

KOROZE KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ PRO TECHNOLOGIE VYUŽÍVAJÍCÍ SOLNÉ TAVENINY

Jana Rejková, Marie Kudrnová

Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: petruj@vscht.cz

Roztavené směsi solí jsou zvažovaným prostředím pro mnoho moderních technologií využívajících jejich schopnost uchovávat tepelnou energii, tepelnou stabilitu za vysokých teplot, nízký bod tání a další vlastnosti. Nevýhodou jejich použití je vysoká korozní agresivita vůči kovovým konstrukčním materiálům. Především nečistoty obsažené v solných směsích mohou korozní rychlosti ocelí výrazně zvyšovat. V tomto článku je srovnáno korozní chování ocelí Inconel 625, 321, 316L a 316Ti ve směsi chloridových a dusičnanových solných tavenin. Byly zvoleny parametry, ve kterých jsou obě směsi stabilní a ve formě taveniny: 400 °C, inertní argonová atmosféra a tlak 0,2MPa. Po expozicích byl analyzován stav povrchů metodami XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) a SEM (skenovací elektronová mikroskopie). Uvedené materiály lépe vyhovují prostředí dusičnanových solí, kde vznikaly pouze velmi tenké povrchové vrstvy bez lokálních typů koroze. V chloridových taveninách prokázaly větší odolnost oceli 321 a Inconel 625 než korozivzdorné oceli 316L a 316Ti.

Klíčová slova: koroze, solná tavenina, oceli

Došlo 27. 11. 2022, přijato 19. 12. 2022

1. Úvod

Výzkum solných tavenin a testování vhodných konstrukčních materiálů probíhá z důvodu jejich potenciálního využití v moderních technologiích, příkladem mohou být systémy pro ukládání tepelné energie, solární energetika nebo jaderné reaktory IV. generace, kde je záměrem aplikovat roztavené soli jako chladivo v reaktorech. Jejich výhodou je možnost práce za relativně nízkého tlaku, na rozdíl od chlazení vodou anebo plyny. Dalšími výhodnými vlastnostmi solných směsí je jejich tepelná stabilita, nízký bod tání, tepelná kapacita a možnost zvýšení bezpečnosti jaderné energetiky prostým vypuštěním solného média v případě nehody do nádrží, kde tavenina ztuhne. [1].

Pro technologie pracující se solnými taveninami jsou obzvláště vhodné směsi solí fluoridů, chloridů a dusičnanů. Nejčastěji zmiňovanou směsí fluoridových solí v souvislosti s jadernými aplikacemi je binární směs FLiBe (LiF-BeF₂, 67-33 hm. %) [1-3]. V této práci byly použity směsi s nízkými teplotami tání: směs chloridových solí LiCl-KCl a směs dusíkatých solí s komerčním názvem Hitec NaNO₂-KNO₃-NaNO₃. Chloridové soli jsou korozně náročnější prostředím, především způsobováním důlkové koroze a rozpustností oxidické vrstvy. Výhoda jejich použití spočívá v nízké ceně a nízkému bodu tání.

Materiály potenciálně vhodné pro prostředí vysokých teplot a prostředí solných tavenin jsou obecně vysoce legované slitiny obsahující nikl, molybden, chrom atd. [4]. Slitiny niklu jsou odolné ve vysokoteplotních prostředích a tvoří na svém povrchu oxidy s nízkou rozpustností, takže nikl může v roztavené soli vytvořit pasivní vrstvu. Stabilní homogenní pasivní vrstva tvoří ochrannou bariéru před agresivním prostředím a dalším rozvojem korozních procesů. U slitin na bázi niklu může být nebezpečná také mezikrystalová koroze, která byla

popsána v literatuře [5] a důlková koroze. Velmi důležitá je z korozního pohledu také čistota solných směsí, protože nečistoty, zejména vlhkost, mohou korozní procesy urychlovat. V odborné literatuře jsou poměrně vzácné konkrétní údaje o struktuře povrchových vrstev vzniklých interakcí s chloridovými solnými taveninami a jejich chemické analýzy. Dostupná literatura se zabývá převážně hodnocením elektrochemického chování materiálů nebo je zaměřena na odlišné parametry expozic a testovaných materiálů. Tento příspěvek tedy doplňuje dosavadní poznatky o korozních důsledcích chloridových tavenin.

2. Experimentální část

2.1. Parametry expozic

Pro srovnání korozního chování konstrukčních materiálů v solných taveninách byly připraveny dvě sady vzorků korozivzdorných ocelí s různým obsahem legujících prvků. Jejich složení je uvedeno v tabulce č. 1.

Vzorky materiálů byly vyleštěny brusným papírem o drsnosti P2500, odmaštěny acetonem a zváženy. Byly připraveny dvě směsi solí (poměry uvedeny v hmotnostních procentech):

- LiCl-KCl v poměru 58,2 % : 41,8 %
- Hitec (NaNO₂, KNO₃, NaNO₃) v poměrech složek 40 % : 53 % : 7 %.

Vzorky ocelí a solných směsí byly v korundových lodičkách umístěny v expoziční cele do vysokoteplotního autoklávu s cirkulujícím inertním prostředím (argon). Zvolené parametry expozic, za kterých jsou obě směsi stabilní a ve formě taveniny, byly 400 °C a absolutní tlak argonu v autoklávu 0,2MPa. Teplota autoklávu byla dosažena s teplotní rampou 1 °C/min a se stejnou rychlostí bylo zařízení chlazeno.

Tab. 1 Složení testovaných materiálů v hmotnostních procentech [6-9]**Tab. 1** Composition of tested materials (wt. %) [6-9]

	Ni	Cr	C	Fe	Mo	Co	Nb	Ti	Mn	Si	S	P	další
316L	10-14	16-18	0,03	62-72	2-3	-	-	-	2	1	0,03	0,045	-
316Ti	10-14	16-18	0,08	61-72	2-3	-	-	0,7	2	1	0,03	0,045	N (0,1 %)
321	9-12	17-19	0,08	66-74	-	-	-	0,4	2	0,1	0,03	0,045	-
625	58-69	20-23	0-0,1	0-5	8-10	0-1	3,15-4,15	0-0,4	0-0,5	0-0,5	0,015	0,015	Al (0,4 %)

Celková doba expozic v jednotlivých solných prostředích za zadaných parametrů byla 150 h. Po experimentech byly vzorky mechanicky vyjmuty z tuhých solných tavenin, oplachem v demineralizované vodě a acetonu zbaveny zbytků solí, zváženy a analyzovány.

Pro charakterizaci vzniklých oxidických vrstev na povrchu vzorků byla zvolena metoda XPS. Získané informace pocházejí z několika posledních atomových vrstev na povrchu vzorku (< 10nm) a tudíž je tato metoda vhodná i pro analýzu velmi tenkých vrstev na rozdíl od metod, které analyzují objem vzorku, což také může vést ke zkreslení výsledků pro hodnocení interakce materiálu a prostředí. Složení povrchu vzorků je ovlivněno expozicí vzorků na atmosféře při přesunu z autoklávu do komory přístroje ESCA. Dochází ke kontaminaci atmosférickým uhlíkem a dále ke vzniku nativního oxidu na povrchu vzorku, k čemuž musí být přihlédnuto při hodnocení chemického složení vzorků. Analýzy byly provedeny na přístroji ESCA ProbeP společnosti Omicron Nanotechnology Ltd. v Laboratoři povrchových analýz VŠCHT Praha. Naměřená XPS spektra byla hodnocena pomocí softwaru Casa-XPS a databáze spekter [10,11].

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN LYRA3 Centra výzkumu Řež a analytické metody EDS (energievě disperzní spektroskopie), byl studován jak povrch exponovaných ocelí, tak struktura a složení v řezech vzorků. Pro zpřesnění informací o charakteru vrstev bylo hodnocení doplněno o liniové scany a prvkové mapy některých míst povrchu exponovaných vzorků.

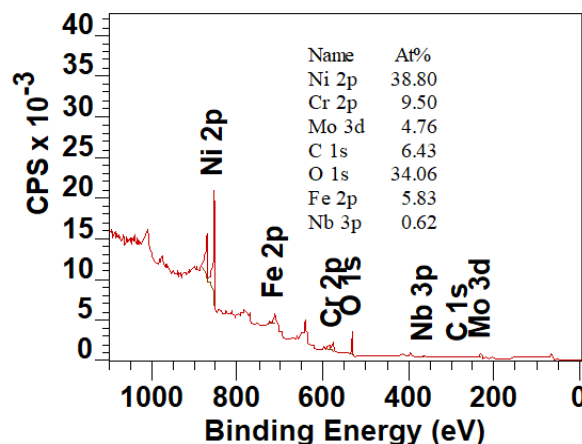
3. Výsledky a diskuse

Vzorky materiálů exponované ve směsi chloridových solí byly již po vyjmutí z autoklávu výrazně korozně poškozené, především korozivzdorné oceli 316L a 316Ti, které byly zasaženy lokální korozí. Na vzorcích exponovaných ve směsi Hitec se vytvořila pouze velmi tenká homogenní vrstva. Hmotnostní změny vzorků před a po expozicích nebyly buď žádné nebo pouze 0,0001g, což není z pohledu korozních změn průkazné.

3.1. Analýza XPS

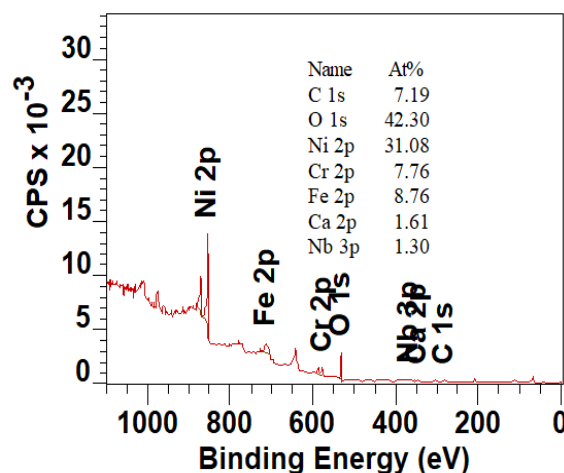
Povrchy exponovaných materiálů byly analyzovány metodou XPS a výsledky analýz byly srovnány se složením základních stavů materiálů. Velikost analyzované oblasti byla přibližně 1 mm², tlak v analyzační komoře byl 5.10⁻¹⁰ mbar a velikost kroku měření pro přehledová spektra byla 0,4 eV a pro detailní spektra jednotlivých prvků 0,1 eV. Spektra povrchu byla měřena v dodaném

stavu a následně byl v preparační komoře povrch odprášen Ar ionty (po dobu 5 min, energie 5 keV, tlak 2,5.10⁻⁵ mbar) pro odstranění kontaminací z povrchu. Příklady vyhodnocených přehledových spekter materiálu Inconel 625 jsou zobrazeny na obrázcích 1 a 2.



Obr. 1 Přehledové XPS spektrum materiálu Inconel 625 po expozici v solné směsi chloridů po 5 min odprašování argonovými ionty

Fig. 1 Overview XPS spectrum of Inconel 625 after exposure to chloride salt mixture after 5 minutes of sputtering by argon ions



Obr. 2 Přehledové XPS spektrum materiálu Inconel 625 po expozici v solné směsi Hitec po 5 min odprašování argonovými ionty

Fig. 2 Overview XPS spectrum of Inconel 625 after exposure to Hitec salt mixture after 5 minutes of sputtering by argon ions

V tabulce 2 je uvedeno zastoupení jednotlivých prvků v atomárních procentech v povrchových vrstvách po 5 minutách odprašování Ar ionty. Zvýšený obsah uhlíku oproti základnímu složení (tab 1) je dán přítomností atmosférické kontaminace na povrchu vzorku (tj. kontaminační uhlík, nativní oxidická vrstva vzniklá na povrchu vzorku po expozici). Vyšší obsah uhlíku u expozice v chloridech je pravděpodobně způsoben silnější poréznější vrstvou na povrchu.

Z analýz XPS spekter je patrná přítomnost oxidů na povrchu vzorků, v případě solí Hitec je na povrchu materiálů 316L, 316Ti a 321 výrazněji zastoupeno železo a částečně chrom (u vzorku 321 také 2,8 at.% Mn) na rozdíl

od chloridových solí, kde jsou ve vrstvě zastoupeny i další legující prvky. Niklová slitina Inconel 625 vytváří vrstvu oxidů se zastoupením niklu, železa a chromu.

Nejlépe odolal prostředí chloridů dle očekávání Inconel 625 a dále ocel 321, která ale místy podléhala plošné korozi a na povrchu nebyla, na rozdíl od Inconelu, patrná pasivní vrstva. Na všech vzorcích materiálů exponovaných ve směsi Hitec byla zjištěna velmi tenká homogenní vrstva.

Dále bylo analyzováno i složení solí z bezprostřední blízkosti vzorků materiálů z obou solných směsí. XPS spektra však neprokázala přítomnost žádných iontů kovů rozpuštěných v solné tavenině.

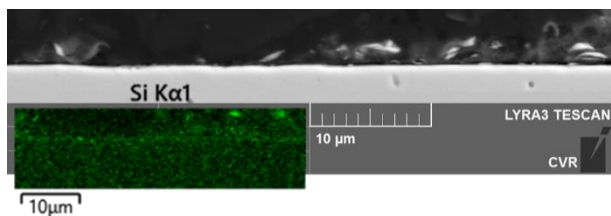
Tab. 2 Složení povrchových vrstev materiálů před expozicí (ZS) a po expozici v chloridových solích (Cl) a v soli Hitec (Hitec). Měřeno metodou XPS po 5 min odprašování argonovými ionty, v atomárních procentech.

Tab. 2 Composition of surface layers of materials before exposure (ZS) and after exposure in chloride salts (Cl) and in Hitec salt (Hitec). Measured by XPS method after 5 minutes of sputtering by argon ions, in atomic percent.

		C	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Nb	Ca
316L	ZS	28,4	3,4	53,4	11,9	1,5	-	1,5	-	-	-
	Cl	13,4	58,3	12,0	7,4	2,6	1,9	4,6	-	-	-
	Hitec	6,4	56,2	29,6	3,3	0,5	-	-	-	-	4
316Ti	ZS	21,5	14,2	47,8	10,1	5	-	1,4	-	-	-
	Cl	13,7	53,9	15,7	9,0	4,7	-	2,8	0,5	-	-
	Hitec	1,3	51,3	39,7	1,6	-	-	-	-	-	6
321	ZS	20,6	6,4	58,8	10,5	3,8	-	-	-	-	-
	Cl	28,3	14,3	39,7	9,5	5,6	2,6	-	-	-	-
	Hitec	3,2	57	26,7	4,2	0,2	2,8	-	-	-	6
625	ZS	27,2	8,1	1,3	10,9	44,9	-	6,3	-	1,3	-
	Cl	6,4	34,1	5,8	9,5	38,8	-	4,8	-	0,6	-
	Hitec	7,2	42,3	8,8	7,8	31,1	-	-	-	1,3	1,6

3.2. Analýza SEM

Pomocí metody SEM a EDS byly studovány struktury povrchových vrstev exponovaných vzorků a jejich složení z povrchu a následně také v řezu. Sledované vrstvy byly v prostředí soli Hitec velmi tenké, a i při zvětšení 5000x špatně rozpoznatelné. Místy byla na površích přítomny zbytky solí (Na) a kontaminace z výplně a izolace autoklávy (Si, Al, Ca) viz obr. 3.



Obr. 3 Řez vzorkem 316L po expozici v soli Hitec s prvkovou mapou křemíku

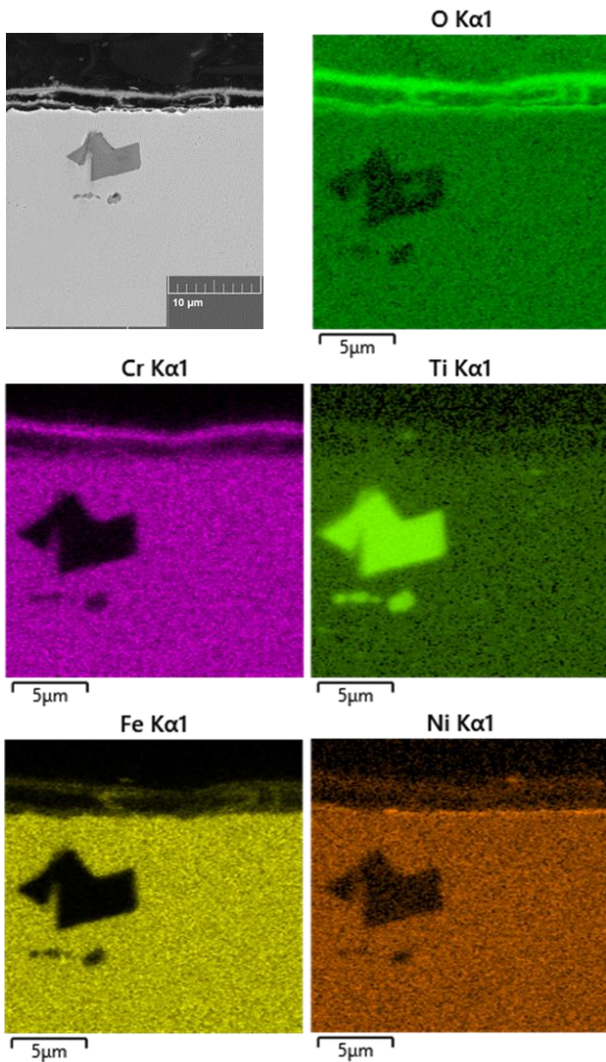
Fig. 3 Cross section of sample 316L after exposure in Hitec salt with silicon element map.

Povrchové vrstvy materiálů 316L, 316Ti byly tvořeny především prvky O, Fe, Cr, Ni, Mo (částečně i Mn).

Na povrchu materiálů 321 a 625 nebyla ze snímků SEM patrná žádná vrstva, pouze na povrchu materiálu 321 je místy zvýšený výskyt O, Ti a kontaminantů (Si, Na, Ca). V objemu materiálů se vyskytují místy nehomogenity, u materiálu 316L (tvořené prvky Mn a Mo), 316Ti (Ti), 321 (Ti), 625 (Nb, Mo), které pravděpodobně vzhledem k hloubkám, ve kterých byly sledovány (až 0,5mm i více) nemají souvislost s korozními procesy.

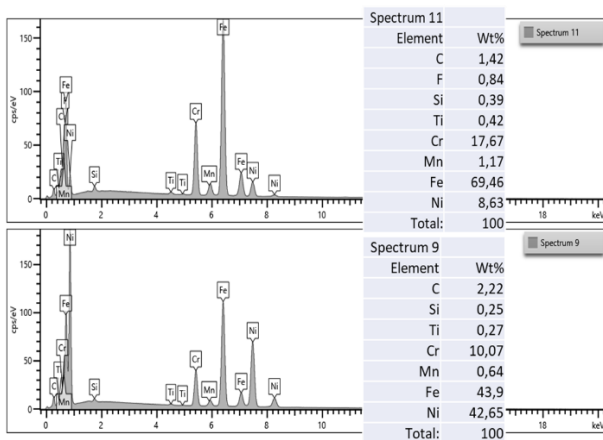
Korozní projevy v chloridových solích byly výraznější jak tloušťkou vrstev, tak i chemickým složením. U materiálů 316L a 316Ti došlo k nárůstu exfoliujících oxidických vrstev dvojího charakteru o tloušťce do 5μm (obr. 4). Ve vnější vrstvě podle bodových analýz dominuje O a Cr s minoritním zastoupením Ni (u 316L) a ve vnitřní vrstvě O, Ni s přítomností Cr a Mo (u 316L) a Cr a Fe (u 316Ti). Na povrchu materiálu 321 byla pozorovaná lokální koroze a zvýšená koncentrace niklu, a to až 4x oproti běžnému materiálu (obr. 5, 6).

Na povrchu materiálu 625 je z bodových analýz patrná nehomogenní oxidická vrstva o tloušťce do 1μm složená především z Ni, Nb, Cr, Mo a Fe. Místy se vyskytují lokální poruchy do hloubky cca 2μm, pravděpodobně v místech, kde se v materiálu nacházely strukturální nehomogenity složené z Nb a Mo.



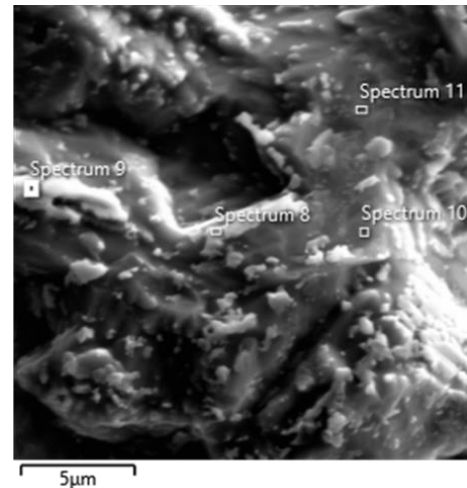
Obr. 4 Prvkové mapy materiálu 316Ti po expozici v chloridových solích

Fig. 4 Elemental maps of 316Ti material after exposure in chloride salts



Obr. 5 Bodové EDS analýzy povrchu materiálu 321 exponovaného v chloridových solích

Fig. 5 Spot EDS analysis of the surface of 321 material exposed in chloride salts



Obr. 6 Polohy měřených spekter z obr. 5 bodových EDS analýz povrchu materiálu 321 exponovaného v chloridových solích

Fig. 6 Positions of measured spectra from Fig. 5 Spot EDS analysis of the surface of 321 material exposed in chloride salts

Zvýšená koncentrace těchto prvků je patrná z bodových EDS analýz řezu vzorku. I ostatní materiály exponované v soli Hitec opět vykazují přítomnost nehomogenit v základním materiálu 316L (Mn, Mo), 316Ti (Ti, viz obr. 4), 321 (Ti), 625 (Nb, Mo).

4. Závěr

Pro možnost využití vlastností solných tavenin v budoucích pokročilých technologiích je nezbytné nalézt vhodný materiál, který odolá nejen vysokým teplotám ale i korozně náročnému prostředí solných směsí.

Z pohledu struktury konstrukčních materiálů bude hrát velkou roli i kvalita výroby a zpracování základního materiálu. Zjištěné nehomogenity v materiálu by mohly způsobit lokální změny v korozní odolnosti a ovlivnit mechanické vlastnosti a tím i životnost celého zařízení. Pro snížení korozivity solných tavenin bude nezbytné udržovat vysokou čistotu solných směsí. Především obsah vlhkosti a kyslíku může jejich korozní agresivitu výrazně zvyšovat.

V této práci byly testovány běžné korozivzdorné oceli 316L, 316Ti, 321 a niklová slitina Inconel 625, která by ale mohla být při použití pro rozměrné technologie ekonomicky náročná. Dle výsledků analýz by bylo možné uvedené materiály použít v prostředí solí na bázi dusíku, kde na površích vzniká jen velmi tenká obtížně detekovatelná vrstva a materiál nepodléhá lokálním druhům koroze. Bude ovšem nezbytné ověřit chování materiálů v dlouhodobější expozici. V prostředí chloridů částečně odolala ocel 321, ovšem docházelo k lokalizované i plošné korozi a úbytku materiálu. Inconel 625 vytvářel tenkou povrchovou vrstvu, která by mohla mít částečně ochranný charakter. Ovšem na povrchu byly nalezeny i lokalizované formy koroze, pravděpodobně v místech nehomogenit v základním materiálu, což bude ověřeno

dalšími experimenty. V případě použití homogenního materiálu by mohl být Inconel 625 vhodným konstrukčním materiálem technologie pracující v chloridových taveninách.

Jelikož je další práce zaměřena na konstrukční materiály pro prostředí chloridových tavenin, budou další expozice zaměřené především na niklové slitiny a budou dlouhodobějšího charakteru.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou projektu ADAR (Accelerator Driven Advanced Reactor) díky finanční podpoře MŠMT ČR v rámci výzkumného programu INTER-ACTION (projekt č. LTAUSA18198).

Literatura

1. Dolant, T. J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy. 1st. Woodhead Publishing, 2017. 840 s. ISBN 9780081012437, doi: 10.1016/B978-0-08-101126-3.00001-4
2. Forsberg, C. W. et al. Liquid salt applications and molten salt reactors. In: ICAPP 2007 - International congress on advances in nuclear power plants the nuclear renaissance at work. France, 2007, doi: 10.1051/rgn/20074063
3. Mohan, G. et al. Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600 °C. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, vol. 107, pp. 319-337. ISSN 1364-0321, doi: 10.1016/j.rser.2019.01.062
4. Williams D. F., Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop. Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), (2006), doi: 10.2172/1360677
5. R. H. Bricknell and D. A. Woodford, The mechanism of cavity formation during high temperature oxidation of nickel, Acta Met., 30 (1982), p. 257. R. H. Bricknell and D. A. Woodford, Acta Met., doi: 10.1016/0001-6160(82)90064-5
6. Alloy 316L; CAS Registry Number 11134-23-9. [online]. Dostupné z: <<https://scifinder-cas-org.ezproxy.vscht.cz/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>.
7. Alloy 316Ti; CAS Registry Number 12728-34-6. [online]. Dostupné z: <<https://scifinder-cas-org.ezproxy.vscht.cz/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>.
8. Alloy 321; CAS Registry Number 12611-78-8. [online]. Dostupné z: <<https://scifinder-cas-org.ezproxy.vscht.cz/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>.
9. Inconel Alloy 625; CAS Registry Number 12682-01-8. [online]. Dostupné z: <<https://scifinder-cas-org.ezproxy.vscht.cz/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>.
10. Crist, B. V., Handbook of monochromatic XPS spectra. Mountain View (CA): XPS International LLC, 1999.

11. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K, (online [12.6.2022]).

Summary

Corrosion of structural materials for salt melt technologies

Jana Rejková, Marie Kudrnová

Molten salt mixtures are considered media for many modern technologies using their ability to store thermal energy, thermal stability at high temperatures, low melting point, and other properties. The disadvantage of their use is high corrosion aggressiveness towards metal structural materials. Impurities contained in salt mixtures can significantly increase the corrosion rates of alloys. This paper compares the corrosion behaviour of Inconel 625, 321, 316L and 316Ti alloys in a mixture of chloride and nitrate salt melts. The parameters in which both mixtures are stable and in melt form were chosen - 400 °C, an inert argon atmosphere, and a pressure of 0.2 MPa. After exposure, the state and composition of the surfaces were analysed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and SEM (Scanning Electron Microscopy). These materials are better suitable for nitrate salt environments, where only very thin surface layers were formed without local types of corrosion. In chloride melts, Alloy 321 and Inconel 625 have shown greater resistance than 316L and 316Ti stainless steels.