

MIKROSTRUKTURNÍ ANALÝZY MATERIÁLU INCONEL 718 PO EXPOZICI V ULTRAKRITICKÉ VODNÍ SMYČCE A DALŠÍ VÝZKUMNÉ AKTIVITY CENTRA VÝZKUMU ŘEŽ V SCW OBLASTI

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF MATERIAL INCONEL 718 AFTER THE EXPOSURE IN THE ULTRACRITIC WATER LOOP AND OTHER RESEARCH ACTIVITIES IN THE SCW FIELD IN RESEARCH CENTER ŘEŽ

Daniela Marušáková ^{a), b)}, Rostislav Fukač ^{a)} a Claudia Aparicio ^{a)}

^{a)} Centrum výzkumu Řež s.r.o., Hlavní 130, 250 68 Husinec

^{b)} Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Abstrakt

Centrum výzkumu Řež s.r.o. se dlouhodobě zabývá problematikou jaderných reaktorů IV. generace. Jedním z perspektivních konceptů pokročilých reaktorů je právě SCWR (superkritickou vodou chlazený reaktor). Příspěvek představuje část výsledků z expozic konstrukčních materiálů v superkritické vodní smyčce. Konkrétně se jedná o Inconel 718, jehož vzorky byly vystaveny superkritickým podmínkám – demineralizované vodě o teplotě 600 °C a tlaku 25 MPa, po dobu 430 hodin. K vyhodnocení mikrostruktury po expozicích v superkritické vodě byla použita skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopii, v kombinaci s rentgenovou difrakcí. Všechny tyto metody potvrdily růst oxidů obsahující Ni-Fe – spinel NiFe_2O_4 , oxid chromitý Cr_2O_3 v kompaktní, cca 1 μm tenké vrstvě, s lokálním nárůstem 2-5 μm . V mikrostruktuře se rovněž vyskytovaly částice NiNb_3 , které však nebyly expozicemi nijak ovlivněny,

Abstract

Research Center Řež s.r.o. has been investigating in the field of nuclear reactors of the 4th generation for a long time. One of the promising concepts of advanced reactors is SCWR (super-critical water-cooled reactor). The paper presents part of the results from the exposure of construction materials in a supercritical water loop. Specifically, it is Inconel 718, whose samples were exposed to supercritical conditions demineralized water at a temperature of 600 °C and a pressure of 25 MPa, for 430 hours. Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy in combination with X-ray diffraction was used to evaluate the microstructure after exposure in supercritical water. All these methods confirmed the growth of Ni-Fe spinel NiFe_2O_4 , chromium oxide Cr_2O_3 , and occurrence of NiNb_3 particles on the surface of the material in a compact, approx. 1 μm thin layer, with occasional occurrence of oxides with a thickness of 2-5 μm .

Úvod

Superkritický vodou chlazený reaktor (SCWR) byl navržen jako jeden z konceptů reaktorů IV. generace (GIV), a to za účelem vyšší tepelné účinnosti při výrobě energie [1]. Tento koncept je založen na úspěšném využití superkritické vody (SCW) ve fosilních elektrárnách po více než tři desetiletí [2]. SCW označuje vodu s teplotou a tlakem nad kritickým bodem vody při 374,15 °C a 22,1 MPa. Koncept SCWR počítá, že budou konstrukční materiály vystaveny teplotám až 650 °C a tlacím až 34,5 MPa [3]. Rozdílné chemické vlastnosti SCW oproti klasické vodě a absence jakýchkoli fázových změn v tomto médiu povedou k vyšší tepelné účinnosti a zjednodušení zařízení ve srovnání se současnými lehkovo-vodními reaktory (LWR) [1]. Inconel 718 (Ni-19Cr-18Fe-5Nb-3Mo) je jedním z kandidátských materiálů pro výrobu palivových tyčí či dalších konstrukčních součástí pro GIV. Tento materiál byl úspěšně využit

v leteckém, chemickém a jaderném průmyslu díky dobré kombinaci vysokoteplotní pevnosti a odolnosti proti korozi / oxidaci [4].

Experimentální část

Dva ploché vzorky z materiálu IN 718 byly vyrobeny o rozměrech $2 \times 15 \times 40$ mm. Chemické složení materiálu je uvedeno v tab. 1. Povrch analyzované plochy byl před expozicí upraven brusným papírem o zrnitosti 500 μm , následně byly vzorky vyčištěny ultrazvukem, vysušeny a zváženy.

Tab. 1: Chemické složení IN 718 [Wt%]

| Materiál | Cr | Fe | Ni | Ti | C | Al | Nb | Mo |
|----------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| IN718 | 18,9 | 17,1 | 49,7 | 1,1 | 4,6 | 0,8 | 4,8 | 3,0 |

Poté byly vzorky vystaveny superkritické vodě, v ultrakritické vodní smyčce (UCWL) po dobu 430 hodin. Expoziční medium byla demineralizovaná voda o parametrech znázorněných v tab. 2.

Tab. 2: Parametry superkritické vody v UCWL

| Doba expozice [hod.] | Teplota [°C] | Tlak [MPa] | pH | Fe [$\mu\text{g/l}$] | TOC [$\mu\text{g/l}$] |
|----------------------|--------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|
| 430 | 600 | 25 | 6,8 až 4,4 | <50 až 149 | 181 až 2286 |

Po expozici v UCWL byly vzorky znovu zváženy na analytických vahách s přesností 0,00001 g. Analytické metody využití k vyhodnocení mikrostruktury před a po expozici (na povrchu vzorku a v příčném řezu na metalografickém výbrusu) byly skenovací mikroskop SEM TESCAN Lyra3 GMU vybavený autoemisní katodou (FEG), v režimu zobrazení pomocí sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Mikroskop je vybaven energiově disperzním detektorem (EDS) k určení chemické analýzy.

Povrch vzorku IN 718 byl následně analyzován pomocí rentgenové difrakce (XRD) v grazing-incidence (GI) geometrii. Měření bylo provedeno s využitím difraktometru Empyrean 3. generace (Malvern-PANalytical), který je vybaven zdroji Co-K α záření (RTG vlnová délka 0,1789 nm, 40 kV, 40 mA), fokusujícím zrcadlem pro Co-záření, 5-os Eulerovou kolébkou, a detektorem PIXcel3D (1D mode. Dopadající úhel omega (ω) byl zafixován na 1° během měření, rozsah měření difrakčních úhlů (2θ) byl od 20° do 100° s krokem 0,026°. Identifikace krystalických fázi byla provedena s využitím softwaru HighScore+ (PANalytical, verze 4.8) obsahující databázi PDF-4+ 2020.

Výsledky měření byly porovnány s předchozí expozicí IN 718 v superkritické vodní smyčce (SCWL), při stejném chemickém režimu a tlaku 25 MPa, ale nižší teplotě 395 °C a delší době expozice 1000 hodin [5].

Výsledky a diskuze

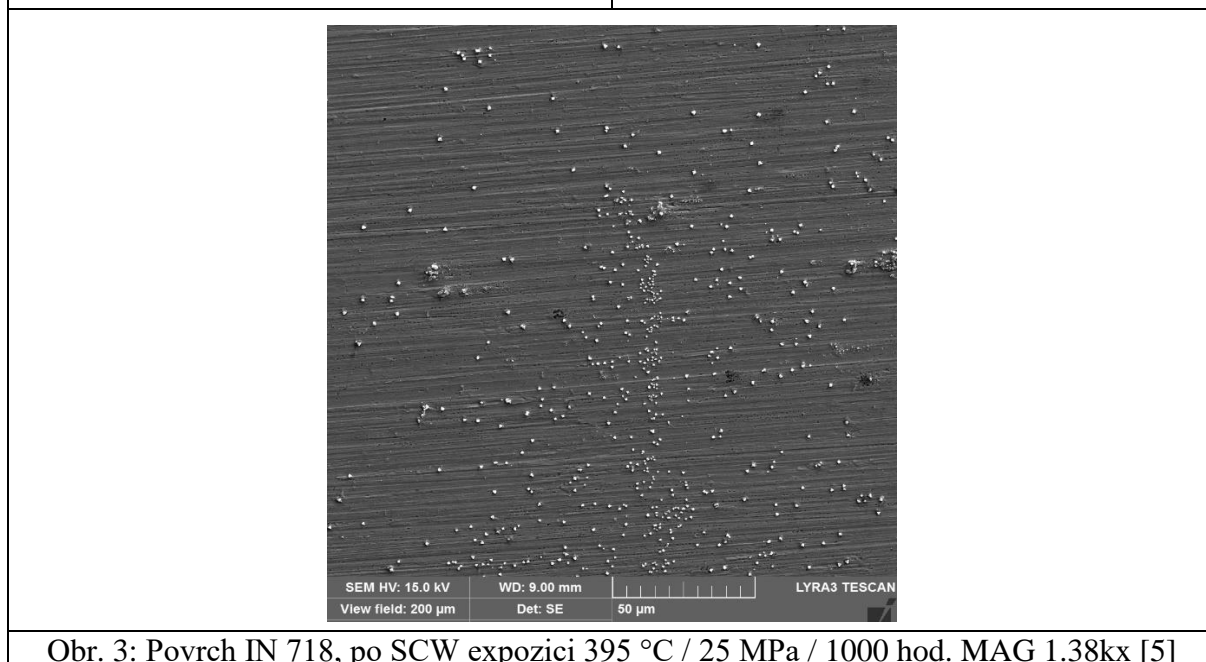
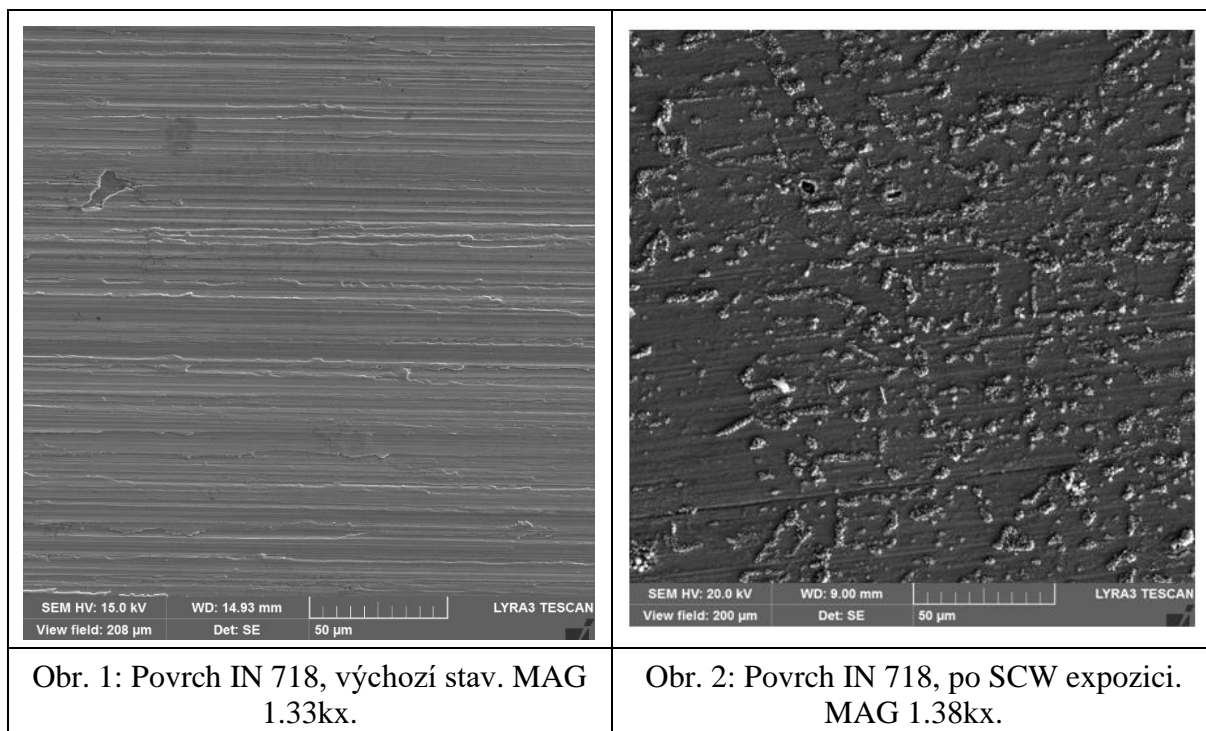
Vzorky byly zváženy před a po expozici v UCWL. Hodnoty z měření jsou uvedeny v tab. 3. Hmotnostní příbytek po expozici v SCWL za nižší teploty byl 0,00017 a 0,00021 [5].

Tab. 3: Hmotnostní příbytek po expozici v UCWL

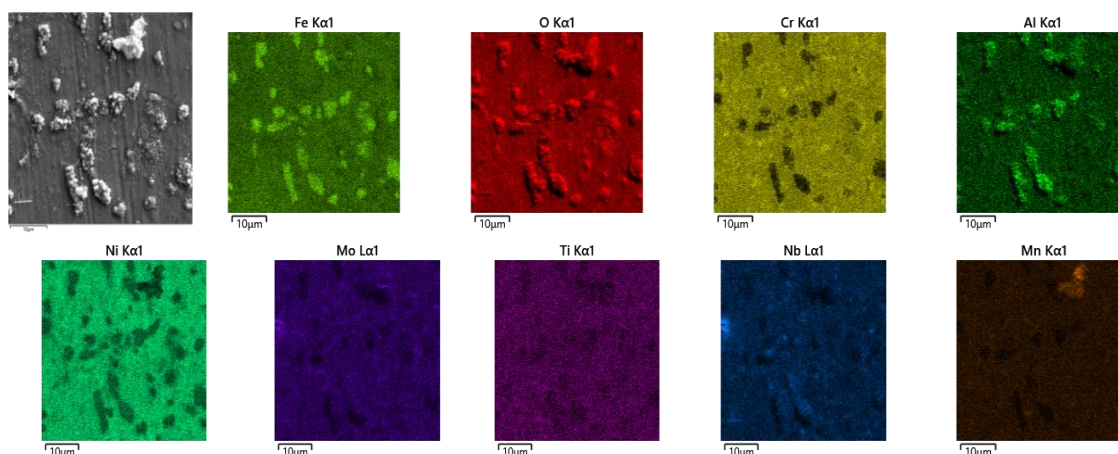
| Vzorek | Hmotnost [g] před expozicí | Hmotnost [g] po expozici | Hmotnostní příbytek [g] |
|--------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| I5 | 6,83512 | 6,83627 | +0,00115 |
| I6 | 6,81945 | 6,82058 | +0,00113 |

Povrch vzorků byl zdokumentován pomocí SEM (obr. 1 až obr. 3) včetně využití detektoru EDS určující chemické složení. Na obr. 1. je znázorněn povrch IN 718 ve výchozím stavu a na obr. 2 pak povrch po expozici v UCWL. Obr. 3 ukazuje povrch po expozici v SCWL při nižší

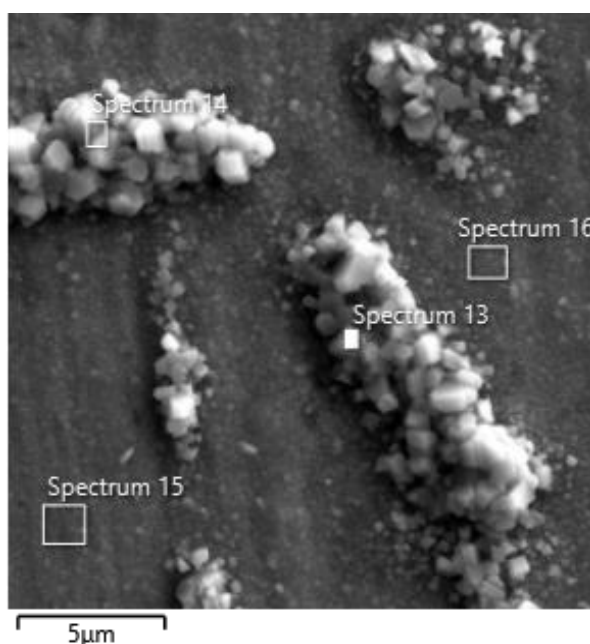
teplotě [5]. Porovnáním všech stavů je patrný nárůst krystalů, který byl nejvýraznější u vzorku po expozici v UCWL a tedy teplotě 600 °C, obr. 2.



Elementární chemické mapování a bodová analýza pomocí EDS jsou na obr. 4 a obr. 5, a kvantitativní chemické složení z bodové analýzy je v tab. 4. Krystaly na povrchu IN 718 sestávají převážně z kyslíku, železa, niklu a chromu, což je rozdíl oproti předchozí expozici v SCWL, kde převažoval kyslík s hliníkem a chromem.



Obr. 4: Chemické mapování na povrchu materiálu IN 718 po expozici v UCWL



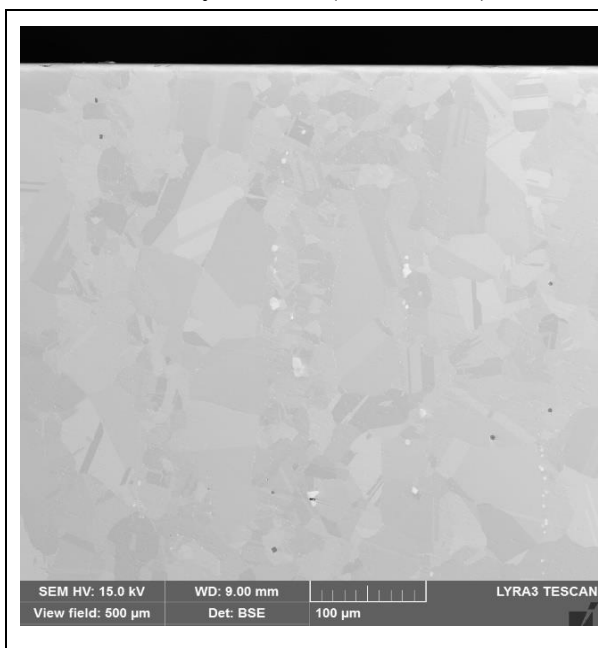
Obr. 5: Bodová analýza na povrchu IN 718 po expozici v UCWL

Tab. 4: Bodová analýza - chemické složení [Wt% Sigma 0.1-0.7] na povrchu IN 718 po expozici v UCWL

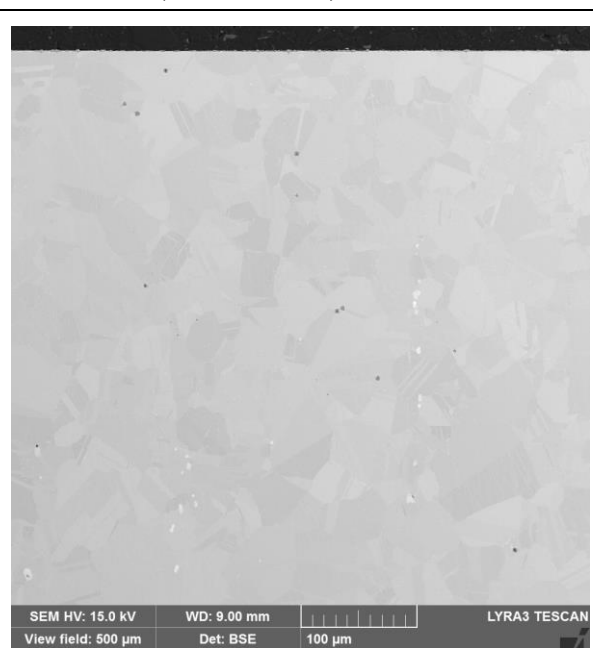
| Oblast měření | Prvek | Fe | Ni | O | Cr | Al | Nb | Ti | Mo |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Spectrum 13 | | 34,55 | 23,14 | 27,19 | 7,25 | 2,84 | 3,38 | 0,43 | 0,94 |
| Spectrum 14 | | 30,84 | 26,59 | 29,21 | 3,32 | 4,83 | 4,17 | 0,39 | - |
| Spectrum 15 | | 15,11 | 43,81 | 16,08 | 17,02 | 0,93 | 3,85 | 0,99 | 1,91 |
| Spectrum 16 | | 13,72 | 45,54 | 16,84 | 17,06 | 1,14 | 2,35 | 1,07 | 1,81 |

Příčný řez vzorku je zobrazen v modu BSE na obr. 6 až obr. 10, kde je výchozí stav mikrostruktury na obr. 6 a obr. 8. Po expozici v UCWL, obr. 7, obr. 9, obr. 10 je patrná nově vzniklá tenká povrchová vrstva, která lokálně dosahuje tloušťky až 5 μm. Na obr. 11 je k porovnání příčný řez vzorku po expozici v SCWL za nižší teploty, kde není patrna žádná povrchová vrstva.

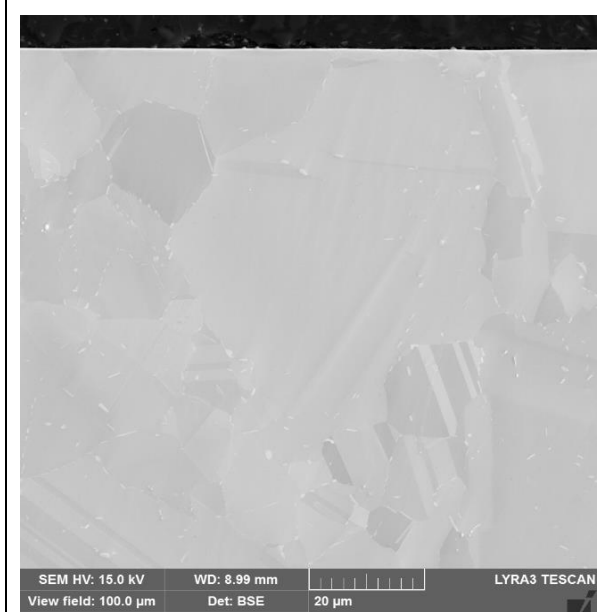
V mikrostruktuře materiálu jsou přítomna dvojčata a také sekundární fáze bohaté na nikl s niobem a molybdenem (bílé částice) nebo titan s uhlíkem (černé částice).



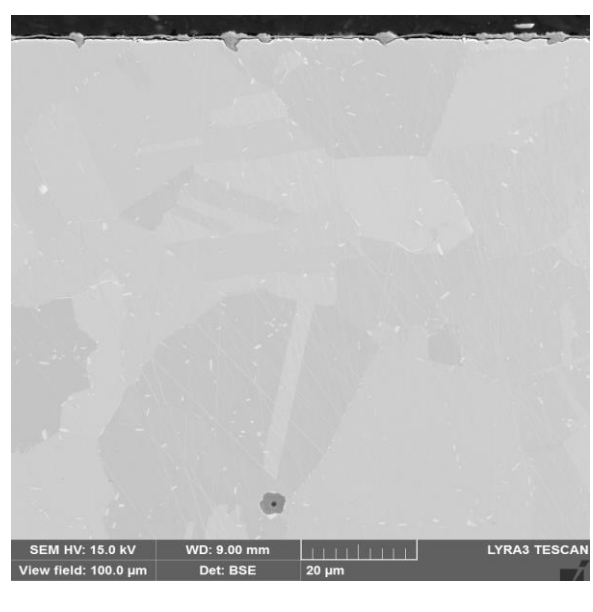
Obr. 6: Příčný řez IN 718, výchozí stav.
Leptáno pomocí OPS. MAG 554x.



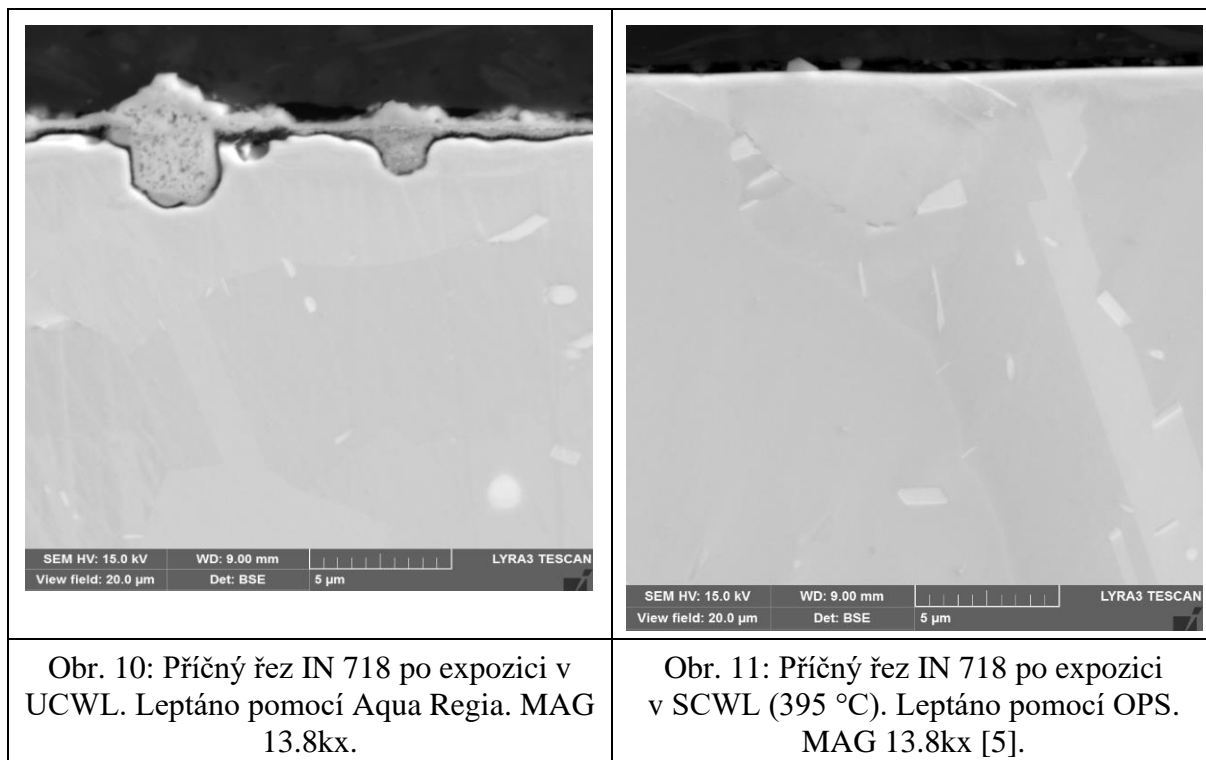
Obr. 7: Příčný řez IN 718 po expozici
v UCWL. Leptáno pomocí Aqua Regia.
MAG 554x.



Obr. 8: Příčný řez IN 718, výchozí stav.
Leptáno pomocí OPS. MAG 2.77kx.



Obr. 9: Příčný řez IN 718 po expozici
v UCWL. Leptáno pomocí Aqua Regia.
MAG 2.77kx.

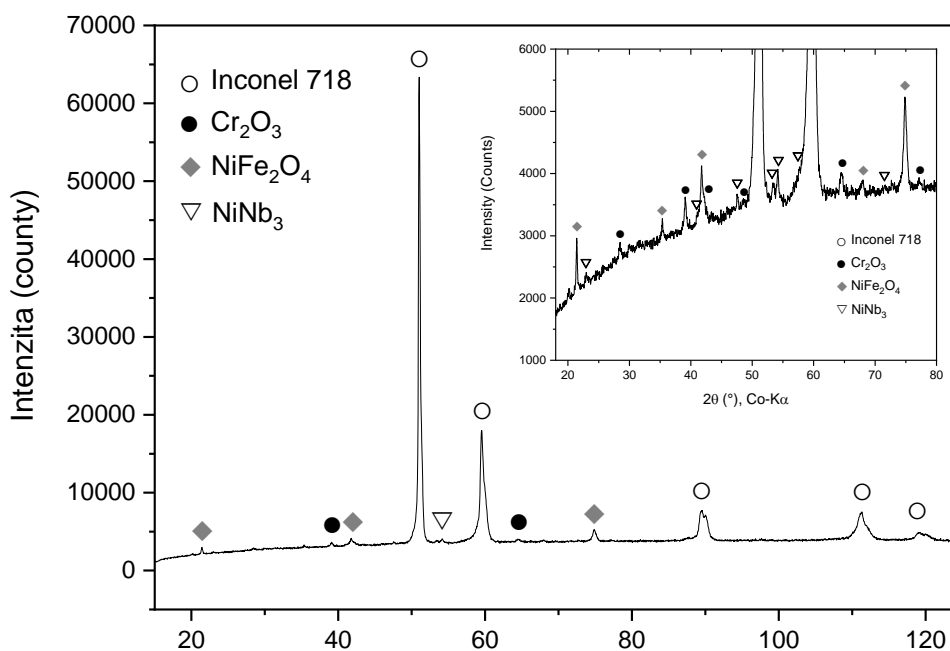


Obr. 10: Příčný řez IN 718 po expozici v UCWL. Leptáno pomocí Aqua Regia. MAG 13.8kx.

Obr. 11: Příčný řez IN 718 po expozici v SCWL (395 °C). Leptáno pomocí OPS. MAG 13.8kx [5].

K identifikování fází v krystalech na povrchu materiálu po expozici v UCWL byla použita metoda XRD. Hlavní píky v difrakčním záznamu, obr. 12, patří k původní feritické fázi Inconelu, ale ve vyšších úhlech ($2\theta \sim 89,5^\circ$; $111,5^\circ$; $119,5^\circ$) je pozorováno štěpení píků, což může znamenat přítomnost druhé feritické fáze s menší základní buňkou. Po přiblížení jsou patrné další píky fází, identifikovaných jako oxid chromitý Cr_2O_3 , Ni-Fe spinel NiFe_2O_4 , a částice NiNb_3 .

Pro porovnání, u materiálu exponovaném v SCWL za nižší teploty byly fáze identifikované na povrchu materiálu odlišné, a to s převažujícími oxidy chromu a hliníku – hercynit / chromit $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ a oxid chromičitý Cr_2O_3 [5].



Obr. 12: XRD difrakční záznam s identifikovanými fázemi na povrchu vzorku IN 718 po expozici v UCWL

Závěr

Mikrostrukturální vyhodnocení materiálu IN 718 po expozici v UCWL (demineralizovaná voda, 600 °C / 25 MPa/430 hod) bylo provedeno pomocí SEM-EDS a XRD. Kombinace těchto metod potvrdila růst oxidů Ni-Fe spinel NiFe_2O_4 , oxid chromitý Cr_2O_3 , a výskyt částic NiNb_3 na povrchu materiálu. Vzniklé oxidy tvoří kompaktní, cca 1 μm tenkou vrstvu s lokálním nárůstem až 5 μm . V porovnání s předchozí expozicí v SCWL (stejný chemický režim, 395 °C / 25 MPa / 1000 hod.), kde nebyla patrna žádná povrchová vrstva, pouze jednotlivé krystaly oxidů hercynitu a chromitu, $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, tak došlo k výrazné změně ve složení a tvaru oxidů na povrchu IN 718.

V mikrostruktuře uvnitř materiálu nedošlo k žádné významné změně. Hmotnostní přírůstek vzorků byl 0,00113 až 0,00115 g, což je spojeno s růstem oxidů na povrchu materiálu.

Poděkování

Prezentované výsledky byly realizovány v rámci Institucionální podpory Ministerstva průmyslu a obchodu ČR.

Literatura

- [1] US DOE Nuclear (2002): *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*. US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum [online]. Available at: <https://www.gen-4.org/gif/upload/docs/application/pdf/2013-09/genivroadmap2002.pdf>
- [2] Wright, I.G., Pint, B.A. (2002): An assessment of the high-temperature oxidation behavior of Fe–Cr steels in water vapor and steam. *Proceedings of NACE Corrosion*, Denver, CO, paper NACE-02377.
- [3] Masuyama, F. (2001): *History of power plants and progress in heat resistant steels*. ISIJ International, 41, pp. 612-625. ISSN 1347-5460
- [4] Sims, C.T., Stoloff, N.S., Hagel, W.C. (1987): *Superalloys II*. Wiley-Interscience, New York. ISBN 978-0-471-01147-7
- [5] Marušáková, D., Aparicio, C., Fukač, R. (2020): *Microstructural evaluation of nickel based alloy Inconel 718 after exposure in SCWL*. *Jaderná energie*, 66, pp. 77-81. ISSN 2694-9024

