

Analýza povlaku pro aplikace těžkých kapalných kovů

Analysis of the coating for heavy liquid metal applications

Prehradná J., Rozumová L., Di Gabriele F., Chocholoušek M., Dostál V.

Centrum výzkumu Řež, s.r.o.

E-mail: jana.prehradna@cvrez.cz

Tato práce se zabývá popisem chování vzorků z feriticko-martenzitické oceli T91, pokrytých černým povlakem AlTiN, který je díky své odolnosti vůči oxidaci používán především pro vysokoteplotní aplikace (>800°C). Povlak byl nanesen pomocí kombinace metody reaktivního magnetronového naprašování HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) a metody pulzního naprašování DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering). Vzorky podstoupily tahovou zkoušku ve statickém tanku CALLISTO, jehož prostředím byla zvolena směs statického tekutého kovu PbBi, a to při teplotě 550°C. Byly testovány dva typy vzorků, s vrubem uprostřed a bez vrubu. Po expozici byly vzorky podrobeny morfologickým a chemickým analýzám na SEM a EDX. Ačkoliv povlak popraskal po celé délce vzorku, byla prokázána vysoká adheze vrstvy, neboť kromě místa vrubu zůstal povlak zachován.

This paper deals with the behavior of the ferritic-martensitic steel T91 samples covered with an AlTiN black coating, which is mainly used for high temperature applications (> 800 °C) because of its resistance to oxidation. The coating was applied by use of a combination of High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) and Direct Current Magnetron Sputtering (DCMS). Samples were subjected to a tensile test in a static tank CALLISTO. The environment was liquid PbBi eutectic at a temperature of 550° C. Two types of samples, with a notch in the middle and without a notch, were tested. After exposure, the samples were subjected to morphological and chemical analyzes on SEM and EDX. Although the coating cracked over the entire length of the sample, high adhesion of the layer was demonstrated, the coating was delaminated locally only in the notch.

ÚVOD

Jedním ze šesti vybraných jaderných reaktorů pro Generaci IV je reaktor chlazený tekutými kovy. Jednou z možností chladiwa je v dnešní době nejvíce zkoumané tekuté eutektikum olova a bismutu (LBE). Tyto reaktory jsou bezpečnější oproti tlakovodním reaktorům zejména z důvodu absence tlakové nádoby, a to díky vysoké teplotě varu zmíněného chladiwa. Z termo-hydraulického hlediska toto chladiwo především vyniká svojí vysokou tepelnou vodivostí, což zefektivňuje chlazení aktivní zóny. Na druhou stranu je toto chladiwo velice problematické z hlediska korozních účinků na materiály chladicího okruhu a aktivní zóny [1]. Proto je výzkum protikorozních povlaků naprosto zásadní pro vývoj tohoto typu reaktoru. Jedním z vhodných ochranných povlaků se jeví povlak AlTiN, a to především díky svým dobrým mechanickým a teplotně-chemickým vlastnostem [2]. Jako konstrukční materiál se po mnohaletých zkušenostech volí feriticko-martenzitická ocel T91, která se používá především díky vynikající odolnosti proti ozáření a nízkému obsahu Ni, který má vysokou rozpustnost v LBE (Lead-Bismuth Eutectic) [3]. Dalším zkoumaným povlakem je FeCrAlY modifikovaný pulsními elektronovými paprsky, který

obdobně vykazuje tvorbu ochranné oxidické vrstvy, která nadále chrání materiál před následnou korozi [5]. Zajímavým řešením se zdá být i keramický povlak Al_2O_3 , který je v olovu v podstatě nerozpustný, a proto je kompatibilní z hlediska termodynamických podmínek, především teploty a obsahu přidaného kyslíku [6].

Cílem experimentu bylo vytvořit ochrannou vrstvu AlTiN, jež bude chránit základní materiál T91 proti účinkům koroze.

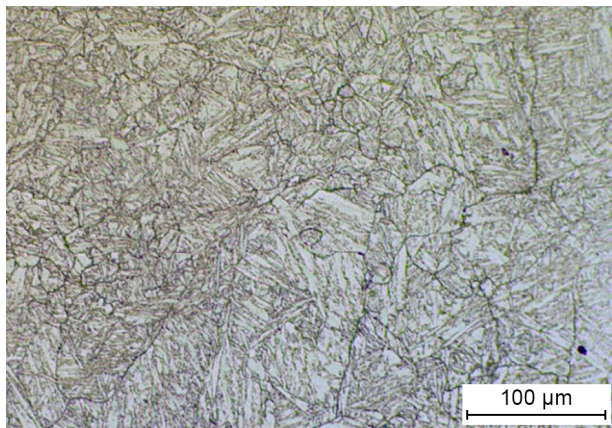
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál

Feriticko-martenzitická ocel T91 (X10CrMoVNb 9-1) nabízí díky vysokému obsahu chromu (9%) dobré korozivzdorné a oxidační vlastnosti. Obsahuje dále prvky, jako jsou molybden, křemík, vanad, niob a magnesium (Tab. 1), které zajišťují excelentní pevnost pod napětím ve vysokých teplotách a creepovou odolnost při teplotách okolo 580-600°C. Ve srovnání s austenitickou ocelí má T91 vyšší přenosovou teplotu a nižší koeficient tepelné roztažnosti. Vzhledem k těmto vlastnostem nachází T91 hlavní využití ve vysokoteplotních aplikacích, parních potrubí, apod. Použitá ocel T91 byla vyrobena společností Industeel, Arcelor Mittal group [3].

Tab. 1. Chemické složení T91 (wt%) (Fe je v rovnováze) / Composition of steel T91 (wt. %) (Fe in balance)

C	Cr	Mo	Mn	Si	Ni	V	Cu	Nb	P	Al	Ti	S	N
0.102	8.895	0.889	0.401	0.235	0.121	0.202	0.080	0.079	0.019	0.010	0.004	0.0007	0.048

Obr. 1. Mikrostruktura feriticko-martenzitické oceli T91
Fig. 1. Microstructure of the ferritic –martensitic steel T91

Povlak

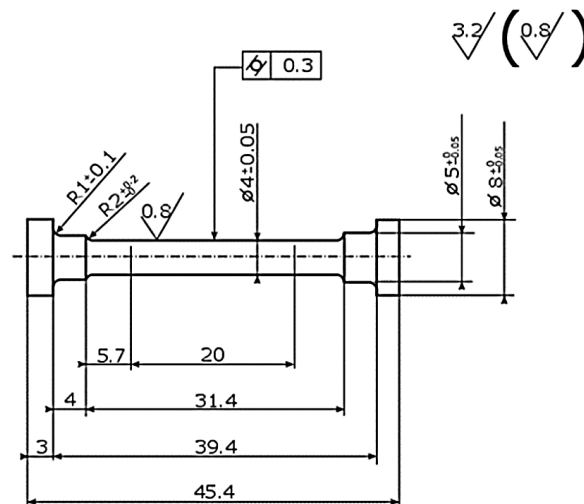
AlTiN (více než 50% Al) je povlak černé barvy, vytvořený pro abrazivní a vysokoteplotní aplikace ($> 800^{\circ}\text{C}$). Poskytuje výjimečnou odolnost proti oxidaci a extrémní tvrdost. Zvýšený rozsah provozních teplot je způsoben možným vytvořením ochranné vrstvy oxidu hliníku na povrchu, která je také důvodem k vysoké odolnosti povlaku vůči oxidaci, neboť vytvořený Al_2O_3 chrání povlak před další oxidací [2].

Povlak AlTiN byl nanesen na ocel T91 pomocí vhodné kombinace reaktivní metody HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) a pulzní metody DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering) výzkumným centrem CNR (Centro Nazionale Ricerca) v Itálii. Tloušťka povlaku byla $7\text{ }\mu\text{m}$. Povlak vykazuje mírnou nerovnost vzniklou během ne zcela rovnoměrného nanesení.

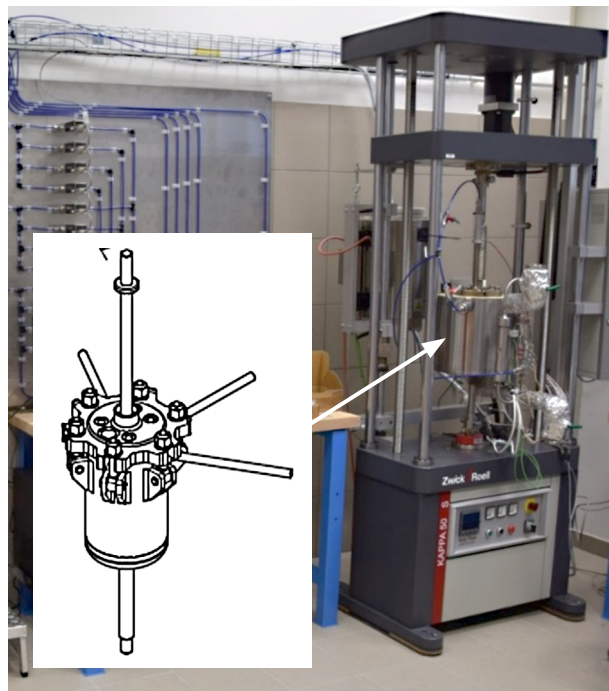
Vzorky byly vytvořeny firmou ÚJV v Řeži dle standardního výkresu (Obr. 2). Byly vytvořeny dva druhy vzorků (Obr. 2), s rozdílem, že u jednoho typu vzorku byl vytvořen půlmilimetrový V vrub (I04 – bez vrubu, I03 – s vrubem).

Experimentální zařízení tahové zkoušky

Vzorky byly podrobeny tahové zkoušce ve statickém tanku CALLISTO, za působení směsi tekutých kovů, při teplotě 550°C . Vzorky byly vždy zatíženy na mez pevnosti a následně odlehčeny. Díky okamžitému odlehčení lze následně pozorovat tvorbu mikrotrhlin, nikoliv zásadní trhliny, které by vedly k úplnému přetržení vzorku. Podmínky tahové zkoušky byly následující: $T = 550^{\circ}\text{C}$, $\nu = 10^{-4}\text{ s}^{-1}$, $\text{O}_2 = 10^{-8}\text{ wt}\%$.

Obr. 2. Výkres vzorku
Fig. 2. Drawing of the sample

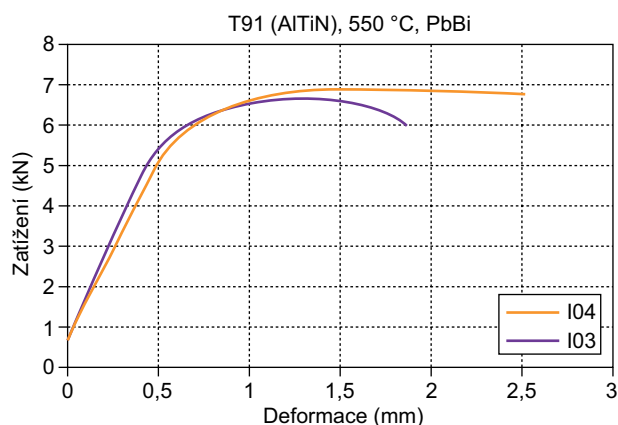
Callisto je dvoukomorové zařízení nainstalované na tahovém zařízení Zwick/Roell Electromechanical Creep Testing Kappa 50DS, kdy v tavicí komoře dochází k přípravě média, v našem případě směsi tekutých kovů PbBi. Tavení této směsi probíhá v ochranné atmosféře argonu společně s nízkou koncentrací O_2 . Roz-

Obr. 3. Statický tank Callisto
Fig. 3. Static tank Callisto

tavená směs je následně přesunuta do zkušební komory, kde probíhá samotná zátěžová zkouška. Zkušební prostor tvoří úzká komora s tuhým rámem na víku komory, který je opatřen systémem pro uchycení adaptéru na různé typy zkušebních vzorků.

Vyhodnocení vzorků

Po expozici byly vzorky očištěny od olověné lázně použitím roztoku H_2O_2 , CH_3COOH a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ v poměru 1:1:1. Dále byly podrobeny analýze povrchu za použití skenovacího elektronového mikroskopu SEM



Obr. 4. Záznam tahové zkoušky

Fig. 4. Tensile test

VÝSLEDKY A DISKUZE

Mez pevnosti vzorku I04 byla naměřena $R_m = 548 \text{ MPa}$ ($6892 \text{ N}/12,57 \text{ mm}^2$), u vzorku s vrubem I03 byla mez pevnosti $R_m = 530 \text{ MPa}$ ($6656 \text{ N}/12,57 \text{ mm}^2$). Nižší hodnota R_m u vzorku I03 je způsobena vrubem, neboť přímo uprostřed vrubu byla nejvyšší koncentrace napětí, zde by došlo k iniciaci trhliny. Záznam zkoušky je možno vidět na grafu uvedeném níže.

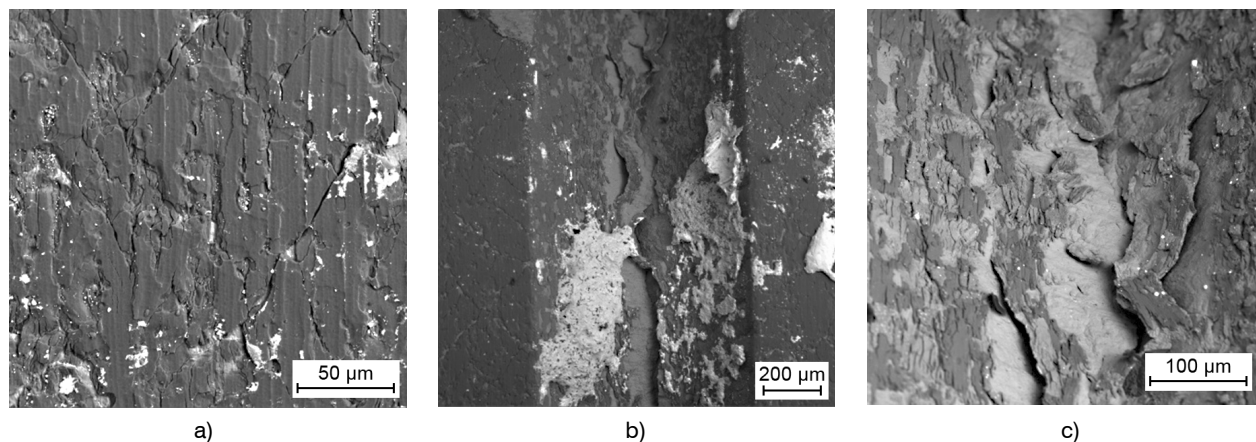
Vyhodnocení vrstvy I03

Povrchová vrstva vykazuje praskliny v pravidelných tvarech na celém povrchu vzorku (Obr. 5a). Je zde také pozorovatelná jistá morfologická nerovnost celé vrstvy.

Na vzorku I03, uvnitř vrubu, je vrstva kompletně popraskaná (Obr. 5) vlivem jednak koncentrace napětí během tahové zkoušky a jednak také zvýšenou drsností povrchu. Již po nanesení povlaku do místa vrubu, adheze dané vrstvy nebyla zcela ideální, neboť vrub byl vyříznut

Tab. 2. Podmínky tahové zkoušky / Conditions of tensile test

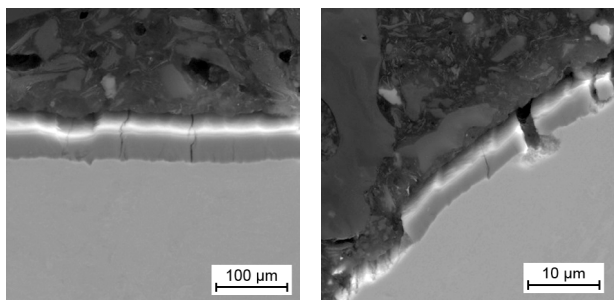
Vzorek	Specifikace	Teplota [°C]	Rychlost	$S_0 [\text{mm}^2]$	$L_0 [\text{mm}]$	$\text{C}_{\text{O}_2} \% \text{ wt}$
I03	T91 pokryté AlTiN, s vrubem	550	$0,12 \text{ mm/min} = (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	12,57	20	10^{-8}
I04	T91 pokryté AlTiN	550	$0,12 \text{ mm/min} = (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	12,57	20	10^{-8}



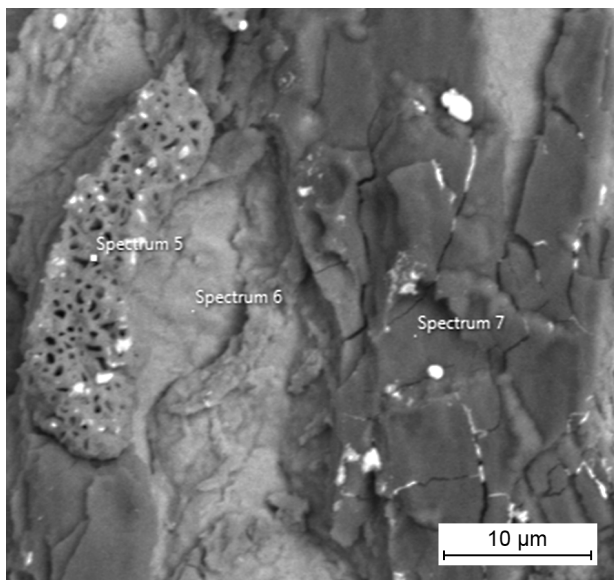
Obr. 5. Celkový pohled na praskliny povrchu; b) Celkový pohled na praskliny povlaku v místě vrubu; c) Detailní pohled na prasklinu povlaku v místě vrubu

Fig. 5. a) Cracked surface in the smooth part of the specimen; b) General view of the notch, with cracks and residual PbBi; c) Detail of cracks in the notch

běžnou technologií. Nicméně povrchová vrstva AlTiN i přes praskliny na rovném povrchu vykazuje velmi dobrou adhezi.



Obr. 6. Povrchová vrstva AlTiN na oceli T91
Fig. 6. Coating AlTiN on the substrate T91



Obr. 7. Výskyt oxidů Al_2O_3 a Fe_3O_4
Fig. 7. Oxides Al_2O_3 a Fe_3O_4

Na průřezu vzorku je patrné, že vrstva sice popraskala, však na rovném povrchu neodpadla (Obr. 6). To dokazuje dostatečnou přilnavost povrchové vrstvy na základním materiálu T91.

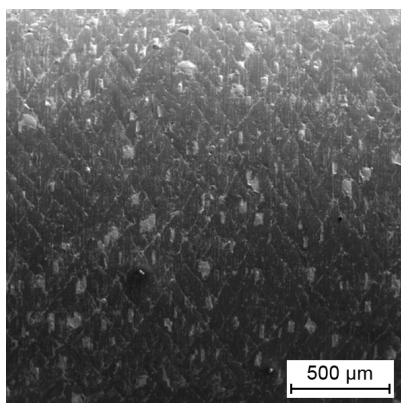
Chemická analýza provedená pomocí EDS a bodová analýza dokázala existenci oxidů Al_2O_3 a Fe_3O_4 na povrchu (Obr. 7, Tab. 3). Oxid Al_2O_3 byl vytvořen na povlaku. To potvrzuje skutečnost, že povlak AlTiN neměl ve směsi LBE žádný problém s korozí. Můžeme tedy říct, že povlak, jakožto bariéra proti korozi funguje. Magnetit vytvořený na povrchu vzniká reakcí ze základního materiálu v místě porušení povrchové vrstvy AlTiN.

Tab. 3. EDS analýza / EDS analysis

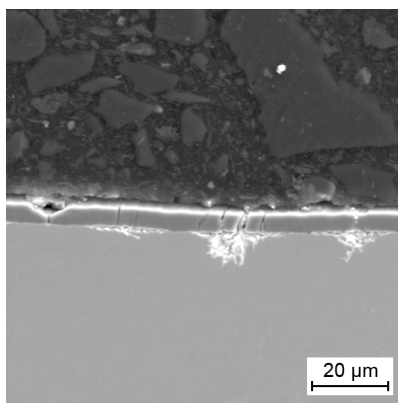
Prvek	Spektrum 5 At%	Spektrum 7 At%
O	50.8	67.3
Fe	46.4	–
N	–	14.9
Al	–	10.2

Vyhodnocení vrstvy I04

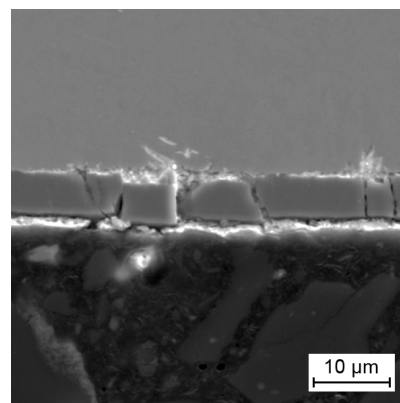
Povrchová vrstva AlTiN na vzorku bez vrubu (uměle vytvořené koncentrace napětí) se chovala velice obdobně jako v případě vzorku I03. Popraskala po celém svém povrchu v pravidelných tvarech, nicméně nebyla odloupnuta (Obr. 8a). Ve středu vzorku byla vrstva popraskaná více než na okrajích vzorku, a to kvůli zvýšené koncentraci napětí během zkoušky tahem, kde byla překročena mez kluzu.



a)



b)



c)

Obr. 8. a) Celkový pohled na povrchu vzorku s homogenně rozloženými prasklinami; b) Pohled na průřez vzorku; c) Detaily trhlin v povlaku a poškození pod ním

Fig. 8. a) General view of the specimen surface with cracks homogeneously distributed; b) General view of the cross-section; c) Detail of cracks in the coating and the underneath damage

Také v tomto případě povlak vykazoval dobrou adhezi k substrátu a ani po popraskání nedošlo k delaminaci. Došlo k popraskání pouze povlaku nikoliv substrátu.

Tento fakt je ve skutečnosti hlavním omezením použití těchto „tvrdých“ povlaků, protože ačkoliv mají vynikající odolnost vůči korozi a dobrou adhezi na substrátu, prasknutí povlaku znamená okamžitý kontakt oceli s LBE. Přímý kontakt oceli T91 a LBE při 550°C s 10⁻⁸ wt % kyslíku vyvolává velmi rychlou reakci, která způsobí vytažení Fe a Cr do tekutého kovu, čímž vytvoří prostor pro rychlé proniknutí tekutého kovu do oceli, a tím začne proces koroze.

Povlak, který má velice rozdílné mechanické vlastnosti ve srovnání se substrátem, vykazuje omezení skrze možné zatížení, kterému odolá. Nicméně v této studii byla výkonnost povlaku testována ve velmi agresivním stavu (materiály pro použití v reaktoru nejsou navrženy tak, aby fungovaly až do bodu R_m) a při delším zatížení by se mělo pracovat s nižšími zatíženími, aby se daly posuzovat podmínky blíže k provozním parametrům. Toto je dalším cílem tohoto výzkumu v budoucnu.

ZÁVĚR

Metoda, jež byla použita pro nanesení povlaku AlTiN, byla zvolena správně. Kromě místa vrubu, kde byla zvýšená drsnost povrchu vlivem tvorby vrubu, povlak vykazoval vysokou míru adheze. V kombinaci s konstrukčním materiálem (feriticko-martenzitická ocel T91) vyniká povlak nejenom dobrou adhezí, ale také tvrdostí, korozní odolností a především chemickou stabilitou při kontaktu s tekutými kovy. To je dobrý základ pro opatření, že se nebudou části povlaku objevovat v chladivu, tedy že nedochází k delaminaci povlaku. Povlak na svém povrchu vytvořil tenkou ochrannou vrstvu Al₂O₃, která je vítána, neboť dokazuje úspěšnou interakci prostředí a povlakem za extrémních podmínek. Korozi podlehl pouze základní materiál, a to v místech prasklin kde došlo k okamžitému zaplnění směsí PbBi, a tím následnému zreagování.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR LQ1603 (Výzkum pro SUSEN). Tato práce byla realizována v rámci projektu SUSEN (zřízeného v rámci Evropského fondu pro regionální rozvoj (ERDF) v rámci projektu CZ.1.05 / 2.1.00 / 03.0108) a Evropského strategického fóra pro výzkumnou infrastrukturu (ESFRI) v rámci projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293, který je finančně podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LM2015093 s využitím infrastruktury reaktoru LVR-15 a LR-0, který je finančně podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LM2015074. Tato práce byla podpořena také v rámci projektu FP7 MATISSE.

LITERATURA

1. Gromov B.F. et al., "Use of Lead-Bismuth Coolant in Nuclear Reactors and Accelerated-Driven Systems". *Nucl. Eng. Design* **1997**, 173, 207.
2. *Structural materials for Generation IV nuclear reactors*. Waltham, MA: Elsevier, 2016. ISBN 0081009127, 9780081009123.
3. Hojna A., Di Gabriele F., Klecka J. Characteristics and Liquid Metal Embrittlement of the steel T91 in contact with Lead-Bismuth Eutectic. *Journal of Nuclear Materials* **2016**, 472, 163-170.
4. Auger T., Lorang G., Guerin G., et al. Effect of contact conditions on embrittlement of T91 steel by lead-bismuth, *Journal of Nuclear Materials* **2004**, 335, 227-231.
5. Weisenburger A., Jianu A., An W., Fetzer R., Del Giacco M., Heinzl A., Müller G., Markov V.G., Kasthanov A.D., Creep, creep-rupture tests of Al-surface-alloyed T91 steel in liquid lead bismuth at 500 and 550 °C. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, 431, 77-84.
6. García Ferré F., Mairov A., Iadicicco D., Vanazzi M., Bassini S., Utili M., Tarantino M., Bragaglia M., Lamastra F.R., Nanni F., Geseracciu L., Serruys Y., Trocellier P., Beck L., Sridharan K., Beghi M.G., Di Fonzo F. Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors. *Corrosion Science* **2017**, 124, 77-84.