

KOROZNÍ ODOLNOST FERITICKO-MARTENSITICKÉ OCELI EUROFER 97 V TAVENINĚ Pb-17Li

Jan Berka^{1,2}, Karel Šplíchal¹

¹ ÚJV Řež a.s., Husinec-Řež 130, 25068 Řež, bej@ujv.cz

² VŠCHT Praha, Technická 1905, 16628 Praha 6, jan.berka@vscht.cz

Roztavená směs olova a lithia (Pb-17Li) o (přibližně) eutektickém složení je uvažována jako stínící a množivý materiál a v případě některých konceptů i jako chladivo pro tzv. fuzní jaderné reaktory. Pro výrobu komponent těchto reaktorů byla vyvinuta nízkoaktivovatelná feriticko-martensitická ocel EUROFER 97 (s obsahem chrómu 8 - 10 % hm.). Hlavním korozním mechanismem v tavenině Pb-17Li je rozpouštění některých komponent slitin po určité inkubační době. Délka této inkubační doby a intenzita rozpouštění komponent slitiny může být ovlivněna např. oxidickými vrstvami na povrchu slitiny před expozicí v tavenině, teplotou taveniny a dalšími parametry. Testováním korozní odolnosti oceli EUROFER 97 se zabývají výzkumné týmy v různých evropských institucích. V tomto článku jsou popsány výsledky experimentu, jehož cílem bylo testování korozní odolnosti oceli EUROFER 97 v proudící tavenině Pb-17Li, při 500 °C, rychlost proudění taveniny se pohybovala kolem 10 mm.s⁻¹.

Klíčová slova: Pb-17Li, termojaderná fúze, chladivo, koruze, EUROFER 97

Došlo 28. 8. 10, přijato 30. 9. 10

1. Úvod

Tekuté slitiny Pb-Li mají být použity jako stínící a množivý materiál (v některých konceptech fuzních reaktorů i jako chladivo) pro termojaderné reaktory. V současné době se uvažuje slitina obsahující 17 atomových % Li (eutektická slitina obsahuje 15,8 atomových % Li).

Pro výrobu komponent reaktorů, které budou ve styku s taveninou Pb-17Li, byly vyvinuty feriticko-martensitické oceli se sníženou indukovanou aktivitou s obsahem chrómu 8 - 10 % hmotnostních. Termín „snížená indukovaná aktivita“ znamená, že radioaktivita těchto materiálů klesne cca po 100 letech po vyjmutí z aktivní zóny na úroveň aktivity nízko aktivních odpadů. Nejvýznamnější z těchto materiálů je ocel F82H vyvinutá v Japonsku a EUROFER 97 vyvinutá v rámci EU [1].

Koncepce oceli EUROFER vychází z běžných feriticko-martensitických ocelí z obsahem legur Cr, Mo, V, Nb 8 - 12 % hmotnostních. Kvůli snížení indukované aktivity byl obsah některých legur (Mo, V, Nb) snížen na minimální úroveň. Tyto legury byly nahrazeny wolframem. Bylo zjištěno, že optimální obsah chrómu v oceli EUROFER by se měl pohybovat kolem 9 % hm. Při tomto obsahu chrómu ocel vykazuje nejen dostatečnou korozní odolnost, ale také také po expozici v neutronovém záření dochází k minimálnímu posunu teploty, při které dochází k tzv. křehkému lomu materiálu (hovoří se o posunu tzv. přechodové křivky (ductile-to-brittle transition temperature DBTT) [1].

Při testech feriticko-martensitických ocelí v prostředí eutektické slitiny Pb-17Li bylo zjištěno, že hlavním korozním mechanismem je rozpouštění jednotlivých složek oceli po určité inkubační době. Tato doba

závisí na vlastnostech a stabilitě původní oxidické vrstvy na povrchu kovu, teplotě a dalších parametrech [2-4]. V tomto článku je popsán experiment, jehož cílem bylo zjistit korozní odolnost martensitické oceli EUROFER 97 v prostředí proudící taveniny Pb-17Li při teplotě 500 °C po dobu 2500 hodin. Bylo rovněž provedeno hodnocení morfologie a složení povrchových oxidických vrstev.

2. Experimentální část

Bezešvé trubky Ø 17 x 1,5 mm vyrobené z oceli EUROFER 97 byly normalizačně žíhány při teplotě 975 °C po dobu 15 minut, na vzduchu zchlazeny na pokojovou teplotu, poté temperovány při 740 °C po dobu 45 min. a následně opět ochlazeny na pokojovou teplotu na vzduchu. Nakonec byl povrch zpracován chemickým mořením.

Chemické složení oceli bylo následující: C 0,11; Mn 0,39; Si 0,05; Cr 8,82; V 0,19; W 1,09; Ta 0,15 % hmotnostních. Devět vzorků trubek 100 x 14 x 1,5 mm bylo připraveno podélným rozřezáním dodaných trubek. Pro experiment bylo použito vzorků s dvojnásobnou úpravou povrchu: ve výchozím stavu a s leštěným povrchem. K leštění byl připraven roztok smícháním 5 ml HF, 85 ml H₂O₂ a 10 ml H₂O.

Vzorky byly testovány v tavenině Pb-17Li při 500 °C po dobu 500, 1000, 2000, 2500 hodin. Složení taveniny bylo následující: Li 0,7; Bi 0,005; Ni 0,001; Ta 0,002; Sn 0,056; Na 0,027; Fe 0,003 % hmotnostních, zbytek tvořilo olovo. Obsah ostatních prvků nepřevyšoval 0,0003 hm %.

Zbytková vrstva olova na exponovaných vzorcích byla odstraněna v roztaveném sodíku při 250 °C, u

vzorků exponovaných 2500 hodin ještě navíc i ve vodném roztoku kyseliny octové a peroxidu vodíku.

Povrchy vzorků trubek a jejich příčné řezy byly analyzovány pomocí elektronové mikroskopie a mikroanalýzy (SEM/EDX). Pro SEM/EDX analýzu byly také připraveny ploché vzorky z desky oceli EUROFER o tloušťce 14 mm stejného chemického složení jako ocel, ze které byly vyrobeny trubky. Povrch těchto vzorků byl upraven broušením a vzorky byly exponovány 2000 hodin.

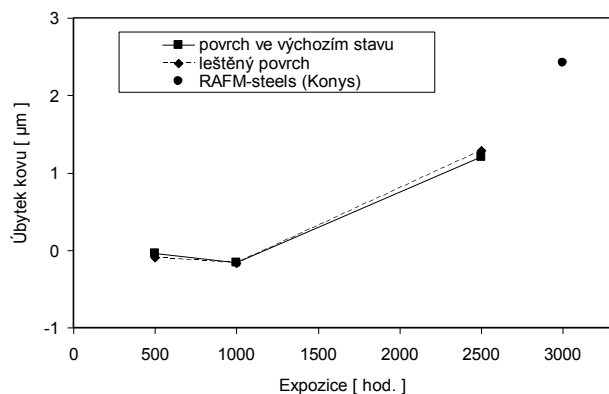
Experiment byl proveden v zařízení ve tvaru válce o objemu 4,5 dm³, jehož součástí byla horká a studená větev pracující jako tzv. studená past (slouží k odstranění nečistot z taveniny). Vzorky byly umístěny v horké větvi v tavenině Pb-17Li při teplotě 500 °C pod argonovou atmosférou. Teplota ve studené větvi se pohybovala kolem 300 °C. Rychlost toku taveniny byla udržována míchadlem a pohybovala se kolem 10 mm.s⁻¹.

Exponovány při 500 °C v eutektické tavenině Pb-Li byly také vzorky svarového spoje EUROFERu. Vzorky ve tvaru desky 100 x 13 x 1,2 mm byly připraveny z plátu svařovaného kovu tloušťky 14 mm. Svařování bylo provedeno TIG metodou s EUROFERovým plnicím drátem (v CEA Saclay).

3. Výsledky

3.1. Hmotnostní úbytky

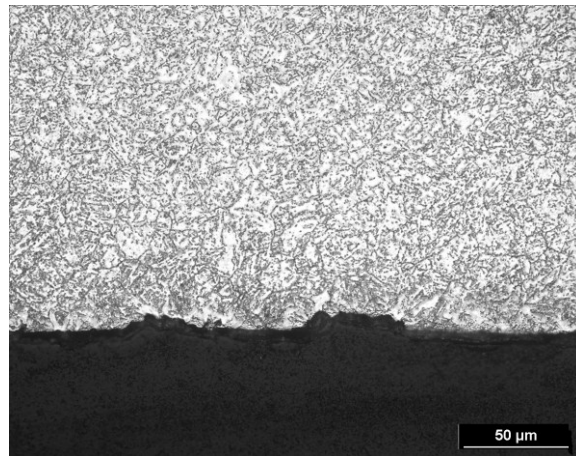
Vzorky byly po expozici váženy a z hmotnostních úbytků byly vypočteny úbytky kovu v μm . Závislost těchto úbytků na čase je znázorněna na obr. 1, kde je uvedena pro porovnání i závislost úbytků obdobné feriticko-martenzitické oceli v podobném korozním prostředí [3]. Jen malé změny hmotnosti byly zjištěny po 500 a 1000 hodinách, k patrnému snížení hmotnosti 1,3 mg/cm² došlo až po 2500 hodinách expozice. Nebyl zjištěn významný rozdíl mezi vzorky s povrchem ve výchozím stavu a s leštěným povrchem.



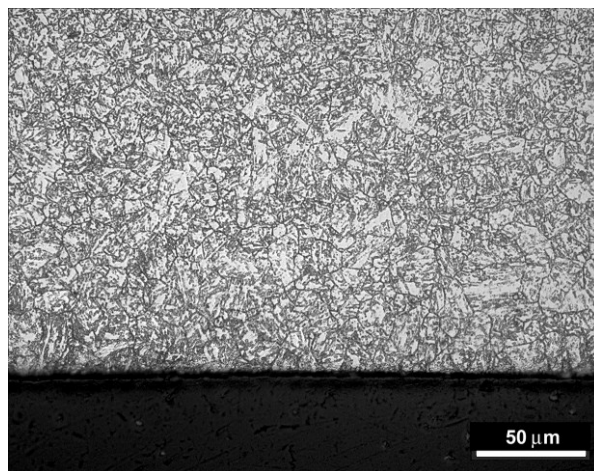
Obr. 1 Závislost úbytků tloušťky stěny vzorků na době expozice v tavenině Pb-17Li při 500 °C

3.2. Povrch vzorků

Trubky z oceli EUROFER 97 mají martenzitickou mikrostrukturu a relativně drsný vnitřní i vnější povrch (obr. 2) v původním stavu. Leštěním byla drsnost povrchu snížena (obr. 3).

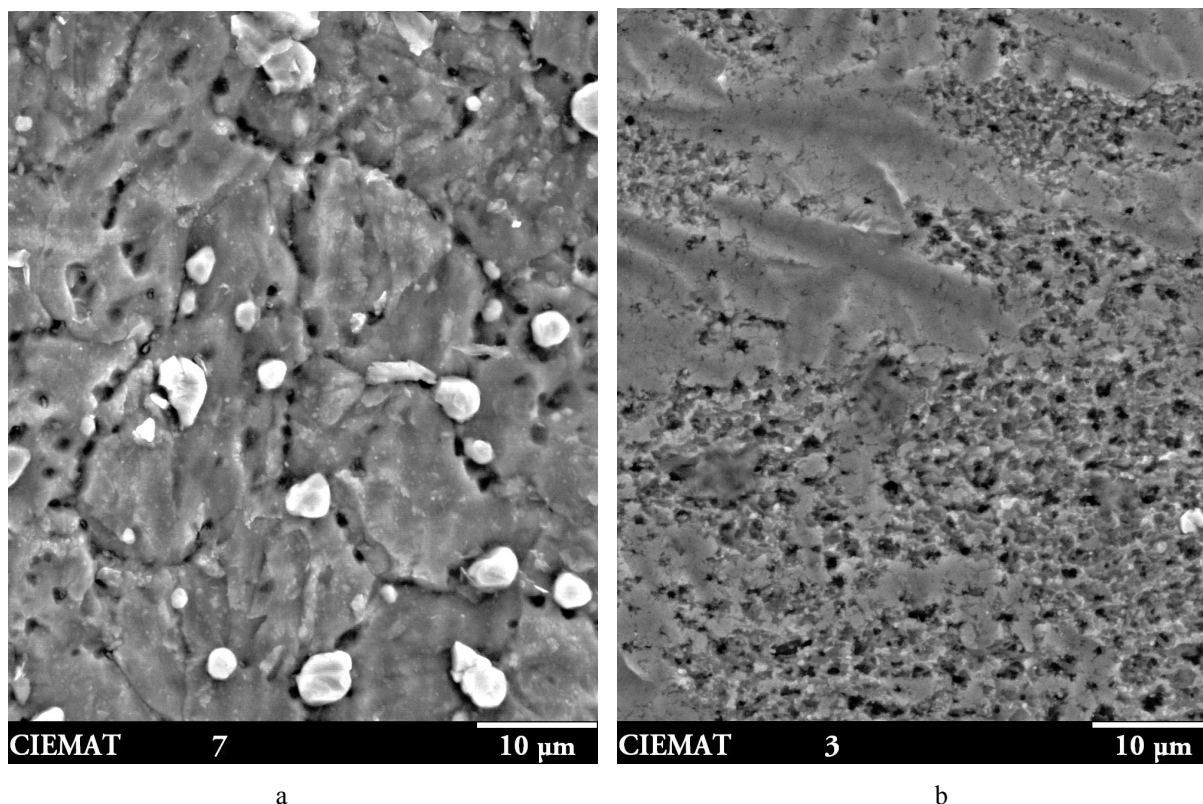


Obr. 2 Příčný řez vzorkem v původním stavu (oblast u vnitřního povrchu), leptaný



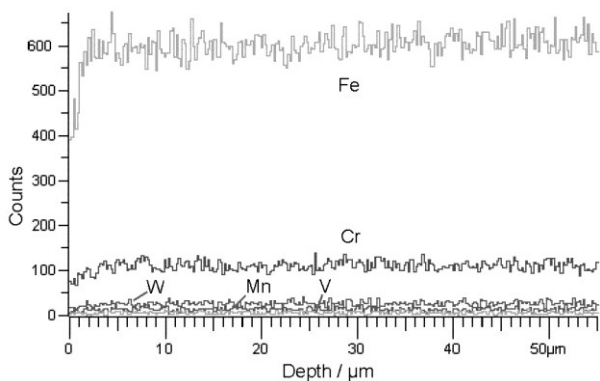
Obr. 3 Příčný řez vzorkem po leštění (oblast u vnitřního povrchu)

Povrch vzorků zkoumaných po 500 a 1000 hodinách expozice v Pb-17Li doznal jen malých změn, což se týká povrchu v původním stavu i leštěného povrchu. Korozní napadení bylo pouze lokálního charakteru, většina povrchu zůstala nezasazena. Po expozici 2500 hodin bylo zaznamenáno snížení drsnosti u obou typů povrchů. Defekty povrchu byly mělké a odpovídaly hmotnostním úbytkům. Ve většině případů byl povrch vzorků zkoumán po odstranění zbytkové vrstvy Pb-17Li. Bylo zjištěno, že zbytky Pb-17Li lze z povrchu kovu efektivněji odstranit v roztaveném sodíku než ve vodném roztoku kyseliny octové a peroxidu vodíku, po kterém byla pozorována větší zbytková vrstva a naleptaný povrch (obr. 4 a, b). Zkoumání exponovaných vzorků trubek odhalilo přednostní napadení hranic zrn a oblastí precipitátů.



Obr. 4 Povrch vzorků po čištění a - ve vodném roztoku, b - v roztaveném sodíku při teplotě 250 °C.

SEM/EDX analýza chemického složení materiálu na příčném řezu vzorkem byla provedena ve dvou rozmezích: do 40 µm a do 10 µm od povrchu. Aby byl povrch zachován nezměněn, byly vzorky čištěny v roztaveném sodíku. Povrch vzorků nevykázal změny v obsahu Cr, Fe, W, Mn a V po 500 a 1000 hodinách expozice. Po 2000 hodinách expozice byl pozorován blízko povrchu lokální úbytek obsahu Cr a Fe (obr. 5), což odpovídá závěrům v literatuře [4].



Obr. 5 SEM/EDX liniová analýza chemického složení materiálu příčného řezu vzorkem po expozici 2000 hodin v Pb-Li

Tloušťka ochuzené vrstvy byla kolem několika µm, jak bylo vyhodnoceno z liniové analýzy ve zkoumaném rozsahu 10 µm povrchu příčného průřezu vzorku.

Metodou SEM/EDX lze zkoumat změny obsahu jednotlivých prvků v povrchové vrstvě kovu, v tomto případě byly zkoumány změny obsahu Cr, W a Fe. Byly vypočteny poměry obsahu prvku v povrchu (Cr_{surf}) k jeho obsahu v matici kovu (Cr_{matr}).

Interakce povrchu trubek s Pb-17Li byla také zkoumána pomocí Augerovy spektroskopie po expozici 2000 hod v tavenině. V tomto případě nebyla ze vzorků odstraněna zbytková vrstva Pb-Li. Na povrchu vzorků byla po expozici 2000 hod. identifikována 0,7 µm silná oxidická vrstva (obr. 6).

Pro vznik této oxidické vrstvy nelze v tuto chvíli nalézt vhodné vysvětlení, pro jeho nalezení bude s největší pravděpodobností potřeba provést další experimenty. Teoreticky by se kyslík vyskytující se v systému měl přednostně vázat na lithium za vzniku Li_2O a na tvorbě oxidické vrstvy by se neměl podílet.

Při hodnocení změn svarového spoje po expozici v tavenině Pb-Li bylo zjištěno, že tepelně ovlivněná zóna ani svarový kov zkoumaný po 2000 hodinách expozice nevykázaly na rozdíl od základního kovu žádné lokální poškození povrchu.

4. Diskuse výsledků a závěr

Na vzorcích trubek z EUROFERu 97 exponovaných v proudící tavenině Pb-17Li při teplotě 500 °C bylo prokázáno korozní napadení, které se projevilo změnami v morfologii povrchu a úbytkem hmotnosti vzorků kvůli rozpouštění složek rozpustných v tavenině po určité době expozice. Výzkum odhalil nestejnou korozí během inkubační doby.

Po 500 a 1000 hodinách expozice nebylo korozní napadení stejnoměrné, byly nalezeny zasažené i nezasazené plochy vzorků, což bylo způsobeno pravděpodobně existencí ochranné vrstvy. Po 2500 hodinách expozice probíhala koroze plošně po celém povrchu. Ochranná oxidická vrstva již nebránila rozpouštění materiálu. Rozpouštění materiálu vedlo k zahrazení nepravidelností na povrchu a snížení drsnosti povrchu. K významným hmotnostním úbytkům (a samozřejmě též k výpočtem stanoveným úbytkům kovu) docházelo po expozici 2500 hodin v tavenině.

Hmotnostní úbytky se pohybovaly kolem 1 mg.cm⁻² po 2500 hod. Při podobné zkoušce s rychlostí toku taveniny 25 mm.s⁻¹ bylo po 3000 hod. dosaženo úbytku obdobné oceli Fe-12Cr-1MoVW cca 4 mg.cm⁻² [5].

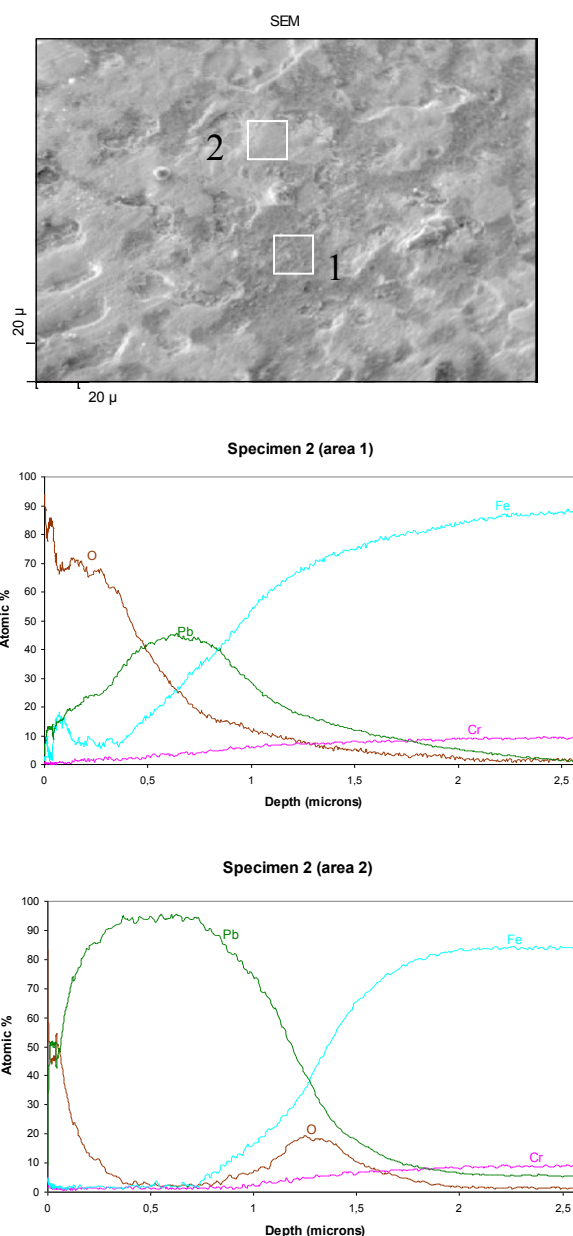
Pomocí SEM/EDX analýzy bylo zjištěno, že expozice 500 a 1000 hodin neměla na chemické složení povrchových vrstev vzorků významnější vliv. Po 2000 a 2500 hodinách bylo možno pozorovat pozvolný úbytek Cr a Fe ve vrstvách silných několik μm [4]. Obsah W blízko povrchu neklesal, obsah W na povrchu naopak vzrostl oproti jeho obsahu v matici kovu (viz. Tabulka1).

Tabulka 1 Poměr obsahu prvků v povrchu (Cr_{surf}) k obsahu prvku v matici kovu (Cr_{matr}) po expozici v Pb-17Li při 500 °C.

Složení povrchu/složení matrice	Doba expozice	
	500 hodin	2500 hodin
Cr_{surf} / Cr_{matr}	1,04	0,97
W_{surf} / W_{matr}	1,01	1,22
Fe_{surf} / Fe_{matr}	0,99	0,98

Nárůst obsahu W odpovídá výsledkům analýzy EDX [2] pro podobnou feriticko-martenzitickou ocel F82H testovanou při 480 °C 2000 hodin.

Průzkum povrchu kovu se zbytkovou vrstvou Pb-Li provedený Augerovou spektroskopií ukázal oxidickou vrstvu mezi základním kovem a zbytkovou vrstvou Pb-17Li, ale tento výsledek by měl být ještě ověřen. V tavenině Pb-17Li byly při teplotě 500 °C exponovány také vzorky svarového spoje EUROFERu. V porovnání se základním kovem však nebylo po 2000 hod. expozice na povrchu tepelně ovlivněné zóny a svarového kovu patrné žádné přednostní lokální korozní napadení.



Obr. 6 Výsledky Augerovy analýzy vzorku po expozici 2000 hodin při 500 °C.

Hlavním druhem korozního napadení bylo tedy rozpouštění oceli, ke kterému došlo po určité inkubační době potřebné k odstranění ochranných vrstev na povrchu, které zabraňovaly kontaktu taveniny s povrchem kovu. Napadení oceli probíhá za přednostního rozpouštění Cr a Fe jako komponent s vyšší rozpustností v eutektické tavenině Pb-Li a současného zvýšení poměrného obsahu méně rozpustného W [6].

Poděkování

Autoři děkují paní A. M. Lanchové z CIEMAT, Španělsko a paní E. Keilové z ÚJV Řež za provedené analýzy vzorků. Tato práce byla podporována Evropskou komisí a z prostředků výzkumného záměru MSM 6046137304 řešeného na FTOP VŠCHT Praha. Autoři děkují MŠMT ČR a Evropské komisí za podporu tohoto výzkumu.

Literatura

1. Lindau R. a kol: Fusion Engineering and Design 75–79, 2005, 989
2. Glasbrenner H., Konys J., Voß Z.: Journal of Nuclear Materials 281, 2000, 225
3. Konys J.: EFDA Meeting on the Blanket and Materials Programme on Compatibility, Corrosion and Coatings, ENEA, Brasimone, June 2003
4. Benamati G., Fazio C., Ricapito I.: Journal of Nuclear Materials 307-311, 2002, 1391
5. Tortorelli P. F. : Journal of Nuclear Materials 191-194, 1992, 965
6. Feuerstein H., Gräbner H., Oschinski J., Beyer J., Horn S., Hörner L., Santo K.: Compatibility of 31 Metals, Alloys and Pb-17Li Eutectic Mixture, 1995, FZKA 5596

Summary

Jan Berka^{1,2}, Karel Šplíchal¹

¹ *ÚJV Řež a.s., Husinec-Řež 130, 25068
Řež*

² *VŠCHT Praha, Technická 1905, 16628 Praha 6*

Corrosion resistance of ferritic-martensitic EUROFER 97 in melting Pb-17Li

Liquid Pb-Li alloys are considered as potential coolants and tritium breeding fluids for a fusion reactor blanket concept. Reduced activation ferritic-martensitic steels with 8 - 10 % Cr were developed and their compatibility with liquid metals was investigated. The main corrosion mechanism in Pb-17Li is dissolution of the steel components after some incubation period, which is affected by stability of original surface oxide layers, temperature and other parameters. In this paper corrosion resistance of the martensitic steel EUROFER 97 was examined in flowing Pb-17Li melt at the temperature of 500 °C for 2500 hrs. Morphology and composition of surface layers were examined.