Analýza odolnosti oceli T91 při zatížení v tekutém PbBi

Analysis of resistance of T91 steel under load in liquid PbBi

Rozumová L., Di Gabriele F., Hojná A.

Centrum výzkumu Řež, s.r.o.

E-mail: lucia.rozumova@cvrez.cz

Tato práce popisuje chování feriticko-martenzitické oceli T91 po dlouhotrvající expozici v tekutém eutektiku PbBi. Malé vzorky oceli byly předem zatíženy podle normy ČSN ISO 7539-2 a následně vystaveny expozici PbBi. Experiment byl proveden v prostředí proudícího a statického tekutého kovu při teplotě 350 °C. Doba experimentu byla volena pro proudící prostředí na 1000 h a pro statické prostředí 2000 h. Po expozici byly vzorky analyzovány pomocí SEM a EDX. Povrchové změny vzorků z různých experimentálních podmínek byly srovnávány a diskutovány. Iniciační trhliny nebyla pozorována v žádné expozici.

This paper describes behaviour of the ferritic-martensitic steel T91 after long-term exposure in liquid eutectic PbBi. Small specimens of the steel were pre-loaded according to the ISO Standard No. 7539-2 and subsequently exposed to PbBi. The experiment was carried out in a flowing and static liquid metal medium at 350 °C. The experimental time was selected for the flowing environment at 1000 hours and for static environment at 2000 hours. After exposure, the specimens were analysed by use SEM and EDX. Surface changes of the specimens from different experimental conditions were compared and discussed. The initiation of the cracks wasn't observed in the monitored expositions.

ÚVOD

Studovaná feriticko-martenzitická ocel je navržena jako konstrukční materiál pro reaktory IV Generace, zejména pro rychlé reaktory chlazené těžkými tekutými kovy. Interakce konstrukčního materiálu s chladicí kapalinou v úzce definovaných podmínkách je kritická otázka pro bezpečný provoz jaderných zařízení. Kontakt oceli s tekutým PbBi v kombinaci s mechanickým zatížením může způsobit trhliny nebo praskání. Tento jev se označuje jako Liquid Metal Embrittlement (LME) [1]. Bylo publikováno mnoho studií, které se týkají LME oceli T91 [např. 2, 3, 4]. Vysokou rychlost růstu LME trhliny pravděpodobně vyvolává adsorpce tekutého kovu na povrchu, která jako jediná je schopná nastat v tak krátkém čase [5]. Klíčovou podmínkou je teplota systému a obsah kyslíku. S rostoucí teplotou se náchylnost k LME snižuje, zřejmě v důsledku relaxace napětí na potenciálně vhodných místech pro iniciaci trhliny, ke které dochází snáze při vyšší teplotě. Obsah kyslíku v PbBi ovlivňuje tvorbu a rozpouštění oxidické vrstvy na povrchu. Obecně jsou materiály nejvíce citlivé na LME v rozsahu teplot blízkých teplotě tání tekutého kovu [5].

Cílem této studie bylo ukázat vliv nízké konstantní zátěže při dlouhodobé expozice v tekutém PbBi v přesně určených podmínkách (konstantní zatížení, teplota, O₂), které měly za cíl simulovat předpokládané reálné provozní podmínky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál

Materiál použitý pro experimenty byla feriticko-martenzitická ocel T91, vyrobená Industeel, Arcelor Mittal group. V Tab. 1 je uvedené chemické složení dané oceli deklarované výrobcem. Materiál byl normalizován po dobu 15 min při teplotě 1150 °C s následným vodným chlazením k pokojové teplotě. Poté byl materiál žhán při teplotě 770 °C po dobu 45 min s následným chlazením na vzduchu. Tímto tepelným zpracováním a postupem se získala mikrostruktura temperovaného martenzitu (viz Obr. 1).

Tab. 1. Složení oceli T91 [hm. %] / Composition of steel T91, [wt. %]

Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V
bal.	0,1	8,9	0,1	0,9	0,4	0,2	0,2

Vzorky byly vyrobeny řezáním drátem přístroje Electrical Discharged Machining (EDM) na velikost 14,9×3,0×1,0 mm. Vzorky byly před expozicí broušeny s použitím brusného papíru o hrubosti 600 zrn/cm². Vzorky byly navrženy tak, aby odpovídaly velikosti držáku ve smyčce COLONRI I. Vzorky byly vyčištěné s acetonem v ultrazvukové lázni, poté byly uchycené

do držáku vzorků a napnuté (viz Obr. 2). Šest vzorků najednou bylo zatíženo na mez kluzu. Zatížení bylo aplikováno utahováním šroubu držáku při pokojové teplotě a místo komprese bylo uprostřed v místě ohybu [8]. Příslušná pružná deformace byla vypočtena dle ISO 7539-2:1989.

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

Obr. 2. Držák šesti vzorků
Fig. 2. Holder for the six specimens

Experimentální zařízení

Smyčka s přirozenou cirkulací COLONRI I byla použita pro zkoušky v proudícím prostředí. Smyčka je vyrobená z austenitické nerezové oceli AISI 321. Smyčka má dvě experimentální sekce s vysokou (HTS) a s nízkou (LTS) teplotou, ohřívací (HL) a chladicí (CL) části (viz Obr. 3). Každá zkušební sekce je dlouhá asi 1 m s konstantní teplotou podél zkušebních vzorků. Tvar smyčky umožňuje dávkování plynu do horní nádoby. Obsah kyslíku v tekutém kovu je řízen kontrolovaným přidáváním směsi plynů (O_2 , H_2 a Ar). Obsah kyslíku je sledován dvěma kyslíkovými senzory, které jsou založené na referenční elektrodě Bi/Bi_2O_3 .

Pro dlouhodobé zkoušky ve statickém prostředí byl použita statická nádoba. Obsah kyslíku v tekutém kovu byl řízen probubláváním směsi plynů (O_2 , H_2 a Ar) a monitorován kyslíkovým senzorem na bázi referenční elektrody Bi/Bi_2O_3 .

Obr. 3. Konvekční smyčka COLONRI I
Fig. 3. Natural convection loop COLONRI I

Parametry experimentu

Před-zatížené vzorky oceli T91 byly exponované v proudícím eutektiku ve smyčce COLONRI I po dobu 1000 h při teplotě 350 °C, ve statickém prostředí po dobu 2000 h při 350 °C. Rozdílná doba expozice byla zvolena z důvodu pozorování chování procesu růstu oxidů v závislosti na čase a mobilitě prostředí. V obou experimentálních systémech byla koncentrace rozpuštěného kyslíku v tekutém PbBi v rozmezí $10^7 - 10^{-5}$ hmot. %.

Hodnocení vzorků po testování

Po expozici byly vzorky podrobeny analýze povrchu použitím optického mikroskopu LOM (Leica DM 2700M) a skenovacího elektronového mikroskopu SEM (LYRA 3, TESCAN). Pro zkoumání analýzy oxidů byl použit SEM vybavený energiovědisperzním rentgenovým spektrometrem (EDX). Nejprve byl pozorován povrch neočištěných vzorků. Po té byla vždy část vzorku byla odříznuta k pozorování průřezu a zbytek vzorku očištěn od PbBi použitím roztoku H_2O_2 , CH_3COOH a CH_3CH_2OH v poměru 1:1:1.

Obr. 4. Vzhled povrchu původního vzorku T91 před expozicí
Fig. 4. The surface appearance of original sample T91 before exposure

VÝSLEDKY

V průběhu expozice oceli T91 v proudícím PbBi po dobu 1000 h a ve statickém PbBi po dobu 2000 h byly na povrchu vytvořené oxidické vrstvy o různých tloušťkách a taky s odlišným chemickým složením. LME trhliny po obou expozicích nebyly pozorovány na žádném vzorku.

Hodnocení vzhledu povrchu a charakterizace vrstvy oxidu

Povrch původního vzorku je zobrazen na Obr. 4, použití detektoru SE (vlevo) a BSE (vpravo) při zvětšení 2,27 kx. Povrch vykazoval typický vzhled pro podélně broušený vzorek s průměrnou drsností povrchu Ra 0,8. Na původním povrchu materiálu bylo pozorováno mnoho jemných přeložek. Pomocí mikroskopie byl pozorován povrch po expozici a následném chemickém čištění (odstranění zbytkového LBE). Po čištění byly na povrchu viděny zbytky jemných oxidů bismutu a drobné defekty oxidů [6]. Na Obr. 5 a 6 je zobrazen povrch vzorků

po expozicích v proudícím a statickém prostředí. Jak je patrné, na povrchu byla pozorována homogenní vrstva oxidů na většině povrchu. Morfologie povrchu oxidu byla ovlivněna nepravidelností původního povrchu. Z analýzy povrchu po expozicích bylo zjištěno, že vytvořená oxidická vrstva obsahuje zbytky PbBi.

Pro charakterizaci oxidické vrstvy byly exponované vzorky v PbBi rozříznuté a byla pozorována a hodnocena oxidická vrstva v průřezu. Tenká oxidická vrstva byla pozorovaná s tloušťkou od 1,5 μm do 2 μm s dvouvrstvou strukturou na všech vzorcích po expozicích jak ve statickém tak v proudícím prostředí.

Tab. 2. EDX analýza oxidické vrstvy oceli T91 po expozici po 1000 h, 350 °C v proudícím prostředí PbBi [hm. %] / EDX of oxid layer of steel T91 in flowing PbBi after 1000 h, 350 °C [wt. %]

	Fe	Cr	O	Pb	Bi
Vnitřní vrstva	68	7,3	11,4	8,2	3,8
Vnější vrstva	54,4	6,4	15,1	11,9	10,8

a)

b)

Obr. 5. Vzhled povrchu po expozici 1000 h, 350 °C v proudícím PbBi použitím SE detektoru

Fig. 5. The surface appearance of sample after exposure in flowing PbBi after 1000 h, 350 °C using BE detector

a)

b)

Obr. 6. Vzhled povrchu po expozici 2000 h, 350 °C ve statickém PbBi

Fig. 6. The surface appearance of sample after exposure in static PbBi after 2000 h, 350 °C

Na Obr. 7 je zobrazená oxidická vrstva po expozici v proudícím PbBi. Jak je patrné, oxid byl tvořen dvěma vrstvami, vnější a vnitřní (mezi materiálem a vnější vrstvou). Pozorováním celého povrchu vzorku byl pozorován homogenní oxid po celém povrchu. V místě komprese byl pozorován oxid o tloušťce $\approx 1,5 \mu\text{m}$ a v oblasti napnutí dosáhl tloušťky $\approx 2 \mu\text{m}$. V Tab. 2 je uvedené složení obou vrstev vytvořených na povrchu vzorků v proudícím PbBi.

Tab. 3. EDX analýza oxidické vrstvy oceli T91 po expozici ve statickém prostředí PbBi po 2000 h, 350 °C [hm. %] / *EDX of oxid layer of steel T91 in static PbBi after 2000 h, 350 °C [wt. %]*

	Fe	Cr	O	Pb	Bi
Vnitřní vrstva	60	8	20	8	3
Vnější vrstva	53	5,6	34,9	5	1,5

a)

b)

Obr. 7. Oxidická vrstva vytvořená v proudícím PbBi po 1000 h, 350 °C bez chemického čištění od zbytků PbBi
Fig. 7. The oxid layer after exposure in flowing PbBi after 1000 h, 350 °C without cleaning

a)

b)

Obr. 8. Oxidická vrstva vytvořená ve statickém PbBi po 2000 h, 350 °C v řezu bez čištění od reziduí PbBi
Fig. 8. The oxid layer after exposure in flowing PbBi after 2000 h, 350 °C, cross section without cleaning from PbBi

Na Obr. 8 je zobrazen průřez vzorku T91 po expozici ve statickém prostředí PbBi po 2000 h. Jak je patrné, oxidická vrstva byla vytvořena homogenně po celém povrchu vzorku. Oxidická vrstva dosáhla tloušťky $\approx 1,5 \mu\text{m}$ v místě komprese a $> 2 \mu\text{m}$ v místě napnutí. V Tab. 3 je zobrazeno složení dané oxidické vrstvy.

DISKUZE

Tato práce ukazuje experimentální data a umožňuje je pozorování základních prvků charakterizujících růst oxidů na feriticko-martenzitické oceli T91 v kontaktu s eutektikem PbBi. V našich sledovaných expozicích byla vytvořena homogenní oxidická vrstva a nebyly pozorovány žádné trhliny jak na povrchu, tak v průřezu vzorků. Tato vytvořená vrstva tvoří ochrannou vrstvu před přímým kontaktem s PbBi. Pokud vrstva souvisle pokrývá celý povrch kovu a neobsahuje trhliny, potom k dalšímu styku s kapalným kovem dochází jen prostřednictvím difúze oxidickou vrstvou, která má na rychlost koroze brzdicí účinek. Oxidická vrstva s duplexní strukturou se skládá z vnitřní spinelové vrstvy Fe–Cr a s vnější vrstvy magnetitu [6]. Magnetitová vrstva roste difúzí železa až do rozhraní PbBi/oxid, zatímco spinelová vrstva Fe–Cr roste na rozhraní kov/oxid uvnitř prostoru. Mezním mechanismem procesu tvorby ochranné vrstvy je difúze, která umožňuje vytvoření prostoru pro růst spinelu Fe–Cr [6,7,9]. Podle těchto předpokladů závisí tloušťka oxidické vrstvy spinelu Fe–Cr od schopnosti tvorby magnetitu, která je také závislá na obsahu kyslíku v prostředí a na mikrostruktuře povrchové vrstvy. Rychlejší difúze kyslíku a vnitřní oxidace mohou probíhat podél hranic a defektů zrn. Z tohoto důvodu může velikost zrna substrátu hrát důležitou roli při difúzně řízeném oxidačním chování oceli [6]. Pozorované rovnoměrné rozhraní kov/oxid indikuje oxidační mechanismus, kterým oxid roste směrem dovnitř.

Ve studovaných vzorcích v obou expozicích nebyly nalezeny žádné LME trhliny. Nepřítomnost trhlín v těchto podmínkách je možná kvůli skutečnosti, že zvolené před-zatížení nestačí k poškození oxidu vznikajícího během expozice [10,11]. Oxidy zabraňují korozi, rozpouštění oceli v tekutém kovu a také slouží jako bariéra zabraňující smáčení, což je považováno za jednu z nutných podmínek vzniku LME [12]. LME ve statickém a v proudícím prostředí nebylo pozorováno na exponovaných vzorcích.

ZÁVĚR

Experimentální zkoušení korozně mechanické odolnosti oceli T91 bylo provedeno se vzorky, které byly konstantně zatíženy a vystaveny proudícímu prostředí tekutého PbBi o teplotě 350°C po dobu 1000 h

a statickému prostředí PbBi po dobu 2000 h. Ochranná vrstva oxidu vznikla na povrchu vzorků v obou sledovaných prostředích. Oxidická vrstva měla tendenci k poškození v proudícím PbBi. Ve statickém prostředí PbBi byly pozorovány kontinuální a homogenní oxidy. Inicializace LME trhlín nebyla pozorována u žádného vzorku v obou experimentálních prostředích. Použitá úroveň kyslíku v tekutém kovu a před-zatížení na mez kluzu nestačily k poškození oceli v tekutém kovu ani ke vzniku trhlín.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem GAČR-KAMILE č. 16-15008S a projektem Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR LQ1603 (Research for 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).

LITERATURA

1. Martín-Muñoz F.J. *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*, 2007, OECD/NEA, Chap. 6.
2. Verleene A., Vogt J.-B., Serre I., Legris A. Low cycle fatigue behavior of T91 martensitic steel at 300°C in air and in liquid lead bismuth eutectic, *International Journal of Fatigue* **2006**, 28, 843-851.
3. 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.
4. Schmidt B., Guerin S., Pastol J.-L., et al. Evaluation of the mechanical properties of T91 steel exposed to Pb and Pb-Bi at high temperature in controlled environment, *Journal of Nuclear Materials* **2001**, 296, 249-255.
5. Lynch S.P., Metal-induced embrittlement of materials, *Materials Characterization* **1992**, 28, 279289.
6. Hojná, A., Hadraba, H., Di Gabriele, F., Husák, R., Kuběna, I., Rozumová, L., Marušáková, D. Corrosion-Mechanical Behavior of T91 and 14-19Cr ODS Steels Exposed to flowing Lead-Bismuth, *Solid State Phenomena* **2016**, 258, 627-630.
7. Martinelli, L., Balbaud-Célrier, F. Modelling of the oxide scale formation on Fe–Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the $450\text{--}600^\circ\text{C}$ temperature range, *Materials and Corrosion* **2011**, 62, 531-542.
8. Hojná, A., Hadraba, H., Di Gabriele, F., Husák, R., Rozumová, L., Marušáková, D. *Response to load in liquid lead-bismuth of T91 and 14-19Cr ODS steels*, International conference "Utilization of SUSEN technologies for the Gen IV development", Husinec, 2016, ISBN 978-80-270-0925-1.
9. Černý, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: STNL, 1984, 264.

10. Auget, T. Fracture mechanics behaviour of the T91 martensitic steel in contact with liquid lead-bismuth eutectic for application in an accelerator driven system, *Journal of Nuclear Materials* **2011**, 415, 293-301.
 11. Gong, X., Marmy, P., Volodin, A., Amin-Ahmadi, B., Qin, L., Schryvers, D. Multiscale investigation of quasi-brittle fracture characteristics in a 9Cr–1Mo ferritic–martensitic steel embrittled by liquid lead–bismuth under low cycle fatigue, *Corrosion Science* **2016**, 102, 137-152.
 12. Klečka, J., Di Gabriele, F., Hojná, A. Mechanical properties of the steel T91 in contact with lead, *Nuclear Engineering and Design* **2015**, 283, 131-138.
-