

## STUDY OF CORROSION OF STRUCTURAL MATERIALS FOR A NUCLEAR REACTOR IV GENERATION BY MEANS OF LA-ICP-MS

STUDIUM KOROZE KONSTRUKČNÍHO MATERIÁLU JADERNÉHO  
REAKTORU IV GENERACE POMOCÍ LA-ICP-MS

**Warchilová T.<sup>1,2</sup>, Vaculovič T.<sup>1,2</sup>, Matal O.<sup>3</sup>, Šimo T.<sup>3</sup>, Mikuška P.<sup>4</sup>, Kanický V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of Atomic Spectrochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, 611 37 Brno, Czech Republic

<sup>2</sup>Central European Institute of Technology, Kamenice 5, 625 00 Brno, Czech Republic

<sup>3</sup>ENERGOVÝZKUM, s. r.o., Božetěchova 194/17, 61200 Brno, Czech Republic

<sup>4</sup>Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v. v. i., Veveří 967/97, 602 00 Brno, Czech Republic

E-mail: warchilovateza@gmail.com

---

### ABSTRACT

Molten salt reactor (MSR) is one of six types Generation IV reactors. This system employ mixtures of molten fluoride salts as solid fuel coolants or as media carrying molten fissile material and accomplishing heat transfer at the same time. Laser ablation inductively coupled plasma (LA-ICP-MS) was used as a tool for corrosion study of eventual structural materials for MSR cooling circuit. Three types of nickel based materials (Inconel A 686, pure nickel, A071EV) were studied.

High working temperature of 680°C and fluoride salts provoke very strong corrosion surroundings. Corrosion influenced zones were studied by LA-ICP-MS and the 2D maps of lateral elemental distribution were created on the semiquantitative level using the procedure based on the normalization of particular isotopic signals to the sum of signals of all isotopes present in the examined zone. The fluoride “ion intensity” was calculated from stoichiometry of fluoride salt and Li, Na alternatively Zr intensity.

**Key words:** LA-ICP-MS, molten fluoride salt, corrosion, lateral mapping

**Acknowledgments:** Czech Science Foundation (101/08/1100) and Czech Ministry of Education, Youth and Sports (CZ.1.05/1.1.00/02.0068) are acknowledged for support.

## ÚVOD

Laserová ablace ve spojení s ICP-MS se již stala poměrně běžnou metodou pro prvkové analýzy materiálů biologické<sup>1-3</sup>, geologické<sup>4</sup> či umělecké povahy<sup>5,6</sup>. Velkou výhodou této metody jsou relativně nízké nároky na úpravu analyzovaných vzorků před analýzou a také rychlost víceprvkové a izotopové analýzy.

Tato práce se zabývá problematikou použití LA-ICP-MS jako nástroje pro laterální mapování koroze kovových vzorků<sup>7,8</sup>, které byly vyrobeny z materiálů vhodných pro výrobu tepelného výměníku jaderného reaktoru IV. Generace. Reaktorové systémy nové generace musejí splňovat přísné požadavky z hlediska bezpečnosti provozu, energetické účinnosti i šetrnosti k životnímu prostředí<sup>9</sup>. Také minimální produkce jaderného odpadu je pro tyto systémy klíčová. Jedním ze šesti slibných systémů nové generace je reaktor využívající taveniny fluoridových solí – reaktor s tavenými solemi (Molten Salt Reactor)<sup>10</sup>. Představuje odklon od tradiční reaktorové technologie. Štěpný materiál (směs uranu, thoria, příp. plutonia) je rozpuštěn v alkalické fluoridové soli. Sůl s rozpuštěným štěpným materiálem cirkuluje v grafitovém jádru reaktoru a přes tepelný výměník přenáší teplo do sekundárního okruhu, taktéž s taveninou alkalické fluoridové solí. Během procesu štěpení dochází ke kontinuálnímu odstraňování štěpných produktů a k zanášení nového štěpného materiálu. Reaktor je možné využít i k výrobě vodíku a odsolování mořské vody. Provozní teplota přesahující 500°C a fluoridová sůl vytvářejí svojí kombinací vysoce korozní prostředí a tudíž kladou velmi vysoké nároky na konstrukční materiál<sup>11,12</sup> jak samotného reaktoru, tak i tepelného výměníku.

## MATERIÁL A METODIKA

Byly vybrány 3 typy materiálů vhodné jako eventuální konstrukční materiál tepelného výměníku pro reaktor pracující s tekutými fluoridovými solemi (MSR) – Inconel A 686, A071EV a čistý nikl. Z těchto materiálů byly vyrobeny testovací tělíška, která byla v kontaktu s taveninou fluoridové soli. Podmínky experimentu jsou uvedeny v tabulce č. I. Po ochlazení a odstranění utuhlé taveniny na povrchu, byla tělíška rozřezána na jednotlivé díly. K měření a studiu hloubky koroze sloužil řez korodovaným vzorkem. Řezy byly vkládány do tablety z epoxidové pryskyřice Araldite a byly vyleštěny diamantovou pastou do vysokého lesku (Obr. 1). Takto upravený vzorek byl umístěn do pohyblivé ablační cely Supercell (objem 33 cm<sup>3</sup>). Ablační cela umožňuje pohyb vzorku v osách XYZ a zároveň umožňuje sledování vzorku v průběhu ablace díky vestavěné CCD kameře. Ablační cela je součástí komerčního ablačního systému UP-213 (New Wave, USA), ve kterém je zabudován Nd:YAG laser emitující laserové záření o vlnové délce 213 nm (5. harmonická frekvence). Laser pracuje v systému Q-switch, disponuje délkou pulzu 4,2 ns a nabízí možnost nastavení frekvence 1-20 Hz. Cela je pomocí polyuretanové hadičky spojena s ICP-MS spektrometrem 7500ce (Agilent Technologies, Japonsko) s kvadrupólovým analyzátozem, který je

## MENDELNET 2012

vybaven kolizní reakční celou. Jako nosný plyn pro aerosol uvolněného materiálu vzorku bylo použito helium. Před vstupem do ICP výboje byl k tomuto plynu přidáván pomocný plyn argon. Pro účely laterálního mapování byl vybrán ablační mód ablace do bodu. Bodový rastr tvoří pravidelně od sebe vzdálené body (Obr. 2). Optimalizované parametry ablace do bodu jsou uvedeny v tabulce II. Mapována byla ta část vzorku, která již při přiblížení mikroskopem signalizovala korozní narušení (Obr. 3). Ablace řezu probíhala směrem od korozní vrstvy směrem k neporušené části materiálu a začínala vždy na rozhraní korozní vrstvy a epoxydové pryskyřice. Pro účely kvantifikace byla použita metoda založená na normalizaci signálu vzhledem k součtu signálů izotopů všech prvků podle vzorce:

$$\text{zastoupení prvku [\%]} = \frac{I_{abund}}{\sum I_{abund}} \times 100$$

kde  $I_{abund}$  je intenzita prvku přepočítaná na 100 % zastoupení izotopu. Signál fluoru, který je pro výpočet součtu všech izotopů potřeba, byl vypočítán ze stechiometrických poměrů v solích:

$$I_{abund(F)} = I_{abund(Na)} + I_{abund(Li)} + 4 \times I_{abund(Zr)}$$

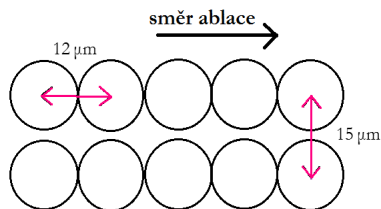
Tab. 1: Složení vzorků a experimentální podmínky

Vzorek	Hlavní komponenty (% m / m)	Tavenina soli	Teplota [°C]	Doba expozice [hod]
Inconel A 686	Ni:Cr:Mo:W:Fe (59:20:16:3:0,3)	LiF:NaF:ZrF <sub>4</sub> (42:29:29)	680	1000
A071EV	Ni:Mo:Cr:W:Ti (76,3:9:7:4,5:1,7)	LiF:NaF (60:40)	680	1000
Čistý nikl	Ni:Mn:Fe (99:0,8:0,2)	LiF:NaF (60:40)	680	1000

Obr. 1: Řezy korodovaného vzorku v pryskyřici

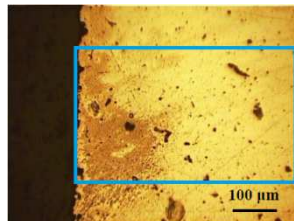


Obr. 2: Naznačení bodového rastru



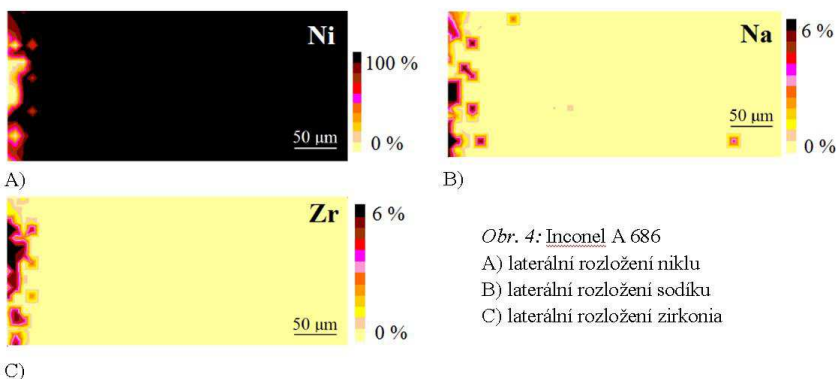
Parametr	Hodnota
Hustota zářivé energie [ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	25
Frekvence laseru [Hz]	20
Doba trvání ablace do jednoho bodu [s]	5
Prodleva mezi dvěma ablacemi [s]	10
Průměr ablačního kráteru [ $\mu\text{m}$ ]	8
Vzdálenost mezi středy bodů v linii [ $\mu\text{m}$ ]	12
Vzdálenost mezi liniemi [ $\mu\text{m}$ ]	15
Průtok He [ $\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ]	1,0

Obr. 3: Vzorek z materiálu Inconel A 686 před ablací (tmavé útvary na povrchu vzorku značí korozi, modrý obdélník ohraničuje analyzovanou plochu)



## VÝSLEDKY A DISKUZE

Na Obr. 4, 5 a 6 jsou znázorněny mapy distribuce prvků na řezech tří testovaných materiálů na bázi niklu. Korozní vrstva nacházející se při levém okraji řezu vzorku vznikla důsledkem vysokoteplotního a dlouhodobého působení taveniny fluoridové soli  $\text{LiF-NaF}$ , příp.  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  pro materiál Inconel A 686. Číselný rozsah barevné škály, který je součástí každé mapy, je uveden v jednotkách % m/m. Tmavší barvy znamenají vyšší obsah daného prvku v analyzované části vzorku. Světlejší barvy naopak značí úbytek měřeného prvku.



Obr. 4: Inconel A 686

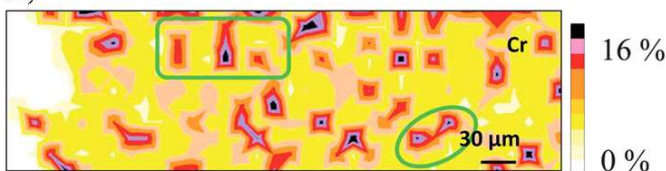
- A) laterální rozložení niklu  
B) laterální rozložení sodíku  
C) laterální rozložení zirkonia

U všech tří analyzovaných vzorků je v místě kontaktu povrchu vzorku s taveninou fluoridové soli pozorován úbytek niklu. V těchto místech dochází k nárůstu prvků pocházejících z taveniny soli (Li, Na, Zr). Hloubka koroze byla odečtena jako tloušťka vrstvy při okraji vzorku, ve které byl zjištěn zvýšený výskyt prvků z fluoridové soli.

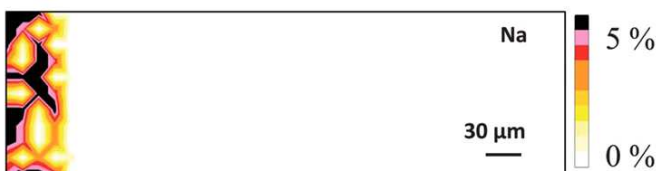
Obr. 5: A071EV A) laterální rozložení niklu B) laterální rozložení chromu C) laterální rozložení sodíku



A)



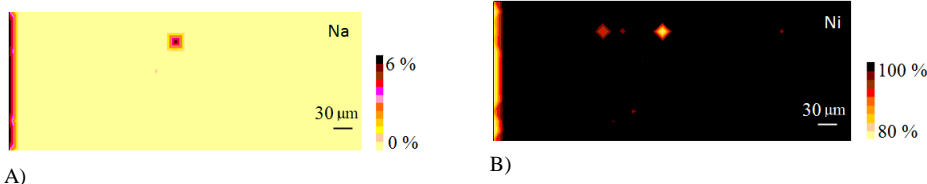
B)



C)

Rozložení chromu ve vzorku A071EV je značně nehomogenní (Obr. 5 B). Z mapy rozložení niklu a chromu lze vypořadovat, že v místech, kde dochází k úbytku niklu, se zvyšuje zastoupení chromu (Obr. 5 A, 5 B, označení zelenou elipsou). Ačkoli byly všechny tři měřené vzorky vystaveny působení taveniny při 680°C po stejnou dobu, koroze je pro každý typ materiálu různá. Za nejodolnější materiál lze považovat čistý nikl, u kterého byla zjištěna nejmenší koroze a to do hloubky 12 μm. U zbývajících dvou materiálů – Inconel A 686, A071EV – koroze přesahuje hloubku 45 μm. Zvláště z map na Obr. 4 lze vyvozovat závěr, že rozsah koroze v měřeném vzorku je značně nehomogenní. V ojedinělých případech jsou hlouběji pod povrchem pozorovány útvary spíše oválného tvaru, v nichž byl detegován zvýšený obsah korozních prvků (Obr. 4 B, 6 A). Důvod vzniku těchto anomálií nebyl dosud objasněn.

Obr. 6: Čistý nikl A) laterální rozložení sodíku B) laterální rozložení niklu



## ZÁVĚR

Byla vyvinuta metoda pro prvkové mapování korozních vrstev na řezu materiálem pomocí LA-ICP-MS. Vytvořené mapy zobrazující rozložení sledovaného prvku v materiálu poskytují informace o míře poškození materiálu korozí, čili o hloubce proniknutí taveniny fluoridové soli dovnitř materiálu na bázi niklu. Vytvořené 2D mapy poskytují taktéž informaci o nehomogenním rozložení prvků v materiálu a typu koroze, který se projevil.

## LITERATURA

1. Wu B., Becker J. S. (2011): Imaging of elements and molecules in biological tissues and cells in the low-micrometer and nanometer range. *International Journal of Mass Spectrometry*, 307 (1-3): 112-122.
2. Becker J. S., Kumtabtim U., Wu B., Steinacker P., Otto M., Matusch A. (2012): Mass spectrometry imaging (MSI) of metals in mouse spinal cord by laser ablation ICP-MS. *Metalomics*, 4 (3): 284-288.
3. Castro W., Hoogewerff J., Latkoczy C., Almirall J. R. (2010): Application of laser ablation (LA-ICP-SF-MS) for the elemental analysis bone and teeth samples for discrimination purposes. *Forensic Science International*, 195 (1-3): 17-27.
4. Bea F., Montero P., Stroh A., Baasner J. (1996): Microanalysis of minerals by an Excimer UV-LA-ICP-MS system. *Chemical Geology*, 133 (1-4): 145-156.
5. Koch J., Gunter D. (2011): Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 65 (5): 155A-162A.
6. Giussani B., Monticelli D., Rampazzi L. (2009): Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: A review. *Analytica Chimica Acta*, 635 (1): 6-21.
7. Vaculovic T., Warchilova T., Simo T., Matal O., Otruba V., Mikuska P., Kanicky V. (2012): Elemental mapping of structural material for a nuclear reactor by means of LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (8): 1321-1326.
8. Vaculovic T., Sulovsky P., Machat J., Otruba V., Matal O., Simo T., Latkoczy C., Gunter D., Kanicky V. (2009): The EPMA, LA-ICP-MS and ICP-OES study of corrosion of structural

- materials for a nuclear reactor cooling circuit by molten fluoride salt treatment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (5): 649-654.
9. Abram T., Ion S. (2008): Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science. *Energy Policy*, 36 (12): 4323-4330.
  10. Uhlř J. (2007): Chemistry and technology of Molten Salt Reactor - history and perspectives. *Journal of Nuclear Materials*, 360 (1): 6-11.
  11. Murty K. L., Charit I. (2008): Structural materials for Gen - IV nuclear reactors: Challenges and opportunities. *Journal of Nuclear Materials*, 383 (1-2): 189-195.
  12. Olson L.C. et al. (2009): Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF salt. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (1): 67-73.