Hodnocení mikrostruktury ocelí po expozici v superkritickém CO₂

Evaluation of microstructure of the steels after exposure in supercritical CO₂

Rozumová L.¹, Melichar T.¹, Berka J.^{1,2}, Velebil L.¹

¹ Centrum výzkumu Řež

² Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

E-mail: lucia.rozumova@cvrez.cz

Braytonův cyklus s oxidem uhličitým v nadkritickém stavu je považován za inovativní technologii s potenciálem pro nahrazení konvenčních parních cyklů. Optimalizace cyklu s CO₂ v nadkritickém stavu (sCO₂) je potřebné a důležité pro dosažení požadovaných parametrů tepelného cyklu. Zmíněná optimalizace se zaměřuje na uspořádání energetického cyklu jako takového, konstrukční řešení jednotlivých komponent a v neposlední řadě také na výběr vhodných konstrukčních materiálů. Vzhledem k provozním podmínkám, konkrétně teplotám přesahujícím 550 °C a tlak až 25 MPa, je právě materiálový výzkum jednou z důležitých oblastí výzkumu a vývoje sCO₂ energetických cyklů. Mezi konstrukční materiály pro energetická zařízení sCO₂ energetického cyklu patří slitiny HR6W, T92 a Haynes HR235. V této práci jsou uvedeny výsledky korozního testu, při kterém byly vzorky uvedených slitin vystaveny působení sCO₂ při 550 °C a 25 MPa po dobu 1000 hodin. Korozní napadení po expozici bylo zkoumáno s využitím světelného optického mikroskopu (LOM) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Byly pozorovány značné rozdíly v korozním napadení mezi zkoumanými materiály a tvorbou ochranné oxidické vrstvy na povrchu.

The Brayton cycle with supercritical carbon dioxide is considered as an innovative technology with the potential to replace conventional steam cycles. The optimization of the supercritical CO₂ cycle (sCO₂) is necessary and important to achieve the required thermal cycle parameters. The above optimization focuses on the setting of the energy cycle as such, the design solution of the individual components and, the last but not least, on the selection of suitable construction materials. Due to the operating conditions, namely temperatures exceeding 550 °C and pressure up to 25 MPa, material research is one of the important areas of the research and development of sCO₂ energy cycles. Construction materials for sCO₂ power cycle equipment include HR6W, T92 and Haynes HR235 alloys. This work presents results of the corrosion test, in which samples of these materials were exposed to sCO₂ at 550 °C and 25 MPa for 1000 hours. Corrosion after exposure was examined using a light optical microscope (LOM) and a scanning electron microscope (SEM). The significant differences in corrosion attack between the investigated materials and the formation of a protective oxide layer on the surface were observed.

ÚVOD

Braytonův cyklus (superkritický CO₂ – sCO₂) se jeví jako slibná alternativa ke konvekčnímu Rankinovu cyklu (voda/vodní pára). Označení sCO₂ znamená stav, kdy teplota a tlak pracovního CO₂ přesahují jeho kritický bod (7,38 MPa, 31 °C). Obvykle se sCO₂ aplikuje jako standardní Braytonův cyklus, možné jsou ovšem i jeho modifikace. Tepelné cykly se superkritickým CO₂ jsou považovány za inovativní technologii pro přeměnu tepelné energie na elektrickou energii. Očekává se zvýšení účinnosti a provozní flexibility při konkrétních provozních parametrech, které mohou být přínosné pro různé zdroje energie, včetně jaderných, fosilních nebo obnovitelných.

Mezi hlavní výhody Braytonova cyklu patří korozní působení CO₂ na konstrukční materiály, která je nižší než u vodní páry, což snižuje požadavky na materiály při vysoké teplotě. Lze dosáhnout vyšších teplot, a tedy i lepších účinností. Je zapotřebí menší kompresní práce než u klasických plynových oběhů. Energetické cykly sCO₂ se vyznačují zvýšenou přeměnou elektrické energie (účinnost může přesáhnout až 50 %) a výrazně sníženou velikostí některých komponentů [1, 2]. Provoz nad kritickým bodem (7,38 MPa, 31 °C) umožňuje použití menších rozměrů čerpadel, turbíny a výměníků tepla než u komerčních cyklů, což může mít zásadní vliv na cenu celého zařízení. Aby byla zajištěna vysoká termodynamická účinnost cyklu, musí být dosaženy vysoké provozní parametry (tlaky až 30 MPa, teploty až 600 °C a vyšší). Z tohoto důvodu je pro zajištění

dlouhodobě bezpečného a spolehlivého provozu nezbytný správný výběr konstrukčních materiálů. Bylo navrženo mnoho modifikací Braytonova cyklu s různým uspořádáním komponent a odpovídajícími vhodnými provozními parametry. Seznam možných využití a základních parametrů je uveden v práci Bruna, která se zabývá základy sCO₂ a vhodnou aplikací těchto energetických cyklů [2, 3]. Studium a využití těchto energetických cyklů je rozsáhle studováno po celém světě a do výzkumných a vývojových aktivit jsou zapojeny také české výzkumné organizace a průmyslové podniky.

Energetické cykly sCO₂ lze použít v jaderném i nejaderném průmyslu. Vysoké účinnosti lze dosáhnout i tzv. suchým chlazením, což je vhodné právě pro aplikace v solární elektrárně s centrální věží, které bývají nejčastěji situovány v suchých a slunných oblastech. Blíže vysvětleno v citacích [3, 4, 5].

Bezpečnost je rozhodující pro konstrukci a provoz systémů výroby energie sCO₂. Výběr materiálu je jedním z nejdůležitějších prvků pro dlouhodobý bezpečný a stabilní provoz tohoto energetického systému. Současný výzkum korozního chování a predikce životnosti koroze kovů a slitin ve vysokoteplotním sCO₂ však stále není zcela objasněn. Oak Ridge National Laboratory provádí rozsáhlý výzkum korozního chování komerčních ocelí a slitin ve vysokoteplotním sCO₂ za různých provozních podmínek [6, 7, 8, 9]. Holcomb a kol. zkoumali korozní chování několika austenitických žáruvzdorných ocelí a slitin na bázi Ni v sCO₂ [10]. Furukawa a kol. studoval korozi ocelí 9Cr, 12Cr a 18Cr ve vysokoteplotním sCO₂ v dlouhodobých testech kompatibility a taky se věnoval simulaci odhadovaných korozních úbytků pro reaktory s konstrukční životností 60 let [11]. Rouillard a kol. zkoumali oxidační chování a nauhličování 9Cr oceli ve vysokoteplotním CO₂ [12]. Oxidační a karbonizační reakce byly zkoumány ve vysokoteplotním sCO₂ v těchto citacích [13, 14, 15, 16].

Vyhodnocení korozních vlastností je velmi důležité, včetně oxidace a nauhličování klíčových komponentních materiálů v prostředí vysokoteplotního sCO₂. Tato práce má proto za cíl zkoumat korozní chování tří druhů materiálů předvybraných pro prostředí vysokoteplotního sCO₂.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály

První materiál použitý pro experimenty byla feriticko-martenzitická ocel T92, která vykazuje silnou korozní odolnost v prostředí vodní páry a dobrou mezí pevností. Obvykle se tato ocel používá do 600 °C. Druhý testovaný materiál je HR6W (23Cr–45Ni–6In–Nb–Ti–B), což je slitina na bázi niklu s vysokou odolností proti tečení v teplotních podmínkách 700–800 °C [17]. Poslední testovaný materiál je Haynes HR235, což je slitina na bázi Ni–Cr–Mo–Cu s vynikající odolností proti tečení při vysokých teplotách a díky nízké koncentraci křemíku a hliníku je slitina odolná vůči tuhnutí svaru a praskání v tahu [18]. Jejich chemické složení je uvedeno v Tab. 1.

Zkušební vzorky T92 a HR6W byly vyrobeny z trubek o rozměrech 40 × 10 × 2 mm. Vzorek slitiny Haynes HR235 byl vyroben z plátu o rozměrech 50 × 50 × 3 mm. Povrch vzorků před expozicí byl zbroušen brusným papírem SiC o zrnitosti 600, tak, aby bylo dosaženo povrchu podobného jako u reálných zařízení. Následně byl povrch vzorků opláchnut vodou, následně alkoholem a vysušen. Hmotnost každého vzorku byla měřena před a po expozici pomocí analytických vah Radwag AS 82/220.R2 Plus Analytical Balance s přesností 0,00001 g.

Experimentální smyčka sCO₂

Experimentální smyčka sCO₂ byla vytvořena pro studium klíčových aspektů cyklu (přenos tepla, eroze, koroze atd.) s širokou škálou provozních parametrů. Hlavní provozní parametry jsou v Tab. 2 a schéma superkritické smyčky CO₂ je znázorněno na Obr. 1. Smyčka sCO₂ byla navržena nejen pro splnění nejvyšších standardů, ale také se zaměřením na vysokou modulární koncepci. Takový návrh umožňuje snadný způsob, jak přizpůsobit smyčku široké škále různých provozních parametrů s ohledem na teplotu, tlak, průtok.

Smyčka je také přizpůsobena pro korozní testy vzorků materiálů v provozních podmínkách sCO₂ cyklů. Držák vzorků je umístěn v testovací sekci, jak je

Tab. 1. Chemické složení materiálů [hm. %] / Chemical composition of materials [wt. %]

	C	Mn	P	Cr	Mo	V	Al	S	Si
T92	0.07-0.13	0.3-0.6	0.01 max	8.5-9.5	0.3-0.6	0.15-0.25	0.04 max	0.01 max	0.5 max
HR6W	0.1	1.5	0.03	21.5-24.5	–	–	–	0.015	1.0
HR235	0.06 max	0.65 max	–	31	5.6	–	0.4 max	–	0.6 max
	Nb	W	N	Ni	B	Ti	Cu	Fe	
T92	0.04-0.09	1.5-2.0	0.03-0.07	0.4 max	0.001-0.006	–	–	Bal.	
HR6W	0.1-0.35	6.0-8.0	0.02 max	Bal.	–	0.05-0.20	–	20-30	
HR235	1.0 max	–	–	Bal.	–	0.5 max	3.8	1.5 max

Obr. 1. Schéma superkritické smyčky sCO₂
 Fig. 1. Scheme of the supercritical sCO₂ loop

znázorněno na Obr. 1. Držák se nachází ve vysokotlaké části, kde jsou dosaženy nejvyšší teploty ve smyčce. Testovací sekce má 2 m, s vnitřním průměrem 58 mm. Sekce je vyrobena ze slitiny na bázi niklu Inconel 625. Samotný držák se skládá ze dvou hlavních částí: korozní a erozní část, a konce držáku mají příruby pro snadnou montáž a demontáž. V testovací sekci je tok urychlován třemi úzkými kanály až do rychlosti proudění 100 m.s⁻¹ při 20 MPa, 550 °C a hmotnostním toku 0,1 kg.s⁻¹.

Tab. 2. Hlavní provozní parametry smyčky sCO₂ / The main operation parameters of the sCO₂ loop

Max. provozní teplota:	550 °C
Max. tlak ve vysokotlaké části:	(25) 30 MPa
Max tlav v nízkotlaké části:	(12,5) 15 MPa
Max. průtok:	0,35 kg.s ⁻¹
Celkový topný výkon:	110 kW

Korozní experiment

Korozní experiment byl proveden s použitím předem vybraných na vzorcích třech typů slitin pro komponentu pro okruhy s nadkritickým oxidem uhličitým. Test byl proveden po dobu 1000 hod. vyčištěné vzorky byly vloženy do držáku vzorků, který byl vložen do testovací sekce. Experimentální podmínky korozního testu jsou v Tab. 3.

Tab. 3. Experimentální podmínky korozního testu / Experimental conditions of the exposure

Provozní teplota:	550 °C
Tlak ve vysokotlaké části:	20 MPa
Hmotnostní průtok:	0.1 kg.s ⁻¹
Rychlost proudění:	<10 m.s ⁻¹
Čistota CO ₂ :	99.995 %

Použité metody charakterizace

Strukturní analýza povrchové vrstvy a řezů vzorků byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), který je vybaven energeticky disperzním spektroskopem (EDS) Lyra 3 Tescan. LYRA3 Tescan SEM integrovaný se systémem EDS byl použit pro charakterizaci morfologie a složení vrstvy korozních produktů povrchové oxidace v půdorysu i v příčném řezu u všech vzorků.

VÝSLEDKY

Hodnocení hmotnostního přírůstku a povrchu vzorků

Prvním hodnotícím faktorem vhodnosti materiálu je hmotnostní přírůstek. Tab. 4 ukazuje průměrný hmotnostní přírůstek exponovaných materiálů v superkritickém CO₂.

Tab. 4. Hmotnostní přírůstek testovaných vzorků / The weight gain of the tested samples

Sample	Mass change [%]
T92	0.72833
HR6W	0.00933
HR235	0.00732

Obr. 2, 3 a 4 ukazují fotografie povrchů testovaných materiálů před a po expozici. Analýza hmotnostního přírůstku ukázala výraznou oxidaci vzorku T92, tedy tvorbu oxidické vrstvy na povrchu, jak dokazuje i Obr. 2. Oxidace vzorku T92 byla homogenní po celém povrchu, bez vad a poškození. Oxidická vrstva byla tvořena z oxidů Fe. Přírůstek hmotnosti vzorků HR6W a HR235 byl malý, což je patrné i z fotografií povrchů vzorků

a)

a)

b)

b)

c)

c)

Obr. 2. LOM a SEM fotografie vzorku T92 před experimentem (a) a po experimentu (b, c) v sCO₂ smyčceFig. 2. LOM and SEM photographs of the T92 sample before experiment (a) and after (b, c) the exposure in sCO₂ loopObr. 3. LOM a SEM fotografie vzorku HR6W před experimentem (a) a po experimentu (b, c) v sCO₂ smyčceFig. 3. LOM and SEM photographs of the HR6W sample before experiment (a) and after (b, c) the exposure in sCO₂ loop

a)

b)

c)

Obr. 4. LOM a SEM fotografie vzorku HR235 po experimentu v sCO₂ smyčce

Fig. 4. LOM and SEM photographs of the HR235 sample after the exposure in sCO₂ loop

(Obr. 3 a 4), kde je vidět malá tloušťka vrstvy. Materiál HR6W má na povrchu velmi tenkou vrstvu oxidu, která není homogenní a rovnoměrná po celém povrchu. Světlejší a tmavší skvrny ukazují různé tloušťky oxidu (Obr. 3). Na povrchu byly pozorovány i místa bez oxidu s jinou strukturou a tato místa by mohla indikovat lokální korozní napadení. Na povrchu slitiny HR235 se vytvořila tenká oxidická vrstva s hrubší strukturou o různých tloušťkách pozorovanou po celém povrchu vzorku.

Mikrostrukturní analýza oxidických vrstev

Obr. 5, 6 a 7 zobrazují řezy exponovaných vzorků v prostředí sCO₂. Jak je patrné z Obr. 5, vzorek T92 je silně oxidován a vytvořil na povrchu tlustou vrstvu oxidů, což koresponduje se zjištěným hmotnostním přírůstkem.

a)

b)

Obr. 5. SEM řezu vzorku T92 (a) a EDS záznam oxidické vrstvy (b) po expozici v sCO₂

Fig. 5. SEM cross-section (a) and EDS pattern of the T92 sample after the exposure

Oxidická vrstva vytvořená na povrchu má duplexní strukturu tvořenou vnější vrstvou složenou převážně z oxidů železa a vnitřní tvořenou ze směsného spinelu na bázi Fe–Cr–O. Dále byla vytvořena Interní Oxidační Zóna (IOZ), která je tvořená dovnitř do základního materiálu, kde dochází k ochuzení Fe a Cr k povrchu ze základního materiálu.

Obr. 6 znázorňuje řez vzorku HR6W po expozici, kde je patrné, že vzorek vytváří na povrchu tenkou oxidickou vrstvu. Tato vnější vrstva je tvořena směsným oxidem Cr–Ni–O. Pod vnější vrstvou oxidu se vytváří ochuzená část, jak je patrné z EDS záznamu, kde dochází k difuzi Cr do vnější oxidické vrstvy.

Obr. 6. SEM řezu vzorku HR6W (a) a EDS záznam oxidické vrstvy (b) po expozici v sCO₂
Fig. 6. SEM cross section (a) and EDS pattern of the HR6W sample (b) after the exposure

Obr. 7 a 8 zobrazují výsledky vzorku Haynes HR235, který tvoří tenkou oxidickou vrstvu na povrchu. Tato vrstva je rovnoměrná po celém povrchu. Pod vnější

oxidickou vrstvou je vytvořená výrazná ochuzená část o Cr a dále z EDS záznamu je patrná difuze Ni k povrchu do ochuzené části (Obr. 8). Dále bylo po celém povrchu pozorovány malé trhliny (Obr. 7).

Obr. 7. SEM řezu vzorku HR235 po expozici v sCO₂
Fig. 7. SEM cross section of the HR235 sample

Obr. 8. EDS záznam oxidické vrstvy vzorku HR235 po expozici v sCO₂
Fig. 8. EDS pattern of the HR235 sample after the exposure in sCO₂

DISKUZE

Vzorek T92 má vysoký přírůstek hmotnosti ve srovnání s dalšími dvěma materiály vybranými pro komponenty energetického cyklu sCO₂. Tento vzorek má na povrchu silnou vrstvu oxidů, která by mohla s časem zvětšit tloušťku vnější vrstvy s následným odprýsknutím. To může způsobit znečištění okruhu korozními produkty ve formě pevných částic.

Materiál HR6W vykazoval podobné chování, ale tvorba vrstvy oxidu byla ve srovnání s T92 velmi pomalá. Na povrchu se vytvořila tenká vrstva oxidu, což mohlo být pasivačním účinkem. Přírůstek hmotnosti byl velmi malý. Vzorek HR6W má tenkou vrstvu oxidu s ochuzenou částí pod vnější vrstvou.

Materiál Haynes HR235 vykazoval mírnou oxidaci povrchu v rozmezí oxidické vrstvy od 40–80 μm. Pod oxidickou byla pozorována ochuzená část, kde Ni difunduje k povrchu a Cr do oxidické vrstvy. Na povrchu byly pozorovány malé trhliny, které mohli být způsobeny jak přípravou vzorku nebo prostředím.

ZÁVĚR

Článek hodnotí korozní odolnost třech typů předem vybraných slitin vhodných do prostředí superkritického CO₂ po dobu 1000 hodin při teplotě 550 °C a tlaku 25 MPa v experimentální smyčce sCO₂ – Flex. Tři exponované slitiny vykázali značnou změnu v chování v daném experimentálním chování. Feriticko-martenzitická ocel T92 vykázala v daném prostředí výraznou oxidační schopnost tvorbou silné duplexní oxidické vrstvy, která by mohla v daném prostředí v čase způsobovat odprýsknutí a tím zanesení systému. Slitina na bázi Ni–Cr–Mo–Cu, Haynes HR235, měla na povrchu slabou oxidickou vrstvu s trhlínami po celém obvodu vzorku. HR6W (23Cr–45Ni–6In–Nb–Ti–B), slitina na bázi niklu svou malou oxidační schopností pozorovanou po celém obvodu a bez defektů a trhlín se jeví jako nejlepší z těchto třech před vybraných slitin. Do budoucna je nutná delší expozice pro potvrzení daných závěrů, abychom zjistily další rozdíly v korozním chování.

Na základě zkoušek provedených v dynamickém prostředí smyčky po dobu 1 000 hodin, vykazoval v experimentálních podmínkách, materiál HR6W nejlepší korozní odolnost. Jeví se tedy, jako nejvhodnější materiál na základě experimentálních výsledků pro komponentu pro okruhy s nadkritickým oxidem uhličitým.

Poděkování

Prezentovaná práce byla finančně podpořena projektem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR LQ1603 (Research for SUSEN). Tato práce byla realizována v rámci projektu SUSEN, založeného v rámci

Evropského fondu pro regionální rozvoj (ERDF) projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108 a Evropských strukturálních a investičních fondů (ESIF) projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293. Výzkum vedoucí k těmto výsledkům byl částečně financován EC H2020 FP v rámci projektu H2020 sCO₂-Flex (Supercritical CO₂ cycle for FLEXible and sustainable support to the electricity system) č. 764690.

LITERATURA

1. Brun K., Friedman P., Dennis R.: Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles. Woodhead Publishing, Duxford, 2017.
2. Li M., Zhu H., Guo J., Wang K., Tao W.: The development technology and applications of supercritical CO₂ power cycle in nuclear energy, solar energy and other energy industries, *Applied Thermal Engineering* 2017, 126, 255–261.
3. Wang K., H Y.U., Zhu H.H.: Integration between supercritical CO₂ Brayton cycles and molten salt solar power towers: A review and a comprehensive comparison of different cycle layouts, *Applied Energy* 2017, 195, 819–836.
4. Iverson B. D., Conboy T. M., Pasch J. J., Kruijenga A. M.: Supercritical CO₂ Brayton cycles for solar-thermal energy, *Applied Energy* 2013, 111, 957–970.
5. Y-Lia J., Du L., Li K., Gao X., Pang A., Volinsky A.: Mechanical properties and phases evolution in T91 steel during long-term high-temperature exposure, *Engineering Failure Analysis* 2020, 111, 104451.
6. Pint B. High-Temperature Corrosion in Fossil Fuel Power Generation: Present and Future, 2013.
7. Pint B., Keiser J.: Initial Assessment of Ni-Base Alloy Performance in 0.1 MPa and Supercritical CO₂, 2015.
8. Pint B.A., Keiser J.R.: Supercritical CO₂ Compatibility of Structural Alloys at 400–750 °C, Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2016.
9. Pint B., Brese R.G.: High-temperature Materials, *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles* 2017, 67–104.
10. Holcomb G.R., Carney C., Doğan Ö.N.: Oxidation of alloys for energy applications in supercritical CO₂ and H₂O, *Corrosion Science* 2016, 109, 22–35.
11. Furukawa T., Inagaki Y., Aritomi M.: Compatibility of FBR structural materials with supercritical carbon dioxide, *Progress in Nuclear Energy* 2011, 53, 1050–1055.
12. Rouillard F.: Corrosion of 9Cr steel in CO at intermediate temperature III: modelling and simulation of void-induced duplex oxide growth, *Oxidation of Metals* 2012, 77, 71–83.
13. Gui Y., Liang Z., Zhao Q.: Corrosion and carburization behavior of heat-resistant steels in a high-temperature supercritical carbon dioxide environment, *Oxidation of Metals* 2019, 92, 123–136.
14. Liang Z., Gui Y., Wang Y., Zhao Q.: Corrosion performance of heat-resisting steels and alloys in supercritical carbon dioxide at 650 °C and 15 MPa, *Energy* 2019, 175, 345–352.
15. Zhu Z., Cheng Y., Xiao B., Khan H.I., Xu H., Zhang N.: Corrosion behavior of ferritic and ferritic-martensitic steels in supercritical carbon dioxide, *Energy* 2019, 175, 1075–1084.

16. Young D.J., Nguyen T.D., Felfer P., Zhang J., Cairney J.M.: Penetration of protective chromia scales by carbon, *Scripta Materialia* **2014**, 77, 29-32.
 17. Golański G., Merda A., Zieliński A., Urbańczyk P., Słania J., Kierat M.: Microstructure and mechanical properties of HR6W alloy dedicated for manufacturing of pressure elements in supercritical and ultrasupercritical power units, E3S Web of Conferences 82, 01005, ICBT Poland **2018**.
 18. HAYNES® HR-235® Alloy. Principal Features. <http://haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/hr-235.pdf?sfvrsn=8>. (accessed 25. 08. 2020)
-