

## LATERÁLNÍ MAPOVÁNÍ KOVOVÝCH MATERIÁLŮ POMOCÍ LASEROVÉ ABLACE VE SPOJENÍ S ICP-MS\*

TEREZA WARCHILOVÁ<sup>a</sup>,  
TOMÁŠ VACULOVÍČ<sup>b</sup>, OLDŘICH MATAL<sup>c</sup>,  
TOMÁŠ ŠIMO<sup>c</sup> a VIKTOR KANICKÝ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoř atomové spektrochemie, Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, <sup>b</sup> Středoevropský technologický institut, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, <sup>c</sup> Energovýzkum, spol. s r. o., Božetěchova 17, 612 00 Brno  
vaca\_777@yahoo.com

Došlo 18.7.11, přijato 4.12.11.

Klíčová slova: LA-ICP-MS, taveniny fluoridových solí, koroze, laterální mapování

### Úvod

Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií v indukčně vázaném plazmatu (LA-ICP-MS) představuje v současné době již téměř běžnou metodu pro prvkovou analýzu vybraných typů pevných vzorků. Tato analytická technika spojuje výhodu rychlé víceprvkové a isotopové analýzy s relativně malými nároky na úpravu analyzovaných vzorků před analýzou. Technikou laserové ablace lze generovat aerosol nejen z elektricky vodivých materiálů (kovy a jejich slitiny), ale i z materiálů nevodivých a z hlediska konzistence velmi rozmanitých. Do této skupiny patří například vzorky geologické<sup>1</sup>, archeologické<sup>2</sup> a biologické (tkáně<sup>3</sup>, močové kameny<sup>4</sup>, kosti<sup>5</sup>, zuby<sup>6</sup>, rostlinný materiál<sup>7</sup>). Slabinou této techniky je obtížná kvantifikace obsahů z naměřených analytických signálů z důvodu nedostatku vhodných kalibračních vzorků. Absence vhodných certifikovaných referenčních materiálů pro kalibraci analytické metody vyvíjené pro určitý typ materiálu vyvolává nutnost často komplikované přípravy syntetických kalibračních vzorků.

Tato práce se zabývá problematikou laterálního mapování koroze vzorků zkoumaných kandidátních materiálů pro konstrukci tepelného výměníku jaderného reaktoru tzv. IV. generace. Reaktorové systémy IV. generace jsou energetické systémy, které splňují náročné požadavky na bezpečnost provozu a jeho energetickou účinnost, hospodárnost, šetrnost k životnímu prostředí a současně produkují

minimální množství jaderného odpadu. Program na vývoj reaktorových systémů IV. generace je jednou z priorit mezinárodní organizace Generation IV International Forum (GIF)<sup>8</sup>, která upřednostňuje šest reaktorových systémů využívajících různá chladicí média (rychlé reaktory chlazené plynem, sodíkem nebo olovem, reaktory s tavenými solemi, reaktory chlazené vodou v superkritickém stavu a vysokoteplotní reaktor). Zejména poslední dva zmíněné typy reaktorů jsou úzce spojeny s technologií tavených fluoridových solí. V současné době je výzkum chladicích médií zaměřen nejvíce na soli NaF, LiF, KF, BeF<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub> a jejich směsi v různých kombinacích (LiF-NaF, LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> a další)<sup>9,10</sup>. Díky radiální stabilitě, vysoké teplotě varu a výborné tepelné vodivosti byly fluoridové soli vybrány jako vhodná primární nebo sekundární chladiva, případně i jako rozpouštědlo pro palivo (uran, štěpné produkty, aktinoidy) v jaderných elektrárnách založených na pokročilých technologiích. Provozní teploty reaktoru přesahující 500 °C v kombinaci s taveninou fluoridové soli kladou vysoké nároky na konstrukční materiál reaktoru a tepelného výměníku. Je nutné použít takový materiál, který by dlouhodobě odolával koroznímu působení média a zaručoval bezpečný provoz celého reaktoru.

Tato práce si klade za cíl objasnit vliv doby působení fluoridové soli na rozsah koroze vzorků konstrukčních materiálů. Dalším výstupem jsou 2D mapy rozložení prvků ukazující změny ve zkorodovaném vzorku.

### Experimentální část

Zjišťování rozsahu a závažnosti koroze konkrétních vzorků bylo prováděno s komerčním ablačním systémem UP213 (New Wave Research, USA). Tento ablační systém využívá neodymový laser (Nd:YAG) provozovaný v klíčovaném pulsním režimu a opatřený kombinací generátorů vyšších harmonických frekvencí. Vystupující laserový paprsek pro ablaci má vlnovou délku 213 nm, která odpovídá 5. harmonické frekvenci záření o základní vlnové délce 1064 nm. Frekvenci opakování laserových pulsů lze nastavit v rozsahu 1–20 Hz. Pološířka laserového pulsu je 4,2 ns. Průměr stopy laserového paprsku je nastavitelný v rozsahu od několika jednotek do stovek mikrometrů. Vhodná velikost ablační stopy je kompromisem mezi citlivostí a mezemi detekce na jedné straně a laterálním rozlišením na straně druhé.

Vzorek se umísťuje do ablační cely, která je upevněna na motorizovaném, počítačem řízeném souřadnicovém (x/y/z) systému umožňujícím nastavení a zaměření analyzované oblasti (bodů) na povrchu vzorku a dále posun vzorku při ablaci (skenování nebo tvorba rastru diskretních bodů). Malý objem ablační cely (33 cm<sup>3</sup>) zajišťuje rychlý proplach mezi ablačními pulsy a mezi vzorky, umožňuje

\* Tato práce byla úspěšně prezentována v soutěži O cenu firmy Merck 2011 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

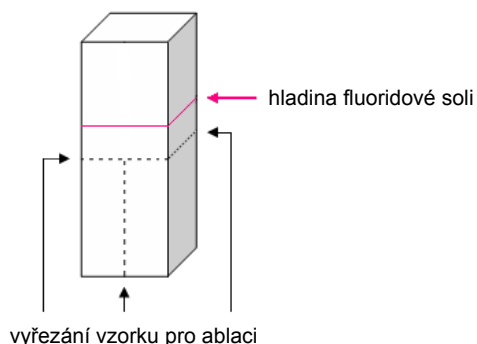
relativně dobré časové rozlišení signálů a zkracuje dobu analýzy ve srovnání s celami větších objemů. Aerosol je veden z ablační cely v proudu nosného plynu (He) polyuretanovou hadicí do plazmového výboje hmotnostního spektrometru Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Japonsko). Spektrometr s kvadrupólovým analyzátozem je vybaven kolizně-reakční celou pro minimalizaci spektrálních polyatomických interferencí. Před vstupem do plazmového výboje se k nosnému plynu přidává proud argonu. Pracovní podmínky hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmovým zdrojem jsou uvedeny v tab. I.

Kandidátní konstrukční materiál nikel o složení 99,4 % Ni a 0,6 % Mn byl vystaven působení taveniny směsi fluoridových solí  $42\text{LiF}\cdot 29\text{NaF}\cdot 29\text{ZrF}_4$  při teplotě  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , která odpovídá provozním podmínkám chladicího okruhu. Experimentální zařízení pro provádění korozních testů bylo popsáno v literatuře<sup>9,10</sup>. Testovací tělísko s naznačením vedení řezu je znázorněno na obr. 1. Korozní byla sledována v závislosti na čase na třech vzorcích niklu, označených jako STU 3 (100 hodin), STU 4 (300 hodin) STU 5 (1000 hodin). Testy probíhaly v inertní atmosféře argonu, aby se zabránilo přístupu vzdušného kyslíku a tedy

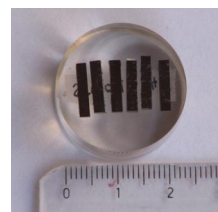
Tabulka I

Pracovní podmínky zdroje ICP a hmotnostního spektrometru

Parametr	Hodnota
Průtok vnějšího plazmového plynu (Ar), $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	15,0
Průtok středního plazmového plynu (Ar), $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	1,0
Průtok přidávaného nosného plynu (Ar), $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	0,6
Příkon generátoru, W	1500
Hloubka vzorkování, mm	8,1
Tvorba oxidů ( $\text{ThO}^+/\text{Th}$ ), %	< 0,2



Obr. 1. Testovací tělísko a naznačení řezu pro mapování koroze

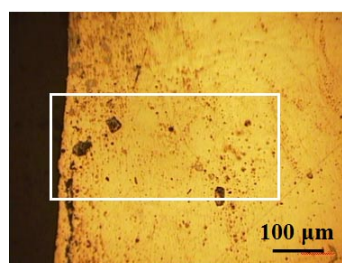


Obr. 2. Řezy testovacích tělísek zalité do epoxidového disku

i korozi nad rámec působení tavených solí. Po ukončení experimentu a ochlazení byla z povrchu vzorku odstraněna ztuhlá tavenina soli a vzorek byl rozřezán na díly o rozměrech řádově jednotek milimetrů (obr. 2). K měření a studiu hloubky koroze tedy sloužil řez korodovaným vzorkem, na nějž bylo aplikováno laterální mapování. Řezy byly vkládány do odlévaných disků z epoxidové pryskyřice Araldite. Plocha disku určená k ablaci byla vybroušena a vyleštěna diamantovou pastou postupem obvyklým pro přípravu petrografických nebo metalografických výbrusů (obr. 2).

Pracovní podmínky laserového ablačního systému byly optimalizovány s použitím tzv. „nastavovacího standardu“ oceli F/4 pro jiskrovou spektrometrii (Hilger spol. s r.o., Ostrava) o složení: 0,46 % Mn; 0,19 % Si; 25,5 % Cr; 7,4 % Ni; 3,5 % Mo; 0,58 % Cu; Fe do 10 %. Pro účely laterálního mapování byla použita ablace do bodu. Prvkové mapování založené na bodech pravidelně od sebe vzdálených (rastr bodů) se provádí tak, že je nejprve ablatováno zvolené místo po určitou dobu a poté je vzorek posunut o vhodnou vzdálenost tak, aby se ablatované plochy (krátery) vzájemně nepřekrývaly. Ve srovnání s liniovým skenem, kdy se vzorek v průběhu ablace kontinuálně posouvá, poskytuje mapování s využitím rastru bodů lepší laterální rozlišení signálů, avšak za cenu delší doby analýzy. Mapovány byly ty plochy na řezu vzorku, které již po přiblížení mikroskopem signalizovaly korozní narušení (obr. 3). Pracovní podmínky laserové ablace jsou uvedeny v tab. II.

Ablace řezu byla prováděna vždy směrem od korozní vrstvy do intaktního materiálu a začínala na rozhraní korozní vrstvy s epoxidovou matricí. Typický počet bodů



Obr. 3. Povrch vzorku STU 3 před ablaci (tmavé skvrny a linie značí korozi, bílý obdélník ohraničuje povrch analyzovaný LA-ICP-MS)

Tabulka II  
Optimalizované pracovní podmínky laserového ablačního systému

Parametr	Hodnota
Hustota zářivé energie, J cm <sup>-2</sup>	25
Frekvence laseru, Hz	20
Doba trvání jedné ablace do bodu, s	5
Prodleva mezi ablacemi, s	10
Průměr ablačního kráteru, μm	8
Vzdálenost mezi krátery v řadě, μm	12
Vzdálenost mezi řadami, μm	15
Průtok nosného plynu (He), dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	1,0

v jedné řadě rastru je 40, počet bodových řad v rastru je 18.

Kvantifikace obsahů je založena na normalizaci signálu vzhledem k součtu signálů izotopů<sup>11</sup> všech prvků podle vzorce:

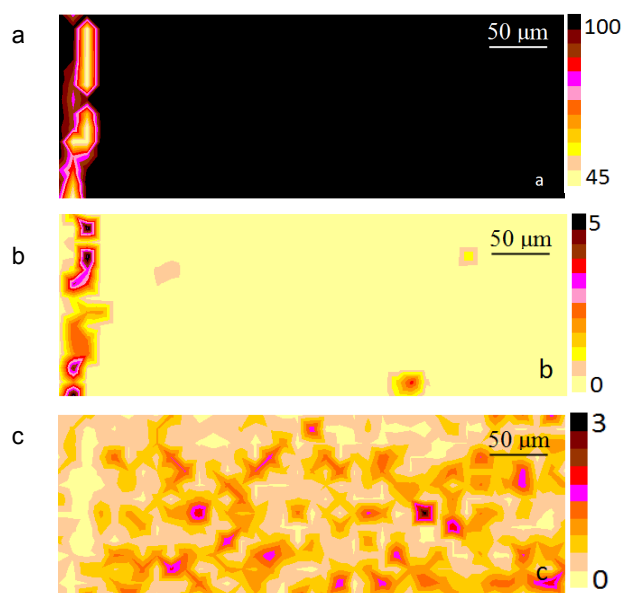
$$\text{zastoupení prvku [\%]} = \frac{I_{\text{abund}}}{\sum I_{\text{abund}}} \times 100$$

kde  $I_{\text{abund}}$  je intenzita prvku přepočítaná na 100% zastoupení izotopu. Do součtu signálů všech izotopů je třeba zahrnout také signál fluoru. Tento prvek se ve zdroji ICP prakticky neionizuje a proto se pro normalizaci počítá ze stechiometrických poměrů v solích

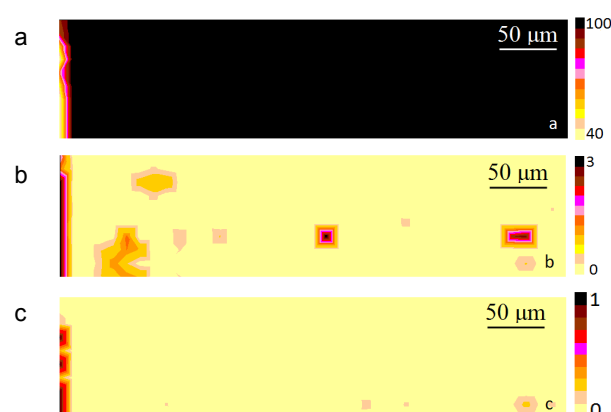
$$I_{\text{abund(F)}} = I_{\text{abund(Na)}} + I_{\text{abund(Li)}} + 4 \cdot I_{\text{abund(Zr)}}$$

## Výsledky a diskuse

Mapy distribuce prvků na řezech vzorků kandidátního konstrukčního materiálu na bázi niklu (99,4 % Ni) jsou znázorněny na obr. 4, 5 a 6. V důsledku působení taveniny směsné fluoridové soli o složení 42 % LiF-29 % NaF-29 % ZrF<sub>4</sub> při teplotě 680 °C nastává koroze, která je zřejmá z přítomnosti sodíku (obr. 4b, 5b, 6b), lithia (obr. 5c) a zirkonia (obr. 6c) v povrchové vrstvě testovacího tělíska. Tato vrstva se nachází při levém okraji řezu vzorku. Podle barevné škály po pravé straně prvkové mapy tmavší barva znamená vyšší obsah prvku. Číselný rozsah barevné škály je uveden v jednotkách % m/m. U všech tří vzorků je v místě kontaktu povrchu vzorku s taveninou pozorován úbytek Ni. V těchto místech nastává naopak patrný zřetelný nárůst obsahu prvků pocházejících z taveniny (Li, Na, Zr). Hloubka koroze je odečtena jako tloušťka vrstvy při okraji vzorku, ve které je zjištěn zvýšený výskyt komponent fluoridové soli. Z měření vybraných míst vzorku vyplývá, že nejnižší poškození je u vzorku, který byl expono-

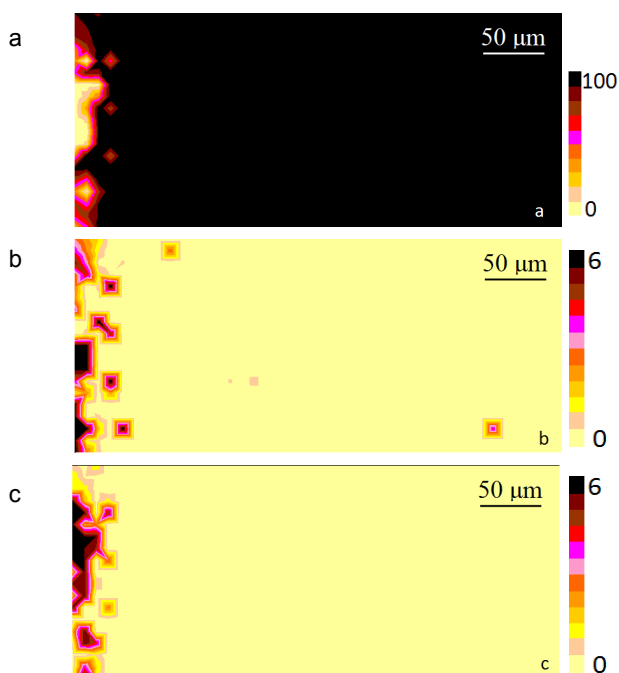


Obr. 4. Vzorek STU 3 a) rozložení Ni, b) rozložení Na, c) rozložení Mn



Obr. 5. Vzorek STU 4, a) rozložení Ni, b) rozložení Na, c) rozložení Li

ván v tavenině soli 300 h (obr. 5), naopak nejvyšší u vzorku, jenž byl v kontaktu s taveninou 1000 h (obr. 6). Rozložení Mn ve vzorku je značně nehomogenní (obr. 4c). Jak již bylo zmíněno výše, na povrchu vzorku jsou po přibližování mikroskopem viditelné tmavé útvary, jejich výskyt i tvar je nepravidelný. Tmavé linie (kanálky) představují ztuhlou taveninu fluoridové soli, která vnikla dovnitř vzorku. Tyto kanálky se nacházejí těsně pod povrchem vzorku a patří mezi nejčastější typ koroze. V ojedinělých případech jsou pozorovány tmavé útvary spíše oválného tvaru hlouběji pod povrchem (obr. 4b, 5b, 6b), v nichž byl detegován zvýšený obsah korozních prvků, především sodíku. Důvod jejich vzniku nebyl dosud objasněn.



Obr. 6. Vzorek STU 5, a) rozložení Ni, b) rozložení Na, c) rozložení Zr

Ze srovnání prvkových map řezů jednotlivých vzorků nevyplyvá jednoznačně růst hloubky koroze s dobou expozice taveniny. Nejzávažnější koroze byla zjištěna u vzorku STU 5 (dobu expozice 1000 h) a to 40  $\mu\text{m}$ . Naopak nejnižší u vzorku STU 4 (dobu expozice 300 h) 12  $\mu\text{m}$ . Vzorek STU 3, který byl v tavenině fluoridové soli exponován po nejkratší dobu 100 h, byl korozně narušen do hloubky 36  $\mu\text{m}$ .

## Závěr

Laterální rozlišení na úrovni přibližně 10 mikrometrů dosažené u nově vyvinuté metody pro prvkové mapování koročních vrstev na řezu materiálem pomocí techniky LA-ICP-MS je dostačující pro určování tloušťky koročních vrstev, která se pohybuje za studovaných podmínek zhruba do 50 mikrometrů. Z prvkových map lze získat informace o změně chemického složení konstrukčního materiálu od povrchu vzorku až do hloubky poškození. Na rozdíl od techniky EMPA umožňuje LA-ICP-MS stanovení i lehčích prvků, jako je např. Li.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za podporu projektu 101/08/1100 a MŠMT ČR za podporu výzkumných záměrů MŠMT0021622411 a MŠMT0021622410.

## LITERATURA

- Jarvis K. E., Williams J. G.: *Chem. Geol.* 106, 251 (1993).
- Gratuze B.: *J. Archaeol. Sci.* 26, 869 (1999).
- Zoriy V. M., Dehnhardt M., Reifenberger G., Zilles K., Becker J. S.: *Int. J. Mass Spectrom.* 257, 27 (2006).
- Chaudhri M.A., Watling J., Khan F.A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 271, 713 (2007).
- Castro W., Hoogewerff J., Latkoczy Ch., Almirall R. J.: *Forensic Sci. Int.* 195, 17 (2010).
- Cucuina A., Dudgeon J., Neff H.: *J. Archaeol. Sci.* 34, 1884 (2007).
- Becker J. S., Ditrich R. C., Matusch A., Pozebon D., Dressler V. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 63, 1248 (2008).
- <http://www.gen-4.org/Technology/roadmap.htm>, staženo 10.7.2011.
- Vaculovic T., Sulovsky P., Machat J., Otruba V., Matal O., Simo T., Latkoczy Ch., Günther D., Kanicky V.: *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 649 (2009).
- Matal O., Simo T., Nesvadba L., Dvorak V., Kanicky V., Sulovsky P., Machat J.: *Z. Naturforsch., A* 62a, 769 (2007).
- Latkoczy Ch., Miller Y., Schmutz P., Günther D.: *Appl. Surf. Sci.* 252, 127 (2005).

**T. Warchilová<sup>a</sup>, T. Vaculovič<sup>b</sup>, O. Matal<sup>c</sup>, T. Šimo<sup>c</sup>, and V. Kanický<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Laboratory of Atomic Spectrochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*, <sup>b</sup> *Central European Institute of Technology (CEITEC), Masaryk University, Brno*, <sup>c</sup> *Energovýzkum Ltd., Brno*): **Lateral Mapping of Metallic Materials Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**

The lateral elemental mapping of surface-corroded Ni-based structural materials for nuclear reactors has been performed by the title method. Corrosion by molten fluorides was investigated at variable times of exposition and elevated temperatures. Test specimens were embedded in resin disks, polished and ablated using the raster mode. Changes in element contents in surface layers to the depth 50  $\mu\text{m}$  were observed.