Porušování koroze pod napětím v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku

Environmentally assisted cracking in the low pressure superheated hydrogen steam

Jaromír Janoušek^{1,2}

¹ Research Centre Rez, Czech Republic

² University of West Bohemia, Department of Material Science and Technology, Czech Republic

E-mail: jas@cvrez.cz

Nízkotlaká přehřátá pára s obsahem vodíku se jeví jako zajímavá alternativa k prostředí tlakové vody, protože je možné takto urychlit experimenty praskání vlivem prostředí (EAC) pro slitiny na bázi niklu a nerezové oceli. Testy s pomalou rychlostí tažení (CERT) byly provedeny s rychlostí 2×10^{-6} nebo $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ pro teploty 350, 400, 440 a 480 °C na plochých zúžených vzorcích austenitické nerezové oceli AISI 316L. Zúžený tvar umožňuje pomocí jednoho vzorku určit iniciaci trhlin v celém rozsahu napětí, a tím lze stanovit prahovou hodnotu. Prostředí bylo šestkrát více oxidující než disociační tlak NiO. Získané mechanické vlastnosti jsou shrnuty a jsou hodnoceny prahová napětí pro iniciaci EAC trhlin.

Low pressure superheated H₂-steam appears to be an interesting alternative to pressurized water environments, since it is capable of performing accelerated environmentally assisted cracking (EAC) experiments for nickel base and stainless steel alloys. Constant Extension Rate Tensile (CERT) tests were performed with displacement rates of 2×10^{-6} or $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ at 350, 400, 440 and 480 °C on flat tapered specimens of Type 316L austenitic stainless steel. The tapered shape allows the determination of crack initiation over a range of stresses and strains simultaneously on one specimen and therefore the threshold stress value was obtained. The environment was 6 times more oxidizing than the dissociation pressure of NiO. The acquired mechanical properties are summarized and threshold stresses for EAC crack initiation are evaluated.

ÚVOD

Při dlouhodobém provozu ve vodním prostředí primárního okruhu tlakovodních reaktorů probíhá pomalá korozní reakce a může dojít ke vzniku korozního praskání [1, 2]. V důsledku lokální oxidační reakce za působení napětí se může oxidace lokálně prohloubit v místech, kde hranice zrn vycházejí na povrch. Tyto oblasti se potom stávají preferenční pro vznik korozních trhlin. Pro porozumění mechanismu poškození je potřeba studovat vznik a vývoj korozního praskání v laboratorně simulovaných podmínkách. To je možné zkrácením doby testování za použití nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku. Jedná se o urychlení testů vlivem zvýšené teploty a dynamiky prostředí. Další možností, jak urychlit testy, je změna agresivity prostředí, např. pro simulaci lokální oxidace lze přejít z redukčního prostředí přímo na oxidační vhodným poměrem vodní páry a přidávaného vodíku (v plynné směsi Ar–H₂). I rychlost deformace v tomto smyslu může představovat faktor urychlení. Aby urychlená zkouška představovala adekvátní simulaci dlouhodobého působení provozních podmínek, a její výsledek mohl být použit pro predikci

vzniku tohoto poškození, musí vzniklé trhliny reprodukovat věrně morfologii provozních trhlin a mechanismus jejich vzniku.

Economy *et al.* [3] jako první informoval o závislosti iniciační doby korozního praskání v páře a vodě v roce 1987. S ohledem na tyto výsledky lze předpokládat, že mechanismus porušení je v obou prostředích podobný. V roce 2007 provedl Capell a Was [4] studii, kde uvádí sérii experimentů v prostředí přehřáté páry při 400 °C. Ze studie vyplývá, že tvorba ochranné vrstvy na povrchu nejvíce ovlivňuje průnik kyslíku a tvorbu oxidů na hranicích zrn. Ukázalo se, že u slitin obsahujících více než 5 % Cr se vždy vytvořila vrstva povrchového oxidu. Zkoumáním chemického složení na hranicích zrn bylo zjištěno, že i při nepřítomnosti aplikovaného napětí mohou vznikat hraniční oxidy zrn ve formě blokových částic a lokálních spojitých pásů. Po přidání napětí vede přítomnost oxidů na hranicích zrn k mezikrystalovému praskání. Když byla přítomna porézní neochranná vrstva hydroxidu, byla fokusovaným iontovým svazkem (Focused Ion Beam – FIB) detekována penetrace kyslíku až do hloubky 1 μm pod povrchem. Průměrná délka trhlin byla od 15 μm a snižovala se s množstvím chromu.

Vzhledem k tomu, že v životnosti součásti, která je náchylná na korozní praskání, dominuje hlavně iniciační fáze [5], je třeba věnovat větší pozornost předprovozním podmínkám, včetně výroby komponent, výroby a povrchové kontaminace, které silně ovlivňují iniciační fázi. Povrchové vady, které vznikají při obrábění a broušení, mohou snadno vést ke koncentraci agresivních iontů a mohou působit jako místa nukleace trhlin. Navíc může být do oblasti blízkého povrchu zavedena silně deformovaná vrstva se zbytkovým tahovým napětím. Bez ohledu na chemii vody se trhliny vždy začínají vytvářet na zpevněném povrchu a poté se šíří do substrátu [5]. Interakce s např. obráběcím nástrojem zanechává stopy po obrábění na kovovém povrchu, které mohou působit jako mikroskopické koncentrátoři napětí. Některé operace povrchových úprav se často provádějí na součástech po obrábění, nicméně deformovanou vrstvu téměř nikdy nelze zcela odstranit. Proto i tato práce se zaměřila na studii o vlivu různého povrchového zpracování.

MATERIÁL

Byla použita austenitická nerezová ocel AISI 316L vyrobená společností Industeel, Arcelor Group. Tato ocel se vyznačuje spolehlivou dlouhodobou odolností proti vodnímu prostředí při vysokých teplotách [6] a je široce používána v jaderném průmyslu, protože vykazuje korozní odolnost v přítomnosti chloridů při nízkých i vysokých teplotách [7]. Dobré jsou také mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách [8] a odolnost proti neutronovému záření [9]. Podle [10] byly zaznamenány případy korozního praskání SCC (stress corrosion cracking) u komponent tvářených za studena (CW – cold work), které přitom byly vystaveny standardně hydrogenované chemii vody PWR (pressurized water reactor). Stupeň tváření za studena a mez kluzu mají významný vliv na chování při růstu trhlin [11]. Obecně je kov tvářený za studena náchylnější ke korozi než stejný materiál v žíhaném stavu [12]. Řada laboratorních testů prokázala, že CW významně zrychluje SCC austenitických nerezových ocelí v simulovaném prostředí lehkovodních reaktorů [13], někdy až o 3 řády ve srovnání s rozpouštěcím žíháním. Tvářením za studena dochází k heterogennímu rozložení napětí na mikroúrovni a vnesení zbytkové residuální napjatosti v důsledku nehomogenity lokalizované deformace. Samotné tváření za studena potom může stačit k vyvolání korozního praskání SCC, a to i bez aplikovaného tahového napětí. Tvářením za studena také vzniká vysoká hustota dislokací, podél kterých je vysoká rychlost difuze chromu a zvyšuje se nukleace karbidů. Tím rovněž dochází k zcitlivění a náchylnosti k SCC. Snahou konstruktérů jaderných elektráren proto je, aby nerezové oceli byly používány především ve formě po

rozpouštěcím žíháním. Regulační směrnice ASME [14] (case N60-2 až 5) stanovuje, že maximální mez kluzu austenitických nerezových ocelí by neměla překročit ~630 MPa, vzhledem k náchylnosti těchto materiálů ke koroznímu praskání [15]. To představuje omezení na CW v rozsahu 20-30 % právě v materiálech s používaným typickým nízkým obsahem uhlíku, jako je ocel AISI 316L [15]. Ovšem nutno podotknout, že existují rovněž studie, jako je např. [16], kde byl naopak s rostoucím stupněm CW pozorován příznivý účinek na iniciaci SCC.

Ocel byla k dispozici ve formě plátu o tloušťce 15 mm, který byl válcován za tepla a následně tepelně zpracován. Rozpouštěcí žíhání bylo provedeno při 1050 až 1100 °C na vzduchu. Mikrostruktura se skládala z rovnoosých zrn austenitu a přibližně 5% podélných pásů delta-ferritu orientovaných ve směru válcování. Chemické složení odpovídalo Fe ~68 wt. %, Cr ~16 wt. %, Ni ~10 wt. %, Mo ~2 wt. %, C <0.03 wt. % (X2CrNiMo 17-12-2). Ocel vykazovala relativně vysoké prodloužení (~44 % pro pokojovou teplotu a ~26 % při 350 °C). Mez kluzu potom odpovídala hodnotě 251 MPa pro pokojovou teplotu a 168 MPa pro teplotu 350 °C, mez pevnosti byla 567 MPa pro pokojovou teplotu a 421 MPa pro teplotu 350 °C. Náchylnost na praskání vyvolané prostředím (EAC) byla zkoumána v [17] pro různé povrchové úpravy. Ukázalo se, že je spojena s vysokými zbytkovými napětími a také s ultrajemnozrnnými a deformovanými vrstvami, které dosáhly až několik mikronů pod povrchem. Skutečné napětí potřebné k zahájení EAC může být součtem aplikovaného a zbytkového napětí. V [18] bylo zjištěno, že zahájení korozního praskání u ocelí AISI 304L/316L ve vodních chladicích systémech pracujících na přibližně 300 °C bylo urychleno zvýšením teploty vody na 360 °C. Zrychlená oxidace vedla k vytvoření vnějšího oxidu obohaceného o Cr a vnitřní vrstvy oxidu bohatého na Ni, stejně jako oxidace na hranici zrn. V [19] bylo ukázáno, že by mohla být zahájena mezikrystalová trhlinka po narušení rozhraní oxidu nebo kov-oxid. Jak teplota stoupá, lze očekávat vyšší rychlost EAC a kratší iniciační časy.

VZORKY

Byly použity ploché vzorky se zužující se zkušební částí (tapered). Rozměry jsou znázorněny na Obr. 1a. Vzorky měly nominální tloušťku 3 mm. Měřená délka zkušební části byla 26 mm dlouhá, přičemž 6,4 mm byla široká v nejširší části a 4 mm v nejužší části. To odpovídá 3° sklonu, který vytváří různé rozložení napětí podél měřené délky během mechanického zatížení. Tímto způsobem je možné určit hodnoty prahového napětí, které vymezuje oblasti s iniciací korozních trhlin a bez iniciace (viz Obr. 1b). Sběr dat tímto způsobem má obrovskou výhodu, protože není nutné provádět několik

experimentů s použitím vzorků s konstantním průřezem s různými úrovněmi zatížení. Ovšem vzhledem ke zkošenému tvaru, je kromě gradientu napětí také získán gradient rychlosti deformace, neboť rychlost deformace závisí na průřezu. To znamená, že deformace a rychlost deformace se během zkoušky mění jako funkce času a polohy podél měřicí základny vzorku. Proto se pracuje s termínem nominální rychlost deformace (rychlost

prodloužení, případně posunutí nebo posunu), která je vztažena k měřicí základně vzorku. Důkladně je tato problematika řešena v [20]. Předpokládá se, že extrapolace na velmi nízkou („téměř statickou“) nominální rychlost deformace by se podobala prahové hodnotě „konstantního zatížení“, tj. prahové hodnotě napětí, která je nezávislá na rychlosti deformace.

Vzorky byly vyrobeny drátovým řezáním pomocí elektrojiskrového obráběcího stroje s delší stranou rovnoběžnou se směrem válcování. Po opracování byla jedna strana ručně broušena brusným papírem s drsností P500 ve směru nakloněném o $25 \pm 10^\circ$ k ose zatížení (viz Obr. 2b). Druhá strana vzorku byla broušena brusnými papíry s kroky P500, P1200, P2000 a P4000. Každý krok broušení byl aplikován po dobu minimálně 2 minut, dokud se stopy po broušení nezdály být všechny paralelní. Mezi každým krokem byly vzorky opatrně opláchnuty deionizovanou vodou. Po broušení byla strana metalograficky vyleštěna diamantovou pastou $3 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$, aby se vytvořil zrcadlový povrch (viz Obr. 2a). Mezi těmito kroky byly vzorky promyty mýdlovou vodou a opláchnuty ethanolom a vysušeny v proudu horkého vzduchu. Vzorek byl nakonec čištěn ultrazvukem po dobu 15 minut a poté znovu opláchnut ethanolom a nakonec vysušen v proudu horkého vzduchu.

Analýza zpětně odražených elektronů (BSE) odhalila $\sim 1 \mu\text{m}$ tenkou vrstvu s jinou mikrostrukturou poblíž povrchu (Obr. 2c). Tato deformovaná vrstva je vytvořena mechanickým zpracováním vzorku během přípravy (broušení a leštění) a je obvykle silnější ($\sim 1-2 \mu\text{m}$) pro broušené povrchy. To může generovat různou oxidaci v korozivním prostředí a také odlišné chování materiálu v tahu. Díky této vrstvě, která je mechanicky zpevněna, lze pozorovat různé chování materiálu na broušených/leštěných stranách. Drsnost povrchu byla měřena podél podélné osy vzorku pomocí profiloměru DektakXT (Bruker). Aritmetická průměrná

Obr. 1. Výkres použitého zužujícího se (tapered) vzorku s rozměry (a), rozložení délek a průřezů na vzorku (b)
Fig. 1. Drawing and dimensions of the tapered sample (a), distribution of lengths and cross-sections on the sample (b)

Obr. 2. BSE snímky ukazující reprezentativní části a) leštěného a b) broušeného povrchu, c) průřezový BSE snímek ukazuje deformovanou oblast pod povrchem způsobenou procesem broušení
Fig. 2. BSE micrographs showing representative portions of the a) polished and b) ground surfaces, c) the BSE cross-sectional micrograph shows the deformed region beneath the surface caused by the grinding process

drsnost (R_a) leštěného a broušeného povrchu byla 0,005 μm , respektive 0,032 μm . Hodnoty tvrdosti leštěného a broušeného povrchu byly 226 ± 5 HV30, resp. 230 ± 5 HV30. Mikrotvrdost HV0.01 měřená přibližně 20 μm pod leštěným a broušeným povrchem byla 1,94 GPa (198HV0,01) a 2,05 GPa (209HV0,01).

ZKUŠEBNÍ APARATURA, PROSTŘEDÍ A APLIKOVANÁ METODIKA

Konstrukce zkušebního zařízení pro mechanické zkoušky v prostředí nízkotlaké přehřáté vodíkové páry je založena na koncepci oxidačního systému vyvinutého Scenimem a kolektivem [21]. Podobný systém je implementován v různých nezávislých laboratořích [22,23]. Koncept byl aplikován na přestavbu korozní cely původně navržené pro testování v prostředí těžkých tekutých kovů. Popis cely byl publikován v roce 2018 v [24].

Prostředí bylo nastaveno jako 6krát více oxidující s ohledem na disociační tlak při přechodu Ni/NiO ($p_{\text{O}_2 \text{ Ni/NiO}}$). Tato hodnota byla vypočítána s ohledem na poměr (R_{O_2}) mezi $p_{\text{O}_2 \text{ Ni/NiO}}$ a skutečným parciálním tlakem v systému (p_{O_2}). Celý výpočet závisí na teplotě a poměru $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ a lze jej najít v publikaci Volpe *et al.* [25]. Prostředí, a tedy i elektrochemický potenciál E_{cP} , bylo vytvořeno přímým řízením průtoku vodíku a průtoku vody. K vytvoření atmosféry byla použita plynová směs 6,5 % vodíku a 93,5 % argonu. Rychlost toku plyné směsi byla zvolena 50 ml min^{-1} . Použitým modelem průtokoměru byl Brooks Delta Smart II. Průtok vody byl poté upraven podle požadované teploty, jak je uvedeno v Tab. 1. Bylo použito čerpadlo Watrex P102 s vysoce výkonnou kapalinovou chromatografií (HPLC). Byla použita ultra čistá voda s vodivostí 0,055 $\mu\text{S cm}^{-1}$, která byla získána z reverzní osmózy. Teploty byly 350, 400, 440 a 480 $^{\circ}\text{C}$. Celkový tlak odpovídal přetlaku 0,1 bar (10 kPa) a byl dán konstrukčním sloupcem vody umístěným na výstupu z korozní cely. Niklové destičky o čistotě 99,5 hmotn. % a o rozměrech přibližně $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ byly umístěny blízko vzorku pro nepřímé monitorování a ověření E_{cP} .

Tapered vzorky byly zatíženy tahem s konstantní rychlostí prodloužení (tzv. CERT test). Tato technika

využívá jednoosé tahové zkoušky prováděné s velmi pomalou konstantní rychlostí prodloužení. Aplikované rychlosti byly $2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ (S1) a $2 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ (S2). Tím bylo umožněno zkoumat mechanické chování austenitické nerezové oceli AISI 316L jako funkci různých rychlostí deformace a teplot v prostředí vodní páry. Nižší rychlost byla zvolena, aby se minimalizoval vliv mechanického zatížení na chování EAC. Testy byly přerušeny, když bylo dosaženo maximálního napětí, aby se zabránilo úplnému přetržení vzorku. Tímto způsobem nejsou deformační oblasti příliš zkrácené a mohou být zachovány. Před zahájením zkoušky byl vzorek vystaven podmínkám prostředí po dobu 120 hodin bez jakéhokoli příslušného silového zatížení (vzorek byl zatížen pouze $\sim 100 \text{ N}$).

Hranice mezi zónou s EAC a zónou bez EAC byla stanovena na každé straně vzorku pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) LYRA3 GMU (společnost TESCAN). EAC bylo nejvýrazněji viditelné poblíž nejužší části měřené délky. Jejich hustota se snižovala směrem k širšímu konci měřené části. Pro zjištění polohy poslední korozní trhliny je mezi touto trhlinou a „širokým“ koncem vzorku určena vzdálenost poslední trhliny l_{EAC} (pouze v tahovém směru). Schématické rozdělení délek pro minimální a kritický průřez na vzorku je znázorněno na Obr. 1b. Trhliny byly považovány za spojené s EAC pouze v případě, že byly i) alespoň 20 μm dlouhé, ii) většinou rovné, iii) jejich orientace byla zhruba kolmá k ose zatížení a iv) při větším zvětšení bylo možné skrz otvor trhliny vidět uvnitř štěpný nebo mezikrystalový vzhled. Odpovídající šířka vzorku byla stanovena pro každou známou vzdálenost l_{EAC} v poloze l_{EAC} před CERT testem (na nezdeformovaném vzorku). Tloušťka v poloze l_{EAC} se stanoví ze vzorku po CERT testu (natažený vzorek). Přibližný kritický průřez A_{crit} se získá z těchto dvou rozměrů. Maximální zatížení se získá z křivky zatížení-posunutí a je vztažené k minimálnímu průřezu vzorku. Křivka zatížení-posunutí není nicméně plynulá, takže byla zaznamenána nejen maximální hodnota, ale také odpovídající minimální a střední hodnota. Prahová hodnota napětí se nakonec získá dělením maximálního zatížení (střední hodnota maximálního zatížení) kritickým průřezem pro každou stranu vzorku.

Tab. 1. Přehled parametrů použitých k vygenerování prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku / Overview of the environmental parameters used to generate the low pressure H_2 -steam environment

Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	R_{O_2}	F_{gas} [ml min^{-1}]	$F_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml min^{-1}]	PPR^{-1}	p_{O_2} [atm]	p_{H_2} [atm]	E_{cP} [mV]	$[\text{H}_2]$ [ml kg^{-1}]
350	1/6	50	2.40	981	2.47×10^{-30}	0.078	24.05	8.05
400			2.02	826	2.06×10^{-27}	0.103	26.02	28.86
440			1.79	732	2.26×10^{-25}	0.127	27.60	80.14
480			1.60	655	1.49×10^{-23}	0.152	29.05	223.46

VÝSLEDKY A DISKUSE

Bylo provedeno porovnání nově získaných výsledků v prostředí páry s vyšší rychlostí prodloužení $S1$ ($2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) při teplotách 440 a 480 °C s křivkou zatížení-posunutí pro 350 °C, která byla publikována v [26]. Porovnání je zobrazeno na Obr. 3a. Křivka pro test při 480 °C v podstatě kopíruje křivku pro 350 °C. Z toho lze vyvodit, že pro danou rychlost zatížení nedochází k ovlivnění výsledku, neboť rychlost je dostatečně rychlá na to, aby se jakkoliv projevil vliv prostředí. Pro celkové vyhodnocení by bylo dobré ověřit reprodukovatelnost výsledků, ale také přidat více testů pro dané teploty a provést lepší statistické zpracování. CERT testy provedené s nižší rychlostí prodloužení $S2$ ($2 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$) pro teploty 400, 440 a 480 °C vykázaly již výraznější rozdíl. Při porovnání s křivkou při 350 °C (viz Obr. 3b), je patrné, že křivka pro 350 °C má zcela jiný trend oproti křivkám pro teploty nad 400 °C, kde

dochází ke změně chování: při vyšších teplotách je pro dosažení stejného prodloužení zapotřebí menšího napětí. Tento efekt je také viditelný, pokud jsou porovnány maximální dosažené hodnoty (viz Tab. 2). Taková změna zřejmě souvisí s dostatečným časem pro vývoj korozních trhlin, které následně byly prokázány pro teploty vyšší než 400 °C. Tyto výsledky jsou v souladu s ostatními již publikovanými výsledky [3,4,26,27]. Oscilace v zatížení, které vykazují všechny křivky, jsou typické pro dynamické stárnutí, a jak bylo prokázáno dříve [26], nemají žádnou souvislost s vlivem prostředí.

Výsledky dosažených maximálních napětí (vztahují se na minimální průřez vzorku), včetně naměřených prahových hodnot pro vznik korozních trhlin (vztahují se k poslední pozici korozní trhliny), jsou uvedeny v Tab. 2. Výsledky při 350 °C nejsou uvedeny, protože test byl ukončen dříve a tak nebylo dosaženo stejného prodloužení, jak ukazuje Obr. 3b. Navíc nebyly nalezeny při této teplotě žádné korozní trhliny.

Obr. 3. Porovnání naměřených CERT křivek oceli AISI 316L v prostředí přehřáté páry s obsahem vodíku $R_{O_2} = 1/6$ a) rychlejší rychlost prodloužení $S1: 2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ pro teploty 350, 440 a 480 °C, b) pomalejší rychlost prodloužení $S2: 2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ pro teploty 350, 400, 440 a 480 °C

Fig. 3. Comparison of measured CERT curves of AISI 316L stainless steel in superheated hydrogenated steam environment with $R_{O_2} = 1/6$ a) faster displacement rate $S1: 2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ for temperatures 350, 440 and 480 °C, b) slower displacement rate $S2: 2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ for temperatures 350, 400, 440 and 480 °C

Obr. 4. SE snímky při 400 °C: a) trhlina na leštěném povrchu, b) detail trhlina a c) EAC trhlina detekované na broušeném povrchu
Fig. 4. SE images showing the surface at 400 °C: a) oxide particles on the polished surface, b) an open intergranular EAC crack, and c) EAC cracks detected on the ground surface of the specimen

Porovnání získaných trhlin s vodním prostředím bylo provedeno ve studii [27], kde nejvíce podobné byly trhliny získané při teplotě 400 °C, které jsou zobrazeny na Obr. 4. Leštěný povrch (Obr. 4a,b) je pokryt tenkou vrstvou oxidu vytvořenou z náhodně orientovaných krystalitů, jak je viditelné při vysokém zvětšení SE mikrofotografie na Obr. 4b. EAC trhliny byly pozorovány pro oba povrchy a byly hlavně kolmé ke směru zatížení (Obr. 4b,c). Shluky malých oxidů jsou také viditelné na broušeném povrchu mezi rýhami po broušení a jsou vyznačené bílými šipkami na Obr. 4c. Je pravděpodobné, že různé povrchové úpravy jsou odpovědné za různé difuzivity O a Cr, které vedou ke vzniku vnějšího oxidu s odlišnou morfologií.

SE snímky po expozici při 440 °C jsou uvedeny na Obr. 5. Byla pozorována tenká vrstva porézního oxidu pokrývající celý povrch vzorku. Leštěný povrch byl navíc pokryt většími oxidy krystalitů (Obr. 5a), než byly oxidy nalezené na vzorcích exponovaných při nižší teplotě. Při porovnání obou povrchů, bylo zjištěno odlišné oxidační chování. Bylo pozorováno několik trhlin EAC na leštěné straně (Obr. 5b) a také na broušeném povrchu v blízkosti minimálního průřezu, jak je znázorněno na Obr. 5c. Nejhlubší trhliny se však jevily jako tvárné, a proto nebyly spojeny s EAC; naopak mělké praskliny, které vznikly na oxidových ostrovech v charakteristických klastrech, lze připsat vlivům prostředí (Obr. 5c).

Obr. 5. SE snímky při 440 °C: a) oblasti s homogenní strukturou s oxidem na leštěném povrchu, b) mezikrystalová trhlina EAC na leštěném povrchu, c) trhliny EAC zjištěné na broušeném povrchu

Fig. 5. SE images showing the surface at 440 °C: a) a region with a homogeneous oxide-faceted structure on the polished surface, b) an intergranular EAC crack on the polished surface, c) EAC cracks detected on the ground surface

Obr. 6. SE snímky při 480 °C: a) oblasti s homogenní strukturou na bázi oxidu na leštěném povrchu, b) mezikrystalová trhlina EAC na leštěném povrchu, c) trhliny EAC zjištěné na broušeném povrchu

Fig. 6. SE images at 480 °C: a) the homogeneous oxide layer formed on the polished side of the specimen; b) an open EAC intergranular crack on the polished surface; c) EAC cracks observed on the ground side of the specimen

Snímky po CERT testu z expozice při 480 °C jsou zachyceny na Obr. 6. Oxidová vrstva byla silnější než vrstvy vytvořené při nižších teplotách (Obr. 6a). Několik reprezentativních mezikrystalových EAC trhlin iniciovaných na leštěném povrchu i na broušeném povrchu je znázorněno na Obr. 6b,c. Byly nalezeny iniciace typických mezikrystalických trhlin, i když pouze na leštěném povrchu, zatímco na broušeném povrchu byly pozorovány transkrystalické trhliny s příznaky plastické deformace a tvárného charakteru. Dále byly provedeny příčné řezy ke zjištění charakteru a hloubky trhlin. Tyto výsledky ukazují, že ultra jemnozrná vrstva, vytvořená pod broušeným povrchem během zpracování vzorku, účinně potlačila iniciaci mezikrystalických trhlin. Při 480 °C už byla oxidace velice intenzivní a charakter trhlin se značně lišil od mechanismu korozního praskání za provozních podmínek. Zvýšením teploty se totiž aktivuje difuze vakancí a tím je podpořena tvorba dutin a zvyšuje se účinek creepového porušení. Takový výsledek je kompatibilní s výstupem z [28], kde bylo zjištěno, že v superkritické oblasti creep přispívá k poškození více než 80%, zatímco pouze 8% v podkritické oblasti (tedy je téměř zanedbatelný).

Tab. 2. Maximální dosažené napětí (vztahované k minimálnímu průřezu) a naměřené hodnoty prahového napětí pro vznik korozních trhlin pro CERT testy s rychlostí posunu S2: $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ / / Maximum stress calculated at the minimum cross-section and measured threshold stresses for corrosion crack initiation for CERT tests with displacement rate S2: $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$

Teplota [°C]	Maximální napětí [MPa]	Broušený povrch prahové napětí [MPa]	Leštěný povrch prahové napětí [MPa]
400	566	386	412
440	549	406	383
480	490	397	367

Údaje v Tab. 2 odhalily, že zbytkové napětí vyvolané tvářením nebo broušením urychlilo zahájení trhlin, což je v souladu s urychleným praskáním za studena tvářené nerezové oceli, které předložili Peter Andresen, Steve Bruemmer, Tetsuo Shoji [11] a mnoho dalších vědců. Zatímco při teplotách 440 °C, oxidace na hranici zrn a tečení významně ovlivňují praskání, což ukazuje na mechanismus oxidace nebo tečení. Povrchová deformace velmi napomáhá tvorbě ochranného oxidového filmu. Vysoká hustota dislokací v plasticky deformované vrstvě urychluje difuzi Cr, což zvyšuje ochranu povrchového oxidu (tvorba Cr spinelu). Proto byly získány vyšší prahové hodnoty na broušeném povrchu než na leštěném.

Zajímavá změna nastala při srovnání rychlostí posunutí pro každou teplotu zvlášť. Jak ukazuje Obr. 7, stejné závěry jako pro teplotu 350 °C platí pro teplotu 440 °C (Obr. 7a), konkrétně že nižší rychlost posunutí vede k vyšším hodnotám pevnosti. Nicméně, na začátku v rozsahu ¼ deformace křivky dané chování nevykazují. Zcela jiná situace nastala pro teplotu 480 °C (Obr. 7b). Při této teplotě vyšší rychlost deformace vedla k vyšším pevnostním charakteristikám. To naznačuje, že se změnami rychlosti zřejmě dochází i ke změnám deformačního mechanismu.

Tab. 3. Maximální dosažené napětí (vztahované k minimálnímu průřezu) a naměřené hodnoty prahového napětí pro vznik korozních trhlin pro CERT testy s rychlostí posunu S1: $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ / / Maximum stress calculated at the minimum cross-section and measured threshold stresses for corrosion crack initiation for CERT tests with displacement rate S1: $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$

Teplota [°C]	Maximální napětí [MPa]	Broušený povrch prahové napětí [MPa]	Leštěný povrch prahové napětí [MPa]
440	537	435	430
480	567	450	351

Obr. 7. Vliv rychlosti posunutí na měřené CERT křivky zatížení-posunutí pro vzorky nerezové oceli AISI 316L v oxidačním prostředí $R_{O_2} = 1/6$ přehřáté páry s obsahem vodíku při teplotách a) 440 °C a b) 480 °C

Fig. 7. Influence of displacement rate on measured CERT stress-strain calculated for the smallest cross section (i.e. maximum stress) for the AISI 316L SS flat tapered specimens exposed to H_2 -steam environment at a) 440 °C and b) 480 °C

Souvislost lze také najít s dosaženými maximálními hodnotami napětí, které jsou uvedeny v Tab. 3. Nižší maximální napětí bylo dosaženo při 440 °C pro vyšší rychlost posunutí ($S1$: 537 MPa, $S2$: 549 MPa), podobně jako tomu bylo při teplotě 350 °C v publikaci [26]. Na druhou stranu, při teplotě 480 °C bylo při vyšší rychlosti posunu dosaženo výrazně vyššího maximálního napětí ($S1$: 567 MPa, $S2$: 490 MPa). V tomto případě lze konstatovat, že nižší rychlost deformace umožňuje rozvoj trhliny EAC, protože mechanický účinek je při této rychlosti méně evidentní. Pokud jde o prahové hodnoty napětí pro korozní praskání, byla pro rychlost $S1$ získána stejná zjištění jako u nižší rychlosti posunu $S2$ a výsledky jsou uvedeny v Tab. 3.

Obr. 8. Vynesení a porovnání získaných hodnot prahového napětí pro dané teploty a obě rychlosti prodloužení

Fig. 8. Plotting and comparing of obtained threshold stresses for given temperatures and both displacement rates

Za povšimnutí stojí výrazný rozdíl téměř ~100 MPa v hodnotách prahového napětí při teplotě 480 °C, kde na leštěném povrchu vznikaly trhliny při nižších napětích. Vizualizace jednotlivých hodnot je vynesena v Obr. 8. Z obrázku je patrná výrazná odlišnost získaných výsledků hlavně v porovnání hodnot při různých rychlostech prodloužení. V případě prahového napětí na leštěné straně je vidět přímková závislost klesající s teplotou a metodou nejmenších čtverců je možné ji stanovit. Největší vliv v tomto smyslu měla zřejmě tenká podpovrchová deformační vrstva, která měla odlišnou mikrostrukturu v důsledku mechanické úpravy povrchu. Jak bylo řečeno výše, tato vrstva odpovídala tloušťce ~ 1 μm na leštěném povrchu a v případě broušeného povrchu byla silnější (~ 1-2 μm). Tato deformační vrstva sestávala z ultra jemnozrné struktury, která byla mechanicky zpevněna. Právě mechanické zpevnění souvisí s vnesením větší reziduální napjatosti, a jak bylo ukázáno v [13], právě to může vést až k trojnásobnému urychlení procesu SCC. Ultra jemnozrné materiály mají vždy velmi vysokou pevnost, ale sníženou houževnatost,

například nanokrystalická nerezová ocel AISI 316L s velikostí zrna 40 nm vykazuje mez kluzu 1450 MPa a tažnost jen 3,4 %. [29]. Po expozici leštěné povrchy vyvinuly tenčí a rovnoměrnější vnitřní vrstvu oxidu, zatímco u broušených povrchů byla oxidická vrstva proměnlivější a více porézní. Tedy lze vyvodit, že k rychlejší oxidaci docházelo na broušených površích, kde ale vznikala vysoce pórovitá a méně ochranná oxid. Difuzivita prvků v ultra jemnozrném materiálu nebo v deformovaných materiálech je významně vyšší než u hrubozrného materiálu z důvodu vyššího objemového podílu hranic zrn a snížené aktivační energie pro difuzi [5]. Kompaktnější oxidická vrstva naznačuje, že existuje nižší rychlost transportu hmoty a nižší rychlost koroze. Rovněž se předpokládá, že povrch bez napětí má méně preferenčních míst pro nukleaci oxidu ve srovnání s broušeným nebo obrobeným povrchem, takže se na povrchu může vytvořit kompaktnější vnitřní vrstva oxidu. Vlivem vyšší křehkosti a zvýšeného reziduálního napětí může rychleji při zatížení dojít ke vzniku mikrotrhlin. Kov je potom vystaven vodnímu/parnímu prostředí, což vede k další oxidaci kovu a k další iniciaci trhlín. Na Obr. 8 je takové chování, kdy broušený povrch vykazuje horší korozní odolnost, zachyceno pro případ teploty 400 °C a ještě pro případ vyšší rychlosti prodloužení při 440 °C. Ovšem při aplikaci pomalejší rychlosti zatížení, dochází k ovlivnění výsledku tečením materiálu a na scénu vstupuje dominance creepového poškození, kdy trhliny se snadněji iniciují na leštěném povrchu. Při vyšší teplotě 480 °C je tento efekt ještě výraznější.

ZÁVĚR

Laboratorní testování v oxidačním prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku bylo v této studii provedeno ze záměrem zjištění, zda je možné danou proceduru aplikovat jako alternativní simulaci urychlující provozní poškození v primárním okruhu vodních jaderných reaktorů. Výstupem je, že pro daný záměr je optimální teplota 400 °C, kdy vznikaly korozní trhliny podobné vodnímu prostředí. Oproti tomu při teplotě 350 °C nedocházelo k iniciaci korozních trhlín a při teplotách nad 440 °C dominovalo poškození creepem. Výsledky otevírají celou řadu způsobů, kterými by mohl výzkum pokračovat. Jedním z nich je důkladné vyšetření vlivu rychlosti zatížení na mechanické chování daného materiálu jako funkce teploty. Neboť se změnami rychlosti může nastat jiný deformační mechanismus, který souvisí s dosaženými maximálními hodnotami napětí. Další možností je také vliv různých povrchových úprav, nejen broušení a leštění, na korozně-mechanické chování. Degradace mechanických vlastností materiálu ve vodním prostředí jaderného reaktoru dále úzce souvisí s elektrochemickou koncentrací korozivních látek, jako jsou chloridové ionty, okyselení šterbinové vody a

rozpuštění atomů kovů na čele trhliny. Zvýšená teplota současně zavádí náchylnost k praskání vyvolanému tečením (creep). Také křehnutí vlivem radiačního záření a vlivem pronikání vodíku by nemělo být zanedbáno. Z tohoto úhlu pohledu je patrné, že vlivem velkého množství faktorů, je daná problematika velice komplikovaná.

Poděkování

Práce byla vytvořena v rámci projektu EC Horizon 2020 MEACTOS GA No. 755151. 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, a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293, která je finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LM2015093 Infrastruktura SUSEN.

LITERATURA

1. T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud, J. Hickling, Development of Understanding of The Interaction between Localized deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary Environment, *14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors* **2010**, 182–194.
2. A. Herbelin, T. Couvant, L. Legras, D. Delafosse, G. Ilevbare, Oxidation of austenitic stainless steels in PWR primary water, *EUROCORR* **2009**, 1592–1608.
3. G. Economy, R. J. Jacko, F. W. Pement, IGSCC Behavior of Alloy 600 Steam-Generator Tubing in Water or Steam Tests above 360 C, *Corrosion* **1987**, 43 (12), 727–73.
4. B. M. Capell, G. S. Was, Selective Internal Oxidation as a Mechanism of Intergranular Stress Corrosion cracking of Ni-Cr-Fe alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **2007**, 38 (6), 1244–1259.
5. L. Chang, M. G. Burke, F. Scenini, Stress corrosion crack initiation in machined type 316L austenitic stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water, *Corrosion Science* **2018**, 138, 54–65.
6. A. Hojná, M. Zimina, L. Rozumová, Effect of the Surface Grinding on the Environmentally Assisted Crack Initiation of 316 L Steel in Simulated Pressurized Water Reactor Water, *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science* **2019**, 5, DOI: 10.1115/1.4043099
7. P. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, *Springer* **2018**.
8. U. Ehrnsten, Comprehensive Nuclear Materials, 5.05 Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, *Elsevier* **2012**, 93–103.
9. S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, J. L. Nelson, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals, *Journal of Nuclear Materials* **1999**, 274, 299–314.
10. D. Du, K. Chen, H. Lu, L. Zhang, X. Shi, X. Xu, P. L. Andresen, Effects of chloride and oxygen on stress corrosion cracking of coldworked 316/316L austenitic stainless steel in high temperature water, *Corrosion Science* **2016**, 110, 134–142.
11. S. Yamazaki, Z. Lu, Y. Ito, Y. Takeda, T. Shoji, The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water, *Corrosion Science* **2008**, 50, 835–846.
12. W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, *Wiley Binder Version* **2014**, ISBN: 978-1-118-47770-0.
13. D. Du, K. Chen, L. Yu, H. lu, L. Zhang, X. Shi, X. Xu, SCC crack growth rate of cold worked 316L stainless steel in PWR environment, *Journal of Nuclear Materials* **2015**, 456, 228–234.
14. U S NRC Regulatory Guide 1.84, Design, Fabrication, and Materials Code Case Acceptability, ASME Section III., U S NRC Regulatory Guide 1.85, **2005**.
15. D. Feron, Nuclear corrosion science and engineering, *Woodhead* **2012**.
16. G. G. Scatigno, M. P. Ryan, F. Giuliani, M. R. Wenman, The effect of prior cold work on the chloride stress corrosion cracking of 304L austenitic stainless steel under atmospheric conditions. *Materials Science and Engineering* **2016**, 668, 20–29.
17. A. Turnbull, K. Mingard, J. D. Lord, B. Roebuck, D. R. Tice, K. J. Mottershead, N. D. Fairweather, A. K. Bradbury, Sensitivity of stress corrosion cracking of stainless steel to surface machining and grinding procedure, *Corrosion Science* **2011**, 53, 3398–3415.
18. T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud, J. Hickling, Development of Understanding of the Interaction between Localized Deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary PWR Environment, *14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, **2009**.
19. S. Y. Persaud, A. Korinek, J. Huang, G. A. Botton, R. C. Newman, Internal oxidation of Alloy 600 exposed to hydrogenated steam and the beneficial effects of thermal treatment, *Corrosion Science* **2014**, 86, 108–122.
20. R-W. Bosch, S. Ritter, M. Herbst, R. Kilian, M. G. Burke, J. Duff, F. Scenini, Y. Gu, A. Dinu, U. Ehrnsten, A. Toivonen, R. Novotny, O. Martin, F-J Perosanz, A. Legat, B. Zajec, Stress corrosion crack initiation testing with tapered specimens in high-temperature water – results of a collaborative research project, *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2020**, DOI: 10.1080/1478422X.2020.1815460.
21. F. Scenini, R. C. Newman, R. A. Cottis, R. J. Jacko, Alloy 600 oxidation studies related to PWSCC, *12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors* **2005**, 891–902.
22. S.Y. Persaud, S. Ramamurthy, R.C. Newman, Internal oxidation of alloy 690 in hydrogenated steam, *Corrosion Science* **2015**, 90, 606–613.
23. S.Y. Persaud, S. Ramamurthy, A. Korinek, G.A. Botton, R.C. Newman, The influence of the high Fe and Cr contents

- of Alloy 800 on its inter-and intragranular oxidation tendency in 480 °C hydrogenated steam, *Corrosion Science* **2016**, 106, 117–126.
24. J. Janoušek, F. Scenini, L. Volpe, A. Hojná, T. Trojan, Instrumentation for SCC testing in low pressure superheated hydrogen steam environments, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, 461 (1).
25. L. Volpe, G. Bertali, M. Curioni, M. G. Burke, F. Scenini, Replicating PWR primary water conditions in low pressure H₂-steam environment to study alloy 600 oxidation processes, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, 166 (2), C1-C8.
26. J. Janoušek, F. Scenini, L. Volpe, A. Hojná, M. G. Burke, Environmentally-assisted cracking of type 316L austenitic stainless steel in low pressure hydrogen steam environments, *Procedia Structural Integrity* **2019**, 17, 440–447.
27. A. Hojná, P. Halodova, J. Janoušek, M. Zimina, Acceleration of environmentally-assisted cracking initiation of the Type 316L steel in high temperature water and hydrogenated steam vapor environments, *CORROSION* **2020**, 10.5006/3653.
28. K. Chen, J. Wang, Z. Shen, D. Du, X. Guo, B. Gong, J. Liu, L. Zhang, Comparison of the stress corrosion cracking growth behavior of cold worked Alloy 690 in subcritical and supercritical water, *Journal of Nuclear Materials* **2019**, 520, 235-244.
29. X.H. Chen, J. Lu, L. Lu, K. Lu, Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel, *Scripta Materialia* **2005**, 52, 1039–1044.