

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Korozní praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí
o vysoké teplotě a tlaku**

*Stress Corrosion Cracking of Structural Steels in High Temperature
Water Environment*

Vypracoval: Ing. Petr Čížek

Školitel: Prof. Ing. Karel Matocha, CSc.

Ostrava, 2013

Poděkování:

Rád bych na tomto místě poděkoval především mému školiteli panu prof. Ing. Karlu Matochovi, CSc. za udílení cenných rad a péči věnovanou po čas mého doktorského studia i během tvorby disertační práce.

Dále pak děkuji společnosti MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o. za pomoc při realizaci experimentální části práce, zejména pak panu Ing. Ladislavu Kanderovi, Ph.D. za čas vynaložený ke konzultacím k tématu disertační práce a paní Ing. Gabriele Rožnovské za provedení fraktografických rozborů.

Abstrakt:

Disertační práce se zabývá problematikou korozního praskání materiálů použitých při výrobě komponent parních generátorů (PG) VVER 440 a VVER 1000 ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku, konkrétně stádiem subkritického růstu trhlin. V její první části je posuzován vliv technologie výroby na odolnost nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA použité pro výrobu tlakové nádoby a primárních kolektorů PG VVER 1000 vůči koroznímu praskání. Ve druhé části práce byla hodnocena náchylnost heterogenního svarového spoje 22K - 08Ch18N10T PG VVER 440 ke koroznímu praskání na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva. Vedle porovnání svarových spojů české a ruské provenience byl posouzen vliv opakovaného tepelného zpracování a složení vodního prostředí na odolnost svarového spoje VÍTKOVICKÉ provenience vůči subkritickému růstu trhliny.

Abstract:

The PhD thesis is dealing with problems of stress corrosion cracking of materials used for components of steam generators WVER 440 and WVER 1000 in high temperature water environment, especially with subcritical crack growth stage. Influence of production technology on stress corrosion cracking resistivity of low – alloyed bainitic steel 10GN2MFA used for pressure vessels and primary collectors SG WVER 1000 is determined in the first part. Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of heterogeneous weld joint 22K – 08Ch18N10T SG WVER 440 on the base material – I. weld deposit interface was carried out in the second part. Comparison of heterogeneous weld joints of Czech and Russian provenance was performed at first and subsequently influence of repeated heat treatment and water environment composition on subcritical crack growth resistivity of heterogeneous weld joint of VITKOVICE technology was evaluated.

Klíčová slova:

korozní praskání pod napětím, subkritický růst trhliny, lomová houževnatost, autoklávové zkoušky, fraktografický rozbor, heterogenní svarový spoj

Key words:

stress corrosion cracking, subcritical crack growth, fracture toughness, autoclave experiments, fractographical analysis, heterogeneous weld joint

Obsah:

Seznam použitých symbolů.....	4
1. Úvod.....	8
2. Přehled literárních poznatků o korozním praskání.....	12
2.1 Definice korozního praskání a jeho stadií.....	12
2.2 Mechanismy subkritického růstu korozní trhliny.....	15
2.2.1 Elektrochemické procesy na čele rostoucí trhliny.....	15
2.2.2 Mechanismus anodického rozpouštění.....	17
2.2.3 Mechanismus vodíkového zkřehnutí.....	21
2.3 Příklady výskytu korozního praskání materiálů PG VVER 440 a VVER 1000 MW.....	30
2.3.1 Porušování můstků mezi otvory pro teplosměnné trubky ve studených kolektorech vyrobených z oceli 10GN2MFA.....	30
2.3.2 Korozní praskání heterogenního svarového spoje 22K - 08Ch18N10T pláště parogenerátoru PG VVER 440 a primárního kolektoru (svarový spoj č. 23).....	33
2.4 Shrnutí literárních poznatků o korozním praskání.....	34
3. Cíle disertační práce.....	36
4. Realizace experimentálního programu.....	37
4.1 Experimentální materiál.....	37
4.1.1 Těleso kolektoru z oceli 10GN2MFA-A.....	37
4.1.2 Heterogenní svarový spoj 22K – 08Ch18N10T.....	39
4.2 Použité experimentální techniky.....	42
4.2.1 Kontrolní chemický rozbor.....	42
4.2.2 Metalografický rozbor.....	42
4.2.3 Zkoušky tahem.....	42
4.2.4 Zkoušky rázem v ohybu.....	43
4.2.5 Hodnocení lomového chování na vzduchu při teplotě 290°C.....	44
4.2.6 Hodnocení odolnosti materiálu vůči koroznímu praskání ve vodních prostředích o teplotách 260°C a 290°C.....	46
4.2.6.1 Metodika hodnocení odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech.....	48
4.2.6.2 Metodika hodnocení odolnosti materiálu vůči koroznímu praskání na.....	50

C(T) tělesech.....	50
5. Shrnutí experimentálních výsledků	52
5.1 Hodnocení materiálových vlastností těles kolektorů	52
5.1.2 Kontrolní chemický rozbor.....	52
5.1.2 Výsledky tahových zkoušek.....	52
5.1.3 Výsledky zkoušek rázem v ohybu	53
5.1.4 Hodnocení lomového chování oceli 10GN2MFA-A na vzduchu při teplotě 290°C.....	54
5.1.5 Hodnocení odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech	58
5.1.6 Výsledky zkoušek odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání metodou pomalého zatěžování C(T) těles	66
5.1.7 Dílčí závěry	70
5.2 Hodnocení materiálových vlastností heterogenního svarového spoje	71
5.2.1 Kontrolní chemický rozbor.....	71
5.2.2 Makrostrukturní a mikrostrukturní rozbor	72
5.2.3 Výsledky tahových zkoušek.....	76
5.2.4 Výsledky zkoušek lomové houževnatosti heterogenních svarových spojů české a ruské provenience na vzduchu při teplotě 290°C	77
5.2.5 Hodnocení odolnosti heterogenních svarových spojů vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 290°C.....	79
5.2.5.1 Hodnocení vlivu technologie provedení heterogenního svarového spoje 22K-08Ch18N10T na odolnost vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 290°C	79
5.2.5.2 Hodnocení vlivu opakovaného tepelného zpracování a složení vodního prostředí na odolnost heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T českého provedení vůči koroznímu praskání	82
5.2.7 Dílčí závěry	90
6. Závěry	93
7. Seznam použité literatury	95
8. Publikace autora související s tématem disertační práce.....	105
9. Conclusions.....	107

Seznam použitých symbolů

a_0	[mm]	délka počáteční únavové trhliny
A	[%]	tažnost
B	[mm]	tloušťka CT tělesa
B_N	[mm]	čistá tloušťka CT tělesa
c_b	[at. podíl]	koncentrace vodíku pro daný typ pasti, která není vystavena působení vnějšího namáhání
c_H	[mol.cm ⁻³]	koncentrace vodíku
c_H	[at. podíl]	rovnovážná rozpustnost vodíku v mřížce
C_1, C_2, C_3, C_4	[1]	bezrozměrné konstanty
E	[MPa]	Youngův modul pružnosti
$f\left(\frac{a_0}{W}\right)$	[1]	komplianční funkce délky počáteční únavové trhliny a šířky tělesa
F	[C.mol ⁻¹]	Faradayova konstanta, $F = 96\,500\text{ C.mol}^{-1}$ (viz vztah (4))
F	[N]	síla při odlehčení CT tělesa (viz vztah (20))
FATT	[°C].....	tranzitní teplota
H_a	[J.mol ⁻¹]	aktivační energie pro únik vodíku z pasti
H_b	[J.mol ⁻¹]	vazebná energie vodíku k pasti
H_d	[J.mol ⁻¹]	aktivační energie difuze
H_s	[kJ.mol ⁻¹]	vazebná entalpie vodíku k mřížce
i_0	[A.cm ⁻²]	proudová hustota na počátku pasivace
$i(t)$	[A.cm ⁻²]	časová závislost proudové hustoty vyvolaná korozními procesy na čele trhliny
$J_{0,2}$	[N.mm ⁻¹]	hodnota J – integrálu odpovídající 0,2 mm stabilního přírůstku trhliny včetně jejího otupení
K_{ISCC}	[MPa.m ^{1/2}]	prahová hodnota koroze pod napětím při statickém namáhání
$K_{J_{0,2}}$	[MPa.m ^{1/2}]	faktor intenzity napětí vypočítaný z $J_{0,2}$
K_s	[1]	Sievertsova konstanta
K_δ	[MPa.m ^{1/2}]	faktor intenzity napětí vypočítaný z rozevření čela trhliny δ

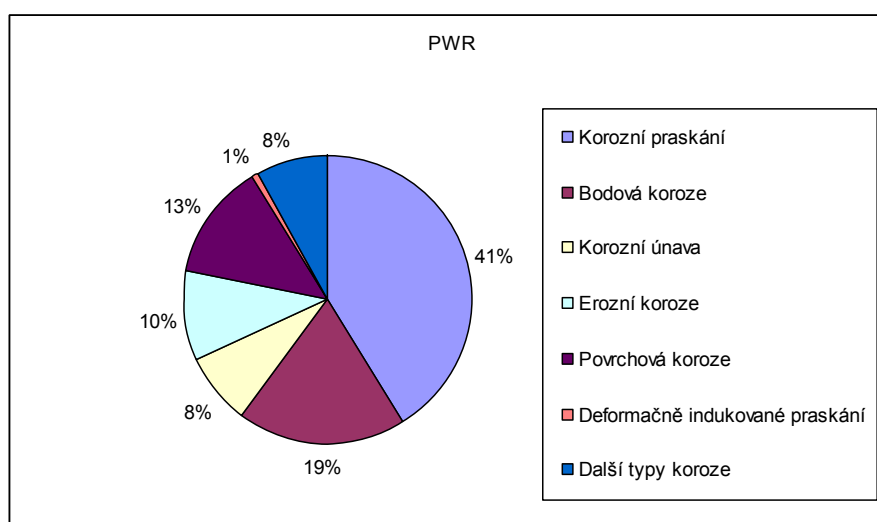
$K_{\delta, in}$	[MPa.m ^{1/2}]	hodnota K_{δ} pro počátek stabilního růstu trhliny
M	[g.mol ⁻¹]	atomová hmotnost kovu před čelem trhliny
n	[1]	exponent vyjadřující sklon křivky pasivace, dán vlastnostmi prostředí na čele trhliny
$p(H_2)$	[Pa]	parciální tlak vodíku
Q	[J.mol ⁻¹]	aktivační energie řídicího procesu
R	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
R_e	[MPa]	výrazná mez kluzu v tahu
R_m	[MPa]	mez pevnosti v tahu
$R_{p0,2}$	[MPa]	smluvní mez kluzu v tahu
S_i	[1]	intersticiální poloha
S_p	[1]	poloha atomu vodíku v pasti
t	[h]	doba trvání autoklávové zkoušky
t_0	[s]	doba mezi okamžikem porušení ochranného filmu a počátkem pasivace
t_f	[s]	doba pasivace
T	[K]	teplota
T_{ko}	[°C]	kritická teplota křehkosti
u	[mm]	posuv pístnice servohydraulického stroje
U_p	[Nmm]	plastická část plochy pod křivkou síla – rozevření vrubu
v	[mm.s ⁻¹]	rychlost růstu korozní trhliny
\bar{v}	[cm.s ⁻¹]	průměrná rychlost korozní trhliny
v_{kor}	[mm.s ⁻¹]	rychlost korozní trhliny
v_{pl}	[mm]	plastické rozevření trhliny v ose zatěžování
W	[mm]	šířka CT tělesa
x	[mm]	posuv napětového čela trhliny
z	[1]	průměrný počet elektronů účastnících se procesu oxidace jednoho atomu kovu
Z	[%]	kontrakce
Δa	[mm]	stabilní přírůstek trhliny
δ	[mm]	rozevření čela trhliny
$\dot{\epsilon}_{apl}$	[s ⁻¹]	aplikovaná rychlost deformace

$\dot{\varepsilon}_{\text{creep}}$	$[\text{s}^{-1}]$	rychlost creepové deformace
$\dot{\varepsilon}_{ct}$	$[\text{s}^{-1}]$	rychlost deformace na čele trhliny
ν	$[1]$	Poissonova konstanta, $\nu = 0,3$
ρ	$[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	měrná hmotnost kovu před čelem trhliny

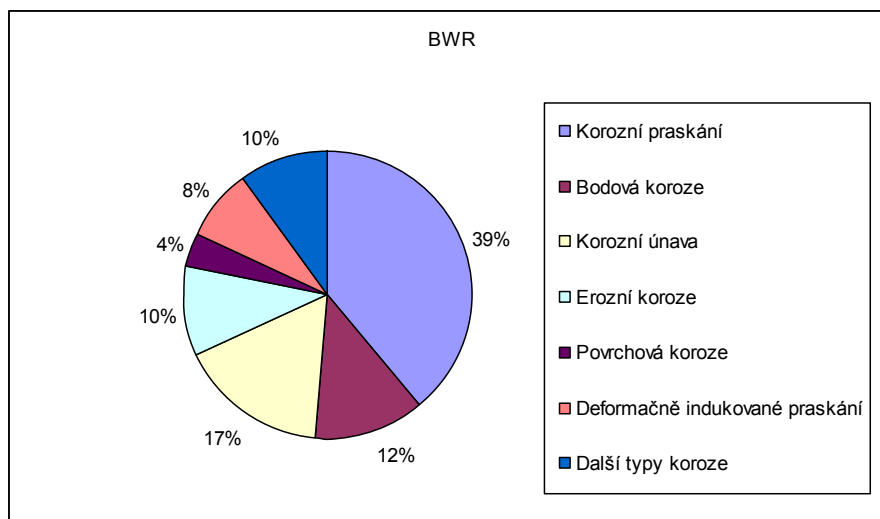
1. Úvod

Korozní praskání pod napětím patří mezi nejvýznamnější degradační procesy uplatňující se u materiálů komponent jaderných elektráren. Řada komponent I. a II. okruhu je během svého provozu vystavena současnému působení tahových napětí (od vnějších namáhání nebo vnitřních pnutí) a vodnímu prostředí o vysoké teplotě a tlaku. Pro porozumění mechanismu korozního praskání ve vodním prostředí je nezbytné studium interakcí mezi materiálovými charakteristikami, způsobem zatěžování a vlastnostmi prostředí [1]. Korozní praskání je, stejně jako korozní únava, velmi nebezpečným druhem koroze, protože iniciované trhliny jsou v jejich první fázi vývoje mikroskopické a v mnoha případech je nelze detekovat nejen vizuálně, ale ani jinými nedestruktivními technikami. Iniciovaná korozní trhlina pak proniká hlouběji do materiálu, čímž se zmenšuje efektivní průřez součásti až do okamžiku dosažení mezního stavu nebo (v případě trubek či tlakových nádob) průniku média [2]. Výskyt korozního praskání je tedy často obtížně předvídatelný a jeho průběh může být velmi rychlý. Proto má jeho pochopení a optimalizace výše uvedených interakcí rozhodující význam pro zabránění jeho výskytu, a tím snížení dopadu ekonomických ztrát vzniklých nucenou odstávkou kritických komponent jaderných elektráren.

O důležitosti výzkumu korozního praskání komponent jaderných elektráren vypovídá studie shrnutá na obr. 1 a 2 [3], kde je graficky znázorněno rozdělení pozorovaných typů degradačních procesů na německých jaderných elektrárnách typů PWR a BWR v letech 1968-2001. Z obrázků je zřejmý dominantní podíl poškození komponent v důsledku uplatnění procesu korozního praskání pod napětím.

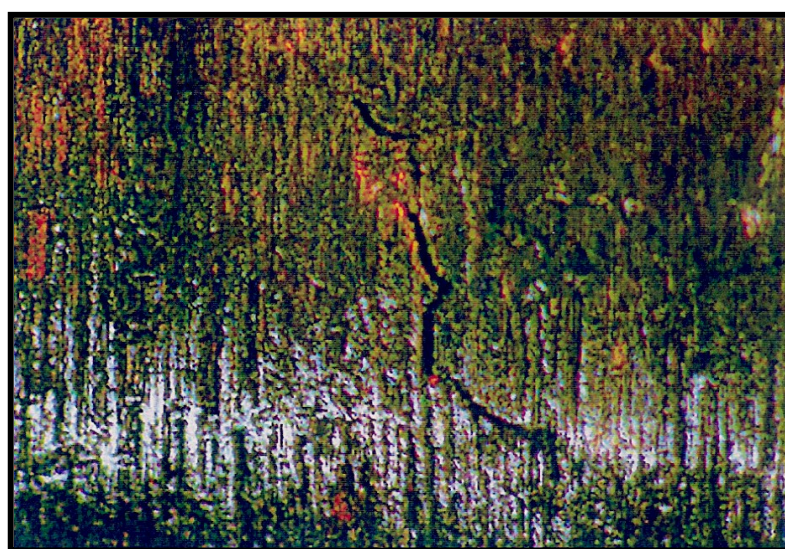


Obr. 1: Schéma rozdělení procesů porušení komponent jaderných elektráren typu PWR v Německu v letech 1968 – 2001 (převzato z [3])



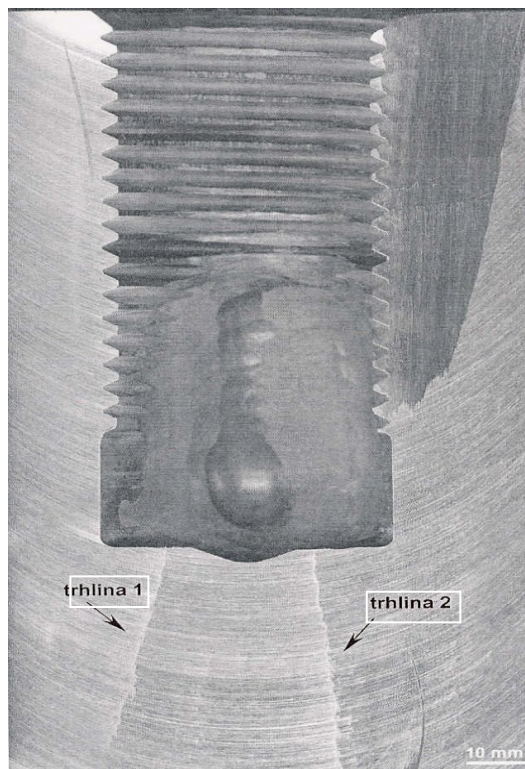
Obr. 2: Schéma rozdělení procesů porušení komponent jaderných elektráren typu BWR v Německu v letech 1968 – 2001 (převzato z [3])

Koroznímu praskání se věnuje v souvislosti se zamýšleným prodlužováním životnosti jaderných elektráren i u nás značná pozornost. Mezi dobře známé a studované případy výskytu korozního praskání patří korozní praskání teplosměnných trubek a závitových hnízd příruby primárního kolektoru PG VVER 440 vyrobených z austenitické korozivzdorné oceli 08Ch18N10T [4] (viz obr. 3, 4) nebo interkrystalické korozní praskání svorníků víka primárního kolektoru na PG VVER 440 vyrobeného z austenitické oceli ChN35VT-VD [5].



Obr. 3: Trhlina na povrchu teplosměnné trubky vyřezané z provozovaného parogenerátoru (převzato z [4])

Obecně jsou všechny kovy a jejich slitiny citlivé ke koroznímu praskání, většina z nich však pouze za jistých podmínek daných především složením okolního prostředí, historií vnějšího zatížení nebo vnitřních pnutí, chemickým složením a strukturou materiálu. K uplatnění korozního praskání pak dochází tehdy, dosáhne – li současné působení výše uvedených činitelů kritické úrovně [1].



Obr. 4: Trhliny pozorované v závitovém hnízdě příruby tělesa kolektoru PG VVER 440 – axiální řez (převzato z [5])

Předložená disertační práce se zabývá studiem korozního praskání materiálů použitých pro výrobu komponent PG VVER 440 a VVER 1000, a to jmenovitě ocelí 10GN2MFA a 08Ch18N10T.

Její první část je zaměřena na hodnocení vlivu technologie výroby na odolnost nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA použité na výrobu těles primárních kolektorů, kroužků a den plášťů PG VVER 1000 vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C. Byl studován vliv technologie výroby předmětné oceli používané v bývalém SSSR na výrobu primárních kolektorů PG VVER 1000.

Druhá část práce je věnována hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání a lomového chování heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T PG VVER 440 (svarový spoj č. 23) ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C. Protože se jedná o velmi exponovaná místa

v konstrukcích jaderných elektráren, je důležitá znalost veškerých rizik vyplývajících z jejich provozování, čímž je možné zamezit vysokým ekonomickým ztrátám vzniklých nutností provedení nápravných opatření.

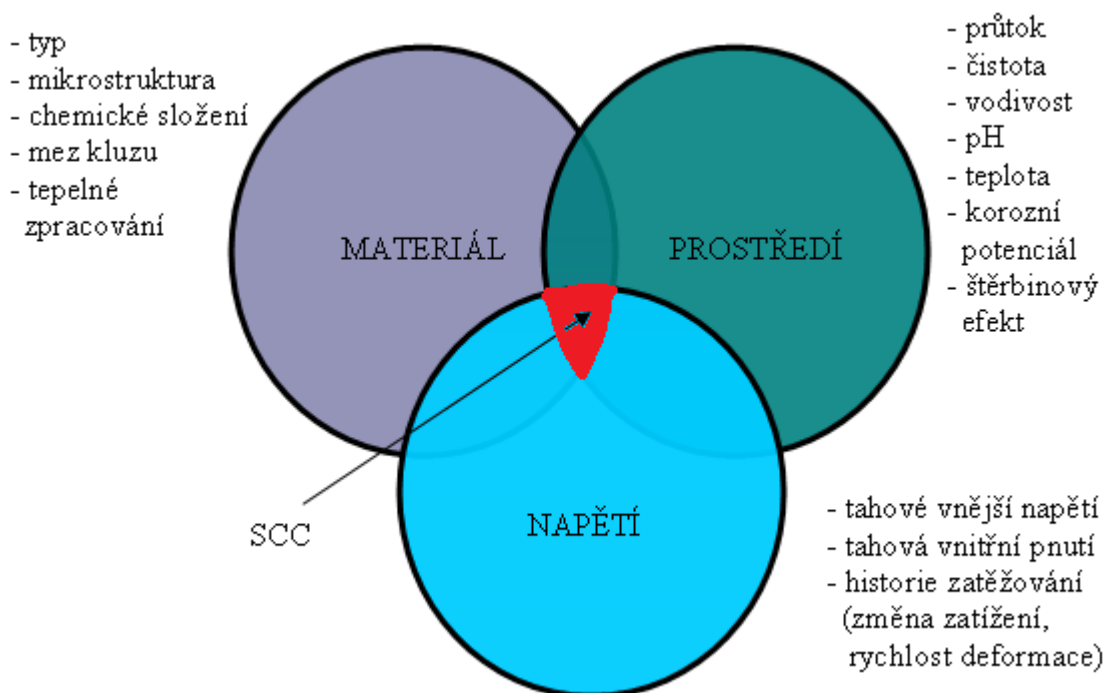
Předložená disertační práce je zaměřena na hlubší poznání problematiky korozního praskání oceli 10GN2MFA, zejména na studium vlivu změny technologie výroby této oceli a na získání nových poznatků o mechanismu korozního praskání heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T ve vodních prostředích o vysoké teplotě a tlaku. Získané poznatky umožňují optimalizaci podmínek provozu, redukcí vynaložených nákladů na údržbu a mimořádné opravy a celkovou optimalizaci ekonomiky provozu těchto zařízení.

2. Přehled literárních poznatků o korozním praskání

2.1 Definice korozního praskání a jeho stadií

Korozní praskání je definováno jako proces iniciace a subkritického růstu makroskopické trhliny v důsledku současného působení tahového napětí (od vnějšího namáhání, resp. od vlastních pnutí) a korozního prostředí. Ke koroznímu praskání dochází pouze tehdy, jestliže úroveň napětí, vlastnosti korozního prostředí a vlastnosti materiálu dosáhnou současně mezních hodnot nezbytných k jeho vzniku [2].

Korozní praskání může mít interkrystalický a/nebo transkrystalický charakter, v některých případech porušení materiálu mohou oba typy lomů vystupovat současně. Interkrystalické trhliny se šíří po hranicích zrn, transkrystalické protínají zrno bez ohledu na jeho hranice. Charakter růstu trhlin se může měnit, pokud je tentýž materiál exponován v rozdílných prostředích [2].



Obr. 5: Schematické znázornění faktorů, jejichž společné působení vede k iniciaci a subkritickému růstu trhliny ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku [6]

Průběh korozního praskání lze rozdělit na etapu nukleace korozní mikrotrhliny na volném povrchu součásti, subkritický růst mikrotrhliny a subkritický růst makrotrhliny.

Nukleace mikrotrhliny a její subkritický růst tvoří stádium iniciace korozního praskání [1]. U tenkostěnných komponent, jakými jsou např. teplosměnné trubky parogenerátoru JE, může stádium iniciace tvořit převážnou část jejich životnosti [6].

Na druhou stranu jsou v některých případech v materiálech komponent vady podkritické velikosti přítomny už před jejich uvedením do provozu, např. z výroby, svařování a dalších technologických procesů. V tomto případě je stádium iniciace trhliny zcela potlačeno a životnost komponenty je určena odolností materiálu vůči subkritickému růstu makrotrhliny [6].

Faktory vedoucí k subkritickému růstu korozní trhliny ve vodním prostředí lze rozdělit do tří hlavních skupin, a sice faktory související s materiálovými charakteristikami, korozním prostředím a napětím, jak je schematicky znázorněno na obr. 5.

Porušení v důsledku korozního praskání nemusí být nutně důsledkem aplikovaného vnějšího zatížení, proti kterému jsou součásti často předimenzovány [7]. K těmto napětím se přidávají zbytková pnutí indukovaná jako důsledek různých technologických procesů, např. hlubokého tažení, válcování, svařování atd. Zbytková pnutí lze z části eliminovat žíháním na snížení pnutí. Ochlazování z vyšší teploty však může vést rovněž k indukování vnitřního pnutí z důvodu nerovnoměrného ochlazování. Proto je základním předpokladem pro odstranění vnitřních pnutí velmi pomalé, řízené ochlazování. Další zdroje napětí mohou pocházet z produktů celkové koroze, které postupně zabírají stále více objemu na úkor základního materiálu. Tím může dojít ke vzniku dostatečného napětí pro subkritický růst trhliny [2].

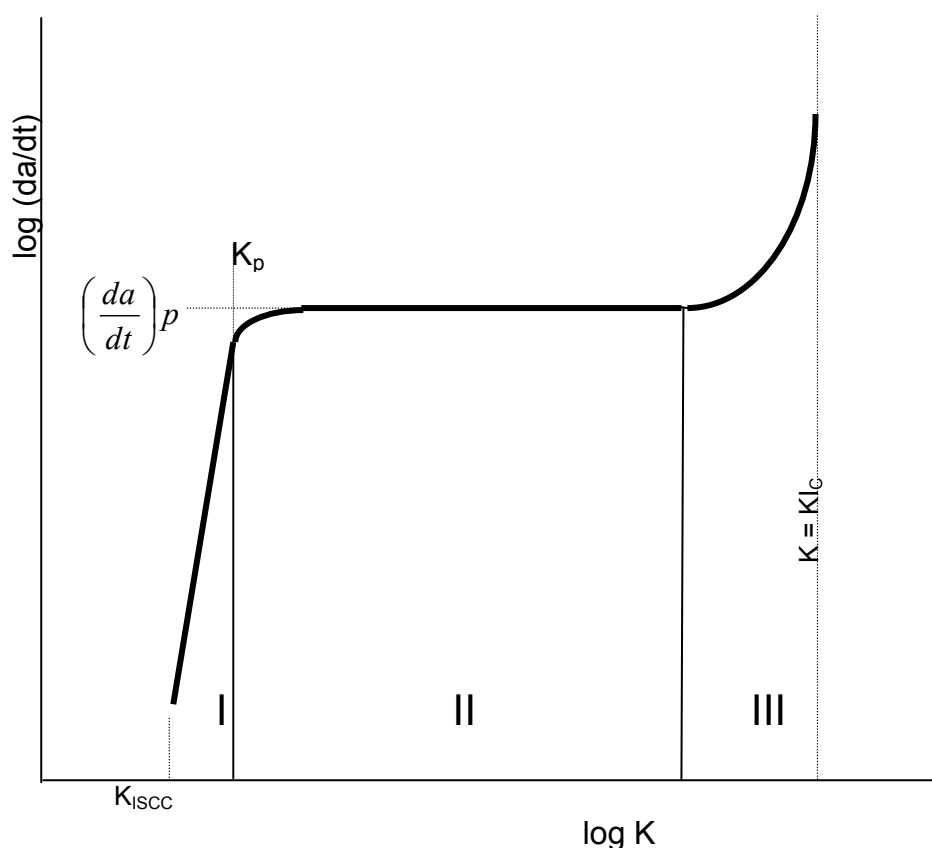
Studium korozního praskání lze rozdělit do [1]:

- 1) Stanovení podmínek pro vznik mikrotrhliny na povrchu součásti
- 2) Stanovení podmínek pro subkritický růst mikrotrhlin
- 3) Stanovení podmínek pro subkritický růst makrotrhliny

Předložená disertační práce je věnována etapě subkritického růstu makrotrhliny, a to zejména proto, že vychází z praktických experimentů provedených na materiálech komponent reálně vyrobených, u nichž již není možné ovlivnit ani samotný proces výroby či technologie, ani provozní podmínky, které jsou diktovány technickými podmínkami provozu konkrétní jaderné elektrárny.

Protože subkritický růst trhlin probíhá s ohledem na provozní podmínky (teplota) a materiálové parametry (houževnaté oceli) mechanismem stabilního růstu tvárné trhliny, je nutné jej kvantifikovat příslušnými parametry lomové mechaniky [8]. Stabilní růst trhlin je možné popsat na základě parametrů lineární lomové mechaniky, jímž bývá obvykle zvolen faktor intenzity napětí K [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$] nebo pomocí parametrů elasto – plastické lomové mechaniky δ [mm] – rozevření čela trhliny nebo J-integrálu [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$] [8].

Pro stanovení životnosti komponenty je důležitá znalost rychlosti růstu korozní trhliny a hodnoty K_{ISCC} . K interpretaci průběhu korozního praskání je obvykle používána závislost logaritmu rychlosti růstu korozní trhliny na logaritmu hodnoty faktoru intenzity napětí K (obr. 6).



Obr. 6: Kinetika růstu korozní trhliny (převzato ze [8])

Při hodnocení kinetiky růstu trhliny vlivem procesu korozního praskání je možné pozorovat 3 etapy, viz obr. 6. Ve stádiu I je dobře patrná vysoká závislost rychlosti růstu trhliny na faktoru intenzity napětí. Toto stádium je ukončeno po dosažení hodnoty K_p . Ve stádiu II je rychlost trhliny prakticky nezávislá na faktoru intenzity napětí. V tomto stádiu se uplatňuje především vliv elektrochemických reakcí či kinetika transportu aniontů a kationtů

k čelu trhliny před faktory mechanického původu. Ve stádiu III dochází k opětovnému nárůstu rychlosti trhliny da/dt až do dosažení lomové houževnatosti K_{IC} .

2.2 Mechanismy subkritického růstu korozní trhliny

Z literatury jsou pro systém ocel – vodní prostředí známy dva základní mechanismy subkritického růstu trhliny v důsledku korozního praskání [9]:

- 1) anodické rozpouštění na čele rostoucí trhliny
- 2) vodíkové zkřehnutí mikroobjemu materiálu před čelem rostoucí trhliny

O uplatnění jednotlivých mechanismů rozhodují především následující faktory [8]:

- 1) materiálové charakteristiky, především chemické složení, mikrostruktura (i typ mřížky) a mez kluzu,
- 2) parametry vodního prostředí – teplota, korozní potenciál, pH, čistota (a s ní spojená vodivost) nebo koncentrace aniontů,
- 3) historie zatěžování – průběh zatěžujících sil, rychlost deformace na čele trhliny

Oba mechanismy mohou působit současně a nelze je vzájemně jednoznačně oddělovat. Důvodem je uvolňování atomů vodíku při hydrolyze iontů železa, ke které dochází při anodickém rozpouštění na čele trhliny [8].

Pro pochopení interakce napětí, materiálu a vodního prostředí je třeba nejprve vysvětlit příčiny vedoucí k růstu trhlín v důsledku korozního praskání [10]. Základem této teorie jsou elektrochemické procesy probíhající na čele rostoucí trhliny.

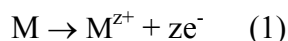
2.2.1 Elektrochemické procesy na čele rostoucí trhliny

Za jednu z hlavních příčin korozního praskání ocelí ve vodních prostředích o zvýšené teplotě a tlaku bylo na základě teoretických i experimentálních prací určeno odlišné složení vodního prostředí v objemu roztoku a u špice trhliny [11-16]. Makrotrhlina, definovaná vysokým poměrem délky k šířce, představuje stíněný prostor s omezenou možností cirkulace a obnovy roztoku. Uvnitř trhliny pak tímto může dojít ke koncentraci nečistot, a tím i ke zvýšení agresivity prostředí [11-16].

Podle kinetické teorie elektrodového potenciálu v sobě elektrochemická reakce zahrnuje dvě dílčí reakce, a to anodickou (oxidační) a katodickou (redukční), které jsou vzájemně spřaženy a jejich rychlosti jsou ekvivalentní, pokud korodujícím kovem neprochází žádný vnější proud. Ke změně některé z reakcí je tak nutné odchýlení elektrodového potenciálu od

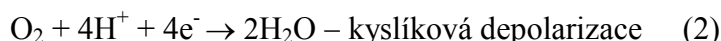
rovnovážné polohy. Tato změna je nazývána polarizací [7]. Není nezbytně nutné, aby anodová a katodová reakce probíhaly v korozním článku na oddělené anodě a katodě. Při homogenitě povrchu kovu mohou tyto reakce probíhat současně na tomtéž povrchu a dojde ke splnutí funkcí anody a katody. Ve skutečných podmínkách však není povrch kovu zcela homogenní a dílčí anodická a katodická reakce probíhají přednostně na určitých místech povrchu [7].

Anodická reakce odpovídá oxidaci kovu a lze ji popsat chemickým vztahem



Uvolňující se elektrony se pak bezprostředně spotřebovávají depolarizační – katodickou reakcí. Při korozních pochodech jsou nejčastějšími depolarizátory ionty vodíku (vodíková depolarizace) nebo kyslík rozpuštěný v elektrolytu (kyslíková depolarizace).

Depolarizační reakce pak mají následující tvary:



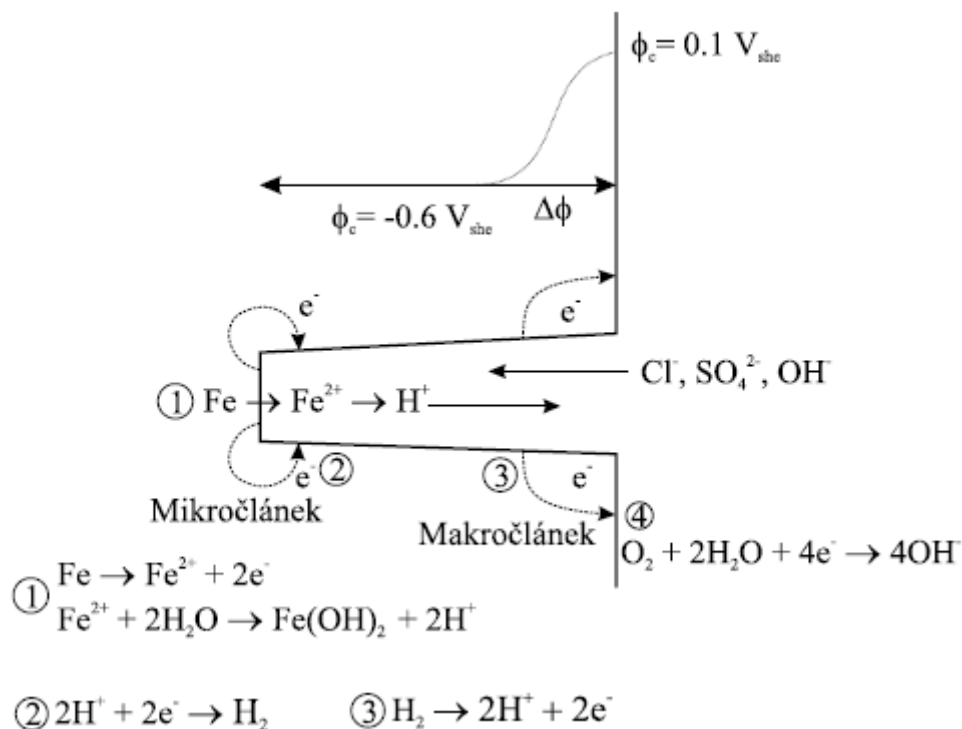
Jako depolarizátory mohou kromě kyslíku a vodíku vystupovat i kationty ušlechtilejších kovů (např. Cu^{2+} , Cu^{+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}), které se mohou při katodické reakci redukovat až na kovovou formu. Příkladem je vylučování mědi na železe [17].

Při vyšších rychlostech korozních reakcí je kyslík rozpuštěný v korozním prostředí uvnitř trhliny rychle spotřebováván. Zatímco je korozní potenciál na povrchu kovu v provzdušněné vodě řízen kyslíkovou depolarizací s hodnotou korozního potenciálu přibližně $+0,1V_{SHE}$, s klesající koncentrací rozpuštěného kyslíku roste podíl vodíkové depolarizace a při veškeré spotřebě kyslíku uvnitř trhliny (nulová koncentrace kyslíku) je korozní potenciál na čele trhliny určen vodíkovou depolarizací s korozním potenciálem přibližně $-0,6V_{SHE}$. Vzhledem k omezenému přísunu dalšího kyslíku k ústí trhliny bude korozní potenciál v trhlíně jednoznačně určen vodíkovou depolarizací [11].

Gradient potenciálu je společně s elektrochemickými reakcemi v bezprostřední blízkosti trhliny znázorněn na obr. 7.

Při hydrolyze iontů železa Fe^{2+} , uvedené v rovnici 1 na obr. 7, dochází k vývoji vodíkových iontů, které okyselují vodní prostředí u čela trhliny a zároveň mohou být absorbovány na čele trhliny a následně transportovány do oblastí, ve kterých vyvolávají

zkřehnutí. Tímto způsobem dochází ke společnému uplatnění mechanismů anodického rozpouštění a vodíkového zkřehnutí.



Obr. 7: Schéma trhliny znázorňující gradient potenciálu, který ovlivňuje chemické složení roztoku na čele trhliny (převzato z [13])

2.2.2 Mechanismus anodického rozpouštění

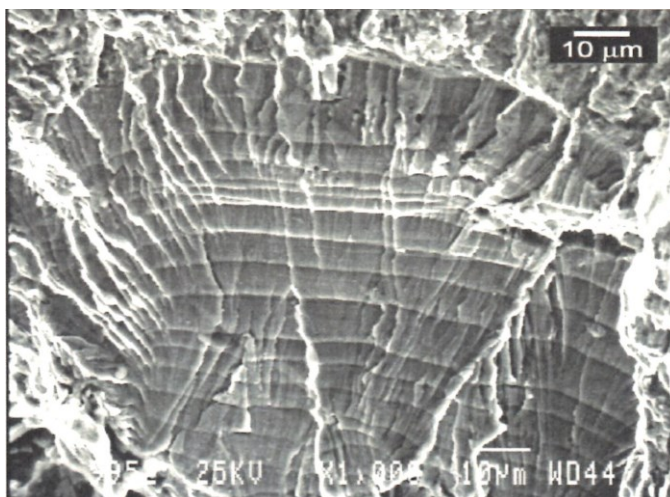
Z literatury [14, 18-24] je známo, že ke stabilnímu růstu trhliny v důsledku korozního praskání ve vodních roztocích o vysoké teplotě a tlaku dochází v případě nízkolegovaných bainitických ocelí nebo austenitických korozivzdorných ocelí především mechanismem anodického rozpouštění.

Ke stabilnímu růstu trhliny mechanismem anodického rozpouštění dochází na základě periodického opakování procesu porušování oxidického filmu na čele rostoucí trhliny, anodického rozpouštění a následné pasivace obnažených povrchů.

Dojde – li k porušení pasivního filmu, je obnažené čelo trhliny vystaveno působení vodního prostředí, jehož agresivita závisí na koncentraci aniontů u čela trhliny. Agresivní prostředí je u špičky trhliny udržováno gradientem potenciálu mezi ústím trhliny a jejím čelem, který závisí na koncentraci kyslíku rozpuštěného ve vodě. V případě nízkolegovaných bainitických ocelí, jejichž představitelkou je ocel 10GN2MFA, hraje důležitou úlohu i obsah

síry v oceli, zejména tvar, velikost a rozložení vměstků typu MnS [8]. Pokud tyto vměstky protíná rostoucí trhlina, uvolňují se na jejím čele anionty síry. Rozpuštění těchto vměstků rovněž přispívá ke zvýšení agresivity vodního prostředí a zintenzivnění procesu korozního praskání. S rostoucí rychlostí růstu trhliny dochází k protínání většího počtu vměstků MnS, rozpuštění aniontů síry do roztoku, a tím ke zvýšení agresivity prostředí. Z této představy je pak možné stanovit minimální koncentraci sulfidů v roztoku a minimální rychlost šíření trhliny, při nichž dojde v materiálu k subkritickému růstu trhliny procesem korozního praskání [25]. Bainitické nízkolegované oceli s obsahem síry vyšším než 0,01 hm. % jsou tak pokládány za náchylné ke koroznímu praskání [11].

O etapovitém charakteru procesu porušení oxidického ochranného filmu, anodického rozpouštění a další pasivace obnažených povrchů na čele trhliny svědčí i fraktografické znaky na lomových plochách vytvořených stabilním růstem trhliny, jejichž charakter a uspořádání připomíná striace (viz obr. 8) [10].



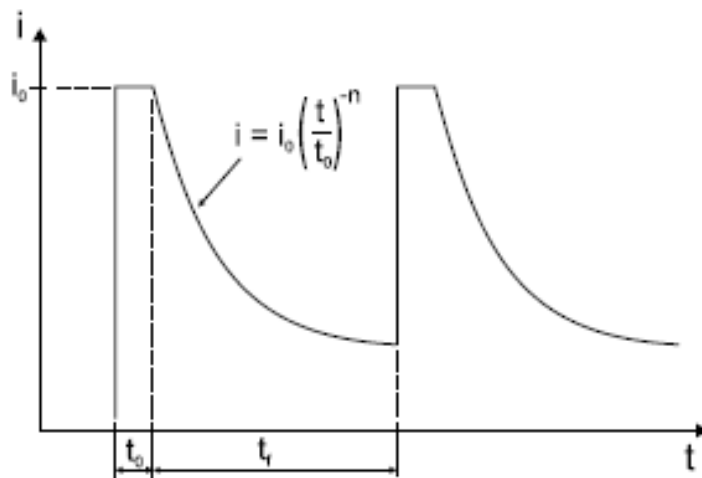
Obr. 8: Mikromorfologie lomové plochy při pomalém zatěžování C(T) tělesa svědčící o etapovitém charakteru mechanismu anodického rozpouštění (ocel 08Ch18N10T, odvzdušněná DEMI voda + 100 ppm Cl⁻)

Kinetika růstu trhliny mechanismem anodického rozpouštění závisí na rychlosti porušování pasivního filmu (interakce napětí – materiál), rychlosti obnovy vodního prostředí na čele trhliny (interakce napětí – prostředí) a rychlosti pasivace obnažených povrchů na špici trhliny (interakce materiál – prostředí).

Rychlost růstu trhliny mechanismem anodického rozpouštění lze vyjádřit pomocí Faradayova zákona jako úbytek množství kovu rozpuštěného na čele trhliny [18].

$$v = \frac{da}{dt} = \frac{M}{z \cdot \rho \cdot F} \cdot i(t) \quad (4)$$

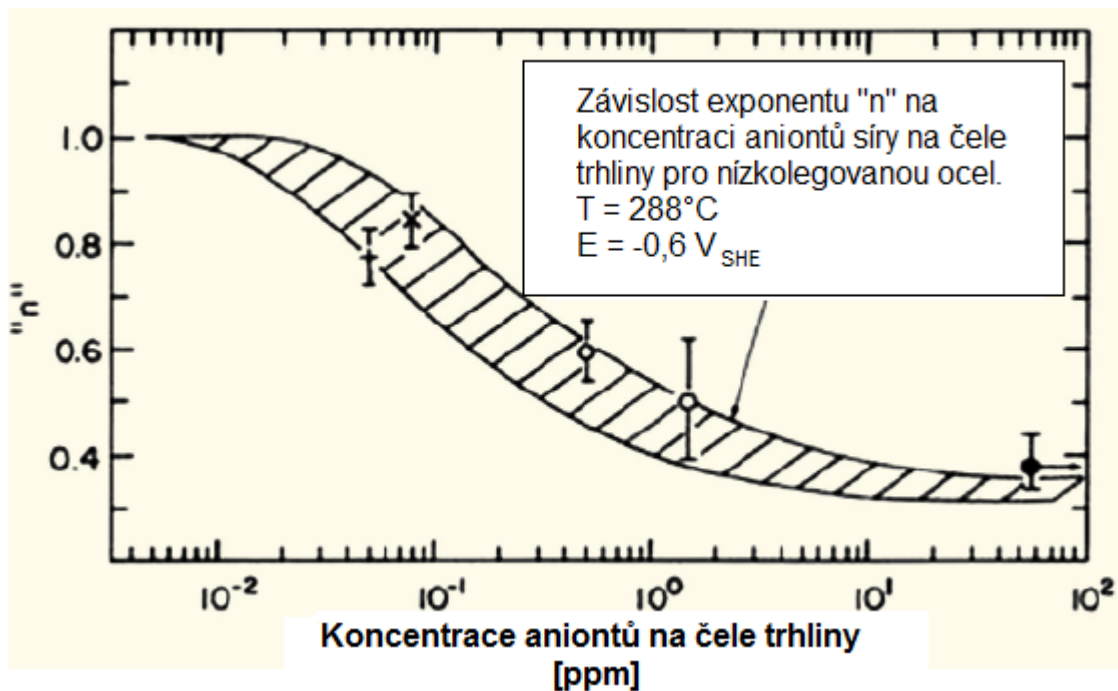
Po porušení ochranného oxidického filmu se obnažený povrch kovu téměř ihned začne opět pasivovat. Tato změna se projeví poklesem korozního proudu spojeného s probíhající oxidací atomů kovu. V práci [18] byla pro nízkolegované bainitické oceli a austenitické korozivzdorné oceli experimentálně zjištěna závislost proudové hustoty na čase uvedená na obr. 9.



Obr. 9: Schematické znázornění průběhu proudové hustoty během korozní reakce na čele rostoucí trhliny (převzato z [26])

V práci [27] byla stanovena závislost exponentu n na koncentraci aniontů S^{2-} na čele trhliny pro nízkolegovanou bainitickou ocel. Experimenty byly provedeny při teplotě 288°C pro koncentrace aniontů S^{2-} na čele trhliny v rozsahu 0,15 – 100 ppm při potenciálu $-0,6 \text{ V}_{\text{SHE}}$ a stanovena závislost změny exponentu n na koncentraci aniontů S^{2-} . Výsledná závislost je uvedena na obr. 10.

Z obr. 10 jednoznačně vyplývá ovlivnění kinetického procesu pasivace obnaženého čela trhliny (parametrů i_0 , t_0 , n) koncentrací aniontů S^{2-} . Se zvyšujícím se obsahem síry v oceli a koncentrací kyslíku ve vodě se koeficient n snižuje. Pro koncentraci aniontů S^{2-} se podle Forda [27] a obr. 10 mění v rozmezí 0,35 – 1. Zároveň je tím potvrzen výše uvedený a vysvětlený vliv množství, velikosti a rozložení vměstků MnS před čelem korozní trhliny.



Obr. 10: Závislost exponentu n na koncentraci aniontů S^{2-} na čele trhliny (převzato z [27])

Z experimentálních výsledků byly v práci [18] navrženy Fordem a Andresenem následující vztahy pro průměrnou rychlost korozní trhliny.

$$\bar{v} = 2,25 \cdot 10^{-4} \cdot (\dot{\varepsilon}_{ct})^{0,35} \quad \dots \text{pro koncentrace aniontů } S^{2-} > 2 \text{ ppm} \quad (5)$$

a

$$\bar{v} = 10^{-2} \cdot (\dot{\varepsilon}_{ct})^{1,0} \quad \dots \text{pro koncentrace aniontů } S^{2-} < 2 \text{ ppm} \quad (6)$$

Na kinetiku subkritického růstu trhliny má významný vliv i rychlost deformace na čele trhliny, která má rozhodující vliv na četnost porušování oxidického filmu na čele trhliny. Při nízkých rychlostech deformace čela trhliny se ochranný film stačí rychle obnovovat a k subkritickému růstu trhliny v důsledku korozního praskání nedochází [18]. Při vyšší rychlosti deformace klesá čas do porušení oxidického filmu a roste doba, po kterou je obnažený povrch kovu vystaven koroznímu prostředí [21]. Řídicím procesem rychlosti růstu trhliny je tedy v tomto případě pouze kinetika anodického rozpouštění. Na obr. 6 se tato skutečnost projeví nezávislostí růstu trhliny na faktoru intenzity napětí (oblast II). Po dosažení kritické hodnoty rozevření čela trhliny δ_{krit} dochází k počátku stabilního růstu tvárné trhliny v důsledku mechanického porušování, a tím ke zvýšení rychlosti růstu trhliny (oblast III na obr. 6). Oproti zkoušení kovů na vzduchu, kdy je další růst trhliny závislý na dodávání dalšího

vnějšího napětí, se může korozní trhlina šířit i při konstantním napětí. Podmínkou však je, že bylo dosaženo hodnoty faktoru intenzity napětí vyšší než prahové K_{ISCC} .

K porušování oxidického filmu a dalšímu růstu trhliny pak dojde jedním z následujících mechanismů:

- na čele trhliny vzniká creep [18, 28]
- při posunutí čela trhliny dostatečně daleko vzniká gradient plastické deformace, který následně poruší ochranný film [29]
- ochranný film se pomalu rozpouští v agresivním prostředí před čelem trhliny [28]

Pro konstantní zatížení byl v práci [18] odvozen následující vztah pro rychlost deformace na čele trhliny:

$$\dot{\varepsilon}_{ct} = C_1 \dot{\varepsilon}_{creep} + C_2 \left(\frac{v}{x} \right) \quad (7)$$

A pro pomalé zatěžování byl v práci [20] odvozen vztah pro rychlost deformace na čele trhliny ve tvaru:

$$\dot{\varepsilon}_{ct} = C_3 \dot{\varepsilon}_{apl} + C_4 \left(\frac{v}{x} \right) \quad (8)$$

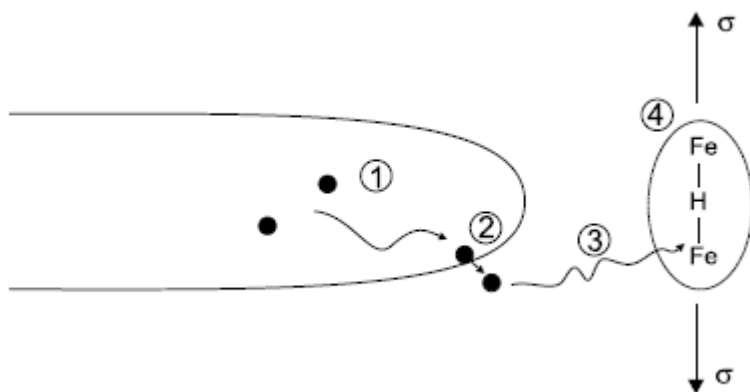
Ze vztahu (8) je patrné, že rychlost deformace na čele korozní trhliny je významně závislá na rychlosti korozní trhliny. Posuv napěťového čela trhliny o vzdálenost x totiž vede k aktivaci nových dislokačních zdrojů, a tím i ke zvýšení rychlosti deformace na čele trhliny nad hodnotu odpovídající rychlosti stacionární trhliny [30].

Experimentální ověření navržených modelů provedl Ford v práci [27]. Použitým materiálem byly nízkolegované bainitické oceli A533 a A508, používané pro výrobu komponent jaderných elektráren typu PWR. Zkoušky probíhaly při teplotě 288°C pro různé korozní potenciály a průběh zatěžování odpovídající procesům korozního praskání (nízká rychlost aplikované deformace) a konstantního zatěžování (creep). Při aplikaci nízkých rychlostí deformace na čele trhliny byl pozorován pokles rychlosti korozní trhliny v důsledku nemožnosti udržovat koncentraci aniontů S^{2-} na čele trhliny.

2.2.3 Mechanismus vodíkového zkřehnutí

Druhým důležitým mechanismem subkritického růstu trhlin ve vodním prostředí je mechanismus vodíkového zkřehnutí. Za určitých podmínek degraduje působení vodíku ve

strukturu materiálu křehkolomové chování většiny konstrukčních ocelí. K vodíkovému zkřehnutí může dojít při vystavení zatíženého kovu prostředím obsahujícím vodík nebo je jeho vývoj důsledkem elektrochemických reakcí na čele trhliny. V konečné fázi vede vodíkové zkřehnutí ke snížení houževnatosti a kohezní pevnosti materiálu projevující se změnou mikromechanismu porušování.



Obr. 11: Schematické znázornění procesu vodíkového zkřehnutí (převzato z [26])

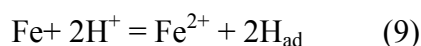
Proces stabilního růstu trhliny v důsledku vodíkového zkřehnutí lze shrnout do následujících dějů, které na sebe navazují a jsou schematicky znázorněny na obr. 11 [10]:

- 1) transport vodíku z prostředí k povrchu kovu
- 2) adsorpce a absorpce na povrchu kovu
- 3) difúze mřížkou kovu do míst, ve kterých vyvolává zkřehnutí
- 4) interakce s atomy kovu vyvolávající snížení kohezní pevnosti zrn, ovlivnění pohybu dislokací atd.

Výsledná rychlost růstu trhliny je pak řízena nejpomalejším z uvedených procesů [10].

Jak již bylo uvedeno, k adsorpci vodíku dochází nejčastěji z elektrolytu v důsledku korozních reakcí. Nejdůležitější korozní reakce obecně vedoucí k vývoji vodíku jsou [31]:

- 1) Anodické rozpouštění železa (Volmerova rovnice):



- 2) Opětné spojení adsorbovaného vodíku na molekulární: (Tafelova rovnice):



3) Absorpce

$$H_{\text{ad}} = H_{\text{rozpuštěný}} \quad (11)$$

Koncentraci vodíku lze pak obecně stanovit ze Sievertsova zákona ve tvaru:

$$c_H = K_s \cdot p(H_2)^{1/2} \quad (12)$$

Ze Sievertsova zákona (12) byla stanovena rovnovážná rozpustnost vodíku v železe α , která není vystavena působení vnějšího namáhání, ve tvaru [32]:

$$c_H = 0,00184 \cdot (p_H)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad (13)$$

Vzájemný vztah rovnic (9-11) pak určuje aktivitu vodíku na povrchu kovu a_H , která je do značné míry ovlivňována katalyzátory a inhibitory v roztoku, přítomností legujících prvků a nečistot na povrchu kovu [33-39]. Aktivita vodíku v oceli je definována jako koncentrace vodíku c_H vztažená na koncentraci vodíku při teplotě $T = 0^\circ\text{C}$ a parciální tlaku vodíku $p_H^0 = 1$ bar a matematicky ji lze vyjádřit ve tvaru:

$$a_H = \frac{c_H}{c_H^0} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^0}\right)^{1/2} \quad (14)$$

V případě, že je zintenzivněna reakce anodického rozpouštění (9) – například přítomností síry v oceli ve formě vměstků MnS a rekombinační rovnice (10) se např. vlivem arseničnanů zpožďuje, dochází k výraznému nárůstu aktivity vodíku na povrchu oceli a jeho následné absorpci [31].

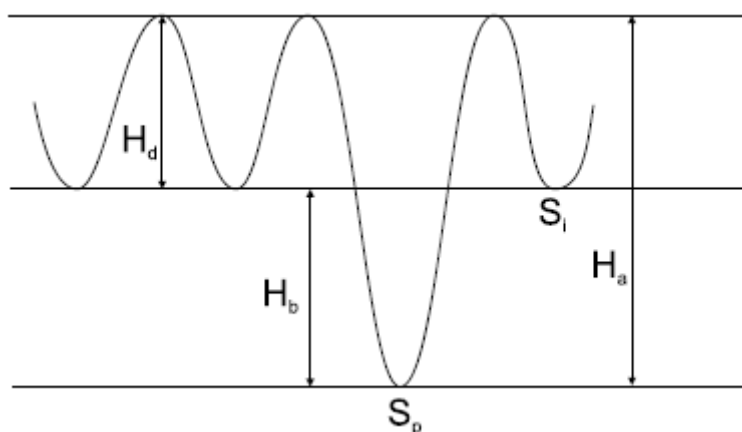
Vodík je velmi nebezpečný především ve feritických ocelích, kde vzhledem k jejich kubické prostorově centrované mřížce snadněji difunduje k defektům, na nichž jeho nepříznivý vliv na křehkolomové vlastnosti oceli narůstá [31].

Difúzní chování vodíku bylo mj. zpracováno McNabbem a Fosterem [40], podle nichž vodík difunduje mřížkou zcela náhodně, ale má snahu přednostně se zachycovat na místech, která jsou nazývána vodíkovými pastmi. Vodíkové pasti mají k vodíku vysokou vazebnou entalpii oproti místům v neporušené krystalové mřížce. Atom vodíku je schopen opustit vodíkovou past až po překročení aktivační energie H_a , která je vyšší než aktivační energie pro

difuzi vodíku z jedné intersticiální polohy do druhé H_d . Schéma rozložení energie atomu vodíku v blízkosti vodíkové pasti je schematicky znázorněno na obr. 12. Příklady vodíkových pastí jsou dutiny, hranice zrn, mezifázová rozhraní, dislokace atd., přičemž hodnota vazebné energie závisí na typu pasti a na koncentraci vodíku v pastech. Její stanovení je však rovněž významně závislé na experimentální technice, kterou byla zjišťována [32, 41-45].

Efektivní rozpustnost vodíku v pastech je pak možné vyjádřit vztahem [8].

$$\frac{c_b}{1-c_b} = \frac{1}{1-c_H} \exp\left(\frac{H_b}{RT}\right) \quad (15)$$



Obr. 12: Schéma rozložení energie atomu vodíku v blízkosti vodíkové pasti (převzato z [26])

Hodnoty vazebných entalpií se v různých literaturách významně liší, přičemž je evidentní, že velkou roli při jejich stanovení hraje metoda experimentálního zjišťování. V literatuře [40] jsou pak vodíkové pasti děleny na tzv. silné a slabé, přičemž kritériem pro toto dělení je hodnota vazebné entalpie.

$H_b < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pro slabé pasti

$H_b > 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pro silné pasti

Silné pasti jsou obvykle nasyceny při nízkých hodnotách aktivity a koncentrací vodíku a neovlivňují koeficient difuze vodíku, zatímco obsazení mělkých pastí se liší s růstem či poklesem aktivity a koncentrace vodíku během difuzních experimentů nebo koroze [40].

Na rozpustnost a difuzivitu vodíku v oceli mají rovněž vliv i legující prvky jako např. Ti, Zr, V, Nb, Cr, Si a Mo a jejich karbidy a nitridy. Je známo, že přísada fosforu zvyšuje

absorpci vodíku, stejně jako síra, selen, arsen, antimon a cín [33, 37, 38, 39]. Zatímco křemík snižuje rozpustnost vodíku, chrom snižuje difuzní koeficient vodíku při zachycování na pastech [46].

Z metalurgického hlediska je důležitá znalost chování vodíku v jemnozrnných mikrolegovaných ocelí. Vzhledem k jejich dobrým mechanickým vlastnostem – vysoké pevnosti a dobré houževnatosti – se tyto typy ocelí používají v mnoha aplikacích [31]. Jejich mikrostruktura je stabilizovaná jemnými karbidy, nitridy a karbonitridy vanadu, niobu a titanu, které významným způsobem brání pohybu dislokací. Tyto precipitáty tvoří výhodná místa pro atomy vodíku, patří tedy mezi efektivní vodíkové pasti. V práci [31] byl vliv mikrolegujících prvků na chování vodíku v tomto typu ocelí experimentálně studován na binárních slitinách Fe-Me a ternárních slitinách Fe-Me-C a Fe-Me-N, kde kovy Me tvořily Mo, V, Nb, Zr a Ti. V nerovnovážném stavu se projevoval značný vliv legujících prvků, stejně tak i jejich precipitátů. Difuzní koeficient vodíku ve slitinách Fe-Me výrazně klesal s rostoucí velikostí atomu přísady v pořadí V – Mo – Ti – Nb a Zr [47]. V důsledku toho roste rozpustnost vodíku, což je zapříčiněno slabými vodíkovými pastmi a zvětšením intersticiálních míst v blízkosti substitučních atomů. Experimentálně stanovené vazebné energie se pohybovaly mezi $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ v případě vanadu a $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ v případě zirkonia [47]. Difuzní koeficient vodíku rovněž klesal v přítomnosti karbidů a nitridů mikrolegujících prvků přibližně o jeden řád [47]. Množství rozpuštěného vodíku je především určeno výskytem silných pastí s vazebnými energiemi mezi $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ v případě ternárního systému Fe-Nb-N a $60,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro systém Fe-Ti-N. Ačkoli je předpokládáno množství slabých vodíkových pastí přibližně o 2-3 řády větší než silných pastí, analýza v práci [31] prokázala uchycení více než 96% vodíku na silných pastech. Tento předpoklad platí pro aktivitu vodíku $a_{\text{H}} = 1$, ale množství volného vodíku v ideálním roztoku a slabých pastech narůstá v poměru k aktivitě vodíku a při kritické hodnotě $a_{\text{H}} > 100$ je větší než množství v silných pastech. V případě mikrolegovaných ocelí jsou tedy za silné pasti považována např. jádra dislokací, hranice zrn, zatímco slabými pastmi jsou místa prodloužení mřížky v blízkosti defektů.

Obecně lze shrnout, že difuzní koeficient vodíku v oceli se prudce snižuje při teplotách nižších než 200°C . Vázání vodíku na pastech v tomto případě probíhá při nižších entalpiích než na běžných intersticiálních místech [40].

Uvedená tvrzení jsou platná i pro případ nízkolegovaných ocelí, jejichž představitelkou je i v této práci studovaná ocel 10GN2MFA.

Obecně ovlivňuje vodík chování všech typů ocelí, nicméně je prokázáno, že k vodíkovému zkrěhnutí jsou nejvíce náchylné vysokopevné oceli. Kritickou mez pevnosti oceli, nad kterou

se dle experimentálních zkušeností uplatňuje mechanismus vodíkového zkrěhnutí, nelze konkretizovat. Působení vodíku je především funkcí koncentrace vodíku v oceli, aplikovaného zatížení a jeho koncentrace a mikrostruktury oceli. Obecně se však předpokládá, že oceli o mezi pevnosti překračující 1000 MPa jsou velmi náchylné k vodíkovému zkrěhnutí [48].

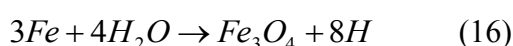
Při nízkých koncentracích vodíku je často velmi obtížné stanovit přesný mechanismus zkrěhnutí. Lomové plochy porušených hladkých zkušebních těles a těles s vrubem vykazují přechod od křehkého k houževnatému lomu.

Z předcházející analýzy je tedy zřejmé, že pro široké spektrum materiálů a vodního prostředí nelze vytvořit jednotný model popisující vodíkové zkrěhnutí. Všechny kombinace materiálů a vodního prostředí je proto nutné posuzovat odděleně. Vodík může ve struktuře materiálu významně ovlivnit povrchovou energii [49, 50], kohezní pevnost [51, 52] nebo napětí pro vznik a pohyb dislokací [53].

Po obecném úvodu věnovanému chování vodíku v ocelích, potažmo vodíkovému zkrěhnutí, bude následující část věnována vodíkovému zkrěhnutí jakožto jednomu ze dvou hlavních mechanismů korozního praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku.

Ve vodním prostředí dochází k uvolňování vodíku v prostředí před čelem trhliny především v důsledku následujících tří dějů:

1) Vodík v atomární podobě vzniká přímo na povrchu kovu podle reakce [54]:



2) Kationt vodíku je důsledkem hydrolyzy iontů kovů v roztoku řízené podle reakcí:



3) V případě nízkolegovaných bainitických ocelí může vodík vznikat během reakce H_2S , vzniklého po rozpuštění vměstku MnS, s povrchem kovu za vzniku FeS.

Podle Pourbaixova diagramu vzniká přes tloušťku oxidické vrstvy potenciálový gradient, kationty vodíku jsou tak taženy k povrchu, kde slouží jako depolarizátor za vzniku

atomárního vodíku. Protože je difuze vodíku v kovu o řád vyšší než v oxidu, může vznikající vodík až z 90% difundovat mřížkou [54].

V systému ocel – vodní prostředí závisí citlivost k vodíkovému zkřehnutí především na [8]:

- 1) Mezi kluzu a struktury materiálu
- 2) Obsahu nečistot segregujících na hranicích zrn

Míra uplatnění mechanismu vodíkového zkřehnutí pak závisí na [8]:

- 1) Způsobu namáhání (statické, cyklické s vlivem frekvence cyklování, asymetrie a tvar zátěžového cyklu)
- 2) Teplotě vody

Pro oceli s bainitickou nebo martenzitickou strukturou ve vodním prostředí může mít obecně koncentrace vodíku před čelem trhliny následující důsledky:

- 1) Je – li koncentrace vodíku rozpuštěného v matici nízká, nemá přítomnost vodíku před čelem rostoucí trhliny žádný vliv na její další růst.
- 2) Při současném působení tahového napětí může vést přítomnost vodíku ve struktuře ke stabilnímu růstu trhlín v důsledku korozního praskání. Nemusí však dojít ke změně mikromechanismu porušování oproti stabilnímu růstu trhliny na vzduchu. Lomovým znakem nízkolegovaných bainitických ocelí je v tomto případě v teplotním rozsahu 20-300°C (odpovídající rozsahu provozních teplot komponent jaderných elektráren) stabilní růst tvárné trhliny [8].

V pracích [53, 55] byl tento fakt vysvětlen uchycením vodíku v napěťovém poli dislokace. Tím je sníženo napětí pro pohyb dislokace, což přispívá k vyšší plasticitě kovu. Tento vliv se může projevit především při porušování můstků mezi důlky, kde snižuje napětí, při kterém dochází k plastické nestabilitě, jak bylo pozorováno v práci [56] při pomalém zatěžování bainitické oceli A533 v prostředí plynného vodíku.

V práci [57] byla jako příčina korozního praskání uvedeno přitahování vodíku rozpuštěného v matici k rozhraní sekundární fáze – matrice kovu, následkem čehož došlo ke snížení její povrchové energie a tím i kohezní pevnosti. Vodík může rovněž stabilizovat submikroskopické trhlíny na rozhraní sekundární fáze – matrice před jejich konečným rozevřením [58]. Oba tyto jevy způsobují zvýšení počtu částic, na kterých dochází za dané deformace k nukleaci dutin. Kritický průměr sekundární částice, na které

dojde k nukleaci dutiny, se působením vodíku zmenší a lomu se tak bude účastnit větší množství částic. Na lomové ploše se pak tento efekt projeví zvýšením počtu důlků a zmenšením jejich rozměrů [59].

Velikost důlků vzniklých během zkoušek v prostředí vodíku byla na základě fraktografických pozorování tvárného lomu větší než v případě zkoušek v inertním prostředí [59, 60]. Vodík tedy může významně ovlivňovat růst dutin a jejich vzájemnou koalescenci. Atomární vodík rozpuštěný v mřížce difunduje k dutinám, kde rekombinuje na molekuly a jako plyn vyvíjí na stěny dutin tlak, jehož hodnota je určena rovnováhou s vodíkem rozpuštěným v mřížce. V případě, že je koncentrace vodíku v mřížce vysoká, je tlak vodíku v dutinách tak vysoký, že vede ke vzniku mikrotrhlin [59].

- 3) Třetím případem je vyvolání změny mikromechanismu porušování na základě působení vodíku ve struktuře. V tomto případě se na stabilním růstu trhlin v důsledku korozního praskání podílí mezikrystalová dekoheze původních austenitických zrn, a nebo transkrystalický kvazištěpný lom. K uplatnění mezikrystalové dekoheze dochází především u nízkolegovaných vysokopevných ocelí s martenzitickou strukturou nebo u nízkolegovaných bainitických ocelí, jejichž hranice zrn jsou oslabeny segregací povrchově aktivních prvků P, As, Sb a Sn. [61, 62]. Kohezní pevnost hranic zrn je tak snížena pod úroveň kohezní pevnosti mřížky a k lomu dochází přednostně po hranicích zrn.

Nezanedbatelný vliv na uplatnění mechanismu vodíkového zkřehnutí u nízkolegovaných ocelí s martenzitickou a bainitickou strukturou má i teplota vodního prostředí. Jak bylo uvedeno, je vodíkové zkřehnutí materiálu před čelem rostoucí trhliny důsledkem na sebe navazujících procesů, z nichž nejdůležitějšími jsou uvolnění vodíku elektrochemickými reakcemi na obnažených površích, rozpouštění vodíku v mřížce kovu a difuze vodíku do oblastí před čelem rostoucí trhliny. Dějem určujícím intenzitu procesu vodíkového zkřehnutí je proces nejpomalejší. Všechny uvedené děje jsou závislé na teplotě, proto je i uplatnění mechanismu vodíkového zkřehnutí závislé na teplotě vodního prostředí.

Koncentrace vodíku ve struktuře oceli je závislá na jeho adsorpci a absorpci na povrchu kovu, přičemž dochází k uplatňování rovnic (9) a (10). Část vodíku přechází do absorbovaného stavu, druhá část dle Tafelovy rekombinační rovnice přechází do molekulární podoby a uvolňuje se z povrchu kovu do roztoku.

Největší rychlosti absorpce bude dosaženo, pokud bude volný povrch kovu pokryt monoatomární vrstvou vodíku. S poklesem pokrytí povrchu klesá i množství absorbovaného vodíku [50]. Za nízkých teplot roste množství adsorbovaného vodíku s teplotou. Vzhledem k jeho slabé vazbě k volnému povrchu kovu dochází při laboratorní teplotě k jeho úbytku. Proto je rychlost absorpce nejvyšší okolo laboratorní teploty [63].

Největší překážkou pro absorpci vodíku na povrchu kovu je pasivační oxidická vrstva chránící povrch kovu. Při provozních teplotách komponent jaderných elektráren (tzn. vyšších než 200°C) je tato vrstva v odvdzdušněných vodních roztocích tvořena magnetitem Fe_3O_4 , který je kompaktní a brání přístupu vodního prostředí k povrchu kovu. Stejně tak je působením této oxidické vrstvy značně znesnadněn přístup vodíku z prostředí k povrchu kovu. Vodík se tedy může do mřížky kovu dostat pouze při mechanickém porušení ochranné pasivační vrstvy. Množství absorbovaného vodíku pak silně závisí na kinetice pasivace povrchu. Po absorpci je vodík schopen difundovat mřížkou kovu.

V případě martenzitických nízkolegovaných ocelí je výskyt korozního praskání mechanismem vodíkového zkřehnutí materiálu na čele rostoucí trhliny pozorován v teplotním rozsahu 20-90°C. Na růstu trhliny ve vodním prostředí se – na rozdíl od růstu trhlín na vzduchu – podílí i mezikrystalická dekoheze původních austenitických zrn. Kinetika růstu trhliny v důsledku korozního praskání je tak výrazně závislá na teplotě vodního prostředí [1].

Popis mechanismů korozního praskání nízkolegovaných martenzitických ocelí byl v práci [1] proveden na oceli typu 2P ve vodním prostředí o teplotě v rozmezí 24-275°C zatěžováním těles typu CT o tloušťce $B = 10$ mm a šířce $W = 50$ mm s předcyklovanou únavovou trhlinou jak v režimu plynulého zatěžování nízkou rychlostí posuvu příčnicku, tak i aplikací konstantního zatížení. Experimenty jednoznačně prokázaly růst rychlosti růstu korozní trhliny v závislosti na rostoucí teplotě vody. Ve druhé oblasti stádia korozního praskání je rychlost růstu trhliny závislá na faktoru intenzity napětí, na rozdíl například od další nízkolegované martenzitické oceli 38MnSiCrNi2Mo [1].

Po vynesení závislosti rychlosti růstu korozní trhliny da/dt na převrácené hodnotě teploty $1/T$ byla popsána rychlost šíření korozní trhliny rovnicí:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (19)$$

Stanovená aktivační energie $Q = 35\,430 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ byla v dobrém souladu s aktivační energií rozpustnosti vodíku v železe α stanovené v práci [32] ($Q = 28\,600 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Subkritický růst

korozní trhliny je tedy v případě vysokopevných martenzitických ocelí řízen mechanismem vodíkového zkřehnutí mikroobjemu materiálu před čelem rostoucí trhliny. Prahové hodnoty K_{ISCC} však na teplotě vody závislé nejsou a jsou funkcí meze kluzu materiálu. S rostoucí mezí kluzu klesá hodnota K_{ISCC} [1].

2.3 Příklady výskytu korozního praskání materiálů PG VVER 440 a VVER 1000 MW

2.3.1 Porušování můstků mezi otvory pro teplosměnné trubky ve studených kolektorech vyrobených z oceli 10GN2MFA

V letech 1986-1995 byly u 25 parogenerátorů na 9 jaderných elektrárnách provozovaných v bývalém SSSR zjištěny po 7 000 – 60 000 provozních hodinách trhliny v můstcích mezi otvory pro teplosměnné trubky ve studených kolektorech vyrobených z nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA pracujících přibližně při teplotě 260°C [3, 4]. Příčinou porušování můstků bylo korozní praskání iniciované z korozních důlků ve štěrbinách vzniklých ze sekundární strany při utěšňování teplosměnných trubek výbuchem do tělesa kolektoru [64, 65, 66]. Na setkání expertů pořádaném IAEA k problematice integrity kolektorů parogenerátorů VVER 1000 ve Vídni v roce 1993 [67] bylo konstatováno, že porušování můstků kolektoru je vážný problém i z pohledu bezpečnosti provozu jaderných elektráren, protože při náhlém porušení kolektoru by došlo k úniku radioaktivního primárního chladiva do ovzduší přes přepouštěcí stanice do atmosféry.

V případech porušených můstků v bývalém SSSR byly v důsledku metalurgických výrobních procesů v oceli detekovány nečistoty, především vměstky MnS, jejichž přítomnost výrazně snižuje odolnost oceli 10GN2MFA vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku. Od roku 1989 byla v bývalém SSSR navržena různá nápravná opatření týkající se výroby parogenerátorů a jejich provozních podmínek. Jedním z nápravných opatření byla optimalizace procesu výroby oceli 10GN2MFA pro tělesa kolektorů. Na základě technické specifikace TU 0893-014-00212179-2004 [68] bylo rozhodnuto, že pro výrobu tělesa a příruby primárního kolektoru bude použita ocel 10GN2MFA elektrostruskově přetavovaná. Touto technologií bude zajištěna vysoká čistota oceli s obsahem síry $S \leq 0,005\%$ a fosforu $P \leq 0,008\%$, a tím významně zvýšena její odolnost vůči koroznímu praskání.

Chemické složení oceli 10GN2MFA je uvedeno v tab. I.

V bývalém Československu (resp. České republice) bylo v letech 1991-1994 ve společnosti VÍTKOVICE a.s. vyrobeno 8 parogenerátorů pro jadernou elektrárnu Temelín. Ocel 10GN2MFA pro výrobu těles kolektorů byla vyráběna dle předpisu P-JE-01-07 [69]

metodou dvoustupňového vakuování za účelem snížení obsahu plynů a zajištění homogenního složení. Typické chemické složení oceli 10GN2MFA dosažené touto technologií je shrnuto v tab. II.

Tab. I: Chemické složení oceli 10GN2MFA v hm. %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Cu
0,08- 0,12	0,80- 1,10	0,17–0,37	≤0,02	≤0,02	≤0,03	1,8- 2,3	0,40- 0,70	0,03- 0,07	≤0,03

Tab. II: Chemické složení oceli 10GN2MFA těles kolektorů na JE Temelín dosažené technologií dvoustupňového vakuování v hm. %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Cu
0,10	0,86	0,27	0,008	0,009	0,19	2,16	0,43	0,05	0,08

Ani po 79 000 provozních hodinách nebylo na jaderné elektrárně Temelín pozorováno porušení těles kolektorů procesem korozního praskání. Nicméně ruská specifikace TU 0893-014-00212179-2004 uvádí, že tělesa kolektorů parogenerátorů VVER 1000 musí být vyrobena elektrostruskovým přetavováním. Obsah síry přitom nesmí překročit hodnotu 0,005% a obsah fosforu musí být nižší než 0,008%. Požadavky na chemické složení a mechanické vlastnosti oceli 10GN2MFA elektrostruskově přetavované (dále značeno jako 10GN2MFA-Š) pro výrobu primárních kolektorů dle ruské technické specifikace TU 0893-014-00212179-2004 jsou uvedeny v tab. III a IV.

O vlivu síry na korozní praskání nízkolegovaných bainitických ocelí bylo již pojednáno v kapitole 2 věnované analýze literárních poznatků o korozním praskání. Síra se vylučuje převážně ve formě vměstků MnS, které jsou ve vodním prostředí o teplotě nad 200°C snadno rozpustné. Pokud iniciovaná trhlinka některé tyto vměstky protíná, uvolňují se do roztoku na čele trhliny anionty síry S²⁻, které způsobují výrazné okyselení roztoku na čele trhliny. Nízkolegované bainitické oceli jsou děleny na oceli s nízkým a vysokým obsahem síry, přičemž hranice pro toto dělení je 0,010 hm. % síry. Oceli s obsahem síry převyšujícím 0,01 hm. % jsou pak pokládány za náchylné ke koroznímu praskání [18, 70, 71].

Nepříznivý vliv fosforu v oceli 10GN2MFA souvisí především s jeho spolupůsobením s niklem. Při nízkém obsahu uhlíku v oceli zaručuje zvýšená koncentrace niklu 1,7 – 2,1 hm. % v kombinaci s molybdenem prokalitelnost oceli. V publikacích [72, 73, 74]

však byla experimentálně prokázána náchylnost této oceli k vratné popouštěcí křehkosti vyvolané současným působením niklu a fosforu v oceli. Fosfor může při zvýšených teplotách snadno difundovat α mřížkou a obsazovat energeticky výhodná místa na hranicích původních austenitických zrn, hranic subzrn nebo distorzí mřížky. V důsledku obsazení těchto míst atomy fosforu dochází ke snížení jejich kohezni pevnosti. Obsah fosforu v distorzích je pak dán koncentrací fosforu v oceli a teplotě popouštění výrobku [72, 73, 74].

Tab. III: Chemické složení oceli 10GN2MFA vyžadované ruskou technickou specifikací TU 0893-014-00212179-2004 pro výrobu primárních kolektorů v hm. % [68]

	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al
min.	0,08	0,80	0,17	-	-	-	1,80	-	0,40	0,03	-	0,005
max.	0,12	1,10	0,37	0,008	0,005	0,30	2,30	0,30	0,70	0,07	0,015	0,035

Tab. IV: Požadavky na mechanické vlastnosti oceli 10GN2MFA pro výrobu primárních kolektorů dle TU 0893-014-00212179-2004 [68]

Teplota [°C]	R_e [MPa]	R_{p0,2} [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
20	345-590	-	540-700	18,0	60,0
350	-	min. 295	min. 490	15,0	55,0

V průběhu 90. let 20. stol. došlo ve společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a. s. k výrazné modernizaci technologického parku ocelárny, a tím i modernizaci výroby oceli 10GN2MFA. Nová technologie, využívající elektrickou obloukovou pec s následnou mimopecní rafinací na pánvové peci, vakuovým odplyněním a litím do kokil s ochranou licího proudu argonu, umožnila snížení obsahu síry v oceli pod 0,005% a snížení koncentrace fosforu pod 0,008%. Protože společnost VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a. s. nevlastnila zařízení na elektrostruskové přetavování oceli, bylo nutné prokázat, že ocel 10GN2MFA vyráběná její technologií (dále označované jako 10GN2MFA-A) je z pohledu chemického složení a uplatnění degradačních mechanismů rovnocenná oceli 10GN2MFA-Š elektrostruskově přetavované. Za tímto účelem byl pracovníky společností MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o. a CNIITMAŠ v Moskvě vypracován atestační program, v jehož rámci byla ve společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a. s. vyrobena tři tělesa kolektoru parogenerátoru VVER 1000 pro výrobu zkušebních těles a porovnání obou technologií výroby oceli. Hlavním cílem bylo potvrdit předpoklad, že je ocel

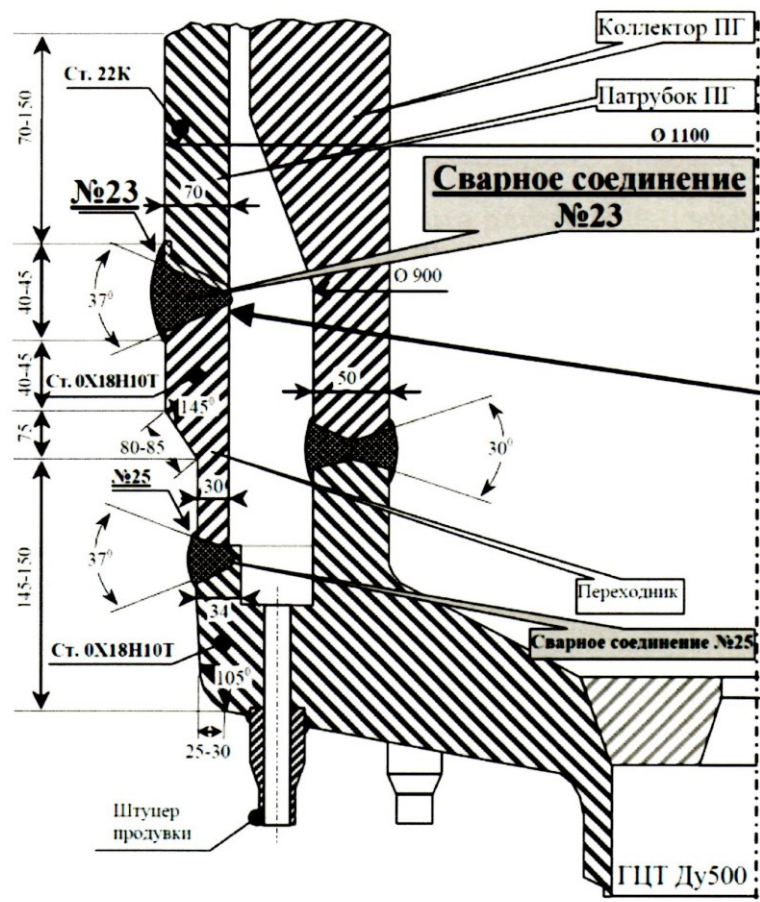
10GN2MFA vyrobená technologií VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a. s. ekvivalentní oceli 10GN2MFA elektrostruskově přetavované a striktní požadavek na použití oceli 10GN2MFA elektrostruskově přetavované na výrobu těles primárních kolektorů může být ruskými orgány zrušen [75, 76, 77].

2.3.2 Korozní praskání heterogenního svarového spoje 22K - 08Ch18N10T pláště parogenerátoru PG VVER 440 a primárního kolektoru (svarový spoj č. 23)

Na 8. ročníku konference „International Seminar on Horizontal Steam Generators“ konané v Podolsku v roce 2010 a zaměřené na horizontální parogenerátory byly prezentovány tři příspěvky popisující výskyt trhlin z vnitřní strany rozhraní I. návarová vrstva – základní materiál u heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T PG VVER 440 (svarový spoj č. 23) na Novovoroněžské a Kolské jaderné elektrárně [78, 79, 80]. Jedná se o spojení primárního kolektoru s tělesem parogenerátoru (viz obr. 13). Kolektor, sloužící k přívodu primární vody do parogenerátoru, je vyroben z austenitické korozivzdorné oceli 08Ch18N10T a s tělesem parogenerátoru, vyrobeném z uhlíkové oceli 22K, je spojen heterogenními svarovými spoji (viz obr. 13). V pracích [78, 79, 80] byly popsány obvodové trhliny, které byly iniciovány z vnitřní strany rozhraní 22K – I. návarová vrstva. Za hlavní příčinu tohoto porušování zde byla pokládána náchylnost I. návarové vrstvy k mezikrystalové korozi, která souvisí se vznikem nových fází na hranicích zrn po tepelném ovlivnění [17].

Ke spojení kolektoru s tělesem parogenerátoru heterogenními svarovými spoji byla u PG vyrobených ve společnosti VÍTKOVICE a. s. používána odlišná technologie. Proto bylo rozhodnuto posoudit vliv použité technologie na odolnost vůči koroznímu praskání [81].

Protože u dvou PG na JE Dukovany došlo při jejich výrobě k opakovanému tepelnému zpracování, bylo rozhodnuto posoudit také vliv opakovaného tepelného zpracování režimem 640°C / 5 h / pec na odolnost heterogenního svarového spoje č. 23 vítkovické provenience vůči koroznímu praskání ve vodních prostředích o teplotě 260°C [82].



Obr. 13: Schéma spojení kolektoru s tělesem parogenerátoru heterogenními svarovými spoji (převzato ze [78])

2.4 Shrnutí literárních poznatků o korozním praskání

Pro hodnocení korozního praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí za vysokých teplot a tlaku je nutné využít komplexních znalostí o chování materiálu v konkrétním prostředí. Znalost vzájemné interakce materiálových charakteristik, parametrů vodního prostředí a mechanického zatěžování je tedy klíčem k definování opatření vedoucích k eliminaci tohoto mezního stavu. Vnější zatížení v mnoha případech nelze ovlivnit, protože je dáno konstrukcí a provozem zařízení. Ve většině případů je tak nutné optimalizovat parametry vodního prostředí (úprava složení roztoku, pH, čistoty, a tím i vodivosti atd.) a materiálové charakteristiky (např. tepelným zpracováním).

Ve vodních prostředích o vysoké teplotě a tlaku jsou dobře známy a popsány dva hlavní mechanismy subkritického růstu korozní makrotrhliny, a to mechanismus anodického rozpouštění a mechanismus vodíkového zkrěhnutí. Oba mechanismy nelze navzájem oddělovat, protože anodické rozpouštění materiálu na čele trhliny je spojeno s hydrolyzou

vodíku, který může být následně absorbován do materiálu do oblastí, ve kterých způsobuje vodíkovou křehkost.

Ke stabilnímu růstu trhliny mechanismem anodického rozpouštění dochází na základě periodického opakování procesu porušování oxidického filmu na čele rostoucí trhliny, anodického rozpouštění a následné pasivace obnažených povrchů. Důležitým faktorem pro uplatnění mechanismu anodického rozpouštění je rovněž výskyt vměstků ve struktuře. Dobře známý je případ rozpouštění vměstků MnS ve struktuře nízkolegovaných bainitických ocelí. Pokud rostoucí trhlina protíná některý z těchto vměstků, dochází k uvolňování aniontů síry S^{2-} do roztoku, a tím zvýšení jeho agresivity. Ve výčtu důležitých faktorů majících vliv na kinetiku subkritického růstu trhliny nelze opomenout ani rychlost deformace na čele trhliny, která má rozhodující vliv na četnost porušování oxidického filmu na čele trhliny. Při vyšší rychlosti deformace klesá čas do porušení oxidického filmu a roste doba, po kterou je obnažený povrch kovu vystaven koroznímu prostředí. Řídícím procesem rychlosti růstu trhliny je tedy v tomto případě pouze kinetika anodického rozpouštění.

Mechanismus vodíkového zkřehnutí se odvíjí především od chování vodíku v oceli, jeho rozpustnosti, difuzivité nebo uchycování na vodíkových pastech, přičemž nezanedbatelný vliv na toto chování má přítomnost legujících prvků v oceli. V systému ocel – vodní prostředí závisí citlivost k vodíkovému zkřehnutí především na mezi kluzu, struktuře materiálu a obsahu nečistot segregujících na hranicích zrn. Míra jeho uplatnění pak úzce souvisí se způsobem namáhání a teplotou vody.

Závěr teoretické části práce byl věnován popisu známých a důležitých případů porušení komponent jaderných elektráren v důsledku korozního praskání ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku.

3. Cíle disertační práce

Na základě provedeného teoretického rozboru a nástinu problémů vyskytujících se v současné době na JE typu VVER byly pro experimentální část předkládané disertační práce „Korozní praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku“ vytyčeny následující cíle:

- 1) Provést hodnocení stádia subkritického růstu korozní trhliny ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku u nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA
- 2) Posoudit vliv technologie výroby oceli 10GN2MFA (elektrostruskově přetavované, vakuované) na odolnost vůči koroznímu praskání této oceli ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku.
- 3) Provést hodnocení stádia subkritického růstu korozní trhliny ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku u heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T.
- 4) Provést porovnání vlivu technologie svařování (rozdílných přídavných materiálů) na odolnost vůči koroznímu praskání heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T.
- 5) Posoudit vliv možného degradačního účinku opakovaného tepelného zpracování simulujícího vliv technologie případných oprav na odolnost vůči koroznímu praskání heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T vyrobeného v ČR.

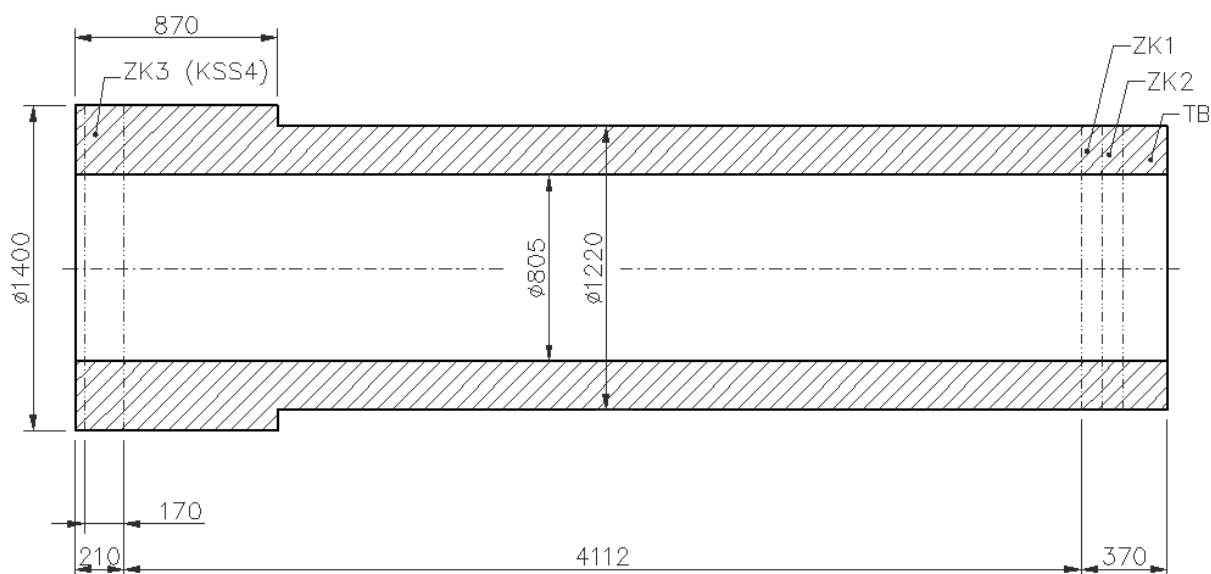
4. Realizace experimentálního programu

4.1 Experimentální materiál

4.1.1 Těleso kolektoru z oceli 10GN2MFA-A

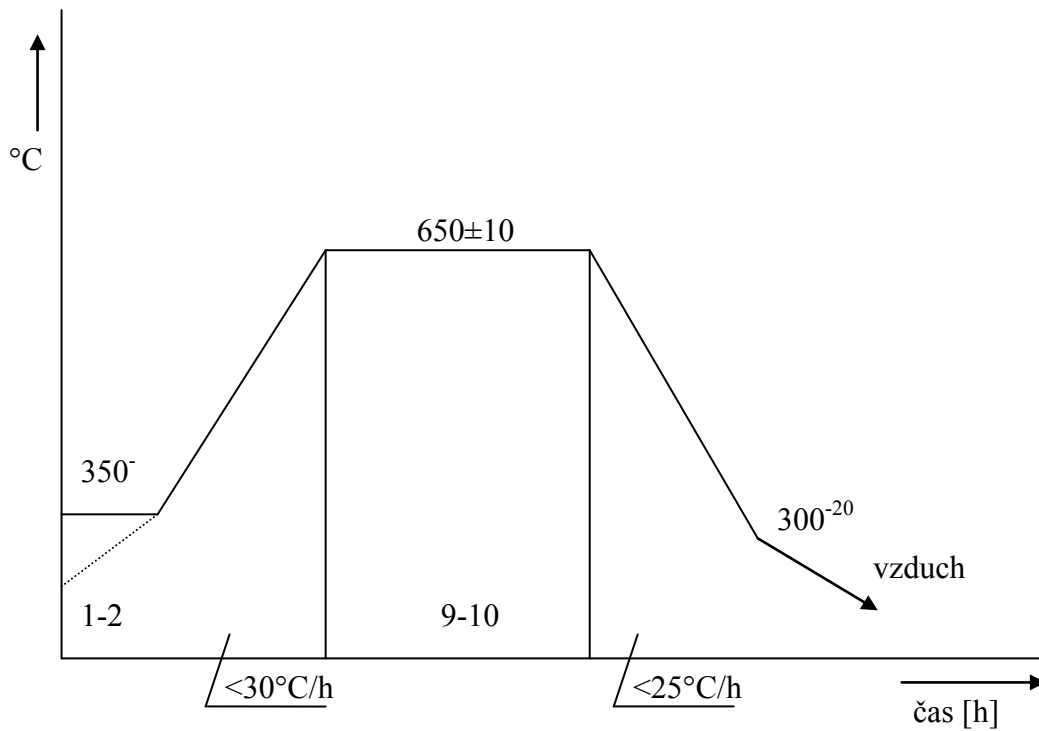
Pro posouzení vlivu technologie výroby oceli 10GN2MFA (elektrostruskové přetavování a technologie využívající elektrickou obloukovou pec s následnou mimopecní rafinací na pánvové peci, vakuovým odplyněním a litím do kokil s ochranou licího proudu argonu) na užité vlastnosti výkovků tělesa kolektorů byla ve společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a. s. vyrobena tři tělesa primárního kolektoru. Tvar a rozměry tělesa kolektoru po ohrubování a před jakostním tepelným zpracováním jsou uvedeny na obr. 14 [83].

Tělesa kolektoru byla dále rozdělena na několik zkušebních segmentů (ZK1, ZK2, ZK3) a pro hodnocení korozního praskání a lomového chování byl použit kroužek ZK1 rozdělený na 4 segmenty po přibližně 90°.

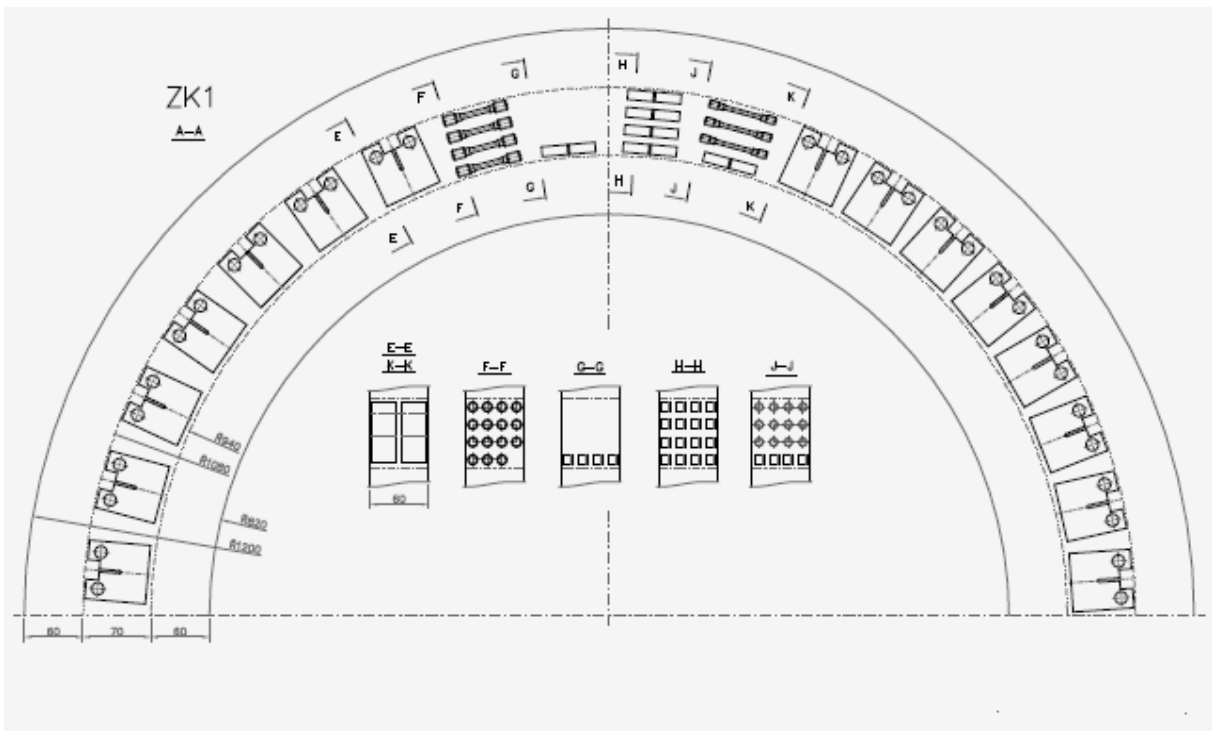


Obr. 14: Tvar a rozměry tělesa kolektoru po ohrubování a před jakostním tepelným zpracováním (převzato z [83])

Každý ze segmentů byl následně podroben simulačnímu žihání. Pro jeho provedení byl stanoven minimální možný režim žihání, který je z pohledu korozního praskání a křehkolomového chování materiálu maximálně nepříznivý (obr. 15).



Obr. 15: Režim simulačního žhání zkušebních segmentů těles kolektorů z materiálu 10GN2MFA (převzato z [83])



Obr. 16: Schéma odběru zkušebních těles ze segmentu kroužků ZK1 po simulačním žhání (převzato z [83])

Z odebraných segmentů po simulačním žihání byl následně proveden odběr zkušebních těles. Rozřezový plán segmentu tělesa kolektoru pro výrobu zkušebních těles je uveden na obr. 16.

Byly hodnoceny:

- 1) odolnost vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C
- 2) pevnostní a plastické vlastnosti na základě tahových zkoušek při laboratorní teplotě a zvýšených teplotách
- 3) lomové chování při teplotě 290°C
- 4) křehkolomové vlastnosti vyjádřené tranzitní teplotou

4.1.2 Heterogenní svarový spoj 22K – 08Ch18N10T

Druhá část experimentálních prací provedených za účelem hodnocení odolnosti konstrukčních ocelí vůči koroznímu praskání byla zaměřena na heterogenní svarový spoj 22K – 08Ch18N10T. Tyto typy svarů patří mezi kritické uzly jaderných elektráren typu VVER 440 z pohledu náchylnosti ke koroznímu praskání. Pro experimenty byly použity dva heterogenní svarové spoje vyrobené odlišnými technologiemi svařování (ruské a české provedení) lišícími se použitím různých přídavných materiálů a na základě nekonvenčních zkoušek a autoklávových zkoušek odolnosti vůči koroznímu praskání bylo provedeno jejich porovnání [81, 84, 85].

V bývalém SSSR byl tento svar vyráběn následujícími technologií:

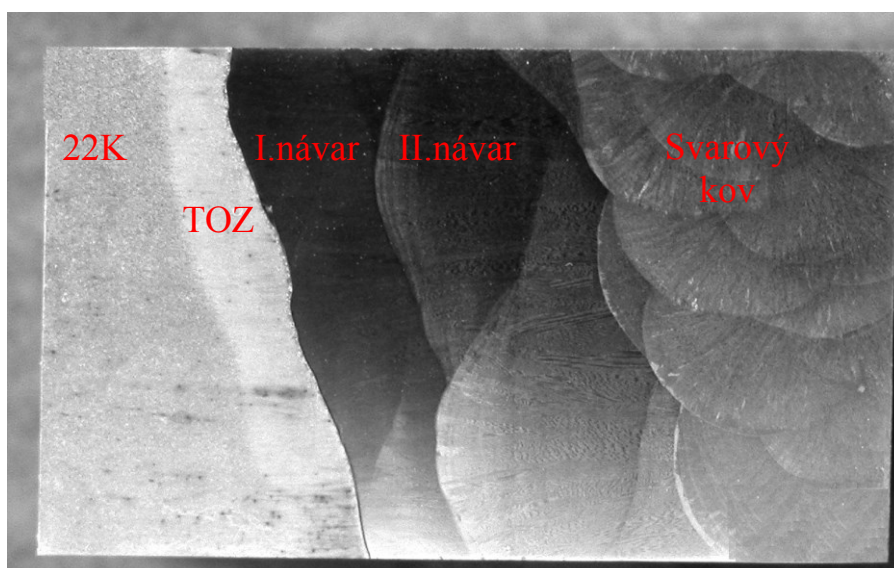
I. návar EA395/9, II. návar EA400/10T a výplň EA400/10T

Ve společnosti VÍTKOVICE a. s. byla navržena technologie:

I. návar Sv10Ch16N25AMG, II. návar Sv04Ch19N11M3 a výplň EA400/10T

Celkový pohled na oba svarové spoje pořízený optickým mikroskopem je uveden na obr. 17 a 18.

„Ruskou“ technologií byly zhotoveny porušené svarové spoje na Kolské a Novovoronežské jaderné elektrárně [78, 79, 80]. Porovnání obou metod, resp. hodnocení odolnosti obou svarových spojů vůči koroznímu praskání, má tak zásadní vliv i pro vyhodnocení možných rizik porušování heterogenních svarových spojů na českých jaderných elektrárnách, protože u nich jsou heterogenní svarové spoje č. 23 provedeny technologií vyvinutou ve společnosti VÍTKOVICE a. s.



Obr. 17: Celkový pohled na heterogenní svarový spoj vítkovické provenience

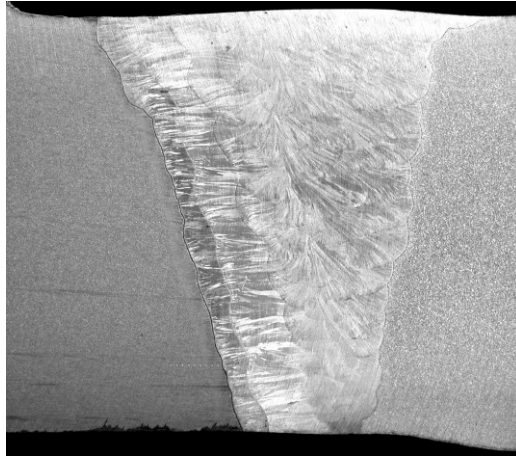


Obr. 18: Celkový pohled na heterogenní svarový spoj ruské provenience

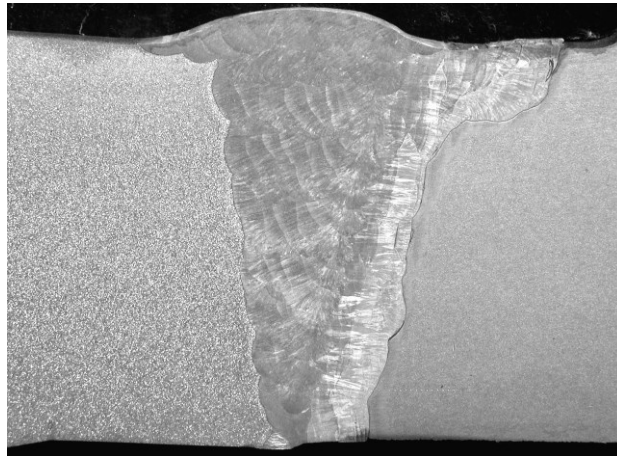
Jako zkušební materiál byly použity následující segmenty [84]:

- 1) Půlkroužek DN1100 PG VVER 440 MW vítkovické výroby označený V1
- 2) Část svaru DN1100 PG VVER 440 MW ruské výroby označená 5A
- 3) Část svaru DN1100 PG VVER 440 MW ruské výroby označená 5B

Detaily obou heterogenních svarových spojů jsou znázorněny na obr. 19 a 20.



Obr. 19: Detail vítkovického heterogenního svarového spoje



Obr. 20: Detail ruského heterogenního svarového spoje

Všechny svarové spoje byly odebrány z jaderné elektrárny v německém Greifswaldu. V roce 1989 byla plánována dostavba jejich dalších 4 reaktorů. Do provozu byl uveden pouze 5. blok, který byl ale již po třech týdnech odstaven. Zkušební vzorky byly odebrány z dalších dvou bloků, které byly sice dostavěny, ale nikdy nebyly uvedeny do provozu a reprezentují tedy výchozí stav materiálu [86].

Ze všech segmentů byly vyrobeny vzorky pro chemickou analýzu užitím RTG spektrometrie a vzorky pro metalografickou analýzu, zkušební tělesa pro tahové zkoušky při zvýšené teplotě a tělesa typu C(T) pro zkoušky lomové houževnatosti na vzduchu a pro autoklávové zkoušky ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku [81].

Heterogenní svarový spoj vítkovické provenience byl dále opakovaně tepelně zpracován režimem 640°C / 5 h / pec za účelem posouzení vlivu opakovaného tepelného zpracování a složení vodního roztoku na odolnost vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 260°C.

4.2 Použité experimentální techniky

V rámci experimentálního programu byly provedeny následující rozborů a zkoušky:

- 1) Kontrolní chemický rozbor
- 2) Metalografický rozbor
- 3) Zkoušky tahem
- 4) Zkoušky rázem v ohybu
- 5) Měření lomové houževnatosti na vzduchu při teplotách 290°C
- 6) Hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotách 260°C a 290°C

Experimentální část byla realizována v Akreditované zkušební laboratoři č. 1300 společnosti MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o.

4.2.1 Kontrolní chemický rozbor

Za účelem stanovení kontrolního chemického složení byly ze zkušebních kroužků z výkovek těles kolektorů z materiálu 10GN2MFA-A a základních materiálů a svarových kovů (v případě heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T) odebrány vzorky o rozměrech 30 x 30 mm pro RTG spektrometrickou analýzu a dále třísky pro stanovení obsahu síry a uhlíku na analyzátoru LECO.

4.2.2 Strukturní rozbor

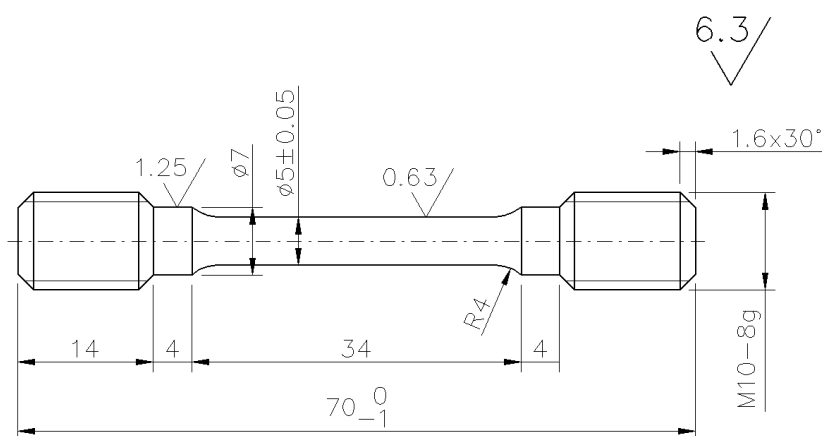
Pro porovnání heterogenních svarových spojů 22K – 08Ch18N10T české a ruské provenience byl proveden metalografický rozbor metodou optické mikroskopie. Jeho náplní byla mikrostrukturní analýza základních materiálů, návarových vrstev (včetně změřených jejich šířek a šířky tepelně ovlivněné oblasti) a makrostrukturní rozbor [81].

V laboratořích VŠB – TU Ostrava bylo pak metodami optické mikroskopie a strukturní fázové analýzy provedeno hodnocení vlivu opakovaného tepelného zpracování na změnu mikrostruktury heterogenního svarového spoje vítkovické provenience [87].

4.2.3 Zkoušky tahem

Pro stanovení pevnostních vlastností oceli 10GN2MFA byly provedeny tahové zkoušky na vzduchu při teplotách 20°C, 260°C, 290°C a 350°C. Provedení těchto zkoušek je nezbytné nejen z hlediska splnění požadavků daných technickou specifikací TU 0893-014-00212179-2004 na pevnostní a plastické vlastnosti, ale především byly jejich výsledky použity pro

srovnání s autoklávovými experimenty provedenými ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C. Zkoušky tahem byly provedeny na hladkých válcových tělesech o průměru měrné části $d = 5 \text{ mm}$ (viz obr. 21) odebraných ze všech tří segmentů těles kolektorů. Zkušební tělesa byla zatěžována konstantní rychlostí pohybu pístnice servohydraulického zkušebního zařízení $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (v případě tahových zkoušek při laboratorní teplotě) [88] a $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (u zkoušení za zvýšených teplot) [89] s užitím snímače podélné deformace s bází 12 mm. Z každé zkoušky byly vyhodnoceny pevnostní a plastické vlastnosti: výrazná mez kluzu R_{e_s} , smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, mez pevnosti R_m , tažnost A a kontrakce Z v souladu s normami ČSN EN ISO 6892-1 [88] a ČSN EN ISO 6892-2 [89].



Obr. 21: Tvar a rozměry hladkých válcových těles odebraných z výkovek těles kolektorů z materiálu 10GN2MFA-A pro zkoušky tahem a autoklávové zkoušky

V úvodu porovnání heterogenních svarových spojů 22K – 08Ch18N10T českého a ruského provedení byly provedeny tahové zkoušky při teplotě 290°C. Stanovení meze kluzu a meze pevnosti posloužilo kromě prostého srovnání obou svarových spojů i pro výpočet parametrů lomové houževnatosti využitím zkušebních těles typu C(T) zatěžovaných jak na vzduchu, tak i ve vodním prostředí za zvýšených teplot. Tahové zkoušky byly provedeny na zkušebních tělesech o průměru $d = 3 \text{ mm}$ odebraných ze základních materiálů obou heterogenních svarových spojů rychlostí posuvu pístnice servohydraulického zkušebního zařízení $0,15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, prodloužení bylo měřeno extenzometrickým snímačem podélné deformace s bází 12 mm [89].

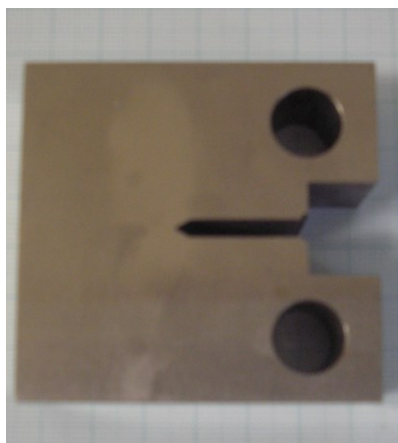
4.2.4 Zkoušky rázem v ohybu

Zkoušky rázem v ohybu byly provedeny za účelem ověření požadavků na křehkolomové vlastnosti materiálu tělesa kolektoru, a to $T_{k0max} -10^{\circ}\text{C}$ a $KCV_{(-10^{\circ}\text{C})} \geq 39 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Jako doplnění

hodnocení křehkolomových vlastností byly stanoveny i hodnoty tranzitní teploty FATT a hodnoty vrubové houževnatosti na horním upper shelfu KCV_{US} [90, 91].

4.2.5 Hodnocení lomového chování na vzduchu při teplotě 290°C

Hodnocení lomového chování oceli 10GN2MFA-A bylo provedeno na základě parametrů lomové houževnatosti dle ASTM E1820-09 při teplotě 290°C [92]. Pro tyto účely byla ze tří těles kolektorů vyrobena zkušební tělesa typu C(T) o tloušťce $B = 25$ mm a šířce $W = 50$ mm (obr. 22). Zkušební tělesa pak byla zatěžována konstantní rychlostí pohybu pístnice servohydraulického zkušebního stroje $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Ohřev byl realizován pomocí třípásmové pece, teplota vzorku byla měřena termočlánkem NiCr-Ni přibodovaném na zkušebním tělese v oblasti únavové trhliny. Během každé zkoušky bylo možné pomocí speciálně vyvinutého přípravku snímat rozevření trhliny v ose zatěžování. Uspořádání pro zkoušku lomové houževnatosti na vzduchu za zvýšených teplot je znázorněno na obr. 23

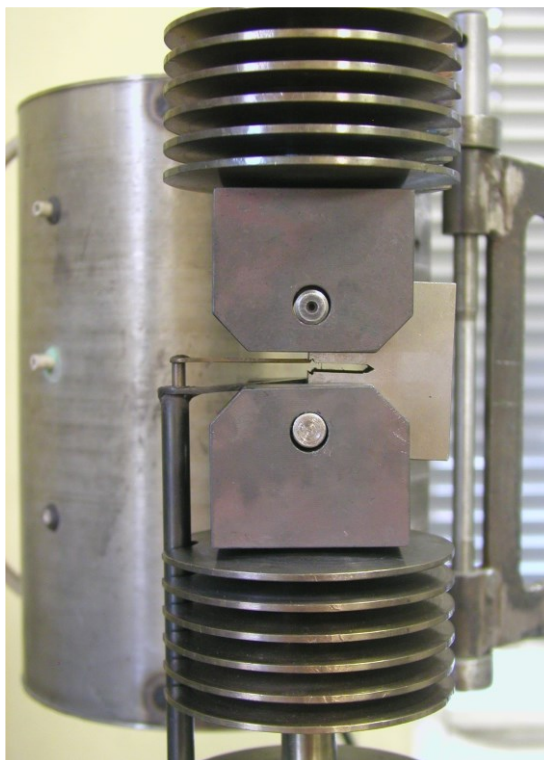


Obr. 22: C(T) těleso pro zkoušky lomové houževnatosti a hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání

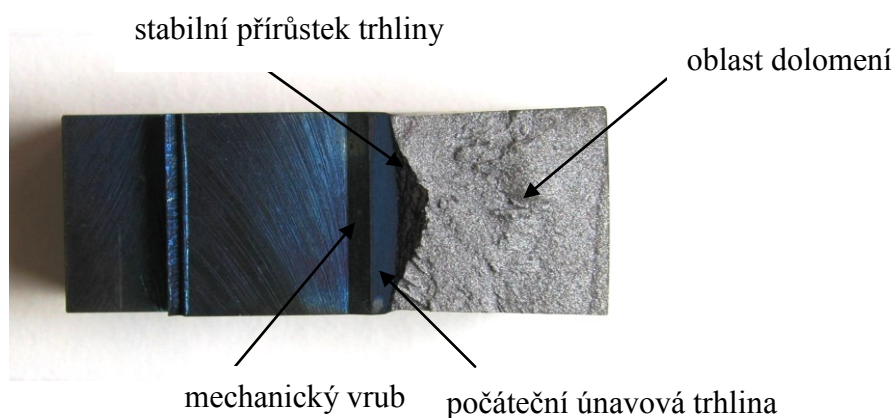
Pro každé těleso byl tak získán záznam síla – rozevření vrubu v ose zatěžování. Lomové chování oceli 10GN2MFA při teplotě 290°C se vyznačuje stabilním růstem tvárné trhliny. Pro popis tohoto chování je vhodné použití koncepce tzv. R – křivek interpretujících závislost parametru lomové houževnatosti (J – integrál, kritické rozevření trhliny δ) na stabilním přírůstku trhliny Δa , přičemž norma ASTM E1820-09, podle které byly experimenty prováděny, vyžaduje provedení zkoušek na minimálním počtu 5 těles zatěžovaných na různé hodnoty délek stabilního přírůstku trhliny [92]. Po odlehčení byla zkušební tělesa dolomena

v kapalném dusíku a na lomových plochách pak byly pomocí měřicího mikroskopu změřeny počáteční délka únavové trhliny a_0 a její stabilní přírůstek Δa (obr. 24).

Z naměřených a vypočítaných hodnot byly následně sestaveny R – křivky ve tvaru $J - \Delta a$ [88].

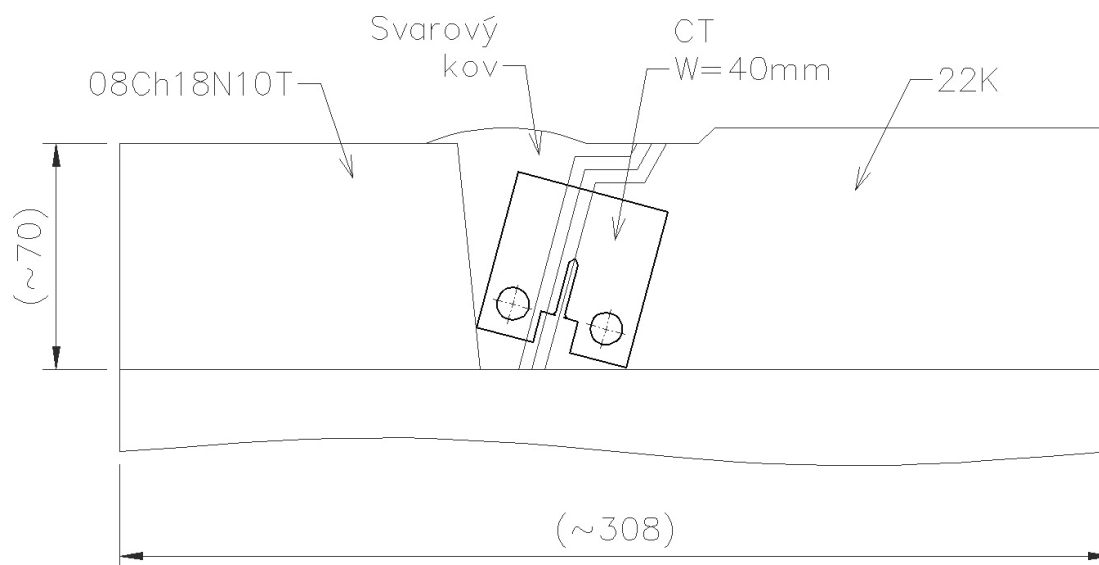


Obr. 23: Zkušební uspořádání pro měření lomové houževnatosti na C(T) tělesech při zvýšených teplotách



Obr. 24: C(T) těleso po provedení zkoušky lomové houževnatosti s vyznačenými oblastmi předcyklované únavové trhliny a jejího stabilního přírůstku

Pro hodnocení lomového chování heterogenních svarových spojů 22K - 08Ch18N10T ruského a českého provedení na vzduchu při teplotě 290°C byla použita technika zatěžování těles typu C(T) o tloušťce $B = 20$ mm a šířce $W = 40$ mm. Zkušební uspořádání je shodné jako v případě zatěžování C(T) těles odebraných z výkovek těles kolektorů (viz obr. 23). Odběr zkušebních těles byl proveden tak, aby se nacyklovaná únavová trhлина dále šířila po rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva (obr. 25)



Obr. 25: Schéma odběru zkušebních těles typu C(T) z heterogenních svarových spojů 22K – 08Ch18N10T pro zkoušky lomové houževnatosti na vzduchu a pro autoklávové experimenty ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku

Výsledkem měření lomové houževnatosti na vzduchu při teplotě 290°C byly opět R – křivky ve tvaru $J - \Delta a$, které byly následně porovnány s výsledky autoklávových zkoušek C(T) těles ve vodním roztoku o teplotě 290°C.

4.2.6 Hodnocení odolnosti materiálu vůči koroznímu praskání ve vodních prostředích o teplotách 260°C a 290°C

Pro hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání nízkolegované bainitické oceli byla použita metodika pomalého zatěžování hladkých válcových těles a těles typu C(T) s počáteční únavovou trhlinou ve statickém autoklávu o objemu 11 l zabudovaném do servohydraulického zkušebního zařízení INOVA ve vodním prostředí o teplotách 260°C a

290°C. Pro hodnocení odolnosti heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T vůči koroznímu praskání byla použita pouze metodika pomalého zatěžování těles typu C(T) ve vodních roztocích o teplotách 260°C a 290°C. Parametry statického autoklávu jsou shrnuty v tab. V.

Tyto zkoušky byly realizovány na dvou typech zkušebních těles, a to:

- 1) na hladkých válcových tělesech o průměru 5 mm (obr. 21)
- 2) na tělesech typu C(T) s počáteční únavovou trhlinou (obr. 22)

Tab. V: Parametry statického autoklávu pro zkoušky odolnosti materiálů vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku

Objem prázdného autoklávu	11,69 l
Objem autoklávu s čelistmi pro C(T) těleso	8,15 l
Objem autoklávu s čelistmi pro hladké válcové těleso	8,33 l
Objem vody v autoklávu při zatěžování C(T) těles při teplotě 260°C	4,7 l
Objem vody v autoklávu při zatěžování C(T) těles při teplotě 290°C	4,1 l
Objem vody v autoklávu při zatěžování hladkého válcového tělesa při 260°C	4,8 l
Objem vody v autoklávu při zatěžování hladkého válcového tělesa při 290°C	4,2 l
Tlak vody v autoklávu při teplotě 260°C	7 MPa
Tlak vody v autoklávu při teplotě 290°C	9 MPa
Silový rozsah servohydraulického zkušebního zařízení INOVA	40 kN

Postup zkoušení:

Obecně lze postup při experimentálním provedení zkoušek odolnosti materiálu vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech nebo C(T) tělesech ve statickém autoklávu shrnout do následujících, na sebe navazujících úkonů:

- 1) Upnutí hladkého válcového tělesa nebo tělesa typu C(T) do upínacích čelistí servohydraulického zkušebního stoje
- 2) Uzavření autoklávu

- 3) Probublávání 2x destilované vody v nádobě přes 3,5% roztok NaOH a autokláv po dobu 1 hodiny za účelem vytěsnění CO₂
- 4) Přidání peroxidu vodíku (H₂O₂) do roztoku v množství odpovídajícím předepsané počáteční koncentraci O₂ ve vodním prostředí
- 5) Napuštění autoklávu 6 l vody pomocí vodní vývěvy
- 6) Odpuštění takového množství vody, aby zůstal při dosažení zkušební teploty takový objem vody v autoklávu, který zaručí, že dosažený tlak v autoklávu bude nad rovnovážným a vzorek bude pod hladinou vody
- 7) Během odpouštění vody měření počáteční koncentrace O₂ pomocí oxymetru
- 8) Zapnutí topných elementů vyhřívajících vnější plášť autoklávu. Požadovaná teplota je dosažena cca za 12 hodin. Teplota vody v autoklávu je měřena pomocí plášťového termočlánku NiCr – Ni v blízkosti zkušební tělesa
- 9) Po dosažení zkušební teploty počátek zatěžování pomalou rychlostí pístnice servohydraulického zařízení INOVA
- 10) Zaznamenávání hodnot síly a posuvu pístnice po celý průběh experimentů
- 11) Zkouška tahem hladkého válcového tělesa končí okamžikem jeho porušení
- 12) Zkouška C(T) tělesa končí jeho odlehčením po dosažení zvoleného posuvu pístnice, následně je těleso dolomeno v kapalném dusíku za účelem měření délky počáteční únavové trhliny a jejího stabilního přírůstku

Uvedený postup byl použit při autoklávových zkouškách oceli 10GN2MFA-A. Postup při hodnocení heterogenního svarového spoje na C(T) tělesech byl obdobný s tím rozdílem, že modelový roztok byl probubláván po dobu 1 hodiny dusíkem za účelem vytěsnění O₂ z roztoku a následně byl do roztoku přidán čpavek. Během odpouštění vodního roztoku (viz bod 6)) pak nebyla měřena počáteční koncentrace O₂.

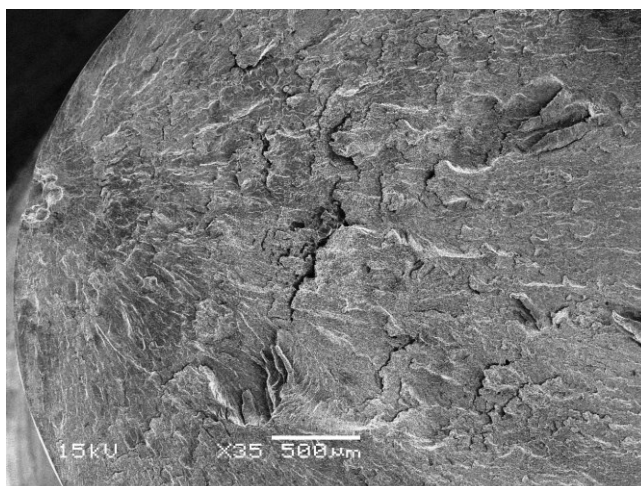
4.2.6.1 Metodika hodnocení odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech

Autoklávové zkoušky hladkých válcových těles o průměru měrné části $d = 5 \text{ mm}$ (viz obr. 21) byly prováděny rychlostí deformace $1,4 \cdot 10^{-7} - 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Před každým experimentem byl změřen počáteční průměr zkušební tělesa. Během zatěžování byl zaznamenáván průběh síla – poloha pístnice, přičemž frekvence sběru dat jeden záznam za dvě hodiny (tzn. po 0,02 – 0,04 mm posuvu pístnice) je pro finální vyhodnocení výsledků zcela dostačující. Při uplatnění procesu korozního praskání dochází k výraznému snížení plastických vlastností materiálu,

proto bylo jako vhodné kritérium zvoleno porovnání hladkých válcových těles zatěžovaných ve vodním prostředí s výsledky tahových zkoušek provedených na vzduchu při stejných teplotách na základě snížení kontrakce (obr. 26). Kromě toho byly z maximální síly vypočteny meze pevnosti a rovněž porovnány s výsledky tahových zkoušek na vzduchu.



Obr. 26: Zkušební těleso po autoklávové zkoušce a před měřením kontrakce



Obr. 27: Korozní trhlina iniciovaná z pittingu, zv. 35x

Pro studium korozního praskání zatěžováním hladkých válcových zkušebních těles je vedle stanovení poklesu plastických vlastností nezbytné i stanovení lomové morfologie. Za tímto účelem byl proveden fraktografický rozbor lomových ploch po autoklávových zkouškách metodou řádkovací elektronové mikroskopie. Pozorování byla provedena na jedné polovině z každého porušeného tělesa a kromě mechanismu porušení bylo rovněž stanoveno místo iniciace korozní trhliny (obr. 27).

4.2.6.2 Metodika hodnocení odolnosti materiálu vůči koroznímu praskání na

C(T) tělesech

Hodnocení odolnosti materiálu tří těles kolektorů z nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA vůči koroznímu praskání bylo rovněž provedeno na tělesech typu C(T) o tloušťce $B = 25$ mm a šířce $W = 50$ mm s počáteční únavovou trhlinou. Tělesa byla zatěžována konstantní rychlostí posuvu pístnice $1,8 \cdot 10^{-4}$ mm.s⁻¹, přičemž i v tomto případě byl zaznamenáván průběh síla – posuv pístnice. Po zatížení na zvolenou hodnotu posuvu pístnice byla zkušební tělesa dolomena v kapalném dusíku a na měřícím mikroskopu byly změřeny délky počátečních únavových trhlin a jejich stabilních přírůstků. Pro vyhodnocení výsledků byla použita koncepce lomové mechaniky a jako její parametr zvoleno rozevření čela trhliny δ [mm]. Volba parametru lomové houževnatosti byla v případě autoklávových experimentů odlišná než u měření lomové houževnatosti na vzduchu. Tento nesoulad je zapříčiněn faktem, že při zkušebním uspořádání autoklávové zkoušky nelze – na rozdíl od zatěžování C(T) těles na vzduchu v peci – přímo snímat rozevření vrubu sponovým snímačem. Nicméně oba parametry popisující lomové chování (J , δ) jsou ekvivalentní a existuje mezi nimi jednoduchý vztah pro přepočítání při vzájemném porovnání.



Obr. 28: Pohled na lomovou plochu porušeného C(T) tělesa na řádkovacím elektronovém mikroskopu JEOL, zv. 35x

Za účelem stanovení mechanismu stabilního růstu trhliny a hodnocení výskytu korozního praskání bylo nezbytné provést fraktografický rozbor lomových ploch, především oblasti stabilního přírůstku trhliny. Ten byl proveden na řádkovacím elektronovém mikroskopu JEOL. Příklad lomové plochy s vyznačenými oblastmi počáteční únavové trhliny, jejího

stabilního přírůstku a oblasti dolomení je znázorněn na obr. 28 pořízeném řádkovacím elektronovým mikroskopem.

Metodika hodnocení odolnosti heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T vůči koroznímu praskání ve vodních prostředích o teplotách 260°C a 290°C byla shodná jako v případě autoklávových zkoušek C(T) těles z oceli 10GN2MFA-A. Modelové roztoky však byly probublávány po dobu 1 hodiny dusíkem a poté byl do nich přidán čpavek o odpovídající koncentraci. Po dosažení zkušební teploty byla všechna tělesa zatěžována rychlostí pohybu pístnice servohydraulického zkušebního zařízení INOVA $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Orientace zkušební tělesa byla navržena v souladu s poznatky získanými z prezentovaných výsledků na 8. konferenci o horizontálních parogenerátorech v Podolsku 2010 [78, 79, 80], kdy je předmětem zájmu problematika subkritického růstu trhlin procesem interkrystalického korozního praskání po rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva (viz obr. 25). Snímek zkušební tělesa po provedení autoklávového experimentu ve vodním prostředí se zvýrazněnými oblastmi základního materiálu i návarových austenitických vrstev je uveden na obr. 29.



Obr. 29: Rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva na C(T) tělese po provedené autoklávové zkoušce

Po provedení autoklávových zkoušek byla všechna tělesa opět podrobena fraktografickému rozboru lomových ploch užitím řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL se zaměřením na oblasti stabilních přírůstků trhlin a stanovením lomového mechanismu (viz obr. 28).

5. Shrnutí experimentálních výsledků

5.1 Hodnocení materiálových vlastností těles kolektorů

5.1.2 Kontrolní chemický rozbor

Výsledky kontrolního chemického rozboru provedeného z každého zkušební kroužku odebraného z těles kolektorů jsou shrnuty v tab. VI.

Tab. VI: Kontrolní chemické složení materiálů zkušebních kroužků v hm. %

Kolektor	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al
1 ^h	0,13	0,90	0,22	0,006	0,004	0,066	1,95	0,048	0,55	0,042	<0,005	0,017
1 ^p	0,13	0,89	0,21	0,007	0,004	0,065	1,91	0,046	0,56	0,042	<0,005	0,017
2	0,13	0,90	0,15	0,005	0,004	0,076	1,95	0,028	0,59	0,050	<0,005	0,012
3	0,12	0,90	0,15	0,004	0,004	0,076	1,95	0,029	0,59	0,050	<0,005	0,011

1^h.....segment odebraný z hlavy výkovku tělesa kolektoru

1^p.....segment odebraný z paty výkovku tělesa kolektoru

Z tabulky VI je patrné, že chemické složení materiálů všech tří těles je velmi podobné a především splňuje požadavky na maximální přípustnou koncentraci síry a fosforu.

5.1.2 Výsledky tahových zkoušek

Výsledky tahových zkoušek jsou shrnuty v tab. VII-IX.

Tab. VII: Výsledky tahových zkoušek z kolektoru č. 1

Teplota [°C]	R _e [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Z [%]
20	512	-	615	25,9	78,0
260	-	458	609	20,5	76,2
290	-	460	606	24,0	75,3
350	-	442	567	23,4	75,9

Tab. VIII: Výsledky tahových zkoušek z kolektoru č. 2

Teplota [°C]	R _e [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Z [%]
20	543	-	635	25,0	75,8
260	-	494	617	20,3	73,3
290	-	494	619	23,0	75,0
350	-	471	578	22,0	75,9

Tab. IX: Výsledky tahových zkoušek z kolektoru č. 3

Teplota [°C]	R _e [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Z [%]
20	537	-	635	24,7	75,1
260	-	491	617	20,3	72,9
290	-	484	613	22,7	74,1
350	-	464	573	22,3	76,0

Z tab. VII-IX je patrná dobrá shoda mechanických vlastností mezi všemi pozorovanými tělesy kolektorů. Zároveň lze pozorovat, že v intervalu provozních teplot 260 – 290°C nedochází k výraznější změně mechanických vlastností. Všechna tělesa zároveň splňují požadavky na pevnostní a plastické vlastnosti dané ruskou technickou specifikací TU 0893-014-00212179-2004 pro ocel 10GN2MFA vyrobenou elektrostruskovým přetavováním.

5.1.3 Výsledky zkoušek rázem v ohybu

Výsledky zkoušek rázem v ohybu jsou shrnuty v tab. X.

Tab. X: Výsledky zkoušek rázem v ohybu materiálu těles kolektorů

Kolektor č.	T _{K0} [°C]	FATT [°C]	KCV ₋₁₀ [J.cm ⁻²]	KCV _{US} [J.cm ⁻²]
1	-50	-31	280	339
2	-50	-23	228	310
3	-50	-27	270	323

Zkoušky rázem v ohybu byly provedeny za účelem ověření požadavků na křehkolomové vlastnosti materiálu tělesa kolektoru, a to $T_{k0max} -10^{\circ}C$ a $KCV_{(-10^{\circ}C)} \geq 39 J.cm^{-2}$. Jak vyplývá z tab. X, požadavky dané technickou specifikací TU 0893-014-00212179-2004 byly splněny pro všechna tělesa kolektorů. Rovněž výsledné hodnoty tranzitní teploty FATT vykazují velmi malý rozptyl.

5.1.4 Hodnocení lomového chování oceli 10GN2MFA-A na vzduchu při teplotě 290°C

Jak již bylo popsáno v kapitole 4.1 věnované použitým zkušebními technikám, autoklávovým zkouškám C(T) těles předcházely zkoušky lomové houževnatosti stejných zkušebních těles na vzduchu při teplotě 290°C.

Jako parametr lomové houževnatosti byl zvolen J – integrál stanovený dle vztahu (20) [88].

$$J = \left[\frac{F}{(B \cdot B_N \cdot W)^{1/2}} \cdot f \left(\frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{\eta_P U_P}{B(W - a_0)} \quad (20)$$

Pro CT těleso je

$$f \left(\frac{a_0}{W} \right) = \left(2 + \frac{a_0}{W} \right) \cdot \left(0,866 + 4,64 \cdot \frac{a_0}{W} - 13,32 \cdot \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 + 14,72 \cdot \left(\frac{a_0}{W} \right)^3 - 5,6 \cdot \frac{\left(\frac{a_0}{W} \right)^4}{\left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^{3/2}} \right) \quad (21)$$

a

$$\eta_P [1] = 2 + 0,522 \cdot \left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \quad (22)$$

Výsledky zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu při teplotě 290°C jsou pro tělesa odebraná ze všech tří kolektorů shrnuta v tab. XI – XIII.

Po provedení experimentu na zkušebním tělese označeném 91-1 bylo přistoupeno za účelem zvýšení trojosého stavu napjatosti a snížení maximální síly k provedení bočních vrubů do zkušebních těles v rozsahu 20% jmenovité tloušťky tělesa. Z toho důvodu nejsou všechny hodnoty čisté tloušťky tělesa B_N v tab. XI – XIII stejné.

Tab. XI: Naměřené a vypočítané hodnoty ze zkoušek lomové houževnatosti kolektoru č. 1

označení	B [mm]	W [mm]	a ₀ [mm]	Δa [mm]	F [N]	U _p [Nmm]	J [N.mm ⁻¹]
ZK1-40	25	50	25,97	1,68	74 671	211 395	637,3
ZK1-41	25	50	25,68	0,53	73 103	102 362	343,4
ZK1-42	25	50	25,61	0,78	75 662	144 246	454,6
ZK1-43	25	50	25,78	0,39	71 759	78 031	280,0
ZK1-44	25	50	25,78	1,28	72 069	172 442	524,1
ZK1-45	25	50	25,70	0,19	69 036	52 448	206,8
ZK1-47	25	50	25,91	1,80	71 008	242 460	707,4
ZK1-48	25	50	25,55	2,09	75 152	312 652	881,5

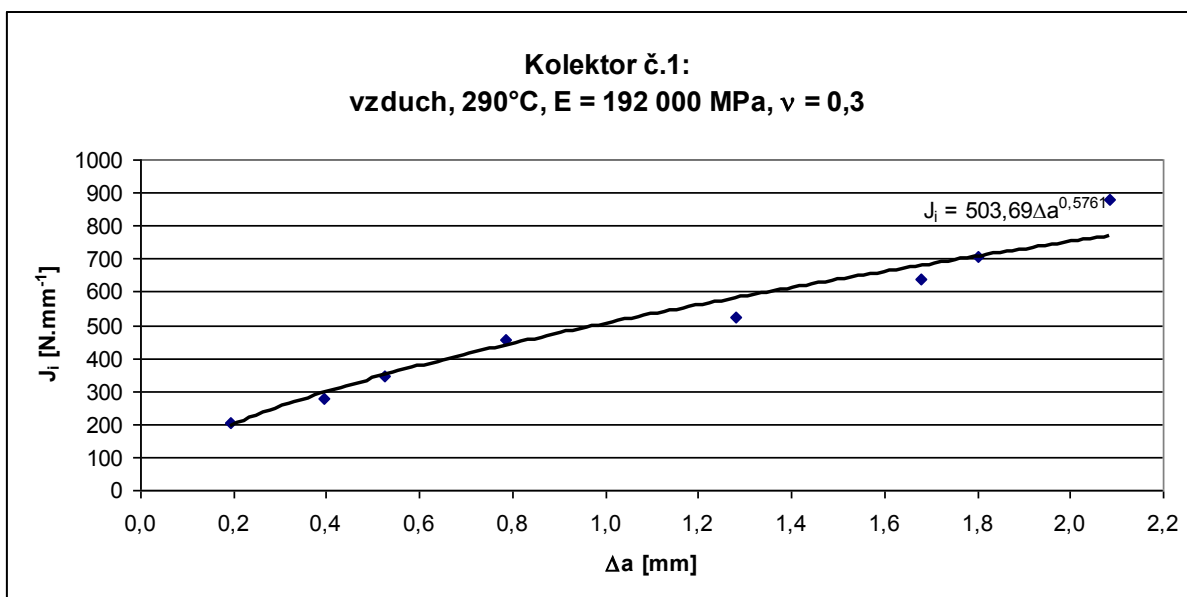
Tab. XII: Naměřené a vypočítané hodnoty ze zkoušek lomové houževnatosti kolektoru č. 2

označení	B _N [mm]	W [mm]	a ₀ [mm]	Δa [mm]	F [N]	U _p [Nmm]	J [N.mm ⁻¹]
91-1	25	50	25,66	0,59	76 628	150 278	645,1
91-2	20	50	25,57	1,84	64 225	174 411	881,5
91-3	20	50	25,71	0,52	69 135	85 694	488,0
91-4	20	50	25,49	0,28	67 876	55 606	340,7
91-5	20	50	25,58	1,21	67 693	133 875	703,3
91-6	20	50	25,63	0,82	68 593	111 786	605,2
91-7	20	50	25,66	1,77	65 084	152 814	782,2

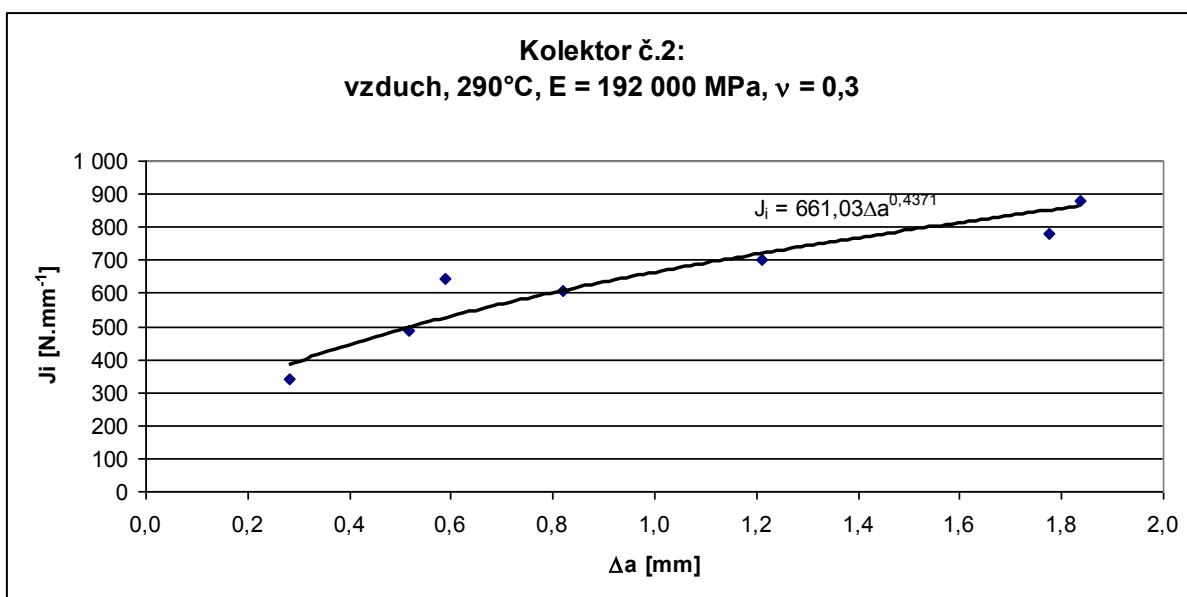
Tab. XIII: Naměřené a vypočítané hodnoty ze zkoušek lomové houževnatosti kolektoru č. 3

označení	B _N [mm]	W [mm]	a ₀ [mm]	Δa [mm]	F [N]	U _p [Nmm]	J [N.mm ⁻¹]
93-1	20	50	25,64	1,93	65 017	174 702	887,7
93-2	20	50	25,85	0,70	67 459	88 720	501,3
93-4	20	50	25,94	0,39	66 142	69 269	409,4
93-5	20	50	25,56	1,28	68 918	133 701	705,2
93-6	20	50	25,52	0,97	67 626	108 501	584,4
93-7	20	50	25,52	1,77	65 084	152 814	782,2

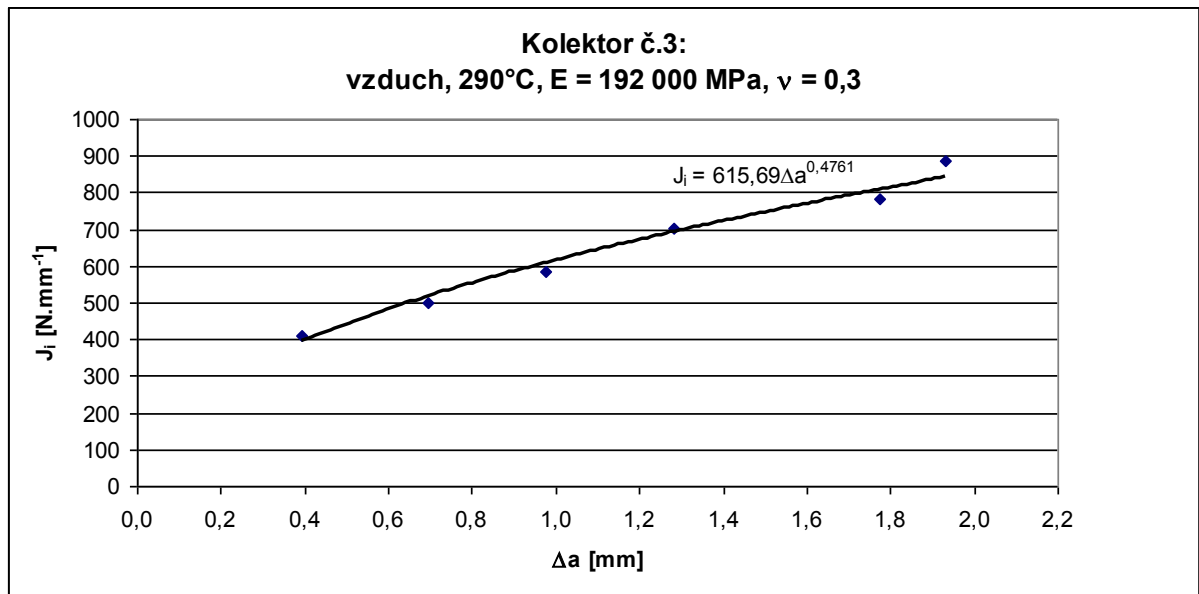
Z naměřených hodnot délek stabilních růstů trhlin Δa a vypočítaných J – integrálů lze sestavit R – křivky uvedené na obr. 30- 32.



Obr. 30: R – křivka $J_i - \Delta a$ na vzduchu při 290°C pro kolektor č. 1



Obr. 31: R – křivka $J_i - \Delta a$ na vzduchu při 290°C pro kolektor č. 2



Obr. 32: R – křivka $J_i - \Delta a$ na vzduchu při 290°C pro kolektor č. 3

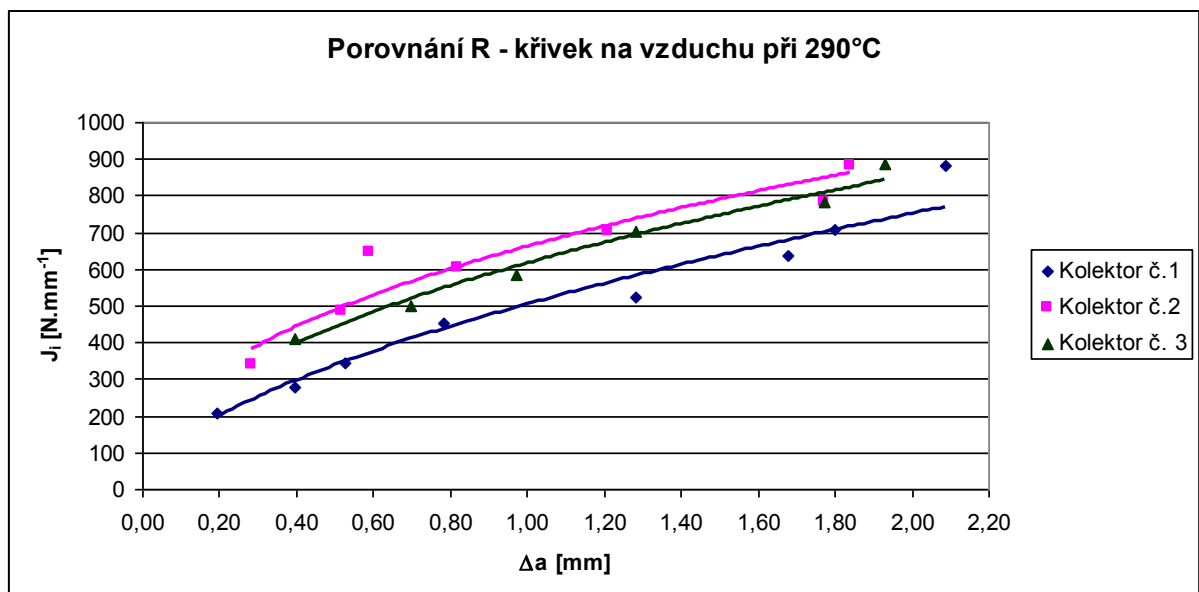
Výsledné R – křivky tedy mají následující tvary:

$$J_i = 503,69.\Delta a^{0,5761} \text{ pro kolektor č.1}$$

$$J_i = 661,03.\Delta a^{0,4371} \text{ pro kolektor č.2}$$

$$J_i = 615,69.\Delta a^{0,4761} \text{ pro kolektor č.3}$$

Vzájemné porovnání všech tří těles kolektorů z hlediska lomového chování na vzduchu při teplotě 290°C je znázorněno na obr. 33.



Obr. 33: Porovnání R – křivek všech tří zkoušených těles kolektorů na vzduchu při teplotě 290°C

Na základě R – křivek lze rovněž stanovit hodnotu J – integrálu $J_{0,2}$, která vyjadřuje odolnost materiálu při 0,2 mm stabilního růstu trhliny včetně jejího otupení [93]. Dále lze jako charakteristiku lomového chování použít faktor intenzity napětí odpovídající 0,2 mm stabilního růstu trhliny z obecného vztahu (23) pro výpočet faktoru intenzity napětí z J – integrálu.

$$K_{J_{0,2}} = \sqrt{\frac{J_{0,2} \cdot E}{1 - \nu^2}} \quad [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (23)$$

Shrnutí výsledných hodnot $J_{0,2}$ a $K_{J_{0,2}}$ je uvedeno v tab. XIV.

Tab. XIV: Charakteristiky lomového chování těles kolektorů na vzduchu při 290°C stanovené z R – křivek

Kolektor č.	$J_{0,2}$ [N.mm ⁻¹]	$K_{J_{0,2}}$ [MPa.m ^{1/2}]
1	199	205
2	327	264
3	286	247

Mezi výše uvedenými R – křivkami (obr. 30- 32) a vypočítanými charakteristickými hodnotami lomového chování (tab. XIV) lze pozorovat určité rozdíly, přičemž z pohledu lomového chování na vzduchu se nejlépe jeví kolektor č. 2. Iniciační hodnoty J – integrálu, resp. faktoru intenzity napětí K popisujícího stav napjatosti na počátku stabilního růstu tvárné trhliny jsou i přes vzájemné rozdíly vycházející dílem z odchylek chemického složení, strukturních nehomogenit a dalších faktorů vyplývajících z technologie výroby a dílem z rozptylu měřených veličin dostatečně vysoké a svědčí o vysoké odolnosti studovaných komponent vůči stabilnímu růstu tvárné trhliny.

5.1.5 Hodnocení odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech

Autoklávové zkoušky hladkých válcových těles byly realizovány při teplotách 260°C a 290°C na třech hladinách koncentrace kyslíku ve vodním prostředí (0,5 ppm, 1,5 ppm a 4,5 ppm) a při rychlostech zatěžování v rozmezí $2 \cdot 10^{-4} - 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Výsledky jsou pro každé zkoušené těleso kolektoru shrnuty v tab. XV – XVII.

V případě experimentů označených * v tab. XV a XVII došlo vlivem vnějších okolností k přerušení zkoušky a předčasnému vyjmutí těles z autoklávu. Poté byl změřen průměr krčku tahové zkoušky a vypočítána kontrakce pro tento průměr. Pokud by byl experiment dokončen, byla by tedy kontrakce vyšší než hodnota uvedená v tab. XV a XVII.

Z tab. XV shrnující výsledky autoklávových zkoušek hladkých válcových těles z kolektoru č. 1 je zřejmé, že k největšímu poklesu kontrakce došlo u zkušebních těles exponovaných v 2x destilované vodě s koncentracemi kyslíku 1,5 a 4,5 ppm při teplotě 260°C. Při zkouškách při 260°C měla rychlost pohybu příčnicku, resp. rychlost deformace jen velmi malý vliv na plastické vlastnosti materiálu. Naopak při teplotě 290°C nedošlo k prakticky žádnému poklesu kontrakce.

Tab. XV: Výsledky autoklávových zkoušek hladkých válcových zkušebních těles spolu s výsledky tahových zkoušek na vzduchu pro těleso kolektoru č. 1

Prostředí	Teplota	Rychlost zatěžování	Počáteční rychlost deformace	Koncentrace O ₂	R _m	Z
	[°C]	[mm.min ⁻¹]	[s ⁻¹]	[ppm]	[MPa]	[%]
Vzduch	260	1,25.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	-	609	76,2
	290			-	606	75,3
Voda	260	5,5.10 ⁻⁴	3,7.10 ⁻⁷	0,5	613	73,2
		5,3.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻⁷	0,5	622	71,1
		2,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁷	1,5	595	>54,1*
		4,0.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻⁷	1,5	535	8,6
		4,9.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	1,5	505	13,1
		5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	1,5	568	16,0
		5,3.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻⁷	1,5	507	4,3
		2,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁷	4,5	553	4,3
		2,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁷	4,5	637	>8,6*
		3,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁷	4,5	601	12,3
4,9.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	4,5	518	12,4		
Voda	290	5,3.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻⁷	1,5	581	75,2
				4,5	633	77,0

Výsledky autoklávových zkoušek hladkých válcových těles vyrobených z tělesa kolektoru č. 2 naopak přinesly výrazný pokles kontrakcí při teplotě 290°C. Hodnoty kontrakcí 2,8 % při koncentraci kyslíku 4,5 ppm a 4,0 % při koncentraci kyslíku 1,5 ppm byly nejnižšími naměřenými hodnotami ze všech provedených autoklávových zkoušek.

Tab. XVI: Výsledky autoklávových zkoušek hladkých válcových zkušebních těles spolu s výsledky tahových zkoušek na vzduchu pro těleso kolektoru č. 2

Prostředí	Teplota [°C]	Rychlost zatěžování [mm.s ⁻¹]	Počáteční rychlost deformace [s ⁻¹]	Koncentrace O ₂ [ppm]	R _m [MPa]	Z [%]
Vzduch	260	1,25.10 ⁻²	5,0.10 ⁻⁴	-	617	73,3
	290			-	619	75,0
Voda	260	5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	0,5	621	75,0
		5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	1,5	597	11,6
		5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	4,5	643	12,3
Voda	290	5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	1,5	570	4,0
				4,5	535	2,8

Tab. XVII: Výsledky autoklávových zkoušek hladkých válcových zkušebních těles spolu s výsledky tahových zkoušek na vzduchu pro těleso kolektoru č. 3

Prostředí	Teplota [°C]	Rychlost zatěžování [mm.s ⁻¹]	Počáteční rychlost deformace [s ⁻¹]	Koncentrace O ₂ [ppm]	R _m [MPa]	Z [%]
Vzduch	260	1,25.10 ⁻²	5,0.10 ⁻⁴	-	617	72,9
	290			-	613	74,1
Voda	260	5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	0,5	642	77,0
		2,0.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁷	1,5	643	>66,0*
		5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	4,5	609	75,1
Voda	290	5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁷	1,5	615	53,8
				4,5	554	59,1

Zkušební tělesa s kolektoru č. 3 vykazovala jednoznačně nejlepší plastické vlastnosti. Stejně jako u kolektoru č. 1 došlo k vyššímu poklesu kontrakce při teplotě 290°C. Tento pokles však byl nejméně výrazný.

Zkoušky odolnosti výkovku tělesa kolektoru č. 1 vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C a počátečních koncentracích O₂ 0,5 ppm, 1,5 ppm a 4,5 ppm byly rovněž provedeny ve výzkumné organizaci CNIITMASH v Moskvě, která zodpovídá za atestaci materiálů používaných mimo aktivní zónu jaderných elektráren typu VVER. Porovnání výsledků dosažených při zatěžování hladkých válcových těles mezi laboratořemi společnosti MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o. a CNIITMASH je uvedeno v tab. XVIII.

Tab. XVIII: Porovnání výsledků hodnocení odolnosti oceli 10GN2MFA-A z kolektoru č. 1 pomalým zatěžováním hladkých válcových těles provedeném ve společnostech MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o. (MMV) a CNIITMASH

Teplota [°C]	Počáteční koncentrace O ₂ [ppm]	CNIITMASH	MMV
		Z [%]	Z [%]
260	0,5	76,3	73,2
		77,1	71,1
	1,5	69,9	>54,1
		67,5	68,9
		66,5	-
	4,5	9,3	8,6
		9,6	12,3
		8,7	12,4
290 (MMV)	1,5	-	75,2
300 (CNIITMASH)	4,5	74,8	77,0

Z tab. XVIII vyplývá velmi dobrá shoda výsledků dosažených u materiálu tělesa kolektoru 10GN2MFA-A na všech hladinách počátečních koncentrací kyslíku ve vodním prostředí při obou teplotách mezi laboratořemi MMV a CNIITMASH.

Ve výzkumné organizaci CNIITMASH pak byla porovnána odolnost materiálů 10GN2MFA-A a 10GN2MFA-Š vůči koroznímu praskání na základě zatěžování hladkých válcových těles [94]. Výsledky jsou uvedeny v tab. XIX.

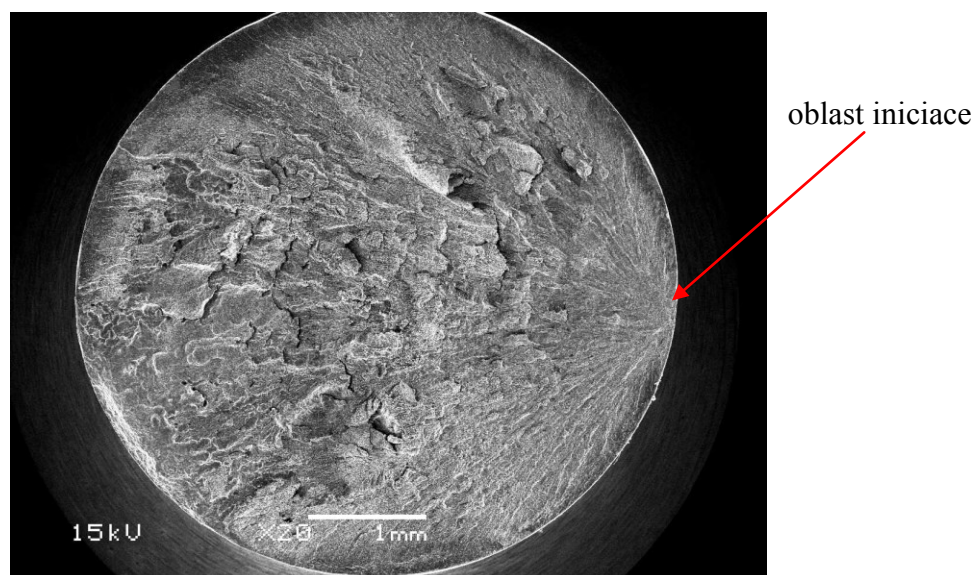
Tab. XIX: Výsledky zatěžování hladkých válcových těles ve vodních prostředích o počáteční koncentraci O₂ 0,5 ppm, 1,5 ppm a 4,5 ppm pro materiály 10GN2MFA-A a 10GN2MFA-Š dosažené ve výzkumné organizaci CNIITMASH

Teplota [°C]	Počáteční koncentrace O ₂ [ppm]	10GN2MFA-A	10GN2MFA-Š
		Z [%]	Z [%]
260	0,5	76,3	72,3
		77,1	-
	1,5	69,9	54,9
		67,5	-
		66,5	-
	4,5	9,3	7,8
9,6		8,7	
8,7		-	
300	4,5	74,8	75,4

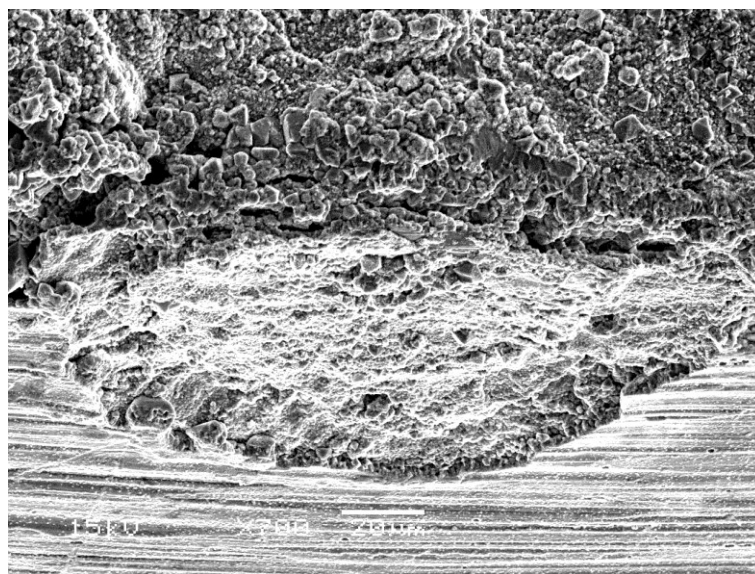
Výsledky zkoušek odolnosti ocelí 10GN2MFA-A a 10GN2MFA-Š jsou ve velmi dobré shodě. Z pohledu odolnosti vůči koroznímu praskání tak lze obě oceli považovat za ekvivalentní.

Po provedení autoklávových zkoušek následoval fraktografický rozbor porušených těles. Analýza byla provedena na jedné polovině každého porušeného zkušební tělesa po všech experimentech. Předmětem nejvyššího zájmu bylo hodnocení zkušebních těles s nejnižší kontrakcí, u kterých lze předpokládat změnu mechanismu porušení oproti tahovým zkouškám na vzduchu. Součástí analýzy bylo jak hodnocení lomových ploch s důrazem na identifikování místa iniciace korozní trhliny, tak i povrchu tělesa v blízkosti lomu.

Na lomových plochách porušených hladkých válcových těles po autoklávové expozici bylo zpravidla jednoznačně určeno iniciační místo počátku šíření trhliny (obr. 34). Ve všech případech byly trhliny iniciovány z korozních důlků (pittingů) (obr. 35).



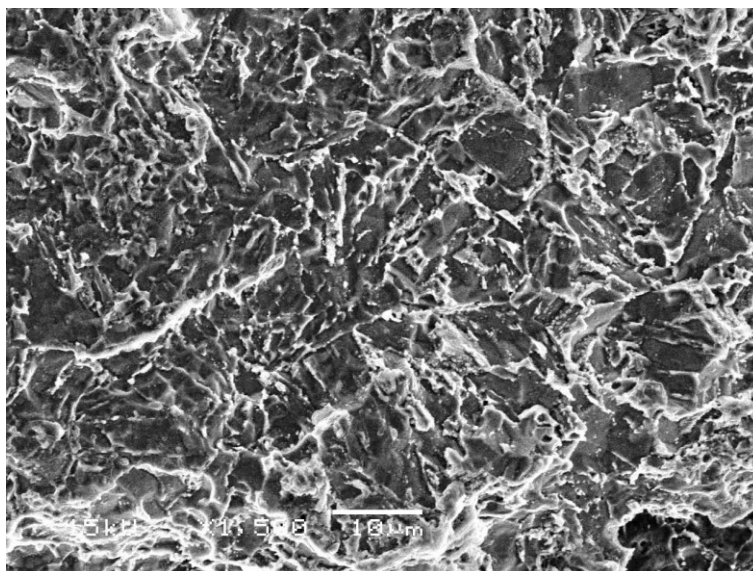
Obr. 34: Iniciační místo na lomové ploše zkušebního tělesa po autoklávové zkoušce ve vodním prostředí o koncentraci O_2 4,5 ppm a teplotě $260^\circ C$ (kontrakce 4,5%), zv. 20x



Obr. 35: Detail iniciačního místa z obr. 32 – korozní důlek, zv. 700x

Lomové plochy zkušebních těles s nejnižšími hodnotami kontrakce vykazovaly znaky transkrystalického štěpného porušení. V případě tělesa s vůbec nejnižší hodnotou kontrakce při $260^\circ C$ (koncentrace O_2 4,5 ppm a $Z = 4,3 \%$) byla na lomové ploše rovněž pozorována menší oblast interkrystalických hladkých fazet.

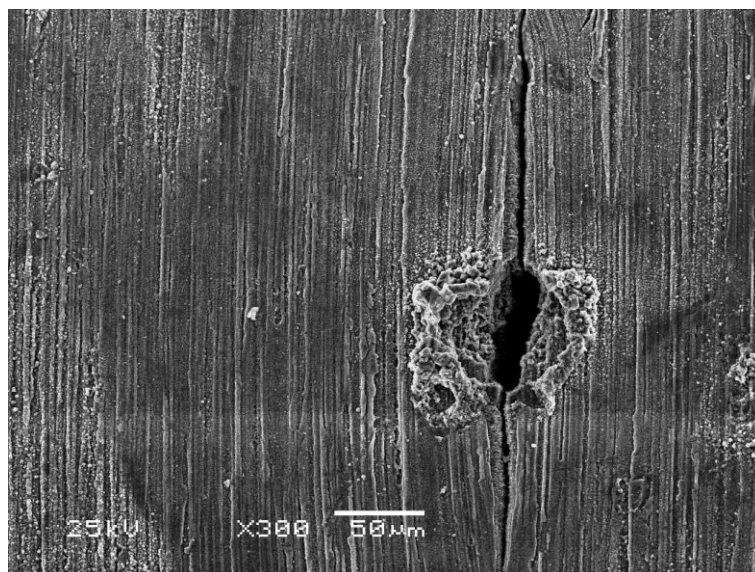
Transkrystalické štěpné porušení je lomovým mechanismem i u zkušebního tělesa z kolektoru č. 2, u kterého byla naměřena kontrakce 2,8% při expozici v prostředí o teplotě 290°C a koncentrace O₂ 4,5 ppm.



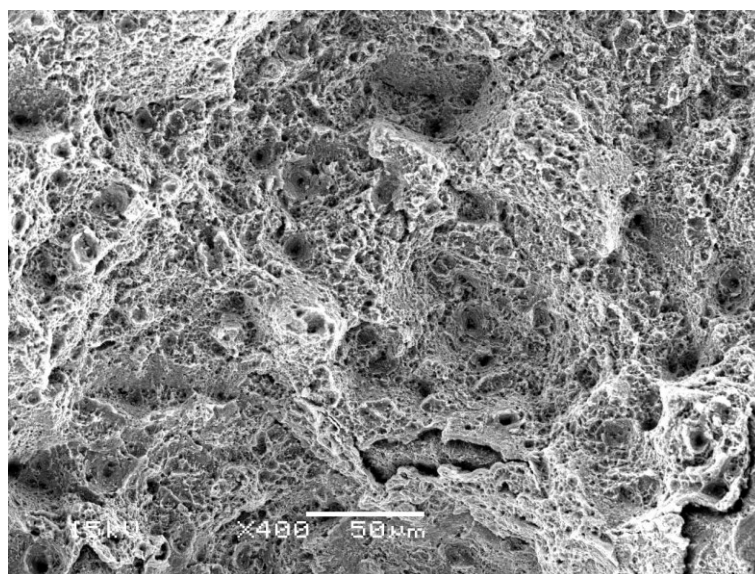
Obr. 36: Štěpná oblast na hladkém válcovém tělese (1,5 ppm O₂, 260°C, Z = 4,3%), zv. 1500x

Snímek pořízený řádkovacím elektronovým mikroskopem znázorňující lomovou morfologii tahových zkoušek s nejnižšími hodnotami kontrakcí - transkrystalické štěpné porušení – je uveden na obr. 36.

Na povrchu zkušebních těles po skončení autoklávových experimentů ve vodních prostředích o koncentraci O₂ 1,5 a 4,5 ppm byly pozorovány korozní trhliny. Iniciačním místem těchto trhlin jsou rovněž korozní důlky, jak je dokumentováno na obr. 37. Trhliny protínaly korozní důlky v místě jejich největšího rozevření.



Obr. 37: Korozní trhlina na povrchu hladkého válcového tělesa po autoklávovém experimentu (1,5 ppm O₂, 260°C, Z = 16,0 %) a korozní důlek jako její iniciační místo, zv. 300x



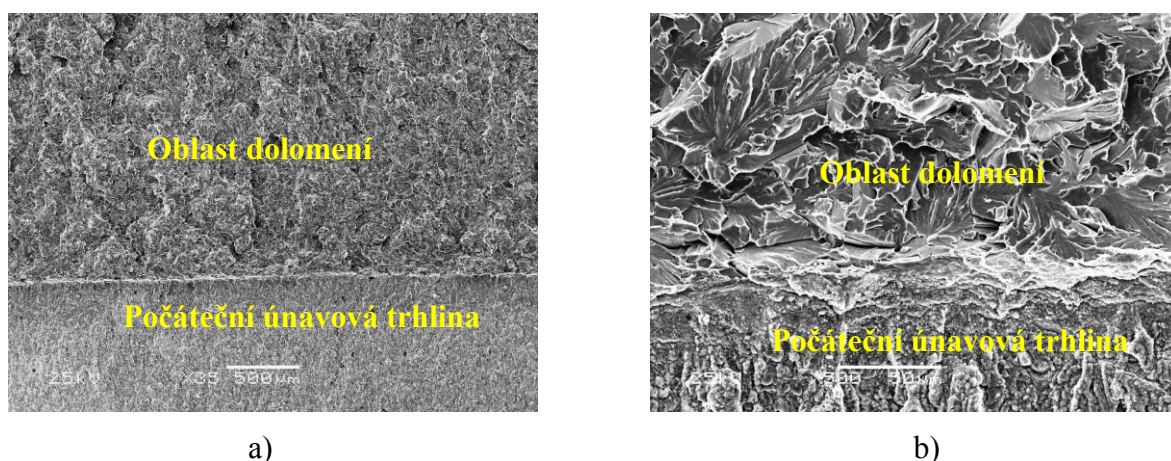
Obr. 38: Transkrystalický tvárný lom na lomové ploše zkušebního tělesa po autoklávové zkoušce ve vodním prostředí o koncentraci O₂ 0,5 ppm a teplotě 260°C (kontrakce 71,1%), zv. 400x

Zcela odlišný lomový mechanismus byl naopak pozorován u zkušebních těles exponovaných ve vodních prostředích s koncentrací O₂ 0,5 ppm. Lomové plochy vykazovaly znaky transkrystalického tvárného lomu (obr. 38). Z tab. XV – XVII je patrné, že výsledné kontrakce na vzduchu a v prostředí o koncentraci O₂ 0,5 ppm jsou ve velmi dobré shodě. Mikrofraktografický rozbor lomových ploch tedy jen potvrzuje, že expozice ve vodním

prostředí o koncentraci O_2 0,5 ppm nevede ke změně mechanismu porušení oproti zatěžování zkušebních těles na vzduchu.

5.1.6 Výsledky zkoušek odolnosti oceli 10GN2MFA-A vůči koroznímu praskání metodou pomalého zatěžování C(T) těles

Autoklávové zkoušky C(T) těles byly realizovány za teplot 260°C a 290°C při počáteční koncentraci kyslíku ve vodě 4,5 ppm. Při teplotě 290°C nedošlo v případě zkušebních těles vyrobených z kolektoru č. 1 ke stabilnímu růstu trhliny ani při $K_{I0} = 150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.



Obr. 39: Fraktografický rozbor lomových ploch zkušebního tělesa typu C(T) z kolektoru č. 1 po autoklávové expozici ve vodním prostředí o teplotě 290°C a koncentraci O_2 4,5 ppm při zvětšení a) 35 x a b) 500 x

To dokazuje i fraktografický rozbor lomových ploch C(T) tělesa zatěžovaného ve vodním prostředí o počáteční koncentraci O_2 4,5 ppm, který je uveden na obr. 39. Z něj je patrný plynulý přechod mezi oblastí počáteční únavové trhliny a oblasti dolomení, tedy bez oblasti stabilního růstu trhliny. Proto byly další práce zaměřeny na hodnocení odolnosti materiálů těles kolektorů vůči koroznímu praskání na C(T) tělesech při teplotě 260°C a počáteční koncentraci kyslíku ve 2x destilované vodě 4,5 ppm.

Výsledky autoklávových zkoušek jsou shrnuty v tab. XX – XXII. Jako parametr lomové houževnatosti bylo zvoleno rozevření čela trhliny δ stanovené dle vztahu (24) [92]. Pro výpočet δ tak bylo nutné před počátkem každé autoklávové zkoušky změřit na měřicím mikroskopu počáteční rozevření vrubu v ose zatěžování, stejně tak po odlehčení zkušebního

tělesa a vyjmutí z autoklávu bylo změřeno konečné rozevření vrubu. Rozdíl těchto hodnot vyjadřuje plastické rozevření trhliny v_{pl}

$$\delta = \left[\left(\frac{F}{B \cdot W^{1/2}} \cdot f'(a_0/W) \right) \right]^2 \frac{1 - \nu^2}{2ER_{p0,2}} + \frac{0,46 \cdot (W - a_0) \cdot v_{pl}}{0,46W + 0,54a_0} \quad (24)$$

Tab. XX: Výsledky autoklávových zkoušek provedených na C(T) tělesech s počáteční únavovou trhlinou při teplotě 260°C a počáteční koncentraci O₂ 4,5 ppm pro kolektor č. 1

Označení	u [mm]	t [h]	v_{pl} [mm]	F [N]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	Δa [mm]	v_{kor} [mm.s ⁻¹]
ZK1-49	1,66	138,3	0,10	36 595	0,056	104,0	3,05	6,1.10 ⁻⁵
ZK1-51	1,16	96,7	0	28 970	0,019	60,9	0	0
ZK1-52	1,13	94,2	0	30 160	0,019	60,6	0,51	1,5.10 ⁻⁶

Tab. XXI: Výsledky autoklávových zkoušek provedených na C(T) tělesech s počáteční únavovou trhlinou při teplotě 260°C a počáteční koncentraci O₂ 4,5 ppm pro kolektor č. 2

Označení	u [mm]	t [h]	v_{pl} [mm]	F [N]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	Δa [mm]	v_{kor} [mm.s ⁻¹]
91-11	0,90	75,0	0,02	21 462	0,015	55,9	0,68	2,5.10 ⁻⁶
91-12	1,19	99,2	0,05	26 857	0,029	77,8	1,87	5,2.10 ⁻⁶
91-13	1,42	118,3	0,05	30 003	0,033	82,9	3,27	7,7.10 ⁻⁶
91-14	0,78	65,0	0	16 370	0,005	32,3	0	0
91-15	1,02	85,0	0,02	23 913	0,017	59,5	0,93	3,0.10 ⁻⁶

Tab. XXII: Výsledky autoklávových zkoušek provedených na C(T) tělesech s počáteční únavovou trhlinou při teplotě 260°C a počáteční koncentraci O₂ 4,5 ppm pro kolektor č. 3

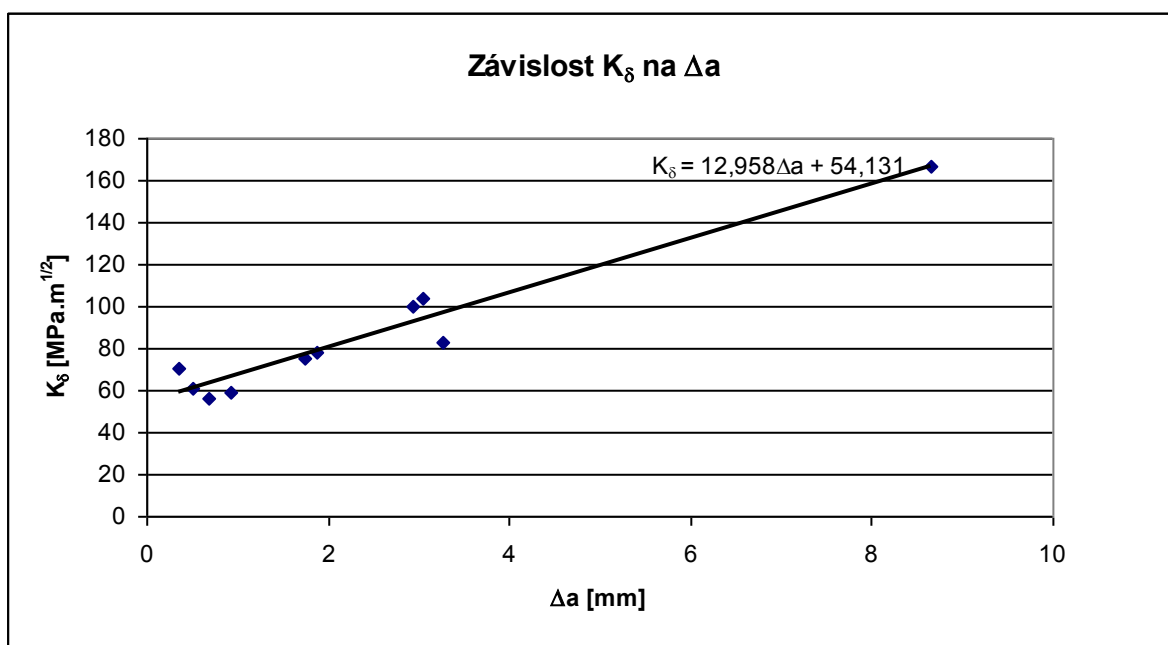
Označení	u [mm]	t [h]	v_{pl} [mm]	F [N]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	Δa [mm]	v_{kor} [mm.s ⁻¹]
93-11	1,09	90,8	0,06	27 213	0,031	80,1	0	0
93-12	1,18	98,3	0,04	27 810	0,027	74,8	1,74	4,9.10 ⁻⁶
93-13	1,43	119,2	0,09	31 783	0,048	99,7	2,94	6,9.10 ⁻⁶
93-14	1,05	87,5	0,04	25 428	0,024	70,5	0,35	1,1.10 ⁻⁶
93-15	1,86	155,0	0,33	23 865	0,134	166,6	8,66	1,6.10 ⁻⁵

Výpočet faktoru intenzity napětí K_δ byl proveden na základě vztahu [92]:

$$K_\delta = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot R_{p0,2} \cdot \delta}{1 - \nu^2}} \quad (25)$$

přičemž $E = 192\,000$ MPa a $\nu = 0,3$

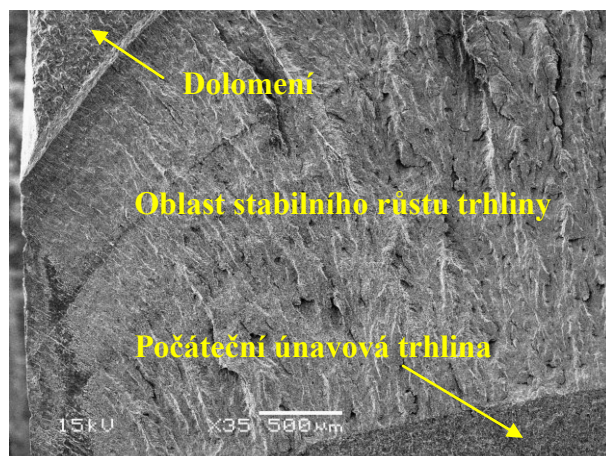
Z vypočtených hodnot K_δ lze získat hodnotu faktory intenzity napětí pro počátek stabilního růstu trhliny ze závislosti $K_\delta - \Delta a$ znázorněné na obr. 40 souhrnně pro všechna tři tělesa kolektorů.



Obr. 40: Závislost $K_\delta - \Delta a$ pro materiály těles kolektorů z oceli 10GN2MFA

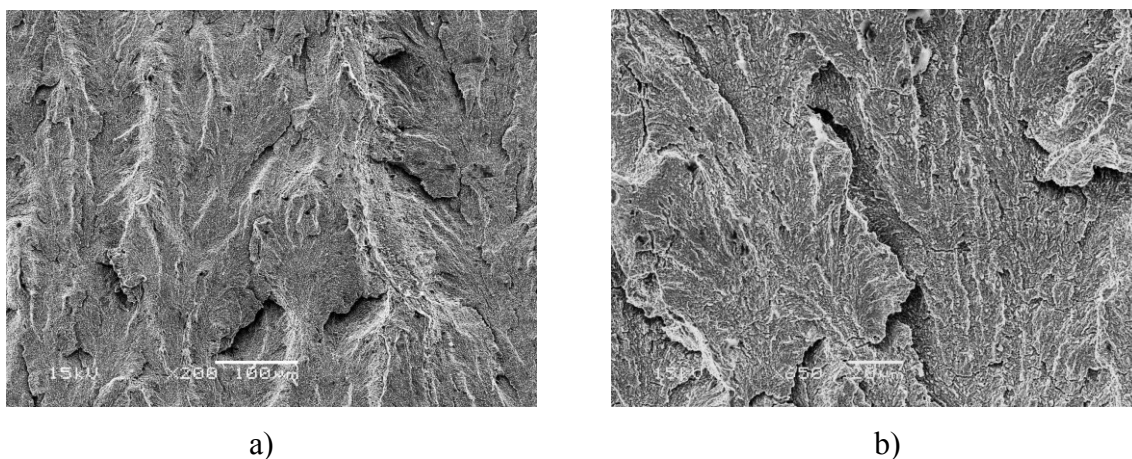
Z obr. 40 vyplývá, že iniciační hodnota faktoru intenzity napětí pro počátek stabilního růstu trhliny je $K_{\delta, \text{in}} = 54 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Dolomená zkušební tělesa byla dále podrobena fraktografickému rozboru lomových ploch se zaměřením na oblast stabilního přírůstku trhliny. Pro ilustraci je na obr. 41 uveden rozbor tělesa označeného ZK1-49 (těleso z kolektoru č. 1), po jehož dolomení byla naměřena průměrná délka stabilního přírůstku trhliny 3,05 mm.



Obr. 41: Pohled na lomovou plochu C(T) tělesa označeného ZK1-49, zv.35x

Po autoklávové expozici došlo u zkoušených těles k výraznému koroznímu napadení, a to jak sledované oblasti stabilního růstu trhliny, tak i celého zkušební tělesa. Po očištění silné oxidické vrstvy bylo možné v oblasti stabilního růstu trhliny pozorovat známky transkrystalického kvazištěpného lomu (obr. 42). Je tedy zřejmé, že mikromechanismus růstu trhliny nízkolegované bainitické oceli ve vodním prostředí o koncentraci O_2 4,5 ppm při teplotě 260°C je zcela odlišný než její lomové chování na vzduchu.



Obr. 42: Transkrystalická kvazištěpná morfologie na C(T) tělese označeném ZK1-49 z kolektoru č. 1 při zvětšení a) 200x a b) 650x

Výsledky autoklávových zkoušek C(T) těles s počáteční únavovou trhlinou a následné fraktografické analýzy tedy potvrzují náchylnost oceli 10GN2MFA k subkritickému růstu trhliny procesem korozního praskání v prostředí 2x destilované vody o koncentraci O_2 4,5 ppm při teplotě 260°C. Lomové plochy všech zkušebních těles vykazovaly znaky korozního praskání, a to transkrystalický kvazištěpný lom.

5.1.7 Dílčí závěry

Z hodnocení odolnosti materiálu 10GN2MFA těles kolektorů parogenerátoru VVER 1000 vůči koroznímu praskání na hladkých válcových tělesech o průměru měrné části $d = 5$ mm a C(T) těles s počáteční únavovou trhlinou lze vyvodit následující závěry:

- 1) Nejvyšší odolnost vůči koroznímu praskání vykazuje materiál tělesa kolektoru č. 3, zatímco nejnižší materiál kolektoru č. 2. Pro vysvětlení byl proveden rozbor mikročistoty mezi materiály těles kolektorů č. 2 a 3. Ten však nepřinesl významné rozdíly mezi oběma materiály dvou různých taveb. V obou případech byly v mikrostruktuře nalezeny převážně hrubé komplexní oxidy globulárního tvaru vyloučené buď jednotlivě, nebo ve shlucích, které byly zařazeny do skupiny pro netvařitelné silikáty. Doplňková rtg spektrální mikroanalýza nekovových částic pak prokázala, že převážná část vměstků byla tvořena jádrem s komplexních oxidů Mg, Al, Si a Ca s obálkou CaS. Protože byla analýza mikročistoty víceméně identická pro materiály obou taveb, výrazné zhoršení plastických vlastností materiálu kolektoru č. 2 v porovnání s kolektorem č. 3 nelze zdůvodnit jeho nižší mikročistotou.
- 2) Při autoklávových zkouškách hladkých válcových těles z materiálu všech tří kolektorů při teplotě 260°C nedošlo k výraznějšímu poklesu kontrakce při koncentraci O_2 0,5 ppm ani v jednom případě. Plastické vlastnosti materiálu 10GN2MFA těles kolektorů se tedy pro experimentálně ověřované hladiny koncentrací O_2 ve 2x destilované vodě výrazně zhoršily až od 1,5 ppm O_2 .
- 3) Změny v rychlosti posuvu příčnicku, resp. rychlosti deformace hladkých válcových těles nepřinesly při stejné úrovni koncentrace O_2 ve vodním prostředí výraznější změny v kontrakci zkušebních těles. Pouze v případě kolektoru č. 1, kde byly experimenty především pro počáteční koncentraci O_2 1,5 ppm provedeny různými rychlostmi pohybu příčnicku, lze pozorovat mírně lepší výsledky kontrakcí při nižších rychlostech.
- 4) V naprosté většině případů je snížená kontrakce doprovázena sníženou mezí pevnosti. Tento fakt potvrzuje důležitý vliv vodního prostředí na iniciaci a subkritický růst korozní trhliny, v jejímž důsledku dochází k degradaci plastických vlastností materiálu už při nižším zatížení než odpovídá tahovým zkouškám na vzduchu.

- 5) Na základě výsledků dosažených ve společnostech MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o. a CNIITMASH v Moskvě lze oceli 10GN2MFA-A a 10GN2MFA-Š považovat z pohledu odolnosti vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotách 260°C a 290°C za ekvivalentní.
- 6) Fraktografický rozbor lomových ploch zkušebních těles s nejnižšími hodnotami kontrakcí prokázal, že korozní trhliny byly iniciovány z korozních důlků na povrchu tělesa.
- 7) Lomové plochy zkušebních těles s nejnižšími hodnotami kontrakcí byly tvořeny transkrystalickým štěpným lomem, zatímco v případě zkušebních těles zatěžovaných ve vodním prostředí o počáteční koncentraci O₂ 0,5 ppm byl na lomových plochách pozorován výskyt transkrystalického tvárného lomu.
- 8) Při zatěžování C(T) těles s počáteční únavovou trhlinou ve vodním prostředí o počáteční koncentraci O₂ 4,5 ppm při teplotě 290°C nedošlo u materiálu tělesa kolektoru č. 1 ke stabilnímu růstu trhliny ani při $K_{\delta} = 150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
- 9) Iniciační hodnota pro počátek stabilního růstu trhliny stanovená z výsledků autoklávových zkoušek materiálu všech tří těles kolektorů ve vodním prostředí o teplotě 260°C a počáteční koncentraci O₂ 4,5 ppm je při použití lineární regrese $K_{\delta, \text{in}} = 54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.
- 10) Oblasti stabilních přírůstků trhlin u všech C(T) těles vykazovaly znaky korozního praskání, a byly tvořeny transkrystalickým kvazištěpným lomem

5.2 Hodnocení materiálových vlastností heterogenního svarového spoje

5.2.1 Kontrolní chemický rozbor

Výsledky kontrolního chemického rozboru základních materiálů a svarových kovů vítkovické a ruské provenience jsou shrnuty v tab. XXIII.

Tab. XXIII: Kontrolní chemický rozbor základního materiálu a svarového kovu svarových spojů

Označení	C	S	Mn	Si	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V
V – S	0,053	0,005	1,70	0,43	0,008	0,083	11,89	17,87	2,41	0,24
V – Z	0,22	0,008	0,88	0,32	0,013	0,085	0,41	0,22	0,10	0,038
R – S	0,072	0,008	1,59	0,48	0,012	0,16	11,18	17,34	2,82	0,38
R – Z	0,23	0,017	0,58	0,27	0,020	0,14	0,23	0,25	0,013	0,040

Označení	Ti	Nb	W	Co	As	Sb	Sn	N _{třísky}
V – S	0,019	0,012	<0,005	0,007	0,008	0,001	0,006	0,057
V – Z	0,005	<0,003	<0,005	0,006	0,005	0,002	0,005	0,005
R – S	0,018	0,007	0,042	0,031	0,009	0,001	0,002	0,054
R – Z	0,016	<0,003	0,006	0,016	0,002	0,002	0,038	0,005

kde:

V - S – svarový kov (Vítkovice)

V - Z – základní materiál 22K (Vítkovice)

R - S – svarový kov (Rusko)

R - S – základní materiál 22K (Rusko)

Kontrolní chemický rozbor prokázal především vyšší obsah povrchově aktivních prvků (P, S, Cu) u svarového spoje ruské provenience, zejména v základním materiálu. V základním materiálu ruského heterogenního svarového spoje byl rovněž zjištěn velmi vysoký obsah Sn. Výskyt těchto prvků může mít důsledek v degradaci křehkolomových vlastností, a to zejména při spolupůsobení agresivního vodního prostředí.

5.2.2 Makrostrukturní a mikrostrukturní rozbor

Následně byla provedena metalografická analýza heterogenních svarových spojů obou provedení. Makrostrukturní rozbor prokázal ve v základním materiálu 22K české provenience slabě se leptající segregace usměrněné ve směru tváření materiálu. V dodaných svarových spojích nebyl zjištěn výrazný makrostrukturní defekt, pouze ve středu tloušťky svarového spoje byl v první návarové vrstvě zjištěn protáhlý, tmavě se leptající útvar.

Součástí metalografického rozboru bylo rovněž proměření šířky obou návarových vrstev a tepelně ovlivněné oblasti.

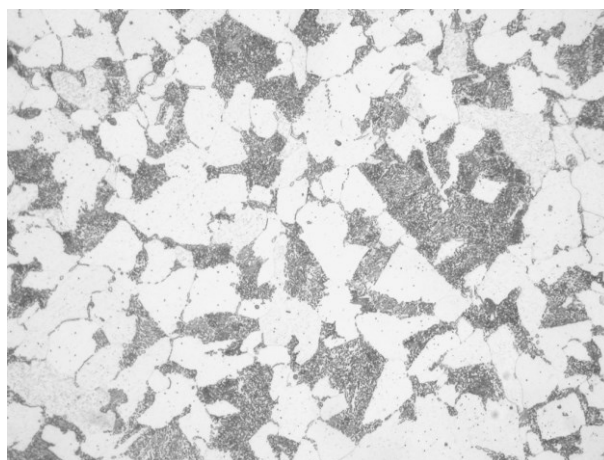
V případě vítkovického svarového spoje je velikost tepelně ovlivněné oblasti v rozmezí 2,5 – 3,4 mm, I. vrstva návaru má tloušťku cca 3,2 – 5,0 mm a II. vrstva návaru 5,9 – 9,3 mm.

Šířka tepelně ovlivněné oblasti ruského svarového spoje je v rozmezí 1,7 – 3,3 mm, I. vrstva návaru má tloušťku cca 4,7 - 6,6 mm a II. vrstva návaru 3,2 – 5,6 mm.

Mikrostruktura základního materiálu vítkovického heterogenního svarového spoje je tvořena popuštěným bainitem a feritem (obr. 43), mikrostrukturní rozbor základního materiálu 22K ruského svarového spoje prokázal přítomnost feritu s bloky perlitu a bainitu (obr. 44).

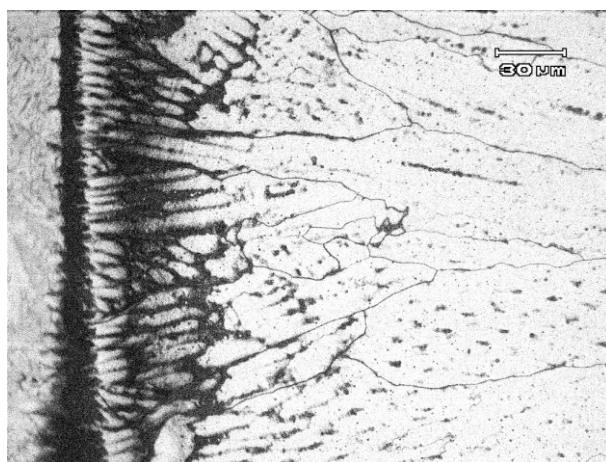


Obr. 43: Mikrostruktura základního materiálu vítkovického HSS – popuštěný bainit + ferit



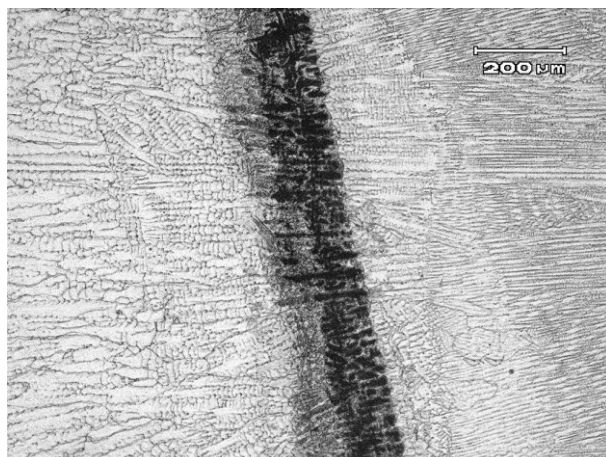
Obr. 44: Mikrostruktura základního materiálu ruského HSS – ferit + bloky bainitu a perlitu

Mikrostrukturní rozbor svarového spoje vítkovické provenience prokázal nauhličení struktury na straně návaru (obr. 45). Mikrostruktura v první návarové vrstvě byla licí, austenitická s výskytem tmavě se leptajících, optickou metalografií blíže neidentifikovatelných ostrůvků lokálně usměrněných v řádcích. V první návarové vrstvě byla zjištěna trhlina o délce přibližně 0,2 mm, šířící se interkrystalicky. Druhá vrstva návaru byla opět austenitická s výskytem drobných ostrůvků δ - feritu, u něhož nelze vyloučit známky rozpadu za vzniku karbidů. Mikrostruktura svarového kovu byla austenitická s vyloučeným δ - feritem bez známek rozpadu.



Obr. 45: Nauhličení na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva

V mikrostruktuře ruského svarového spoje byl zjištěn protáhlý útvar o délce cca 4,5 mm. Na rozhraní základní materiál – návarový kov byl pozorován nauhličený pás v první vrstvě návaru. Mikrostruktura první vrstvy návaru byla licí, austenitická. Mikrostruktura protáhlého útvaru nacházejícího se přibližně ve středu tloušťky návaru pak byla martenzitická (obr. 46). II. vrstva návaru byla rovněž austenitická s výskytem drobných ostrůvků δ - feritu, u něhož nelze vyloučit známky rozpadu za vzniku karbidů. Tento návar vykazoval dvě oblasti lišící se vyloučením licích zrn. Jednak zde bylo pásmo s licím uspořádáním austenitického zrna a dále oblast, u níž nebylo licí zrna patrné. V obou oblastech se vyskytoval δ - ferit, a to jak se známkami rozpadu za vzniku karbidů, tak i v původní morfologii v oblasti bez licího zrna. Mikrostruktura svarového kovu byla austenitická s vyloučeným δ - feritem.



Obr. 46: První vrstva návaru s pásem martenzitu

Metalografický rozbor tedy neodhalil významnější rozdíly mezi oběma heterogenními svarovými spoji. Nicméně nelze zcela zanedbat defekty ve struktuře prvních návarových vrstev – trhlinu v případě vítkovického heterogenního svarového spoje a martenzitický protáhlý útvar u ruského heterogenního svarového spoje. Pro konečné hodnocení nekonvenčních zkoušek by mohlo hrát roli i nauhličení na kritické oblasti rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva, které bylo potvrzeno i na základě měření tvrdosti napříč svarovým spojem.

Pláště parogenerátorů byly z důvodu oprav v některých případech podrobeny dvojitmu tepelnému zpracování režimem: rychlost ohřevu max. $80^{\circ}\text{C}/\text{h}$ na žíhací teplotu $640^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$, výdrž na teplotě 5,5 – 6 h a ochlazování rychlostí max. $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ [84]. Svarové spoje na Novovoronežské a Kolské jaderné elektrárně byly porušeny mechanismem interkrystalického korozního praskání, přičemž za hlavní příčinu iniciace korozní trhliny byla pokládána náchylnost materiálu I. návarové vrstvy k mezikrystalické korozi [7]. Ta souvisí se vznikem nových fází na hranicích zrn po tepelném ovlivnění [7]. Proto bylo nutné před samotným hodnocením odolnosti heterogenního svarového spoje vůči koroznímu praskání provést posouzení vlivu opakovaného tepelného zpracování ($640^{\circ}\text{C} / 5 \text{ h} / \text{pec}$) na mikrostrukturu rozhraní 22K – I. návarová vrstva. Cílem těchto prací bylo popsat strukturní změny vyvolané opakovaným tepelným zpracováním. Tyto práce byly provedeny v laboratořích VŠB – TU Ostrava [87].

Metalografické pozorování heterogenního svarového spoje ve výchozím stavu, tedy po žíhání po svařování režimem $640^{\circ}\text{C} / 5 \text{ h} / \text{pec}$ prokázalo rozpad austenitu na bainit v oblasti tepelně ovlivněné zóny základního materiálu 22K, přičemž šířka této tepelně ovlivněné

oblasti činila přibližně 2 mm. V kovové matici oceli 22K byly pozorovány mírně protvářené vměstky typu MnS a primární karbonitridy Ti(C,N). Žihání na teplotě 640°C vedlo k dodatečné precipitaci a zhrubnutí precipitátu v bainitické složce. Během žihání po svařování pak došlo k přerozdělení intersticiálních prvků, především uhlíku, s oblasti s vyšší termodynamickou aktivitou do oblasti s nižší aktivitou, tedy ze strany základního materiálu 22K do austenitické I. návarové vrstvy. Důsledkem tohoto procesu byl vznik oduhličeného pásma v tepelně ovlivněné oblasti oceli 22K a vznik nauhličeného pásma v I. návarové vrstvě. Nauhličení austenitického návaru přitom nebylo rovnoměrné. Se vzrůstající vzdáleností od rozhraní se mikrostruktura návaru měnila od čistě austenitické k postupnému zvyšování obsahu δ – feritu. Po žihání svarového spoje na 640°C pak došlo k částečnému rozpadu ostrůvků δ – feritu spojenému s precipitací minoritních fází [87].

V pásmu promíšení oceli 22K a austenitického návaru byl obsah legujících prvků nedostatečný pro stabilizaci austenitu během chladnutí svarového spoje a došlo k transformaci na základní složku. Obohacení této oblasti o legující prvky umožnilo její významné nauhličení během žihání po svařování s následnou intenzivní precipitací, zejména chromem bohatého karbidu M_7C_3 [87].

V nauhličené oblasti austenitu byla intenzita precipitace vysoká, přičemž dominantním typem karbidické fáze byly stanoveny chromem bohaté částice typu $M_{23}C_6$ [87].

V případě opakovaného žihání režimem 640°C / 5 h / pec byly zintenzivněny procesy na rozhraní ferit – austenit. V částečně oduhličené tepelně ovlivněné zóně oceli 22K byla v blízkosti rozhraní zachována bainitická složka. V nauhličeném pásmu austenitu byla opět pozorována intenzivní precipitace s dominantním typem precipitátu chromem bohatým karbidem $M_{23}C_6$ [87].

Degradační mechanismy heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T po žihání režimem 640°C / 5 h / pec a opakovaným žiháním tímto režimem jsou tedy na rozhraní 22K – I. návarová vrstva shodné a souvisejí tedy s přerozdělováním uhlíku z oblasti základního materiálu do I. návarové vrstvy. Při opakovaném tepelném zpracování jsou tyto procesy intenzivnější. Jako strukturně nejslabší oblast byla stanovena oduhličená tepelně ovlivněná zóna oceli 22K, ve které došlo k částečné rekrystalizaci bainitu [87].

5.2.3 Výsledky tahových zkoušek

Tahové zkoušky byly provedeny na zkušebních tělesech o průměru rovné části $d = 3$ mm odebraných ze základních materiálů 22K heterogenních svarových spojů českého a ruského

provedení při teplotě 290°C. Výsledky pevnostních vlastností základních materiálů při teplotě 290°C jsou uvedeny v tab. XXIV [81].

Tab. XXIV: Výsledky tahových zkoušek základních materiálů 22K heterogenních svarových spojů při teplotě 290°C

Provenience	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]
VÍTKOVICE	284	515
Bývalý SSSR	221	470

Z tab. XXIV vyplývá, že základní materiál 22K heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T ruské provenience vykazuje výrazně nižší pevnostní vlastnosti než základní materiál svarového spoje české provenience.

5.2.4 Výsledky zkoušek lomové houževnatosti heterogenních svarových spojů české a ruské provenience na vzduchu při teplotě 290°C

Zkoušky lomové houževnatosti na vzduchu při teplotě 290°C byly provedeny zatěžováním C(T) těles o tloušťce $B = 20$ mm a šířce $W = 40$ mm s počáteční únavovou trhlinou odebraných dle obr. 25 rychlostí posuvu pístnice servohydraulického zkušebního zařízení $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ v souladu se zkušební normou ASTM E1820-09 [92]. Jako parametr lomové houževnatosti byl opět zvolen J – integrál stanovený dle vztahu (20).

Výsledky zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu jsou pro obě provedení heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T shrnuty v tab. XXV a XXVI.

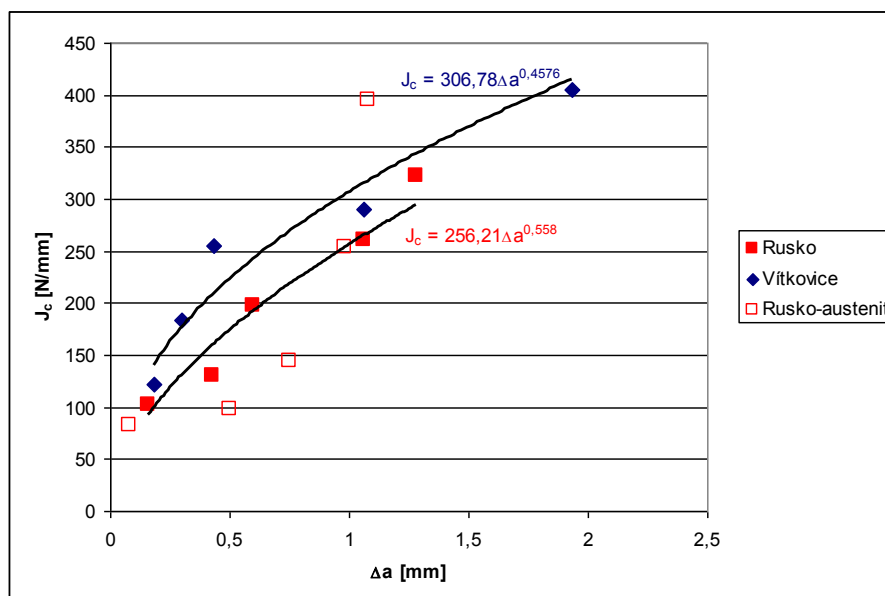
Tab. XXV: Výsledky zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu při teplotě 290°C provedených na heterogenním spoji českého provedení

Označení	a_0 [mm]	Δa [mm]	U_p [Nmm]	F [N]	J [N·mm ⁻¹]	δ [mm]
V1-3	20,78	1,06	44 467	31 158	289,9	0,490
V1-4	20,67	0,30	25 455	34 717	184,3	0,304
V1-5	20,91	0,18	15 697	30 666	121,7	0,218
V1-7	20,49	0,43	37 371	36 843	255,4	0,406
V1-8	21,30	1,93	62 553	30 325	405,8	0,645

Tab. XXVI: Výsledky zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu při teplotě 290°C provedených na heterogenním spoji ruského provedení

Označení	a_0 [mm]	Δa [mm]	U_p [Nmm]	F [N]	J [N.mm ⁻¹]	δ [mm]
A5-1	21,21	1,28	48 642	31 183	322,3	0,527
A5-2	21,07	0,60	27 882	31 992	198,1	0,342
A5-3	21,66	0,50	10 980	29 725	98,1	0,179
5A-1	22,66	1,08	56 481	28 244	396,0	0,611
5A-2	21,21	-	7 945	29 041	75,0	0,148
A5-5	21,30	0,08	9 351	28 691	83,4	0,161
A5-6	21,16	0,75	18 598	32 350	144,7	0,255
5B-1	21,51	0,43	16 723	28 757	129,7	0,233
5B-2	21,39	0,16	12 093	29 307	101,7	0,190
5B-3	21,44	0,98	36 836	30 666	254,4	0,422
5B-5	20,57	1,06	39 683	32 325	260,9	0,460

Z výsledků uvedených v tab. XXV a XXVI pak byly sestaveny R – křivky ve tvaru $J - \Delta a$, které jsou znázorněny a porovnány na obr. 47.



Obr. 47: Porovnání R – křivek na vzduchu při 290°C mezi heterogenními svarovými spoji českého a ruského provedení

Z tab. XXVI a obr. 47 je zřejmé, že hodnoty lomové houževnatosti heterogenního svarového spoje ruského provedení vykazují poměrně značný rozptyl. Pro provedení zkoušek tak bylo zapotřebí použití 10 zkušebních těles, zatímco v případě vítkovického svarového spoje stačil pro sestavení R – křivky minimální počet 5 těles. U 5 těles ruského provedení totiž došlo k růstu trhliny do austenitické I. návarové vrstvy, u ostatních 5 těles – stejně jako u všech těles z heterogenního svarového spoje českého provedení – do základního materiálu. Pro srovnání obou svarových spojů byla pro výsledný tvar R – křivek použita pouze ta tělesa, u nichž se trhlina šířila do základního materiálu 22K (na obr. 47 označena plnými čtverečky).

Z vypočtených tvarů R – křivek byly pro oba svarové spoje stanoveny hodnoty J – integrálu $J_{0,2}$ interpretující odolnost materiálu pro 0,2 mm stabilního růstu trhliny včetně jejího otupení [93]. Pro heterogenní svarový spoj vítkovické provenience je tato hodnota rovna $J_{0,2} = 147 \text{ N.mm}^{-1}$, zatímco pro heterogenní svarový spoj ruské provenience je $J_{0,2} = 104 \text{ N.mm}^{-1}$. Již z R – křivek (obr. 47) je patrné, že svarový spoj vítkovického provedení vykazuje lepší odolnost vůči stabilnímu růstu trhliny. Vypočtené hodnoty J – integrálu $J_{0,2}$ pak tento fakt potvrzují. Stejného závěru by bylo dosaženo i při započítání zbývajících 5 těles, u kterých trhlina rostla do austenitické I. návarové vrstvy, do výsledných R – křivek.

5.2.5 Hodnocení odolnosti heterogenních svarových spojů vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí

5.2.5.1 Hodnocení vlivu technologie provedení heterogenního svarového spoje 22K-08Ch18N10T na odolnost vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 290°C

Autoklávové zkoušky byly prováděny rovněž na C(T) tělesech o tloušťce $B = 20 \text{ mm}$ a šířce $W = 40 \text{ mm}$ s počáteční únavovou trhlinou orientovaných z heterogenních svarových spojů vítkovické a ruské provenience tak, aby se trhlina šířila po rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva (obr. 25) ve statickém autoklávu při teplotě 290°C. Složení modelového roztoku, navržené pracovníky JE Dukovany, je uvedeno v tab. XXVII.

Hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání bylo provedeno na základě parametrů lomové mechaniky a porovnání se zkouškami lomové houževnatosti na vzduchu. Za účelem potvrzení (resp. vyvrácení) výskytu korozního praskání byly poloviny porušených zkušebních těles podrobeny fraktografickému rozboru na řádkovacím elektronovém mikroskopu JEOL.

Analýza byla zaměřena na oblast stabilního přírůstku trhliny a byl stanoven mechanismus jejího šíření.

Tab. XXVII: Složení modelového roztoku pro hodnocení odolnosti vůči koroznímu praskání heterogenních svarových spojů českého a ruského provedení

Výchozí chemikálie	Výsledné množství v 1 litru vody
Čpavek 25%	12 ml
Hydrazinhydrát 15%	33 ml
Kyselina HCl 35%	28 ml
Kyselina H ₂ SO ₄ 96%	31 ml
NaF tuhý	1 ml
NaOH pevný	1,6 ml

Výsledky autoklávových zkoušek jsou shrnuty v tab. XXVIII a XXIX.

Tab. XXVIII: Výsledky autoklávových zkoušek heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T českého provedení

Označení	a ₀ [mm]	Δa [mm]	R _{p0,2} [MPa]	F [N]	δ [mm]	t [h]
1V-1	20,91	0,251	284	34 044	0,316	192
V1-7	20,81	0,854	284	36 124	0,518	255

Tab. XXIX: Výsledky autoklávových zkoušek heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T ruského provedení

Označení	a ₀ [mm]	Δa [mm]	R _{p0,2} [MPa]	F [N]	δ [mm]	t [h]
V5B-2	20,75	0,185	221	31 624	0,276	185
A5-7	20,75	0,250	221	35 256	0,389	209

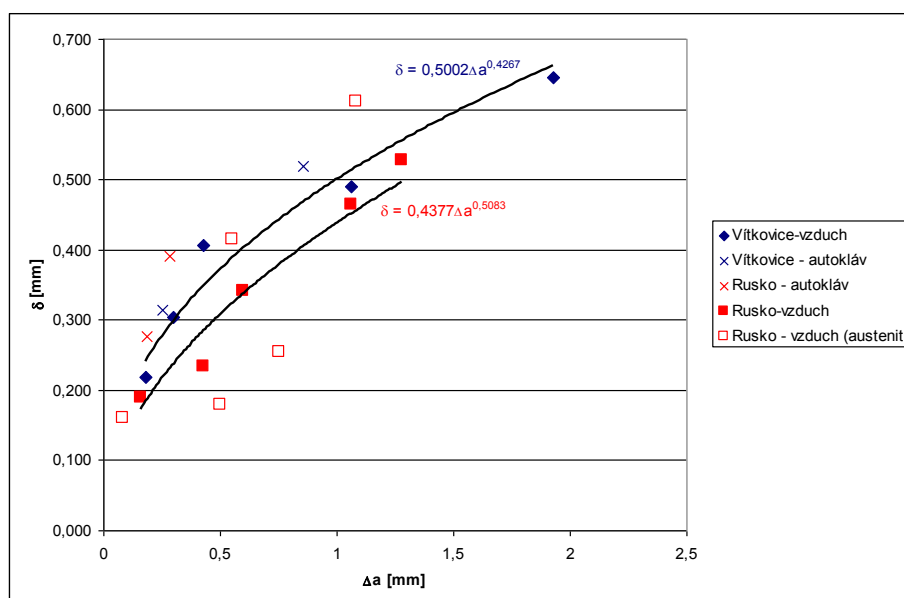
Jako parametr lomové houževnatosti bylo zvoleno rozevření čela trhliny δ, a to opět z důvodu nemožnosti měřit rozevření trhliny v ose zatěžování přímo na tělese sponovým snímačem.

Pro porovnání lomového chování heterogenních svarových spojů ve vodním prostředí s lomovým chováním na vzduchu byly hodnoty J – integrálů u zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu přepočítány na δ dle vztahu (26)

$$\delta = \frac{J}{2R_{p0,2}} \quad (26)$$

a následně sestaveny R – křivky ve tvaru $\delta - \Delta a$. Do těchto R – křivek byly vyneseny výsledky autoklávových zkoušek. Porovnání výsledků zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu a ve vodním prostředí o teplotách 290°C je znázorněno na obr. 48.

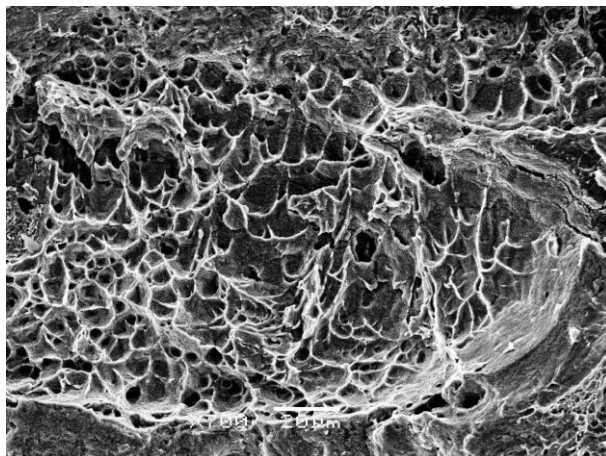
Jak je patrné z obr. 48, body označující výsledky autoklávových experimentů jsou v dobrém souladu s R – křivkami na vzduchu, resp. dokonce leží nad nimi. Odolnost svarových spojů vůči stabilnímu růstu trhliny tedy ve vodním prostředí není horší než na vzduchu. Lze tedy předpokládat, že ve sledovaném vodním roztoku nedošlo ke stabilnímu růstu trhlin procesem korozního praskání.



Obr. 48: Porovnání R – křivek zkoušek lomové houževnatosti na vzduchu s výsledky autoklávových zkoušek ve vodním roztoku

Pro přesné vyhodnocení však bylo nezbytné provést fraktografickou analýzu oblastí stabilního přírůstku trhlin. Ta potvrdila hypotézu, že ve sledovaném prostředí nedochází

k růstu trhlin mechanismem korozního praskání. Fraktografický rozbor oblastí stabilních přírůstků trhlin prokázal, že lomové plochy jsou u všech těles z heterogenních svarových spojů obou proveniencí tvořeny transkrystalickým tvárným lomem, což dokumentuje obr. 49.



Obr. 49: Transkrystalický tvárný lom na C(T) tělese vítkovické proveniencí
(vzorek 1V-1)

5.2.5.2 Hodnocení vlivu opakovaného tepelného zpracování a složení vodního prostředí na odolnost heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T českého provedení vůči koroznímu praskání

Všechny experimenty byly rovněž provedeny na C(T) tělesech o tloušťce $B = 20$ mm a šířce $W = 40$ mm odebraných z heterogenního svarového spoje po jednom, resp. opakovaném tepelném zpracování režimem: ohřev rychlostí $80^{\circ}\text{C} / \text{h}$ na žíhací teplotu $640^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, výdrž 5 h a ochlazování v peci rychlostí $30^{\circ}\text{C} / \text{h}$ tak, aby se trhlina šířila od kořene vrubu po rozhrání základní materiál 22K – I. návarová vrstva (obr. 32). Experimenty byly provedeny ve statickém autoklávu o objemu 11 l zabudovaného do servohydraulického zkušebního zařízení INOVA ve třech různých vodních roztocích, jejichž složení je uvedeno v tab. XXX – XXXII při teplotě 260°C .

Před dávkováním čpavku byly modelové roztoky probublány dusíkem po dobu 1 hodiny za účelem vytěsnění kyslíku. Po naplnění autoklávu a dosažení požadované teploty 260°C byla zkušební tělesa zatěžována konstantní rychlostí posuvu pístnice servohydraulického zařízení $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Po odlehčení byla tělesa docyklována do lomu a na měřicím mikroskopu byly změřeny délky počátečních únavových trhlin a jejich stabilních přírůstků. Vyhodnocení bylo opět provedeno na základě parametru lomové houževnatosti δ (rozevření

čela trhliny) a fraktografického rozboru oblasti stabilního přírůstku trhlin pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu.

Tab. XXX: Chemické složení vodního roztoku ozn. I s pH cca 9,7

Složka	Koncentrace	Výchozí chemikálie
NH ₃	3 mg / l	Čpavek 25%
N ₂ H ₄	5 µg / l	Hydrazinhydrát 24%
Cl	6 µg / l	Kyselina HCl 35%
SO ₄	7 µg / l	Kyselina H ₂ SO ₄ 96%
F	2 µg / l	NaF tuhý = fluoridy
Na	20 µg / l	NaOH pevný

Tab. XXXI: Chemické složení vodního roztoku ozn. II s pH cca 9,9

Složka	Koncentrace	Výchozí chemikálie
NH ₃	10 mg / l	Čpavek 25%
N ₂ H ₄	5 µg / l	Hydrazinhydrát 24%
Cl	5 µg / l	Kyselina HCl 35%
SO ₄	75 µg / l	Kyselina H ₂ SO ₄ 96%
F	2 µg / l	NaF tuhý = fluoridy
Na	40 µg / l	NaOH pevný

Tab. XXXII: Chemické složení vodního roztoku ozn. III s pH cca 9,7

Složka	Koncentrace	Výchozí chemikálie
NH ₃	3 mg / l	Čpavek 25%
N ₂ H ₄	5 µg / l	Hydrazinhydrát 24%
Cl	< 5 µg / l	Kyselina HCl 35%
SO ₄	< 5 µg / l	Kyselina H ₂ SO ₄ 96%
F	1 µg / l	NaF tuhý = fluoridy
Na	10 µg / l	NaOH pevný

Výsledky autoklávových experimentů jsou shrnuty v tab. XXXIII – XXXV a obr. 50.

Tab. XXXIII: Výsledky autoklávových zkoušek heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T po jednom tepelném zpracování v roztoku č. I

Označení	F [N]	v_{pl} [mm]	Δa [mm]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	t [h]
VN – 1	29 402	1,27	1,50	0,387	219,8	174
VN – 2	28 074	0,27	0,14	0,120	122,4	118
VN – 3	28 185	0,55	0,24	0,199	157,6	149
VN – 4	36 012	0,89	0,20	0,329	202,7	225

Tab. XXXIV: Výsledky autoklávových zkoušek heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T po opakovaném tepelném zpracování v roztoku č. II

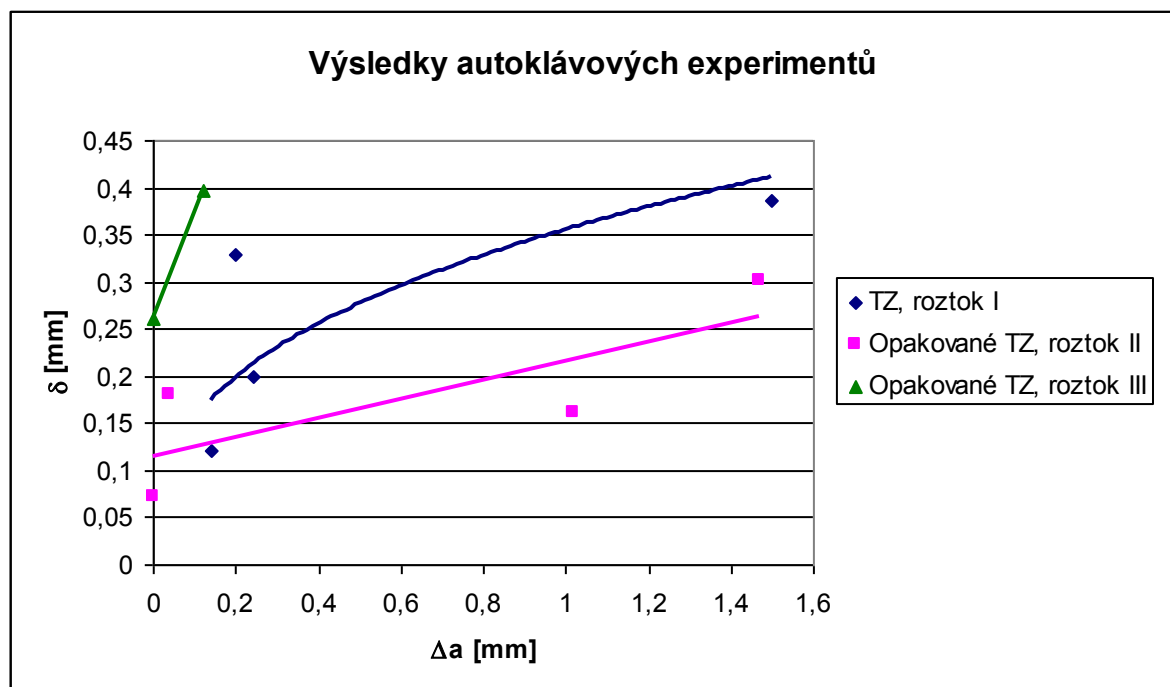
Označení	F [N]	v_{pl} [mm]	Δa [mm]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	t [h]
VN – TZ -1	25 224	0,45	1,02	0,161	141,8	120
VN – TZ -2	29 849	0,89	1,47	0,301	193,8	176
VN – TZ -3	26 834	0,12	0	0,072	94,8	103
VN – TZ -4	26 216	0,50	0,04	0,180	149,9	111

Tab. XXXV: Výsledky autoklávových zkoušek heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T po opakovaném tepelném zpracování v roztoku č. III

Označení	F [N]	v_{pl} [mm]	Δa [mm]	δ [mm]	K_{δ} [MPa.m ^{1/2}]	t [h]
VN – TZ -5	29 790	0,75	0	0,261	180,5	174
VN – TZ -7	36 884	1,10	0,12	0,396	222,3	247

Z obr. 50 vyplývá, že z pohledu hodnocení odolnosti heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T na základě parametrů lomové houževnatosti vykazuje nejlepší odolnost proti stabilnímu růstu trhliny svarový spoj po opakovaném tepelném zpracování ve vodním prostředí č. III. Naopak nejméně příznivých výsledků bylo dosaženo pro svarový spoj po opakovaném tepelném zpracování ve vodním roztoku č. II. Rozdíl pozorovaný mezi lomovým

chováním svarových spojů po opakovaném tepelném zpracování je poměrně značný a svědčí o významném vlivu vodního prostředí.



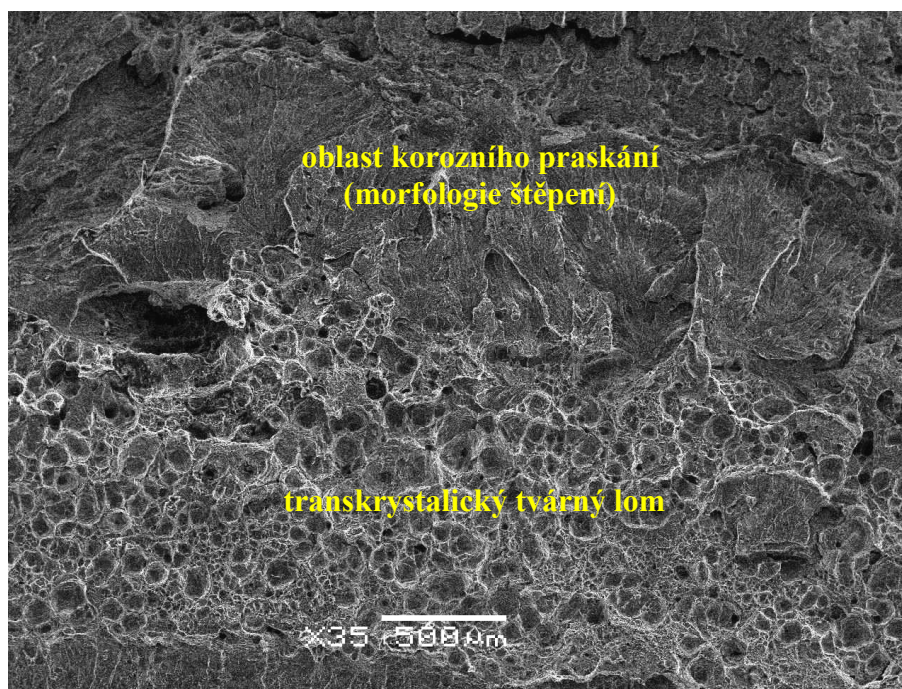
Obr. 50: Porovnání výsledků autoklávových experimentů na C(T) tělesech z heterogenního svarového spoje po jednom a opakovaném tepelném zpracování ve vodních prostředích o různém složení

Další hodnocení proběhlo formou fraktografického rozboru oblastí stabilního přírůstku trhlin s využitím řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL.

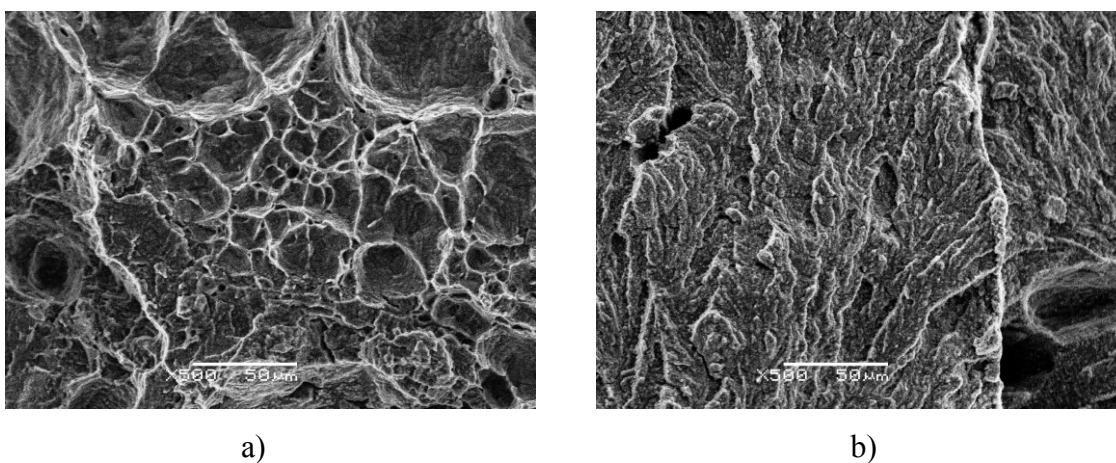
V případě autoklávových zkoušek v roztoku I došlo k největšímu stabilnímu přírůstku trhliny u zkušební tělesa označeného VN-1. Fraktografický rozbor odhalil přítomnost dvou oblastí stabilního růstu trhliny (obr. 51)

První oblast, přiléhající k předcyklované únavové trhlíně, byla tvořena transkrystalickým tvárným lomem s výskytem jemných i hrubých jamek. K odlišnému mechanismu stabilního růstu trhliny došlo v případě druhé oblasti. Morfologie lomové plochy zde byla blízká štěpení, vyskytovaly se zde však i náznaky postupových čar korozního praskání. Změnu lomu z tvárného na křehký lze tedy brát jako potvrzení korozního praskání. Detailní pohled na obě oblasti stabilního růstu trhliny jsou uvedeny na obr. 52.

U dalších zkušebních těles zatěžovaných v prostředí I, avšak s menšími délkami stabilních přírůstků trhlin, nebylo korozní praskání pozorováno. Oblast stabilního růstu trhliny byla tvořena transkrystalickým tvárným lomem.

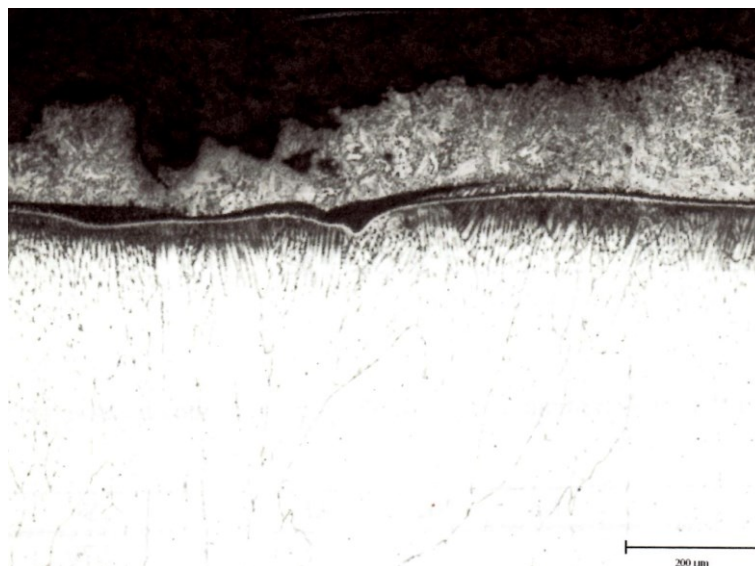


Obr. 51: Celkový pohled na oblast stabilního přírůstku trhliny na C(T) tělese označeném VN-1 s dvěma odlišnými lomovými morfologiemi (zv. 35x)



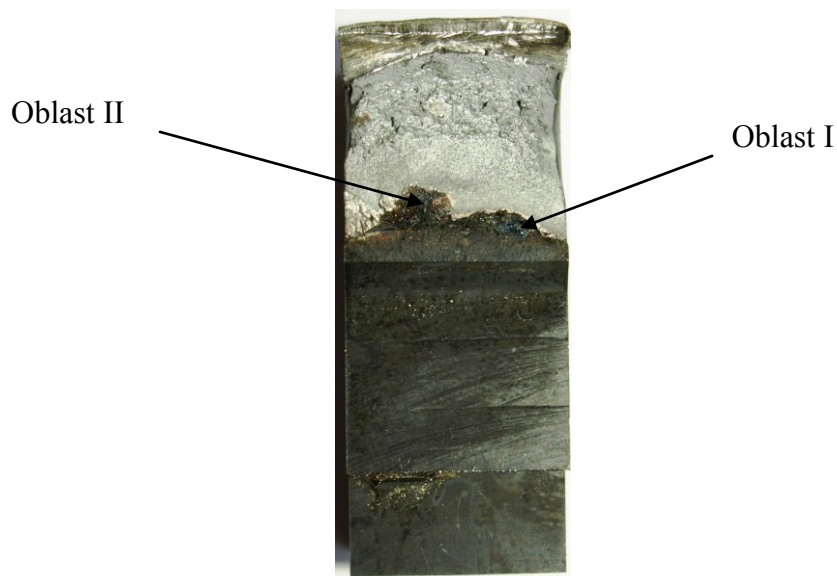
Obr. 52: Detailní pohled na a) oblast transkrystalického tvárného lomu a b) morfologii štěpení na C(T) tělese označeném VN-1 (zv. 500x)

Z oblasti maximálního stabilního přírůstku trhliny byl proveden příčný řez za účelem stanovení oblasti růstu. V tomto případě se trhlina šířila do oduhličené tepelně ovlivněné oblasti oceli 22K (obr. 53).



Obr. 53: Stabilní růst trhliny v oduhličené tepelně ovlivněné oblasti oceli 22K na tělese VN-1, zv. 100x

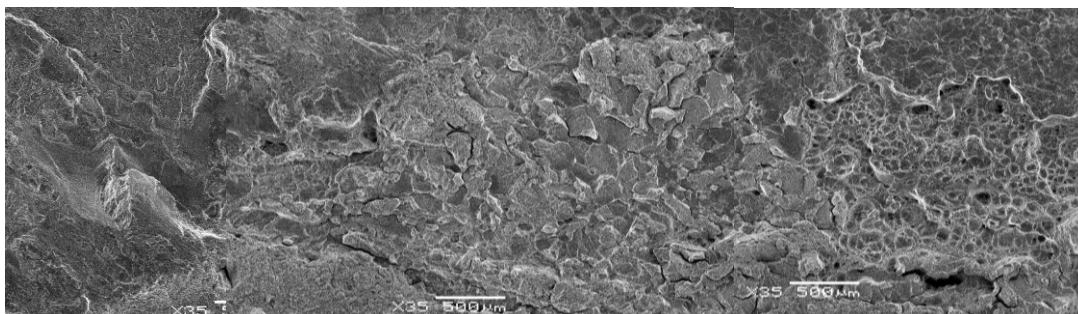
Ze všech zkušebních těles po opakovaném tepelném zpracování a exponovaných ve vodním prostředí II došlo k největšímu stabilnímu přírůstku trhliny v případě vzorku označeného VN-TZ-2. U tohoto tělesa byly pozorovány dvě oblasti stabilního růstu trhliny (obr. 54).



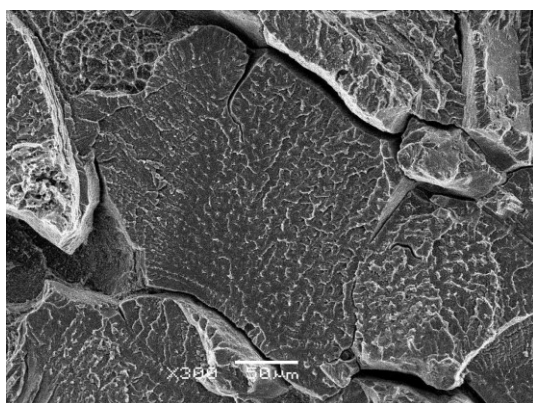
Obr. 54: Pohled na C(T) těleso označené VN-TZ-2 se dvěma morfologicky podobnými oblastmi stabilního růstu trhliny

Lomová plocha byla tvořena smíšeným typem lomů s převládajícím podílem transkrystalického štěpného porušení a interkrystalického porušení, které se vyskytovalo

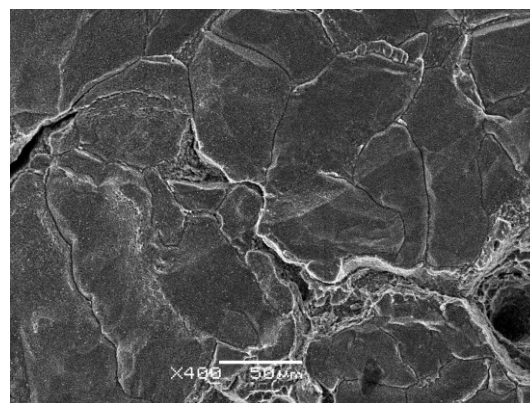
převážně v horní části oblasti stabilního růstu trhliny. Dále byl na lomové ploše zaznamenán i výskyt transkrystalického tvárného lomu. Snímky oblasti stabilního přírůstku trhliny zahrnujícího různé typy lomových morfologií jsou uvedeny na obr. 55 a 56.



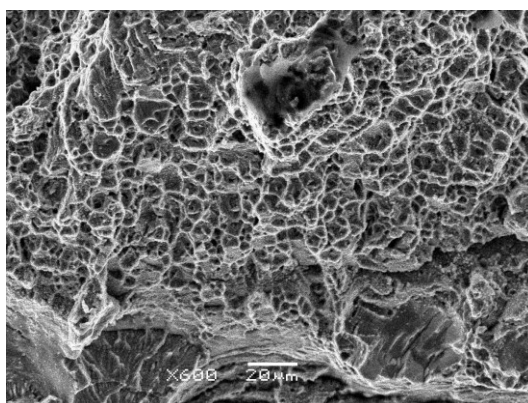
Obr. 55: Detailní pohled na různé typy lomových morfologií na C(T) tělese VN-TZ-2 v oblasti stabilního růstu trhliny, zv. 35x



a)



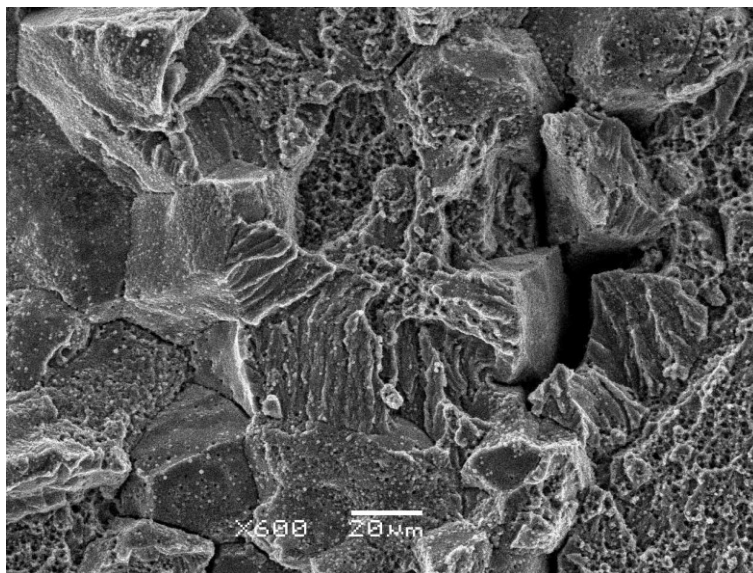
b)



c)

Obr. 56: Oblast a) transkrystalického štěpného porušení (zv. 300x), b) interkrystalických faset (zv. 400x), c) transkrystalického tvárného lomu (zv. 600x) na C(T) tělese VN-TZ-2

K podobným závěrům došlo i v případě zkušebního tělesa označeného VN-TZ-1, u něhož byla naměřena druhá nejvyšší hodnota průměrné délky stabilního přírůstku trhliny. Lomová plocha byla opět tvořena kombinací transkrystalického štěpného lomu, interkrystalického lomu a menší oblastí transkrystalického tvárného lomu (obr. 57). U tohoto tělesa byla převládající oblast tvořena interkrystalickým lomem.

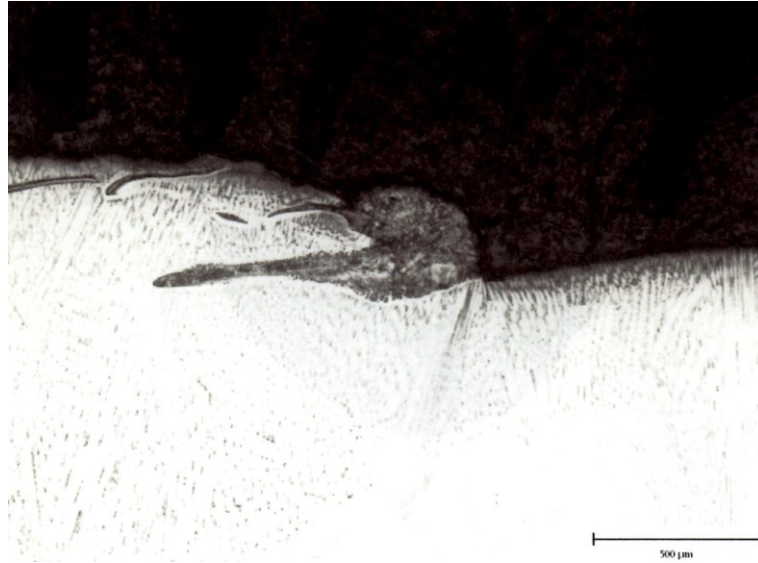


Obr. 57: Kombinace lomových mechanismů na C(T) tělese VN-TZ-1 (zv. 600x)

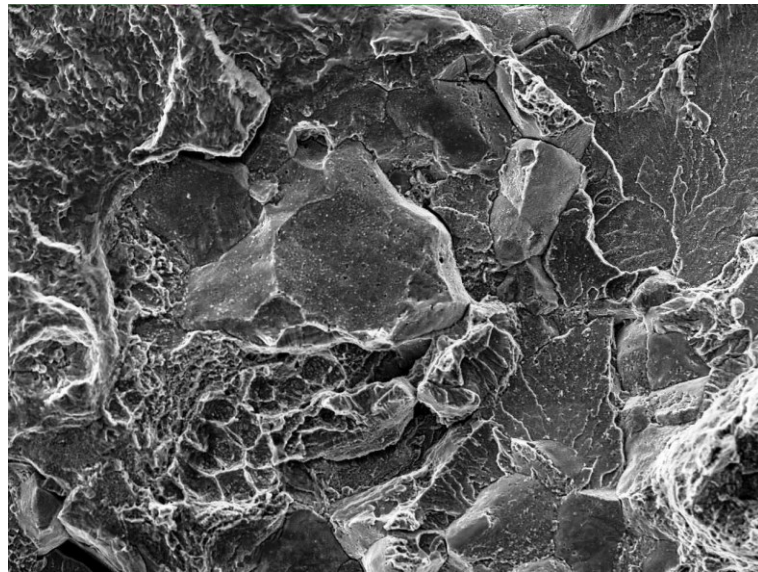
Z příčného řezu v oblasti maximálního stabilního přírůstku na tělese VN-TZ-1 bylo jako oblast růstu trhliny stanoveno nauhličené pásmo austenitu (obr. 58). To je charakteristické výskytem chromem bohatého precipitátu typu $M_{23}C_6$. Jeho přítomnost pak zvyšuje náchylnost rozhraní k interkrystalickému koroznímu praskání.

Na zkušebním tělese označeném VN-TZ-4 byla pozorována pouze malá oblast stabilního růstu trhliny ($\Delta a = 0,04$ mm), která byla tvořena transkrystalickým tvárným lomem.

Ve vodním roztoku III byly provedeny dva experimenty, přičemž heterogenní svarový spoj po opakovaném tepelném zpracování vykazoval vysokou odolnost proti stabilnímu růstu trhliny. K němu došlo pouze u zkušebního tělesa označeného VN-TZ-7 a jeho průměrná délka byla jen $\Delta a = 0,12$ mm. U prvního tělesa VN-TZ-5 nedošlo ke stabilnímu růstu trhliny ani při dosažení faktoru intenzity napětí $K_{I\delta} = 180,5$ MPa.m^{1/2}. I v případě pozorovaného zkušebního tělesa VN-TZ-7 byly na lomové ploše v oblasti stabilního růstu trhliny pozorovány všechny tři lomové mechanismy, a to interkrystalický lom, štěpné fazety s výrazně prokreslenou říčkovou kresbou a transkrystalický tvárný lom. Kombinace lomových mechanismů je zdokumentována na obr. 59.



Obr. 58: Stabilní růst trhliny v nauhličeném pásmu austenitu na tělese označeném VN-TZ-1, zv. 50x



Obr. 59: Kombinace lomových mechanismů v oblasti stabilního růstu trhliny na C(T) tělese označeném VN-TZ-7

5.2.7 Dílčí závěry:

Z hodnocení odolnosti heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí metodou pomalého zatěžování C(T) těles lze tedy vyvodit následující závěry:

- 1) V modelovém roztoku odluhu JE o teplotě 290°C nedošlo ke koroznímu praskání heterogenního svarového spoje na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva. Oblasti stabilních přírůstků byly tvořeny transkrystalickým tvárným lomem.
- 2) V případě heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T vítkovické provenience po jednom tepelném zpracování režimem 640°C / 5 h / pec a ve vodním prostředí I o teplotě 260°C byly na lomové ploše stabilního růstu trhliny nalezeny znaky korozního praskání, transkrystalické štěpení. Nebyla však prokázána přítomnost interkrystalického lomu. Ke stabilnímu růstu trhliny došlo v oduhličené tepelně ovlivněné oblasti oceli 22K, ve které došlo k částečné rekrystalizaci bainitu.
- 3) Na C(T) tělesech z heterogenního svarového spoje po opakovaném tepelném zpracování byla po autoklávové expozici ve vodních roztocích o teplotě 260°C pozorována kombinace interkrystalického lomu, transkrystalického štěpného lomu a transkrystalického tvárného lomu. Heterogenní svarový spoj 22K – 08Ch18N10T po opakovaném tepelném zpracování režimem 640°C / 5 h / pec je tedy na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva náchylný k interkrystalickému koroznímu praskání. To je spojeno s precipitací chromem bohatého karbidu $M_{23}C_6$, která je výrazně intenzivnější při opakovaném tepelném zpracování.
- 4) Z výsledků autoklávových zkoušek heterogenních svarů po opakovaném tepelném zpracování je možné pozorovat významný vliv složení vodního prostředí, což je zřejmé i z obr. 54. U zkušebních těles exponovaných ve vodním roztoku III došlo sice rovněž k výskytu interkrystalického korozního praskání, ale až při výrazně vyšších hodnotách rozevření trhliny δ . Z tohoto porovnání vyplývá, že k počátku stabilního růstu trhliny v prostředí III došlo při takovém rozevření trhliny, při němž by byl stabilní přírůstek trhliny v prostředí II v důsledku interkrystalického korozního praskání velký přibližně 4 mm.
- 5) Z porovnání složení vodních prostředí II a III, ve kterých byla exponována tělesa po opakovaném tepelném zpracování a v nichž bylo dosaženo významně odlišných

výsledků je na základě tab. XXX a XXXII patrný nejvyšší rozdíl v koncentraci síranových aniontů SO_4^{2-} a čpavku NH_3 . Ačkoli je heterogenní svarový spoj 22K – 08Ch18N10T na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva náchylný k interkrystalickému koroznímu praskání v obou případech, je pro dosažení co nejnižší rychlosti šíření korozní trhliny žádoucí snížení koncentrace obou těchto složek v roztoku.

- 6) Z pohledu odolnosti vůči koroznímu praskání je tedy ze sledovaných kombinací tepelného zpracování a složení vodního roztoku nejpříznivější opakované tepelné zpracování a vodní prostředí o složení III. Protože však i za těchto podmínek byl pozorován výskyt korozního praskání, bude třeba hledat další způsoby vedoucí k jeho eliminaci. Dosažení vyšší čistoty vodního prostředí však významně závisí na technologických možnostech jaderných elektráren. V dalších pracích nad rámec této disertační práce byl například sledován vliv organického povlaku naneseného na povrch svarového spoje za účelem zamezení přístupu vodního prostředí k čelu trhliny [95].

6. Závěry

Studium korozního praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku bylo provedeno na dvou typech materiálů komponent použitých při výrobě PG VVER 440 a PG VVER 1000, a to jmenovitě nízkolegované bainitické oceli 10GN2MFA a heterogenním svarovém spoji 22K-08Ch18N10T.

Z výsledků studia odolnosti oceli 10GN2MFA vůči koroznímu praskání prezentovaných v experimentální části práce lze vyvodit následující nové poznatky a závěry:

- z pohledu odolnosti vůči koroznímu praskání ve vodním prostředí o teplotě 260°C a 290°C je ocel 10GN2MFA-A vyrobená technologií s využitím elektrické obloukové pece s následnou mimopecní rafinací na pánvové peci, vakuovým odplyněním a litím do kokil s ochranou licího proudu argonu ekvivalentní oceli 10GN2MFA-Š elektrostruskově přetavované
- byla prokázána velmi dobrá shoda výsledků experimentů s výzkumnou organizací CNIITMASH v Moskvě
- fraktografický rozbor lomových ploch porušených hladkých válcových těles prokázal, že všechny korozní trhliny jsou iniciovány z korozních důlků
- prahová hodnota iniciace korozního praskání stanovená na základě zatěžování C(T) těles ve vodním prostředí o teplotě 260°C je $K_{ISCC} = 54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
- výsledky všech experimentů vykazují malý rozptyl, což potvrzuje velmi dobrou technologickou stabilitu procesu výroby oceli 10GN2MFA-A

Z výsledků studia odolnosti heterogenního svarového spoje 22K-08Ch18N10T vůči koroznímu praskání lze vyvodit následující závěry:

- výsledky autoklávových zkoušek provedených za účelem porovnání odolnosti vůči koroznímu praskání svarových spojů provedených odlišnými technologiemi v modelovém roztoku odluhu JE při teplotě 290°C jsou ve velmi dobré shodě s výsledky získanými při zatěžování C(T) těles na vzduchu. Neprojevil se tedy vliv prostředí a heterogenní svarové spoje obou technologií vykazují vysokou odolnost vůči koroznímu praskání.

- projevil se vliv tepelného zpracování režimem 640°C / 5 h / pec i opakovaného tepelného zpracování tímto režimem, přičemž jako hlavní degradační proces byl potvrzen proces přerozdělování uhlíku. Ten je při opakovaném tepelném zpracování intenzivnější.
- opakované tepelné zpracování režimem 640°C / 5 h / pec vede k vyšší náchylnosti heterogenního svarového spoje 22K – 08Ch18N10T k interkrystalickému koroznímu praskání na rozhraní základní materiál – I. návarová vrstva, přičemž hlavní příčinou je zcitlivění materiálu v důsledku precipitace chromem bohatého karbidu $M_{23}C_6$
- významně se projevil vliv chemického složení roztoku na korozní praskání heterogenního svarového spoje po opakovaném tepelném zpracování

7. Seznam použité literatury

- [1] MATOCHA, K.: *Mechanismus korozní únavy a korozního praskání pod napětím u systémů ocel/vodní prostředí*. Dílčí zpráva VÍTKOVICE – Výzkum a vývoj, spol. s r. o., D-23/2002, Ostrava, 2002
- [2] ROBERGE, P. R.: *Corrosion Engineering: principles and practice*. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2008, ISBN: 978-0-07-148243-1, 197 s.
- [3] BERG, H. P.: *Corrosion Mechanisms and Their Consequences For Nuclear Power Plants With Light Water Reactors*. Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter, Germany, [cit. 2013-09-02], Dostupné z
- [4] DOCZI,M.-OSZVALD,F.-TAKÁCS,G.: *Assessment of Damaged Steam Generator Heat Exchanger Tubes at Paks NPP*.19th Worskhop on Modernization of NPP, 2000, Plzeň, Czech Rep.
- [5] POSTLER, M.- KEILOVÁ,E.-BURDA,J.: *Stanovení prvotní příčiny poškození závitových hnízd SK PG12*. Zpráva ÚJV Řež,a.s., DITI 302/273, 2004.
- [6] MATOCHA, K.: *Mechanismus korozní únavy a korozního praskání pod napětím systémů ocel / vodní prostředí*. Studie dílčího úkolu v rámci výzkumného centra VŠB – Vítkovice, Ostrava, 2000
- [7] ČÍHAL, V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*, Academia Praha, Praha, 1999, ISBN 80-200-0671-0
- [8] MATOCHA, K.: *Korozní únava a korozní praskání konstrukčních ocelí ve vodních prostředích o teplotě 20 – 300°C*. Habilitační práce. VŠB – TU Ostrava, 2006
- [9] FORD, F. P.: *Pressure Vessels And Piping* 40 (1989), s. 343 – 362
- [10] MATOCHA, K., WOZNIAK, J.: *Strukturní aspekty korozního praskání a korozní únavy ve vodním prostředí*. Sborník I. mezinárodní konference „Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí“, Brno, 3. – 4. 3. 1998, s. 21

- [11] ANDRESEN, P. L.: *Proceedings of „Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants Systems – Water Reactors“*, Traverse City, 1987, s. 789
- [12] ANDRESEN, P. L., FORD, F. P.: *Corrosion Science*, 38, 1996, p. 1011
- [13] ANDRESEN, P. L., YOUNG, L. M.: *Proceedings of „Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants Systems – Water Reactors“*, Breckenbridge, 1995, s. 579
- [14] MacDONALD, D. D.: *Corrosion Science*, 32, 1991, s. 51
- [15] TURNBULL, A , FERRIS, D. H.: *Corrosion Science*, 26, 1986, s. 601
- [16] MacDONALD, D. D.: *Corrosion Science*, 38, 1996, s. 1003
- [17] ČÍHAL, V., *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*, SNTL, Praha, 1984
- [18] FORD, F. P.: *Report NP – 5064M*. Electric Power Research Institute, Palo Alto, 1987
- [19] FORD, F. P., ANDRESEN, P. L.: *Proceedings of „Third International Atomic Energy Agency Specialists’ Meeting on Subcritical Crack Growth“*. Eds. Cullen, W. H. NUREG/CP – 0112, Moscow, 1990, s. 105
- [20] PARKINS, R. N.: *Corrosion*, 43, 1987, s. 130
- [21] FORD, F. P., ANDRESEN, P. L.: *Proceedings of „Third International Atomic Energy Agency Specialists’ Meeting on Subcritical Crack Growth“*. Eds. Cullen, W. H. NUREG/CP – 0112, Moscow, 1990, s. 37
- [22] FORD, F. P.: *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, 40, 1989, s. 343
- [23] NEWMAN, R. C.: *Corrosion Science*, 50, 1994, s. 682

- [24] ANDRESEN, P. L., FORD, F. P.: *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, 59, 1994, s. 61
- [25] WIRE, G. L., KANDRA, J. T.: *Proceedings of „Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors“*. Breckenbridge, NACE, 1995, s. 881
- [26] KLIMSZA, A: Subkritický růst trhlin při korozním praskání nízkolegovaných bainitických ocelí ve vodním prostředí. Disertační práce, VŠB - TU Ostrava, 2002
- [27] FORD, P. F.: *Environmentally Assisted Cracking of Carbon And Low Alloy Steels In BWRs*,
- [28] MORIYA, S., TAHATA, S., SHOJI, T., ISAKA, S.: *Proc. of „Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors“*. Eds. Gold, R. E., Simonen, E. P., San Diego, TMS, 1993, s. 61
- [29] VERMILYEA, D. A.: *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, Ed. Staehle, R. W., NACE, 1977, s. 208
- [30] NEWMAN, R. C., SAITO, M.: *Corrosion – Deformation Interactions*. Eds. Magnin, T., Gras, J. M., Les Editions de Physique, Fontainebleau, 1992, s. 3
- [31] GRABKE, H. J., RIECKE, E.: *Absorption and Diffusion of Hydrogen In Steels*, Materiali In Tehnologije 34 (2000), 2000, s. 332
- [32] HIRTH, J. P.: *Metallurgical Transactions A, 11A*, 1980, s. 861
- [33] NEWMAN, J. F., SHREIR, L. L.: *Corrosion Science* 9, 1969, s. 631
- [34] ALBRECHT, J., BUEHLER, H. E., BAUMGARTL, S.: *Archiv Eisenhuettenwes.* 45, 1974, s. 561
- [35] BUEHLER, H. E., BAUMGARTL, S., WARNECKE, W.: *Archiv Eisenhuettenwes.* 46, 1975, s. 811

- [36] INAGAKI, H., TANIMURA, M., MATSUSHIMA, I., NISHIMURA, T.: *Tans. ISIJ.* 18, 1979, s. 149
- [37] RAMCHANDRAN, T., BOHNENKAMP, K.: *Werkst. und Korros.* 39, 1979, s. 43
- [38] FOROULIS, Z. A.: *Werkst. und Korros.* 31, 1980, s. 463
- [39] POEPPERLING, R., SCHWENK, W.: *Werkst. und Korros.* 31, 1980, s. 15
- [40] McNABB, A., FOSTER, P. K.: *Trans Metallurg. Soc. AIME* 227, 1963, s. 618
- [41] ANZAI, H., KUNIYA, J., MASAOKA, I.: *Metallurgical Transactions A*, 23A, 1992, s. 1291
- [42] LUKITO, H., SZLARSKA – SMIALOWSKA, Z.: *Corrosion Science*, 39, 1997, s. 2151
- [43] LEE, H. G., LEE, J. – Y.: *Acta Metallurgica*, 32, 1984, s. 131
- [44] HONG, G. W., LEE, J. – Y.: *Material Science Eng.*, 61, 1983, s. 219
- [45] CHOO, W. Y., LEE, J. – Y.: *Metallurgical Transactions A*, 14A, 1983, s. 1299
- [46] RIECKE, E., MOELLER, R., JOHNEN, B., GRABKE, H. J.: *Werkstoffe und Korrosion* 36 (1985), s. 455
- [47] RIECKE, E., JOHNEN, B., LIESEGANG, H., THOMS, A., REYNDERS, B., GRABKE, H. J.: *Werkstoffe und Korrosion* 39 (1988), s. 525
- [48] THE NATIONAL PHYSICAL LABORATORY: *Stress Corrosion Cracking, Guides to Good Practice in Corrosion Control*, NPL, Middlesex, 2000. Dostupné z www.npl.co.uk, cit. [2013-09-08]

- [49] COLEMAN, E. G., WEINSTEIN, D., ROSTOCKER, W.: *Acta Metallurgica*, 9, 1961, s. 491
- [50] TROMANS, D.: *Acta Metallurgica Materialia*, 42, 1994, s. 2043
- [51] ORIANI, R. A., JOSEPHIC, P. H.: *Acta Metallurgica*, 25, 1977, s. 979
- [52] LEE, S. L., UNGER, D. J.: *Engineering Fracture Mechanics*, 31, 1988, s. 647
- [53] BEACHAM, C. D.: *Metallurgical Transactions A*, 3A, 1972, s. 437
- [54] TOMLISON, L.: *Corrosion*, 37, 1981, s. 591
- [55] BERNSTEIN, I. M.: *Scripta Metall.*, 8, 1974, s. 343
- [56] HAENNINEN, H. E., LEE, T. C., ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K.: *Corrosion – Deformation Interactions*, Eds. Magnin, T., Gras, J. M., Les Editions de Physique, Fontainebleau, 1992, s. 377
- [57] KWON, D. I., ASARO, R. J.: *Acta Metallurgica Materialia*, 38, 1990, s. 1595
- [58] ARGON, A. S.: IM, J.: *Metallurgical Transactions A*, 6A, 1975, s. 839
- [59] THOMPSON, A. W.: *Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials*, AIME, 1984, s. 117
- [60] GARBER, R., BERNSTEIN, I. M., THOMPSON, A. W.: *Metallurgical Transactions A*, 12A, 1981, s. 225
- [61] McMAHON, C. J., VITEK, V.: *Acta Metallurgica*, 27, 1979, s. 507
- [62] KENICHIRO, Y., McMAHON, C. J.: *Metallurgical Transactions A*, 5A, 1974, s. 363
- [63] FICALORA, P. J., PECORA, L.: *Metallurgical Transactions A*, 8A, 1977, s. 1841

- [64] MATOCHA, K., WOZNIAK, J.: *Analysis of WWER 1000 Collector Cracking Mechanisms. Proceedings of the IAEA Specialists Meeting on Steam Generator Repair and Replacement: Practises and Lessons Learned*. Ostrava, Czech Republic. 15-18 April 1996, p.284. IWG-LMNPP-96/1.
- [65] *WWER-1000 Steam Generator Integrity*. IAEA, Vienna, 1997. IAEA-EBP-WWER-07, ISSN 1025-2762.
- [66] *Výroba elektrooceli pro jadernou energetiku*. Detailní technologický postup DTP-GEN-320-07. Platnost vydání 1.7.1999.
- [67] *Steam Generator Collector Integrity of WWER 1000 Reactors*. Final Report of Consultants Meetings. VVER-RD-057. 17.-20.5.1993 and 23.-27.11. 1993, Vienna
- [68] *Technické podmínky TU 0893-014-00212179-2004*
- [69] CHVOJKA, J., MOTLOCH, Z., IDZIKOVSKÝ, B: *Soubor platných postupů pro výrobu oceli určené pro použití v JE*, 1984
- [70] NAGATA, N., SATO, S., KATADA, Y.: *ISIJ International*, 31, 1991, s. 106
- [71] SCOTT, P. M.: *Proceedings of „Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants Systems – Water Reactors“*. Eds. Theus, G. J., Weeks, J. R., Traverse City, 1987, s. 15
- [72] VATTER, A. C., HIPPSLEY, A.: *Thermal Ageing Studies and Segregation Modelling of Model A508 Steel Alkou*. Proceedings of the IAEA Specialists' Meeting, Abington, 1991, s. 19
- [73] GRUGE, S. G., GAGE, G., JORDAN, G.: *Effect of Ageing on Properties of Pressure Vesel Steels*. Acta Metallurgica, Vol. 3, 4, 1986, s. 641
- [74] PELLI, R., FORSTEN, J.: *Effect of Thermal Ageing on Impact Ductility of the Nuclear Power Reactor Pressure Vesel Steel SA 533B and its Weld Metal*. Proceedings of the

IAEA Specialists' Meeting on Load and Time Dependent Material Performance other than Irradiation. Budapest, 1986

- [75] MATOCHA, K. - ČÍŽEK, P – ROŽNOVSKÁ, G. – KORČÁK, A.: *Resistance of 10GN2MFA-A Steel Against Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water*, Proceedings of International conference SAFETY ASSURANCE of NPP WITH WWER, 26-29 MAY 2009, EDO „GIDROPRESS“, Podolsk, Russia
- [76] MATOCHA, K. - ČÍŽEK, P – ROŽNOVSKÁ, G. – KORČÁK, A.: *Vliv moderní technologie výroby oceli 10GN2MFA ve VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. na užité vlastnosti výkovků pro JE*. Sborník přednášek VI.konference s mezinárodní účastí KOROZE 2009 (Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí) konané 23.6.2009, Brno, s.81, ISBN: 978-80-7204-634-8
- [77] YUKHANOV, V.A.- KAZANTZEV, A. G. – KHARINA, I.L.- MATOCHA, K.- ČÍŽEK, P.- KAWALEC, M – KORČÁK, A.: *Development and Investigation of a New Modification of Vessel Steel 10GN2MFA-A For PGV-100 Steam Generator Collectors*; The 8-th International Seminar on horizontal steam generators, 19-21 May 2010, Podolsk, Russia, Collection of abstracts, p.41, ISBN: 978-5-94883-108-4
- [78] В.В. Жбанников, А.Н. Прытков, М.П. Сливкин: *Оценка состояния основного металла и металла сварных соединений парогенераторов РУ ВВЭР-440 первого поколения за 37 - летний период эксплуатации на Нововоронежской АЭС*. Proceedings of the 8-th International Seminar on Horizontal Steam Generators. 19-21 May 2010, Russia, Podolsk, ОКБ GIDROPRESS.
- [79] Ходаков В.Д., Базанов М.А., Немчанинова Л.Н., Лукичёва С.Б., Ходаков Д.В., Абросин А.А., Фоменко Б.И., Малышев А.Г., Зубченко А.С.: *РЕМОНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВАРКИ УЗЛА ПРИМАРКИ КОЛЛЕКТОРОВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ К ПАТРУБКАМ ДУ 1100 КОРПУСОВ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ ВВЭР-440 ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ*. Proceedings of the 8-th International Seminar on Horizontal Steam Generators, 19-21 May 2010, Russia, Podolsk, ОКБ GIDROPRESS.

- [80] Г.В. Аркадов, А.Ф. Гетман, А.И. Усанов, А.Ю. Кузьмичевский, Х.Б. Трунов, В.А.Пиминов, В.В. Дружинин, Л.А. Пасманик, В.А. Смирнов, В.Н. Ловчев, Д.Ф. Гусев: *Разработка и обоснование допустимых в эксплуатации размеров несплошностей сварных швов в No.23 патрубков ДУ1100 ПГВ440*. Proceedings of the 8-th International Seminar on Horizontal Steam Generators. 19-21 May 2010, Russia, Podolsk, OKB GIDROPRESS.
- [81] ČÍŽEK, P.: *Provedení experimentálních prací na dodaných vzorcích s cílem posouzení vlastností heterogenního svarového spoje DN 1100 kolektorů VVER440MW ve výchozím stavu u ruského a českého provedení. Závěrečná zpráva MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o., Z-4/2011, Ostrava, 2011*
- [82] MATOCHA, K.: *Stanovení vlivu opakovaného žhání a chemického složení odkalu na odolnost heterogenního svarového spoje č. 23 PG VVER 440 vůči koroznímu praskání. Závěrečná zpráva MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o., Z-4/2011, Ostrava, 2012*
- [83] Выплавка стали по технологии ВІТКОВІСЕ HEAVY MACHINERY a.s. - изготовление и проверка на стойкость против коррозионного растрескивания, ВІТКОВІСЕ HEAVY MACHINERY a.s., январь 2008
- [84] DIVIŠ, V., JARÝ, M: *Výzkum rizik heterogenních svarových spojů na JE a vývoj kvalifikovaných postupů jejich oprav. Etapa 1: Zajištění materiálu na experimenty a zjištění aktuálního stavu na EDU, Část b) Analýzy dostupných dokumentů heterogenních svarových spojů z výroby komponent a montáže, analýza výsledků výrobních a montážních kontrol EDU. Zpráva ÚAM Brno, s. r. o., Archivní číslo 4880/11, Brno 2011*
- [85] KUSÁK, L.- ŠMÁTRALOVÁ, M.: *Technická zpráva o provedení svar. Spojů 22K + 22K ROS, APT a 22K + 08Ch18N10T určených pro zkoušení nekonvenčních vlastností svarových spojů JE VVER 440 a JE VVER 1000. Výzkumné ústavy – 940.24 – Výzkum stroj. Technologie a svařování, Ostrava, duben 1984.*
- [86] URL < http://cs.wikipedia.org/wiki/Jaderná_elektrárna_Greifswald>, cit. [2013-09-17]

- [87] VODÁREK, V., HOLEŠÍNSKÝ, J., BRYCHTOVÁ, N.: *Metalografický rozbor vzorků z heterogenního svarového spoje 22K/08Ch18Ni10T*. Technická zpráva FMMI VŠB – TU Ostrava, Katedra materiálového inženýrství, Ostrava, 2012
- [88] ČSN EN ISO 6892-1 (42 0310), *Kovové materiály – Zkoušení tahem- Část 1: Zkušební metoda za pokojové teploty*. 2010
- [89] ČSN EN ISO 6892-2 (42 0312), *Kovové materiály – Zkoušení tahem- Část 2: Zkušební metoda za zvýšené teploty*. 2011
- [90] MATOCHA, K.: *Vliv nově schválených technologií výroby ocelí 10GN2MFA ve VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY, a. s. na užité vlastnosti výkovků pro JE*. Technická zpráva MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o., T-48/2008, Ostrava, září 2008
- [91] MATOCHA, K.: *Vliv nově schválených technologií výroby ocelí 10GN2MFA ve VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY, a. s. na užité vlastnosti výkovků pro JE*. Technická zpráva MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s. r. o., T-18/2009, Ostrava, květen 2009
- [92] ASTM E1820-09. *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. Annual Book of ASTM Standards , Section 3: Metals Test Methods and Analytical Procedures, Volume 03.01, s. 1089, 2010
- [93] *ESIS Procedure for Determining the Fracture Behaviour of Materials ESIS P92-92*. Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, January 1992.
- [94] Юханов, В.А.: *Проведение экспертных исследований качества контрольной серии заготовок коллекторов по Программе и разработка заключения об их пригодности при производстве парогенераторов АЭС-2006*. отчет о научно-исследовательской работе по созданию научно-технической продукции по договору 20/23 от 17.01.2008, идентификационный номер 27.01.23.19.41-2009, Москва, 2009

[95] MATOCHA, K.: *Materiálové analýzy na dodaných vzorcích s vadou z PG 46 EDU.*
Závěrečná zpráva MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM č. Z-1/2013,
Ostrava, březen 2013

8. Publikace autora související s tématem disertační práce

- [1] MATOCHA, K. – WOZNIAK, J. – ČÍŽEK, P.: *Model of SCC Initiation in 08Ch18Ni10T Stainless Steel in High Temperature Water Environment*. Sborník příspěvků konference New Methods of Damage and Failure Analysis of Structural Parts, 8.-12.9.2008, Ostrava, s.277, ISBN: 978-80-248-1813-9
- [2] MATOCHA, K. - ČÍŽEK, P – ROŽNOVSKÁ, G. – KORČÁK, A.: *Resistance of 10GN2MFA-A Steel Against Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water*, Proceedings of International conference SAFETY ASSURANCE of NPP WITH WWER, 26-29 MAY 2009, EDO „GIDROPRESS“, Podolsk, Russia
- [3] MATOCHA, K. - ČÍŽEK, P – ROŽNOVSKÁ, G. – KORČÁK, A.: *Vliv moderní technologie výroby oceli 10GN2MFA ve VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. na užité vlastnosti výrobků pro JE*. Sborník přednášek VI.konference s mezinárodní účastí KOROZE 2009 (Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z oceli) konané 23.6.2009, Brno, s.81, ISBN: 978-80-7204-634-8
- [4] YUKHANOV, V.A.- KAZANTZEV, A. G. – KHARINA, I.L.- MATOCHA, K.- ČÍŽEK, P.- KAWALEC, M – KORČÁK, A.: *Development and Investigation of a New Modification of Vessel Steel 10GN2MFA-A For PGV-100 Steam Generator Collectors*; The 8-th International Seminar on horizontal steam generators, 19-21 May 2010, Podolsk, Russia, Collection of abstracts, p.41, ISBN: 978-5-94883-108-4
- [5] MATOCHA, K.- ČÍŽEK, P. - KANDER, L. - PUSTĚJOVSKÝ, P.: *Resistance of 10GN2MFA-A Low Alloy Steel to Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water*; Nuclear Power, Control, Reliability and Human Factors, 2011, INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER, Rijeka, Croatia, s. 275, ISBN: 978-953-307-599-0
- [6] ČÍŽEK, P.: *Evaluation of Fatigue and Fracture Behaviour of Heterogeneous Weld Joint*. Sborník příspěvků semináře „Den doktorandů 2012“, 11.12.2012, VŠB – TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, s. 137, ISBN: 978-80-248-2892-3

- [7] ČÍŽEK, P.- MATOCHA, K.- KANDER,L.: *Fatigue and Fracture Properties of Heterogeneous Weld Joint 22K - 08CH18N10T*, METAL 2013, 15.-17.5.2013, Brno (CD-ROM)
- [8] ČÍŽEK, P.- MATOCHA, K.- KANDER,L.: *Fatigue and Fracture Behaviour Evaluation of Heterogeneous Weld Joint 22K - 08Ch18N10T of Russian and Czech Provenance*, The 8th ISTC „Safety Assurance of NPP with WWER“, 28.- 31.5.2013, Podolsk, Russia (CD-ROM)

9. Conclusions

Studies of stress corrosion cracking of structural steels in high temperature water environment were carried out using two types of materials used for SG WWER 440 and SG WWER 1000 components, nominally 10GN2MFA low alloyed bainitic steel and heterogeneous weld joint 22K – 08Ch18N10T. The main conclusions are:

From results of stress corrosion cracking resistivity of 10GN2MFA steel in high temperature water environment is possible to draw conclusions as follows:

- from the point of view of resistance to stress corrosion cracking in water environment at 260°C and 290°C is the 10GN2MFA steel produced using electric arc furnace, refining in ladle furnace, vacuum degassing and bottom pouring under argon protection into the mould (10GN2MFA-A) is equivalent to electroslag remelted 10GN2MFA steel (10GN2MFA-S)
- autoclave experiments were performed also in CNIITMASH research institute in Moscow and all results are in very good accordance
- fractographical analysis confirmed, that all corrosion cracks are initiated from corrosion pits
- the stress intensity factor threshold value of stress corrosion cracking initiation in water environment at 260°C is $K_{ISCC} = 54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

From results of stress corrosion cracking resistivity of 22K – 08Ch18N10T heterogeneous weld joint is possible to draw conclusions as follows:

- the influence of one or repeated heat treatment (640°C / 5 hrs / furnace) was observed to stress corrosion cracking resistivity of 22K – 08Ch18N10T heterogeneous weld joint, whereas redistributing of carbon was determined as a main degradation process during heat treatment. This redistributing is more intensive after repeated heat treatment
- repeated heat treatment of heterogeneous weld joint leads to higher susceptibility of heterogeneous weld joint to stress corrosion cracking in high temperature water environment, whereas a main cause is precipitation of chromium enriched $M_{23}C_6$ carbide
- strong importance of water environment chemical composition to stress corrosion resistivity of heterogeneous weld joint after repeated heat treatment was observed.

Optimizing of water environment composition can also lead to decreasing of costs, which will be potentially invested to corrective actions.