Elektrochemické a spektroskopické studium oxidů na žárovevných ocelích exponovaných v superkritické vodě

The electrochemical and spectroscopic study of oxides on creep resistant steels exposed to supercritical water

Macák J., Sajdl P., Krausová A., Bystrianský V., Tůma L., Zychová M., Lapčák L.

VŠCHT Praha, Ústav energetiky

E-mail: macakj@vscht.cz

Použití superkritické vody v energetice je motivováno zvýšením tepelné účinnosti energetického cyklu. Důsledkem vyšší účinnosti je snížení specifických emisí CO_2 . Superkritické energetické cykly byly proto zařazeny mezi čisté uhelné technologie (CCT – Clean Coal Technology). Vzhledem ke korozní agresivitě superkritické vody je základním požadavkem volba správného konstrukčního materiálu. Všechny typy ocelí, testovaných v této studii, byly použity při konstrukci komponent superkritického energetického bloku. Ke studiu byly vybrány celkem čtyři typy žárovevných ocelí, z toho dva typy austenitických ocelí a dva typy feriticko-martenzitických ocelí. Vzorů těchto ocelí byly exponovány za superkritických podmínek (580°C , 25 MPa) v experimentální smyčce po dobu 12 až 50 hodin. Zároveň byl zkoumán vliv počáteční fáze expozice – tedy vliv ohřevu z okolní teploty na provozní parametry. Chemické složení a přenosové vlastnosti oxidických vrstev, tvořících se během interakce se superkritickou vodou (SCW), byly studovány ex-situ pomocí elektrochemických metod a povrchových analýz (XPS a Ramanova spektroskopie). Elektrochemické testy zahrnovaly Mott-Schottkyho analýzu založenou na měření impedance v závislosti na elektrodovém potenciálu. Tvar Mott-Schottkyho závislosti sloužil ke kvantitativní charakterizaci polovodivého chování oxidů. Oxidy na všech typech ocelí vykazovaly polovodivé chování jak typu N, tak typu P. Vlastnosti oxidů, zejména hustota poruch a chemické složení, závisí významně na způsobu najetí krátkodobé superkritické expozice.

The use of supercritical water in the power industry is motivated by the increase of heat efficiency of the energetic cycle. Increased efficiency decreases CO_2 emissions. Therefore, supercritical energetic cycles were included among the clean coal technologies (CCT). Considering the corrosion aggressiveness of supercritical water, the fundamental requirement is the selection of the right structure material. All types of steels tested in this study were used for the construction of components of a supercritical power plant. Four types of creep resistant steels were chosen for the study, two of which were austenitic steels and the other two were ferritic-martensitic steels. Specimens of the steels were exposed to an experimental loop under supercritical conditions (580°C , 25 MPa) for 12 to 50 hours. At the same time, the impact of the starting phase of the exposure, i.e. the impact of the heating from the ambient temperature to the operation parameters, was studied. Chemical composition and transport properties of oxidic layers being formed during the interaction with the supercritical water (SCW) were studied ex-situ by electrochemical methods and surface analyses (XPS and Raman spectroscopy). Electrochemical tests included Mott-Schottky analysis based on the measurement of impedance vs. the electrode potential. The Mott-Schottky curve helped quantitatively characterise the semi-conductive behaviour of oxides. Both types of the semi-conductive behaviour, N and P, were observed for the oxides on all types of steel. The properties of the oxides, namely the density of defects and chemical composition, significantly depend on the way of the initiation of the short-term supercritical exposure.

ÚVOD

Výzkum studia interakce konstrukčních materiálů se superkritickou vodou má širší význam - znalosti a zkušenosti z použití SCW jako chladiva a pracovního media v uhelných superkritických blocích lze z větší části přenést na řešení problematiky vodou chlazeného reaktoru (SuperCritical Water Reactor – SCWR), jednoho z konceptů tzv. IV. generace [1]. Vyšší tepelná účinnost těchto bloků má významné ekologické a ekonomické důsledky: lepší využití paliva, nižší specifické emise CO_2 a také jednodušší technologický design. Tyto výhody jsou vykoupeny vyšší materiálovou náročností, neboť superkritická voda je médium značně korozivní.

Po překročení kritického bodu mění voda velmi zásadně své fyzikální a chemické vlastnosti [2-4]. Některé ze změn jsou vyjádřeny na Obr. 1. Vzhledem k zániku vodíkových můstků a zároveň rapidnímu poklesu hodnot dipólového momentu a dielektrické konstanty se po přechodu do superkritického stavu voda změní na rozpouštědlo nepolární a současně dochází v okolí kritického bodu k poklesu hustoty. Pokles hustoty za kritickým bodem a z něj vyplývající snížení dostupnosti reaktantů pro korozní reakci vede k lokálnímu poklesu korozní rychlosti. Korozní rychlost tedy dosahuje v okolí kritického bodu lokálního maxima. Po překročení kritického bodu, přestává povolená v korozním procesu převládat elektrochemický

mechanismus, předpokládající v korozním ději oddělená katodická a anodická místa a začíná se ve zvýšené míře uplatňovat mechanismus chemický, uvažující přímou chemickou reakci mezi povrchem a reaktanty. Technikami použitelnými pro *in-situ* měření v SCW jsou elektrochemický šum, kontaktní impedance (Contact Electric Impedance - CEI) a kontaktní odpor (Contact Electric Resistance - CER). CEI a CER byly aplikovány v SCW a v superkritických vodných roztocích kyselin a zásad [6,8] v širokém rozsahu teplot a při tlacích 25 a 30 MPa. Data získaná oběma technikami potvrdila změny v mechanismu vodivosti korozních vrstev v okolí teploty 500 °C. Současně byl pozorován významný pokles elektrochemického šumu generovaného korozní reakcí. Pozorované děje jsou řadou autorů považovány za experimentální potvrzení přechodu elektrochemického korozního mechanismu na chemický [4-9].

V této práci je sledována struktura a přenosové vlastnosti oxidických vrstev vytvořených na povrchu vybraných ocelí při krátkodobých expozicích v super-

kritické vodě. Zejména jsou tyto charakteristiky vztaženy na způsob najíždění experimentu, a tedy vliv krátkodobé předexpozice vzorků ve vodě při subkritické teplotě.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této práci byly zkoumány 4 typy žárovečných ocelí - austenitické oceli typu Super 304H a HR3C a feriticko-martenzitické oceli VM12-SHC a P92. Všechny tyto typy ocelí jsou použity v nedávno spuštěném superkritickém bloku elektrárny Ledvice a patří do širšího výběru materiálů pro SCWR. Nominální složení studovaných ocelí je uvedeno v Tab. 1.

Krátkodobé experimenty probíhaly v průtočné aparatuře bez recirkulace vody (Obr. 2). Aparatura se skládala ze zásobní nádrže na vodu, vysokotlakého čerpadla a trubkového miniautoklávu s elektrickým předehřevem a ohřevem. Celkový objem autoklávu včetně předehřevové sekce byl přibližně 20 cm³. Para-

Obr. 1. Změny fyzikálně-chemických vlastností vody s teplotou; teplotní závislost hustoty a dielektrické konstanty vypočtena na základě modelu IAPWS IF-97 [1]; teplotní závislost iontového součinu podle [2], průběh rozpustnosti NaCl podle [3]
Fig. 1. Change of physical-chemical properties of water with temperature; temperature dependance of density and dielectric constant calculated according to the IAPWS IF-97 model [1]; temperature behaviour of ionic product, after [2], NaCl solubility, after [3]

metry vody, vtláčované do autoklávu vysokotlakým čerpadlem rychlostí 1 ml min^{-1} , byly 25 MPa a 580°C . Tlak byl regulován regulačním ventilem, údaje o teplotě snímaly termočlánky při stěnách autoklávu. Rozměry exponovaných vzorků oceli (Super 304H, HR3C, VM12-SHC, P92) byly $5 \times 8 \times 2 \text{ mm}$. Před expozicí byly vzorky pečlivě obroušeny brusným papírem o hrubosti 4000 a odmaštěny.

V autoklávu byly vzorky uvedeným podmínkám vystaveny po dobu 12 až 50 hodin. Jako expoziční prostředí byla použita demineralizovaná voda upravená pomocí přídavku vodního roztoku amoniaku na hodnotu pH 9,8. Odplynění bylo prováděno probubláním argonem v zásobní nádrži na koncentraci kyslíku pod $20 \mu\text{g l}^{-1}$. Poté byl odplyněnou vodou napuštěn systém a tlakovým čerpadlem dosažen pracovní tlak. Následně byla postupně zvyšována teplota až na 580°C .

Při krátkých expozicích může perioda najiždění autoklávu na provozní parametry, kdy je vzorek oceli vystaven expozici v podkritické vodě (asi 2-3 hodiny), významně ovlivnit charakter i chemické složení oxidu a jeho ochranné vlastnosti. Z tohoto důvodu bylo ve vybraných případech najiždění experimentu modifikováno tak, že byl systém přírodních armatur a autoklávu nejprve pečlivě promyt argonem a poté natlakován argonem na 18 MPa. V argonové atmosféře byl zahřát na 580°C a teprve poté byl pomalu napuštěn odplyněnou vodou předehřátou na 580°C a postupně natlakován na provozní tlak 25 MPa. V tomto případě byly vzorky vystaveny pouze koroznímu působení nadkritického vodního prostředí. První typ experimentů, jehož součástí bylo najezení ve vodním prostředí, je dále označován jako W-SCW, druhý typ – tedy najiždění v argonové atmosféře, je označován jako Ar-SCW.

Po expozici byla část vzorků analyzována fotoelektronovou a Ramanovou spektroskopií a část vzorků byla použita jako elektrody pro následné elektrochemické testy. Elektrochemická měření probíhala ve standardní cele v tříelektrodevém zapojení, kde jako pomocná elektroda byla zvolena platinová síťka a jako referenční elektroda byla použita kalomelová elektroda (SCE). Elektrochemické testy probíhaly v roztoku borátového pufru (pH 9,3). K měření byl použit elektrochemický měřicí systém Gamry Reference 600.

Ramanova spektra byla měřena Ramanovým disperzním spektrometrem firmy Thermo Scientific DXR Raman Microscope, který je vybaven konfokálním

Obr. 2. Superkritický experimentální průtočný systém, 1 – autokláv, 2 – topení, 3 – zásobní nádrž, 4 – tlaková láhev s argonem, 5 – vodní uzávěr, 6 – tlakové čerpadlo, 7 – vzdušný chladič, 8 – bezpečnostní ventil, 9 – regulační ventil, 10 – tlakoměr

Fig. 2. Experimental supercritical flow-through system, 1 – Autoclave, 2 – Heating, 3 – Storage vessel, 4 – Argon bottle, 5 – Water seal, 6 – High-pressure pump, 7 – Air cooling, 8 – Safety valve, 9 – Regulation valve, 10 – Electrical pressure gauge

Tab. 1. Nominální složení studovaných ocelí (hm. %) / Nominal chemical composition of the studied steels (in wt. %)

	Super 304H	HR3C	VM12-SHC	P92
	X10Cr18Ni9Nb Cu3BN	Cr25Ni20NbN	X12CrCoWVNb12-2-2	X10CrWMoVNb9-2
C	0,07-0,13	0,04-0,10	0,10-0,14	0,07-0,13
Si	$\leq 0,30$	$\leq 1,00$	0,40-0,60	$\leq 0,50$
Mn	$\leq 1,00$	$\leq 2,00$	0,15-0,45	0,30-0,60
Cr	17,0-19,0	24,0-26,0	11,0-12,0	8,50-9,50
Mo	0,9	–	0,20-0,40	0,30-0,60
Cu	2,50-3,50	–	–	–
Ni	7,5-10,5	19,0-22,0	0,10-0,40	$\leq 0,40$
V	–	–	0,20-0,30	0,15-0,25
Nb	0,30-0,60	0,20-0,60	0,04-0,10	0,04-0,09
W	–	–	1,30-1,70	1,50-2,00
Co	–	–	1,6	0,03
N	0,05-0,12	0,15-0,35	0,03-0,07	0,03-0,07
Fe	Balance	Balance	Balance	Balance

mikroskopem Olympus. Jako excitační zdroj sloužil diodový laser Nd:YAG o vlnové délce 532 nm a vstupním výkonu 10 mW. Vzorky byly měřeny při výkonu 5–10 mW, měřicím času 30 s a s 10–20 akumulacemi spektra. Byla použita mřížka o 400 vrypů/mm a apertura 50 μm . K detekci sloužila multikanálová termoelektricky chlazená CCD kamera. Vzorky byly měřeny při zvětšení $50\times$ s měřicí stopou cca 1 μm .

Fotoelektronová spektroskopie umožňuje získat informaci o chemickém složení povrchových vrstev. XPS měření byla prováděna ve vysokém vakuu na přístroji ESCA Probe P instrument (Omicron Nanotechnology, Ltd.). Rentgenovým zdrojem byla hliníková anoda (Al $K\alpha$ – line 1486,6 eV) s monochromátorem. Přístroj zahrnuje hemisférický analyzátor. Analyzovaná oblast zahrnuje asi 1 mm² a hloubka je kolem 5 nm. Metoda umožňuje získání koncentračních profilů během postupného odprašování povrchu ionty argonu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Mott-Schottkyho analýza – měření impedance v závislosti na potenciálu

Ochranné schopnosti povrchových oxidů souvisí, kromě jiného, s jejich schopností bránit přenosu náboje neseného elektrony nebo ionty přes oxidickou vrstvu. Oxidy železa, chromu, niklu a řady dalších kovů jsou polovodiče a některé z jejich charakteristik, jako je například hustota dopantů (nosičů náboje), jsou velmi často dávány do přímé souvislosti s protikorozními ochrannými schopnostmi oxidických vrstev [10,11]. Pokud se oxid chová jako polovodič, lze hustotu dopantů analyzovat pomocí měření kapacity v závislosti na potenciálu. V případě, že lze kapacitu interpretovat jako kapacitu vrstvy prostorového náboje v oxidu, hustotu dopantů můžeme zjistit z lineární části závislosti C^{-2} na potenciálu vyjádřenou pomocí tzv. Mott-Schottkyho rovnice:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N} \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{q} \right)$$

kde C_{sc} je kapacita vrstvy prostorového náboje, U je aplikovaný potenciál, U_{fb} je flat-band potenciál, k je Boltzmannova konstanta, T je teplota a q je elektrický náboj.

Způsob interpretace Mott-Schottkyho závislosti lze ozřejmit pomocí Obr. 3a. Závislosti zde prezentované byly naměřeny na oxidických filmech vytvořených na různých typech ocelí anodizací v borátovém pufru. Oceli se významně lišily obsahem chromu.

V závislostech C^{-2} vs E na Obr. 3 lze pozorovat dvě oblasti, kde se vyskytuje lineární, nebo téměř lineární chování. První oblast se nachází v kladnějších potenciálech (–0,5 až +0,2 V) a druhá leží v oblasti potenciálů záporných (–0,75 až –1,25 V). Průběhy závislosti v kladnějších i zápornějších potenciálových

oblastech, než jsou uvedena rozmezí, nebyly brány v úvahu – elektrochemické chování vzorku zde může být ovlivněno vysokými anodickými či katodickými přepětími.

U oxidu na ocelích s odlišným obsahem chromu na Obr. 3a bylo identifikováno současně chování polovodiče typu N (kladný sklon lineární oblasti) i P (záporný sklon lineární oblasti). Interpretovat tento tvar Mott-Schottkyho závislosti lze na základě znalostí o struktuře a chování oxidických vrstev. Profily oxidických filmů, tvořených na ocelích legovaných chromem, nemají stejnorodé chemické složení. Vnitřní vrstva je většinou bohatší na chrom, zatímco vnější vrstva je bohatší na

Obr. 3a. Mott-Schottkyho závislosti měřené na oxidech vytvořených anodizací v borátovém pufru o pH=9,3 na ocelích o různém obsahu chromu

Fig. 3a. Mott-Schottky plots measured with oxide films formed by anodization in borate buffer pH=9,3. Steel substrates differ in chromium content

Obr. 3b. Vztah mezi nominální koncentrací chromu v oceli a intenzitou maxima C^{-2} v oblasti záporných potenciálů u oxidů vytvořených anodickou oxidací (červená křivka) a oxidací ve vysokoteplotní vodě (modrá křivka)

Fig. 3b. Relationship between Cr nominal concentration in steel and C^{-2} maximum in negative potentials, oxides formed by anodization (red curve) and by exposure in high temperature water (blue curve)

železo. Je známo, že oxidy železa jsou N-polovodiče a oxidy chromu P-polovodiče, toto N-P chování lze tedy přisoudit chemicky heterogennímu oxidu, případně duplexnímu charakteru oxidu. Zajímavou vlastností závislosti C^{-2} vs E je proměnná výška i sklon záporněji položeného píku. Jeho výška významně roste s růstem obsahu chromu v oceli a toto chování je společné jak pro oxidy vytvořené elektrochemickou anodizací, tak pro oxidy vzniklé během expozice ve vodném prostředí za vysokých teplot (Obr. 3b). Kapacitní odezvu oxidu v oblasti negativních potenciálů lze tak vztáhnout k vrstvě prostorového náboje ve vnitřní, topotakticky rostoucí a většinou chromem bohaté vrstvě, zatímco v oblastech pozitivních potenciálů se projeví kapacitní odezva z vnější vrstvy oxidu.

Tab. 2 uvádí koncentrace dopantů, které byly stanoveny v oxidické vrstvě tvořené za podmínek najíždění v argonu (Ar-SCW) a za podmínek najíždění ve vodě (W-SCW). Evidentně vykazují odlišné chování. Koncentrace dopantů v termickém oxidu se velmi podobá koncentraci, která byla stanovena pro oxid vzniklý anodickou polarizací.

Tab. 2. Hustota donorů (N_D) a akceptorů (N_A) v oxidech tvořených za různých podmínek ohřevu před expozicí v superkritické vodě / Donor (N_D) and acceptor (N_A) doping densities of oxides formed under different start-up conditions before SCW exposure

ocel	W-SCW		Ar-SCW	
	N_A (cm ⁻³)	N_D (cm ⁻³)	N_A (cm ⁻³)	N_D (cm ⁻³)
P92	$2,4e^{+21}$	$1,2e^{+22}$	$5,9e^{+20}$	$2,9e^{+21}$
VM12SHC	$1,3e^{+21}$	$5,9e^{+21}$	$5,9e^{+20}$	$2,4e^{+21}$
Super304H	$1,4e^{+21}$	$2,9e^{+21}$	$1,3e^{+20}$	$1,3e^{+20}$
HR3C	$1,3e^{+21}$	$2,0e^{+21}$	$5,9e^{+19}$	$1,5e^{+20}$

Získaná data ukazují, že na hustotu výskytu dopantů má vliv nejen obsah chromu v oceli, ale zejména způsob najíždění experimentu. Výrazně nižší hodnoty koncentrací dopantů v oxidech byly získány v případě najetí experimentu v argonu. Rozdíly jsou významnější u austenitických ocelí (10 až 22× nižší koncentrace dopantů) než u ocelí martenzitických (2,5 až 4× nižší hodnoty).

XPS analýza a Ramanova spektroskopie

Na Obr. 5 je ukázka koncentračních profilů stanovených z XPS spekter měřených na vzorcích oceli Super 304H, které prošly podmínkami Ar-SCW a W-SCW. Tloušťku oxidických filmů lze odhadnout zhruba na 80-160 nm. Nižší hodnoty byly charakteristické pro expozice Ar-SCW. Je patrný významný rozdíl mezi oxidy, pocházejícími z těchto expozic: zatímco v prvním případě v podstatné části oxidické vrstvy, téměř až k rozhraní oxid-kov, dominuje vedle kyslíku chrom, u expozice W-SCW je dominantní obsah kationtů železa. U oxidů vytvořených na povrchu martenzitických ocelí tak dramatický rozdíl mezi oběma typy expozic nalezen nebyl a dominantními kationty v oxidu jsou Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Výsledky zpracování Ramanových spekter jsou uvedeny v Tab. 3. U oxidů na austenitických ocelích, exponovaných za podmínek Ar-SCW, je zřejmá přítomnost oxidu chromitého s výrazným spektrálním pásem kolem 558 cm⁻¹. Dále vykazují výrazný pás při 670-700 cm⁻¹, jehož pozice se mění i v rámci jednoho vzorku. To svědčí o nestechiometrické struktuře oxidů. Pozice vrcholu tohoto pásu je charakteristická pro chromity $Fe_xCr_{3-x}O_4$ v závislosti na jejich elementárním složení [12,13]. U oxidů exponovaných za podmínek W-SCW pás typický pro oxid chromitý nalezen nebyl. Lze z toho usuzovat, že v případě expozic Ar-SCW

Obr. 4. Ukázky Mott-Schottkyho závislostí, měřených na oxidické vrstvě, vytvořené na oceli a) P92, b) HR3C během expozice v SCW. Ar-SCW: ohřev v argonu, expozice v SCW, W-SCW: ohřev ve vodě, expozice v SCW

Fig. 4. Mott-Schottky plots measured with oxide films formed on a) P92 steel, b) HR3C steel under SCW conditions. Ar-SCW: heating up in argon, W-SCW: heating up in water

je vzniklý oxid tvořen převážně oxidem chromitým Cr_2O_3 a spinelem $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$, zatímco u oxidů, které se částečně tvořily ve vodné fázi za podkritických teplot, je oxid složen hlavně ze spinelu $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ a magnetitu Fe_3O_4 . V oxidech vzniklých na feriticko-martenzitických ocelích P92 a VM12SHC byl v Ramanových spektrech dominantní magnetit, bez ohledu na způsob najíždění expozice. Výsledky zpracování Ramanových spekter jsou shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3. Výsledky zpracování Ramanových spekter / Results of Raman spectra evaluation

Expozice	Typ oceli	Nalezené složky oxidu
W-SCW	P92	Fe_3O_4
	Super304H	$\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
	HR3C	$\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (minoritní)
	VM12SHC	Fe_3O_4
Ar-SCW	P92	Fe_3O_4
	Super304H	$\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
	HR3C	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$
	VM12SHC	Fe_3O_4

Rozdíly mezi oběma způsoby najetí lze v případě austenitických ocelí interpretovat z hlediska odlišných mechanismů tvorby oxidů v superkritické vodě a ve vodě o podkritické teplotě. V prvním případě jsou oxidy svými vlastnostmi a složením blízké oxidickým vrstvám vytvořeným v horkém vzduchu, případně v horkém vlhkém vzduchu [6], a jsou tvořeny kombinací oxidu chromitého a nestechiometrického chromitu [14]. Ve druhém případě hraje významnou roli fáze náběhu teploty

vody na nadkritickou hodnotu. V této fázi nedochází k významnější tvorbě oxidu chromitého a převládající součástí filmu je nestechiometrický chromit. Difúzí částí iontů železa, majících významně vyšší difuzivitu než ionty chromu, se na fázovém rozhraní oxid – voda tvoří magnetit [14,15]. Tento mechanismus vede současně k tvorbě oxidické vrstvy o významně vyšší hustotě krystalových poruch působících jako donory či akceptory. V případě oxidů, vzniklých na martenzitických ocelích, je vliv způsobu najíždění experimentu relativně méně významný a hlavní složkou filmů je magnetit. I zde je ovšem patrná mírně vyšší koncentrace krystalových poruch u oxidických filmů, které byly tvořeny částečně ve vodě o podkritické teplotě.

Obr. 6. Ramanova spektra oxidického filmu vytvořeného na oceli HR3C při expozici W-SCW (modrá křivka) a expozici Ar-SCW (červená křivka)

Fig. 6. Raman spectra of oxide film formed on HR3C steel exposed W-SCW (blue curve) and Ar-SCW (red curve)

a) W-SCW

b) Ar-SCW

Obr. 5. Koncentrační profily oxidického filmu na oceli Super 304 H zjištěné metodou XPS: expozice a) voda-SCW (W-SCW), b) argon-SCW (Ar-SCW)

Fig. 5. XPS concentration profiles of the oxide films formed on Super 304 H steel, exposures a) W-SCW, b) Ar-SCW

ZÁVĚR

Vlastnosti a struktura oxidických filmů, vytvořených na povrchu ocelí během krátkodobých expozičních v odplyněné alkalizované superkritické vodě, silně závisí na způsobu ohřevu na superkritickou teplotu. V případě ohřevu ve vodě obsahují oxidické filmy významně více železa než chromu. U austenitických ocelí je převládající složkou těchto filmů nestechiometrický chromit $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$, minoritní složkou je magnetit. Současně se takto vzniklé oxidické filmy vyznačují vyššími koncentracemi krystalických poruch působících jako donory, případně akceptory. Pokud došlo k ohřevu na superkritickou teplotu v inertním prostředí a následovala expozice za superkritických podmínek, je oxid tvořen kombinací oxidu chromitého a nestechiometrického chromitu. Oxidy tak mají složení velmi podobné filmům vzniklým působením horkých plynů. U martenzitických ocelí byly v závislosti na způsobu najetí experimentu shledány daleko méně významné rozdíly ve struktuře, složení a v přenosových vlastnostech oxidických vrstev.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu TAČR TA02021406 „Vliv pracovního média na konstrukční materiály používané v parovodním okruhu energetických bloků“ a účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014).

LITERATURA

1. Marcus, G. H., *Progress in Nuclear Energy*, **2000**, 37, 5-10
2. Zychová, M. et al, *Chemické listy* **2013**, 107, 125–134.
3. podle: Martynova O.I., Solubility of inorganic compounds in subcritical and supercritical water, v: *NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*, Jan. 7-12, 1973; D. de G. Jones, J. Slater, R.W. Staehle, Eds.; *Pub. NACE* **1976**, 131-142.
4. podle: Kritzer P., et al. *Journal of Supercritical Fluids* **1999**, 15 205–227.
5. Guzonas, D.A., et al. *Corrosion Science* **2012**, 65, 48–66.
6. Betova, I., et al, *Journal of Supercritical Fluids* **2007**, 43, 333–340.
7. Yi, Y., et al, *J. Pressure Vessel Technol.* **2001**, 123, 391-397.
8. Guan, X., et al., *Corrosion* **2009**, 65, 376–387.
9. L.B. Kriksunov, et al., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4069–4073.
10. Szklarska-Smialowska, Z., *Corrosion Science* **2002**, 44, 1143-1149.
11. Schmuki, P., et al., *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 775-783.
12. Wang, A., et al. *American Mineralogist* **2004**, 89, 665-672.
13. McCarty, K.F.; et al. *J. Solid State Chemistry* **1989**, 79, 19-27.
14. Robertson, J. *Corrosion Science* **1989**, 29, 1275-1291.
15. Bornak, W.E. *Corrosion* **1988**, 44, 154-158.