



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210980

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 12 79
(21) (PV 9018-79)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 17/00

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu

EREMIAŠ BOLESLAV ing. CSc., PRAŽÁK MILAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob stanovení koncentračního profilu uhlíku v povrchové vrstvě korozivzdorných austenitických ocelí a slitin exponovaných kapalnému sodíku

1

Vynález se týká způsobu stanovení koncentračního profilu uhlíku v povrchové vrstvě korozivzdorných austenitických ocelí a slitin exponovaných kapalnému sodíku, umožňujícího hodnocení topografických, mikrostrukturních a chemických vlivů koroze a přenosu hmoty u těchto materiálů a zároveň i hodnocení případného povrchového nauhličení materiálu v procesu jejich výroby, resp. zjištění jejich povrchové nehomogenity.

Chemické složení a struktura povrchové zóny korozivzdorných austenitických ocelí a slitin exponovaných vysokoteplotnímu kapalnému sodíku závisí na době expozice, teplotě a tloušťce exponované komponenty, případně i na rychlosti proudění a obsahu kyslíku v kapalném sodíku. Koncentrační profily intersticiálních prvků, zejména uhlíku, které se po určité době expozice kapalnému sodíku v korozivzdorných ocelích a slitinách ustavují, umožňují kvantitativní zpracování kinetiky přenosu uhlíkem mezi korozivzdornou ocelí a kapalným sodíkem a případně predikace dlouhodobějšího chování korozivzdorných ocelí a slitin, které je závislé na kinetice přenosu uhlíku, ovlivňující mechanické vlastnosti zmíněných materiálů během jejich expozice kapalnému sodíku v provozních podmínkách rychlých reaktorů chlazených kapalným sodíkem.

Hodnocení povrchu korozivzdorných austenitických ocelí a slitin pro komponenty rychlých reaktorů po expozici kapalnému sodíku na základě stanovení koncentračních profilů uhlíku se doposud provádí metodami, které využívají řádkovacího elektronového mikroskopu a rentgenového spektrometru, elektronové či iontové mikrosondy v kombinaci s hmotovou spektroskopií, Augerovy mikroskopie a měření rozptylu alfa částic. Hodnocení koncentračních profilů uhlíku uvedenými metodami je jednak velmi nákladné, jednak s výjimkou poslední metody, poskytuje výsledky pouze kvalitativního charakteru.

Tyto nevýhody do značné míry odstraňuje způsob stanovení koncentračního profilu uhlíku v povrchové vrstvě korozivzdorných ocelí a slitin exponovaných kapalnému sodíku na základě galvanostatické metody odleptávání tenkých vrstev spojené s měřením potenciodynamických polarizačních křivek podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se pro každou odleptanou tloušťku materiálu zaeří stacionární voltametrická křivka a z její anodické části se provede vyhodnocení obsahu uhlíku.

Je výhodné, provede-li se toto vyhodnocení tak, že se určí vliv uhlíku na sekundární pasivitu austenitické oceli a slitiny, přičemž tuto lze charakterizovat rozdílem proudového maxima a minima v oblasti transpasivity.

Je dále výhodné, provede-li se vyhodnocení obsahu uhlíku v elektrolytu s konstantní hodnotou pH, a to od pH 4 do pH 7, s optimálním výsledkem při pH 4, chemicky intaktním vůči zkoumanému materiálu, například v tlumivém roztoku kyselého ftalanu draselného při teplotě od 15 °C do 30 °C, nebož změny pH elektrolytu během záznamu voltametrické křivky by negativně ovlivňovaly vliv uhlíku na sekundární pasivitu a případná agresivita elektrolytu by mohla způsobovat korozi materiálů i bez vnější elektrochemické polarizace.

Způsob hodnocení koncentračních profilů uhlíku podle vynálezu je oproti doposud používaným metodám kvantitativní a vysoce citlivý. Další výhodou tohoto způsobu je skutečnost, že je použitelný i pro tenkostěnné komponenty rychlých reaktorů chlazených kapalným sodíkem, např. pro obalové trubky palivových článků, pro které je obtížné stanovení koncentračních profilů uhlíku postupným frézováním povrchu a analýzou uhlíku u odebraných třísek. Kromě toho umožňuje zjištění koncentračního profilu uhlíku v již nepatrné tloušťce materiálu, např. 10 μm , na vnějším i vnitřním povrchu, a to bez ohledu na značné rozdíly v chemickém složení materiálu, austenitické CrNi a CrNiMo oceli s nízkým i vysokým obsahem dusíku, stabilizované i nestabilizované, austenitické slitiny typu Incoloy 800.

Vynález je dále blíže objasněn pomocí připojených výkresů, na nichž obr. 1 až 2 představuje charakteristické voltametrické křivky nestabilizované sodíkem oduhličené korozivzdorné oceli (levá část obou obrázků) a stabilizované sodíkem neoduhličené korozivzdorné oceli (pravá část obou obrázků) zaznamenané při potenciálech v rozmezí -0,5 až +1,25 V a zpět pro různé doby galvanostatického odleptávání $t = 50, 110, 170$ a 250 minut. V dolní části obr. 3 jsou srovnány výsledky analytického stanovení průměrného obsahu uhlíku ve šponách zachycených jednak při úběru 10 μm povrchu nestabilizované sodíkem oduhličené korozivzdorné oceli (levá část obrázku), jednak při úběru 10 μm povrchu stabilizované sodíkem neoduhličené korozivzdorné oceli (pravá část obrázku). Ve spodní části obr. 3 jsou graficky znázorněny závislosti obsah uhlíku - vzdálenost od povrchu do hloubky 10 μm , zjištěné pro nestabilizovanou sodíkem oduhličenou korozivzdornou ocel (levá část obrázku) a na stabilizovanou sodíkem neoduhličenou korozivzdornou ocel (pravá část obrázku) způsobem podle vynálezu. Zároveň jsou pro srovnání ve spodní části obr. 3 uvedeny hodnoty průměrného obsahu uhlíku stanovené grafickou integrací příslušných závislostí.

P ř í k l a d

Vzorky uvedených dvou typů korozivzdorných ocelí po 6 666 hodinové expozici kapalnému sodíku při 700 °C byly vyňaty pod argonovou atmosférou ze smyčky, očištěny lihem a vodou a zváženy. Jednalo se o vzorky ve tvaru trubek $\varnothing 6 \times 0,3$ mm dlouhé 60 mm. Potom na nich byly anodicky odleptávány velmi tenké vrstvy ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). K anodickému odleptávání se používalo galvanostatického zapojení. Jako zdroj proudu sloužil elektronický stabilizátor se skokově volitelnými hodnotami 0,5 až 150 mA, spřažený s elektronickým časovacím zařízením, které umožňovalo nastavit dobu leptání. Před leptáním byla na vzorcích vymezena teflonovou lepicí páskou vnější pracovní plocha elektrody 1,88 cm^2 , vnitřní povrch byl izolován teflonovou zát-kou.

Při leptání jako pomocné katody sloužily dvě shodné elektrody z korozivzdorné oceli ČSN 17 347 umístěné po obou stranách elektrody ve vzdálenosti 3 cm. Podmínkám na vlastnosti leptacího roztoku vyhovoval nejlépe roztok 20% H_3PO_4 + 0,25% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, který účinkuje jako pasivátor a udržuje korozní potenciál korozivzdorných ocelí v bezproudovém stavu na hodnotě blízké transpassivnímu potenciálu.

Ke stanovení tloušťky d odleptané vrstvy kovu bylo podle Faradayova zákona použito vztahu

$$d = \frac{M}{z} \cdot \frac{I \cdot t}{F \cdot S \cdot Q} \quad (1)$$

kde M je atomová hmotnost kovu, z = mocnoství jeho iontu, I = proud, t = čas, F = Faradayův náboj, S = plocha, Q = hustota kovu.

S ohledem na skutečnost, že se odleptávala namísto čistého kovu slitina, bylo zapotřebí stanovit faktor M/z výpočtem z poměrného zastoupení p složek slitiny a mocností jejich iontů přecházejících do roztoku, tj. použít vztahu

$$\frac{M}{z} = \frac{1}{z_1 \cdot p \cdot \frac{M_1}{M_2}} \quad (2)$$

Pro použitý leptací roztok, v němž dochází u korozivzdorných ocelí k rozpouštění v transpassivním stavu, je možné počítat se vznikem Fe^{3+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} a Ni^{2+} a při tomto mechanismu rozpouštění vypočítat podle vztahu (2) faktory M/z pro zmínované korozivzdorné oceli s různým chemickým složením.

Po každém leptání byly vzorky opláchnuty redestilovanou vodou a podrobeny potenciodynamickému polarizačnímu měření. K měření bylo použito potenciostatu s generátorem trojúhelníkových pulsů. Potenciodynamické polarizační křivky byly snímány rychlostí změny potenciálu $dE/dt = 2 \text{ mV/s}$ s použitím nasycené kalomelové elektrody a registrovány koordinátovým zapisovačem. Jako elektrolytu bylo použito tlumivého roztoku kyselého ftalanu draselného (0,05 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) s $\text{pH} = 4$ při teplotě 20°C .

Z orientačních měření vyplynulo, že pro získání přesných reprodukovatelných výsledků je vhodné před každým měřením zařadit do zkoušky jeden běh z potenciálové oblasti transpassivity, ve které se vzorek nalézal při leptání, a to do katodické oblasti potenciálů. Tímto způsobem se získá stacionární voltametrická křivka, z jejíž anodické části se změří rozdíl proudových hustot odpovídajících maximu a minimu v potenciálové oblasti transpassivity Δi , který lze pro uvedené podmínky přepočítat na obsah uhlíku v povrchu slitiny podle vztahu

$$\% \text{C} = k \Delta i \quad (3)$$

Konstanta k pro přepočet rozdílu maxima a minima proudové hustoty v potenciálové oblasti transpassivity na obsah uhlíku v povrchu slitiny je více či méně závislá na topografických, chemických a mikrostrukturních vlivech spojených s dlouhodobou expozicí korozivzdorných ocelí ve vysokoteplotním sodíku. Proto se doporučuje stanovit ji kalibrací pro referenční vzorek materiálu, který za podmínek expozice vysokoteplotnímu sodíku při již zmínovaných vlivech sodíkového prostředí nevykazuje změny obsahu uhlíku, a tedy ani koncentrační profil uhlíku v povrchové vrstvě ovlivněné expozicí v sodíku. Pro dekarburizační podmínky působení sodíkového prostředí při 700°C je to např. stabilizovaná korozivzdorná ocel, exponovaná jako referenční vzorek spolu se studovanými nestabilizovanými materiály.

Vynález lze kromě stanovení koncentračních profilů uhlíku v exponovaných materiálech využívat k hodnocení velikosti strukturní změny způsobené dlouhodobou vysokoteplotní expozicí - precipitace karbidů chromu, které podléhají austenitické korozivzdorné oceli a slitině.

ny ve vysokoteplotním sodíku. Míru uvedené strukturální změny lze vyhodnotit na základě velikosti parametru k ve vztahu (3). Princip tohoto hodnocení spočívá v tom, že při dlouhodobé vysokoteplotní expozici dochází v austenitických korozivzdorných ocelích a slitinách k precipitaci karbidů chromu a k ochuzení tuhého roztoku o uhlík, který je ve stavu tuhého roztoku příznivější výskytu sekundární pasivity u korozivzdorných ocelí a slitin.

Tímto způsobem se při stejném obsahu uhlíku v povrchu oceli zvyšuje rozdíl proudových hustot odpovídajících maximu a minimu v potenciálové oblasti transpasivity, a tedy snižuje hodnota parametru k ve vztahu (3).

Uvedeným postupem lze získat informace nutné k pochopení kinetiky chování karbidů chromu, které činí předpověď dlouhodobého tepelného a mechanického chování austenitických korozivzdorných ocelí a slitin v provozních podmínkách rychlých reaktorů chlazených kapalným sodíkem méně nejistou.

Další možností využití vynálezu je hodnocení případného povrchového nauhličení materiálů v procesu jejich výroby, resp. zjištění jejich povrchové nehomogenity.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

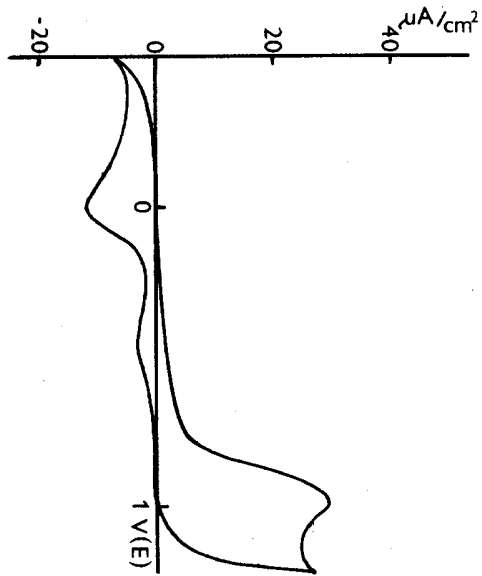
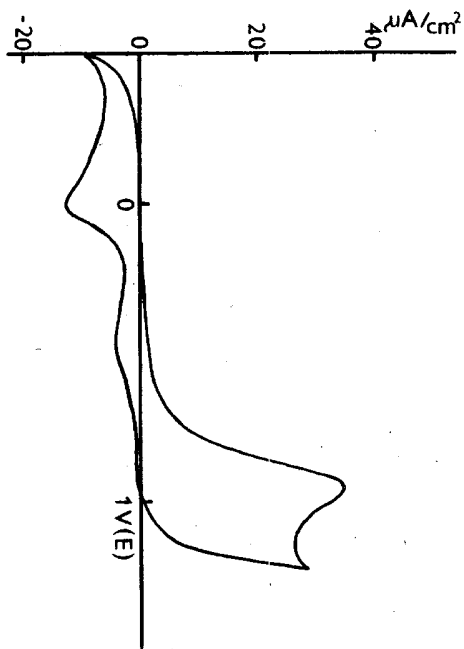
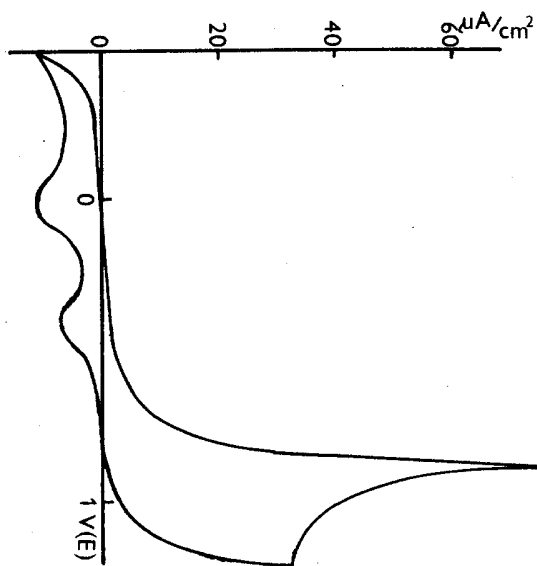
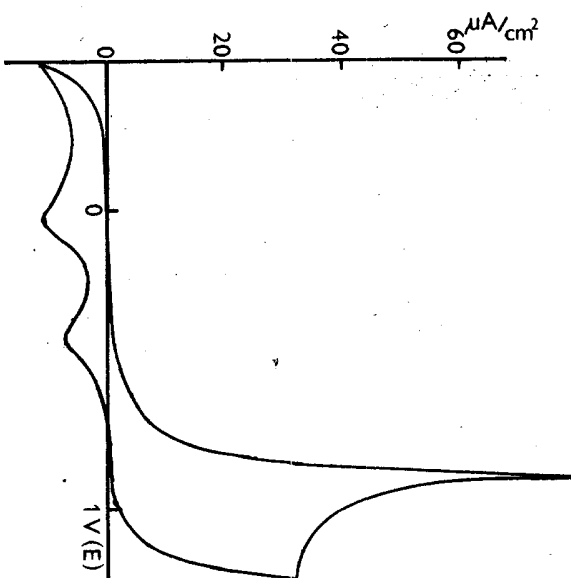
1. Způsob stanovení koncentračního profilu uhlíku v povrchové vrstvě korozivzdorných austenitických ocelí a slitin exponovaných kapalnému sodíku na základě galvanostatické metody odleptávání tenkých vrstev spojené s měřením potenciodynamických polarizačních křivek, vyznačující se tím, že se pro každou odleptanou tloušťku materiálu změří stacionární volta-metrická křivka a z její anodické části se provede vyhodnocení obsahu uhlíku.

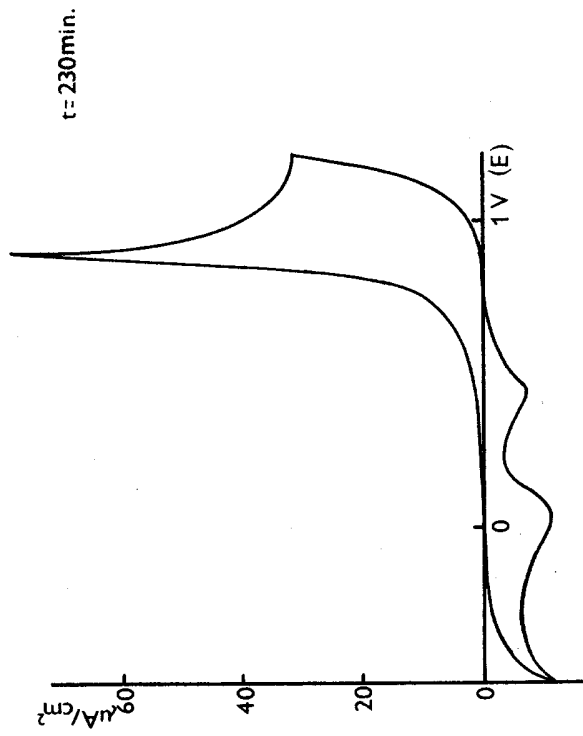
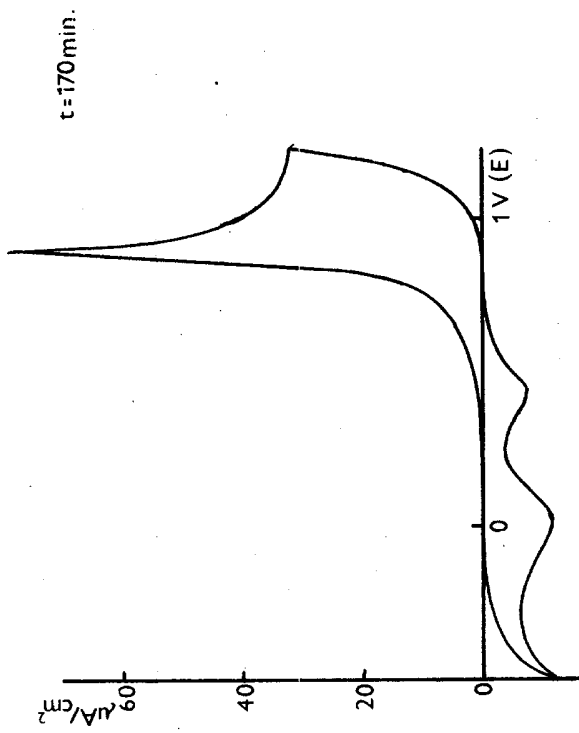
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že vyhodnocení obsahu uhlíku se provede z rozdílu proudového maxima a minima v oblasti transpasivity.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že vyhodnocení obsahu uhlíku se provede v elektrolytu s konstantní hodnotou pH, a to od pH 4 do pH 7, chemicky intaktním vůči zkoumanému materiálu, například v tlumivém roztoku kyselého ftalanu draselného, při teplotě od 15 do 30 °C.

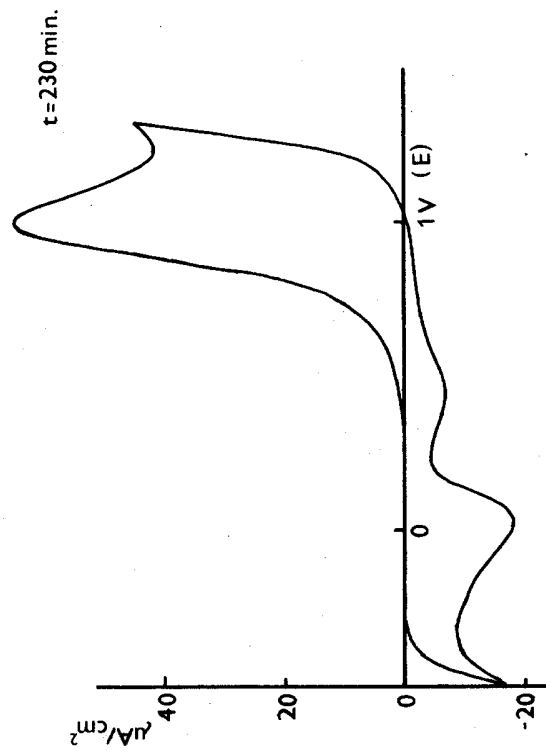
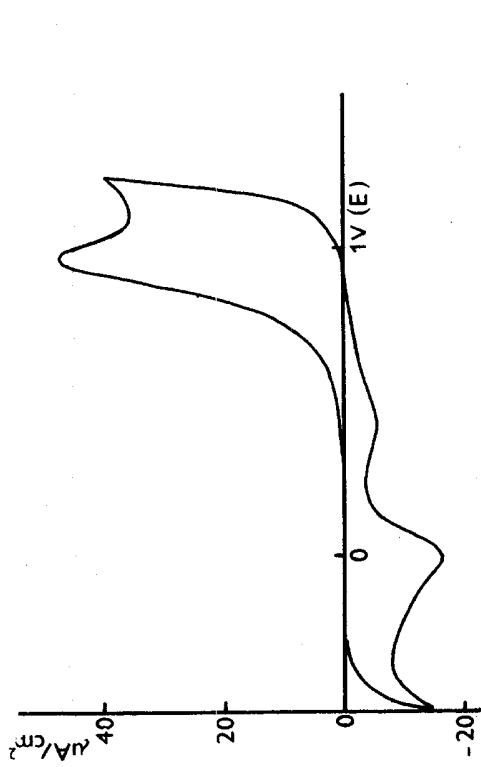
3 listy výkresů

Obr.1

 $t = 50 \text{ min.}$  $t = 110 \text{ min.}$  $t = 50 \text{ min.}$  $t = 110 \text{ min.}$ 



Obr. 2



Obr. 3

