Vliv přestupu tepla na korozní chování materiálů pro konstrukci ukládacího obalového souboru radioaktivního odpadu v syntetické pórové bentonitové vodě a bentonitové suspenzi

Influence of heat transfer on corrosion behaviour of materials for radioactive waste canisters in synthetic bentonite pore water and bentonite suspension

Stoulil J.¹, Carreno Y.R.¹, Pavlova L.¹, Kouřil M.¹, Dobrev D.²

¹ VŠCHT Praha, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

² ÚJV Řež, a.s.

E-mail: jan.stoulil@vscht.cz

Tato práce se zabývá studiem vlivu přestupu tepla na korozní chování konstrukčních materiálů navržených pro ukládací obalové soubory vyhořelého jaderného paliva v modelovém roztoku syntetické bentonitové pórové vody a bentonitové suspenzi. Experimenty probíhaly ve speciální cele na diskovém vzorku uhlíkové oceli, mědi, titanové slitiny s paladiem a dvou typů korozivzdorných ocelí. Vzorky byly zatíženy až šedesátinásobným tepelným tokem než v reálném úložišti v případě modelového roztoku syntetické bentonitové pórové vody a přibližně polovičním tepelným tokem v případě bentonitové suspenze. Korozní chování bylo sledováno v dvoelektrodeovém uspořádání s platinovou protielektrodou metodou impedanční spektroskopie. Výsledky potvrdily zanedbatelný vliv přestupu tepla v porovnání s povrchovou teplotou.

This study is focused on an influence of heat transfer on corrosion behaviour of structural materials for radioactive waste canister in synthetic bentonite pore water and bentonite suspension. Experiments were carried out in special cell on cylindrical sample of carbon steel, copper, titanium-palladium alloy and two types of stainless steel. Samples were subjected in synthetic bentonite pore water to sixty-fold higher heat transfer compared to real repository, and approximately thirty-fold higher in bentonite suspension. Corrosion behaviour was observed in two-electrode setup with platinum wire as counter electrode by means of electrochemical impedance spectroscopy. Results showed negligible effect of heat transfer compared to surface temperature.

ÚVOD

Tepelný tok může ovlivnit korozní chování kovového materiálu. Přítomnost teplotního gradientu má za následek přirozenou konvekci elektrolytu, termodifúzi, gradient rozpustnosti kyslíku a další. Obecně může mít tepelný tok negativní i pozitivní dopad na korozní napadení. Byl pozorován pozitivní vliv v případě mezikrystalové koroze, kdy zvýšená teplota v materiálu rozšiřovala plochu aktivní ochuzené zóny a zpomalovala propagaci napadení do hloubky materiálu [1]. U bodové koroze naopak zvýšená rozpustnost kyslíku o povrchu a zrychlený transport zvyšují odolnost pasivní vrstvy a znesnadňují iniciaci napadení. Naopak v propagační fázi má přehřívání elektrolytu v roztoku negativní vliv

a zrychluje růst důlků [2]. Trochu odlišný je vliv, pokud na povrchu probíhá i fázový přechod, tzn. vypařování vody z elektrolytu [3]. U nižších úrovní tepelného toku dochází pod bublinkami ulpělými na povrchu po delší dobu ke tvorbě štěrbinové koroze. Naopak u vyšších tepelných toků je vlivem významného vývoje bublin termomechanicky namáhán povrch, což usnadňuje porušení pasivní vrstvy a iniciaci bodové koroze. U korozního praskání usnadňuje přítomnost tepelného toku jak iniciační fázi, tak propagační. Usnadnění iniciace tvorby trhlin je však z hlediska korozního praskání pozitivním jevem, protože zatížení je rozloženo na více koncentrátorů mechanického napětí. Naopak v propagační fázi je intenzifikace přehřívání elektrolytu v trhlíně mnohem výraznějším jevem než u napadení bodovou korozí.

Vliv tepelného toku byl však u všech pozorovaných typů napadení výrazně nižší než vliv povrchové teploty, přičemž tepelné toky byly v řádu desítek, respektive stovek $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Přestože tepelný tok stěnou ukládacího obalového souboru (UOS) v hlubinném úložišti radioaktivních odpadů se bude pohybovat na úrovni 116 W m^{-2} [4] a i agresivita pórového roztoku bentonitu je výrazně nižší než běžně používané elektrolyty, je třeba vliv tepelného toku v tomto prostředí na korozí konstrukčních materiálů ověřit z hlediska inženýrské bezpečnosti úložiště.

EXPERIMENT

Detailní popis vývoje podmínek v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu byl již popsán v předchozím článku [5]. V tuzemské koncepci ukládacího obalového souboru (UOS) se počítá s několika možnostmi kombinace materiálů (viz Tab. 1). Vnější obal zajišťuje korozní odolnost UOS, vnitřní pouzdro mechanickou pevnost. Korozní rychlost vnějšího obalu musí být predikovatelná, proto materiál musí být úplně inertní (slitina TiPd) v aerobní i anoxické fázi vývoje úložiště nebo musí korodovat rovnoměrně (uhlíková ocel, měď). Korozivzdorná ocel by v úvodní aerobní fázi za teplot kolem 90°C mohla být s velkou pravděpodobností napadena bodovou/štěrbínovou korozí, proto je na vnější plášť nepoužitelná. Nicméně je v „ekonomicky nepřijatelnějším“ konceptu uvažována jako pojistné vnitřní pouzdro pod uhlíkovou ocel, pokud by došlo k nepředpokládanému rychlejšímu prokorodování vnějšího obalu z uhlíkové oceli, vnitřní pouzdro z korozivzdorné oceli pak v anoxické fázi uložení prodlouží dobu do mechanického porušení kontejneru a uvolnění radionuklidů.

Tab. 1. Kombinace materiálů pro konstrukci UOS / *Material combinations for canister construction*

Vnější obal (zajišťuje korozní odolnost)	Vnitřní pouzdro (zajišťuje mechanickou pevnost)
uhlíková ocel	korozivzdorná ocel
měď	uhlíková ocel
slitina TiPd	uhlíková ocel

Tab. 2. Složení korozivzdorných ocelí (hm.%) stanovené metodou optické emisní spektroskopie (ARCMET 8000 MobileLab SP; Oxford Instruments) / *Composition of materials estimated by OES (wt.%)*

Vzorek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
316L	0,021	0,25	1,88	0,044	0,028	16,70	10,60	2,11
2205	0,021	0,36	1,54	0,029	0,001	22,80	5,43	2,82

Korozivzdorná ocel je uvažována ve dvou typech: austenitická ocel 316L (EN 1.4404) nebo dvoufázová 2205 (EN 1.4462). Měď je typu OF (oxygen free) bez příměsových prvků. Titanová slitina (Ti gr. 7) obsahuje malé množství paladia (do 0,2 hm.%) kvůli zvýšení odolnosti k vodíkovému zkrěhnutí. Složení uhlíkové oceli je uvedeno v předchozím článku [5], složení korozivzdorných ocelí a titanové slitiny je uvedeno v Tab. 2 a 3.

Tab. 3. Složení titanové slitiny (hm.%) stanovené metodou rentgenové fluorescence (AXIOS; PANalytical) / *Composition of materials estimated by XRF (wt.%)*

Vzorek	Fe	Si	Pd
TiPd	0,16	0,11	0,11

Z tyčí o průměru 30 mm byly odříznuty disky o tloušťce 2 mm. Ty byly před každým experimentem přebroušeny na brusném papíře zrnitosti P80. Disky byly upevněny do speciální cely uvedené na Obr. 1. Cella se skládá z hliníkové podstavy, která umožňuje vyhřívání vzorku z jedné strany pomocí termostatu s destilovanou vodou, která proudí skrze podstavu. Přes O-kroužek o vnitřním průměru 20 mm (exponovaná plocha vzorku $3,1 \text{ cm}^2$) je ke vzorku přírubou se svorníky přitlačena teflonová cela s přívodem zkušební elektrolytu skrze víko a s odvodem skrze boční stěnu. Elektrolyt byl vyhříván na topné termostatované desce a pumpován celoplastovým rotačním čerpadlem rychlostí $11,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Ve víku teflonové cely byl umístěn rovněž platinový drát (tloušťky 1 mm s aktivní plochou $6,3 \text{ cm}^2$), který sloužil jako protielektroda.

Experimenty probíhaly ve dvou uspořádáních. V prvním uspořádání s modelovým roztokem syntetické bentonitové pórové vody (SBPOW) byl systém uzavřený a topná destilovaná voda i SBPOW byly vyhřívány na konstantní teplotu. Složení SBPOW je uvedeno v předchozí práci [5]. Při experimentech s bentonitovou suspenzí (směs bentonitu a SBPOW; 1:1 w/w) byla vyhřívána pouze destilovaná topná voda, ale na povrchu vzorku bylo 5 mm bentonitové suspenze a ve zbytku cely byla stagnující SBPOW. Cella byla v tomto případě otevřená a ustálená teplota SBPOW byla měřena externě pomocí rtuťového teploměru.

Obr. 1. Schéma zkušební cely (1 – hliníková vyhřívací podstava; 2 – teflonová ceta; 3 – vzorek; 4 – PVC příruba; 5 – přívod zkušební roztoku z korozivzdorné oceli; 6 – platinový drát; 7 – svorníky)

Fig. 1. Scheme of experimental cell (1 – aluminum heating base; 2 – PTFE cell; 3 – sample; 4 – PVC flange; 5 – inlet of testing solution; 6 – Pt wire; 7 – bolts)

Při každém experimentu byl nejprve 30 minut od-
vzdušňován zkušební roztok SBPOW pomocí dusíku 4.0
a poté byl systém 3 h ustalován na konstantní tepelné
podmínky. Následně bylo spuštěno měření impedanční
spektroskopie (EIS). To probíhalo v dvoelektrodovém
uspořádání, kdy pracovní elektrodou byl vzorek a proti-
elektrodou platinový drát. Měření probíhalo v rozmezí
frekvencí 10 kHz až 10 mHz, s amplitudou 10 mV
a hustotou 5 bodů na dekádu. Měření s SBPOW probíhala
pro všechny podmínky dvakrát, měření v bentonitové
suspenzi jednou.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Teplota topné destilované vody (T_1) byla v případě
experimentů s SBPOW a přestupem tepla 46 nebo
76 °C, u izotermních experimentů pak 40 nebo 70 °C.
Teplota zkušební roztoku (T_3) byla v případě expe-
rimentů s SBPOW udržována termostatem na 40 nebo
70 °C. V případě experimentů s přestupem tepla v ben-
tonitové suspenzi byla teplota topné destilované vody
76 nebo 46 °C a teplota SBPOW nad bentonitovou
suspenzi byla měřena externě teploměrem. Tepelný tok
byl pro experimenty s SBPOW počítán dle Rov. 1 a pro
experimenty s bentonitovou suspenzí dle Rov. 2. Vstupní
data pro výpočty jsou uvedena v Tab. 4. Změřené hod-
noty T_3 pro experimenty s bentonitovou suspenzí a do-
počítané hodnoty tepelného toku (Q) a povrchové teploty
kovového vzorku (T_2) jsou uvedeny v Tab. 5.

$$T_1 - T_3 = Q \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{\text{KOV}}}{\lambda_{\text{KOV}}} + \frac{1}{\alpha_1} \right) \quad (1)$$

$$T_1 - T_3 = Q \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{\text{KOV}}}{\lambda_{\text{KOV}}} + \frac{\delta_{\text{BENT}}}{\lambda_{\text{BENT}}} + \frac{1}{\alpha_2} \right) \quad (2)$$

Výsledky impedanční spektroskopie vykázaly různé
odlišné chování povrchu mědi oproti ostatním mate-
riálům. Příklad spektra mědi a slitiny TiPd je uveden
na Obr. 2. Zatímco TiPd se stejně jako korozivzdorné
oceli chová jako pasivní materiál, měď má spektrum
materiálu, na jehož povrchu je porézní vrstva korozních
produktů. Ekvivalentní obvody pro vyhodnocení spekter

Tab. 4. Vstupní data pro výpočty / Basic data for calculations

Veličina	Jednotka	Hodnota
α_1 (voda proudící)	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	2300
α_2 (voda stagnující)		400
λ_{KOV} (měď)	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	385
λ_{KOV} (titan, korozivzdorné oceli)		20
λ_{BENT} (vlhký bentonit)		3
δ_{KOV} (kovový vzorek)	m	0.002
δ_{BENT} (vrstva bentonitu)		0.005

Tab. 5. Naměřené a dopočítané tepelné parametry experimentů s přestupem tepla / Measured and calculated thermal parameters of experiments

Prostředí	Modelový roztok syntetické bentonitové pórové vody (SBPOW)				Bentonitová suspenze			
	TiPd/316L/2205	Cu	TiPd/316L/2205	Cu	TiPd/316L/2205	Cu	TiPd/316L/2205	Cu
T_1 (°C)	76.0	76.0	46.0	46.0	76.0	76.0	46.0	46.0
T_2 (°C)	72.7	73.0	42.7	43.0	74.4	74.6	45.3	45.4
T_3 (°C)	70.0	70.0	40.0	40.0	61.5	61.5	39.5	39.5
Q (W.m^{-2})	6188	6859	6188	6859	3084	3148	1383	1411

jsou uvedeny na Obr. 3. Díky velmi rychlému proudění ($11,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) zkušební elektrolytu na povrchu vzorku, který znemožňoval vznik jakékoli ochranné vrstvy na povrchu, byl odpor proti přenosu náboje (R_{CT}) u uhlíkové oceli srovnatelný s odporem elektrolytu a jeho velmi nízkou hodnotu nebylo možné ve vysokém šumu vyhodnotit. Proto jsou dále uváděny pouze výsledky pro ostatní materiály.

Obr. 2. Příklad impedančních spekter v Bodeho diagramu
Fig. 2. Example of impedance spectra – Bode plot

Obr. 3. Ekvivalentní obvod pro titanovou slitinu a korozivzdorné oceli (a) a měď (b) (R_{SOL} – odpor elektrolytu; R_{CP} – odpor pasivní vrstvy; R_{POR} – odpor elektrolytu v pórech; R_{CT} – odpor proti přenosu náboje; C_{CP} – kapacita pasivní vrstvy/korozních produktů; C_{DL} – kapacita elektrické dvojvrstvy)

Fig. 3. Equivalent circuit for Ti alloy and stainless steels (a) and copper (b) (R_{SOL} – solution resistance; R_{CP} – passive layer resistance; R_{POR} – resistance of electrolyte in pores; R_{CT} – charge transfer resistance; C_{CP} – capacity of passive layer/corrosion products; C_{DL} – capacity of electric double-layer)

Obr. 4. Výsledky odporů proti přenosu náboje (R_{CT}) nafitované z EIS spekter; a) 316L, b) 2205, c) TiPd, d) Cu
Fig. 4. Results of charge transfer resistance (R_{CT}) fitted from the EIS spectra; a) 316L, b) 2205, c) TiPd, d) Cu

Na Obr. 4 jsou souhrnně uvedeny hodnoty R_{CT} pro všechny materiály. Je patrný velký vliv povrchové teploty na hodnotu R_{CT} , která se zvyšující se povrchovou teplotou klesá. Tento trend je méně patrný u pasivních materiálů TiPd, 316L a 2205, zatímco pokles R_{CT} s povrchovou teplotou u aktivně se rozpouštějící mědi je značný. Vliv přestupu tepla je u pasivních materiálů v rámci rozptylu hodnot zanedbatelný. U mědi má přítomnost teplotního gradientu pozitivní vliv a R_{CT} se viditelně zvyšuje oproti izotermním podmínkám. V anoxických podmínkách se jako nejpravděpodobnější jeví znesnadnění transportu rozpuštěných iontů mědi od povrchu vlivem termodifúze. To může mít za následek přesytení roztoku u povrchu a tvorbu kompaktnějších korozních produktů nebo jednoduché zpomalení anodického děje zvýšenou koncentrací rozpuštěných iontů. Přítomnost bentonitové suspenze má rovněž pozitivní vliv a R_{CT} je v porovnání s experimenty s SBPOW vyšší. Jedná se pravděpodobně o jednoduchý bariérový efekt blokování části povrchu, která se pak nemůže účastnit korozního děje.

ZÁVĚR

Přestože v rámci práce byly tepelné toky výrazně vyšší než předpokládané tepelné toky v případě reálného úložiště, byl vliv přestupu tepla výrazně nižší v porovnání s vlivem povrchové teploty. Pro hodnocení bezpečnosti

úložiště radioaktivních odpadů je možné vliv přestupu tepla na korozní chování materiálů ukládacího obalového souboru zanedbat.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci projektu „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stádia realizace vzorku“ podporovaného z prostředků SÚRAO pod číslem SO2013-088.

LITERATURA

1. Prošek, T., et al., Influence of heat flux and surface temperature on the intergranular corrosion of stainless steel. *Materials and Corrosion* **2005**, 56 (5), 312-317.
2. Prošek, T.; Novák, P., Initiation and propagation of stainless steel pitting corrosion under heat flux. *Materials and Corrosion* **2003**, 54 (12), 933-939.
3. Stoulil, J.; Bystriansky, J., Influence of heat flux on localised corrosion of stainless steel under boiling conditions. *Materials and Corrosion* **2011**, 62 (8), 760-765.
4. Dobrev, D., et al. *Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stádia realizace vzorku - průběžná technická zpráva 1. Etapa*; SÚRAO Ae15354; 2015.
5. Novikova, D., et al., Korozní chování oceli ČSN 422707.9 v zahuštěné syntetické pórové vodě bentonitu. *Koroze a ochrana materiálu* **2016**, 60 (3), 68-73.