České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyziky Obor: Fyzikální technika



Materiály pro konstrukci reaktoru MSO při použití solní taveniny RAO–koncentrátu

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Eduard Suleymanov Vedoucí práce: Ing. Libor Škoda Konzultant: Ing. Jana Dymáčková Rok: 2015



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ PRAHA 1 - STARÉ MĚSTO, BŘEHOVÁ 7 - PSČ 115 19



Katedra: fyziky

Akademický rok: 2014/15

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Posluchač: Eduard Suleymanov

Obor: Fyzikalní technika

Název práce: Materiály pro konstrukci reaktoru MSO při použití solní taveniny RAO koncentrátů

(anglicky)

Název práce: Materials suitable for design of MSO (molten salts oxidation) reactor with using radioactive salts as salts in molten salts oxidation proces

Osnova:

1. Seznámení s technologií MSO – bezplamenná oxidace v tavenině soli.

2. Charakteristika solí používaných v procesu bezplamenné oxidace, charakteristika RAO solí, charakteristika uhličitanové soli, charakteristika paliv.

3. Zmapování prvotních experimentů procesu bezplamenné oxidace v tavenině soli prováděných v CVR.

4. Vytipování vhodných materiálů použitelných pro konstrukci reaktoru MSO.

5. Definování typů koroze reaktoru MSO v procesu bezplamenné oxidace při použití RAO solí.

6. Provedení korozních testů pro 2 typy materiálů uvažovaných pro konstrukci reaktoru MSO při použití RAO solí v lab. podmínkách CVR.

7. Vyhodnocení korozní odolnosti jednotlivých materiálů.

Doporučená literatura:

[1] Landolt D., Corrosion and surface chemistry of metals, EPFL Press, 2007

[2] Johnson, J. H., Kiepura, R. T., Humpries, D. A. (eds)., Corrosion, ASM Handbook, Vol.13, ASM International: USA, 1992

[3] Jones, D. A., Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall: NJ, 1996.

[4] Černý, M., Korozní vlastnosti kovových a konstrukčních materiálů, SNTL Praha, 1984

[5] Shreir, L. L., Jarman, R. A., Burstein, G. T., Corrosion, 3rd Edition, Butterworth Heinemann, 1994

[6] Machek, V., Sodomka J., Nauka o materiálu, kovy a kovové materiály, 1. a 2. část, Vydavatelství ČVUT, 2002

Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:

Ing. Libor Škoda, FJFI ČVUT

konzultant: Ing. Jana Dymáčková, Centrum výzkumu Řež s.r.o.

Do bakalářské práce se vkládá zadání a dále na stranu předcházející obsahu abstrakt a klíčová slova. Součástí zadání bakalářské práce je její uložení na webové stránky katedry fyziky a zaslání abstraktu a klíčových slov ve formátu WORD na e-mailovou adresu katedry fyziky: kf@fjfi.cvut.cz

Datum zadání bakalářské práce: 16.10.2014

Termín odevzdání bakalářské práce: 07.07.2015

Vedoucí katedrv

See yyzikalna Char see yyzikalna Char see char s

Děkan

V Praze dne 16.10.2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne podpis

Poděkování

Děkuji Ing. Liboru Škodovi za vedení mé bakalářské práce a Ing. Janě Dymáčkové za konzultací a podnětné návrhy, které obohatily mou práci.

Také bych chtěl poděkovat pracovníkům Centra výzkumu Řež za pomoc a konkrétně panu Petru Pražákovi za pomoc při provádění experimentů, Ing. Tomáši Černouškovi, Ph.D. za pomoc při práci s mikroskopem a Ing. Romanu Janurovi za přípravu vzorků pro metalografii.

Děkuji své rodině a Bc. Yulianně Tolkunové za podporu při psaní mé bakalářské práce.

Eduard Suleymanov

Název práce: Materiály pro koncentrátu	konstrukci reaktoru MSO při použití solní taveniny RAO–
Autor:	Eduard Suleymanov
Obor:	Fyzikální technika
Druh práce:	Bakalářská práce
Vedoucí práce:	Ing. Libor Škoda
	Katedra fyziky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Ceské vy-
Konzultant:	Ing. Jana Dymáčková Centrum výzkumu Řež

Abstrakt: Tato bakalářská práce pojednává o technologii MSO a o problematice volby materiálu pro konstrukci reaktoru MSO s taveninou boritanové soli. Z důvodu vysokoteplotní koroze v solní tavenině stěny reaktoru silně korodují, což zvyšuje ekologická, fyzikální a chemická rizika, čímž může dojít k fatálním a nebezpečným následkům. Pro minimalizaci rizika a snížení četnosti výměny reaktoru je navrženo několik druhů materiálů. Dva z nich jsou experimentálně hodnocené — Inconel 713 a ASTM 316Ti. Vyhodnocení je provedeno pomocí měření hmotnostních úbytků a metalografie. Na základě výsledků experimentu je zjištěno, že materiál Inconel 713 je vhodným materiálem pro konstrukci reaktoru MSO.

Klíčová slova: MSO, Molten salt oxidation, oxidace v tavenině soli, materiály pro MSO

Title:

Materials suitable for design of MSO (molten salt oxidation) reactor withusing radioactive salts as salts in molten salt oxidation procesAuthor:Eduard Suleymanov

Abstract: This bachelor thesis deals with a MSO technology and a issue of choice of material for a construction of a MSO reactor with using melted borate salts. Reactor's walls are heavily corroded due to the high temperature corrosion in a molten salt, which increases the ecological, chemical and physical risks, and which may cause fatal and dangerous consequences. Several types of materials are designed to minimize the risk and reduce the frequency of replacement of the reactor. Inconel 713 and ASTM 316Ti are experimentally evaluated. The evaluation is done by measuring the weight loss and metallography. Based on results of the experiment material Inconel 713 is declared as the most suitable for the construction of the MSO reactor.

Key words: MSO, Molten salt oxidation, materials for MSO

Obsah

Cíl	práce	10
1 7	Technologie MSO	11
⊥ . 1	1 Charakteristika soli	13
1	1.1 Olialakteristika soli	15
1	3 Konstrukce	16
L	1.3 1 Systém dávkování paliva	16
	1.3.2 Beaktor	16
	1.3.3 Systém čištění spalin	18
	1.3.4System costem spannSystem costem spann1.3.4System pro záchyt použité taveniny	19
? 1	Koroze a materiály	? ?
د <u>م</u>	2.1 Bozdělení koroze	22
2	2.1 Rozdělení podle mechanismu korozního procesu	22
	21.2 Bozdělení podle druhu korozního prostředí a vnějších činitelů	23
	2.1.2 Rozdělení podle druhu korozního prostředí a vilejstěl čilitětů : 2.1.3 Rozdělení podle druhu korozního papadení	20
5	2.1.9 Rezaderski podre druhu korozniho napradeli i i i i i i i i i i i i i i i i i i	25
-	2.3 Vyhodnocení korozního poškození	27
_	2.3.1 Hmotnostní úbytky	27
	2.3.2 Metalografické hodnocení	28
6 4	2.4 Vytipování materiálu	28
3]	Experimentální část	31
ę	3.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení	31
ç	3.2 Použité materiály	31
	3.2.1 Inconel 713	32
	3.2.2 ASTM 316Ti (1.4571)	33
ę	3.3 Použité prostředí	35
	3.3.1 Boritanová sůl	35
ę	B.4 Popis použité metody a průběh experimentu	35
	3.4.1 Příprava soli	35
	3.4.2 Korozní zkouška	35
	3.4.3 Očištění vzorků	39
ć	3.5 Výsledky experimentu	40
	3.5.1 Vyhodnocení hmotnostních úbytků a rychlosti koroze	40

	$3.5.2 \\ 3.5.3$	Vyhodnocení povrchových změn Metalografické vyhodnocení profilů .	•••	 · ·	•	· ·	· ·	•	43 49
Diskus	е								55
Závěr									57
Literat	ura								58

Úvod

MSO (Molten Salt Oxidation) je perspektivní metoda pro zpracování radioaktivních a nebezpečných odpadů v tavenině soli, ve které se zmíněné odpady spalují metodou bezplamenné oxidace a zachycují v solném lóží. Tato sůl je následné solidifikována t.j. stabilizována, na bezpečnou formu vhodnou pro uložení.

Sůl, která se používá v procesu MSO, je zahřátá v reakční nádobě teto technologie na teploty v rozmezí 600-1200 °C v závislosti na typu soli a zpracovávaných odpadů. Reakční nádoba je namáhána velice agresivním, vysokoteplotním korozním napadením. Z tohoto důvodu je výběr vhodného materiálu pro konstrukci reaktoru MSO velice důležitým faktorem.

Zahraničními výzkumnými centry bylo provedeno několik experimentů ohledně korozního chování materiálů v tavenině uhličitanových solí. V České republice byl vynalezen a patentován způsob zpracování odpadů v radioaktivním koncentrátu boritanové soli, který je již odpadem a vzniká při čištění odpadních vod jaderné elektrárny. Tato sůl je sice agresivnější, ale zároveň náklady na její výrobu a použití jsou minimální. Proto je třeba navrhnout a ověřit použití materiálů s vyšší korozní odolností vůči boritanové soli.

Cíl práce

Cílem této práce je určit optimální materiál pro konstrukci reaktoru MSO s použitím boritanové soli při teplotě 900 o C. A to nejprve na základě výsledků již provedených studií a následně experimentální metodou.

Kapitola 1 Technologie MSO

Oxidace v tavenině soli (MSO) je proces bezplamenné oxidace, který je alternativou ke konvenčnímu spalování. Jedná se o technologii, která je stále ještě ve stádiu výzkumu a vývoje. Technologie je vhodná k likvidaci organických odpadů kontaminovaných radionuklidy a organických nebezpečných odpadů. Její výhodou je nízký obsah toxických látek a kyselých plynů v odplynech (plynných zplodinách). Tyto látky jsou zachyceny v solném lóži. Technologie MSO může být použita jako technologie primární, tj. chemický reaktor, v němž dochází přímo k likvidaci odpadů, ale také může být použita jako sekundární systém pro čištění plynných zplodin vznikajících při spalování nebo pyrolýze, tj. čištění odplynů klasických spalovacích technologií [1].

Prvotní výzkum týkající se roztavených solí začal v USA v laboratořích Rockwell International pod záštitou americké Národní komise pro atomovou energii již v padesátých letech 20. století. Výzkum byl původně zaměřen na studium vlastností a chemického chování roztavených solí, ale časem se rozšířil na konkrétní možnosti použití roztavených solí pro účely odstranění SO₂ z kouřových plynů a jejich použití jako katalyzátorů při zplyňování uhlí. Během těchto experimentů bylo ale zjištěno, že v tavenině soli lze dosáhnout úplné oxidace organických látek [1].

První experimenty týkající se použití roztavené soli pro likvidaci odpadů se týkaly likvidace perchlorethylenu, hexachlorbenzenu, polychlorovaných bifenylů (PCB) a směsných odpadů. Dalších experimentálních výsledků bylo dosaženo v laboratorních, čtvrtprovozních a poloprovozních aparaturách v ETEC (Energy Technology Engineering Center), LLNL (Lawrance Livermore National Laboratory), ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a Rockwell International. Během sedmdesátých let však začala být levnější technologie spalování a finanční prostředky určené pro vývoj technologie MSO byly omezeny, a proto byl vývoj této technologie v některých laboratořích zastaven [1].

Na konci devadesátých let se však ukázalo, že technologie MSO má určité výhody, kterými převyšuje konvenční spalování v některých oblastech a z toho důvodu výzkum v této oblasti začal být obnovován. V LLNL byla na konci devadesátých let 20. století provozována poloprovozní aparatura, která byla použita jako demonstrační linka pro zpracování více než 30 druhů odpadů (výbušniny, radioaktivní látky, atd.), byla zahájena realizace poloprovozního zařízení v Jižní Koreji v roce 2001 a také v roce 2000 vývoj poloprovozní aparatury MSO pro likvidaci uhlovodíků s obsahem chloru a jiných halogenů v USA (konsorcium DOE a ATG) [2]. V roce 2010 sestavili čtvrtprovozní aparaturu MSO ve Velké Británii (Leeds) ve spolupráci s ruskou Uralskou federální univerzitou. Záměrem byl výzkum použití MSO pro redukci objemu nízko- a středněaktivních odpadů (papír, buničina, laboratorní ochranné pomůcky). V této laboratoři vyvinuli zdokonalenou formu technologie MSO, tzv. CEMSO (Catalyst Enhanced MSO).

V České republice v CVŘ (Centrum výzkumu Řež) probíhá výzkum a vývoj technologie MSO pro likvidaci nízko- a středněaktivních RAO (radioaktivních odpadů), směsných odpadů a toxických kontaminovaných odpadů, zejména odpadů vznikajících za provozu VVER (vodo-vodní energetický reaktor). Tento výzkum probíhá od roku 2010 a doposud je prováděn pouze v laboratorním měřítku. Zkoumáno je zde spalování vysycených ionexů a kontaminovaných olejů. V rámci projektu SUSEN (Sustainable Energy) však bude postavena čtvrtprovozní technologie. Tato technologie je jedním z přímých výsledků projektu, jako prototyp vysokoteplotní technologie zneškodňování RAO s minimálně dvojnásobným redukčním faktorem objemu oproti v současnosti používaným postupům v jaderných elektrárnách (JE) typu VVER. Technologie bude součástí většího celku, který bude sloužit pro vývoj technologie "zpracování odpadu v odpadu", tj. likvidace organických odpadů (ionexy, oleje atd.) v odpadní soli vzniklé ze zakoncentrování a krystalizace RAO koncentrátů s finálním uzlem solidifikace solí z procesu MSO.

Proces MSO nabízí několik výhod oproti konvenčnímu spalování [3]:

- 1. provozní teplota je o stovky stupňů nižší než při běžném spalování čím jsou minimalizované emise radioaktivních a nebezpečných materiálů;
- vytváří méně odpadního plynu, jelikož tento proces je exotermní reakci a nevyžaduje doplňkové palivo pro udržení plamene;
- kyselé plyny jsou zachycovány v tavenině, a proto není vyžadováno dodatečné čištění spalin (mokré nebo suché cesty pro snižování oxidů síry, jak je to u konvenčních spalovacích systémů);
- velká tepelná kapacita soli poskytuje stabilní tepelný transfer reakcí oxidace směsi paliva se vzduchem, který zabraňuje tepelným rázům v procesu, zajišťuje rovnoměrnost teploty, a tím se zmírňují následky rychlých fluktuací;
- 5. pro technologii MSO, díky malým stavebním rozměrům, je jednodušší získat stavební povolení a povolení k provozu než u výstavby spaloven.

V rámci projektu SUSEN se technologie MSO skládá z následujících technologických uzlů:

• Příprava soli

Jsou zde uvažovány dva typy solí, a to binární a ternární eutektické směsi uhličitanů Li_2CO_3 , Na_2CO_3 a K_2CO_3 a krystalická směs RAO koncentrátů.

• Příprava paliva

Jsou zde uvažovány dva typy paliv. Kapalná paliva — budou zde mazací oleje kontaminované zejména POP — perzistentní organické polutanty, jako např. polychlorovaných bifenylů (PCB), trichloretylenu (TCE), hexachlorcyklohexanu (HCH) apod. Typickým kapalným palivem budou oleje kontaminované PCB. Pevné palivo — zde jsou uvažovány vysycené iontoměniče. Příprava se týká zejména vysycených iontoměničů, které budou upravovány sušením.

• Systém MSO

Systém se skládá z dalších jednotlivých podsystémů, a to dopravního systému paliva, dopravního systému soli, reaktorové nádoby a injektážního systému paliva a soli, systému odvodu a zpravování solní taveniny na práškovou hmotu. Prášková hmota je recyklována až po dobu nasycení soli. Nasycená sůl je dopravována k solidifikaci. V koncepci technologie se prozatím nepočítá s přepracováním soli.

• Solidifikace

Pro solidifikaci nasycených solí budou studovány geopolymerní a polysiloxanové matrice.

1.1 Charakteristika soli

Proces MSO probíhá v rozsahu teplot 600–1200 °C v závislosti na vlastnosti použité taveniny, zejména bodu tání a viskozity taveniny. Teplota je konstantní během celého provozu. Odpad jako palivo je společně s nadstechiometrickým množstvím vzduchu (kyslíku) přiváděn pod hladinu roztavené soli, kde dochází k jeho oxidaci za tvorby plynných produktů CO, CO_2 , H_2O , NO_x apod. Po oxidaci následuje neutralizace kyselých plynů včetně halogenidů a sirných složek v tavenině.

Například při použití soli uhličitanu sodného probíhá proces bezplamenné oxidace odpadu následujícím způsobem [2]:

$$2C_{a}H_{b} + (2a + b/2)O_{2} = 2aCO_{2} + bH_{2}O;$$
 (1.1)

pro organické látky s obsahem dusíku:

$$C_aH_bN_c + (a + b/4)O_2 = aCO_2 + b/2H_2O + c/2N_2;$$
 (1.2)

pro organické látky s obsahem halogenů:

$$C_{a}H_{b}X_{c} + c/2Na_{2}CO_{3} + (a + (b - c)/4)O_{2} = (a + c/2)CO_{2} + b/2H_{2}O + cNaX;$$
 (1.3)

pro organické látky s obsahem síry:

$$C_{a}H_{b}S_{c} + cNa_{2}CO_{3} + (a+b/4+3c/2)O_{2} = (a+c)CO_{2} + b/2H_{2}O + cNa_{2}SO_{4}$$
. (1.4)

Soli v procesu MSO splňují několik funkcí [3]:

- 1. působí jako disperzní médium pro odpad a vzduch;
- v roztavených uhličitanech se kyslík rozpouští a vytváří peroxidové a superoxidové ionty, které oxidují organické látky;
- zachycují většinu popela, radionuklidů, těžké kovy a další nehořlavé materiály ze zpracovávaného odpadu;
- 4. zvyšují účinnost oxidačních procesů díky lepšímu kontaktu se zpracovávaným odpadem.

Jedním z důležitých faktorů pro výběr soli je teplota tání roztavené soli. Je žádoucí, aby teplota tání byla co nejnižší při zachování tepelné stability při vysokých teplotách. Navíc nižší teplota soli způsobuje menší korozní zatížení reakční nádoby. Jeden ze způsobu, jak snížit bod tání, je kombinace více solí, které se říká eulektická směs. Tyto eutektické směsi mají mnohem nižší teplotu tání než jednotlivé komponenty soli a jsou charakterizovány jediným bodem tání.

V procesu MSO jsou roztavené uhličitany nejúčinnější. Chloridy a sulfáty mohou být přidány v roli složek mírně zvyšujících rozpustnost kyslíku v tavenině. Dusičnany jsou určené pro katalyzaci generování oxidačních iontů, a tím zvyšují účinnost destrukce a odstraňování odpadu [3].

Kyselinotvorné prvky, jako je F, Cl, Br, I, S a P, v odpadech reagují s roztaveným uhličitanem a vytvářejí odpovídající neutralizované soli. Některé kovy v odpadu mohou také reagovat se solí a kyslíkem, tím vytvářejí oxidy kovů nebo další soli. Tyto nerozpustné oxidy kovů a soli jsou běžně označovány jako popel. Pro udržení tekutosti taveniny nesmí maximální obsah popela překročit 20% celkové hmoty. Kromě toho, koncentrace sodných solí vzniklých v důsledku neutralizace kyselin musí být méně než 85% celkové hmotnosti, aby se zabránilo případné ztrátě schopnosti odstranění kyselého plynu. Vzhledem k tomu, že popel a sodné soli jsou produkty celkové oxidační reakce, jejich koncentrace se zvyšuje v závislosti na množství zpracovávaného odpadu. Z tohoto důvodu je nutná periodická likvidace nasycené soli po procesu oxidace.

Po disociaci soli v roztoku se jak kationty, tak anionty mohou účastnit elektrochemických dějů souvisejících s korozí kovu. Z aniontů působí největší korozní problémy chloridy, protože urychlují rovnoměrnou korozi a způsobují také vznik štěrbinové koroze, bodové koroze a korozního praskání korozivzdorných ocelí. Agresivita bromidů je srovnatelná s chloridy. Jodidy jsou méně agresivní. Fluoridy nezpůsobují nerovnoměrné formy koroze, ale urychlují rovnoměrnou korozi korozivzdorných ocelí. Roztoky sulfidů způsobují praskání nelegovaných ocelí. Odolné jsou austenitické chromniklové slitiny. V dusičnanech je rovnoměrná koroze velmi malá, ale za zvýšených teplot může docházet ke koroznímu praskání nelegovaných a nízkolegovaných ocelí. Uhličitany vytvářejí roztoky, ve kterých jsou omezeně použitelné uhlíkové oceli, odolné jsou chromniklové oceli. Hydrogenuhličitany mohou být při zvýšené teplotě příčinou korozního praskání uhlíkových ocelí. Kationty např. železité zvyšují oxidační schopnost prostředí a negativně působí např. na korozivzdorné oceli za přítomnosti chloridů. [4]

Přestože je sůl používaná v procesu MSO dehydratovaná, zvýšení její teploty vede ke vzniku vody, která je také příčinou koroze. Tak například zahřátí kyseliny borité nad teplotu 170 °C vede k dehydraci za vzniku kyseliny metaborité:

$$H_3BO_3 \xrightarrow{170^{\circ}C} HBO_2 + H_2O$$

Dále po zahřátí kyseliny metaborité nad teplotu 300 °C dochází k další dehydraci, a vzniká kyselina tetraboritá:

$$4\text{HBO}_2 \xrightarrow{300^{\circ}\text{C}} \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_7$$

V CVŘ budou jako sůl pro proces bezplamenné oxidace používány binární a ternární eutektické směsi uhličitanů Li_2CO_3 , Na_2CO_3 a K_2CO_3 a sůl boritanových komplexních směsí, která je složena převážně z boritanů, dusičnanů, uhličitanů, chloridů a štavelanů v různých poměrech. Tato směs představuje také složení kapalného RAO určeného k likvidaci.

V rámci Centra výzkumu Řež byla provedená analýza soli na rentgenové difrakci XRD. Měření bylo provedeno po tavení boritanové směsi v Inconelových kelímcích. Byla zjištěna přítomnost tetrahydroxyborátu sodného, síranu draselného a korozních produktů Inconelu, takových jako např. NiO, Na₂MoO₄ a K_2CrO_4 .

1.2 Charakteristika paliva

Proces MSO umožňuje zpracování jak kapalných, tak i různých pevných problematických radioaktivních odpadů obsahující například těžké kovy, halogeny, heteroatomy, radionuklidy atd. Jako palivo mohou být použité organické složky radioaktivních odpadů, iontoměniče (ionexy), smíšené odpady (papíry, plasty, oděv), nebezpečné odpady (polychlorované bifenyly, polychlorované polyethyleny (PCE), energetické materiály a medicínské odpady) [5].

V rámci LLNL byly provedeny testy s několika pevnými látkami, jako jsou iontoměniče, plasty, gumy a aktivní uhlí. Technologie MSO byla také testována s různými kapalnými látkami včetně jednoduchých organických látek, látek, které obsahují heteroatomy (Cl, F, N, O, P, S). Cl, F, P, S jsou akumolovány do sodných solí a zůstávají v tavenině, zatímco kyslík a dusík opouští taveninu jako O_2 , N_2 a NO_x [2].

V CVŘ budou jako palivo primárně používány iontoměniče a oleje. Jako modelový ionex (iontoměniče) — bude předem připravována směs 1:1 Purolite A400MB OH a Purolite C100 H s různým nasycením (40–90 %), dopovaná prvky Fe, Mn, Cs, Sr. Směs bude dodávána linkou ETL (Experimentální technologická linka radioaktivních odpadů) a bude odvodněna a vysušena. Jako modelový olej bude použit standardní mazací olej MOGUL. Pro simulaci aktivity bude olej dopován prvky Cs, Sr a Co.

1.3 Konstrukce

Technologická linka MSO se bude skládat z následujících systémů:

- systému dávkování paliva;
- systému pro úpravu tuhého paliva (odvodnění a sušení iontoměničů) a soli (zkoncentrování a krystalizace RAO roztoků), který bude součástí technologie ETL;
- reaktoru;
- systému čištění spalin;
- systému pro záchyt použité taveniny.

1.3.1 Systém dávkování paliva

Dávkování paliva je variantní a umožňuje bezpečné a spolehlivé kontinuální až semi-kontinuální dávkování kapalných i pevných paliv do reaktoru. Oxidační proces je řízen množstvím dávkovaného paliva. Dávkování bude zajištěno samostatnými dávkovacími systémy pro oba typy paliv.

Jako paliva jsou zde uvažovány obecně radioaktivní odpady dle kategorizace vyhlášky o radiační ochraně (vyhláška 499/2005 Sb.), nebezpečné odpady či jiné odpady s obsahem organických látek a persistentních organických polutantů (např. polychlorovaných bifenylů, trichloretylenu, hexachlorcyklohexanu (HCH) apod.). Typickým kapalným palivem budou oleje kontaminované PCB. Garančním palivem pro optimalizaci provozu celé technologie bude iontoměnič Purolite A400MB OH a Purolite C100 H. Dávkovací systém paliva umožňuje kontinuální až semi-kontinuální změny hmotnostního toku paliva do reaktoru v rozsahu cca 0,2–1,5 kg/hod. Optimální hmotnostní tok garančního pevného paliva je 1 kg/hod. Dávkovací trať je zabezpečena proti zahoření či oxidaci paliva v zásobníku či přímo v trati mimo prostor taveniny. Systém dávkování paliva je zabezpečen proti úniku výše uvedených odpadů a látek do pracovního prostředí a proti jejich negativnímu působení na pracovní prostředí. Dávkovací zařízení je navrženo pro snadnou dekontaminaci.

1.3.2 Reaktor

Dvoustupňový reaktor (dvě reakční nádoby) bude vyroben z materiálu, který bude odolný vůči dlouhodobému působení taveniny solí a vůči korozivním produktům z oxidace odpadů (např. chlorid sodný apod.), a to při pracovních teplotách až cca 1000 °C. Materiály uvažované pro konstrukci nádob jsou Inconel 713 a ASTM 316Ti. Každá nádoba bude při provozu uzavřena a zabezpečena proti nežádoucím únikům. Reaktor bude pracovat za atmosférického tlaku. Primárně bude jako sůl taveniny použit Na₂CO₃ s rozsahem pracovních teplot 850–1000 °C. Dále budou používány binární a ternární eutektické směsi uhličitanů Li₂CO₃, Na₂CO₃ a K₂CO₃ a komplexní průmyslová směs solí používaná v jaderných elektrárnách (JE) tvořená převážně sodnými a draselnými boritany, chloridy, uhličitany, dusičnany, dusitany, sírany, šťavelany a citrany, ve formě krystalického superkoncentrátu, připravovaného linkou ETL. Optimální hmotnostní tok primárního paliva do reaktoru by měl být cca 1 kg/hod paliva (funkční rozpětí dávkování cca 0,2–3 kg/h). Garančním palivem budou iontoměniče, a to Purolite A400MB OH a Purolite C100 H.

Nádoba reaktoru bude vyhřívaná elektrickými topnými segmenty, které umožní nezávisle udržovat definovanou teplotu v reaktoru v prostoru taveniny a v prostoru nad taveninou (tzv. freeboardu). V případě průběhu silně exotermních reakcí v reaktoru bude umožněno chladit reaktor nucenou cirkulací vzduchu pomocí ventilátoru mezi vnější stěnou reaktoru a topnými segmenty. Elektrický příkon jednotlivých topných segmentů bude měřený z důvodu možnosti výpočtu entalpické bilance procesu.

V reaktoru bude docházet k oxidaci dávkovaného paliva za stechiometrického přebytku vzduchu (okysličovadla), (λ až cca 2) za vzniku CO₂, H₂O a dalších produktů oxidace dle složení paliva. Kyselé složky plynu vzniklé oxidací paliva budou zachycovány a zreagují dominantně přímo s materiálem taveniny za vzniku příslušných solí. Tavenina bude během provozu zanášena nespalitelným podílem paliva (popelem) a reakčními produkty z oxidace paliva s taveninou (např. síran sodný, chlorid sodný, apod.). Použitá sůl může obsahovat také vysoké koncentrace toxických prvků či radionuklidů. V procesu bezplamenné oxidace musí docházet k dokonalému spalování obou typů paliv.

Reaktor musí být dimenzován tak, aby bylo možné pomocí nastavení primárních parametrů procesu (stechiometrický koeficient přebytku vzduchu do $\lambda = 2$, teplota procesu v rozsahu 850–1000 °C) dosáhnout na výstupu z reaktoru do systému čištění spalin koncentraci CO ve spalinách na úrovni do 100 mg/m³ přepočteno na suchý plyn a normální stavové podmínky a referenční obsah kyslíku v plynu 11 % pro pevné odpady a 3 % pro kapalné odpadní oleje, a to pro typické složení garančního paliva.

Každá nádoba reaktoru musí být chráněna proti přetlaku a zabezpečena také proti možným zdrojům přetlaku v reaktorové nádobě. Jedná se zejména o funkční monitoring trasy pro odvod spalin z reaktoru, který dokáže včas varovat či případně zamezit ucpání této trasy částicemi solí unášenými z reaktoru. Dojde-li ke zmíněné závadě, musí být technologie vybavena havarijním systémem, který zajistí odvedení spalin do aktivní VZT. Spaliny musí splňovat emisní limity a limity dané vyhláškami SÚJB (Státní úřad pro jadernou bezpečnost).

Systém přívodu a odvodu soli bude obsahovat injektor pro dávkování soli a potrubí pro odvádění soli z reakčních nádob. Sůl bude do reakčních nádob dávkována šaržovitě (1 experiment = 1 šarže).

V případe poklesu hladiny solní taveniny v průběhu experimentu musí být tento systém schopen bezpečným způsobem dodávkovat sůl na původní hladinu taveniny soli, bez jakýchkoli vlivů na proces bezplamenné oxidace. Toho lze dosáhnout zařazením prvku přetavení soli na vstupu do reakční nádoby. Tavenina bude vypouštěna z reaktoru až po ukončení procesu bezplamenné oxidace. Systém odvodu taveniny musí být řešen s ohledem na návaznosti dalšího zpracování. Tavenina bude vypuštěna do stabilní nádoby (vypouštění pomocí studené zátky — topným tělesem instalovaném na potrubí), z které bude dále zpracovávána na jemnou frakci soli.

Předpokládaná maximální velikost částic dávkovaného paliva bude 3 mm. Palivo musí být dávkováno ke dnu reaktoru pod hladinu taveniny. Dávkovací trasa paliva musí být zabezpečena proti zahoření a struskování paliva. Společně s dávkovaným palivem musí být do reaktoru vedeno i oxidační medium (vzduch) takovým uspořádáním, aby byl zajištěn dobrý kontakt oxidačního média a oxidovaného paliva. Oxidační médium bude do reaktoru vedeno vícestupňově. Zdrojem oxidačního média-vzduchu bude kompresor, jehož pořízení a technická specifikace je rovněž předmětem zakázky. Zdrojem jiného oxidačního média než vzduchu budou tlakové láhve (napojení na minimálně 2 tlakové láhve přes směsný ventil). Dávkování oxidačního média do reaktoru bude zajištěno pomocí hmotnostních průtokoměrů. Oxidační médium musí do reaktoru vstupovat suché a zbavené pevných nečistot.

Pro případ havárie musí být reaktor vybaven pojistnou přetlakovou membránou, která v případě zvoleného přetlaku praskne a odvede spaliny do zvláštní VZT systému či do jiného bezpečného místa dle celkových požadavků na bezpečnost technologie.

1.3.3 Systém čištění spalin

Systém čištění spalin musí umožňovat zejména bezproblémový provoz celé technologie a minimalizovat emise polutantů, které by působily technologické obtíže či mají toxické, radioaktivní či jiné nebezpečné vlastnosti. Klíčovým krokem je zejména primární odstranění úletu tuhých znečišťujících částic (TZL) z reaktoru, neboť vzhledem k obsahu taveniny solí na těchto částicích lze očekávat jejich vysokou adhezivnost na vnitřním povrchu systému čištění spalin. Minimalizaci úletu tuhých částic z reaktoru je možné kromě sekundárních opatření řešit i pomocí primárních opatření přímo v reaktoru. Odvod spalin z reaktoru do systému čištění spalin, stejně jako celý systém čištění spalin, musí být zabezpečen proti ucpání adhezivními úletovými tuhými částicemi z reaktoru s obsahem taveniny solí, a to nejlépe na mechanické bázi, kdy bude čištění automaticky či manuálně spuštěno při dosažení definované tlakové ztráty.

V systému čištění spalin jsou uvažovány tři klíčové technologické operace — ochlazení spalin a kondenzace vlhkosti, odprášení spalin a sorpce na aktivním uhlí či směsném sorbentu na bázi aktivního uhlí pro záchyt nezoxidovaných látek (POP, apod.) z oxidace toxických odpadů či v případě potřeby kyselých plynů (jejich únik z prostoru reaktoru není předpokládán) a jiných polutantů. V úvahu připadají následně uvedené variantní způsoby řešení systému čištění spalin. Odprášení spalin může být řešeno pomocí gravitačního usazováku, horkého cyklonu či bariérovou filtrací (např. rukávové filtry apod.) či jejich kombinací. V případě použití rukávových filtrů je nutné zajistit odstranění vrstvy částic z povrchu filtru při dosažení určité tlakové ztráty. Sorpce na pevném sorbentu může být řešena buď dávkováním sorbentu do proudu spalin s následným záchytem na rukávových filtrech či naopak

průchodem spalin adsorbérem se sorpčním materiálem.

Kondenzátor může být řešen jak protiproudně tak souproudně, a to jak s chlazením vzduchem či vodou. Umístění v systému čištění spalin záleží na volbě dalších variantních zařízení, cílem je takové umístění, aby nebylo nutné spaliny výrazně ohřívat pro další technologickou operaci. Zařízení musí být opatřeno také nádobou na záchyt kondenzátu s možností vypuštění celého objemu kondenzátu či odběru vzorku kondenzátu během provozu zařízení.

Spaliny na výstupu ze systému čištění musí mít teplotu nižší, než je rosný bod, a musí dosahovat takové čistoty, aby bylo možné je dále vypustit do systému vzduchotechniky či venkovního ovzduší bez nutnosti dalších technologických úprav (předpokládat lze jen vyšší koncentrace NO_x ve spalinách, neboť v systému čištění spalin se neuvažuje o jejich odstraňování, nebude-li to legislativně nutné pro získání povolení provozu experimentálního zařízení).

Na výstupu z reaktoru, stejně jako mezi každými dvěma technologickými operacemi v rámci systému čištění spalin, musí být umožněn odběr vzorků spalin, a to jak kontinuálně pro on-line měření hlavních plynných složek tak pro off-line analýzy např. tuhých znečišťujících látek či organických polutantů. Každé toto odběrové místo musí být osazeno alespoň dvěma odběrovými body a on-line monitoringem teploty.

1.3.4 Systém pro záchyt použité taveniny

Použitá tavenina bude z reaktoru vypouštěna jako celek po ukončení realizace experimentu. Tavenina bude kontaminovaná anorganickou minerální složkou obsaženou v oxidovaném materiálu (popelovinami) a také produkty reakce samotné taveniny s oxidovaným materiálem. Kontaminovaná tavenina může obsahovat také zbytky radionuklidů či jiných toxických složek či prvků. Předpokládán je také zejména záchyt kyselých plynů za vzniku síranu či chloridu sodného apod. (v případě použití taveniny uhličitanu sodného). Odvod taveniny z reaktoru je předpokládán ve spodní části reaktoru.

Systém zahrnuje samotnou úpravu taveniny na sůl v návaznosti na způsob vypouštění reaktoru.

Tavenina bude během provozu zanášena nespalitelným podílem paliva (popelem) a reakčními produkty z oxidace paliva s taveninou (např. síran sodný, chlorid sodný, apod.). Použitá sůl může obsahovat také vysoké koncentrace toxických prvků či radionuklidů. Z toho důvodu musí být veškeré manipulace s materiálem (tavenina nebo sůl) řízeny zcela automaticky. Systém musí být navrhnut takovým způsobem, aby se zabráněno kontaminaci okolních prostor nebo místnosti.

Systém musí být navrhnout s ohledem na návaznosti bezproblémového čištění a dekontaminaci.

V návaznosti na způsob vypouštění taveniny bude reaktor(obě reakční nádoby) opatřen výpustí. Tato výpusť bude schopna regulovat odvod taveniny z nádoby "po kapkách". Vypuštěním taveniny "po kapkách" je myšleno semikontinuální vypouštění pomocí uzavírací armatury, nebo trysky, která docílí vytvoření menších frakcí solných bloků po zchlazení taveniny, vhodných pro následnou operaci.

Ochlazení taveniny bude probíhat v duplikátorovém chladiči za tvorby malých solných bloků, které budou následně drceny nebo rozemlety na jemný prášek. Jako chladící médium bude použita chladící voda. Maximální frakce drcené nebo rozemleté soli na výstupu ze zařízení je 3 mm. Prášek bude odebírán do sběrné nádoby. Z této nádoby bude sůl dále dopravována variantně na recyklaci a pro další zpracování solidifikací dle různých poměrů.



Obrázek 1.1: Příklad konstrukce jednostupňového reaktoru MSO

Kapitola 2

Koroze a materiály

Koroze — samovolný proces rozrušení kovů v důsledku chemických nebo fyzikálně–chemických procesů pod vlivem vnějšího prostředí. Termín "koroze" pochází z latinského slova "corrodere", což znamená "rozežírat" něco. V širším slova smyslu korodují nejen kovy, ale také jakýkoli materiál, např. beton, plast, guma nebo keramika.

Každoročně koroze způsobuje obrovské škody na národním hospodářství všech zemí. V průmyslových zemích, koroze způsobuje roční ztráty o průměrné velikosti asi 3-5 % hrubého domácího produktu. Z toho ztráty kovů tvoří až 20 %. Škody způsobené korozí se skládají nejen z ceny materiálu, ale také z výrobních nákladů.

2.1 Rozdělení koroze

Korozi můžeme rozlišovat podle několika faktorů [7]:

- podle vnitřního mechanismu,
- podle druhu korozního prostředí a vnějších činitelů,
- podle druhu korozního napadení.

2.1.1 Rozdělení podle mechanismu korozního procesu

Podle mechanismu korozního procesu rozlišujeme chemickou a elektrochemickou korozi.

- Chemická koroze kovů druh korozní destrukce, který je způsoben interakcí mezi kovem a agresivním prostředím, při které oxiduje kov a současně se redukuje korozivní prostředí. Chemická koroze je typická pro prostředí, která nejsou elektricky vodivá. Podle typu korozního procesu se rozlišují:
 - a) plynová koroze v prostředí plynů, par, bez kondenzace na povrchu kovů (typické pro vysoké teploty);
 - b) kapalná koroze v roztocích neelektrolytů (agresivní organické kapaliny).

Základní příčinou chemické koroze je termodynamická nestabilita kovů, které mohou samovolně přecházet do stabilnějšího stavu v důsledku procesu:

Kov + oxidační médium = reakční produkt.

V tomto případě termodynamický potenciál systému klesá.

Elektrochemická koroze kovů — nejčastější forma koroze, dochází k destrukci kovu v kontaktu s elektrolytem, při tom ionizace atomu kovu a redukce oxidující složky korozivního prostředí neprobíhá současně. Při elektrochemické korozi se vždy vyžaduje přítomnost elektrolytu (kondenzát, dešťová voda, atd.), který je v kontaktu s elektrodami nebo s různými složkami struktury materiálu, popř. s dvěma materiály s různými oxidačně-redukčnými potenciály. Pokud se ve vodě rozpustí například ionty solí nebo kyselin, potom se jeho elektrická vodivost a rychlost procesu zvyšuje.

Elektrochemická koroze se dělí na dvě podskupiny:

 a) anodový proces — oxidace kovu nebo přechod kovu do roztoku ve formě hydratovaných iontů; v kovu zůstává odpovídající počet elektronů, např.:

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e};$$

 b) katodový proces — absorpce přebytku elektronů kovů elektrolytem, což mohou být atomy nebo molekuly elektrolytu, který se přitom redukuje.

2.1.2 Rozdělení podle druhu korozního prostředí a vnějších činitelů

Podle druhu korozního prostředí a vnějších činitelů se klasifikuje několik typů korozí:

- Plynová koroze chemická koroze kovů v plynové atmosféře s minimálním obsahem vody (obvykle méně než 0,1%), nebo při vysokých teplotách.
- Atmosférická koroze koroze kovů v atmosféře vlhkého vzduchu nebo jakéhokoliv plynu.
- Půdní koroze koroze kovů v půdě.
- Kapalná koroze druh koroze kovů v kapalném prostředí, která se dále dělí na korozi v elektrolytech a neelektrolytech.
- Biokoroze koroze, ke které dochází pod vlivem mikroorganismů.
- Kontaktní koroze druh koroze způsobené kontaktními kovy, které mají různé stacionární potenciály v daném elektrolytu.
- Radiační koroze koroze pod vlivem záření.

- Vibrační koroze koroze na povrchu kovu, způsobená vzájemně se pohybujícími kovovými součástkami s velmi malou amplitudou v místě jejich styku.
- Koroze při mechanickém namáhání materiálu koroze, způsobená jakýmkoli zatížením, ohnutím nebo jiným druhem mechanického působení na materiál.
- Koroze způsobená vnějším elektrickým nebo bludným proudem koroze kovů, ke které dochází pod vlivem vnějšího zdroje proudu nebo pod vlivem bludných proudů.

2.1.3 Rozdělení podle druhu korozního napadení

Podle druhu korozního napadení se rozlišuje rovnoměrná a nerovnoměrná koroze. Koroze se nazývá rovnoměrná, pokud působí a poškozuje objekt na celém povrchu kovu. Koroze může být rovnoměrnou, pokud proces probíhá se stejnou rychlostí po celém povrchu kovu, a nerovnoměrnou, pokud se rychlost procesu liší na různých oblastech povrchu.

Nerovnoměrná koroze se dělí na několik podskupin:

- Bodová koroze druh koroze, kterému podléhají pouze pasivní kovy a slitiny. Vyskytuje se např. u niklových, zirkoniových, chromoniklových, chromových, hliníkových slitin, aj. Při bodové korozi jsou ovlivněny destrukcí pouze některé části povrchu, na kterém vznikají úzké, ale hluboké důlky. Také se tomuto druhu koroze říká pittingová koroze.
- Mezikrystalová koroze jeden z typů lokalizované koroze kovu, při kterém dochází k destrukci hranic zrn. Pod vlivem této koroze kov ztrácí plasticitu a pevnost.
- Selektivní koroze typ korozní destrukce, kterým trpí slitiny, obsahující složky s velmi odlišným elektrochemickým chováním. V materiálu se objevují dutiny různé konfigurace a hloubky. Komponenty, které nejsou odolné vůči okolnímu prostředí se postupně zničí a odolnější komponenty slitiny zůstanou. Při selektivní korozi je zničen jeden konstrukční prvek nebo jedna složka slitiny.
- Štěrbinová koroze koroze způsobená destrukcí kovů ve spárách, šroubových spojích, pod podložkami apod.
- **Podpovrchová koroze** koroze, která se začíná na povrchu, ale pak se šíří uvnitř kovu. Korozní produkty jsou soustředěny v dutinách kovů. Tento druh koroze způsobuje puchýře a rozvrstvení kovových výrobků.
- Koroze po vrstvách.
- Skvrnitá a důlková koroze jsou podobné bodové korozi, ale vznikající skvrny nepronikají tak silně do hloubky, nýbrž pouze do šířky.

2.2 Vysokoteplotní koroze kovů v solních taveninách

Při vysokoteplotní korozi kovů většinou rozlišujeme stadium počáteční a stadium aktivní koroze.

Během počátečního stadia se na povrchu korodujícího materiálu vytváří oxidační film se stabilními difúzními vlastnosti. Pokud má oxidační film dobré ochranné vlastnosti a zároveň těsně přiléhá k povrchu materiálu, koroze probíhá pouze difúzí reagujících složek přes oxidační film. V tomto případě koroze probíhá v difúzním režimu. Pokud na povrchu kovu oxidační film nevzniká nebo vzniká, ale má slabou difúzní rezistenci, koroze probíhá v kinetickém režimu a její rozvoj se řídí pouze rychlostí chemických reakcí. Kromě jmenovaných režimů koroze kovu existuje i přechodný režim, kde korozi kovu ovlivňují kinetické a difuzní faktory [6].

Kovy v kontaktu se solnými taveninami s nimi interagují a podrobují se korozní destrukci. Roztavené sole jsou ve většině případů vodiče druhého typu, tj. mají iontovou vodivost a jejich interakce s kovy probíhá podle elektrochemického mechanismu. Zvyšování teploty roztavené soli zvyšuje její agresivitu, zrychluje korozní destrukci materiálů a snižuje obsah uhlíku.

Roztavené sole mají většinou charakter viskózní hmoty, která účinně odstraňuje okysličené vrstvy z povrchu kovu. Koroze probíhá především oxidací a následným rozpuštěním oxidů kovů v tavenině. Kyslík a vodní páry výrazně urychlují korozi v roztavené soli. Rychlost koroze je také silně závislá na teplotě a viskozitě soli [8].

Obecně lze říci, že koroze v roztavených solích je velmi podobná kapalné korozi.

Následující druhy koroze se mohou vyskytovat v roztavených solích [10]:

- rovnoměrná koroze;
- bodová koroze;
- mezikrystalová koroze;
- selektivní koroze.

Koroze kovu v solních taveninách probíhá podle elektrochemického mechanismu a skládá se ze dvou sdružených procesů [9]:

1. anodická reakce přechodu povrchových atomů kovu M do taveniny v důsledku jejích solvatací anionami tavené soli A:

$$M + A = M^{n+}A^{-} + ne^{-}.$$
 (2.1)

Tento proces je zobrazen na Obrázku 2.1.

2. katodický proces asimilace elektronu depolarizátory D:

$$D + ne^{-} = [D \cdot ne^{-}]. \tag{2.2}$$

Jako depolarizátory v tavené soli, podle N.P.Žuka [9], mohou být: v tavenině rozpuštěný kyslík, voda nedehydratované taveniny, řada iontů schopných redukce v tavenině (K⁺,Ca²⁺,Fe³⁺) a jiné látky, schopné asimilace elektronů na povrchu korodujícího v tavenině kovu.

Redukce v roztocích obsahujících vodu probíhá podle následující rovnice:

$$2H_2O = 2H^+ + 2OH^-; \quad 2H^+ + 2e^- = H_2,$$
 (2.3)

redukce kyslíku rozpuštěného v tavenině probíhá podle následující rovnice:

$$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}, (2.4)$$

redukce oxidu uhličitého:

$$CO_2 = CO + O; O + 2e = O^{-2},$$

redukce draslíku:

$$K^+ + e^- = K.$$
 (2.5)

Konkrétněji, například u niklu, probíhá oxidace podle následující rovnice:

$$Ni + CO_3^{2-} = NiO + CO_2 + 2e^{-}.$$
 (2.6)



Obrázek 2.1: Schéma mechanismu přechodu atomu kovu do taveniny, I-IV jsou postupné etapy procesu, kde M je kov, A je anion, e je elektron. Převzato z [9]

2.3 Vyhodnocení korozního poškození

Existuje několik způsobů pro vyhodnocení korozního poškození kovů [11]:

- 1. Hodnocení hmotnostních úbytků vzorek v agresivním prostředí podléhá korozi a ztrácí určitou část své hmotnosti.
- 2. Vzhledové změny degradace povrchu způsobené rezavěním, pošpiněním nebo oxidací.
- 3. Změny mechanických vlastností ztráta pevnosti v tahu kovu bude patrná v případě, že původní průřez vzorku (měřeno před ponořením do agresivního prostředí) se kvůli korozi zmenší. Změny pevnosti v tahu mohou také nastat v případě kompoziční změny, například selektivní koroze. Snížení pevnosti v tahu a tažnosti budou výsledkem lokalizovaných útoků, jako je praskání nebo mezikrystalová koroze.
- 4. Změny elektrických vlastností využívá se závislost mezi korozním potenciálem a proudem procházejícím přes kovový povrch a jejich časové změny.
- 5. Metalografické hodnocení pomocí mikroskopu mohou být detekovány například selektivní koroze, exfoliace, praskání nebo mezikrystalová koroze po zkoušce vhodně připravených řezů.

2.3.1 Hmotnostní úbytky

Nejběžnější metodou pro měření rychlosti koroze je zjištění ztráty hmoty kovového vzorku o známých rozměrech a hustotě, ponořeného do agresivního prostředí na předem známou dobu. Hmotnost vzorku se změří před expozicí a po ní. Rychlost koroze se získá vydělením změny hmotnosti časem, hustotou a exponovanou oblastí. Existují různé jednotky pro vyjádření rychlosti koroze (mm/rok pro zjištění proniknutí koroze nebo mg/cm²/den pro rychlost hmotnostních úbytků). Nejčastěji se používají pojmy hmotnostní úbytek a korozní rychlost. Nejspolehlivější odhady rychlosti koroze lze získat, pokud koroze není lokalizovaná, ale rozšiřuje se rovnoměrně po celém vzorku.

Hmotnostní úbytek se spočítá podle vztahu

$$M = \frac{\Delta m}{A},\tag{2.7}$$

kde Δm je změna hmotnosti, A je celková plocha vzorku.

Korozní rychlost (Corrosion rate) se spočítá podle vztahu

$$CR = \frac{\Delta m}{\rho At},\tag{2.8}$$

kde Δm je změna hmotnosti, ρ je hustota vzorku, A je celková plocha vzorku, t je čas.

Po expozici, za účelem získaní správných výsledků hmotnostních úbytků musí být vzorek vyčištěn. V mnoha případech je žádoucí vážení vzorků před čištěním pro získání tloušťky nebo hmotnosti korozního filmu. V některých případech by odstranění korozních produktů mělo být provedeno nedestruktivně, tj. alespoň na malé oblasti jedné z desek pro umožnění provedení chemické analýzy korozních produktů. Odstranění korozních produktů může být provedeno škrábáním povrchu nebo pomocí replikační pásky (replicating tape). Nicméně replikační pásky nejsou velmi účinné pro odstraňování rzi z ocelových vzorků [11].

Očistit okorodované vzorky je možné chemickou metodou. Podle standardu se připraví vhodné prostředí a do něj se ponoří okorodovaný vzorek. Čisticí látka se většinou skládá z činidla a destilované vody. Druh činidla záleží na typu kovu. Doba očištění a teplota prostředí jsou také předepsané v standardech [12].

2.3.2 Metalografické hodnocení

Metalografie — je nauka o vnitřních strukturách kovů a slitin a jejich vlastnostech [13]. Analýza vzorků se provádí pomocí mikroskopu. Zkušební vzorky musí být předem vhodným způsobem připravené. Detailní informaci o přípravě vzorků čtenář může nalézt v [14]. Na základě získaných snímků se vyhodnocuje struktura kovu a v případě koroze se stanoví její druh podle normy [15].

2.4 Vytipování materiálu

Pro konstrukci reaktoru MSO musí být zvolen takový materiál, který bude odolný vůči vysokoteplotnímu namáhání. Tento materiál musí obsahovat složky různých kovů v určitých poměrech. Některé kovy a látky mohou zvýšit odolnost materiálu k určitému druhu napadení. Na druhé straně vysoká koncentrace jiných kovů nebo látek může snížit odolnost materiálu k jinému druhu napadení.

Korozivzdorné oceli, slitiny chromu, niklu, železa, měďi, kobaltu, molybdenu, wolframu, titanu atd. mohou odolávat vysokým teplotám a korozi účinněji než standardní uhlíkové oceli.

Níže jsou uvedeny antikorozní vlastnosti některých kovů a chemických prvků, které mohou být použity ve slitinách vhodných pro konstrukci reaktoru MSO [16]:

Nikl — poskytuje metalurgickou stabilitu, zlepšuje tepelnou stabilitu a svařitelnost, zvyšuje odolnost vůči redukčním účinkům kyselin a zvyšuje odolnost proti koroznímu praskání pod napětím, a to zejména v chloridech a žíravinách.

Chrom — zlepšuje oxidační korozivní odolnost, oxidaci za vysokých teplot a sulfidaci, zvyšuje odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi. Ve slitinách na bázi niklu zvyšuje formování pasivních filmů.

Molybden — zlepšuje odolnost vůči redukčním účinkům kyselin, bodové korozi

a štěrbinové korozi ve vodných prostředích s obsahem chloridu. Přispívá ke zvýšení pevnosti při vysokých teplotách, zvyšuje odolnost proti creepové deformaci.

Železo — zvyšuje odolnost vůči vysokoteplotnímu cementačnímu prostředí, snižuje náklady a cenu slitiny, reguluje teplotní roztažnost.

Měď — zvyšuje odolnost vůči redukčním účinkům kyselin (zejména neprovzdušněným sírovým a fluorovodíkovým) a solím. Přidání mědi k nikl-chrom-molybdenovým slitinám železa poskytuje lepší odolnost proti chlorovodíkovým, fosforečným a sírovým kyselinám.

 $\mathbf{Hliník}$ — zlepšuje odolnost proti oxidaci za zvýšených teplot, snižuje náchylnost k stárnutí.

Titan — v kombinaci s uhlíkem snižuje náchylnost k mezikrystalové korozi a snižuje náchylnost k stárnutí. Vysoká korozní odolnost titanu spočívá v tom, že se na povrchu vytváří hustá ochranná oxidační vrstva. Pokud je tato vrstva rozpustná v použitém prostředí, použití titanu v něm je nepřípustné.

Niob — snižuje náchylnost k mezikrystalové korozi v kombinaci s uhlíkem, zlepšuje odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi a zlepšuje vysokoteplotní odolnost.

Wolfram — zvyšuje odolnost vůči redukčním účinkům kyselin a lokalizované korozi a zvyšuje pevnost a svařitelnost slitiny. Má nejvyšší teplotu tání ze všech kovů.

 $\mathbf{Dusík}$ — zvyšuje metalurgickou stabilitu, bodovou a štěrbinovou odolnost, pevnost slitiny.

Kobalt — poskytuje zvýšenou pevnost při vysokých teplotách, odolnost proti nauhličování a sulfidaci.

Většina z těchto legujících prvků může být kombinována v pevných roztocích v širokém rozsahu složení tak, aby výsledná slitina byla odolná proti korozi v jednom prostředí nebo v několika různých prostředích.

Několik faktorů správné volby materiálu pro konstrukci reaktoru MSO [17]:

- schopnost přijímat určité tvary (například potrubí),
- pevnost mezi 800-1000 °C,
- kompatibilita se solí,
- odolnost proti oxidaci na vnější straně, odolnost proti soli na vnitřní straně,
- případné pokovení, nátěry odolné proti oxidaci.

V rámci SRNL (Savannah River National Laboratory) byly provedeny zkoušky korozní odolnosti různých slitin v taveninách soli při vysokých teplotách. Jeden z

nejlepších výsledků prokázaly slitiny Hastelloy a Haynes [17].

Při studiu vlastností technologie MSO v LLNL byl jako materiál pro konstrukci reaktoru použit Inconel 600. Složení této slitiny je v Tabulce 2.1. Za použití uhličitanové soli při teplotě nad 900 °C v LLNL dospěli k výsledku, že korozní rychlost Inconelu 600 je CR = 2,45 mm/rok [2]. Tento experiment byl proveden na konci 20. století. Bylo by vhodné provést měření pro nové slitiny stejné skupiny Inconel, mající ve svém složení jiné kovy v jiném, "lepším" poměru, které mohou ještě zvýšit vysokoteplotní a korozní odolnost materiálu.

prvek	Ni	Cr	Fe	Mn	Cu	Si	С
hmotnost(%)	72	$15,\!5$	8,9	$0,\!2$	0,1	$0,\!1$	0,01

Tabulka 2.1: Složení Inconel 600. Převzato z [18]

Pro snížení nákladů na výrobu a cenu materiálu je vhodné uvažovat o využití slitin na bázi železa. Ve většině případů se pro zvětšení korozní odolností těchto slitin přidává chrom, který stojí na druhém místě v procentním složení hned po železe. Na Obrázku 2.2 je znázorněna závislost hmotnostních úbytků chromových ocelí na čase v tavenině pro různé procentní složení.



Obrázek 2.2: Závislost hmotnostních úbytků chromových ocelí na čase v tavenině soli NaCl při teplotě 870°C, kde procentní složení materiálů jsou: 1 - Fe, 2 - Fe-0,2Cr, 3 - Fe-0,9Cr, 4 - Fe-2,9Cr, 5 - Fe-9Cr, 6 - Fe-13Cr, 7 - Fe-17Cr.Převzato a upraveno z [9]

Kapitola 3

Experimentální část

3.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení

Pro provedení experimentu jsem použil následující přístroje a pomůcky:

- analytické váhy Precisa 125A, viz Obrázek 3.1;
- mikroskop Olympus BX51, viz Obrázek 3.2;
- tavicí (zkušební) komoru Clasic a regulátor Clasic Clare 4.0, viz Obrázky 3.3 a 3.4;
- křemíkové kelímky (SiO₂), viz Obrázek 3.5;
- korundové kelímky (Al₂O₃), viz Obrázek 3.6;
- pinzetu;
- posuvné měřidlo;
- kleště;
- ochranné pomůcky;
- odsavač nad tavicí komorou.

3.2 Použité materiály

Jako zkušební materiály byly použity dvě různé slitiny — Inconel 713 a ASTM 316Ti. Z výrobních důvodů byly vzorky ze slitiny Inconel 713 ve formě válce a vzorky ze slitiny ASTM 316Ti ve formě kvádru. Lze předpokládat, že odlišnost tvaru vzorků nezkreslí výsledky, protože pro získaní korozní rychlosti je jedním z nejdůležitějších faktorů namáhaná plocha.



Obrázek 3.1: Analytické váhy Precisa 125A



Obrázek 3.3: Tavicí komora Clasic



Obrázek 3.5: Křemíkový kelímek

Obrázek 3.2: Laboratorní mikroskop Olympus BX51



Obrázek 3.4: Regulator Clasic Clare 4.0



Obrázek 3.6: Korundový kelímek

3.2.1 Inconel 713

Inconel — skupina austenitických nikl-chromových vysoce legovaných slitin. Registrovaná ochranná známka společnosti Special Metals Corporation. Inconel se obvykle používá při vysokých teplotách.

Slitiny Inconel jsou odolné vůči oxidaci a korozi. Při zahřátí vytváří Inconel tenký

stabilní oxidační povlak, který chrání povrch před dalším poškozením. Inconel zachovává svoji pevnost v širokém teplotním intervalu a je vhodný pro aplikace, kde hliník nebo ocel nestačí.

Inconel 713 se používá při výrobě lopatek a oběžných kol turbín v leteckém průmyslu. Bod tání — 1350 °C.

Složení slitiny Inconel 713, předepsané výrobcem, je popsáno v Tabulce 3.1. Vzorek Inconel 713 ve formě válce byl nařezán na menší válce poměrně stejné výšky. Rozměry vzorků jsou uvedeny v Tabulce 3.2. Ukázka vzorku je na Obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Foto vzorku Inconel 713

prvek	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	Co	С
hmotnost(%)	77,11	11,40	$5,\!63$	3,35	$1,\!60$	0,82	0,06	0,11

Tabulka 3.1: Složení Inconel 713. Převzato z [19]

číslo vzorku	h [mm]	$d \; [mm]$	$A [\mathrm{cm}^2]$	m [g]	$ ho ~[{ m g/cm^3}]$
1	0,98	15,9	4,4605	1,4974	7,93
2	1,00	15,9	$4,\!4705$	$1,\!6014$	$7,\!93$
3	0,96	15,9	$4,\!4505$	1,5113	$7,\!93$
4	0,96	15,7	$4,\!3452$	1,5091	$7,\!93$

Tabulka 3.2: Vlastnosti vzorků Inconel 713, kde h je výška vzorku, d je průměr vzorku, A je celková plocha vzorku, m je hmotnost vzorku a ρ je hustota materiálu

3.2.2 ASTM 316Ti (1.4571)

Slitiny ASTM 316 jsou odolnější vůči celkové, bodové a štěrbinové korozi než konvenční chrom-niklové austenitické nerezové oceli. Mají také vyšší creepovou odolnost a pevnost v tahu při zvýšené teplotě. Slitiny 316 s vysokým obsahem uhlíku jsou náchylné k senzibilizaci, vytváření hraničních zrn karbidů chromu při teplotách mezi přibližně 425 a 815 °C, což může vést k mezikrystalové korozi. Odolnosti proti

senzibilizaci je dosaženo ve slitinách 316 Ti. ASTM 316 Ti je chrom-niklová austenitická stabilizovaná molyb
den-titanová nerezová ocel. Titan stabilizuje strukturu slitiny proti srážení karbidů chromu. Tato stabilizace se dosahuje pomocí tepelného zpracování, v jehož průběhu titan reaguje s uhlíkem, a tím vznikají karbidy titanu. Tím se pod
statně snižuje náchylnost k senzibilizaci. To znamená, že slitina může být použita na delší dobu při zvýšených teplotách, aniž by byla ohrožena její odolnost proti korozi. Bod tání — 1400 °C [20].

Složení slitiny 316Ti, předepsané výrobcem, je popsáno v Tabulce 3.3. Rozměry vzorků jsou uvedeny v Tabulce 3.4. Ukázka vzorku je na Obrázku 3.8.



Obrázek 3.8: Foto vzorku ASTM 316Ti

prvek	Fe	Cr	Ni	Ti	S	Р	Si	Mo	С
hmotnost(%)	63,39	18.00	14.00	0.70	0.03	0.05	0.75	3.00	0.08

Tabulka 3.3: Složení ASTM 316Ti. Převzat	Σ	[20)]
--	---	-----	----

číslo vzorku	a [mm]	$b [\mathrm{mm}]$	$c [\mathrm{mm}]$	m [g]	$A [\rm cm^2]$	$ ho ~[{ m g/cm^3}]$
1	20,16	1,88	4,98	1,4300	2,9532	7,99
2	19,82	1,62	4,96	1,2329	2,7690	$7,\!99$
3	19,90	1,80	4,96	1,2728	2,8537	$7,\!99$
4	20,44	1,86	4,96	1,4455	2,9725	$7,\!99$
5	19,82	1,82	4,96	1,4036	2,8681	$7,\!99$
6	19,94	1,80	4,96	1,4275	2,8744	$7,\!99$
7	19,90	1,64	5,00	1,2910	2,8067	$7,\!99$
8	40,00	1,84	4,96	2,9578	5,6225	$7,\!99$
9	19,60	1,88	5,00	1,3367	2,8850	$7,\!99$

Tabulka 3.4: Vlastnosti vzorků ASTM 316Ti, kde a je délka vzorku, b je výška vzorku, c je šířka vzorku, m je hmotnost vzorku, A je celková plocha vzorku a ρ je hustota materiálu

3.3 Použité prostředí

Jako sůl pro proces bezplamenné oxidace byla používána sůl boritanových komplexních směsí.

3.3.1 Boritanová sůl

Sůl boritanových komplexních směsí je složena převážně z boritanů, dusičnanů, uhličitanů, chloridů a štavelanů v různých poměrech. Tato směs je používána v provozech jaderných elektráren. Pro optimalizaci provozu je zvolen modelový koncentrát o složení dle Tabulky 3.5. Sůl modelového koncentrátu byla připravována technologií ETL (podle interních předpisů ÚJV Řež). Bod tání — 900°C.

sloučenina	%
H ₃ BO ₃	$33,\!62$
NaCl	$1,\!68$
Na_2CO_3	$21,\!21$
NaNO3	$12,\!34$
Na_2SO_3	$2,\!30$
$Na(COOH)_2$	$2,\!53$
$NaNO_2$	$1,\!42$
KNO_2	$10,\!45$
NaOH	$14,\!41$

Tabulka 3.5: Složení boritanové soli

3.4 Popis použité metody a průběh experimentu

3.4.1 Příprava soli

Nejprve byl podle Tabulky 3.5 připraven 1 kg soli následujícím způsobem: při pokojové teplotě byly smíchány sloučeniny v daném poměru ve vodě, dále se tato směs nechala během 14 dnů samovolně odpařovat. Následovalo umělé odpaření, zahřátí na teplotu 900 $^{\circ}$ C a ochlazení na pokojovou teplotu.

3.4.2 Korozní zkouška

Pro zjištění rychlosti koroze vybraných materiálů v tavenině soli je potřeba tuto sůl roztavit. Kusy boritanové soli byly vloženy do tavicích kelímků, kelímky byly vloženy do ochranné ocelové nádoby, která byla následně umístěná do tavicí komory. Zahřátím tavicí komory na teplotu 900 °C se sůl roztavila.

Na začátku byl proveden test odolnosti křemíkových kelímků. Po přibližně 4 hodinách se ukázalo, že tyto kelímky nejsou pro experiment vhodné z důvodu nízké



Obrázek 3.9: Koroze křemíkových kelímků: vlevo je nepoužitý vzorek, uprostřed a vpravo jsou zkorodované kelímky



Obrázek 3.10: Foto vnitřku tavicí komory

odolnosti vůči boritanové soli. Foto koroze křemíkových kelímků je na Obrázku 3.9.

Místo křemíkových kelímků byly použité korundové kelímky. Celý proces byl zopakován, jak je popsáno výše. Do ocelové nádoby byl vložen jeden velký korundový kelímek, jeden střední a tři malé kelímky. Do velkého kelímku byl vložen vzorek číslo 4 z materiálu Inconel 713. Do středního kelímku byl vložen vzorek číslo 4 z materiálu ASTM 316Ti. Tyto vzorky byly vystaveny působení na dobu 192 hodin. Do dvou malých kelímků byly vloženy vzorky číslo 1 z obou zkoumaných materiálů na dobu 24 hodin. Jeden malý kelímek byl ponechán prázdný pro sledování jeho odolnosti vůči vysoké teplotě.

Na Obrázku 3.10 je foto vnitřku tavicí komory během experimentu. Na fotografii není vidět celé zahřáté prostředí z důvodu vysoké teploty nad tavicí komorou, která by mohla poškodit fotoaparát.



Obrázek 3.11: Odmočení kelímku se solí a vzorky ve vodě

Po uplynutí 24 hodin byly malé kelímky vyjmuty z tavící komory. Sůl v malých kelímcích rychle tuhla, proto bylo třeba kelímky dalších 24 hodin odmáčet ve vodě spolu se solí a vzorky uvnitř (viz Obrázek 3.11), než bylo možno vzorky vyjmout.

Po odmočení se zjistilo, že ani tyto korundové kelímky nevydržely agresivitu boritanové soli. Na jednom z malých kelímků, ve kterých se zkoumala koroze vzorku během 24 hodin, se objevily viditelné malé dírky na bočních stěnách na úrovni hladiny soli, tloušťka stěny se zmenšila a kus stěny nakonec prasknul (Obrázek 3.12). Na dně druhého kelímku byla korozí vytvořena poměrně velká díra, viz Obrázek 3.13.



Obrázek 3.12: Koroze boční stěny korundového kelímku po 24 hodinách



Obrázek 3.13: Koroze dna korundového kelímku po 24 hodinách

Nicméně zkoumané vzorky byly odebrány z kelímků a ponořeny do vody pro rozpuštění zbytku soli. Na Obrázku 3.14 jsou hrubé zbytky vzorku ASTM 316Ti po

době expozice 24 hodin a k porovnání hladké zbytky boritanové soli.



Obrázek 3.14: Zbytky slitiny ASTM 316Ti (vlevo) po 24 hodinové expozici v boritanové soli a kusy zbytků soli (vpravo)

Místo tří malých kelímků byly do ocelové nádoby vloženy dva střední korundové kelímky. V nich byla roztavena boritanová sůl a vložen vzorek číslo 2 z materiálu ASTM 316Ti a vzorek číslo 2 z materiálu Inconel 713 na dobu 48 hodin. Po uplynutí 48 hodin byly kelímky z tavicí komory vyjmuty. Po odmočení bylo zjištěno, že vzorek z materiálu ASTM 316Ti se v tavenině téměř rozpustil, pravděpodobně již po 24 hodinách. Proto bylo rozhodnuto, že korozní odolnost slitiny ASTM 316Ti bude testována v kratším časovém intervalu než korozní odolnost slitiny Inconel 713. Na Obrázku 3.15 je foto procesu odmočení vzorků.



Obrázek 3.15: Odmáčení vzorků od soli ve vodě, kde vlevo je vzorek Inconel 713 po 24 hodinové expozici, uprostřed je vzorek Inconel 713 po 48 hodinové expozici, vpravo jsou zbytky vzorku ASTM 316Ti po 24 hodinové expozici

Dále byly do korundových kelímků postupně vkládaly vzorky 5-9 z materiálu ASTM 316Ti na dobu 1,2,4,8,16 hodin a vzorek číslo 3 z materiálu Inconel 713 na dobu 96 hodin.

3.4.3 Očištění vzorků

Pro odstranění korozních produktů vzorků Inconel 713 chemickou metodou byl připraven 1 litr čisticí chemikálie pro niklové slitiny podle standardu [12]. Chemikálie je složená ze 150 ml chlorovodíkové kyseliny (HCl) a 850 ml destilované vody. Podle standardu byl každý vzorek ponechán jednotlivě v chemikálii po dobu tří minut za pokojové teploty.

Pro odstranění korozních produktů vzorků ASTM 316Ti chemickou metodou byl připraven 1 litr čisticí chemikálie pro ocelové slitiny podle standardu [12]. Chemikálie je složená ze 100 ml kyseliny dusičné (HNO₃) a 900 ml destilované vody. Podle standardu byl každý vzorek ponechán jednotlivě v chemikálii po dobu dvaceti minut za teploty 60 C^o.

3.5 Výsledky experimentu

3.5.1 Vyhodnocení hmotnostních úbytků a rychlosti koroze

Naměřené hodnoty hmotnostních úbytků jsou v Tabulce 3.6. Z naměřených hodnot jsem sestrojil grafy závislosti hmotnostních úbytků na čase a korozní rychlosti na čase pro oba materiály (Obrázky 3.16, 3.17, 3.18, 3.19).

Jak je vidět z Obrázků 3.16 a 3.17 hmotnostní úbytky u materiálu ASTM 316Ti jsou několikanásobně vyšší než u materiálu Iconel 713. Například po cca 16 hodinách expozice je hmotnostní úbytek materiálu ASTM 316Ti minimálně 14krát větší.

Z Obrázku 3.18 lze vidět, že korozní rychlost materiálu Inconel 713 s časem poměrně významně klesá. Charakter závislosti CR na čase materiálu ASTM 316Ti je však poměrně složitější. Lze se domnívat, že zpočátku je koroze poměrně pomalá a má celoplošný charakter. Postupně se patrně změní charakter koroze, takže CR je mnohem vyšší. Absolutní hodnoty CR jsou mnohem vyšší než odpovídající hodnoty u slitiny Inconel 713 (podobně jako tomu bylo u hmotnostních úbytků).



Obrázek 3.16: Závislost hmotnostních úbytků M na čase t materiálu Inconel 713

$CR \; [\mathrm{mm/rok}]$	$(15,1{\pm}0,7)$	$(14,8{\pm}0,6)$	$(11,4{\pm}0,2)$	I	$CR \; [\mathrm{mm/rok}]$	1	·	·	ı	$CR \; [\mathrm{mm/rok}]$	$(120{\pm}13)$	$(352{\pm}18)$	$(381{\pm}19)$	(333 ± 17)	(298 ± 9)
$M [{ m g/mm^2}]$	$(0,0329\pm0,0004)$	$(0,0644\pm0,0005)$	$(0,0989\pm0,0006)$	I	$M [{ m g/mm}^2]$	I	I	I	I	$M [{ m g/mm}^2]$	$(0,0110\pm0,0005)$	$(0,0642\pm0,0005)$	$(0,1391\pm0,0007)$	$(0,2433\pm0,0005)$	$(0,4349\pm0,0014)$
Δm [g]	0,1443	0,2868	0,4298	I	Δm [g]	ı	ı	I	I	Δm [g]	0,0315	0,1845	0,3905	1,3680	1,2547
m_k [g]	0,1137	0,2707	0,0475	I	m_k [g]	I	I	I	I	m_k [g]	0,0179	0,1027	0,1900	0,1885	0,0729
m_2 [g]	1,3521	1,2245	1,0793	I	m_2 [g]	ı	I	I	I	m_2 [g]	1,3721	1,2430	0,9005	1,5898	0,0820
m_1 [g]	1,3827	1,2406	1,4616	I	m_1 [g]	ı	ı	ı	I	m_1 [g]	1,3900	1,3457	1,0905	1,7783	0,1549
m_0 [g]	1,4964	1,5113	1,5091	1,6014	m_0 [g]	1,4300	1,2329	1,2728	1,4455	m_0 [g]	1,4036	1,4275	1,2910	2,9578	1,3367
$\rho [g/cm^3]$	7,93	7,93	7,93	7,93	$ ho ~[{ m g/cm}^3]$	7,99	7,99	7,99	7,99	$ ho ~[{ m g/cm}^3]$	7,99	7,99	7,99	7,99	7,99
$A [\mathrm{cm}^2]$	4,39	4,45	4,35	4,47	$A \ [\mathrm{cm}^2]$	2,95	2,77	2,82	2,97	$A \ [\mathrm{cm}^2]$	2,87	2,87	2,81	5,62	2,88
t [h]	24	48	96	192	t [h]	24	48	96	192	t [h]		0	4	∞	16
číslo vzorku	1	2	c,	4	číslo vzorku	1	2	c.	4	číslo vzorku	IJ	9	7	∞	6

Tabulka 3.6: Naměřené hodnoty pro výpočet hmotnostních úbytků a korozní rychlosti: a) materiál Inconel 713 (nahoře); b) materiál ASTM 316Ti — úvodní experiment (uprostřed); c) materiál ASTM 316Ti (dole), kde t je doba expozice, A je celková počáteční plocha vzorku, ρ je hustota, m_0 je původní hmotnost, m_1 je hmotnost před čištěním, m_2 je hmotnost po čištění, m_k je hmotnost odstraněné korozní vrstvy a je rozdílem hmotností před čištěním a po něm, Δm je rozdíl hmotnosti před expozicí a po ní, M je hmotnostní úbytek, CR je korozní rychlost



Obrázek 3.17: Závislost hmotnostních úbytků ${\cal M}$ na čase tmateriálu ASTM 316Ti



Obrázek 3.18: Závislost korozní rychlosti ${\cal CR}$ na čase tmateriálu Inconel 713



Obrázek 3.19: Závislost korozní rychlosti CR na čase t materiálu ASTM 316Ti

3.5.2 Vyhodnocení povrchových změn

Povrch zkušebních vzorků po korozním napadení byl zdokumentován pomocí mikroskopu Olympus BX51. Degradace povrchu vzorků z materiálu Inconel 713 je znázorněna na Obrázcích 3.20, 3.21, 3.22, 3.23. Foto povrchu vzorků z materiálu ASTM 316Ti je znázorněno na Obrázcích 3.24, 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29.

Povrch vzorku z materiálu Inconel 713 před korozní zkouškou má hrubší charakter. Povrchové útvary jsou rozloženy rovnoměrně a nejsou nijak orientovány (např. po povrchovém obrábění). Po 24 hodinách v solní tavenině dochází k jemné korozi povrchu, aniž by došlo k makroskopickým změnám morfologie. Po 48 hodinách v solní tavenině můžeme pozorovat vznik prvních hlubších korozních důlků. Po 96 hodinách v solní tavenině je patrné velké množství hlubokých korozních důlků, které se vyskytují ve "shlucích" (hlouběji vyleptané plochy povrchu).

Na povrchu vzorku z materiálu ASTM 316Ti před korozní zkouškou byly pozorovány souběžné stopy po povrchovém obrábění. Po jedné hodině expozice v solní tavenině došlo k odstranění stop po obrábění. Po dvou hodinách expozice v solní tavenině lze sledovat první hlubší korozní důlky. S přibývající délkou expozice (4-8 hodin) roste množství korozních důlků. Na povrchu vzorků lze pozorovat přednostně vyleptané linie, které mohou mít souvislost s hranicemi zrn materiálu. Po šestnácti hodinách expozice je povrch vzorku rovnoměrně a do hloubky zkorodován.



Obrázek 3.20: Povrch vzorku Inconel 713 před korozní zkouškou



Obrázek 3.21: Povrch vzorku Inconel 713 po 24 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.22: Povrch vzorku Inconel 713 po 48 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.23: Povrch vzorku Inconel 713 po 96 hodinách expozice v solní tavenině



 Obrázek 3.24: Povrch vzorku ASTM 316 Ti před korozní zkouškou



Obrázek 3.25: Povrch vzorku ASTM 316 Ti po 1 hodině expozice v solní tavenině



Obrázek 3.26: Povrch vzorku ASTM 316Ti po 2 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.27: Povrch vzorku ASTM 316 Ti po 4 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.28: Povrch vzorku ASTM 316Ti po 8 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.29: Povrch vzorku ASTM 316 Ti po 16 hodinách expozice v solní tavenině

3.5.3 Metalografické vyhodnocení profilů

Pro metalografické vyhodnocení profilů byly zkušební vzorky kolmo rozřezané řezačkou. Použité zkušební vzorky byly malé, proto byly za studena zafixovány v Dentakrylu. Poté po broušení, leštění a leptání byly připravené k metalografickému vyhodnocení.

Pomocí mikroskopu Olympus BX51 byl zdokumentován povrch vzorků v příčném řezu. Na Obrázcích 3.30, 3.31, 3.32 jsou povrchy řezu vzorků Inconel 713 po 24, 48, 96 hodinách expozice. Na Obrázku 3.33 je detailnější snímek povrchu řezu po 96 hodinách expozice. Pomocí snímků jsem změřil tloušťku korozní vrstvy u každého vzorku na několika místech a z naměřených hodnot jsem sesrojil graf závislosti oxidační vrstvy na době expozice v solní tevenině (viz Obrázek 3.34).

Na Obrázcích 3.30, 3.31, 3.32 můžeme pozorovat zvyšující se tloušťku korozí ovlivněné vrstvy materiálu. Lze pozorovat (především na Obrázcích 3.31, 3.32), že celková tloušťka materiálu neklesá (spíše se zvyšuje). Současně víme, že s dobou expozice klesala hmotnost vzorků. Z toho lze soudit, že se patrně jedná o selektivní korozi. Tomu by mohl nasvědčovat i detail na Obrázku 3.33. Koroze má rovnoměrný charakter a korozní vrstva drží a neodpadá od podkladu.

Charakter závislosti tloušťky oxidační vrstvy na době expozice v solní tavenině nelze přesně určit (pouze 3 body). Zase lze se domnívat, že rychlost oxidace s časem klesá.

Na Obrázcích 3.35, 3.36, 3.37, 3.38 a 3.39 jsou povrchy řezu vzorků ASTM 316Ti po 1,2,4,8,16 hodinách expozice.

Na Obrázcích 3.35, 3.36 má nezkorodovany materiál světlou barvu, korozní vrstva je tmavá, okolí (Dentakryl) je oranžové. Na Obrázcích 3.38 a 3.39 má nezkorodovaný materiál barvu šedou, korozní vrstva je oranžovo-šedá, okolí je světle oranžové (Dentakryl) a tmavé (okraje formy pro Dentakryl).

Po první hodině expozice v solní tavenině má koroze rovnoměrný charakter (Obrázek 3.35). Postupně se však mění na nerovnoměrnou s mezikrystalickým charakterem (Obrázky 3.36, 3.37, 3.38). Po šestnácti hodinách expozice byl dokonce pozorován velmi hluboký a ostře ohraničený korozní důlek o hloubce cca 140 µm (Obrázek 3.39).

Vzhledem k nerovnoměrnosti koroze nebyla u materiálu ASTM 316Ti měřena závislost tloušťky oxidační vrstvy na době expozice v solní tavenině.



Obrázek 3.30: Povrch řezu vzorku Inconel 713 po 24 hodinách expozice v solní $\operatorname{tavenině}$



Obrázek 3.31: Povrch řezu vzorku Inconel 713 po 48 hodinách expozice v solní $\operatorname{tavenině}$



Obrázek 3.32: Povrch řezu vzorku Inconel 713 po 96 hodinách expozice v solní $\operatorname{tavenině}$



Obrázek 3.33: Povrch řezu vzorku Inconel 713 po 96 hodinách expozice v solní tavenině, hranice mezi zkorodovanou a nezkorodovanou vrstvou



Obrázek 3.34: Závislost tloušťky oxidační vrstvy dna době expozicetmateriálu Inconel 713 v solní tavenině



Obrázek 3.35: Povrch řezu vzorku ASTM 316 Ti po 1 hodině expozice v solní tavenině



Obrázek 3.36: Povrch řezu vzorku ASTM 316 Ti po 2 hodinách expozice v solní
 $$\operatorname{tavenin}\check{e}$$



Obrázek 3.37: Povrch řezu vzorku ASTM 316 Ti po 4 hodinách expozice v solní tavenině



Obrázek 3.38: Povrch řezu vzorku ASTM 316 Ti po 8 hodinách expozice v solní
 $$\operatorname{tavenine}$



Obrázek 3.39: Povrch řezu vzorku ASTM 316 Ti po 16 hodinách expozice v solní tavenině

Diskuse

V této práci jsem popsal, vyzkoušel a vyhodnotil dva druhy potenciálních materiálů pro konstrukci reaktoru MSO. Vyhodnocení jsem provedl pomocí dvou metod, a to měřením hmotnostních úbytků a metalografickým vyhodnocením.

Měření hmotnostních úbytků jsem provedl vážením a porovnáním změny hmotnosti vzorků z daného materiálu a určitého tvaru před expozicí a po ní ve směsi boritanové soli při teplotě 900 °C. Protože tento experiment by měl být realizován v nevodivé nádobě, bylo potřeba použít vhodné tavicí kelímky jako nádoby pro umístění roztavené soli a zkoumaných vzorků. Během experimentu se zjistilo, že křemíkové kelímky nevydrží korozní namáhání boritanové soli. Očekávalo se, že by měly vysokou teplotu vydržet dostatečně dlouhou dobu (vydrží max. 1200 °C) i v agresivním prostředí, jak to prokázaly v tavenině fluoridové soli. Boritanová sůl je "prokorodovala", na některých místech pravděpodobně natolik ztenčila stěny kelímků, že tyto popraskaly (Obrázek 3.9). Proto byly pro tento experiment použity místo křemíkových kelímků kelímky korundové. Ukázalo se, že tyto kelímky také nevydrží dlouhodobé korozní namáhání solní taveniny, ale jejich odolnost byla v rámci krátkého experimentu dostatečná (Obrázky 3.12, 3.13). Křemíkové a korundové kelímky tedy nejsou příliš vhodné při použití v kontaktu s taveninou boritanové soli.

Pomocí získaných výsledků jsem sestrojil grafy hmotnostních úbytků a korozní rychlosti v závislosti na čase (Obrázky 3.16, 3.17, 3.18, 3.19). Z obrázků je jednoznačně vidět, že jak hmotnostní úbytky tak korozní rychlost materiálu ASTM 316Ti je mnohem větší než materiálu Inconel 713. Lze tady řici, že materiál Inconel 713 je pro konstrukci reaktoru MSO vhodnější.

Pokud bychom oba materiály chtěli porovnat z hlediska korozní rychlosti dlouhodoběji a provedli bychom velmi přibližné odhady, lze u materiálu Inconel 713 předpokládat korozní rychlost přibližně 1 cm/rok, u materiálu ASTM 316Ti přibližně 30 cm/rok.

V rámci provedených experimentů v LLNL [2] byla stanovena korozní rychlost materiálu Inconel 600 v solní tavenině (směsi soli NaCl a Na_2CO_3) při teplotě nad 900 °C [2]. Jimi změřená korozní rychlost je přibližně 0,24 cm/rok, což je 4 krát menší hodnota než mnou změřená hodnota. Předpokládám, že tento rozdíl je zdůvodněn vysokou agresivitou boritanové soli, i když mnou použitý materiál by měl být více odolný vůči koroznímu napadení.

Změřené hodnoty korozní rychlosti se mohou lišit od výsledných hodnot korozní rychlosti reálného reaktoru MSO. Tyto odlišnosti mohou nastat z důvodu přítomnosti radioaktivních a nebezpečných odpadů v použité tavenině, které mohou zvýšit korozní rychlost z důvodu radiační koroze a zesílené elektrochemické koroze. Na druhé straně, velká tloušťka stěny reaktoru v dlouhodobé perspektivě může způsobit snížení korozní rychlosti.

Metalografické vyhodnocení bylo provedeno jak povrchově, tak i v příčném řezu. Při povrchové analýze jsem dospěl k závěru, že u obou materiálů dochází k poměrně stejnému typu nerovnoměrné důlkové koroze. V každém případě tento výsledek nebyl jistý, a proto bylo potřeba provést povrchovou analýzu vzorku v příčném řezu. Na jejím základě bylo zjištěno, že u vzorků z materiálu Inconel 713 dochází k rovnoměrné korozi, korozní vrstva drží a neodpadá od ještě nezkorodované vrstvy. U vzorků z materiálu ASTM 316Ti jsem pozoroval, že při malých dobách expozice dochází k rovnoměrné korozi, která se však dále přeměňuje na nerovnoměrnou mezikrystalickou (Obrázek 3.37) a důlkovou korozi (na Obrázku 3.39 je zaznamenán důlek o hloubce 140 µm).

Podle provedených testů hmotnostních úbytků a metalografického vyhodnocení vzorků z materiálu Inconel 713 je patrno, že z oxidační vrstvy materiálu se do solní taveniny rozpouští patrně jenom určité komponenty slitiny, díky selektivní korozi. Například mexickými vědci byly provedeny SEM (scanning electron microscopy) a EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) testy materiálu Inconel 600 v NaCl-KCl solní tavenině, kde bylo zjištěno, že z oxidační vrstvy se nejvíce rozpouští atomy chromu [21]. Předpokládám, že i v případě mého experimentu jsou největší ztráty hmotnosti způsobeny selektivní korozí chromu.

Závěr

Změřená korozní rychlost pro materiál Inconel 713 je relativně nízká. Tento materiál napadá zejména selektivní koroze a oxidační vrstva se dobře drží. Považuji tento materiál za nejvhodnější pro konstrukci reaktoru MSO.

Změřená korozní rychlost pro materiál ASTM 316Ti je velmi vysoká. Tento materiál napadá nerovnoměrná mezikrystalická a důlková koroze, oxidační vrstva se skoro nedrží a odpadá. Považuji tento materiál za nevhodný pro konstrukci reaktoru MSO.

Na základě provedených testů pro materiál Inconel 713 soudím, že tento materiál je vhodný pro konstrukci reaktoru MSO. Tak například nádoba z materiálu Inconel 713 o tloušťce 5 cm by měla vydržet přibližně 35000 pracovních hodin při použití taveniny boritanové soli. V přepočtu na 12 hodinovou denní pracovní dobu taková nádoba vydrží 8 let použití. Materiál ASTM 316Ti však není vhodný pro konstrukci reaktoru MSO, ale mohl by být použit pro výrobu potrubí, které není v kontaktu se solní taveninou.

V budoucím výzkumu je vhodné provést měření korozní rychlosti dalších materiálů, které ještě nebyly testovány v boritanové soli — např. slitiny Hastelloy a Haynes, a také slitiny s ochrannou vrstvou. Také je potřeba určit nejagresivnější složku solní taveniny a zvážit její vyloučení ze složení soli pro snížení koroze. Při dalším studiu materiálů pro konstrukci reaktoru MSO je vhodné též provést spektroskopii jejich korozních produktů.

Literatura

- ČVUT FJFI, CVŘ s.r.o. Způsob spracování nebezpečných a radioaktivních odpadů. Úřad průmyslového vlastnictví. Přihláška vynálezu 2013-154. 01.10.2014.
- [2] Reports about MSO. Lawrence Livermore National Laboratory. 1997-1999. [online] [cit.02.06.2015] Dostupné z https://www.llnl.gov/.
- [3] Yao, Z., Li, J., Zhao, X. Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. 2011. Elsevier Ltd. Beijing. p. 9.
- [4] Novák, P. Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství. [online]. [cit. 14.07.2015]. Dostupné z http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvod.htm.
- [5] Griffiths, T. R. Molten carbonate treatment of ion-exchange resins and other wastes. [online] [cit.02.06.2015] Dostupné z http://www.rsc.org/images/ TrevorGriffiths_tcm18-187874.pdf.
- [6] Ots, A.A. Korrozija a iznos poverchnostej nagreva kotlov. 1987. Energija. s. 272.
- [7] Druhy koroze [online] [cit.02.06.2015]. Dostupné z http://www.ingibitory. ru/vidcor.php
- [8] Lai, G. Y. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. 2007. ASM International. p. 461. ISBN: 0871708531.
- [9] Žuk, N. P. Kurs teorii korrozii i zasčity metallov. 1976. Metallurgija. Moskva. s. 472.
- [10] Landolt, D. Corrosion and surface chemistry of metals. EFPL Press. 2007. s. 622 ISBN: 978-0-8493-8233-8.
- [11] ASTM MNL20-2nd. Corrosion test and standards: application and interpretation-second edition. 2005. ASTM International. West Conshohocken. p. 882.
- [12] ASTM G1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. 1999. ASTM International. West Conshohocken. p. 8.
- [13] Livšic, B. G. Metallografija. 1990. Metallurgija. Moskva. s. 334. ISBN: 5-229-00474-6.

- [14] Metalografie I. příprava vzorku pro pozorování mikroskopem. [online] [cit.02.06.2015]. Dostupné z http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/ labcv/labor/fm_metalografie_1/.
- [15] ČSN 03 8137: Ochrana proti korozi, kovy, slitiny a kovové povlaky: Metalografické vyhodnocování korozního napadení. 1990. Český normalizační institut. Praha. s. 20.
- [16] High-perfomance alloys for resistance to aqueous corrosion. 2000. Special metal corporation. [online] [cit.02.06.2015]. Dostupné z http: //www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_ Inconel-Incoloy-Monel-Nickel-Corrosion-Info.pdf.
- [17] Corrosion in Very High-Temperature Molten Salt for Next Generation CSP Systems [online]. Savannah River National Laboratory. 2013 [cit.02.06.2015]. Dostupné z http://energy.gov/sites/prod/files/2014/01/f7/csp_review_ meeting_042413_garciadiaz.pdf.
- [18] Properties of Inconel 600 [online]. Special metals. [cit.02.06.2015]. Dostupné z http://www.specialmetals.com/documents/inconel_alloy_600.pdf.
- [19] Boutarek, N., Saidi, D., Acheheb, M.A., Iggui, M., Bouterfaia, S. Competition between three damaging mechanisms in the fractured surface of an Inconel 713 superalloy. 2007. Elsevier Inc.
- [20] Properties of ASTM 316Ti [online]. [cit.02.06.2015] Dostupné z http://www.finetubes.co.uk/products/specialist-tube-materials/ stainless-steel-tubes/alloy-316ti-uns-s31635-werkstoff-nr.-1. 4571/.
- [21] Salinas-Solano, G., Porcayo-Calderon, J., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Salinas-Bravo, V.M., Ascencio-Gutierrez, J. A., Martinez-Gomez, L. High temperature corrosion of Inconel 600 in NaCl-KCl molten salts. 2014. Hindawi Publishing Corporation. p. 8.