

PODMÍNKY DLOUHODOBÉ ŽIVOTNOSTI SVAROVÝCH SPOJŮ V ENERGETICKÝCH ZAŘÍZENÍCH – VLIV PRACOVNÍHO PROSTŘEDÍ

CONDITIONS FOR LONG-TERM DURABILITY OF DISSIMILAR METAL WELDS OF POWER PLANTS – ENVIRONMENTAL EFFECT

Jaroslav Bystrianský ^{a)}, Miroslava Ernestová ^{b)}, Petr Haušild ^{b)}, Jan Siegl ^{c)} a Lubomír Junek ^{d)}

^{a)} VŠCHT Praha

^{b)} ÚJV Řež, a. s.

^{c)} FJFI ČVUT Praha

^{d)} ÚAM Brno

Abstrakt

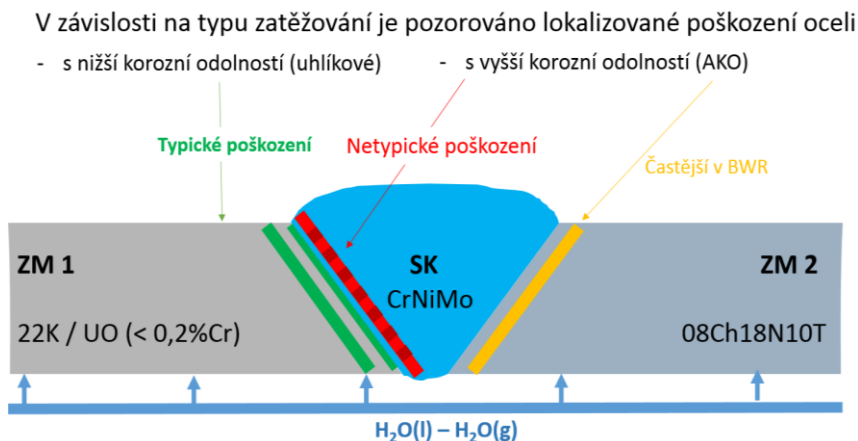
Heterogenní svarové spoje v energetických zařízeních představují uzly, které mohou mít za určitých podmínek sníženou životnost. Příčiny změny užitečných vlastností a způsoby poškození heterogenních svarových spojů lze rozdělit do dvou skupin podle teploty aplikace. Svarové spoje exponované při teplotách $t < 300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ podléhají poškození s významnějším vlivem prostředí. V příspěvku bude podána obecná charakteristika svarových spojů, s ohledem na specifické prostředí jaderných elektráren.

Abstract

Dissimilar metal welds in power plants equipment may have reduced service life under certain conditions. The causes of the change in utility properties and damage types of heterogeneous weld joints can be divided into two groups according to the application temperature. Welds exposed at temperatures $t < 300 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ are subject to significant environmental damage. The paper will present general characteristics of dissimilar metal welds with regard to the specific environment of nuclear power plants.

Korozní poškození heterogenních svarových spojů

V okruzích českých elektráren i dalších elektrárnách obdobného typu (PWR) je pozorováno poškození heterogenních svarových spojů (HSS), které má charakter lokalizovaného defektu, šířícího se po či podél heterogenní hranice ztavení [1, 2, 3, 4], a to jak v uhlíkové oceli, tzn. v materiálu s nižší obecnou korozní odolností, tzv. typická, standardní poškození, tak i zdánlivě ve vysoce legovaném svarovém kovu, tzn. v materiálu s vyšší obecnou korozní odolností, tzv. netypická, nestandardní poškození (obr. 1).



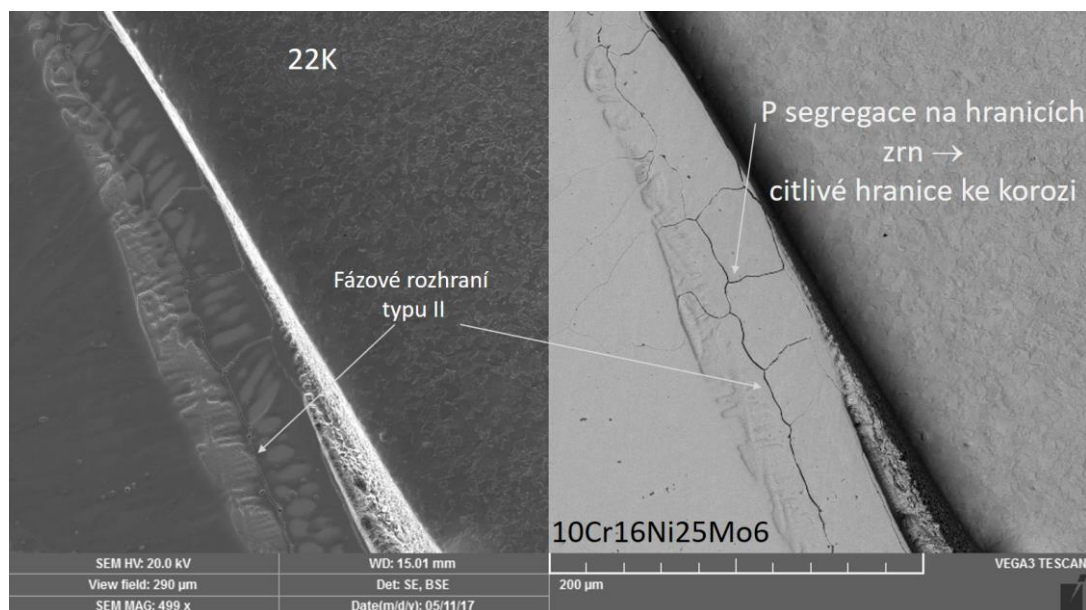
Obr. 1: Typy poškození heterogenních svarových spojů

Fraktografické projevy netypického poškození HSS

Z rozsáhlých destruktivních hodnocení poškozených i nepoškozených HSS, vyplynulo, že trhlinka netypického poškození HSS postupuje po hranici ztavení či v legované oceli svarového kovu (SK), interkrystalickou dekohezí a v menší míře transkrystalickým štěpením, [[1]]. Ústí trhliny / defektu v některých případech vycházelo z důlku v uhlíkové oceli, podél hranice ztavení u kořene svaru. S velkou pravděpodobností se jednalo o napadení z větší míry vzniklé až po narušení hranice ztavení trhlinou. Z magistralní trhliny často vybíhalo síťoví mezikrystalových trhlin či naleptaných cest, svědčících jednak o přítomnosti víceosých napětí a citlivosti přilehlých hranic zrn k mezikrystalové korozi (MKK).

Materiálové řešení HSS

Většina svarových spojů je provedena přídavným materiálem s vysokou stabilitou austenitické struktury, 10Cr16Ni25Mo6N, vyznačujícím se nízkým poměrem $PFA = Cr_{EQ} : Ni_{EQ} < 1$ (výplň svaru, či poduška, která je v tavném styku s ocelí uhlíkovou). Tento materiál tuhne i chladne (podle aktuálního nařízení) v γ -oblasti a může vykazovat zvýšenou citlivost na projevy segregace nečistot, tj. primárně vysokoteplotní křehkost a citlivost k (MKK) vyvolanou neochuzením o Cr, ale segregací nečistot [5, 6] (obr. 2). Nyní je doporučeno použití přídavných materiálů typu 07Cr25Ni13 (i jako podušky), popř. 04Cr19Ni11Mo3 [7, 8, 9]. Tyto materiály mají vyšší poměr $Cr_{EQ} : Ni_{EQ}$, $1 < PFA < 2$, a při ochlazování, procházejí oblastí dvoufázovou, přičemž může dojít k přerozdělení nečistot mezi koexistujícími fázemi γ - α , bez významnějšího uplatnění segregáčnických projevů. Tato skupina materiálů je citlivější na tvorbu zákalných struktur podél tranzitní zóny (TZ), což hypoteticky zvyšuje jejich citlivost k poškození, při uplatnění vodíku ($t < 80$ °C).



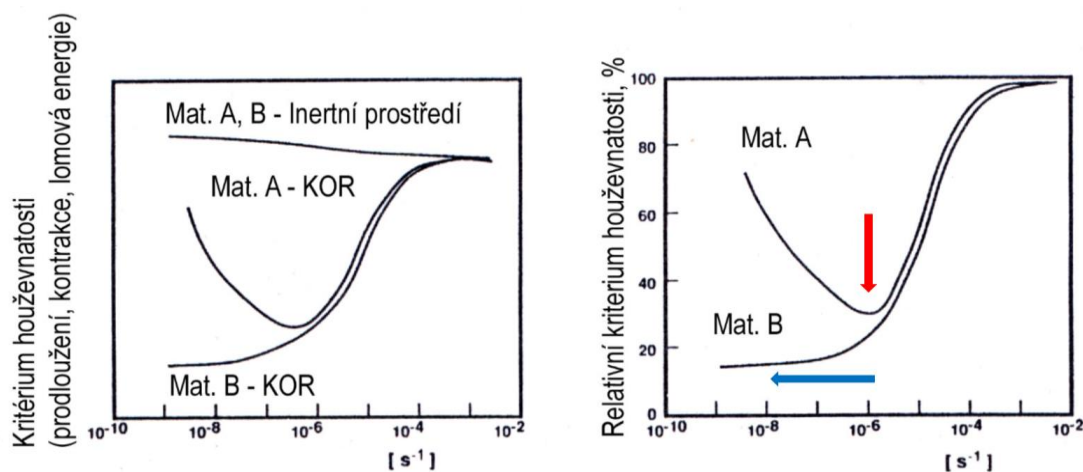
Obr. 2: Hranice ztavení se zvýrazněným fázovým rozhraním typu II a hranicemi citlivými ke korozi – segregace P

Zátěžové děje materiálů HSS

Pro nalezení klíčových dějů řídicích iniciací a šíření defektu v HSS, je nutné specifikovat zátěžové děje, jimž jsou vystaveny materiály HSS, a to zejména na heterogenní hranici ztavení či podél ní (v tranzitní zóně SK) či TOO uhlíkové oceli. O povaze vzniklého poškození rozhodují zátěžové děje, jimž jsou materiály HSS vystaveny.

Objemové zátěžové děje

Ze zátěžových dějů objemových je nutné věnovat pozornost teplotě a napětí/ovému/deformačním ovlivnění HSS. Primární přímý vliv teploty je nevýznamný z hlediska strukturní stability SK a TZ; během dlouhodobé (>10–20 let) expozice při teplotách $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ může dojít ke změnám feritické fáze (δ -ferit), či nevýznamnému prohloubení úrovně citlivosti k MKK v austenitické fázi vysoce legovaného svarového kovu. Nepřímý, avšak mnohem významnější vliv teploty je nutné spatřovat v generaci dilatačních napětí 3. a 2. typu, na rozhraní bloků s odlišným strukturním uspořádáním, zejména přechody $\alpha/\delta - \gamma$. Odlišné termomechanické vlastnosti se projeví při změnách teploty ($<60\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$) relativní deformací feritické a austenitické fáze v rozsahu 3×10^{-8} a $5\times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$, což je oblast výskytu poškození, u nějž je řídicím dějem odlišný stav na postupující hraně / čele trhliny (aktivita) a dříve vytvořených površích, stěnách trhliny (pasivita – vysokoteplotní oxid) – viz obr. 3. Tento vliv je s velkou pravděpodobností přímou příčinou snížené životnosti heterogenních svarových spojů ($\approx 20\text{--}25$ let). Vlivem spolupůsobení nepříznivých kombinací materiálových, popř. i specifických vlivů na straně prostředí, může docházet k extrémnímu snížení životnosti HSS ($<2\text{--}5$ let).



Obr. 3: Modelový vliv relativní změny deformace materiálů HSS na projevy a charakter poškození; MAT A: rušená / stimulovaná oxidace, typické pro SK: 10Cr16Ni25Mo6N, MAT B: interakce za účasti vodíku, typické pro SK na bázi PM 07Cr25Ni13

Zátěžové děje ovlivňující povrch

Významnými zátěžovými ději, které se uplatňují na povrchu konstrukčních materiálů, jsou různé typy interakcí prostředí (řádného – korektního, mimořádného, specifického) s povrchem svaru / oceli, projevující se celkovým (koroze v pasivitě / aktivitě) nebo lokalizovaným úbytkem kovu.

Korozní odolnost materiálů variant HSS

Všechny materiálůvé varianty v okolí heterogenní hranice ztavení, jsou odolné v korektním prostředí sekundárního okruhu (l+g); jsou ve stavu pasivity či chráněny vysokoteplotním oxidem. V nekorektním prostředí (l / g), zejména během neřízených odstávek zařízení, podléhá zvýšené korozi ocel uhlíková, a to jak celková, tak i lokalizovaná (důlková koroze) – dochází k její krátkodobé či dlouhodobé aktivaci, celkovým nebo lokálním porušením ochranné vrstvy. K aktivaci vysoce legovaného SK zpravidla nedochází. Z hlediska vlivu prostředí na korozně odlišné materiály, by o životnosti HSS měl rozhodovat materiál s nižší korozní odolností. Celé materiálůvé spektrum, v „okolí heterogenní hranice ztavení“ HSS, vykazuje v korektních ty-

pických prostředích JE přijatelnou a využitelnou odolnost, až do maximálních provozních teplot. Původ této odolnosti obou krajních materiálových variant (Fe – CrNiMo) je buď:

- a) v pasivitě ($t < 160 - 200$ °C), kov je pokryt oxidickou vrstvou, tloušťka se s časem nemění,
- b) ve „vysokoteplotní pasivitě“, tj. ochraně povrchu oceli vysokoteplotním oxidem ($t > 200$ °C), který zejména na UO při teplotách do 350 °C měřitelně roste s teplotou a časem.

Vzniklé ochranné vrstvy, oxidy působí jako bariéra přímého kontaktu povrchu kovu s prostředím. Při narušení celistvosti ochranné vrstvy, může dojít až k odhalení kovu, tzv. aktivaci, přičemž následuje různě dlouhá epizoda intenzivnější koroze, oxidace. Lokalizované poškození oxidické vrstvy je primární podmínkou vzniku lokalizované poruchy a o „stabilitě“, tj. o nepotlačeném šíření defektu rozhodují další faktory materiálové, napěťové i environmentální. Nerušeným zacelením poškozeného místa, dojde k opět ke snížení intenzity čerpání, úbytku kovu a přechodu do stavu pasivity, či nízké rychlosti vysokoteplotní oxidace. K narušení ochranné vrstvy může dojít / docházet opakovaně, způsobem mechanickým (deformace kovu – ochranné vrstvy, rázový účinek proudícího pracovního média, apod.) nebo chemickým (okludovaný roztok, kyslíkové články, odpar média atd.). Frekvence narušování za daných podmínek rozhoduje o rychlosti stabilního šíření podkritického defektu. Na ocelích vysoce legovaných ($w(\text{Cr}) > 5 - 8$ % hm.) jsou oba stavy (vzniklé vrstvy) mnohem odolnější vůči lokálnímu či celkovému narušení chemickým či mechanickým vlivem, ve srovnání s ocelí uhlíkovou. Na vysoce legovaném materiálu je ve většině typických prostředí JE narušení ochranné vrstvy chemickým účinkem nemožné nebo po mechanickém poškození se defekt tak rychle zacelí, pasivuje, že nedojde k významnějšímu úbytku kovu. Agresivita prostředí, jemuž jsou heterogenní svarové spoje vystaveny, je dána přítomností vody, rozpuštěných plynů (O_2 a CO_2), hodnotou pH, teplotou a přítomností malého množství iontově rozpuštěných látek; přítomnost rozpuštěných plynů lze očekávat ve vodném médiu při teplotách nižších než 130–160 °C. Korozní podmínky ve vodné fázi jsou navíc ovlivněny přítomností masivnější vrstvy deponovaných látek na povrchu heterogenního spoje. Pro korozní chování ocelí HSS ve vodných prostředích je rozhodující obsah legujících prvků; zejména chromu. Proměnný obsah Ni se mírně projeví na změně chování při korozi oceli v aktivním stavu a při vysokoteplotní oxidaci. V závislosti na obsahu legujících prvků lze korozní odolnost jednotlivých materiálových variant charakterizovat takto:

- při odlišném korozním potenciálu dojde k tvorbě makročlánku: aktivní – aktivní, aktivní – pasivní,
- proměnná samovolná pasivovatelnost ($v_{\text{KOR_PAS}} \approx f(1/\text{Cr})$, $w_{\text{LIM}} > 10 - 12$ % hm.) ve vodných prostředích při teplotě $t < 100$ °C (bez ohledu na obsah kyslíku ve vodném prostředí),
- stabilita uhlíkové oceli je podmíněna koncentrací kyslíku ve vodě; v prostředích s velmi nízkou koncentrací kyslíku ve vodě, $t < 100$ °C ($\kappa < 0,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$), koroduje UO velmi nízkou korozní rychlostí v aktivitě i pasivitě, oceli s vyšším obsahem chromu jsou pasivní,
- ve vodné fázi, $t < 100$ °C, ($\kappa < 0,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$), $w(\text{O}_2) > 400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, jsou oceli s vyšším obsahem chromu v pasivitě, uhlíková ocel může přejít z pasivního stavu a podlehnout lokální aktivaci, vyšší vodivost prostředí aktivaci uhlíkové oceli urychluje,
- odlišnou rychlostí vysokoteplotní oxidace při teplotách $t > 250$ °C, $v_{\text{HT_OX}} = f(1/\text{Cr})$, charakterizovanou parabolickou konstantou, k_p ,
- rozdílnou odolností k lokalizované korozi ($\approx f(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti/Nb:C})$),
- odlišným permeačním chováním a úrovní zkřehnutí oceli difuzibilním vodíkem.

Na šíření defektů se mohou podílet i jevy podmíněné deformovatelností oceli, tvořící přechodovou oblast. Nejvyšší mechanické vlastnosti lze očekávat v oblasti s vyšším naředěním a současně zvýšeným obsahem uhlíku, popř. ve vrstvě karbidů, nejnižší naopak v oduhličené oblasti na přechodu nepromíšené oblasti a oblasti přechodové. Při deformaci dojde k maximální deformaci v oduhličené oblasti oceli a prasknutí vysokoteplotního oxidu nebo ve vytvrzených oblastech naopak může dojít nejprve k prasknutí v této oblasti a poté poškození oxidu na jejím povrchu. Opakování tohoto děje je příčinou tzv. rušené vysokoteplotní oxidace a intenzivnějšího úbytku kovu, popř. stabilního šíření defektu. Jiným způsobem se mohou odlišné mechanické vlastnosti oceli v přechodové oblasti projevit, při ovlivnění oceli atomárním vodíkem. V části přechodové oblasti, kde se vyskytuje struktura feriticko-perlitická, zákalné struktury a jejich rozpadové produkty, může dojít k lokálnímu zkřehnutí těchto oblastí atomárním vodíkem. Malá množství vodíku mohou do materiálu vstoupit při reduktivním rozkladu vody (poměrně nízká intenzita) a při vysokoteplotní oxidaci. Intenzita zkřehnutí je úměrná pevnosti / tvrdosti zákalné oblasti a limitní pro svary je hodnota HV 350, kdy dochází k praskání těchto oblastí za účasti vodíku v neutrálním vodném prostředí, či již ve vlhké atmosféře ($RH > 80\%$) v případě extrémně vytvrzených oblastí, HV 500. Vliv vodíku se může projevit i na interakci se specifickými segreganty, nejvýrazněji se segregovanou sírou a to i ve vysoce legované oblasti SK. Galvanický účinek ve spoji, se uplatní jen v případě aktivace uhlíkové oceli, její intenzivnější korozi, v blízkosti hranice ztavení či při iniciaci defektu netypického vlivem segregančních projevů ve svarovém kovu. Ke stabilnímu šíření defektu v UO je však nutná přítomnost oxidovaadla (typicky O_2 , při teplotách do $130\text{ }^\circ\text{C}$) nebo více cyklů tzv. rušené vysokoteplotní oxidace (při teplotách nad $160\text{ }^\circ\text{C}$ – avšak bez vlivu galvanického kontaktu). Pro nestandardní šíření defektu, urychlené případně galvanickým účinkem, je nutné odhalení citlivé hranice zrna, bohaté segreganty, zejména P, S vodnému prostředí a četnější deformace této oblasti; galvanický vliv vyvolaný aktivní hranici zrna a pasivními povrchy obou typů ocelí se projeví rovněž významněji za účasti kyslíku.

Příčiny vzniku lokalizovaného poškození materiálů HSS

Obecnou příčinou vzniku lokalizovaných poruch stimulovaných prostředím, je existence či tvorba heterogenit v systému materiál – prostředí, a to jak na straně materiálu, tak na straně prostředí. V systému „heterogenní svar – prostředí“, je většina materiálových heterogenit vytvořena během svařování tavným procesem a ohřevem okolního materiálu. Tyto heterogenity mohou být účinné při iniciaci i šíření defektu po hranici ztavení. Kromě potenciálních inherentních cest šíření defektu, může být ze strany materiálu vneseno do systému vnější mechanické namáhání, způsobující uplatnění některé z přítomných heterogenit a být tak příčinou podkritického stabilního růstu defektu, jehož rychlost může být ovlivněna dílčími lokálně nestabilními postupy defektu. Odlišná povaha heterogenit na straně materiálu může být příčinou, že se jako činné cesty šíření mohou uplatnit v různých provozních / zátěžových režimech a dojde tak k etapovitému postupu defektu stěnou komponenty. Materiálové heterogenity, které mohou mít typické uspořádání podle tvaru svarového spoje, např. podél hranice ztavení, mohou být činné jako cesty usměrněného šíření defektu a mohou se vyskytnout jak v oceli uhlíkové, ovlivňující poškození typické, tak i oceli korozivzdorné, při poškození netypickém. Na straně prostředí jsou heterogenity generovány během všech provozních režimů, nejvýrazněji se uplatní při změně fyzikálně – chemických podmínek pracovního prostředí JE. Jedná se o objemy přechodné kondenzace (tvorba prvního kondenzátu), erozně korozní, popř. kavitační účinek kondenzující páry, objemy odparu (tvorba zahuštěného prostředí) apod. Tyto heterogenity jsou typické v prostředí sekundárního okruhu, v okruzích chladicích vod nebo během nekorektní odstávky. Vliv heterogenit na straně prostředí na materiály heterogenního spoje může být odlišný, přičemž největší riziko intenzifikace korozního procesu lze předpokládat na uhlíkovou. K typickému

poškození, lokální aktivaci uhlíkové oceli, s více či méně rozsáhlou korozí uhlíkové oceli, tedy dojde:

- vlivem heterogenit prostředí (vodného či plynného), které se projevují kyslíkovými články, stíněnými objemy, zahuštěným prostředím v režimech $t < 130$ °C; heterogenity prostředí vznikají během provozu a dojde při nich k odklonu od standardního vodního režimu; dojde k lokální či celkové aktivace UO; jejich vzniku nelze zcela zamezit, ale lze ovlivnit agresivitu prostředí, četnost a celkovou délku trvání;
- za účasti heterogenit na straně materiálu, i za korektních podmínek na straně prostředí, vlivem deformace heterogenity deformačně – pevnostní: a) v TOO uhlíkové oceli, tj. od hranice ztavení přes celou oblast tepelného ovlivnění uhlíkové oceli; v tomto případě je šíření defektu doprovázeno i intenzivnější a rozsáhlejší korozí oceli uhlíkové; vliv deformace může být řídicím v podmínkách vysokoteplotní oxidace, kdy může dojít k přímému poškození oxidu na povrchu oceli, či po primárním nestabilním lomu základné struktury či zkřehlé oblasti v oceli – opakování tohoto procesu vede k šíření defektu narušovanou vysokoteplotní oxidací; na podmínkách prostředí je tento typ napadení nezávislý; b) podél hranice ztavení, v místě intenzivních segregáčnických projevů na hranici zóny částečného natavení, kde dojde k nestabilnímu lomu (prasknutí) bez intenzivnější koroze okolí.

Tab. 1: Heterogenity materiálů jako potenciální místa iniciace či cesty šíření defektu v TOO nelegované oceli nebo ve svarovém kovu

Cesta, [povaha heterogenity]:	Projev:
SK: Stopy nelegované oceli ve svarovém kovu – podél hranice ztavení WI, (tzv. podtavení), [C].	→ Snazší aktivace pasivního povrchu, intenzivnější koroze (H_2O+O_2) a VT oxidace oceli (dle obsahu Cr).
UO, SK: Vytvrzené, základné oblasti, [C, S].	→ Lokální „prasknutí“ oblasti při deformaci (snížená houževnatost, možný vliv H_{AT} ⇒ lokálně nestabilní lom).
UO: Oduhličené oblasti, závary UO, [C, S].	→ Vyšší poddajnost ⇒ praskání VT oxidu ⇒ intenzivnější růst oxidu rušenou oxidací.
SK: Karbidické pásmo v hranici ztavení, [C, S].	→ Prasknutí při zatížení (lokálně nestabilní lom).
Vnitřních necelistvostí, nekomunikujících s povrchem. SK: „horké“ trhliny, póry, [S, I], UO: „studené“ trhliny, [S].	→ Nestabilní „poskok“ šířícího se defektu (překlenutí vnitřní vady). SK: V případě volných dilatací svaru, mohou místa segregace být zdrojem autonomního šíření defektu.
SK: Snížená pevnost hranic zrn – segr. projev při tuhnutí a následném chladnutí, [C, S]. UO: Segregace podél hranice ztavení v UO, [C, S].	→ Možnost autonomního stabilního postupu defektu. Segregací stimulované praskání.

SK : svarový kov

VT : vysokoteplotní (oxid)

UO : uhlíková ocel

TZ : tranzitní oblast

[C, S, I] : heterogenita kompoziční, napěťová – deformační – kontinuitní

Příklady vnesených a vzniklých heterogenit:

- [C] – kompoziční: a) kontakt oblastí odlišného složení, naředění, podtavení, na-/oduhličení, segregace, b) proměnné fázové složení A – A/D – A/F – F/M – M, karbidy, základné oblasti,
- [I] – kontinuitní: trhliny, póry, oxidické pleny, [S] - pevnostní – deformační.

K netypickému poškození SK dojde účinkem heterogenit materiálu při odhalení inherentních cest vodnému prostředí (tab. 1). Primární příčinou vzniku těchto aktivních materiálových heterogenit je použití přídavného kovu s vysokou stabilitou austenitické fáze. Při vzniku netypického poškození, je UO i KO (základní materiál i SK) ve stavu pasivity, či vysokoteplotní pasivity.

Literatura

- [1] Junek, L., Bystrianský, J., Diviš, V., Ernestová, M., Haušild, P., Janovec, J., Junek, M., Kuboň, Z., Matocha, K., Siegl, J. (2019): *Pracovní materiály skupiny hodnotící vznik poruch heterogenních svarových spojů JE VVER 440 / 1000*. Pracovní materiály do 06/2019, koordinace Junek, L.
- [2] Arkadov, G. V., et al. (2010): *Razrabotka i obosnovanie dopustimych v ekspluatacii rozmerov nesploschnostej svarnych schvov No 23 patrubkov Du 1100 PGV440*.
- [3] Žbannikov, V. V., Prytkov, A. N., Slivkin, T. P. (2010): *Ocenka sostojanija osnovnogo metalla i metalla svarnych soediněnij parogeneratorov RU VVER-440 pervogo pokolenija za 37-letnij period ekspluatacii na Novovoronežskoj AES*.
- [4] Khodakov, V. D., Bazanov, M. A., Zubčenko, A. C. (2010): *Remont s ispolzovanim svarki uzla privarki kollektorov teplonositelja k patrubkam DU 1100 korpusov parogeneratorov VVER-440 posle dlitelnoj ekspluatacii*.
- [5] Bystrianský, J., Salvetr, P., Bystrianský, V., Návoř, A., Děd, J., Maixner, J., Cibulková, J., Kohoutková, M., Randáková, S. (2017): *Vliv heterogenit chemického složení vysoce legovaných ocelí na jejich chování ve vodě vysokých parametrů. Vnitřní projekt ÚKMKI VŠCHT Praha. I. Detekce inherentní cesty šíření poškození po hranicích zrn v tranzitní oblasti a svarovém kovu*. Zpráva, VŠCHT Praha, Praha.
- [6] Bruemmer, S. M., Was, G. S. (1994): *Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light-water-reactor systems*. Journal of Nuclear Materials, Vol. 216, pp. 348-363. ISSN 0022-3115
- [7] Khodakov, V. D., Khodakov, D. V. (2015): *Welding features of the equipment and piping of a NPP from perlitic and austenitic steels*. Svarocnoe proizvodstvo, Vol. 11, pp. 10-16.
- [8] Khodakov, V. D., Khodakov, D. V. (2015): *The nature and mechanism of heterogeneous welded joints formation for nuclear energy equipment from austenitic and perlitic steels*. Svarocnoe proizvodstvo, Vol. 2, pp. 3-9.
- [9] Вальд, Е. М. (2017): *Опыт эксплуатации композитных сварных швов на действующих АЭС ВВЭР-440 и ВВЭР-1000*. 24. 1. 2017.

