

## **DIFRAKČNÍ ANALÝZA KORODOVANÝCH VZORKŮ POTRUBÍ SEKUNDÁRNÍHO OKRUHU JE PŘED A PO APLIKACI NÁSTŘIKU METODOU COLD SPRAY**

### **DIFFRACTION ANALYSIS OF CORRODED SAMPLES OF NPP SECONDARY CIRCUIT PIPES BEFORE AND AFTER COLD SPRAY COATING APPLICATION**

Jiří Čapek <sup>a)</sup>, Karel Trojan <sup>a)</sup>, Nikolaj Ganev <sup>a)</sup> a Jiří Žďárek <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra inženýrství pevných látek

<sup>b)</sup> ÚJV Řež, a. s.

#### **Abstrakt**

Cílem depozice nástřiku pomocí vysoce urychleného prášku za studena (tzv. metoda Cold Spray) na vnitřní povrch korodovaných částí potrubí sekundárního okruhu jaderných elektráren (JE) je vytvoření povlaku s vysokou odolností vůči korozi, za účelem prodloužení životnosti především kolen potrubí sekundárního okruhu. Pomocí rentgenografických difrakčních metod byla stanovena jak makroskopická zbytková napětí, tak i fázové složení a parametry reálné struktury (mikrodeformace, velikost krystalitů) povrchových vrstev korodovaných vzorků potrubí sekundárního okruhu JE před a po aplikaci nástřiku metodou Cold Spray. Z výsledků lze soudit, že metoda Cold Spray je progresivní technologie, která by dokázala výrazně zlevnit opravy a zkrátit neplánované prodloužení odstávek bloků JE.

#### **Abstract**

The aim of depositing a coating using the so-called Cold Spray on the inner surface of the corroded parts of the pipeline of the secondary circuit of the nuclear power plants (NPP) is to create a surface with high corrosion resistance, to extend the service life, especially of the elbows of the secondary circuit. X-ray diffraction methods were used to determine the macroscopic residual stresses, phase composition, and real structure parameters (microstrain, crystallite size) in the surface layers of corroded pipes of samples of the secondary circuit of the NPP before and after the Cold Spray application. From the results, it can be judged that the Cold Spray method is a progressive technology that could significantly reduce the cost of repairs and shorten the unplanned extension of the shutdown of NPP units.

#### **Úvod**

Každý rok se z jaderných elektráren v České republice musí během odstávek odstranit desítky metrů potrubí nejen sekundárního okruhu z důvodu korozního úbytku tloušťky stěn především kolen, kde nejvíce dochází k tzv. FAC (Flow-Accelerated Corrosion), tedy prouděním urychlené korozi [1]. Cílem depozice nástřiku pomocí vysoce urychleného prášku za studena (tzv. metoda Cold Spray) na vnitřní povrch korodovaných částí potrubí je vytvoření povlaku s vysokou odolností vůči korozi za účelem prodloužení životnosti.

Cold Spray (CS) je metoda nanášení povlaků, kdy prášky (o velikosti částic 1–50 μm) jsou urychlovány v nadzvukovém proudu plynu na rychlost až 1200 m/s. Při dopadu na substrát se částice plasticky deformují a přilnou k povrchu. Na rozdíl od dalších technik žárového stříkání (např. plazmového nástřiku, nástřik plamenem) se prášky během procesu stříkání neroztaví a nedochází k tepelné zátěži substrátu, tedy ani ke změně fázového složení a mechanických vlastností [2].

Zbytková napětí jsou napětí, která existují v tuhém tělese, aniž by na něj působily další vnější síly. Rozlišujeme tzv. makroskopická napětí, která jsou ve velkých oblastech homogenní a dosahují rovnováhy v celém objemu tělesa. Přítomnost makroskopických zbytkových napětí lze

pozorovat změnou tvaru materiálu po narušení napět'ové rovnováhy vnějším zásahem. Naopak mikroskopická napětí (popř. mikrodeformace) jsou homogenní v objemech o velikosti jednotlivých krystalitů, jejichž hodnota roste se vzrůstající přítomností poruch mřížky, a tedy i zpevnění. Krystalit (neboli oblast koherentního rozptylu rentgenového záření) v difrakčním smyslu rozumíme monokrystalek, který nemá svou vlastní mozaikovou strukturu. Zrno z hlediska metalografického může zahrnovat naproti tomu obecně i agregát většího počtu různě orientovaných monokrystalků. Parametry reálné sktruktury jsou myšleny výše zmíněné mikrodeformace a velikost krystalitů [3]. Zpevněný povrch a tlaková zbytková napětí v podpovrchové vrstvě zvyšují mechanické, ale i korozní vlastnosti. Zlepšuje se vrubová houževnatost, odolnost proti únavě, opotřebením, naopak se snižuje rychlost šíření trhlin, nebezpečí korozního praskání, náchylnost k mezikrystalové korozi apod. Tyto závěry jsou velmi důležité pro hodnocení integrity tlakových potrubí.

## Experiment

Analýza fázového složení, mikrostrukturních parametrů a makroskopických zbytkových napětí byla provedena na zkorodovaných a na opracovaných vzorcích trubky sekundárního okruhu jaderné elektrárny Dukovany (materiál: ČSN 12 022, proudící médium: kondenzát, teplota: 119 °C, tlak: 1,16 MPa, průtok: 262 kg/s, doba provozu: 34 let) a vzorcích s nástřikem Cold Spray. Byl analyzován vnitřní povrch trubky (označeno jako *povrch*), objemový materiál nezasazený korozi (po odebrání 600 μm, označeno jako *objem*), povrch očištěný železným kartáčem (*kartáčováno*) a broušený povrch (*broušeno*), kdy jednotlivé typy opracování byly zvoleny na základě předpokládaných možností přípravy povrchu před samotným nanesením korozivzdorného nástřiku.

Nástřik metodou Cold Spray (CS) byl proveden v Applied Research Laboratory of Penn State University, Pensylvánie, USA. První vazebná vrstva byla vytvořena pomocí prášku skládajícího se z 90 % CrC+NiCr a 10 % Ni, dále bylo naneseno 5 vrstev pomocí prášku, který se skládal z 50 % z CrC+NiCr a z 50 % z nerezové oceli 316L. Jako nosný plyn byl použit dusík o teplotě 625 °C a tlaku 6,1 MPa, kdy výsledná tloušťka nástřiku byla ca 500 μm. Byly analyzovány tři vzorky se stejným nástřikem, ale s různou přípravou povrchu před jeho aplikací (bez úpravy, kartáčováno, broušeno).

Difrakční měření pro určení makroskopických zbytkových napětí bylo prováděno na difraktometru *X'Pert PRO MPD* firmy PANalytical s rentgenkami s chromovou a manganovou anodou. Byly analyzovány difrakční linie  $\{211\}$  *bcc* fáze a  $\{311\}$  *fcc* fáze. Hodnoty zbytkových napětí byly vypočteny z mřížkových deformací stanovených na základě experimentálních závislostí  $2\theta(\sin^2\psi)$  za předpokladu dvouosého stavu zbytkové napjatosti ( $\theta$  je difrakční úhel,  $\psi$  – úhel mezi povrchem vzorku a difraktujícími mřížkovými rovinami). Difrakční úhel byl určen pomocí profilové funkce Pearson VII a Rachingerovy metody na separaci difrakčních maxim  $K\alpha_1$ . Při výpočtu napětí byly použity rentgenografické elastické konstanty  $\frac{1}{2}s_2 = 5,76 \text{ TPa}^{-1}$ ,  $s_1 = -1,25 \text{ TPa}^{-1}$  pro *bcc* fázi a  $\frac{1}{2}s_2 = 6,98 \text{ TPa}^{-1}$ ,  $s_1 = -1,87 \text{ TPa}^{-1}$  pro *fcc* fázi. Experimentální chyba uvedená u jednotlivých naměřených hodnot je směrodatnou odchylkou dle algoritmu výpočtu zbytkových napětí metodou “ $\sin^2\psi$ ” [3]. Hodnoty zbytkových napětí byly analyzovány ve dvou vzájemně kolmých směrech označených L a T, který je kolmý na obvodový svar trubky. Velikost difraktujícího objemu je dána velikostí ozářeného povrchu vymezeného křížovými clonami  $4 \times 2 \text{ mm}^2$ , geometrickým uspořádáním experimentu a efektivní hloubkou vnikání použitého rentgenografického záření do zkoumaného materiálu ca 2–7 μm.

Pro určení fázového složení povrchových vrstev, byly získány difrakční záznamy v klasické Braggově-Brentanově konfiguraci s kobaltovým zářením. Naměřené difrakční diagramy byly zpracovány programem *X'Pert HighScore Plus* a krystalické fáze byly identifikovány pomocí databáze PDF-2. Kvantitativní analýza byla vyhodnocena pomocí Rietveldovy analýzy v softwaru MStruct. Efektivní hloubka vnikání byla v tom případě 2–10 μm.

## Výsledky a diskuze

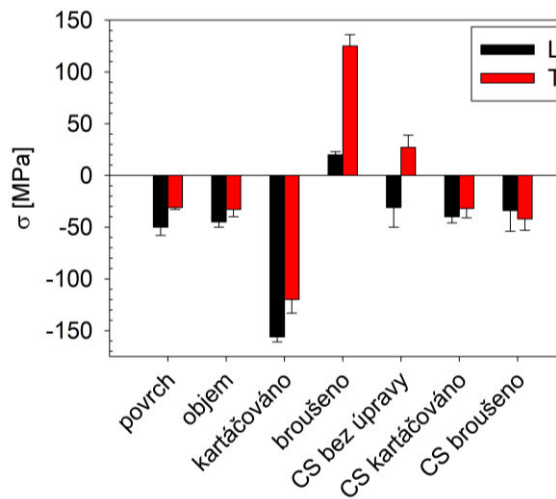
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly na původním vnitřním povrchu potrubí identifikovány tři fáze –  $\alpha$ -Fe (*bcc*),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , viz tab. 1. Objemový materiál oceli ČSN 12 022 se dle výsledků skládá ze dvou fází a to  $\alpha$ -Fe (*bcc*) a cementitu ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Kartáčováním povrchu nebyly všechny oxidy odstraněny, stále v povrchové vrstvě ca 10  $\mu\text{m}$  tvoří přibližně čtvrtinu, naopak broušením došlo k jejich úplnému odstranění a silná plastická deformace a tepelné zatížení způsobily, že cementit už nebylo možné detekovat. Z tabulky je dále patrné, že způsob, jakým byl povrch očištěn, neovlivňuje fázové složení v povrchové vrstvě nástřiku. V obou případech nástřík obsahuje majoritně *fcc* fázi (Fe-Ni-Cr), chrom a karbid chromu. Uvádí se, že chyby hmotnostních zastoupení majoritních fází nepřesahují 1,5 hm. % a minoritních 0,5 hm. %.

Tab. 1: Hmotnostní zastoupení jednotlivých krystalických fází v analyzovaném objemu vzorků

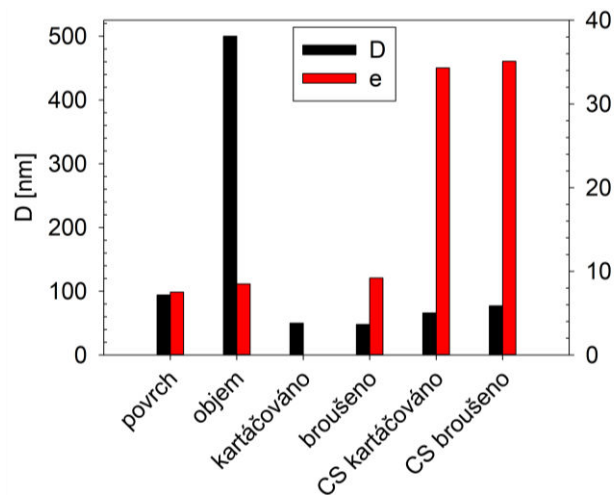
Vzorek	$\alpha$ -Fe ( <i>bcc</i> ) (hm. %)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (hm. %)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hm. %)	$\text{Fe}_3\text{C}$ (hm. %)	$\gamma$ -Fe ( <i>fcc</i> ) (hm. %)	Cr ( <i>bcc</i> ) (hm. %)	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ (hm. %)
povrch	39,1	17,1	43,8				
objem	99,8			0,2			
kartáčováno	73,6	10,4	16				
broušeno	100						
CS kartáčováno					95,1	1,3	3,6
CS broušeno					95,8	1,3	2,9

Povrchová makroskopická zbytková napětí analyzovaných vzorků jsou uvedena na obr. 1. Dlouhá doba provozu trubky za zvýšené teploty a tlaku způsobila, že zbytková napětí se výrazně neliší jak na zoxidovaném povrchu, tak v hloubce 600  $\mu\text{m}$  pod povrchem a nabývají v obou směrech nízkých tlakových hodnot. Kartáčováním povrchu, z důvodu plastické deformace, byla v obou směrech vložena významně tlaková makroskopická napětí. Naopak broušením, kdy materiál je jednak plasticky deformován, ale také zřejmě silně zahříván, došlo ke vzniku významných tahových zbytkových napětí. Vyšších hodnot bylo dosaženo ve směru T, což byl směr hlavního řezného pohybu. Hodnoty zbytkových napětí austenitu (*fcc*), který tvoří majoritu nástřiku Cold Spray, vykazují malý rozptyl a na základě výsledků lze tvrdit, že metoda čištění povrchu významně neovlivňuje stav zbytkových napětí na povrchu poslední vrstvy nástřiku.

Parametry reálné struktury získané pomocí Rietveldovy analýzy jsou uvedeny na obr. 2, kdy byla vyhodnocena velikost krystalitů  $D$  a mikrodeformace  $e$ , kde chyba hodnot obvykle nepřekračuje 5 %. Velikost krystalitů je výrazně menší na vnitřním povrchu trubky, pravděpodobně z důvodu korozního napadení jednotlivých zrn a jejich rozpadu než v objemovém materiálu, kde výsledky dosáhly maximálních hodnot, co použitý software umožňuje. Naopak mikrodeformace se výrazně neliší. Kartáčováním a broušením došlo vlivem plastické deformace k rozpadu krystalitů, ale k poklesu mikrodeformace došlo jen u kartáčovaného povrchu. Z obr. 2 je dále patrné, že způsob, jakým byl povrch očištěn, neovlivňuje mikrostrukturní parametry poslední vrstvy nátěru. Oba analyzované CS povrchy vykazují menší krystality a vysoké hodnoty mikrodeformace, což je důsledek silné plastické deformace dopadajících částic na povrch během aplikace nástřiku.



Obr. 1: Povrchová makroskopická zbytková napětí


 Obr. 2: Mikrostrukturální parametry – velikost krystalitů  $D$  a mikrodeformace  $e$ 

## Závěr

Z hlediska rozložení zbytkových napětí lze konstatovat, že očištění povrchu oceli před aplikací Cold Spray nástřiku kartáčováním je vhodné, neboť na povrchu byla zjištěna pouze tlaková zbytková napětí. Fázová analýza však ukázala, že kartáčovaný povrch stále obsahoval oxidy železa, mikrostrukturální parametry nevykazují významné rozdíly.

Způsob, jakým byl povrch očištěn, neovlivňuje fázové složení a mikrostrukturální parametry poslední vrstvy CS nástřiku. Hodnoty zbytkových napětí austenitu ( $\gamma$ -Fe;  $fcc$ ), který tvoří majoritní krystalografickou fázi nástřiku Cold Spray, vykazují malý rozptyl. Metoda čištění povrchu tedy významně neovlivňuje stav makroskopických zbytkových napětí poslední vrstvy CS nástřiku, který byl analyzován.

Z výsledků lze soudit, že metoda Cold Spray je progresivní technologie, která by dokázala výrazně zlevnit opravy a zkrátit neplánované prodloužení odstávek bloků JE.

## Poděkování

Práce byla podpořena projektem CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 „Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd“ v rámci Operačního programu výzkum, vývoj, vzdělávání pod dohledem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS22/183/OHK4/3T/14.

## Literatura

- [1] AHMED, Weal. Flow accelerated corrosion in nuclear power plants. In: *Nuclear Power-Practical Aspects*. Rijeka: IntechOpen, 2012, pp. 153-178. ISBN 978-953-51-0778-1.
- [2] PAPYRIN, Anatolii, KOSAREV, Vladimir, KLINKOV, Sergey, ALKHIMOV, Anatolii, FOMIN, Vasily. *Cold spray technology*. Oxford: Elsevier, 2006. ISBN 0-08-045155-1.
- [3] KRAUS, Ivo, GANEV, Nikolaj. *Technické aplikace difrakční analýzy*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-01-03099-7.