Testování odolnosti vysokoteplotních slitin v prostředí helia s obsahem stopových příměsí

High temperature alloys stability testing in impure helium

Berka J.^{1,2}, Marušáková D.^{1,2}, Kalivodová J.¹

¹ Centrum výzkumu Řež s.r.o.

² VŠCHT Praha

E-mail: Jan.Berka@cvrez.cz

V rámci zapojení českých výzkumných organizací do mezinárodního výzkumu materiálů pro pokročilé jaderné reaktory bylo testováno několik druhů kovových slitin. Vzorky byly nejprve dlouhodobě (až 1500 hod.) exponovány v atmosféře simulující chladivo vysokoteplotních plynem chlazených reaktorů při teplotě 750-900 °C, po expozici byly zkoumány změny materiálu, především změny mikrostruktury kovu, hloubka korozního napadení, tloušťka a složení korozní vrstvy a v některých případech i mechanické vlastnosti. V tomto článku jsou prezentovány vybrané výsledky testů slitiny 800 H, austenitické oceli 316L a vysokoteplotních niklových slitin.

Within the national and international research program of materials for advanced nuclear reactors Czech organizations contributed with several tests of metallic alloys. The specimens of the alloys were first exposed in the long term (up to 1500 hours) in simulated advanced gas cooled reactor coolant environment at 750-900 °C. After exposure the degradation of tested materials was explored, especially changes in material microstructure, corrosion damage and corrosion layer composition and in some cases also changes in mechanical properties were observed. In this paper selected results of exposure tests in high temperature helium of alloy 800 H, austenitic steel 316L and high-temperature nickel alloys are presented.

ÚVOD

Pokročilé plynem chlazené jaderné reaktory patří do skupiny tzv. reaktorů generace IV [1]. Konkrétně se jedná o heliem chlazený a grafitem moderovaný vyso-koteplotní reaktor (V/HTR) a plynem chlazený rychlý reaktor (GFR). V obou zmiňovaných typech jaderných reaktorů má teplota chladiva dosahovat vysokých hodnot – v případě V/HTR až o 900-1000 °C na výstupu z aktivní zóny, v případě GFR až 850 °C. Teplota chladiva v již provozovaných experimentálních reaktorech typu HTR dosáhla 950 °C, při provozu demonstračních elektráren s HTR byla dosažena max. teplota chladiva 775 °C (Fort St. Vrain – USA) [2]. Takto vysoké teploty kladou značné nároky na mechanické vlastnosti a korozní odolnost použitých konstrukčních materiálů. Na konstrukční materiály a jejich odolnost v prostředí V/HTR jsou také zaměřeny některé mezinárodní i národní projekty, ČR byla např. zapojena do projektu 7. rámcového programu EU ARCHER [3] řešeného v letech 2011-2015 ve spolupráci více než třiceti organizací z různých evropských zemí. Výzkum odolnosti konstrukčních materiálů pro pokročilé jaderné reaktory je také podporován Technologickou agenturou České Republiky (TA ČR) a Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR (MPO) v rámci několika projektů [4]. Tento článek obsahuje přehled vybraných výsledků dosažených během tohoto výzkumného programu v ČR.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přehled testovaných slitin je uveden v Tab. 1. Většina těchto materiálů figuruje na seznamu vhodných materiálů pro komponenty vysokoteplotních reaktorů – viz citace [5]. Dle ASME (American Society of Mechanical Engineers) je z těchto slitin schválena pro využití v jaderné energetice pro vysokoteplotní aplikace do 760 °C zatím jen slitina 800 H.

Cílem testů bylo získání nových poznatků o korozním chování a degradaci slitin, případně i změnách mechanických vlastností během dlouhodobé expozice v plyném prostředí simulujícího chladivo reaktorů V/HTR a GFR. V případě slitin Inconel 713, Inconel 738 a N155 byl předmětem výzkumu také vliv podílu recyklovaného materiálu při výrobě slitiny (respektive odlitku) na její vlastnosti a odolnost, konkrétně byly testovány vzorky vyrobené ze 100 % recyklované slitiny a slitiny obsahující 50 % recyklátu, v případě slitiny Inconel 713 bylo k dispozici i několik tahových vzorků vyrobených s nulovým podílem recyklátu (tzv. „virgin materiál“).

Před zahájením testů byly vyrobeny vzorky uvedených materiálů příslušných rozměrů s ohledem na zkoušky, které měly být na vzorcích prováděny. Pro tahové testy byly vyrobeny tahové vzorky s délkou pracovní části 60 mm, pro korozní testy kupony ve tvaru hranolů

10×40×2 mm, na testy lomové houževnatosti hranoly 3×4×27 mm s vrubem a předcyklovanou trhlinou. Povrch vzorků byl broušen strojní bruskou na drsnost menší než Ra 0,8. Před testem byly vzorky odmaštěny technickým lihem a acetonem.

Část vzorků byla podrobena expozici trvající až 1500 hodin v prostředí helia obsahujícím specifické minoritní příměsi při teplotách 750-760 °C (vzorky oceli P91, 316L a slitin 800H a Fe–Al) nebo 900 °C (vzorky slitin Inconel 713, Inconel 738 a N155). K expozici vzorků byla využita jednak pec HTF se speciální retortou pro testy v plynné atmosféře, při tlaku 0,1-0,5 MPa a průtoku plynu kolem 0,11 min⁻¹ (měřeno při tlaku 0,1 MPa a teplotě 25 °C) [6], na některé testy byla použita i vysokoteplotní heliová smyčka HTHL (detaily viz. citace [7-9]), umožňující testy při tlaku plynu až 7 MPa a průtoku plynu až 3 g s⁻¹. Složení plynu a rozpětí parciálních tlaků příměsí je uvedeno v Tabulkách 2 a 3.

Po expozici byly na vzorcích zkoumány změny a korozní napadení s využitím elektronové a optické mikroskopie, vybrané materiály byly podrobeny testům

mechanických vlastností (konkrétně tahovým testům a testům lomové houževnatosti). Všechny testy mechanických vlastností po expozici byly prováděny při laboratorní teplotě pohybující se kolem 25 °C. Pro porovnání byly testovány i mechanické vlastnosti neexponovaných vzorků.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Porovnání průměrných změn hmotností vzorků materiálů po expozici vztažených na plochu vzorku je uvedeno v grafu na Obr. 1. Uvedené hodnoty se týkají materiálů exponovaných v heliu při teplotě 750-760 °C po dobu 1000 hod. v peci HTF a smyčce HTHL. Nejvýraznější změny hmotností byly zaznamenány u vzorků základního materiálu slitiny 800H, v případě vzorků obsahujících svarový spoj byly hodnoty změny hmotnosti cca o 20 % nižší. Poměrně nízké hodnoty změn hmotnosti byly zaznamenány v případě oceli 316L a Fe–Al slitiny. U vzorků Fe–Al slitin byl rovněž zaznamenán minimální

Tab. 1. Přehled testovaných materiálů a jejich chemické složení / *The list of tested materials with chemical composition*

Prvek (% hm.)	P91	SS 316L	Alloy 800H	Nicrofer S7020 S03	In 713	In 738	N155	Fe-Al
C	0,12	0,021	0,06	0,003	0,03	0,11	0,22	–
Mn	0,36	1,73	0,7	3,2	–	–	1	–
Si	0,39	0,34	0,5	0,11	–	–	–	–
Cu	0,041	<0,001	0,1	0,01	–	–	–	–
Ni	0,034	10	30,5	72,9	Bal	Bal.	19	–
Cr	10	16,5	20,5	20,4	11	16	20	6
Mo	0,88	2	<0,001	<0,001	3,8	2	2,5	–
V	0,22	<0,001	<0,001	<0,001	–	–	–	–
Ti	0,007	<0,001	0,34	0,32	0,5	–	–	–
W	<0,005	<0,001	<0,001	<0,001	–	2,6	2	–
Co	<0,003	0,12	0,1	<0,001	1	9,0	18,5	–
Nb	0,052	<0,001	0,01	2,7	2,5	0,9	1	–
Al	0,005	<0,001	0,28	<0,001	5,5	3,4	–	14,2
Fe	Bal.	Bal.	46,7	0,2	0,5	–	Bal.	79,8

Tab. 2. Složení plynné atmosféry při testech v peci / *Composition of gas atmosphere during the exposure in High Temperature Furnace*

Složka	Koncentrace (vppm)	Parciální tlak (Pa)
CH ₄	100	10-50
CO	500	50-250
H ₂	100	10-50
H ₂ O	<10	<5
He	Bal.	Bal.

Tab. 3. Složení plynné atmosféry při testech ve smyčce HTHL / *Composition of gas atmosphere during the exposure in High Temperature Helium Loop*

Složka	Koncentrace (vppm)	Parciální tlak (Pa)
CH ₄	10	25-50
CO	50	125-250
H ₂	10	25-50
H ₂ O	<10	<50
He	Bal.	Bal.

vizuální rozdíl po expozici v porovnání s výchozím stavem, u ostatních vzorků byla po expozici korozní vrstva na povrchu patrná.

Obr. 1. Porovnání průměrných změn hmotností vzorků vybraných materiálů po expozici v plynné směsi (viz. Tab. 2 a 3) při teplotě 750-760 °C po dobu 1000 hod. v zařízení HTF a HTHL

Fig. 1. Average weight changes of samples of tested alloys exposed at 750-760 °C in impure helium during 1000 hours in device HTF and HTHL

Dle SEM analýzy povrchů byla povrchová korozní vrstva v případě testovaných materiálů tvořena zejména oxidy chromu, méně pak manganu, hliníku, železa, detekováno bylo v některých případech i minoritní množství titanu a niklu. Povrchová korozní vrstva po expozici (750-760 °C/1000 hod) byla u většiny testovaných materiálů silná 2-3 μm, v případě Fe-Al slitiny byla tloušťka této vrstvy řádově nižší, pomocí optické mikroskopie téměř neměřitelná. Ve většině případů byla tato vrstva kompaktní,

Obr. 2. SEM snímek povrchu vzorku tepelně ovlivněné zóny (HAZ, vpravo) slitiny 800H a svarového spoje Nicrofer (WM, vlevo) po expozici v HTF při 760 °C po dobu 1500 hodin

Fig. 2. SEM picture of the sample surface of heat affected zone (HAZ) and Nicrofer weld metal (WM) after exposure in impure helium in HTF at 760 °C during 1500 hours

odprýsknutí (spalling) bylo pozorováno na povrchu tzv. tepelně ovlivněné zóny (HAZ) po expozici v HTF (750-760 °C; 1000 hod) – patrné na SEM snímku na Obr. 2. Odprýsknutí povrchové korozní vrstvy bylo pozorováno také v případě Fe-Al slitiny po expozici v HTHL (760 °C; 1000 hod.), ale jen v místě poruch (rýh) na povrchu vzorku (SEM snímek na Obr. 3a). Na vzorku exponovaném při obdobných parametrech v peci HTF nebylo odlupování povrchové vrstvy pozorováno (SEM snímek na Obr. 3b). Tento rozdíl lze vysvětlit vyšší rychlostí proudění plynu ve smyčce HTHL – plyn proudící vyšší rychlostí snáze způsobí odtržení povrchové vrstvy.

Na příčných řezech vzorků byly pozorovány změny mikrostruktury kovu po expozici. V případě testovaných materiálů bylo často pozorováno (očekávané) „zhrub-

a)

b)

Obr. 3. Povrch vzorku slitiny Fe-Al: a) po expozici v HTHL 760 °C 1000 hodin s patrným spallingem povrchové vrstvy (zvýrazněno šipkami); b) po expozici v HTF 760 °C 1000 hodin

Fig. 3. Sample surface of Fe-Al: a) after exposure in impure helium in HTHL at 760 °C during 1000 hours with evident spalling of surface layer (highlighted by arrows); b) after exposure in impure helium in HTF at 760 °C during 1000 hours

Obr. 4. Mikrostruktura na příčném řezu vzorku oceli 316L: a) ve výchozím stavu; b) po expozici v HTF 750 °C 1000 hodin
Fig. 4. Microstructure of the steel 316 L on cross-cutting: a) before exposure; b) after exposure in impure helium in HTF at 750 °C during 1000 hours

Obr. 5. Mikrostruktura na příčném řezu vzorku oceli P91: a) ve výchozím stavu; b) po expozici v HTF 750 °C 1000 hodin
Fig. 5. Microstructure of the steel P91: a) before exposure; b) after exposure in impure helium in HTF at 750 °C during 1000 hours

Obr. 6. Mikrostruktura na příčném řezu vzorku slitiny 800H: a) ve výchozím stavu; b) po expozici v HTF 760 °C 1000 hodin
Fig. 6. Microstructure of the alloy 800 H: a) before exposure; b) after exposure in impure helium in HTF at 760 °C during 1000 hours

nutí“ mikrostruktury, vyloučení karbidů a dalších částic často po hranicích zrn (např. v případě oceli 316L). Mikroskopické snímky mikrostruktury oceli 316L, P91 a základního kovu slitiny 800H ve výchozím stavu a po expozici lze nalézt na Obr. 4 až 6.

Dále bylo na příčných řezech vzorků po expozici pozorováno:

- V případě oceli P91 oduhličení cca do hloubky 20 μm od povrchu.
- V případě slitiny 800H byla pod povrchovou korozní vrstvou pozorována cca 20 μm silná vrstva bez precipitátů a korozní napadení materiálu po hranicích zrn

Obr. 7. Korozní napadení základního kovu slitiny 800H po expozici v HTF 760 °C 1000 hod. na příčném řezu vzorkem (1 – korozní vrstva na povrchu, 2 – korozní napadení materiálu pod povrchem, 3 – podpovrchová vrstva bez precipitátů)
Fig. 7. The cross-section of the corrosion attack of Alloy 800 H after exposure in impure helium in HTF at 760 °C during 1000 hours (1 – corrosive surface layer, 2 – sub-surface corrosive attack, 3 – sub-surface layer without precipitates)

a)

zasahující až cca 5-7 μm pod povrch kovu. Snímek příčného řezu povrchu vzorku exponovaného 1000 hodin v plynné atmosféře HTF při 760 °C viz Obr. 7, snímek příčného řezu povrchu vzorku exponovaného v HTHL (760 °C, 1000 hod.) viz Obr. 8.

- Změny mikrostruktury slitiny Fe–Al po expozici nebyly příliš výrazné.

Z testovaných materiálů byl největší rozsah korozního napadení a degradace materiálu zaznamenán u slitiny 800H, naopak nejmenší u austenitické oceli 316L a slitiny Fe–Al. Výsledek korozního testu slitiny Fe–Al odpovídá výsledkům korozních testů v jiných prostředích, při kterých tato slitina vykazovala velmi dobrou korozní odolnost; např. při testech vysokoteplotní koroze na vzduchu při teplotách do cca 700 °C [10]. Více informací o výsledcích testování korozních vlastností slitiny 800 H lze nalézt např. v citaci [11]. Proces vyhodnocení korozního napadení vzorků exponovaných v rámci tohoto výzkumného programu nadále pokračuje, výsledky s novými podrobnějšími údaji se pravděpodobně objeví v dalších publikacích.

Z mechanických vlastností byla testována lomová houževnatost oceli P91 a 316L metodou tříbodového ohybu na vzorcích s předcyklovanou trhlinou. Lomová houževnatost byla testována jednak u materiálu ve výchozím stavu a po expozici v HTF trvající 1000 hod. v plynné směsi se složením uvedeném v Tabulce 2 při teplotě 750 °C. Testy lomové houževnatosti byly provedeny v sériích po osmi vzorcích při pokojové teplotě, výsledné průměrné hodnoty lomové houževnatosti vyjádřené pomocí tzv. $J_{0.2}$ integrálu lze nalézt v grafu na Obr. 9. Zatímco hodnota lomové houževnatosti feritické oceli P91 se po expozici téměř nezměnila, v případě austenitické oceli 316L došlo k nevratnému poklesu lomové houževnatosti na cca třetinu původní hodnoty.

b)

Obr. 8. Korozní napadení povrchu vzorku slitiny 800 H (příčný řez) exponovaného v HTHL při 760 °C po dobu 1000 hodin
Fig. 8. The cross-section of the corrosion attack of Alloy 800 H after exposure in impure helium in HTHL at 760 °C during 1000 hours

Podrobnější informace o vlivu dlouhodobé expozice v plynné atmosféře při 750 °C na mechanické vlastnosti ocelí P91 a 316L byly publikovány v citaci [12].

V neposlední řadě byl testován vliv dlouhodobé expozice v plynné atmosféře při teplotě 900 °C na tahové vlastnosti slitin Inconel 738 a Inconel 713, při jejichž výrobě bylo využito 50 a 100 % recyklovaného materiálu. Tahové testy byly prováděny při pokojové teplotě. Výsledky jsou uvedeny v grafech na Obr. 10 a 11. V případě slitiny Inconel byly testovány i vzorky ze slitiny s nulovým podílem recyklátu (Virgin), v případě slitiny Inconel 738 takové vzorky nebyly k dispozici.

Obr. 9. Výsledky testů lomové houževnatosti ocelí P91 a 316L ve výchozím stavu a po expozici v HTF při 750°C 1000 hodin
Fig. 9. Results of fracture toughness tests of P91 and 316L steels in as-received state and after exposure in impure helium in HTF at 750 °C during 1000 hours

Obr. 10. Vliv expozice 900°C 1000 hod. v plynné atmosféře na tahové vlastnosti slitiny Inconel 738. 50 % R a 100 % R – podíl recyklovaného materiálu ve slitině 50 a 100 %. Exp – vzorky po expozici
Fig. 10. Effect of exposure at 900 °C during 1000 hours in impure helium on mechanical properties of Inconel 738. 50 % R, 100 % R – portion of revert material in alloy. Exp – samples after exposure

Z grafů lze vyčíst, že podíl recyklované slitiny i dlouhodobá expozice mají určitý vliv na mechanické vlastnosti těchto vysokoteplotních slitin. Jejich využitelnost pro výrobu vysokoteplotních komponent pak závisí na konkrétních požadavcích na výrobek. Více informací o vlivu expozice v plynné atmosféře při 900 °C na mechanické vlastnosti slitin Inconel 738 a Inconel 713 bylo publikováno v citaci [13].

ZÁVĚR

V rámci zapojení výzkumných institucí a průmyslových podniků v ČR do výzkumného programu zaměřeného na materiály využitelné pro výrobu komponent pokročilých plynem chlazených reaktorů a další vysokoteplotní aplikace byl testován vliv dlouhodobé expozice v plynné atmosféře při teplotách 750–900 °C na korozi a změnu mechanických vlastností vybraných materiálů. Výsledkem tohoto výzkumného programu jsou, mimo jiné, údaje o korozním chování a změnách mikrostruktury slitin 800H, Fe-Al a ocelí P91 a 316L a o změnách mechanických vlastností ocelí P91 a 316L a niklových slitin Inconel 738 a 713. Vybrané výsledky již byly publikovány v odborných časopisech. Výzkumný program dále pokračuje, jsou získávány další poznatky a podrobnější údaje o degradaci zmíněných materiálů a korozním působení prostředí helia s obsahem stopových příměsí v uvedeném rozmezí teplot. Lze předpokládat, že se nové údaje objeví v dalších odborných publikacích.

Obr. 11. Vliv expozice 900°C 1000 hod. v plynné atmosféře na tahové vlastnosti slitiny Inconel 713. Virgin – nová slitina od prvovýrobce, 50 % R a 100 % R – podíl recyklovaného materiálu ve slitině 50 a 100 %. Exp – vzorky po expozici
Fig. 11. Effect of exposure at 900 °C during 1000 hours in impure helium on mechanical properties of Inconel 713. Virgin – original alloy, 50 % R, 100 % R – portion of revert material in alloy. Exp – samples after exposure

Poděkování

Prezentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108.

Předložená práce vznikla díky projektům podporovaným Technologickou agenturou České republiky (TAČR) TA03010849 a TH02020578.

LITERATURA

1. A technology roadmap for Generation IV Nuclear Energy System, U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum **2002**, [online]. http://130.88.20.21/uknuclear/pdfs/GenIV_Roadmap_September_2002.pdf (accessed 1 Jan 2018).
2. Kissane M. P., *Nuclear Engineering and Design* **2009**, 239, 3076–3091.
3. ARCHER final meeting. [online] <http://archer-project.eu/> (accessed 1 Jan 2018).
4. Berka J., *Paliva* **2013**, 5(4), 136–141.
5. Natesan K., Purohit A., Tam S. W., report NUREG/CR-6824: *Materials Behaviour in HTGR Environments*, Office of Nuclear Regulatory Research, Washington, 2003.
6. Berka J., Viden I., *Paliva* **2014**, 6(1), 7–19.
7. Berka J., Černý M., Matěcha J., *Paliva* **2010**, 2, 64–70.
8. Berka J., Hlinčík T., Viden I., Hudský T., Vít J., *Progress in Nuclear Energy* **2015**, 85, 156–163.
9. Berka J., Matěcha J., Černý M., Viden I., Sus F., Hájek P., *Nuclear Engineering and Design* **2012**, 251, 203–207.
10. Hotař A., Palm M., *Intermetallics* **2010**, 18, 1390–1395.
11. Berka J., Vilémová M., Sajdl P., *Journal of Nuclear Materials* **2015**, 464, 221–229.
12. Kunzová K., Berka J., Siegl J., Haušild P., *Journal of Nuclear Materials* **2016**, 472, 47–54.
13. Marušáková D., Berka J., Sajdl P., *Koroze a ochrana materiálu* **2015**, 59(4), 103–106.