spojená s referentní kalomelovou elektrodou elektrolytickým můstkem (0,01 M K_2SO_4).

Z geometrie prstence, modulu pružnosti materiálu a velikosti zatížení lze aplikací Hookova zákona nalézt kritické meze pevnosti vrstvy v tlaku a tahu, což jsou údaje mj. potřebné i pro projektanty energetických zařízení. Jinak mechanická pevnost udává i sklon resp. odolnost oxidických vrstev vůči korozi pod napětím.

1.5 Stanovení tloušťky vrstev a nánosů

Provádí se na metalografickém výbrusu s odečítáním řady míst a udává se jako aritmetický průměr s minimální a maximální hodnotou. Metoda je velmi přesná, její nevýhodou je potřeba vzorku teplosměnné plochy, který bez destrukce zařízení nelze získat.

Z nedestruktivních metod lze uvést metodu využívající změny magnetického toku, který existuje mezi dvěma detekčními hlavicemi indikátoru. Přístroj umožňuje kontrolu tloušťky neferomagnetických vrstev i v trubkách. Jiným přístrojem, umožňujícím nedestruktivní stanovení tloušťky vrstev, je Forstrův monimetr, pracující na principu ovlivnění vířivých proudů indukovaných ve feromagnetickém podkladě neferomagnetickou vrstvou. Přístroj má 4 rozsahy: 0-15 μ , 10-70 μ , 60-260 μ , 250 až 3000 μ .

Oba způsoby jsou tedy vhodné pro zjišťování tlouštěk nánosů či oxidických vrstev.

V literatuře jsou též uvedeny metody pro určení tlouštěk vrstev na principu ultrazvuku a gamazáření. Výhodou je, že jsou nedestruktivní, nevýhodou ultrazvukové metody je nepřesnost způsobená tím, že umožňuje měřit s malou přesností stav zkorodovaného povrchu. Hloubka zkorodovaných míst se pohybuje řádově ve stejných hodnotách jako drsnost a nerovnoměrnost povrchu trubky. Je třeba provést řadu měření, která je nutno statisticky vyhodnotit.

Metoda využívající gamazáření je dostatečně citlivá a rychlá. Umožňuje sledovat tloušťku nánosů měřením kolmého nebo tangenciálního průniku záření.

1.6 Stanovení Δt na oxidické vrstvě a nánosů výpočtem

Oxidické vrstvy a nánosy, pokud nejsou tenké, vysoce tepelně vodivé a neporézní (což je ideální případ), zvyšují odpor proti sdílení tepla. Dosavadní užívané kritérium znečištění teplosměnné plochy, hmotnost nánosů na jednotku teplosměnné plochy, má proti teplotní diferencii na oxidické vrstvě velmi omezenou vypovídací schopnost. Δt jako kritérium determinující znečištění teplosměnné plochy je funkcí nejen hmotnosti nebo tloušťky nánosů, nýbrž i tepelné vodivosti oxidů a média vyplňujícího póry a fázového složení oxidů. Tímto kritériem by bylo možno postihnout včas nebezpečí koroze pod nánosy u parogenerátoru.

Aby byla zachována konstantní hustota tepelného toku při zvýšeném Δt na oxidické vrstvě, musí dojít buď ke zvýšení

teploty primárního chladiva (což je omezeno), nebo ke zvýšení průtoku primárního média (což je neekonomické).

Toto zvýšení Δt má za následek zvýšení přísunu solí do oxidické vrstvy, neboť blokování v důsledku zvýšení bodu varu roztoku vičí rozpouštědla (ebulioskopie) není podstatné. Například pro NaCl pro koncentrační interval 12-312 g/l činí zvýšení teploty roztoku jen 0,92-1,28°C. Zvýšení koncentrace roztoku případně až k suché soli zapříčinuje známé korozní poruchy parogenerátorů.

Pro Δt na oxidické vrstvě platí zákon vedení tepla

$$\Delta t = \frac{Q^\circ}{\lambda_{ox}} \cdot d, \text{ kde}$$

Q° - hustota tepelného toku /W/m²/
 λ_{ox} - tepelná vodivost oxidické vrstvy /W/mK/
 d - tloušťka oxidické vrstvy /m/.

Hustota tepelného toku je údaj známý z projektu nebo získaný měřením přímo na zařízení, tloušťka vrstvy je zjištělná destruktivním metalografickým způsobem nebo nedestruktivně přímo na trubce s oxidickou vrstvou pomocí mikroskopu vybaveného noniem na vertikálním posuvu a upraveným stativem pro upevnění v zařízení. Na rysce vytvořené ostrou jehlou v oxidické vrstvě až na kov lze při přeastření z kovu na povrch vrstvy odečíst tloušťku.

Údaj tepelné vodivosti je tedy jediným údajem, k jehož zjištění je třeba složitější instrumentální techniky - rentgenového analyzátoru.

Fázové složení je potřebné k výpočtu tepelné vodivosti jednotlivých oxidů vrstvy, tedy údaje figurujícího v Maxwellově formuli pro disperzní materiály jako veličina λ_1 .

$$\lambda_{ox.vrstvy} = \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 - 2p(\lambda_1 - \lambda_2)}{2\lambda_1 + \lambda_2 + p(\lambda_1 - \lambda_2)} \lambda_1$$

Pro směs magnetitu a hematitu lze λ_1 vypočítat ze znalosti závislosti tepelné vodivosti magnetitu a hematitu na teplotě. Z literatury jsou známy údaje pro obor teplot 67 až 420°C

$$\lambda_{magnetitu} = 4,23 - 1,37 \cdot 10^{-3} T$$

$$\lambda_{hematitu} = 8,39 - 6,03 \cdot 10^{-3} T$$

U směsi látek, jejichž tepelná vodivost se příliš řádově neliší (případ magnetitu a hematitu) lze

$$\lambda_1 = \lambda_{Fe_3O_4 + Fe_2O_3} \text{ určit ze vztahu}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_{Fe_3O_4 + Fe_2O_3}} = \frac{x}{\lambda_{Fe_3O_4}} + \frac{1-x}{\lambda_{Fe_2O_3}}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{x \cdot \lambda_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + (1-x) \lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\lambda_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$$

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{x \cdot \lambda_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + (1-x) \lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$$

- λ_2 - tabelovaná hodnota tepelné vodivosti média vyplňujícího póry (voda, pára)
- p - porozita zjistitelná z údajů hmotnosti oxidické vrstvy vztážené na jednotku povrchu m, tloušťky vrstvy \underline{d} a měrné hmotnosti ρ vztažných oxidů
- $$\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,18 - 5,20 \text{ kg/dm}^3$$
- $$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,24 \text{ kg/dm}^3$$

$$p = \left(1 - \frac{m}{\rho \text{ vztaž.oxid} \cdot d} \right) \cdot 100 \quad \text{\%}$$

2. Fyzikálně-chemické vlastnosti vrstev a nánosů

2.1 Elektrochemické chování vrstev a nánosů - metoda stanovení ochranného účinku oxidických vrstev vytvořených na C-ocelích

V NDR byla vyvinuta metodika měření ochranného účinku (OŮ) oxidických vrstev, spočívající v grafickém vyhodnocení korozních proudů (i_k), získaných z potenciodynamických křivek. Z korozního proudu vzorku s vrstvou ($i_{k \text{ v2}}$) a bez vrstvy ($i_{k \text{ s1}}$) se vypočítá ochranný účinek dle vztahu

$$\text{OŮ} = \left(1 - \frac{i_{k \text{ v2}}}{i_{k \text{ s1}}} \right) \cdot 100 \quad \text{\%}$$

Korozní proud i_k se vyhodnotí graficky z tečen proložených ke křivce v semilogaritmickém tvaru ($\log i \sim \phi$) v tafelovských oblastech nebo průsečíkem tečny a přímky rovnoběžné s osou y, která prochází rovnovážným potenciálem. Grafické vyhodnocení korozních proudů (i_k) pomocí tečen je však mnohdy problematické, zejména u vzorků s ochrannou vrstvou a dává obvykle nižší hodnoty korozního proudu. Tyto chyby vznikají jednak při samotném prokládání tečen katodickou a anodickou částí křivky, jednak také tím, že se pracuje při potenciálech vzdálených od rovnovážného potenciálu, kde je již chování materiálu odlišné od chování při samovolném korozním procesu.

Hodnocení ochranného účinku se ale může provádět na základě výpočtu polarizačního odporu ze směrnice polarizační křivky při nulovém proudu. Směrnici lze vypočítat z regresních konstant křivky 1. až 3. stupně, proložené body v oblasti

kolem rovnovážného potenciálu metodou nejmenších čtverců a polarizační odpor R_p vypočítat ze vztahu

$$R_p = \frac{1}{di/d\phi} = \frac{S}{di/d\phi} = S \cdot \frac{d\phi}{di} \quad / \Omega \cdot \text{cm}^{-2} /$$

kde S je plocha vzorku.

Protože rychlost koroze je nepřímo úměrná polarizačnímu odporu

$$v = \frac{B}{R_p^k} \quad , \text{ lze ochranný účinek vrstev určit ze}$$

$$\text{vztahu} \quad O\ddot{U} = \left(1 - \frac{R_p \cdot s_l}{R_p \cdot v_z} \right) \cdot 100 \quad \text{\%}$$

V tomto vztahu jsou B a k konstanty, přičemž B zahrnuje přepočet korozní rychlosti na mm.rok^{-1} , příp. $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ a konstanta k je dána typem materiálu a pro nelegované oceli bez oxidické vrstvy je rovna cca 1,07. Výraz pro $O\ddot{U}$ se obdrží náhradou korozního proudu i_k v první rovnici korozní rychlosti v a dosazením do takto upravené rovnice za korozní rychlost \bar{z} její definice. Konstanta B se ve vztahu pro $O\ddot{U}$ vykrátí a konstanta k se pro neznalost její přesné hodnoty v případě oxidických vrstev položí rovna jedné. Tím ale není narušena srovnatelnost výsledků.

Uvedenou metodou lze hodnotit ochranný účinek i na mosazných trubkách kondenzátorů, a to jak ze strany páry, tak i chladicí vody. Hodnocení vnitřních povrchů trubek je v současné době aktuální pro posouzení pasivačních metod, pro hodnocení úspěchu pasivace v provozech a pro hodnocení poklesu pasivačního účinku bez i s použitím kontinuálního čištění kondenzátoru. Metoda měření $O\ddot{U}$ polarizačním odporem není pochopitelně použitelná při výskytu lokální koroze mosazi - obávaného odzinkování.

2.2 Krystalová stavba vrstev a nánosů

Znalost krystalové stavby oxidických vrstev je důležitá vzhledem k výpočtu tepelné vodivosti oxidických vrstev a k určení jejich ochranných vlastností. Stanovení typů oxidů má značnou vypovídací schopnost i o podmínkách, za kterých vrstvy vznikaly.

Metodou, kterou krystalovou stavbu látek lze zjistit, je rentgenová spektrografie a rastrovací mikroskopie. Výhodou těchto metod je, že k rozboru vzorku není třeba jeho destrukce v chemickém slova smyslu a že získáme údaje o kvalitativním i kvantitativním složení směsi tvořené i polymorfními modifikacemi téže látky, neboť neexistují dvě různé látky s identickými difrakčními diagramy.

Rastrovací mikroskopii je možno určit typy krystalitů a krystalů na základě jejich tvaru (určení bazálních ploch), známe-li předem chemické složení vrstvy.

Studium fyzikálně-chemického chování oxidických vrstev je pro korozní děje sice důležité, ale jedná se pouze o jednu stranu mince. Nevypovídá totiž nic o procesech, kterými tyto vrstvy vznikají, tj. o korozních dějích.

3. Stanovení chemických vlastností oxidických vrstev a nánosů

Chemické vlastnosti jsou dány chemickým složením oxidických vrstev. Toto složení závisí - jak vyplývá z předchozího textu - jednak na vlastním materiálu, na kterém vrstva vzniká, jednak na charakteru a úrovni provozovaného vodního režimu.

Chemické složení lze zjistit různými metodami chemické analýzy. Z destruktivních metod sem patří především metoda atomové absorpční spektrometrie a metody spektrální analýzy (spektrální fotometrie, spektrografie).

Vedle destruktivních metod, vyžadujících destrukci vrstvy chemickým rozpouštěním, jsou u rozboru vrstev používány i metody z tohoto hlediska nedestruktivní, tj. elektronová mikroanalýza a analýza EDAX. Elektronová analýza v aplikaci přímkové kvantitativní analýzy umožnila poprvé identifikovat topotaktickou a epitaktickou část vrstvy registrací průběhu elektronového paprsku, který má v topotaktické a epitaktické vrstvě odlišný rozkmit vzhledem k jejich různé porositě. V obou vrstvách byly rovněž sledovány koncentrace legur.

B. Sledování korozních dějů v energetickém zařízení

1. Lokální formy koroze u austenitických materiálů

V posledních letech se v západních zemích stále častěji objevují zprávy, zabývající se korozním napadením parogenerátorů (PG) jaderných elektráren typu PWR. Konstruktivní materiály trubek, používaných v těchto PG, jsou z vysoce legovaných ocelí (Inconel 600, 690, Incalloy 800), které jsou extrémně odolné vůči lokální korozi. Dochází zde proto k rovnoměrnému úbytku materiálu u dna trubkovnice, v oblasti pod kaly a nánosy a k dentingové korozi, jsou-li držáky trubek a trubkovnice z uhlíkaté oceli, či k vibrační únavě zvané "fretting" při použití jiných materiálů.

V parogenerátorech z austenitických materiálů je nejobávanějším korozním problémem koroze teplosměnných ploch trubek v místech, kde dochází k intenzivnímu odpařování vody při velmi malé až nulové cirkulaci a tím k zahušťování solí v porézních nánosech nebo šterbinách. Pro ilustraci lze uvést příklad, kdy při tepelném toku $0,3 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ a tloušťce porézního nánosu $0,1 \text{ mm}$ byl nalezen poměr koncentrací v trhlině a ve vodě 10^5 . V samotné šterbině na holém kovu se přehřátí odhaduje na cca 15°C , což je dostatečné pro udržení roztoku 10x koncentrovanějšího, než je průměrná mořská voda. Za přítomnosti kyslíku nebo oxidujících iontů Fe^{3+} a Cu^{2+} může dojít ke vzniku potenciálového gradientu. V přítomnosti Cl^- vzniká možnost pittingové až interkrystalické koroze, umocněné cyklickým namáháním.

1.1 Stanovení základních parametrů lokální koroze

Standardní metoda provádění cyklických potenciodynamických polarizačních měření pro lokální korozi dle ASTM:

Vybroušený (postupné mokré broušení SiC papírem zrnitosti 240-600) a odmaštěný vzorek se ponoří do 3,56% roztoku NaCl, který byl předtím minimálně 1 hodinu probubláván vhodným inertním plynem, aby se odstranil kyslík a vytemperován na 25±1°C. Redox potenciál se odečte po 50 minutách a klidový potenciál po 1 hodině od ponoření vzorku. Po odečtení ϕ_k se spustí posuv napětí od klidového potenciálu anodickým směrem rychlostí 10 mV.min⁻¹. Proud se zaznamenává kontinuálně se změnou napětí na XY zapisovači. Po dosažení proudové hustoty 5 mA.cm⁻² se obrátí směr posuvu potenciálu a pokračuje se až do uzavření hysterézní křivky nebo do dosažení klidového potenciálu.

Obecně řečeno, lokální koroze může růst při potenciálech vyšších než je potenciál uzavření hysterézní smyčky. V těchto případech platí, že čím je tento potenciál kladnější, tím menší je pravděpodobnost, že ho přesáhne klidový potenciál a tím menší je pravděpodobnost růstu lokální koroze.

Indikace náchylnosti ke vzniku lokální koroze je dána potenciálem, při kterém se anodický proud rychle zvedá. Čím je tento potenciál kladnější, tím méně je materiál náchylný ke vzniku lokální koroze.

Z á v ě r

Pro zjištění fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických vlastností oxidických vrstev existuje řada metod. Postihnout tyto vlastnosti oxidických vrstev není v možnostech žádné samotné metody. Jedině soubor metod, umožňující komplexní pohled na danou problematiku a vhodná interpretace získaných výsledků se mohou uplatnit při studiu korozních procesů v okruzích voda-pára v klasických i jaderných elektrárnách.

L i t e r a t u r a

- 1/ Turyna, R. a kol.: výzkumná zpráva EGÚ č. 21 01 47 10 "Vývoj metod dlouhodobého sledování korozního stavu materiálů JE", Praha 1982
- 2/ Turyna, R. a kol.: výzkumná zpráva EGÚ č. 21 01 47 20 "Vývoj metod dlouhodobého sledování korozního stavu materiálů JE ve styku s teplotně odolným médiem", Praha 1984
- 3/ Turyna, R., Toman, J.: skripta pro VŠCHT "Chemické režimy elektráren", Praha 1985