

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N0715A270014 – Materiálové inženýrství a výrobní technologie

Studijní specializace: Bez specializace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Mikrostruktura a lokální mechanické vlastnosti
zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci**

Autor: Bc. Julia FIALOVÁ

Vedoucí práce: Doc. Ing. Olga BLÁHOVÁ, Ph.D.

Akademický rok 2021/2022

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Julia FIALOVÁ**
Osobní číslo: **S19N0020K**
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**
Téma práce: **Mikrostruktura a lokální mechanické vlastnosti zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Zirkoniové slitiny používané jako povlak jaderného paliva
2. Problematika hodnocení koroze zirkoniových slitin
3. Hodnocení mikrostruktury a lokálních mechanických vlastností dodaných vzorků
4. Diskuse výsledků
5. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

MOYA, J. S. et al.: Zirconium oxide film formation on zircaloy by water corrosion, Acta mater. 48, 2000, p. 4749-4754.

BLÁHOVÁ, O.: Investigation of local mechanical properties of zirconium alloys using nanoindentation. Chemické Listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 163-166.

MEDLÍN, R., ŘÍHA, J., BLÁHOVÁ, O.: Microstructure and local mechanical characteristics of Zr1Nb alloy after hardening. Chemické Listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 202-205.

NÉGYESI, M., BLÁHOVÁ, O., ADÁMEK, J., SIEGL, J., PŘIBYL, A., VRTÍLKOVÁ, V.: Microstructure evolution in Zr1Nb fuel cladding during high temperature oxidation. Journal of Nuclear Materials, 2011, roč. 416, č. 3, s. 298-302.

NÉGYESI, M., BURDA, J., BLÁHOVÁ, O., LINHART, S., VRTÍLKOVÁ, V.: The influence of hydrogen on oxygen distribution inside Zry-4 fuel cladding. JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 2011, roč. 416, č. 3, s. 288-292.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Věra Vrtílková**
UJP PRAHA a.s.

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **27. května 2022**

L.S.

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

Ing. Josef Odehnal, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Fialová	Jméno Julia	
STUDIJNÍ PROGRAM	N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Jméno Olga	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Mikrostruktura a lokální mechanické vlastnosti zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2022
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	62	TEXTOVÁ ČÁST	52	GRAFICKÁ ČÁST	10
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Diplomová práce obsahuje hodnocení mikrostruktury, lokálních mechanických vlastností a chemického složení uvnitř stěny palivových trubek ze slitin Zry-4W a M2 po vysokoteplotní oxidaci. Vzorky byly podrobeny vysokoteplotní oxidaci v páře a zchlazeny ve směsi vody a ledu. Pomocí SM, SEM a nanoindentoru byla podrobně popsána mikrostruktura, vyhodnocené rozměry jednotlivých fází, stanovené hodnoty nanotvrdosti a modulu pružnosti fáze prior β -Zr a vyhodnocené chemické složení uvnitř stěny palivové trubky u každého vzorku.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Zry-4W, vysokoteplotní oxidace, slitiny Zr, prior β -Zr, mikrostruktura

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Fialová		Name Julia	
STUDY PROGRAMME	N0715A270014 Materials Science and Manufacturing Technology			
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.		Name Olga	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM			
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	Microstructure and local mechanical properties of zirconium alloys after high temperature oxidation			

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Materials and engineering metallurgy	SUBMITTED IN	2022
----------------	------------------------	-------------------	--------------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	62	TEXT PART	52	GRAPHICAL PART	10
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This diploma thesis is concerned with the microstructure evolution, local mechanical properties and chemical composition assessment during high-temperature oxidation inside the cladding wall fabricated of Zry-4W and M2 alloys. The microstructure description and evaluation of dimensions of individual phases has been provided using LM. Values of nanohardness and modulus of elasticity of the prior β -Zr phase has been measured using Nanoindenter. Chemical composition inside the fuel pipe wall has been assessed using EDS analyzer of SEM.
KEY WORDS	Zry-4W, high temperature oxidation, Zr alloys, prior β -Zr, microstructure

Poděkování

Autorka děkuje vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při zpracování této diplomové práce. Dále pak UJP Praha a NTC ZČU za poskytnutí zařízení, výrobu vzorků a pomoc při provádění mikrostrukturního hodnocení a měření mechanických vlastností. Mé poděkování patří i blízké rodině za podporu ve studiu.

Obsah

Zadání DP.....	2
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků.....	11
Seznam tabulek.....	13
1 Úvod.....	14
2 Teoretická část.....	15
2.1 Zirkonium a jeho slitiny.....	15
2.1.1 Alotropické modifikace zirkonia.....	15
2.1.2 Legování zirkonia.....	16
2.1.3 Slitiny zirkonia.....	17
2.2 Využití zirkoniových slitin v jaderné energetice.....	19
2.2.1 Princip fungování jaderné elektrárny.....	19
2.2.2 Typy reaktorů.....	20
2.2.3 Palivové články.....	21
2.2.4 Havárie LOCA.....	21
2.3 Vysokoteplotní oxidace.....	22
2.3.1 Reakce slitiny Zr s vodní parou.....	23
2.3.2 Reakce slitiny Zr s vodíkem.....	24
2.3.3 Reakce slitiny Zr s kyslíkem.....	24
2.3.4 Ochlazování slitin Zr a změny ve struktuře po vysokoteplotní oxidaci.....	25
2.3.5 Stanovení bezpečnostních kritérií.....	26
3 Experimentální část.....	27
3.1 Experimentální materiál.....	27
3.2 Použité zařízení a metodiky měření.....	28
3.2.1 Zkoumání mikrostruktury a chemického složení.....	28
3.2.2 Měření nanotvrdosti a modulu pružnosti.....	29
3.3 Experimentální výsledky.....	30
3.3.1 Vzorek 1.....	31
3.3.2 Vzorek 2.....	34
3.3.3 Vzorek 3.....	37
3.3.4 Vzorek 4.....	40
3.3.5 Vzorek 5.....	43
4 Diskuse.....	46

5 Závěr.....	50
Použitá literatura.....	51
PŘÍLOHA č. 1.....	i
PŘÍLOHA č. 2.....	i
PŘÍLOHA č. 3.....	ii
PŘÍLOHA č. 4.....	iii
PŘÍLOHA č. 5.....	v
PŘÍLOHA č. 6.....	vi
PŘÍLOHA č. 7.....	ix

Přehled použitých zkratk a symbolů

VVER	Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor (Водо-Водяной Энергетический Реактор)
LOCA	Loss of Coolant Accident
LB-LOCA	Large Break - Loss of Coolant Accident
VTO	Vysokoteplotní oxidace
hcp	Hexagonal close packed
bcc	Body centred cubic
PWR	Pressurized Water Reactor
BWR	Boiling Water Reactor
ZČU	Západočeská univerzita v Plzni
RBMK	Reaktor Bolšoj Moščnosti Kanalnyj (Реактор Большой Мощности Канальный)
ECCS	Emergency Core Cooling System
UJP Praha	Ustav Jaderného Paliva v Praze
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometer
WDS	Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
IIT	Instrumented Indentation Testing
NTC	New Technology Centrum
ECR	Maximální prooxidace stěny trubky palivové tyče
PCT	Maximální teplota povlakové trubky palivové tyče
Zr	Zirkonium
α -Zr	Nízkoteplotní modifikace zirkonia
β -Zr	Vysokoteplotní modifikace zirkonia
α -Zr(O)	Kyslíkem stabilizovaná fáze nízkoteplotní modifikace zirkonia
$(\alpha + \beta)$ -Zr	Přechodná fáze
prior β -Zr	Fáze, která se přeměnila na nízkoteplotní modifikace Zr jako poslední
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
H _{IT}	Indentační tvrdost
E _{IT}	Indentační modul pružnosti
F _{max}	Maximální zátěžná síla
A _p	Průmět kontaktní plochy vtisku

Seznam obrázků

Obr. 1: Fázový diagram Zr [1].....	15
Obr. 2: Vysokoteplotní modifikace β -Zr a nízkoteplotní modifikace α -Zr [2].....	15
Obr. 3: Krystalová mřížka ω -fáze [2].....	16
Obr. 4: Rovnovážený fázový binární diagram Zr-O [5].....	17
Obr. 5: Část binárního diagramu Zr-Sn [7].....	18
Obr. 6: Fázový diagram Zr-Nb [9].....	18
Obr. 7: Schéma fungování jaderné elektrárny [12].....	20
Obr. 8: Vertikální řez reaktorovou nádobou VVER-1000 [15].....	20
Obr. 9: Uspořádání palivového článku reaktoru RBMK [17].....	21
Obr. 10: Teplotní průběh při havárii LOCA [30].....	22
Obr.11: Hydridy zirkonia v povlakových trubkách palivových článku ze slitiny E110 [21].....	23
Obr. 12: Snímek vzorku ze slitiny M5 TM (SEM) [23].....	24
Obr. 13: Mikrostruktura uvnitř stěny palivové trubky u vzorku č.1.....	25
Obr. 14: Nikon EPIPHOT 200 [30].....	28
Obr. 15: JSM-7600F Schottky Field Emission SEM.....	i
Obr. 16: EDS X-Max AZtec [33].....	28
Obr. 17: Základní konfigurace TI Premier [34].....	i
Obr. 18: Indentační křivka [35].....	29
Obr. 19: Výsek prstence vzorku č.1.....	31
Obr. 20: Odlupování vnější oxidické vrstvy.....	31
Obr. 21: Trhlina ve vnější vrstvě ZrO ₂	31
Obr. 22: Fáze a jejich rozměry u vzorku č.1.....	32
Obr. 23: Fázi α -Zr(O) a $\alpha +\beta$	32
Obr. 24: Fázi α -Zr(O), $\alpha +\beta$ a prior β -Zr v místě indentace.....	32
Obr. 25: Mikrostruktura fáze prior β -Zr u vzorku č.1.....	ii
Obr. 26: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1.....	33
Obr. 27: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1.....	33
Obr. 28: Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.1.....	ii
Obr. 29: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1.....	34
Obr. 30: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1.....	34
Obr. 31: Výsek prstence vzorku č. 2 (vlevo) a oxidická vrstva ZrO ₂ (vpravo).....	34
Obr. 32: Nárůst oxidické vrstvy.....	iii
Obr. 33: Odlupování vnější vrstvy ZrO ₂	iii
Obr. 34: Označení fází a jejich rozměrů u vzorku č. 2.....	35
Obr. 35: Fázi ZrO ₂ α -Zr(O), ($\alpha +\beta$)-Zr a prior β -Zr.....	iii
Obr. 36: Fáze prior β -Zr.....	iv

Obr. 37: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2.....	36
Obr. 38: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č.2.....	36
Obr. 39: Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.2.....	iv
Obr. 40: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2.....	37
Obr. 41: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2.....	37
Obr. 42: Výsek prstence vzorku č.3.....	v
Obr. 43: Vnější oxidická vrstva a fáze α -Zr(O).....	38
Obr. 44: Mikrostruktura fáze ZrO ₂	38
Obr. 45: Fáze a jejich rozměry u vzorku č. 3.....	38
Obr. 46: Fázi α -Zr(O) a $\alpha + \beta$	v
Obr. 47: Fáze prior β -Zr.....	v
Obr. 48: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče.....	39
Obr. 49: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče.....	39
Obr. 50: Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č. 3.....	vi
Obr. 51: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 3.....	40
Obr. 52: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 3.....	40
Obr. 53: Výsek prstence vzorku č. 4 (vlevo) a jeho vnější vrstva ZrO ₂ (vpravo).....	vi
Obr. 54: Označení fází a jejich rozměry u vzorku č. 4.....	41
Obr. 55: Fázi ZrO ₂ α -Zr(O), $(\alpha + \beta)$ -Zr a prior β -Zr.....	vii
Obr. 56: Fáze prior β -Zr.....	vii
Obr. 57: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče.....	41
Obr. 58: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče.....	42
Obr. 59: Oblast indentace vzorku č.4.....	viii
Obr. 60: Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č. 4.....	viii
Obr. 61: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 4.....	43
Obr. 62: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 4.....	43
Obr. 63: Výsek prstence vzorku.....	ix
Obr. 64: Fázi α -Zr(O) a $(\alpha + \beta)$ -Zr v místě indentace.....	43
Obr. 65: Fázi α -Zr(O) a $(\alpha + \beta)$ -Zr.....	43
Obr. 66: Fáze a jejich rozměry u vzorku 5.....	44
Obr. 67: Fázi α -Zr(O), $\alpha + \beta$ a prior β -Zr.....	ix
Obr. 68: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče.....	44
Obr. 69: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče.....	45
Obr. 70: Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č. 5.....	x
Obr. 71: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 5.....	45
Obr. 72: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 5.....	45

Seznam tabulek

Tab. 1: Chemické složení zirkoniových slitin [11].....	19
Tab. 2: Chemické složení hodnocené slitiny Zry-4W a M2 [29].....	27
Tab. 3: Experimentální vzorky.....	27
Tab. 4: Rozměry fází v oblasti nanoindentace a v oblasti hodnocení chemického složení.....	47
Tab. 5: Hodnoty H_{IT} , E_{IT} a střední koncentrace kyslíku.....	47
Tab.6: Porovnání vzorků č. 1 a 4.....	48
Tab.7: Porovnání vzorků č. 1 a 5.....	48
Tab.8: Porovnání vzorků č. 4 a 5.....	49

1 Úvod

Zirkoniové slitiny se používají v jaderné energetice jako materiál pro výrobu povlakových trubek palivových článků díky nízkému účinnému průřezu pro zachyt tepelných neutronů, vysoké odolnosti, mechanickým a korozním vlastnostem v prostředí jaderného reaktoru. Povlakové trubky přicházejí do styku s palivem a slouží jako první bariéra mezi palivem a okolním prostředím. Vnější stěna povlakové trubky je při provozu jaderného reaktoru VVER ve styku s chladicí vodou o teplotě 320 °C a tlaku 16 MPa. Za těchto podmínek dochází k oxidaci Zr a vznikající oxid tvoří bariéru mezi kovem a vodou, čímž snižuje rychlost koroze.

Protože se rozvojem jaderné energetiky ve světě vzrůstají požadavky na bezpečný a ekonomický provoz jaderných elektráren, palivový cyklus je podmíněn jak kvalitou paliva, tak i vlastnostmi povlakového materiálu paliva. Zlepšením mechanických, fyzikálních, technologických a korozních vlastností tohoto materiálu je možné významně prodloužit palivový cyklus elektrárny a zaručit vyšší bezpečnost.

Z tohoto důvodu je důležité zkoumat chování zirkoniových slitin při hypotetických haváriích typu LOCA (Loss of coolant accident - Havárie spojené se ztrátou chladiva), kdy v důsledku ztráty chladiva dojde k výraznému nárůstu teploty (kolem 1000 °C) a následným prudkým ochlazením jsou povlakové trubky vystaveny velkým teplotním rozdílům. A aby mechanické vlastnosti a mikrostruktura povlakových trubek po degradačních procesech nepřekročily určité kritické parametry byla vytvořena řada různých kritérií, které byly stanovené podle strukturálních vlastností slitin Zr po simulované LOCA havárii.

Cílem této diplomové práce bylo posouzení změn mikrostruktury, lokálních mechanických vlastností a chemického složení uvnitř stěny palivových trubek ze slitin Zry-4W a M2 po vysokoteplotní oxidaci. Vzorky byly podrobeny vysokoteplotní oxidaci v páře a zchlazeny ve směsi vody a ledu. Pomocí SM, SEM a nanoindentoru byla podrobně popsána mikrostruktura, vyhodnocené rozměry jednotlivých fází, stanovené hodnoty nanotvrdosti a modulu pružnosti fáze prior β -Zr a vyhodnocené chemické složení uvnitř stěny palivové trubky u každého vzorku.

2 Teoretická část

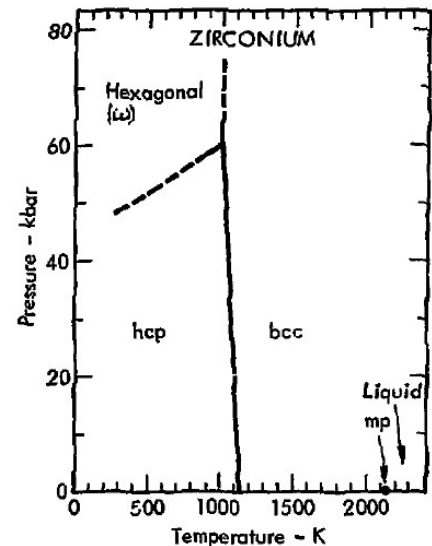
2.1 Zirkonium a jeho slitiny

2.1.1 Alotropické modifikace zirkonia

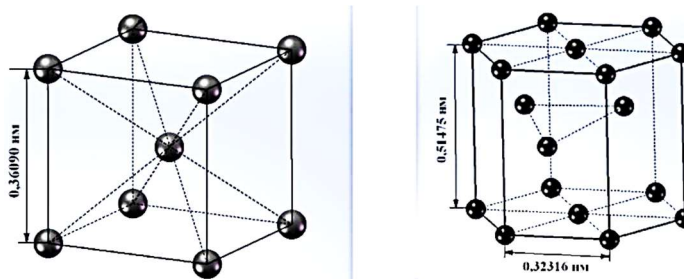
Zirkonium je alotropní prvek a existuje ve třech alotropických modifikacích: α (hcp), β (bcc) a ω (hexagonální) (obr. 1) [1]. Za normálních tlaků jsou nízkoteplotní modifikace α -Zr s hexagonální těsně uspořádanou (hcp) mřížkou (je stabilní do teploty 863°C) a vysokoteplotní modifikace β -Zr s kubickou prostorově středěnou (bcc) mřížkou (stabilní za vyšších teplot) (obr. 2) [2]. Alotropická přeměna α -Zr na β -Zr probíhá při teplotě 863°C a ovlivňuje strukturu při technologickém zpracování zirkoniových slitin. V závislosti na chemickém složení, mechanickém a tepelném zpracování zirkoniových slitin vzniká mnoho typů metalografických struktur: fáze α , martenzitu α' , podchlazené fáze β (bcc) a metastabilní fáze ω . Každá z fází je charakteristická svojí morfologií [1].

α (α')-fáze

Když je obsah legujících prvků menší než určité kritické množství dochází v procesu rychlého ochlazení k transformaci $\beta \rightarrow \alpha$ (α').



Obr. 3: Fázový diagram Zr [1]



Obr. 4: Vysokoteplotní modifikace β -Zr s bcc mřížkou (zleva) a nízkoteplotní modifikace α -Zr s hcp mřížkou (zprava) [2]

V závislosti na chemickém složení a rychlosti ochlazování může dojít k tvorbě α (α') martenzitickým (bezdifúzní stříhová přeměna) nebo bainitickým (včetně difúzní redistribuce legujících prvků) mechanismem [3].

Pravděpodobnost martenzitické transformace $\beta \rightarrow \alpha'$ roste s rostoucí rychlostí chlazení. U zirkoniových slitin typu Zr-Nb dochází k této přeměně pokud obsah Nb je menší než 6-7 hm. %. Výsledkem martenzitické transformace je přesycený tuhý roztok Nb v α -Zr. Fáze α' má mírně zdeformovanou hcp mřížku [2].

Po kalení slitin zirkonia v závislosti na rychlosti ochlazování a chemickém složení se mohou vytvořit následující sekundární struktury:

- čočková nebo laťová α struktura ($L\alpha$): Hrubozrnné, deskovité struktury s nepravidelnými zubatými hranicemi vytvořenými pomalým chlazením;
- paralelní α -desky ($W\alpha$): Widmanstättenova struktura s paralelními α -destičkami (lamelární);

• Widmanstättenova struktura s nerovnoběžnými α -deskami (k vytvoření této struktury dochází, když se α -desky tvoří na mnoha rovinách v jednom β -zrnu);

• martenzit α' (Ma'): struktura s tenkými (jehlovitými) deskami, tvořené martenzitickým mechanismem. Morfologie těchto α' -desek závisí na mechanismu plastické deformace (skluzem nebo dvojčatěním).

Se zvýšením rychlosti ochlazování jsou pozorovány následující strukturální změny:

- $L\alpha \rightarrow W\alpha \rightarrow Ma'$;
- šířka desek se zmenšuje;
- změny vnitřní struktury desek [2].

ω -fáze

Fáze ω má jednoduchou hexagonální krystalovou mřížku (obr. 3). Přítomností této fáze dochází k významnému poklesu plasticity materiálu.

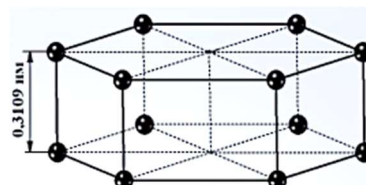
U slitin Zr-Nb se vytvoří ω fáze:

1) při kalení slitiny s obsahem niobu od ~ 7 do $\sim 17\%$ z β -oblasti (atermální ω -fáze);

2) během rozkladu β -fáze, metastabilní při nízkých teplotách [2].

β -fáze

Termodynamicky stabilní β -fázi (při pokojové teplotě) lze získat pouze v takových systémech slitin zirkonia, ve kterých má legující prvek při pokojové teplotě bcc mřížku a při vysokých teplotách tvoří souvislou řadu roztoků při všech koncentracích legujícího prvku. Pokud se jedná o slitiny Zr - Nb, niob zcela stabilizuje β -fáze pokud je jeho obsah nad 17%. Prvky stabilizující vysokoteplotní modifikaci β vedou při kalení nebo žhání ke vzniku metastabilní fáze ω [2].



Obr. 3: Krystalová mřížka ω -fáze [2]

2.1.2 Legování zirkonia

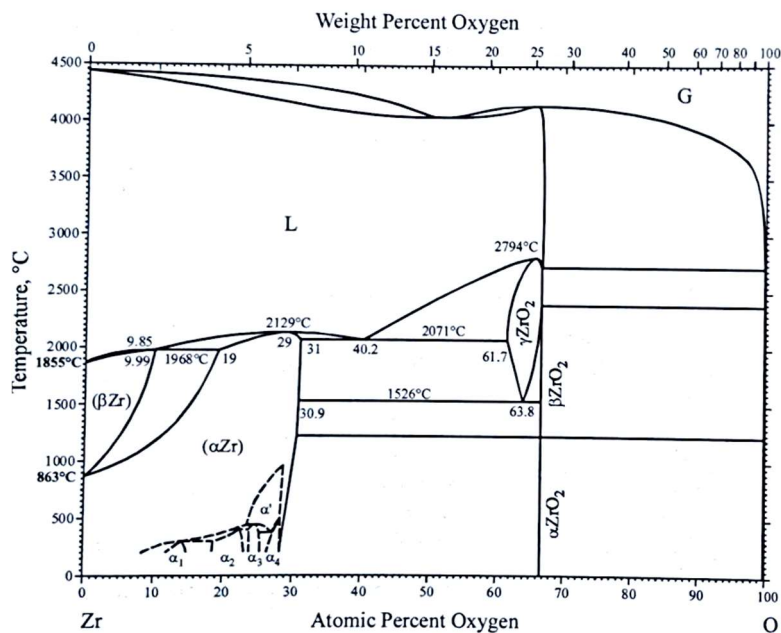
Nelegované zirkonium je nevhodné pro použití v prostředí reaktoru kvůli nedostatku odolnosti proti korozi a pevnostním charakteristikám. Proto se do Zr přidává celá řada legujících prvků (Sn, O, Nb, Fe, Cr, H). Další chemické prvky se do povlakových trubek dostávají z výrobních procesů ve formě chemických nečistot (F, Ca, S, N, atd.). Legující prvky ovlivňují vzhled mikrostruktury slitin Zr před i po vysokoteplotní oxidaci (simulované LOCA havárii) a tím i mechanické vlastnosti, které jsou závislé na mikrostrukturu [4].

Při legování zirkonia za účelem zvýšení jeho korozních vlastností je míněno především potlačení škodlivého účinku dusíku a některých dalších nečistot a také zlepšení korozních vlastností samotného zirkonia za podmínek reaktoru. Většina autorů zabývajících se problémem legování Zr slitin dává přednost jednomu koroznímu mechanismu, podle kterého koroze probíhá difúzí iontů kyslíku přes aniontové vakance přes tloušťku oxidové vrstvy na rozhraní kov - oxid, kde vrstva roste. Některé prvky skupin IV, V.A, VI.A a VIII.A periodické tabulky prvků přispívají ke snížení obsahu aniontových vakancí ve filmu. Na základě toho byla v USA vytvořena známá slitina Zr, jejímž hlavním legujícím prvkem je prvek skupiny IV - cín. Ale samotný cín, i když oslabuje účinek prvků způsobujících korozi, sám o sobě dokonce snižuje odolnost zirkonia proti korozi a pouze dodatečné zavádění malého množství Fe, Cr a Ni (v množství asi 0,25-0,3%) zvyšuje odolnost proti korozi na vysokou úroveň. Ukázalo se, že pro legování zirkonia jsou z různých důvodů nevhodné další prvky skupiny IV periodické

tabulky. Titan (Ti) tedy prudce zhoršuje korozní vlastnosti zirkonia; hafnium (Hf) má velký průřez zachycení tepelných neutronů; křemík (Si) a germánium (Ge) jsou prakticky nerozpustné v α -Zr a β -Zr, což má negativní vliv vzhledem ke korozi [4].

Ze skupiny V.A se k legování Zr používá také pouze jeden prvek, niob (Nb). Vanad (V) v binárních slitinách, dokonce i ve velmi malých množstvích, zvyšuje korozi Zr. Lze jej použít pouze ve vícesložkových systémech. Tantal (Ta) má velmi velký průřez zachycení tepelných neutronů – 100 krát větší než zirkonium. Z prvků skupiny VI.A lze pro legování zirkonia uvažovat pouze chrom (Cr) a molybden (Mo); wolfram (W) má velký průřez zachycení neutronů. Nakonec ze skupiny prvků VIII se pro legování zirkonia používá pouze železo (Fe); použití niklu je velmi omezené. Cobalt (Co) má velký průřez pro zachycení neutronů. Přidáním Cr, Ni, Fe se řeší problém s odlupováním oxidu na čistém Zr. Legující prvky vytváří intermetalické fáze. Výsledkem je rovnoměrná tloušťka oxidu a menší náchylnost k odlupování. Přísady Sn a Al stabilizují nízkoteplotní modifikaci α -Zr a přísady Nb, Mo, Fe, Cr, Cu a V stabilizují vysokoteplotní modifikaci β -Zr. Zároveň přidáním Sn se snižuje negativní vliv dusíku [4].

Kyslík se v α -Zr rozpouští v poměrně velkých množstvích a výrazně zpevňuje slitinu Zr. To vysvětluje použití kyslíku v určitých množstvích (0,09 - 0,14% hm.) pro legování slitin Zr - 1% Nb a zircaloy, kdy je od materiálu pro povlakové trubky palivových článků požadována



Obr. 4: Rovnovázný fázový binární diagram Zr-O [5]

zvýšená pevnost a odolnost proti tečení. Z těchto důvodů, pokud jde o zirkonium, by kyslík neměl být považován za nečistotu, ale za legující prvek. Velké množství kyslíku není použitelné kvůli zvýšení křehkosti slitin zirkonia [4]. Kyslík (obr. 4) stabilizuje fázi α -Zr a rozšiřuje ve fázovém diagramu oblast α . Vodík stabilizuje fázi β a zároveň zvyšuje rozpustnost kyslíku v Zr (teploty 800-1200°C) [5].

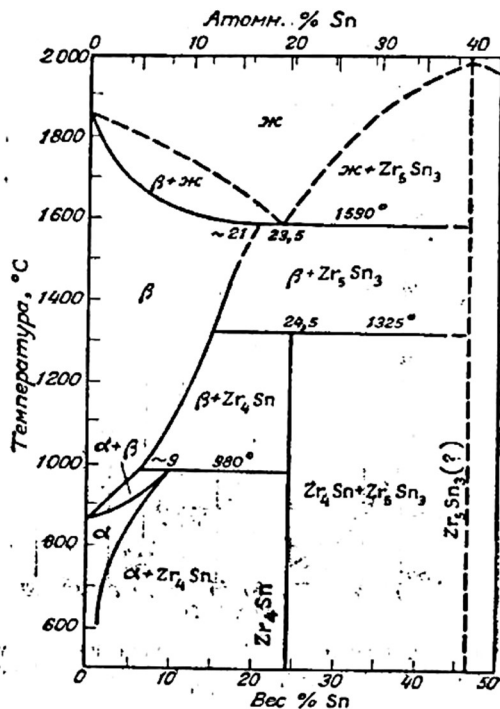
2.1.3 Slitiny zirkonia

Zirkoniové slitiny, které se používají k výrobě povlakových trubek, lze rozdělit na dvě hlavní skupiny:

slitiny typu zircaloy, obsahující jako hlavní přísadu Sn (Zircaloy-2, Zircaloy-4), a slitiny obsahující Nb (Zr-1Nb) [6]. Pro výzkum těchto zirkoniových slitin jsou relevantní rovnovážné fázové diagramy zirkonia s cínem a niobem (obr. 5, 6).

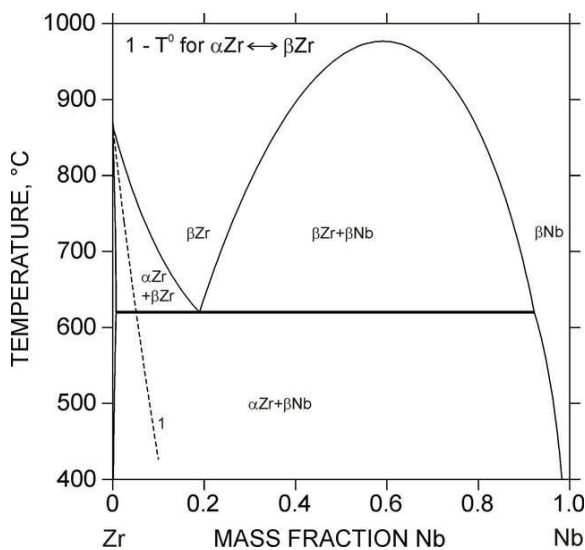
Systém Zr-Sn

Rozpustnost Sn v β -Zr je přibližně 21% při eutektické teplotě, 15% při 1325°C a 6,596% při 980°C.



Obr.5: Část binárního diagramu Zr-Sn [7]

vrstvení odpovídá ~ 60,6% Nb. Podle různých autorů se mezní rozpustnost niobu v α -Zr (při teplotě monotektoidu (610 ± 10)°C) v závislosti na čistotě pohybuje od 0,6 do 2%. Při pokojové teplotě rozpustnost niobu v α -Zr $\approx 0,6-0,7\%$ [2].



Obr.6: Fázový diagram Zr-Nb [9]

Korozní chování slitiny Zr - 1% Nb a slitin typu zircaloy za nereaktorových podmínek jsou relativně blízké. Avšak srovnávací kvantitativní hodnocení korozních procesů těchto slitin v reaktorech je obtížné, protože koroze materiálů v reaktorech je dána provozními podmínkami reaktoru (teplota, obsah páry, vodíku, kyslíku atd.) [8].

Sn zvyšuje transformační teplotu zirkonia, která při 980 ± 20 °C způsobuje peritektickou reakci:



Rozpustnost cínu v α -Zr klesá z 9% při 980 °C na přibližně 1,5% při 600°C. Fáze Zr_4Sn a ZrSn mají tetragonální a kosočtvercové struktury.

V USA a dalších zemích, kde se pro výrobu houbovitého zirkonia používá Krollův proces, je hlavním legujícím prvkem slitin odolných proti korozi Sn v množství 1,2-1,7% (hm.), ale v kombinaci s malými přísadami Fe (0,07-0,24%), Cr (0,05-0,15%) a Ni (0,03-0,08%) - skupina slitin "Zircaloy". Zircaloy-4 se většinou používá v PWR reaktorech a Zircaloy-2 - v BWR reaktorech [8].

System Zr-Nb

System Zr-Nb se vyznačuje přítomností kontinuální vzájemné rozpustnosti při vysokých teplotách v kapalném (L) a pevném (β) skupenství. Při snížení teploty dochází k rozdělení tuhého roztoku β na dva (βZr a βNb). Vrchol kopule roztočení odpovídá ~ 60,6% Nb. Podle různých autorů se mezní rozpustnost niobu v α -Zr (při teplotě monotektoidu (610 ± 10)°C) v závislosti na čistotě pohybuje od 0,6 do 2%. Při pokojové teplotě rozpustnost niobu v α -Zr $\approx 0,6-0,7\%$ [2].

V Rusku byly upřednostňovány binární slitiny s niobem a zejména s hmotnostním obsahem Nb 1% pro povlakové trubky palivových článků (slitina E110). Niob výrazně zlepšuje odolnost Zr proti korozi, má malý průřez pro zachycení tepelných neutronů, účinně snižuje absorpci vodíku zirkoniem a tvoří pouze pevné roztoky se zirkoniem, které poskytují slitinám vysokou plasticitu. Jako základ byl použit vysoce čisté zirkonium vyrobené tepelným rozkladem jodidu zirkoničitého ZrI_4 (Van Arkelova a De Boerova metoda [10]).

Hlavní nevýhodou binárních slitin zirkonia s niobem je velká závislost jejich korozních vlastností na režimu tepelného zpracování, což je dáno tvorbou metastabilních fází v systému Zr-Nb, které mají nestabilní a často nízkou odolnost proti korozi [8].

Vzhledem k vývoji nových druhů paliva a nových reaktorů s výrazně vyšším spalováním paliva byly v poslední době vyvinuty nové slitiny (Zirlo, M5, NDA, MDA). Chemické složení nejběžnějších zirkoniových slitin je umístěno v tab. 1.

Tab. 1: Chemické složení zirkoniových slitin [11]

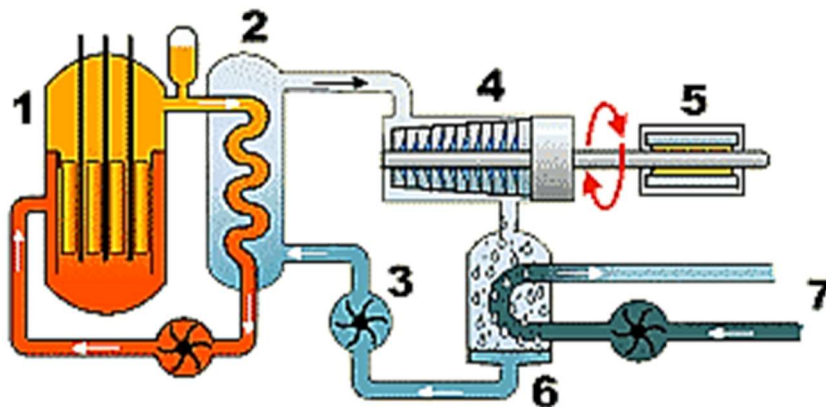
Složky a název slitiny (zem a rok vývoje)		Obsah legujících prvků (hm.%)					
		Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Zr-Nb	E110 (Rusko, 1958)	0,90 – 1,10	-	<0,5	-	-	<0,099
Zr-Nb	E125 (Rusko, 1958)	2,4 – 2,7	-	<0,5	-	-	<0,099
Zr-Nb-Sn – (Fe)	E635 (Rusko, 1971)	0,90 – 1,10	1,10 – 1,30	0,30 – 0,40	-	-	0,05 – 0,12
Zr-Sn – (Fe,Cr,Ni)	Zry-2 (USA, 1952)	-	1,20 - 1,70	0,07 – 0,20	0,05 – 0,15	0,03 – 0,08	0,10 – 0,14
Zr-Sn – (Fe,Cr)	Zry-4 (USA, 1952)	-	1,20 - 1,70	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	-	0,10 – 0,14
Zr-Nb	Zr-25Nb (Kanada, 1980)	2,5 – 2,8		<0,65	-	-	0,10 – 0,14
Zr-Nb-Sn- (Fe)	ZIRLO (USA, 1990)	0,90 – 1,10	0,90 – 1,10	0,09 – 0,11	-	-	0,10 – 0,16
Zr-Nb	M5 (Francie, 1996)	0,80 – 1,20	-	0,015 – 0,06	-	-	0,11 – 0,17
Zr-Nb-Sn- (Fe,Cr)	NDA (Japonsko, 1997)	0,1	1,0	0,27	0,16	0,01	0,09 – 0,13
Zr-Nb-Sn- (Fe,Cr)	MDA (Japonsko, 1997)	0,45 – 0,55	0,7 – 0,9	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	-	0,09 – 0,13

2.2 Využití zirkoniových slitin v jaderné energetice

2.2.1 Princip fungování jaderné elektrárny

Základní princip všech elektráren je stejný: v generátoru vzniká elektřina a rotor generátoru se velmi rychle otáčí. V případě vodních elektráren otáčí rotorem turbína, která je poháněná energií vodního proudu, u větrných elektráren je to vítr. Turbíny tepelných elektráren žene pára. Pára nabitá energií je získána z parního kotle, pod kterým je možné topit naftou, plynem či uhlím [12].

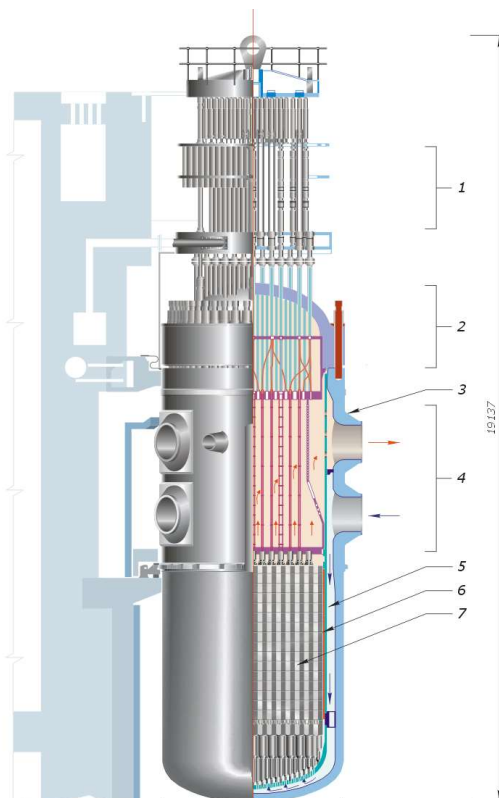
Jaderné elektrárny jsou v zásadě tepelné elektrárny a teplo potřebné pro přeměnu vody na páru je získáno jaderným štěpením uranu v reaktoru (ne spalováním paliva). Reaktor je napojen na primární okruh, v němž proudí obyčejná voda.



Obr. 7: Schéma fungování jaderné elektrárny: 1. Reaktor, 2. Parogenerátor, 3. Čerpadlo, 4. Turbína, 5. Generátor, 6. Kondenzátor, 7. Přívod a odvod chladicí vody [12]

Ve výměníku voda předává své teplo sekundárnímu okruhu ve formě páry. Sekundární okruh pohání páru k turbíně a roztáčí ji. Turbína pohání generátor, který vytváří elektrickou energii (obr.7) [12].

2.2.2 Typy reaktorů



Obr. 8: Vertikální řez reaktorovou nádobou VVER-1000, kterou jsou vybaveny například oba dva Temelínské reaktory. Pozice: 1) Pohony řídicích tyčí 2) Vrchní část reaktoru 3,4) Vstupní a výstupní nátrubky 5) Šachta reaktoru 6,7) Oblast aktivní zóny [15]

Jaderný reaktor je zařízení, ve kterém se energie uvolněná při jaderném štěpení přeměňuje na energii tepelnou, která se v klasické elektrárenské části využívá k výrobě elektrické energie. Reaktory mají rozmanité principy činnosti a konstrukce [13].

Mezinárodní agentura pro atomovou energii používá klasifikaci hlavních typů jaderných reaktorů podle jejich chladicích a moderátorových materiálů. V současnosti se v jaderných elektrárnách využívá nejvíce dvou typů reaktorů - BWR a PWR (VVER):

- PWR (pressurized water reactor) — tlakovodní reaktor, ve kterém je lehká voda jak chladicí kapalinou, tak moderátorem (například VVER);
- BWR (boiling water reactor) — varný reaktor, ve kterém na rozdíl od PWR probíhá tvorba páry dodávané do turbín přímo v reaktoru [14].

Oba typy jsou tlakovodní reaktory, které využívají lehkou vodu pro moderaci a chlazení neutronů na energii 0,0256 eV (neutrony mající tuto energii se nazývají tepelné neutrony). Voda pro reaktory je demineralizována a čištěna.

Lehkodvodní tlakový reaktor PWR (Pressurized light-Water cooled and moderated Reactor), se nachází ve dvou českých jaderných elektrárnách

(obr. 8). Tento reaktor se označuje také ruskou zkratkou VVER (Vodo-Vodjanyj Energetičeskij Reaktor).

Palivem je obohacený uran ve formě oxidu uraničitého UO_2 , moderátorem i chladivem obyčejná voda. Přírodní uran je složen ze dvou izotopů s nukleonovými čísly 238 a 235. Pro štěpení je vhodný jenom izotop 235, kterého je v přírodním uranu pouze 0,7 %, a proto se musí jaderné palivo tímto izotopem uměle obohacovat [16].

Při rozštěpení jádra se obvykle uvolní dva až tři neutrony, které mohou při vhodných podmínkách štěpit okolní jádra uranu a uvolňovat tak další neutrony. Pro praktické využití je nutné celý proces regulovat, aby počet volných neutronů byl stále stejný. Proto jsou nadbytečné neutrony zachycovány ve vhodných materiálech zvaných absorbátory. Takovým materiálem je například bór. Pro štěpení jádra ^{235}U není vhodný každý neutron, ale pouze takový, který má malou rychlost. Proto je neutronům do cesty kladena vhodná látka, která je dokáže rychle a účinně zpomalit. Tyto takzvané moderátory upraví rychlost neutronů tak, aby ke štěpení jader ^{235}U došlo. Nejlepším moderátorem je čistý vodík, v praxi se pro tento účel nejčastěji používá obyčejná voda [16].

2.2.3 Palivové články

Palivový článek je hlavním strukturním prvkem jaderného reaktoru, obsahující jaderné palivo. V palivových tyčích dochází ke štěpení těžkých jader ^{235}U nebo ^{239}Pu , doprovázené uvolňováním tepelné energie, která je následně přenášena do chladicí kapaliny. Palivový článek by měl zajistit odvod tepla z paliva do chladicí kapaliny a zabránit šíření radioaktivních produktů z paliva do chladicí kapaliny [17].

Palivový článek se skládá z palivového jádra, povlaku a montážních dílů (obr.9).



Obr. 9: Uspořádání palivového článku reaktoru RBMK: 1 - zástrčka; 2 - tablety oxidu uraničitého; 3 – povlaková trubka; 4 - pružina; 5 - pouzdro; 6 – špička [17].

Dobré utěsnění povlakových trubek palivových článků je nutné k vyloučení vnikání štěpných produktů do chladicí kapaliny, což může vést k šíření radioaktivních prvků do aktivní zóny a primárního okruhu reaktoru. Povlakové trubky slouží jako první bariéra mezi palivem a okolním prostředím [17].

Materiál povlakové trubky palivového článku by měl mít vysokou odolnost proti korozi, erozi a vysokým teplotám, také by to nemělo výrazně měnit povahu absorpce neutronů v reaktoru. V současné době povlakové trubky palivových článků se vyrábí ze slitin hliníku, zirkonia a nerezové oceli. Slitiny hliníku se používají v reaktorech s teplotami jádra pod 250–270°C, slitiny Zr se používají v energetických reaktorech při teplotách 350–400°C a nerezová ocel, která intenzivně absorbuje neutrony, se používá v reaktorech nad 400°C. Někdy se používají i jiné materiály, například grafit [17].

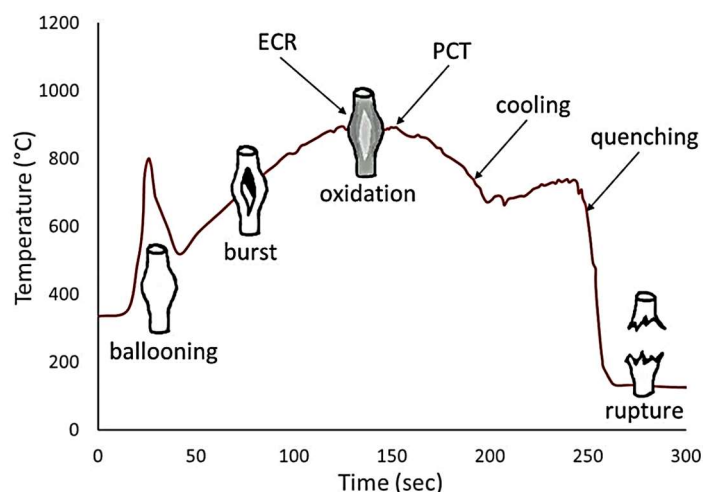
2.2.4 Havárie LOCA

Největší nebezpečí, které hrozí při provozu jaderných elektráren, je únik radioaktivních látek z aktivní zóny reaktoru do životního prostředí. Takový únik je možný pouze při těžkých haváriích spojených s tavením paliva při vysokých teplotách.

Havárie LOCA (Loss of coolant accident) je havárie spojené se ztrátou chladiva, která se považuje za nejzávažnější typ havárií jaderných elektráren s tlakovodními (i varnými) reaktory. Jedním z možných následků LOCA je prasknutí hlavního napájecího potrubí vedoucího do reaktoru (LB-LOCA – Large break LOCA). Tím je snížena nebo zcela omezena schopnost chlazení primárního okruhu reaktoru a hrozí riziko přehřívání a tavení paliva [18].

Ke ztrátě moderátoru dochází během doby kratší než 10 s. Štěpení paliva se zastaví a vlivem akumulované energie se teplota povlaku palivového článku zvyšuje na teplotu kolem 1000°C. Vysoká teplota povlaku a vnitřní přetlak plynu vede k deformaci palivové tyče (ballooning), která vede ke zvětšení průměru palivové tyče (a tím ke zmenšení její tloušťky). Toto zmenšení tloušťky tyče, vysoká teplota a vnitřní přetlak mohou vést k prasknutí tyče (burst). Tím dochází k reakci páry s povrchem povlakové trubky, tzv. vysokoteplotní oxidace (která probíhá podle parabolické kinetiky) a k adsorpci vodíku na vnitřní straně povlakové tyče. Po určité době zaplaví nouzové havarijní systémy ECCS (Emergency Core Cooling System) reaktor vodou a dojde k prudkému ochlazení palivových trubek (quenching) a tento tepelný šok může také způsobit prasknutí palivové tyče (rupture) [24].

Obr. 10 znázorňuje příklad teplotního průběhu havárie LOCA. Zkoušky simulující teplotní průběh havárie vysokoteplotní oxidace probíhají většinou při konstantní teplotě s různou rychlostí ohřevu a ochlazení [19].



Obr. 10 Teplotní průběh při havárii LOCA [30].

Největší nehody tohoto typu jsou Three Mile Island, USA (1979) a Fukušima-1, Japonsko (2011) [20].

2.3 Vysokoteplotní oxidace

Během provozu jaderného reaktoru se na povrchu palivových článků ze slitin zirkonia objevuje hustá ochranná vrstva oxidu zirkoničitého - účinná ochranná bariéra proti pronikání kyslíku a vodíku do slitiny [21].

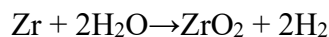
ZrO₂ se může krystalizovat ve třech krystalických modifikacích: v monoklinické soustavě m-ZrO₂ (za normálních teploty a tlaku), v tetragonální t-ZrO₂ (při teplotě více než 1150°C) a krychlové soustavě (při teplotě více než 2370°C) [22].

Ochranná vrstva na povrchu palivových článků se skládá převážně z monoklinické zirkoniové fáze m-ZrO₂ s určitým obsahem tetragonální fáze t-ZrO₂. Se zvýšením teploty v důsledku fázových transformací v oxidu a v samotném zirkonu dochází k degradaci ochranných

vlastností oxidu. To je také usnadněno procesem nafukování a deformace palivového článku během zahřívání, což vede ke zničení oxidu [21].

2.3.1 Reakce slitiny Zr s vodní párou

Zirkonium je chemicky aktivní prvek a začíná interagovat s vodní párou. Při teplotách nad 900°C probíhá exotermická reakce s uvolňováním energie (asi 600 kJ / mol) a tvorbou velkého množství vodíku:



V důsledku této reakce povlaková trubka palivových článků absorbuje kyslík a vodík a dochází k aktivní vysokoteplotní oxidaci [21].

Při vzniku oxidu dochází ke zvětšení objemu a tím vznikají tlaková napětí, která jsou závislá na tloušťce vrstvy oxidu. Hodnota těchto napětí se zvyšuje směrem k rozhraní oxid/kov. Tyto tlaková napětí způsobují vznik pórů a trhlin na rozhraní oxid/kov [22].

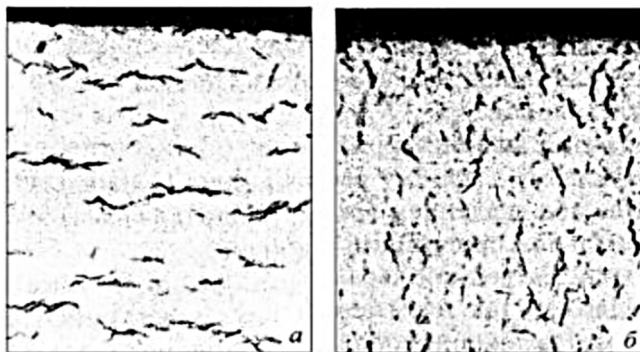
2.3.2 Reakce slitiny Zr s vodíkem

Slitiny Zr mohou absorbovat vodík během vysokoteplotní oxidace. V kovech, včetně zirkonia, vodík disociuje na povrchu a difunduje do hmoty ve formě protonů. Vzhledem k tomu, že velikost protonů je mnohem menší než velikost atomů, je difúze vodíku v kovech extrémně rychlá. Když vodík proniká hluboko do kovu, dochází k jeho ionizaci, která může mít jiný charakter. Atom vodíku může ionizovat na kladně nabitý iont (proton), který proniká do kovové mřížky, aniž by narušil její strukturu, při zachování typu krystalové mřížky a kovových vlastností. V opačném případě může atom vodíku ionizovat na negativní nabitý ion H^- s následnou tvorbou chemické sloučeniny s iontovým typem vazby [21].

Množství absorbovaného vodíku je závislé na typu slitiny (jedná se o vliv příměsí a chemických nečistot.). Například, slitiny E110G (M5™) Zry-4W absorbují vodík pouze při vysokých teplotách a dlouhých expozicích, zatímco u slitiny E110 dochází k výraznější absorpci vodíku [21].

Přestože vliv vodíku na samotnou rychlost oxidace je zanedbatelný, vodík má význačný vliv na morfologii (distribuci kyslíku v kovu) a tedy i na mechanické vlastnosti zirkoniových slitin. Jde o to, že vodík v zirkoniových slitinách zvyšuje rozpustnost kyslíku v β -Zr při teplotách 800-1200 °C (a tím ovlivňuje přerozdělení kyslíku), snižuje teploty transformace α -Zr na β -Zr a při chladnutí ze zkušební teploty způsobuje precipitace hydridů (po dosažení meze rozpustnosti). Hydridy zirkonia precipitují převážně na rozhraní oxid – kov a vlivem teplotního

gradientu často tvoří takzvaný hydridový lem (hydride rim). Toto chování je zvláště charakteristické pro slitinu Zircaloy-4. U slitin zirkonia obsahujících Nb je distribuce hydridů po vysokoteplotní oxidaci rovnoměrnější v celé tloušťce povlakové trubky palivového článku [21].



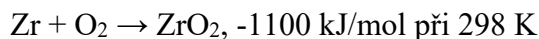
Obr.11: Hydridy zirkonia v povlakových trubkách palivových článků ze slitiny E110 (x100), a – kruhová orientace, b – radiální orientace [21]

Distribuce a orientace hydridů v celé tloušťce povlakové trubky palivového článku určují stupeň negativního vlivu hydridů na mechanické vlastnosti a korozní chování slitiny. Největší křehnutí způsobují lamelární sraženiny orientované

kolmo na směr působení tahových napětí (obr. 11). Orientace hydridů je ovlivněna převážně strukturou slitiny a působícím napětím (zbytkovým a vnějším) [21].

2.3.3 Reakce slitiny Zr s kyslíkem

Při zvýšených teplotách (nad 900°C) se zvyšuje pravděpodobnost kontaktu zirkonia se vzduchem, kde oxidace zirkonia probíhá intenzivněji než v proudu páry (přičemž přítomnost dusíku urychluje ztrátu ochranných vlastností oxidového filmu ZrO_2):

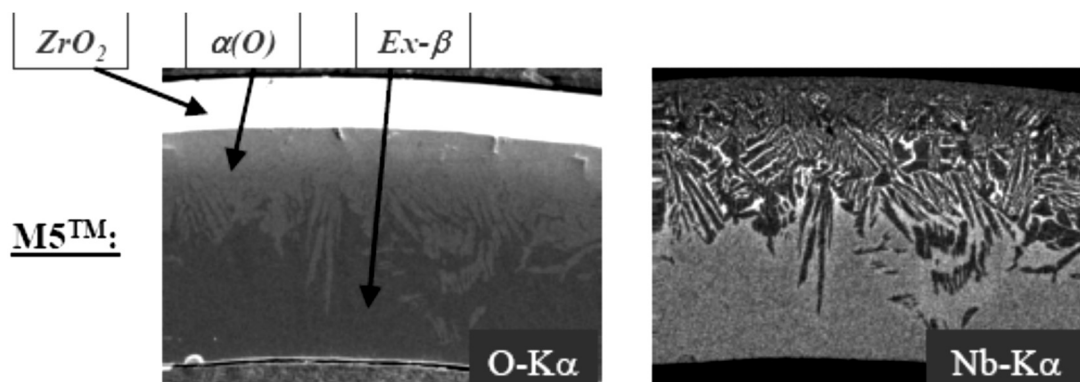


Část přijatého kyslíku zirkoniem tvoří oxid a část se vždy rozpouští v kovu. Morfologie vysokoteplotních oxidů se kvalitativně liší od nízkoteplotních korozních vrstev (předoxidů). U vzorků bez předoxidace se na povrchu kovu tvoří pouze oxid se sloupcovou morfologií, tzv. vysokoteplotní. U vzorků předoxidovaných na vzduchu je vytvořený oxid značně porézní s velkým množstvím trhlinek [22].

Nízkoteplotní oxidace se používá k tvorbě bariérové vrstvy, která chrání kov před další oxidací tím, že zpomaluje difuzi kyslíku do slitiny. Při zvýšených teplotách dochází k rozpouštění této vrstvy a k difuzi uvolněného kyslíku uvnitř slitiny [22].

Množství rozpuštěného v kovu kyslíku se zvyšuje s dobou oxidace a rostoucí teplotou. Gradient koncentrace kyslíku směrem do středu stěny povlakové trubky se zmenšuje. Při vysokých teplotách (750°C – 1025°C) dochází k transformaci nízkoteplotní fáze α -Zr na vysokoteplotní fázi β -Zr. Fáze β -Zr může obsahovat jen určité maximální množství rozpuštěného kyslíku (mez rozpustnosti kyslíku), které se zvyšuje s teplotou (viz fázový diagram na obr. 1). Při překročení mezi rozpustnosti kyslíku dochází k přeměně β -Zr zpět na fázi α -Zr, protože kyslík je stabilizátorem této fáze (viz obr. 1). Takto vzniklou fázi α -Zr existující již za vysoké teploty označujeme jako α -Zr(O) [23].

Při vysokoteplotní oxidaci se na okraji povlakové trubky pod vrstvou oxidu vlivem vyššího množství kyslíku stabilizuje fáze α -Zr(O) (stabilizovaná kyslíkem α -Zr(O)). Růst této fáze závisí především na teplotě a době oxidace [21]. Chemické složení konkrétní slitiny určuje charakter vrstvy α -Zr(O). U slitin typu Zircaloy (obsahujících Sn, který je α -stabilizátorem), je vrstva α -Zr(O) rovnoměrná (oblast $(\alpha+\beta)$ -Zr ve fázovém diagramu je minimální), u slitin obsahující Nb je tato vrstva nepravidelná, jehlicovitá (Nb je β -stabilizátor a oblast $(\alpha+\beta)$ -Zr je výraznější). Pro slitinu Zry-4W je charakteristická morfologie rozměrných polyedrických zrn [23].



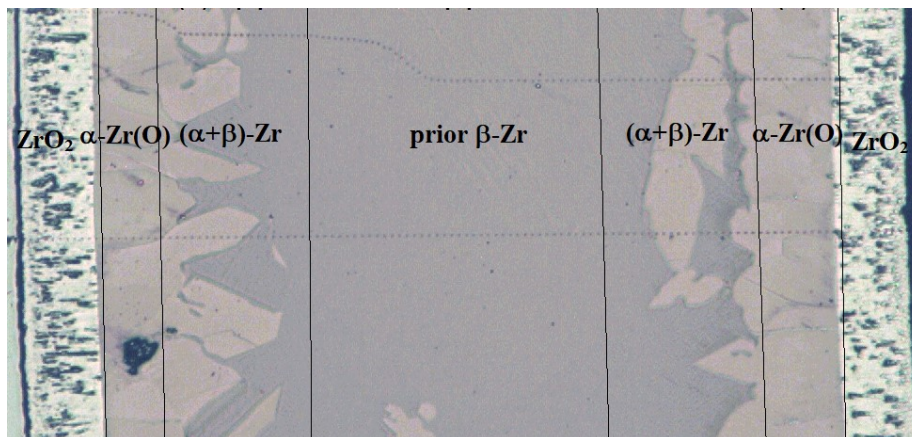
Obr. 12: Snímek vzorku ze slitiny M5TM (SEM) [23]

U slitiny Zr-1%Nb dochází při vysokoteplotní oxidaci k nahromadění atomů Nb před čelem fronty atomů kyslíku, které difundují do slitiny. Niob (β -stabilizátor) potlačuje stabilizaci

fázi α -Zr(O) (která je stabilizována kyslíkem). Proto ve slitině Zr-1%Nb převládá morfologie vrstvy α -Zr(O) ve formě hrubých Widmanstättenových jehlic a mezi vrstvou α -Zr(O) a « β -prior» je patrná vrstva α -Zr(O) + « β -prior» (obr. 12) [23].

2.3.4 Ochlazování slitin Zr a změny ve struktuře po vysokoteplotní oxidaci

Na obrázku 13 je znázorněn optický mikrosnímek příčného řezu s mikrostrukturou uvnitř stěny palivové trubky ze slitiny Zry-4W po vysokoteplotní oxidaci.



Obr. 13: Mikrostruktura uvnitř stěny palivové trubky u vzorku č.1

Tato mikrostruktura vzniká fázovou přeměnou α -Zr (hcp) na fázi β -Zr (bcc) a difúzí kyslíku a vodíku do materiálu trubky. Působením kyslíku se část fáze β -Zr mění zpět na fázi s mřížkou hcp (tato fáze má označení α -Zr(O)). Fáze α -Zr(O) se již při prudkém ochlazení nemění. Část kyslíku přijatého materiálem tvoří oxid a část se rozpouští v kovu. S rostoucí teplotou se zvyšuje množství rozpuštěného kyslíku, a tím vzniká gradient koncentrace kyslíku od povrchu do hloubky slitiny. Za těchto podmínek může fáze β -Zr obsahovat pouze určité množství kyslíku. Po překročení tohoto mezního množství dojde ke stabilizaci fáze α -Zr na vnějším okraji trubky. Dochází tak k difuzi kyslíku z oxidačního prostředí oxidem přes fázi α -Zr až do fáze β -Zr. Vzniklá oblast α -Zr(O) a její velikost závisí především na době a teplotě oxidace.

Při ochlazování ve zbývající části fáze β -Zr proběhne přeměna na fázi α -Zr (hcp), která se nazývá prior β -Zr a zároveň dochází ve slitině k difuzi prvků stabilizující fázi prior β (H, Fe, Cr) a k tvorbě lamel fáze α -Zr, které o tyto prvky naopak ochuzené. Tím ve fázi prior β -Zr dochází k překročení maximální rovnovážné koncentrace kyslíku.

Vodík zvyšuje rozpustnost kyslíku při teplotách 800°C -1200°C a tím zásadně ovlivňuje přerozdělení kyslíku.

Výsledkem je mikrostruktura slitiny Zry-4W po VTO, která se skládá z následujících fází:

1. Vnější oxid ZrO_2 (křehký a tvrdý). Oxid může být nestechiometrický, ale v této práci se pro název vnější oxidické fáze používá vzorec ZrO_2 .
2. Fáze α -Zr(O): fáze α -Zr, která je stabilizovaná kyslíkem. Tato fáze má vyšší křehkost a tvrdost. U slitin Zr s Nb tato fáze je nepravidelná a jehlicovitá, zatímco u slitin Zr s Sn fáze α -Zr(O) je rovnoměrná.
3. Fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr: směs α -Zr(O) a prior β -Zr, která se tvoří převážně u slitin Zr s Nb z důvodu β -stabilizačního účinku Nb a nižší rychlosti difúze Nb v zirkoniu ve srovnání s kyslíkem.

4. Fáze prior β -Zr: má vyšší tažnost a houževnatost, nižší tvrdost. Tato fáze je obohacená o H, Fe a Cr a zodpovídá za požadované mechanické vlastnosti (houževnatost). Prior β -Zr může také obsahovat zrna α -Zr(O) v důsledku překročení meze rozpustnosti kyslíku ve fázi β -Zr (kyslík je α -stabilizátor) [25].

Podíl výše uvedených fází ve slitině Zr po VTO zásadně ovlivňuje její mechanické vlastnosti.

2.3.5 Stanovení bezpečnostních kritérií

Pro zvýšení bezpečnosti provozu jaderných elektráren je nutné zajistit, aby i v případě havárie LOCA mechanické vlastnosti a mikrostruktura povlakových trubek po degračních procesech nepřekročily určité kritické parametry.

Z tohoto důvodu byla vytvořena řada různých kritérií, které byly stanovené podle strukturálních vlastností slitin Zr po simulované LOCA havárii, například:

- Maximální teplota povlakové trubky (PCT) palivové tyče nesmí překročit 1204°C (2200 °F).
- Maximální prooxidace stěny trubky (ECR) palivové tyče nesmí překročit 17 % tloušťky stěny trubky před oxidací. Celková prooxidace znamená úbytek stěny trubky oxidací (tloušťka kovu, který se přemění na oxid), pokud všechen absorbovaný kyslík reaguje s kovem za vzniku oxidu ZrO₂.
- Maximum vodíku generovaného chemickou reakcí povlakového materiálu s vodní párou nebo s vodou nesmí překročit 1 % hypotetického množství, které by vzniklo, pokud by reagoval všechen kov povlakové trubky [26].

V UJP Praha a.s. byl studován vliv předoxidace na termomechanické vlastnosti slitin Zr a dosažené výsledky umožnily formulovat alternativní oxidační kritérium K a experimentálně ověřit jeho platnost [27].

3 Experimentální část

3.1 Experimentální materiál

Předmětem zkoumání je pět vzorků (čtyři jsou ze slitiny Zry-4W, vzorek č. 5 je ze slitiny M2) v podobě malých trubiček o délce 30 mm a vnějším průměru 9 mm a tloušťce stěny 0,6 mm, které jsou shodné se skutečnými palivovými trubkami. Vzorek č.4 byl předoxidován při teplotě 500°C. Chemické složení slitin Zry-4W a M2 je uvedeno v tab.2 [29]. Slitina Zry-4W se používá v jaderné elektrárně Temelín se dvěma reaktory VVER-1000 [28].

Tab. 2: Chemické složení slitin Zry-4W a M2 [29]

Zry-4W								
Sn [hm. %]	Fe [hm. %]	Cr [hm. %]	Ni	H [ppm]	N [ppm]	C [ppm]	O [ppm]	Si [ppm]
1,30 ÷ 1,34	0,18 ÷ 0,20	0,10 ÷ 0,11	-	0,29 ÷ 0,31	8 ÷ 10	20	130 ÷ 150	80 ÷ 90
M2								
1,20 ÷ 1,70	0,07 ÷ 0,20	0,05 ÷ 0,15	0,03 ÷ 0,08	-	-	-	0,10 ÷ 0,14	-

Trubky byly vyrobené pomocí válcování za studena s následujícím žháním k odstranění vnitřního pnutí. Povrch trubek nebyl dále upravován.

Tab. 3: Experimentální vzorky

Číslo vzorku (označení UJP)	Slitina	Teplota vzorku [°C]/čas [min]	Předoxidace
1 (3885012.2)	Zry-4W	1200/5	ne
2 (3885030.2)	Zry-4W	1400/1,5	ne
3 (3885051.2)	Zry-4W	1300/2	ne
4 (3885025.2)	Zry-4W	1200/5	ano, při 500°C/30 dní
5 (M280035)	M2	1200/5	ne

Průběh LOCA byl simulován v laboratorních podmínkách v UJP Praha, který dlouhodobě spolupracuje s NTC ZČU Plzeň. Vzorky byly zahřívány na 1200°C, 1300°C, 1400°C v páře po různou dobu (Tab.3). Proces zahřívání proběhl v odporové peci CLASIC, která má keramickou retortu. Pomocí termočlánku Pt-B, umístěným uvnitř povlakové trubky, byla měřena teplota procesu.

Po fázi vysokoteplotní oxidace byly trubky prudce ochlazeny ve vodě s ledem a nařezány na prstence o tloušťce 3 mm a poté zalaty do vodivé látky pro následující analýzu SEM a vyleštěny.

Vzorky byly zkoumány optickým mikroskopem, rastrovacím elektronovým mikroskopem s EDS a Nanoindentorem.

3.2 Použité zařízení a metodiky měření

3.2.1 Zkoumání mikrostruktury a chemického složení

Ke zkoumání mikrostruktury a chemického složení zirkoniové slitiny Zry-4W byly použity: optický mikroskop Nikon EIPHOT 200 a skenovací elektronový mikroskop JSM-7600F Schottky Field Emission s detektorem elektronové mikrodifrakce EDS Oxford Aztec.

Optický mikroskop Nikon EIPHOT 200



Obr. 14: Nikon EIPHOT 200 [30]

Optický mikroskop Nikon EIPHOT 200 (obr.14) má optický systém s korekcí CF Infinity, ergonomické ovládání a umožňuje více typů osvětlení. Výsledky zkoumání je možné pozorovat a promítat na počítačovém monitoru. Vestavěná blokovaná aperturní membrána, která se automaticky nastavuje během přepínání tmavého/světlého pole. Rukojeť stolku je vybavená univerzálním kloubem, který umožňuje rychlý pohyb stolku rukou z pevné polohy [30].

Skenovací Elektronový Mikroskop JSM-7600F

JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope je ultravysokorozlišovací skenovací elektronový mikroskop se zabudovanými rentgenovými spektrometry pro detektory prvků EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) a WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer), detektorem elektronové mikrodifrakce EBSD (Electron Backscatter Diffraction) a jinými systémy. Zvětšení je 25 – 1 000 000 x, urychlující napětí je 100 V – 30 kV, rozlišení 1 nm při 15 kV a 1,5 nm při 1kV v GentleBeam modu. Gentle Beam je režim zpomalení paprsku, který zpomaluje elektrony před dopadem na povrch vzorku, výrazně snižuje poškození způsobené paprskem a také zabraňuje nabíjení vzorků se špatnou elektrickou vodivostí [31].

JSM-7610F Plus je vybaven uzavírací komorou, která výrazně zkracuje dobu výměny vzorku, snižuje kontaminaci komory na vzorky, eliminuje riziko poškození analytických nástavců náhlými poklesy tlaku a prodlužuje životnost katody [32] (obr. 15 v příloze).

EDS X-Max 50 mm² AZtec



Obr. 16: EDS X-Max AZtec [33]

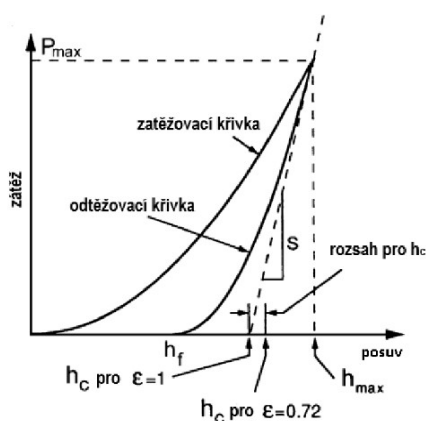
EDS X-Max 50 mm² AZtec je energeticky disperzní mikroanalytický systém pro skenovací a transmisní elektronovou mikroskopii. To je softwarový a hardwarový komplex založený na detektoru X-Max s plochou aktivní zóny 50 mm² (obr. 16). Žádné předběžné informace o vzorku nejsou vyžadovány – program AZTEC detekuje všechny prvky a jejich skutečné rozložení s dekonvolucí překrývajících se vrcholů v reálném čase [33].

3.2.2 Měření nanotvrdosti a modulu pružnosti

Měření nanotvrdosti a modulu pružnosti se provádělo pomocí nanoindentoru Bruker's Hysitron TI Premier.

Bruker's Hysitron TI Premier Nanoindentor

Měření nanotvrdosti proběhlo v NTC ZČU Plzeň pomocí Nanoindentoru Bruker's Hysitron TI Premier (obr. 17 v příloze) s Berkovičovým indentorem.



Obr. 18 Indentační křivka [35]

Indentace byla provedena se zatížením $F_{MAX} = 10$ mN. Rozteč mezi jednotlivými vtisky je $5 \mu\text{m}$. Parametry měření byly zadány tak, aby indentace měla počátek na vnějším okraji vzorku a vedla skrz celou tloušťku vzorku. Pro každý vzorek bude hodnocena jedna řada, vytvořená nanoindentorem.

Nanoindentor Bruker's Hysitron TI Premier umožňuje stanovení mechanických vlastností (jako např. indentační tvrdosti H_{IT} a indentačního modulu pružnosti E_{IT}) pomocí techniky instrumentované tvrdosti IIT (Instrumented Indentation Testing), která je založená na zaznamenávání závislosti hloubky vtisku (h) na zatížení indentoru (F) během jeho zatěžování a odlehčování (tzv. F - h indentační křivka (obr. 18)).

Každý vtisk nanoindentoru je charakterizován indentační křivkou, která je následně analyzována softwarem příslušícího zařízení a analyzovaná data (jako např. H_{IT} , E_{IT}) se převedou do Excelu v podobě tabulky. V této práci byly použité hodnoty H_{IT} a E_{IT} .

Norma ČSN ISO 14577 definuje indentační tvrdost H_{IT} :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p},$$

kde F_{max} je maximální zátěžná síla,

A_p je průmět kontaktní plochy vtisku.

a indentační modul pružnosti E_{IT} :

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}},$$

kde indexy i a s jsou funkcemi vlastností indentoru, resp. vzorku (Poissonova konstanta, modul pružnosti),

E_r je redukovaný modul pružnosti:

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \sqrt{A_p(h_c)}}$$

kde S je kontaktní tuhost, která je určena jako počáteční sklon odlehčovací části indentační křivky, β je korekční koeficient pro tvar hrotu indentoru (pro Berkovichův indentor $\beta \approx 1,034$), h_c je hloubka kontaktu [36].

3.3 Experimentální výsledky

V této části práce se nejdříve popisuje metalografické hodnocení každého vzorku včetně posouzení rozměrů fází ZrO_2 , α -Zr(O), $(\alpha + \beta)$ -Zr a prior β -Zr v oblasti nanoindentace, vyhodnocení nanotvrdosti a modulu pružnosti fáze prior β -Zr a vyhodnocení chemického složení. Z časových důvodů nebylo možné provést důkladnou statistickou analýzu se změřením rozměrů těchto fází v různých místech vzorku.

Pro metalografické vyhodnocování jsou posouzené fotografie zachycující výsek prstence, vnější krajní vrstvu ZrO_2 , oblasti výskytu fází α -Zr(O) a $(\alpha + \beta)$ -Zr. Jedním z nejdůležitějších bodů zkoumání mikrostruktury je popis fáze prior β -Zr a výskyt zrn fáze α -Zr(O) v oblasti této fáze.

Při vyhodnocení nanotvrdosti a modulu pružnosti byly tyto hodnoty vypočítané jako statistický průměr z hodnot nanotvrdosti a modulu pružnosti, které byly naměřené v celé šířce fáze prior β -Zr (oblast výskytu této fáze byla zvolena podle snímků mikrostruktury). Vtisky s výraznou odchylkou od průměrné hodnoty nebyly zařazeny do výpočtu z důvodu jejich irelevantnosti. Při vizuálním hodnocení fotografie posuzovaného vzorku bylo totiž zjištěno, že se jednalo o vtisky v rýhách, trhlinách a v oblasti zrn α -Zr(O), které vznikly ve fázi prior β -Zr. Pro vizuální kontrolu při zpracování údajů z grafu byly fotografie vzorků v oblasti vtisků vždy překryté grafem z nanoindentoru (jedná se o grafy nanotvrdosti a grafy modulu pružnosti). Zápis výsledných hodnot H_{IT} a E_{IT} se prováděl se směrodatnou odchylkou zaokrouhlenou na dvě platná desetinná místa.

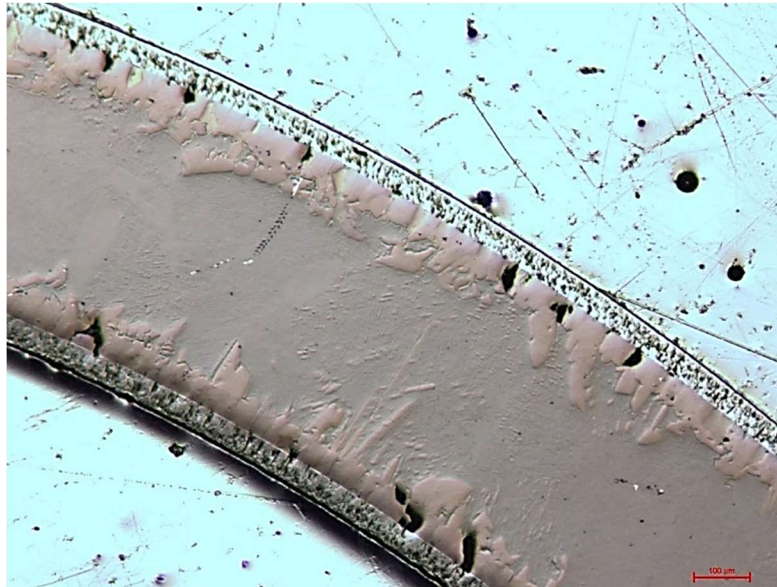
Vyhodnocení chemického složení spočívá v znázornění průběhu koncentrace kyslíku, železa a chromu v závislosti na vzdálenosti od okraje stěny trubky. Detekce a rozložení prvků se neprováděly v místě nanoindentaci (z důvodu časového vytížení obsluhy skenovacího elektronového mikroskopu). Uvedené křivky pomáhají pochopit vliv koncentrací vybraných prvků na mechanické vlastnosti slitin Zr. Protože na grafech závislosti koncentrace kyslíku na vzdálenosti od okraje stěny trubky je vidět prudký pokles koncentrace na rozraní ZrO_2/α -Zr(O), byla vyhodnocena šířka vnější oxidické vrstvy v oblasti provedení chemické analýzy. Podobně z grafů závislosti Fe a Cr na vzdálenosti od okraje stěny trubky lze posoudit o začátku fáze prior β -Zr podle prudkého nárůstu koncentrace těchto prvků a tím vyhodnotit šířku α -Zr(O) + $(\alpha + \beta)$ -Zr v oblasti provedení chemické analýzy. Chemická analýza nebyla provedena v celé šířce stěny tyče, ale přibližně do středu trubky. Z toho důvodu nebylo možné posoudit šířku fáze prior β -Zr v oblasti provedení chemické analýzy.

Také podle uvedených průběhů koncentrací O, Fe a Cr lze posoudit stupeň heterogenity fáze prior β -Zr, která záleží především na obsahu kyslíkem obohacených zrn fáze α -Zr(O).

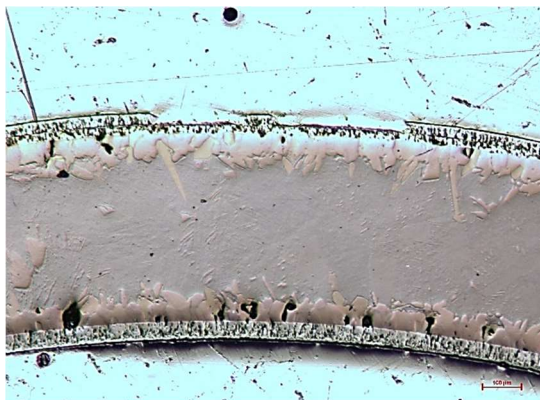
3.3.1 Vzorek 1

Metalografické hodnocení

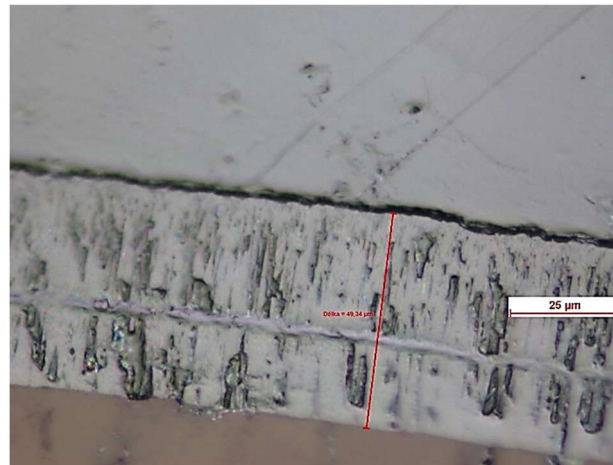
Při zkoumání prvního vzorku pozorujeme značnou degradaci vnější oxidické vrstvy trubky (obr. 19, 20, 21).



Obr. 19: Výsek prstence vzorku č.1



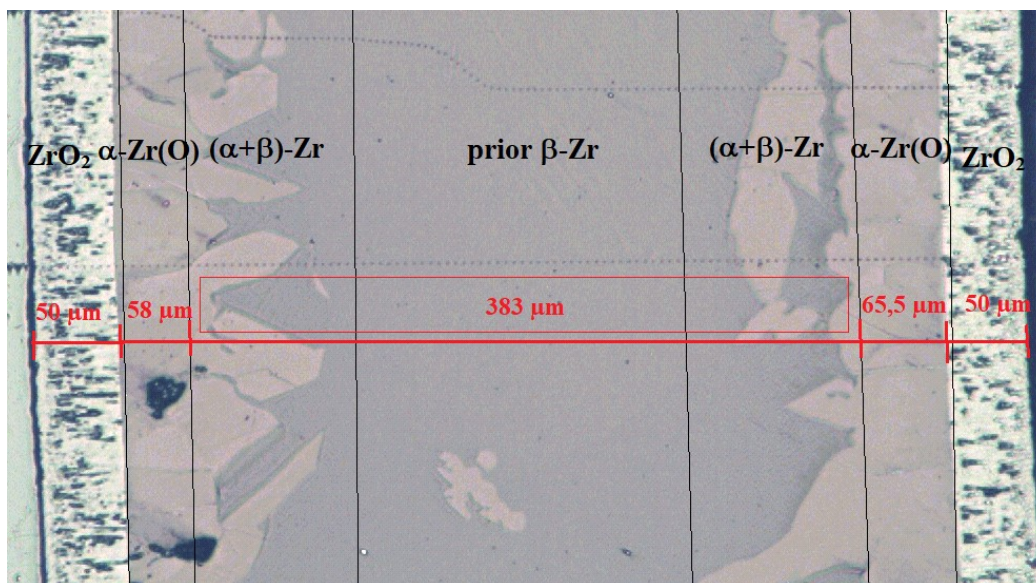
Obr.20: Odlupování vnější oxidické vrstvy



Obr. 21: Trhlina ve vnější vrstvě ZrO₂

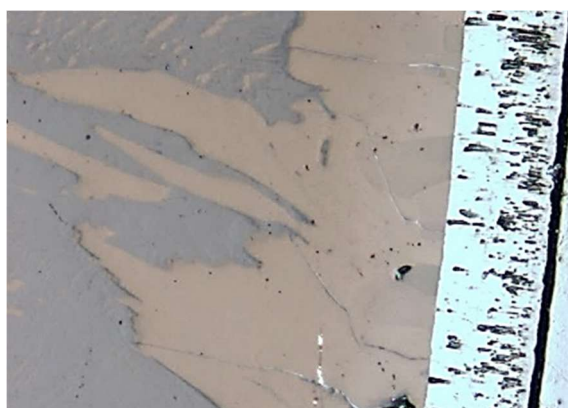
Obrázek 20 znázorňuje začínající odlupování této vrstvy. Při zvětšení oblasti oxidické vrstvy vedle oblasti odlupování pozorujeme trhlinu. Fáze ZrO₂ je pórovitá a má jehlicovitý charakter. Vysokoteplotní oxid je sloupcový (obr. 21).

Na obr. 19 a 20 lze pozorovat černé oblasti, což jsou prázdná místa, kde zrna fáze α -Zr(O) byla vytržena (během metalografické přípravy vzorku). Pravděpodobně, k tomuto jevu dochází v důsledku nárůstu tlakových napětí v oblasti rozhraní oxid/kov.

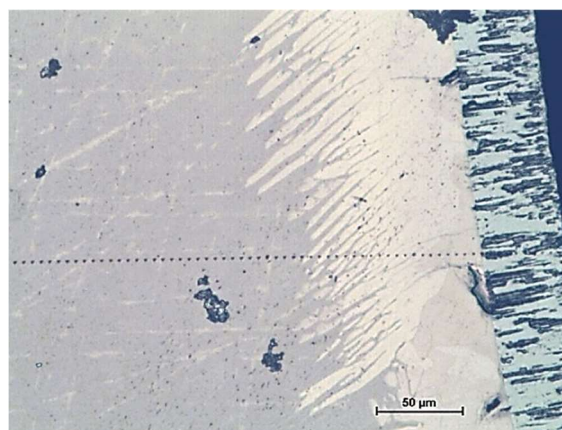


Obr.22: Fáze a jejich rozměry u vzorku č.1

U slitiny Zry-4W po VTO za uvedených podmínek se dají rozlišit v mikrostruktuře 4 fáze: vnější oxid ZrO_2 , fáze $\alpha-Zr(O)$, fáze $(\alpha+\beta)-Zr$ a fáze prior $\beta-Zr$ (obr. 22).



Obr.23: Fázi $\alpha-Zr(O)$ a $\alpha+\beta$



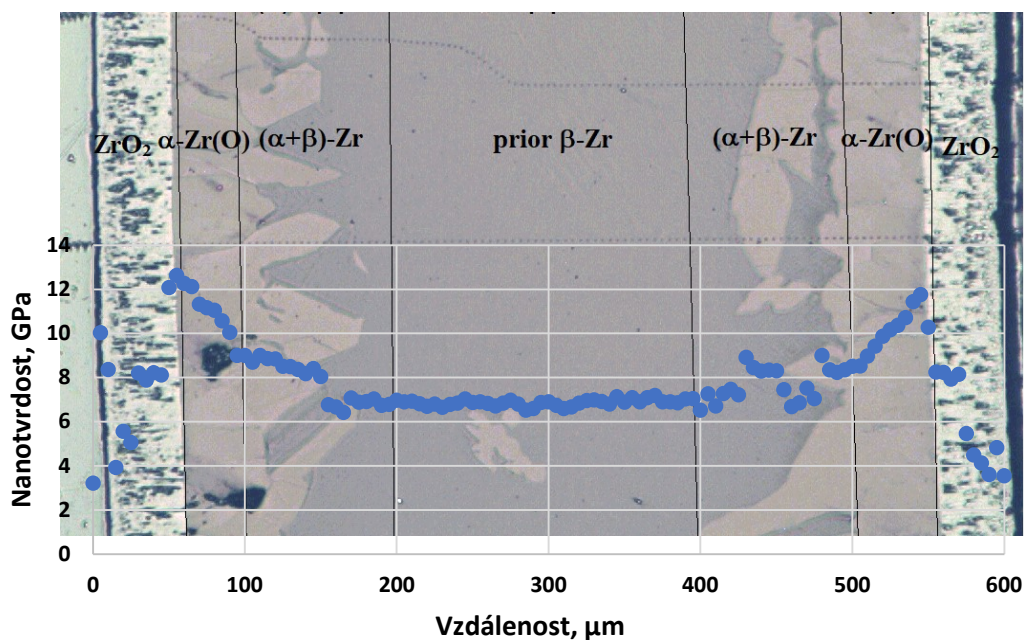
Obr.24: Fázi $\alpha-Zr(O)$, $\alpha+\beta$ a prior $\beta-Zr$ v místě indentace

Fáze $\alpha-Zr(O)$ je nerovnoměrná a skládá se z rozměrných polyedrických zrn, které jsou protáhlé a nabývají výrazně jehlicovitý charakter při přibližování k fázi prior $\beta-Zr$ (obr. 23, 24), v důsledku čeho vzniká oblast fáze $(\alpha+\beta)-Zr$.

Vzorek 1 vykazuje kompaktní oblast fáze prior $\beta-Zr$ s malými «ostrůvky» fáze $\alpha-Zr(O)$ v podobě jak hrubozrnných desek tak i jemných lamel (obr. 25 v příloze), které vznikly v důsledku nerovnoměrného přerozdělení kyslíku v průběhu VTO díky stabilizujícímu účinku kyslíku (je stabilizátorem fáze $\alpha-Zr$).

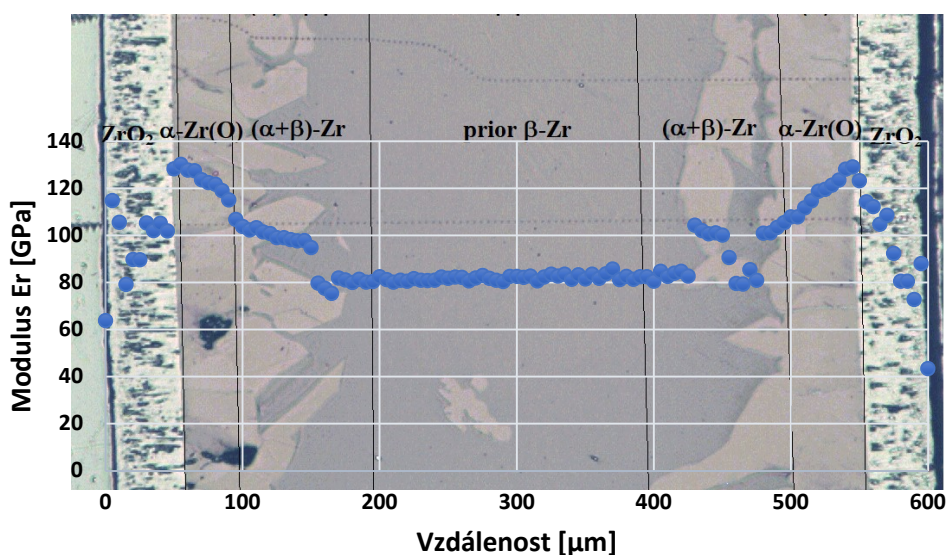
Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti

Indentační tvrdost obecně roste se zvýšením teploty procesu VTO a s obsahem kyslíku. Vysoká lokální tvrdost je doprovázena vysokou koncentrací kyslíku [36].



Obr. 26: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 6,90 \pm 0,19$ GPa



Obr. 27: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 81,99 \pm 1,29$ GPa

Průběhy nanotvrdosti a modulu pružnosti znázorňují skutečnost, že fáze prior β -Zr má nejnižší (ve srovnání s ostatními fázemi) hodnoty H_{IT} a E_{IT} . Oblast existence fáze prior β -Zr pozorujeme na grafech v podobě vodorovné přímky (obr. 26, 27).

Vyhodnocení chemického složení

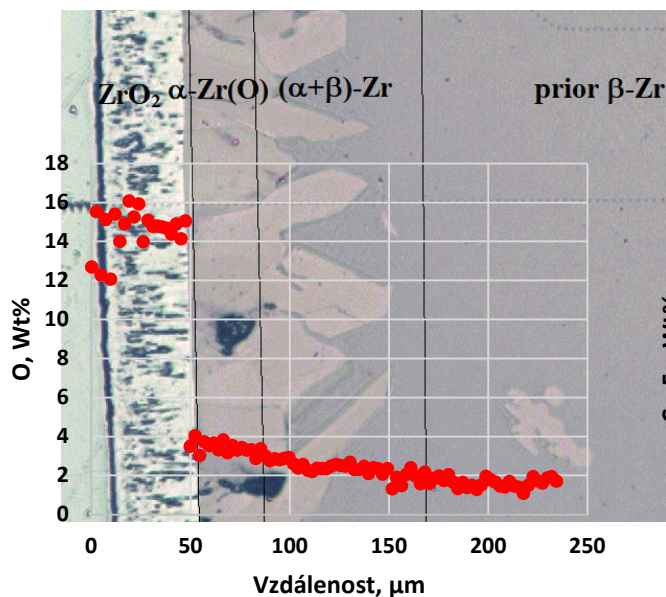
Obrázek 28 (v příloze) znázorňuje oblast vzorku, kde byla provedena analýza chemického složení vzorku č. 1.

Na obr. 29 pozorujeme maximální koncentrace kyslíku u fáze ZrO_2 , na rozhraní fází ZrO_2 a α -Zr(O) je patrný prudký pokles koncentrace kyslíku. Maximální hodnota koncentrace

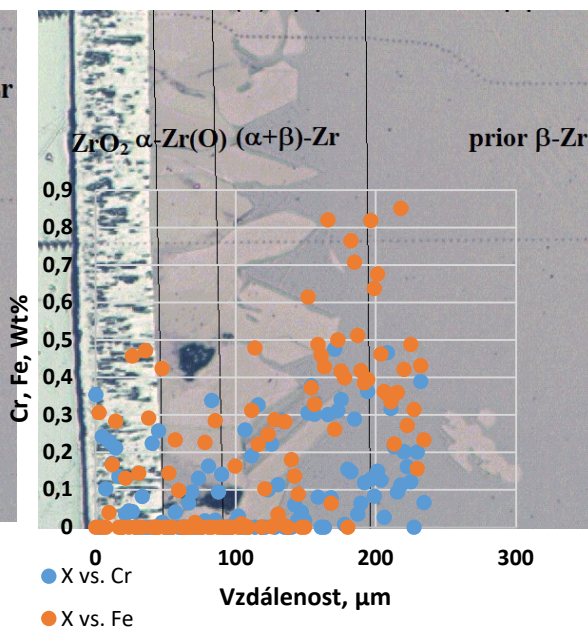
kyslíku v oblasti oxidu zirkoničitého činí 16%, což odpovídá nestechiometrickému oxidu $ZrO_{1,25}$.

Směrem k centrální části stěny trubky se koncentrace kyslíku postupně snižuje až se ustálí na určité hodnotě, což znamená začátek fáze prior β -Zr (tato fáze je ochuzená o kyslík, protože kyslík je stabilizátorem modifikace α -Zr). Střední koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr u vzorku č.1 činí $1,59 \pm 0,22$ hm. %.

Na obr. 30 je vidět, že koncentrace Fe a Cr se výrazně zvyšuje v oblasti fáze prior β -Zr, protože tyto prvky stabilizují tuto fáze a během VTO difundují do oblastí, které jsou ochuzené o kyslík.



Obr. 29: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1



Obr. 30: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 1

Podle obr. 29 a 30 je patrné, že šířka vnější ZrO_2 činí přibližně $49 \mu\text{m}$, a šířka oblasti α -Zr(O) + $(\alpha+\beta)$ -Zr činí přibližně $133 \mu\text{m}$.

3.3.2 Vzorek 2

Metalografické hodnocení

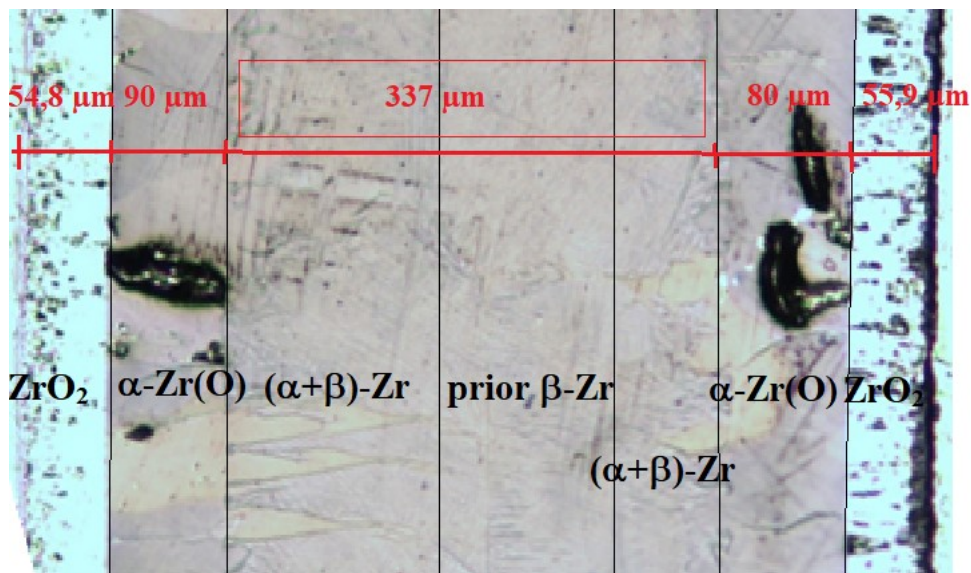
Celkový pohled na výsek prstence vzorku č. 2 ukazuje na výrazné degradační účinky zvoleného režimu VTO (obr. 31).



Obr. 31: Výsek prstence vzorku č. 2 (vlevo) a oxidická vrstva ZrO_2 (vpravo)

Tyto účinky se projevují přítomností velkého množství černých protáhlých prázdných míst, které zůstaly po vytrhaných zrnech fáze α -Zr(O) (obr. 31). Zvýšený počet těchto vytrhaných zrn může být spojen s větší křehkostí vzniklé fáze α -Zr(O) kvůli větší koncentraci kyslíku v důsledku větší rychlosti difúze kyslíku při zvolené teplotě oxidace (1400°C).

Při zkoumání vnější oxidické vrstvy ZrO₂ byly nalezeny oblasti s chybějící vrstvou (obr.33 v příloze) a s lokálním nárůstem oxidické vrstvy v jednom místě zkoumaného vzorku (obr. 32 v příloze) . Mikrostruktura fáze ZrO₂ je pórovitá a sloupcovitá (obr. 31).



Obr. 34: Označení fází a jejich rozměrů u vzorku č. 2

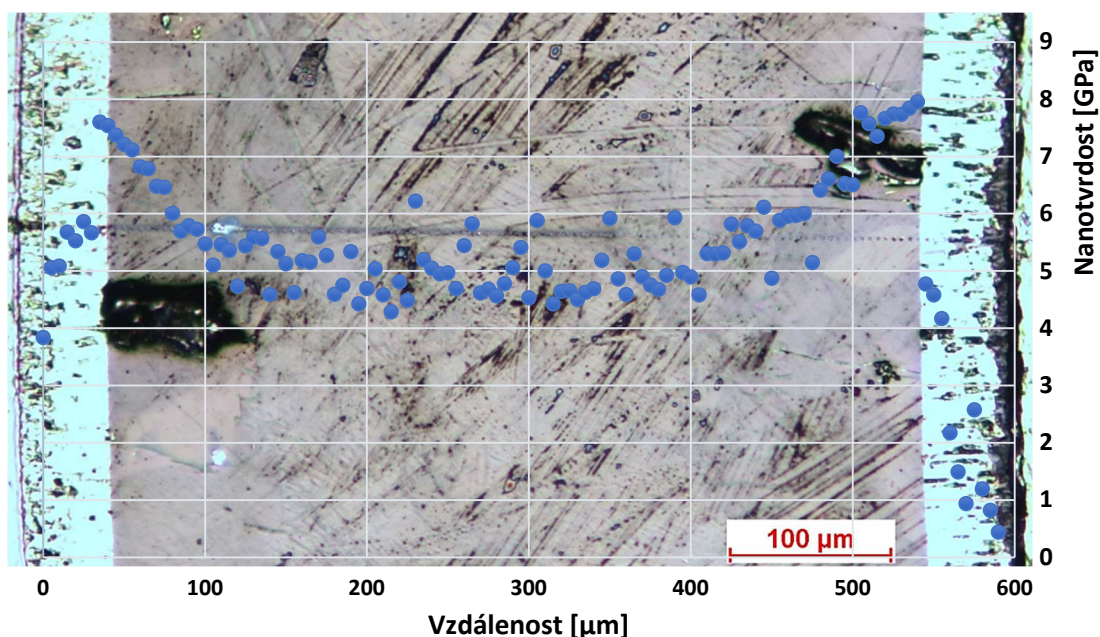
V mikrostruktuře vzorku č.2 lze rozlišit 4 fáze: vnější oxid ZrO₂, fáze α -Zr(O), fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr a fáze prior β -Zr (obr. 34).

Na obr. 35 (v příloze) je vidět výrazné rozhraní mezi α -Zr(O) a $(\alpha +\beta)$ -Zr. Působením vysoké teploty kyslík difundoval dovnitř stěny trubky a po stabilizaci α -Zr zůstaly dlouhé protáhlé deskovité a jehlicovité útvary fáze α -Zr(O), které „rostou“ z mateřské fáze směrem dovnitř stěny tyče (směrem difúze kyslíku během VTO). Tímto se vytvořila poměrně široká oblast fáze $(\alpha +\beta)$ -Zr.

Fáze prior β -Zr je nehomogenní a obsahuje v sobě velké množství „ostrůvků“ fáze α -Zr(O) v podobě malých acikulárních útvarů (obr. 36 v příloze).

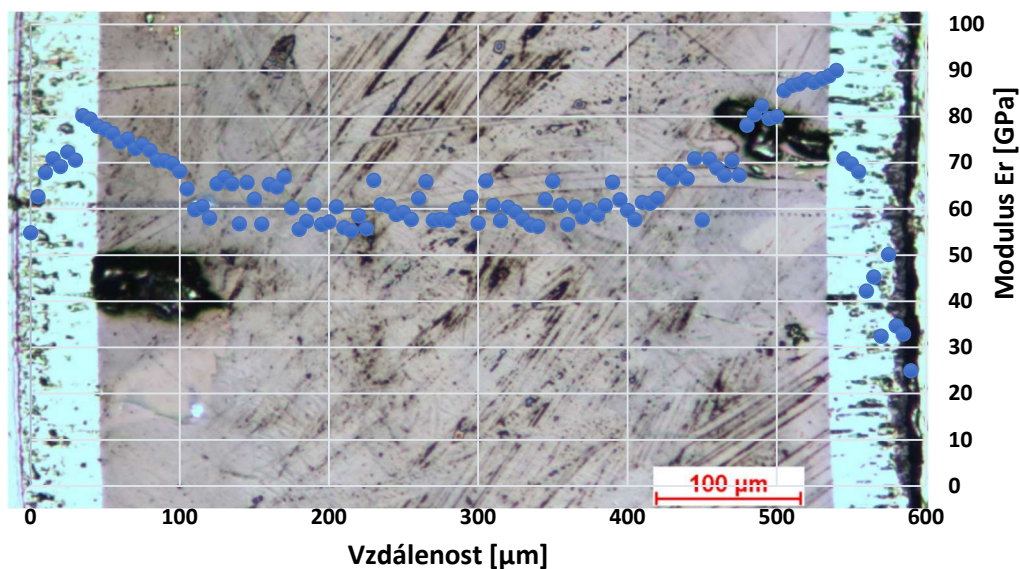
Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti vzorku

Obr. 37 a 38 znázorňují průběhy nanotvrdosti a modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku 2.



Obr. 37: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 4,72 \pm 1,45$ GPa



Obr. 38: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku č.2

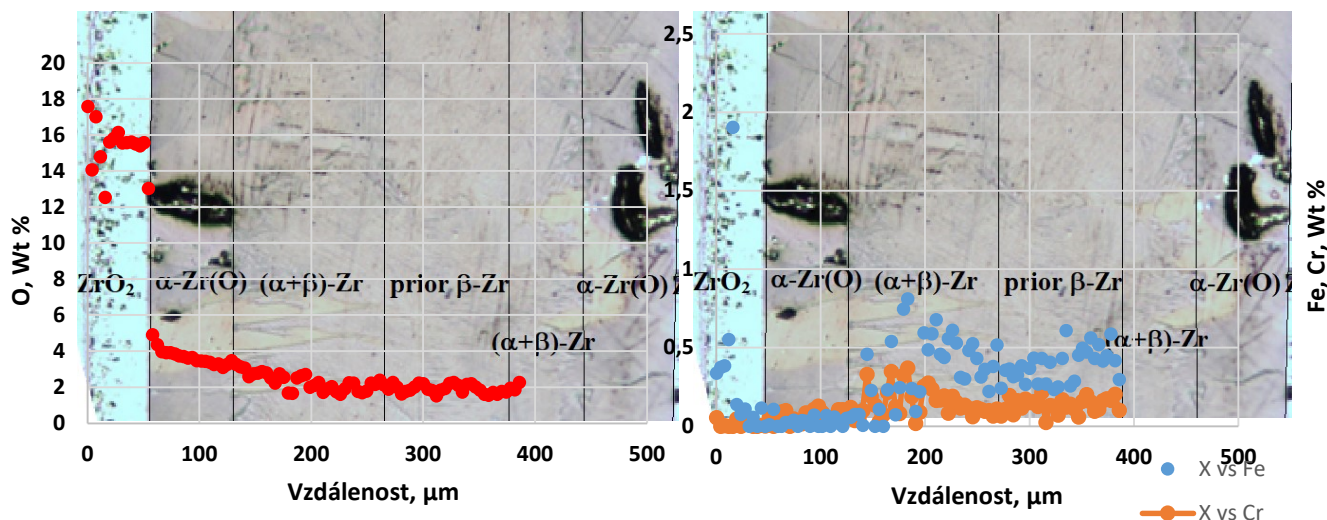
Výsledná hodnota: $E_{IT} = 58,16 \pm 1,45$ GPa

V případě výpočtu H_{IT} činí variační koeficient 30,72 %, což může být způsobeno značnou heterogenitou fáze prior β -Zr, která je po celé šířce „protnutá“ útvary fáze α -Zr(O) v podobě jak hrubých desek tak i jemných lamel.

Vyhodnocení chemického složení

Obrázek 39 (v příloze) znázorňuje oblast vzorku, kde byla provedena analýza chemického složení vzorku č. 2. Na obr. 40 pozorujeme značné snížení koncentrace kyslíku na rozhraní fázi $ZrO_2/\alpha-Zr(O)$ a postupné snižování ve směru k centru stěny trubky.

Maximální hodnota koncentrace kyslíku v oblasti oxidu zirkoničitého činí 17,6%, což odpovídá nestechiometrickému oxidu $ZrO_{1,36}$.



Obr. 40: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2

Obr. 41: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 2

Kolísání hodnot koncentrace kyslíku v oblasti fázi prior β -Zr může být spojeno se značnou heterogenitou této fáze u daného vzorku. Střední koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr u vzorku č.2 činí $1,94 \pm 0,23$ hm. %.

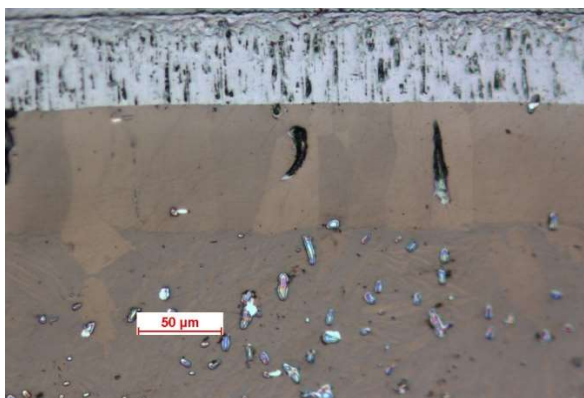
Vliv přítomnosti poměrně velkého množství zrn fáze α -Zr(O) ve fázi prior β -Zr znázorňuje i obr. 41. V oblasti existence fázi prior β -Zr (přibližně od 200 μ m do 400 μ m) pozorujeme nárůst koncentrací prvků Fe a Cr, ale také i značnou fluktuaci hodnot koncentrace těchto prvků.

Podle obr. 40 a 41 je patrné, že šířka vnější ZrO_2 činí přibližně 54 μ m, a šířka oblasti α -Zr(O) + (α + β)-Zr činí přibližně 144 μ m.

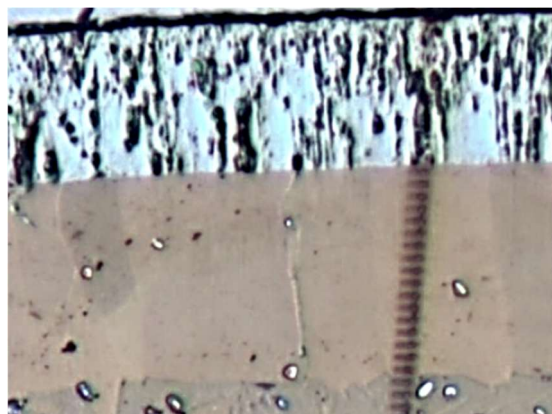
3.3.3 Vzorek 3

Metalografické hodnocení

Vzorek 3 má celistvou oxidickou vrstvu bez oblastí odlupování, také bez oxidických nárůstů (obr. 42 v příloze). Černé globulární a jehlicovité prázdné místa v oblasti rozhraní fází ZrO_2 a α -Zr(O) a v oblasti fáze α -Zr(O) jsou místa, odkud byly (během metalografické přípravy vzorku) odtrhnuta zrna α -Zr(O) (obr. 42 v příloze).

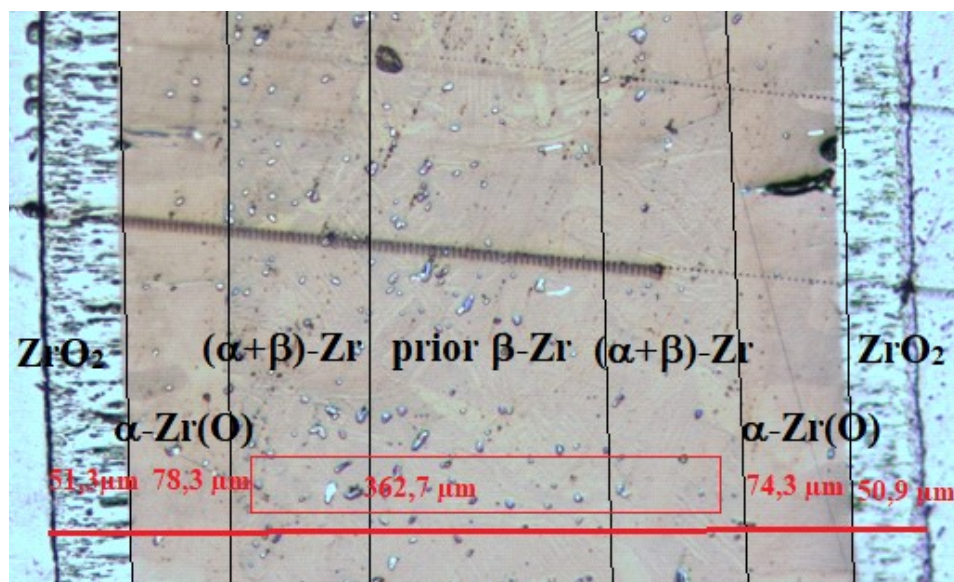


Obr. 43: Vnější oxidická vrstva a fáze α -Zr(O)



Obr. 44: Mikrostruktura fáze ZrO_2

Fáze α -Zr(O) má výrazné rozhraní jak s oxidickou fází, tak i s fází prior β -Zr. Tato fáze se skládá z poměrně velkých sloupcovitých zrn, které se liší odstíny (lze předpokládat kvůli odchylkám v chemickém složení) (obr. 43). Oxidická fáze ZrO_2 je pórovitá a má sloupcovitý charakter (obr. 44).



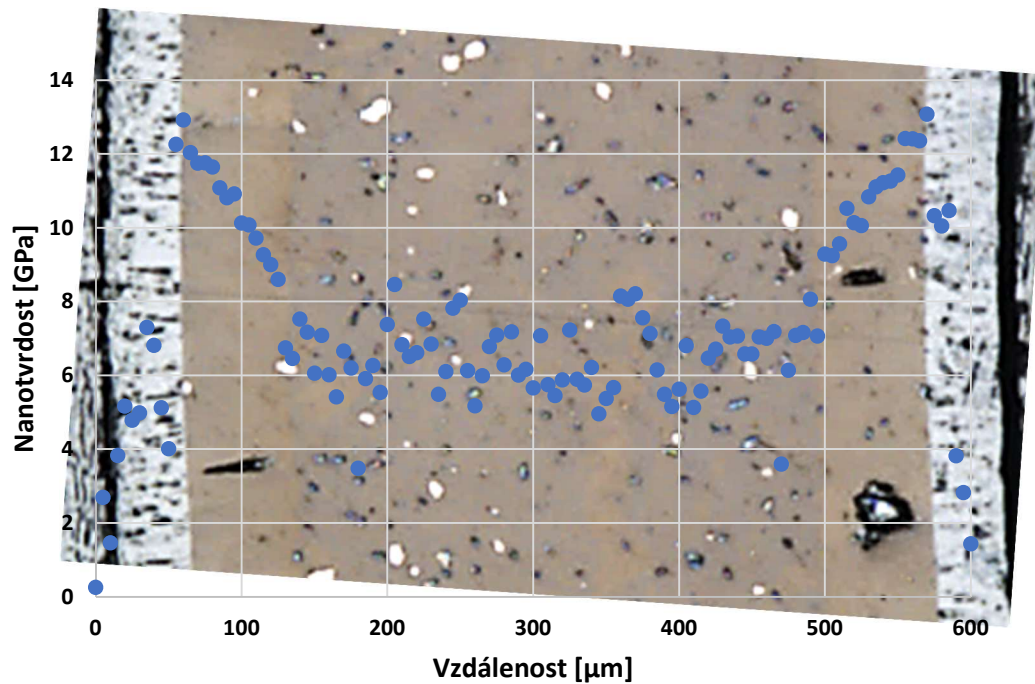
Obr. 45: Fáze a jejich rozměry u vzorku č. 3

U slitiny Zry-4W po VTO za uvedených podmínek se dají rozlišit v mikrostruktuře 4 fáze: vnější oxid ZrO_2 , fáze α -Zr(O), fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr a fáze prior β -Zr (obr. 45).

Obr. 46 a 47 (v příloze) znázorňují skutečnost, že fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr je prakticky nezřetelná a existuje pouze lokálně v podobě protáhlých deskovitých a acikulárních útvarů fáze α -Zr(O) v prior β -Zr. Fáze prior β -Zr je proto docela široká a je vysoce nehomogenní kvůli přítomnosti velkého množství lamel fází α -Zr(O) po celém objemu fázi prior β -Zr. Lamely nejsou ojedinělé, ale jsou uspořádané do malých skupin a každá skupina je otočená do určitého směru. Délka jedné lamely může dosahovat až velikosti 100 μm a více.

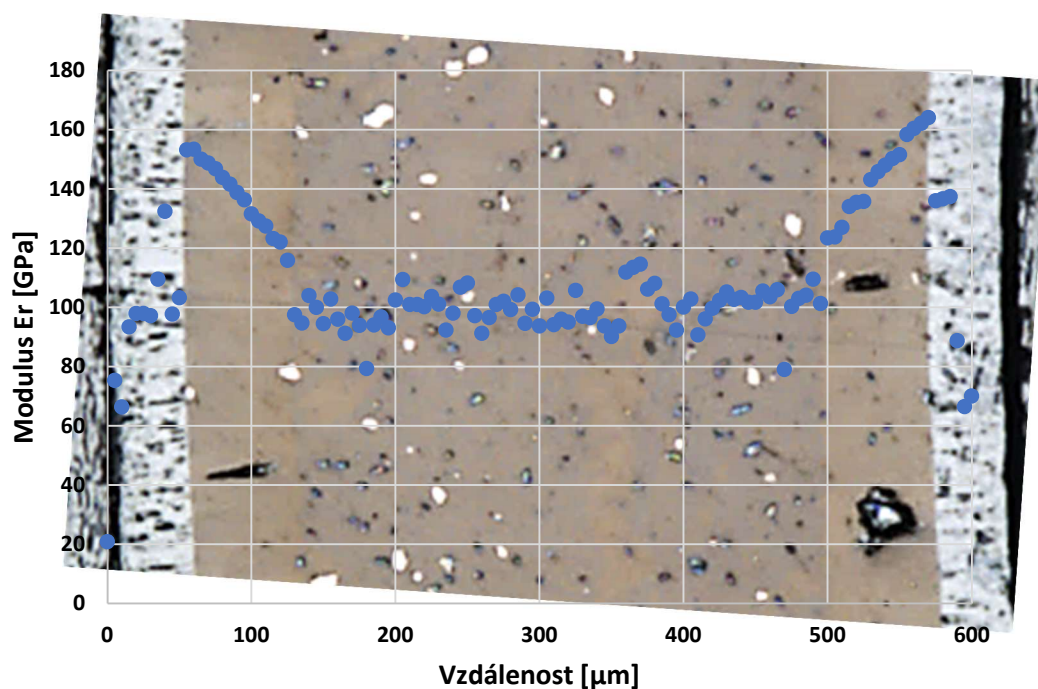
Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti

Obr. 48 a 49 znázorňují průběhy nanotvrdosti a modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče u vzorku 3.



Obr. 48: Průběh nanotvrdości skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 6,47 \pm 0,97$ GPa



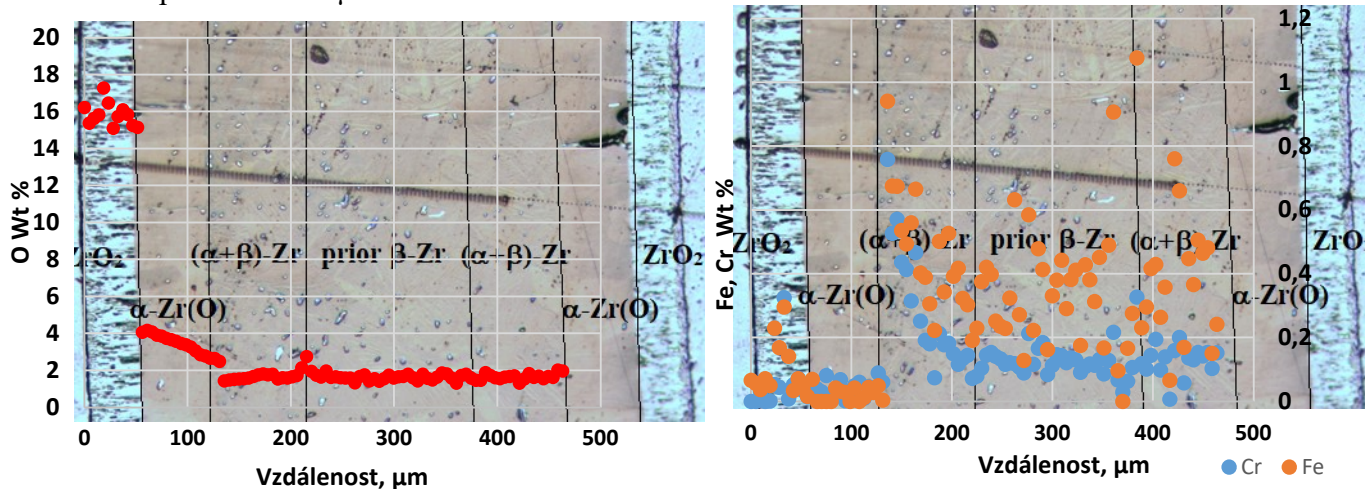
Obr. 49: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 99,67 \pm 6,44$ GPa

Vysoký rozptyl naměřených hodnot nanotvrdości v oblasti původní β -Zr je spojen s velkým stupněm nehomogenity této fáze.

Vyhodnocení chemického složení

Obrázek 50 (v příloze) znázorňuje oblast vzorku, kde byla provedená analýza chemického složení. Na obr. 51 pozorujeme poměrně širokou oblast fáze prior β -Zr. Šířka této fáze činí přibližně 330 μm .



Obr. 51: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 3

Obr. 52: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 3

V oblasti oxidické fáze dosahuje koncentrace kyslíku maximálních hodnot. Maximální hodnota koncentrace kyslíku v oblasti oxidu zirkoničitého činí 17,3%, což odpovídá nestechiometrickému oxidu $\text{ZrO}_{1,34}$.

Prudký pokles koncentrace kyslíku pozorujeme na rozhraní dvou fází $\text{ZrO}_2/\alpha\text{-Zr(O)}$. Po celé šířce fáze $\alpha\text{-Zr(O)}$ je patrný postupný pokles koncentrace kyslíku. Při přechodu do fází prior β -Zr pozorujeme ustálení koncentrace kyslíku v podobě vodorovné přímky ležící přes celou šířku této fáze. Také je nutné podtrhnout kolísání hodnot koncentrace kyslíku, které může být spojeno s přítomností velkého množství lamel fází $\alpha\text{-Zr(O)}$ po celém objemu fázi prior β -Zr. Střední koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr u vzorku č.3 činí $1,64 \pm 0,14$ hm. %.

Z obr. 52 můžeme potvrdit začátek fáze prior β -Zr přibližně na hodnotě od 130 μm díky prudkému zvýšení koncentrace Fe a Cr.

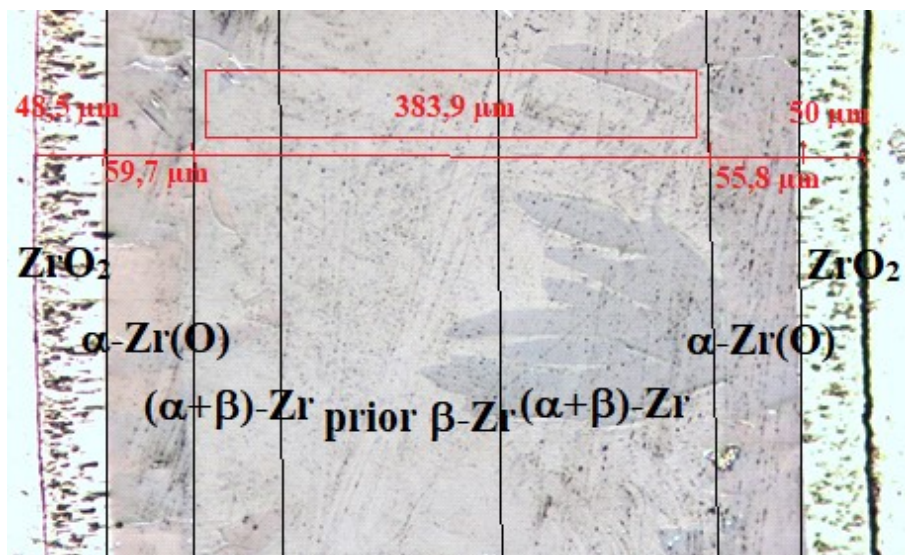
Podle obr. 51 a 52 je patrné, že šířka vnější ZrO_2 činí přibližně 52 μm , a šířka oblasti $\alpha\text{-Zr(O)} + (\alpha+\beta)\text{-Zr}$ činí přibližně 83 μm .

3.3.4 Vzorek 4

Metalografické hodnocení

Vzorek vykazuje celistvou oxidickou vrstvou, která je pórovitá a má sloupcovitý charakter. Také pozorujeme přítomnost černých globulárních a oválných prázdných míst v oblasti rozhraní fází ZrO_2 a $\alpha\text{-Zr(O)}$, což jsou místa, odkud byly (během metalografické přípravy vzorku) odtrhnuta zrna $\alpha\text{-Zr(O)}$ (obr. 53 v příloze).

V mikrostruktuře vzorku č.4 lze rozlišit 4 fázi: vnější oxid ZrO_2 , fáze $\alpha\text{-Zr(O)}$, fáze $(\alpha+\beta)\text{-Zr}$ a fáze prior β -Zr (obr. 54).



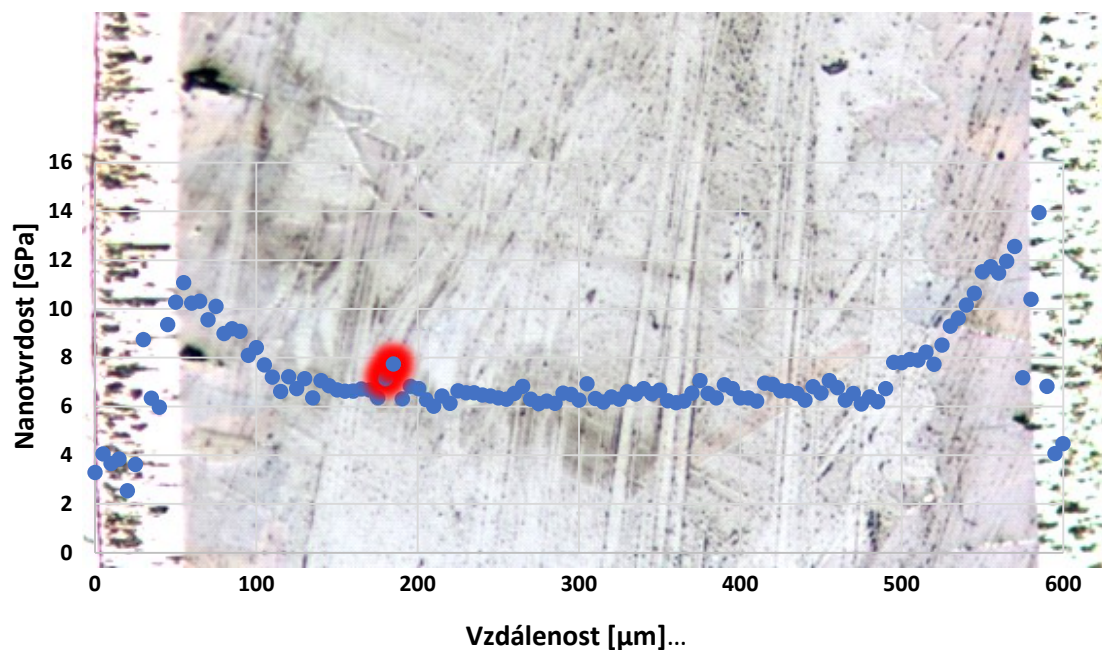
Obr. 54: Označení fází a jejich rozměry u vzorku č. 4

Fáze α -Zr(O) je rovnoměrná a skládá se z velkých protáhlých (ve směru středu trubky) zrn, které mají různé barevné odstíny. Možnou příčinou je fluktuace koncentrace určitých prvků uvnitř fáze. Fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr je poměrně malá a jen jednotlivé protáhlé acikulární útvary mohou zasahovat až k centrální části stěny palivové tyče (obr. 55 v příloze).

Fáze prior β -Zr je relativně široká (ve srovnání s ostatními fázemi) a tuto fázi protínají krátké malé lamely (dlouhé 10 až 50 μm) a globulární a protáhlé jehlicovité útvary fáze α -Zr(O) (obr. 56 v příloze).

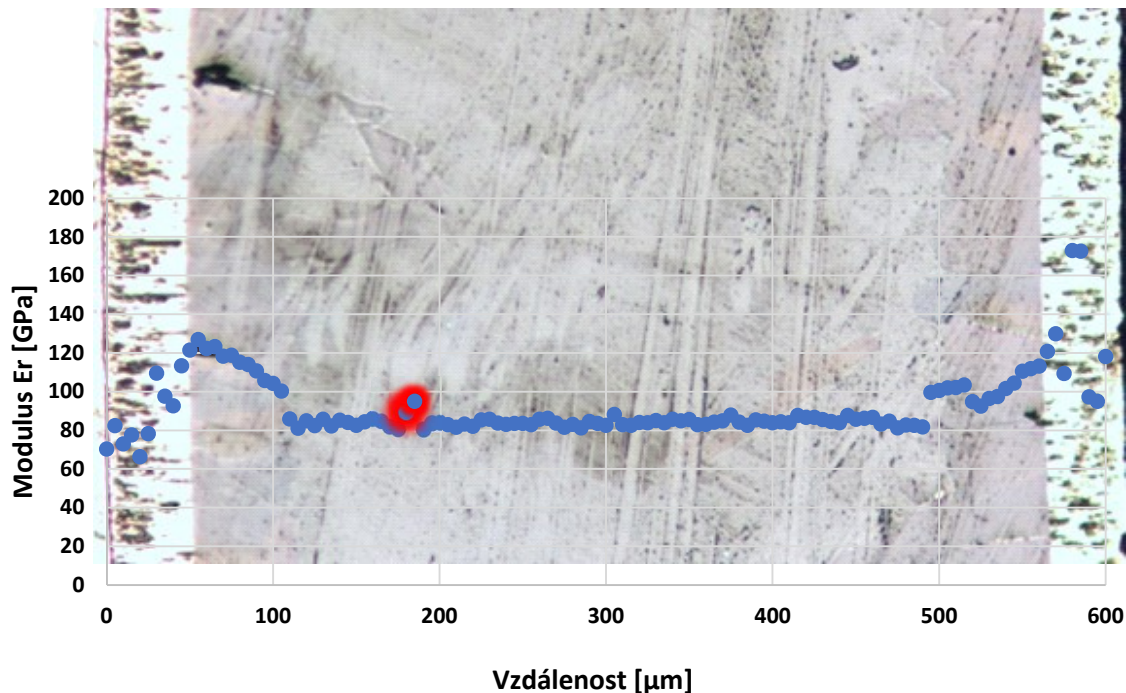
Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti vzorku

Obrázek 57 znázorňuje průběh nanotvrdosti u vzorku č. 4.



Obr. 57: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 6,54 \pm 0,30 \text{ GPa}$



Obr. 58: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 84,33 \pm 2,20$ GPa

Z obr. 57 a 58 je patrné, že fáze prior β -Zr má minimální hodnoty H_{IT} a E_{IT} ve srovnání s ZrO_2 (kde tyto hodnoty nabývají svého maxima) a s α -Zr(O) (kde se tyto hodnoty postupně snižují).

Oblast fáze prior β -Zr je v podobě vodorovné přímky, kde nejsou přítomné žádné velké kolísání hodnot H_{IT} a E_{IT} . Jediné dva body (označené červeně) na vzdálenosti 180 μm a 185 μm , které mají značnou odchylku od středních hodnot H_{IT} a E_{IT} u fáze prior β -Zr odpovídají místu přítomnosti zrna fáze α -Zr(O) (obr. 59 v příloze).

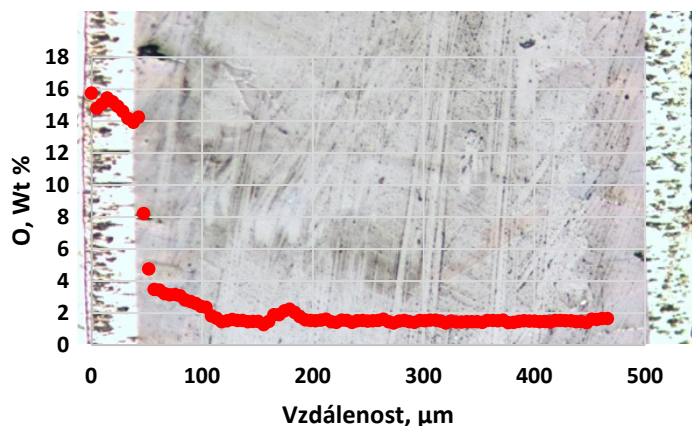
Vyhodnocení chemického složení

Obrázek 60 (v příloze) znázorňuje oblast vzorku, kde byla provedena analýza chemického složení vzorku č. 4.

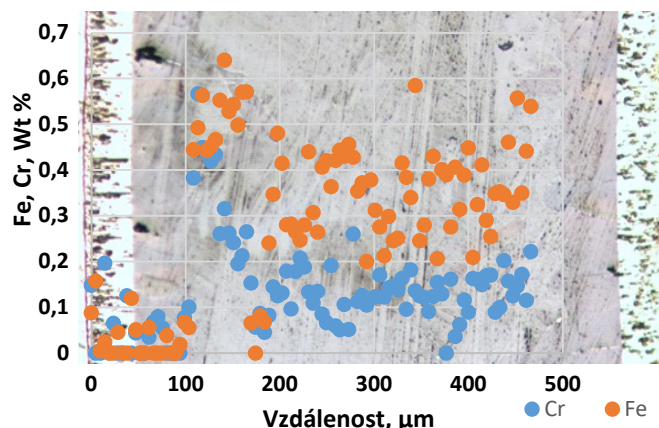
Z obr. 61 vyplývá skutečnost, že u vzorku č. 4 existuje poměrně široká oblast existence fáze prior β -Zr (přibližně od 110 μm do 490 μm).

Tato oblast je relativně homogenní a kolísání hodnoty koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr je minimální. Střední koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr u vzorku č.4 činí $1,48 \pm 0,06$ hm. %. Celkový průběh křivky koncentrace kyslíku v závislosti na vzdálenosti od stěny trubky se opakuje tendence, vyzorované u vzorků č. 1, 2, 3: pozorujeme prudký pokles hodnoty koncentrace kyslíku v místě styku fází ZrO_2 a α -Zr(O) a pomale postupné snižování této hodnoty na rozhraní fází α -Zr(O) a $(\alpha+\beta)$ -Zr, v oblasti existenci fáze prior β -Zr je křivka v podobě vodorovné přímky.

Maximální hodnota koncentrace kyslíku v oblasti oxidu zirkoničitého činí 15,7%, což odpovídá nestechiometrickému oxidu $ZrO_{1,21}$.



Obr. 61: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 4



Obr. 62: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 4

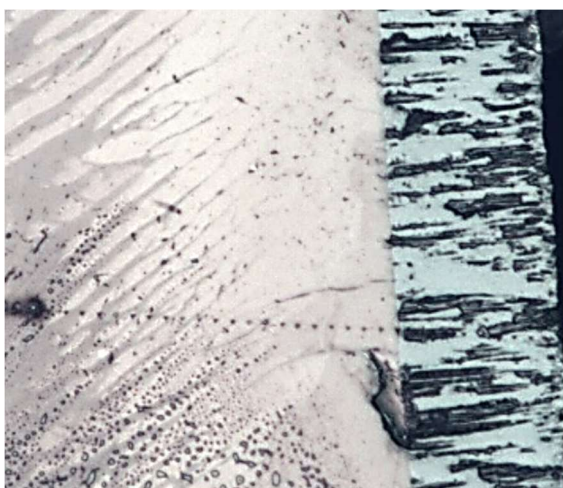
Z obr. 62 můžeme potvrdit začátek fáze prior β -Zr přibližně na hodnotě od 108 μm díky prudkému zvýšení koncentrace Fe a Cr.

Podle obr. 61 a 62 je patrné, že šířka vnější ZrO_2 činí přibližně 47 μm , a šířka oblasti α -Zr(O) + (α + β)-Zr činí přibližně 70 μm .

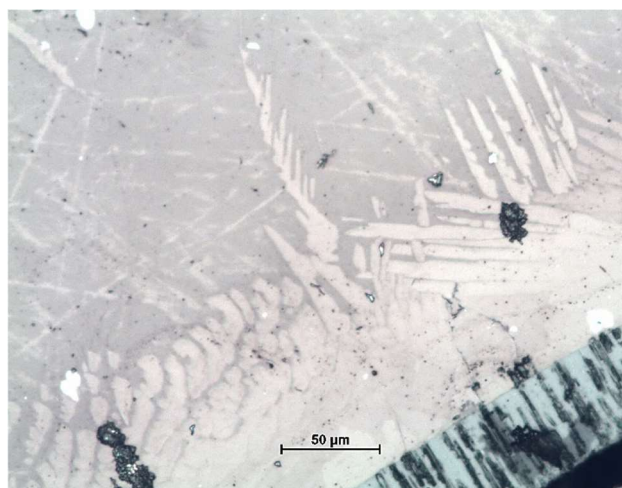
3.3.5 Vzorek 5

Metalografické hodnocení

Snímek výseku prstence vzorku (obr. 63 v příloze) znázorňuje drobné protáhlé tmavé útvary, vzniklé po metalografické přípravě vzorku (bývalé místa zrn fáze α -Zr(O)), celistvou oxidickou vrstvou a bohatou morfologií fáze (α + β)-Zr.



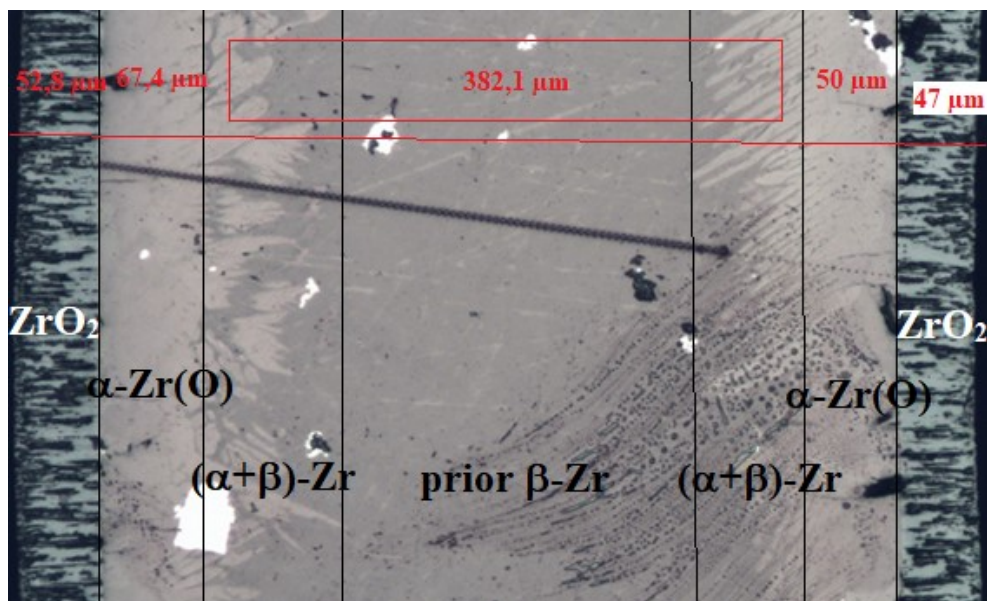
Obr. 64: Fázi α -Zr(O) a (α + β)-Zr v místě indentace



Obr. 65: Fázi α -Zr(O) a (α + β)-Zr

Fáze ZrO_2 má sloupcovitou morfologii. K oxidické fázi je přilehlá fáze α -Zr(O), která se skládá z velkých polyedrických zrn. Oblast existence této souvislé rovnoměrné vrstvy α -Zr(O) je omezená vrstvou fáze (α + β)-Zr (obr. 64, 65). Fáze (α + β)-Zr má bohatou morfologii

a zahrnuje převážně Widmanstättenovou strukturu s paralelními α -destičkami. Lze také pozorovat útvary s hrubozrnnou, deskovitou strukturou.



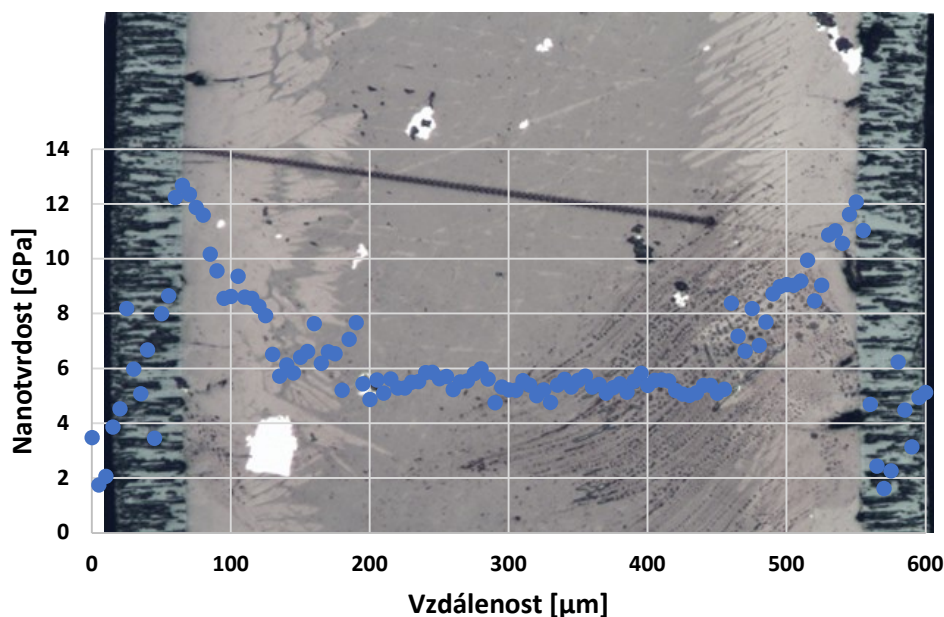
Obr. 66: Fáze a jejich rozměry u vzorku 5

U slitiny Zry-4W po VTO se za uvedených podmínek dají rozlišit v mikrostruktuře 4 fáze: vnější oxid ZrO_2 , fáze α -Zr(O), fáze $(\alpha+\beta)$ -Zr a fáze prior β -Zr (obr. 66).

Vzorek 5 vykazuje kompaktní oblast fáze prior β -Zr, která je vysoce homogenní a obsahuje pouze ojedinělé útvary fáze α -Zr(O) (obr. 67 v příloze).

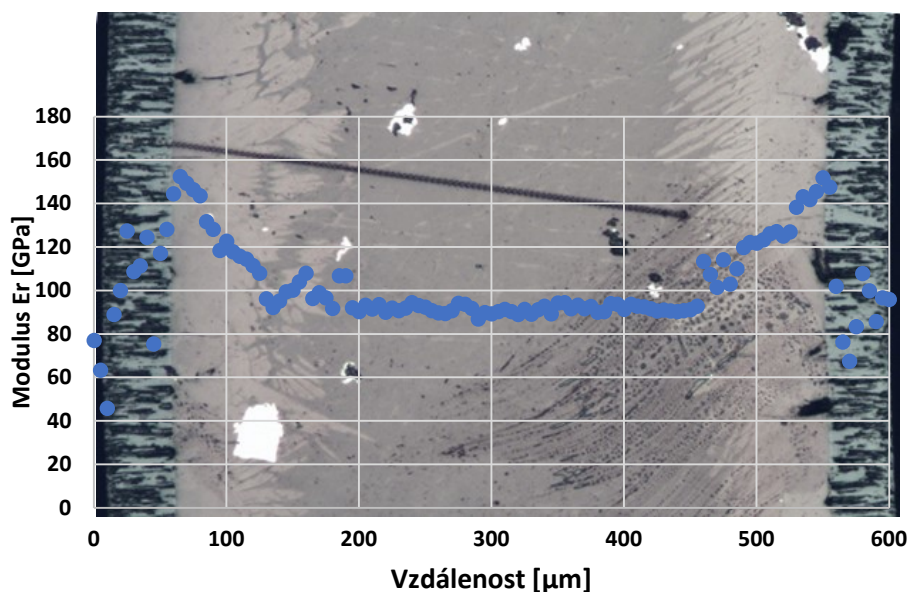
Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti

Průběhy nanotvrdosti a modulu pružnosti ukazují, že fáze prior β -Zr je vysoce homogenní (bez výrazných fluktuací hodnot H_{IT} a E_{IT} v oblasti fáze prior β -Zr) a má minimální (ve srovnání s ostatními fázemi) hodnoty H_{IT} a E_{IT} .



Obr. 68: Průběh nanotvrdosti skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,46 \pm 0,46$ GPa



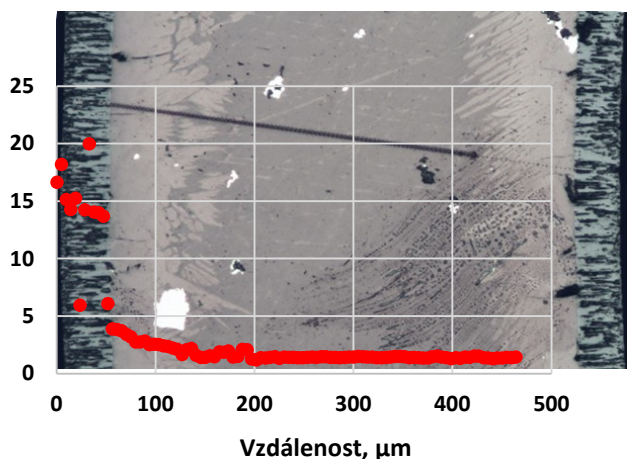
Obr. 69: Průběh modulu pružnosti skrz stěnu palivové tyče

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 92,02 \pm 3,28$ GPa

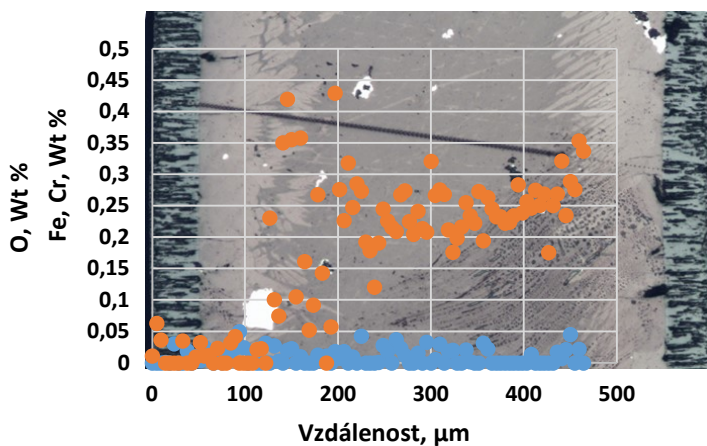
Oblast existence fáze prior β -Zr pozorujeme na grafech v podobě vodorovné přímky (obr. 68, 69).

Vyhodnocení chemického složení

Obrázek 70 (v příloze) znázorňuje oblast vzorku, kde byla provedená analýza chemického složení vzorku č. 5.



Obr. 71: Průběh koncentrace kyslíku skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 5



Obr. 72: Průběh koncentrace Fe a Cr skrz stěnu palivové tyče u vzorku č. 5

Z obr. 71 je patrné, že u vzorku č. 5 v oblasti měření chemického složení se vyskytuje poměrně široká a homogenní oblast fáze prior β -Zr (přibližně od 150 μm do 450 μm). Střední koncentrace kyslíku v oblasti prior β -Zr u vzorku č.5 činí $1,41 \pm 0,06$ hm. %.

Celkový průběh křivky koncentrace kyslíku v závislosti na vzdálenosti od stěny trubky opakuje tendenci vyzorovanou u ostatních vzorků: pozorujeme prudký pokles hodnoty

koncentrace kyslíku na rozhraní $ZrO_2/\alpha-Zr(O)$ a postupný pokles této hodnoty na rozhraní $\alpha-Zr(O)/(\alpha+\beta)-Zr$, v oblasti existence fáze prior $\beta-Zr$ je křivka v podobě vodorovné přímky.

Maximální hodnota koncentrace kyslíku v oblasti oxidu zirkoničitého činí 20%, což odpovídá nestechiometrickému oxidu $ZrO_{1,55}$.

Z obr. 72 můžeme potvrdit začátek fáze prior $\beta-Zr$ přibližně na hodnotě od 130 μm díky prudkému zvýšení koncentrace Fe a Cr.

Podle obr. 71 a 72 je patrné, že šířka vnější ZrO_2 činí přibližně 47 μm , a šířka oblasti $\alpha-Zr(O) + (\alpha+\beta)-Zr$ činí přibližně 93 μm .

4 Diskuse

V rámci této práce bylo hodnoceno pět vzorků. Čtyři vzorky jsou ze slitiny Zry-4W, jeden vzorek je ze slitiny M2. Vzorek č.4 byl před VTO předoxidován při 500°C po dobu 30 dnů.

Metalografické hodnocení vzorků ukázalo, že zkoumané vzorky mají pórovitou oxidickou vrstvu ZrO_2 s výraznou sloupcovitou morfologií a také mají fáze $\alpha-Zr(O)$ s morfologií rozměrných polyedrických zrn. Také u všech pěti vzorků lze ve struktuře rozlišit čtyři fáze: vnější oxid ZrO_2 , fáze $\alpha-Zr(O)$, fáze $(\alpha+\beta)-Zr$ a fáze prior $\beta-Zr$. U všech vzorků se ve fázi původní $\beta-Zr$ vyskytují zrna fáze $\alpha-Zr(O)$. Hustota těchto zrn klesá směrem do středu průřezu trubky. Pomocí analýzy chemického složení bylo zjištěno, že u všech vzorků se vnější oxidická vrstva vyskytuje v podobě nestechiometrické sloučeniny ZrO_x s x od 1,21 do 1,55.

U vzorků č.1 a č.2 pozorujeme v některých místech odlupování oxidické vrstvy a poměrně velké množství prázdných míst, které zůstaly po výtrhaných zrnech $\alpha-Zr(O)$ během metalografické přípravy vzorku, což je spojeno s vysokou hodnotou tlakových napětí na rozhraní oxid/kov. Ke zvýšení těchto napětí dochází se zvýšením teploty v důsledku zvýšení objemu fáze ZrO_2 a fázových transformací v oxidu. Porušení oxidu je usnadněno procesem nafukování a deformací palivového článku během zahřívání. Ostatní vzorky mají neporušenou oxidickou vrstvu.

U vzorků č.1 a č.5 je vrstva $\alpha-Zr(O)$ nerovnoměrná a nemá výrazné rozhraní s fází $(\alpha+\beta)-Zr$. Zrna $\alpha-Zr(O)$ ve fázi $(\alpha+\beta)-Zr$ u těchto vzorků mají Widmanstättenovou morfologii s paralelními destičkami a také hrubé deskovité útvary, které rostou z fáze $\alpha-Zr(O)$ směrem k centrální části stěny trubky. Naopak, u ostatních vzorků pozorujeme výrazné rozhraní mezi fázemi $\alpha-Zr(O)$ a $(\alpha+\beta)-Zr$. Fáze $\alpha-Zr(O)$ je rovnoměrná a zrna této fáze se v $(\alpha+\beta)-Zr$ vyskytují v podobě protáhlých jehlicovitých a deskovitých útvarů.

Vzorky č.2 a č.3 mají vysoce nehomogenní fáze prior $\beta-Zr$, která je „protnutá“ zrny fáze $\alpha-Zr(O)$. Tato nehomogenita způsobuje kolísání hodnot H_{IT} a E_{IT} . Koncentrace kyslíku v oblasti fáze prior $\beta-Zr$ u těchto vzorků je zvýšená ve srovnání s ostatními vzorky.

Ostatní vzorky vykazují vysoce homogenní fáze prior $\beta-Zr$ s ojedinělými zrny $\alpha-Zr(O)$.

Výsledné hodnoty rozměrů fází v mikrostruktuře u vzorků č.1-5 po procesu vysokoteplotní oxidaci jsou zapsané do tabulky č. 4.

Béžovou barvou jsou označené rozměry vnější vrstvy ZrO_2 v oblasti nanoindentace a v oblasti hodnocení chemického složení. Největší tloušťku této vrstvy pozorujeme u vzorku č.2, který byl vystaven největší teplotě během VTO. Naopak, minimální hodnoty tloušťky vnější vrstvy ZrO_2 byly naměřené u vzorku č. 4.

Zelený sloupec znázorňuje šířky fáze prior β -Zr. Díky těmto hodnotám lze posuzovat odolnost stěny trubky vůči křehkému porušení, protože fáze prior β -Zr má vyšší tažnost, vyšší houževnatost a nižší tvrdost ve srovnání s ostatními fázemi. Podle uvedených dat je vidět, že vzorek č. 1 má nejmenší šířku této fáze a vzorek č.4 má největší šířku prior β -Zr, což znamená, že vzorek č.1 by měl být více náchylný ke křehkému porušení než vzorek č.4.

Tab. 4: Rozměry fází v oblasti nanoindentace a v oblasti hodnocení chemického složení

Číslo vzorku	Teplota vzorku [°C]/čas [min]	Rozměry v oblasti nanoindentace [μm]							Rozměry v oblasti hodnocení chem. složení [μm]	
		Vnější ZrO ₂	α -Zr(O)	($\alpha+\beta$)-Zr + prior β -Zr	α -Zr(O)	Vnitřní ZrO ₂	Kontrolní součet	prior β -Zr	Vnější ZrO ₂	α -Zr(O) + ($\alpha+\beta$)-Zr
1	1200/5	50	58	383	65,5	50	606,5	255	49	133
2	1400/1,5	54,8	90	337	80	55,9	617,7	290	54	144
3	1300/2	51,3	78,3	362,7	74,3	50,9	617,5	330	52	83
4	1200/5	48,5	59,7	383,9	55,8	50	597,9	375	47	70
5	1200/5	52,8	67,4	382,1	50	47	599,3	260	47	93

Šířka „houževnaté“ zóny také může být hodnocena podle rozměru fází ($\alpha+\beta$)-Zr +prior β -Zr, protože z grafů závislosti H_{IT} a E_{IT} na vzdálenosti od okraje stěny trubky pozorujeme, že mechanické vlastnosti fáze ($\alpha+\beta$)-Zr jsou podobné vlastnostem fáze prior β -Zr a kolísání hodnot H_{IT} a E_{IT} v oblasti ($\alpha+\beta$)-Zr především závisí na distribuci kyslíku a množství a morfologie zrn fáze α -Zr(O). Z toho důvodu plyne, že popis rozměrů „houževnaté“ oblasti vzorku musí být vždy doprovázen podrobným popisem mikrostruktury vzorku a analýzou distribuce kyslíku skrz celou šířku stěny trubky. Vzorky č. 1, 4 a 5 mají přibližně stejné hodnoty šířky ($\alpha+\beta$)-Zr +prior β -Zr. Vzorek č.2 má nejmenší šířku této zóny ve srovnání s ostatními vzorky, přitom ale má nejlepší mechanické vlastnosti s ohledem na odolnost proti křehkému porušení.

Tab. 5: Hodnoty H_{IT} , E_{IT} a střední koncentrace kyslíku

Číslo vzorku	Teplota vzorku [°C]/čas [min]	V oblasti nanoindentace		V oblasti hodnocení chem. složení
		H_{IT} [GPa]	E_{IT} [GPa]	Koncentrace kyslíku v prior β -Zr [hm.%]
1	1200/5	6,90 \pm 0,19	81,99 \pm 1,29	1,59 \pm 0,22
2	1400/1,5	4,72 \pm 1,45	58,16 \pm 1,45	1,94 \pm 0,23
3	1300/2	6,47 \pm 0,97	99,67 \pm 6,44	1,64 \pm 0,14
4	1200/5	6,54 \pm 0,30	84,33 \pm 2,20	1,48 \pm 0,06
5	1200/5	5,46 \pm 0,46	92,02 \pm 3,28	1,41 \pm 0,06

Z dat šířky oblastí α -Zr(O) nebo také součtu α -Zr(O) + ($\alpha+\beta$)-Zr lze posoudit míru prooxidace vzorků. Protože se zvýšením teploty a časem prodlevy na této teplotě během VTO se usnadňuje proces difúze atomů kyslíku do míst kovové mřížky s minimální koncentrací kyslíku. Tím vzrůstá obsah kyslíku i v oblasti fází α -Zr(O), ($\alpha+\beta$)-Zr a prior β -Zr. Tato

tendence je vidět při porovnání vzorků č.2 a č.4. U vzorku č.2 pozorujeme maximální hodnoty šířky fází α -Zr(O) a součtu α -Zr(O) + (α + β)-Zr kvůli expozici na teplotě 1400°C.

Naopak u vzorku č.4 pozorujeme minimální šířky těchto oblastí.

Výsledné hodnoty H_{IT} , E_{IT} a střední koncentrace kyslíku jsou zapsané do tabulky č. 5.

Při porovnání vzorku č.1 (1200°C/5min/ Zry-4W/bez predoxidace) a vzorku č.4 (1200°C/5min/ Zry-4W/predoxidovaný) (tab. 6) je nutné podtrhnout, že predoxidovaný vzorek

Tab.6: Porovnání vzorků č. 1 a 4

	Vzorek č.1 (1200°C/5min/Zry-4W/ bez predoxidace)	Vzorek č.4 (1200°C/5min/Zry-4W/ predoxidovaný)
Šířka fáze prior β -Zr [μ m]	255	375
H_{IT} [GPa]	6,90 \pm 0,19	6,54 \pm 0,30
E_{IT} [GPa]	81,99 \pm 1,29	84,33 \pm 2,20
Koncentrace kyslíku v prior β -Zr [hm.%]	1,59 \pm 0,22	1,48 \pm 0,06
Charakter prior β -Zr	Vysoká homogenita, ojedinělé zrna α -Zr(O), v některých zónách zrna α -Zr(O) protínají prior β -Zr skrz celou šířku	vysoká homogenita, ojedinělé zrna α -Zr(O)
Tloušťka fáze ZrO ₂ [μ m]	50	48,5
Celistvost ZrO ₂	odlupování	neporušená

na rozdíl od nepredoxidovaného má menší koncentrace kyslíku ve fázi prior β -Zr, větší šířku fáze prior β -Zr a větší součet šířky (prior β -Zr + (α + β)-Zr) (viz. tab. č.5). Na rozdíl od vzorku č.1, vzorek č.4 má nižší hodnoty H_{IT} a E_{IT} (což má pozitivní vliv na tažnost a houževnatost

Tab.7: Porovnání vzorků č. 1 a 5

	Vzorek č.1 (1200°C/5min/Zry-4W/ bez predoxidace)	Vzorek č.5 (1200°C/5min/M2/ bez predoxidace)
Šířka fáze prior β -Zr [μ m]	255	260
H_{IT} [GPa]	6,90 \pm 0,19	5,46 \pm 0,46
E_{IT} [GPa]	81,99 \pm 1,29	92,02 \pm 3,28
Koncentrace kyslíku v prior β -Zr [hm.%]	1,59 \pm 0,22	1,41 \pm 0,06
Charakter prior β -Zr	Vysoká homogenita, ojedinělé zrna α -Zr(O), v některých zónách zrna α -Zr(O) protínají prior β -Zr skrz celou šířku	Fáze je vysoce homogenní a obsahuje pouze ojedinělé útvary fáze α -Zr(O)
Tloušťka fáze ZrO ₂ [μ m]	50	52,8
Celistvost ZrO ₂	odlupování	neporušená

tohoto vzorku) a má neporušenou oxidickou vrstvu. Z toho plyne, že předoxidace za vhodně zvolených podmínek má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti vzorku a zvyšuje jeho odolnost proti porušení během VTO.

Při porovnání vzorku č.1 (1200°C/5min/ Zry-4W/bez předoxidace) a vzorku č.5 (1200°C/5min/ M2/bez předoxidace) (tab. 7) pozorujeme u vzorku č. 5 menší hodnotu nanotvrdosti a menší koncentrace kyslíku ve fázi prior β -Zr. Přestože oba vzorky mají podobnou šířku fáze prior β -Zr, vzorek č.1 vykazuje menší homogenitu fáze prior β -Zr (větší množství zrn α -Zr(O)) a je více poškozený (odlupování vnější fáze ZrO₂ a větší počet prázdných míst po zmech fáze α -Zr(O) po metalografické přípravě).

Porovnání vzorků č.4 (1200°C/5min/ Zry-4W/předoxidovaný) a č.5 (1200°C/5min/ M2/bez předoxidace) (tab. 8) znázorňuje skutečnost, že tyto vzorky mají vysoce homogenní prior β -Zr a neporušenou vnější oxidickou vrstvu. Na rozdíl od předoxidovaného vzorku slitiny Zry-4W, vzorek slitiny M2 má menší koncentrace kyslíku v prior β -Zr a menší hodnotu H_{IT} . Vzorek č.4 má výrazně větší šířku fáze prior β -Zr. Při pohledu na mikrostruktury porovnaných vzorků je vidět, že na rozdíl od vzorku č.5 má předoxidovaný vzorek slitiny Zry-4W výraznější rozhraní α -Zr(O)/ ($\alpha+\beta$)Zr a menší šířku fáze ($\alpha+\beta$)-Zr. Z toho plyne, že vzorek č.4 by měl mít větší odolnost vůči porušení během LOCA, než vzorek č.5.

Tab.8: Porovnání vzorků č. 4 a 5

	Vzorek č.4 (1200°C/5min/Zry-4W/ předoxidovaný)	Vzorek č.5 (1200°C/5min/M2/ bez předoxidace)
Šířka fáze prior β -Zr [μ m]	375	260
H_{IT} [GPa]	6,54±0,30	5,46±0,46
E_{IT} [GPa]	84,33±2,20	92,02±3,28
Koncentrace kyslíku v prior β -Zr [hm. %]	1,48±0,06	1,41±0,06
Charakter prior β -Zr	vysoká homogenita, ojedinelé zrna α -Zr(O)	fáze je vysoce homogenní a obsahuje pouze ojedinelé útvary fáze α -Zr(O)
Tloušťka fáze ZrO ₂ [μ m]	48,5	52,8
Celistvost ZrO ₂	neporušená	neporušená

Z vyhodnocených lokálních změn ve struktuře a z naměřených výsledků je patrné, že odolnost materiálu po VTO závisí na mnoha faktorech, mezi které patří teplota, doba expozice, složení a obsah legujících prvků (zejména H, O, Fe, Cr) a další. Z toho důvodu lze usuzovat, že odvození jediného bezpečnostního kritéria platného pro zirkoniové slitiny, které se používají v jaderném průmyslu, je velmi složitá věc.

5 Závěr

Tato práce se zabývá hodnocením mikrostruktury a lokálních mechanických vlastností u pěti vzorků ze slitin zirkonia pomocí metody nanoindentace. Čtyři vzorky jsou ze slitiny Zry-4W a jeden vzorek je ze slitiny M2. Vzorky byly podrobeny vysokoteplotní oxidaci v páře a zchlazeny ve směsi vody a ledu. Byla podrobně popsána mikrostruktura, vyhodnoceny rozměry jednotlivých fází, stanoveny hodnoty nanoindentační tvrdosti a modulu pružnosti fáze prior β -Zr a vyhodnoceno chemické složení uvnitř stěny palivové trubky u každého vzorku. Bylo zjištěno, že:

- Odolnost materiálu po VTO závisí na mnoha faktorech (teplota, doba oxidace, složení, obsah legujících prvků (zejména H, O, Fe, Cr));
- K degradaci ochranných vlastností oxidu dochází se zvýšením teploty;
- Předoxidace má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti vzorku a zvyšuje jeho odolnost proti porušení během VTO;
- Za stejných podmínek slitina M2 má větší odolnost proti porušení než slitina Zry-4W;
- Za stejných podmínek slitina M2 má menší odolnost proti porušení než předoxidovaná slitina Zry-4W;
- Popis rozměrů „houževnaté“ oblasti vzorku musí být vždy doprovázen podrobným popisem mikrostruktury vzorku a analýzou distribuce kyslíku skrz celou šířku stěny trubky;
- U všech vzorků se vnější oxidická vrstva vyskytuje v podobě nestechiometrické sloučeniny ZrO_x s x od 1,21 do 1,55. Je možné, že by v budoucnu bylo přínosné prozkoumat vliv koncentrace kyslíku v ZrO_x na chování slitiny po VTO;
- V oblasti začátku fáze prior β -Zr se vyskytuje výrazný prudký nárůst koncentrace Fe a Cr (tzv. koncentrační val), což je spojeno s přítomností těžkých precipitátů $Zr(Fe,Cr)_2$. Je možné, že by v budoucnu bylo přínosné prozkoumat podrobněji tento jev a vliv těchto precipitátů na vlastnosti fáze prior β -Zr.

Náplň této práce byla stanovená podle požadavků UJP Praha tak, aby navazovala na již probíhající výzkum, který je dlouhodobý a je zaměřený na upřesnění a vývoj bezpečnostních kritérií pro zirkoniové slitiny, které se používají k výrobě palivových trubek v oblasti jaderné energetiky.

Výsledné hodnoty, které byly naměřené v této práci, budou dále zpracovány v rámci tohoto výzkumu.

Použitá literatura

- [1] YOUNG, David A. *Phase diagrams of the elements*. United States: N. p., 1975. Web. doi:10.2172/4010212, NSA-33-026618.
- [2] ЧЕРНЯЕВА, Т.П., ГРИЦИНА, В.М.: *Особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb*, НИЦ ХФТИ, Харьков, УДК 621.78.620.186.1, 2010.
- [3] CHUNG, H.M. *Difference in Behavior of Sn and Nb in Zr Metal and Oxide*. SEGFEM Topical Meeting on LOCA Issues. Argonne, Illinois, USA, 1738-5733(pISSN), 2004.
- [4] ЭНЕРГЕТИКА. ТЭС и АЭС. Online: <https://tesiaes.ru/?p=13699> (cit. 7.8.2021)
- [5] OKAMOTO, H. *Alloy Phase Diagrams for Binary Alloys*, Metals Park, ASM Handbook International, ISBN-13: 978-1-62708-070-5, 2010.
- [6] АЖАЖА В.М., ВЬЮГОВ П.Н., ЛАВРИНЕНКО С.Д. *Цирконий и его сплавы*. Харьков, НИЦ ХФТИ, УДК 669.296, 1978.
- [7] ЗАЙМОВСКИЙ, А.С. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. Атомная энергия., т.45, No6, Москва, 1978.
- [8] АТІ. Zirconium Alloys. Online: https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/zirconium/alloy/Zr_nuke_waste_disposal_v2.pdf (cit. 10.8.2021)
- [9] STRAUMAL B. a GORNAKOVA A. *Effective Temperature of High Pressure Torsion in Zr-Nb Alloys*, High Temperature Materials and Processes 31(4-5), 2012.
- [10] СТУКАЛОВ, А.И. *Структурно-фазовое состояние сплава Zr-2,5%Nb после свч-термообработки*, Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл», НИЦ ХФТИ, Харьков, 1998.
- [11] ПОГОСОВ, А.Ю. *Технические средства управления ядерными реакторами с водой под давлением для АЭС*, Наука и техника, Одесса, 2012 г.
- [12] ČEZ. Online: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedieenergetik/03/princip_2.html (cit. 20.8.2021)
- [13] ČEZ. Online: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/nuklearni/k35.htm> (cit. 20.8.2021)
- [14] Power Reactor Information System. Glossary. Online: <https://pris.iaea.org/PRIS/Glossary.aspx> (cit. 25.8.2021)
- [15] Wikipedia. Online: https://ru.wikipedia.org/wiki/Ядерные_реакторы (cit. 25.8.2021)
- [16] TECHMANIA. Online: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/atomy-castice/jaderna-elektrarna/jaderny-reaktor> (cit. 25.8.2021)
- [17] BSTUDY. Online: https://bstudy.net/896004/tehnika/aktivnaya_zona_reaktora (cit. 26.8.2021)
- [18] ATOM INFO. Online: <https://atominfo.cz/2013/12/havarie-spojene-se-ztratou-chladiva/> (cit. 26.8.2021)
- [19] GRANDJEAN, C., HACHE, G. *A State-of-the-Art Review of Past Programs Devoted to Fuel Behavior under Loss-of-Coolant Conditions*. Part 3. - Cladding Oxidation. Resistance to

Quench and Post-Quench Loads. [Výzkumná zpráva DPAM/SEMCA 2008-093.]. IRSN, 2008, p. 239.

[20] ЛИ, Э.В. *Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления*, НИТУ «МИСиС», Москва, 2014.

[21] КАШКАРОВ, Е.Б. *Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr 1Nb вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода*, НИ ТПУ, Томск, 2018.

[22] BILLONE, M. - YAN, Y. - BURTSEVA, T.: High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110. [Výzkumná zpráva]. Argonne, Argonne National Laboratory, 2009, p. 433.

[23] VRTÍLKOVÁ, V., NOVOTNÝ, L., KOLENČÍK, J. *Termomechanické vlastnosti Zr-slitin po vysokoteplotních přechodech*. [Výzkumná zpráva UJP1204]. Praha, UJP Praha Zbraslav a.s., 2006, 38 s.

[24] BLÁHOVÁ, O., ŠUTTA, P., MEDLÍN, R. *Prvkové složení mikrostruktura a mechanické vlastnosti Zr-slitin* [Výzkumná zpráva], ZČU a NTC, Plzeň, 6.7.2006

[25] NÉGYESI, M. a kolektiv. *Microstructure evolution in Zr1Nb fuel cladding during high temperature oxidation*. Journal of Nuclear Materials, 2011, roč. 416, č. 3, s. 298-302

[26] АСМОЛОВ, В.Г., СМИРНОВ, В.П., ЛЕЩЕНКО, А.Ю.: *Поведение сплава Э-125 при высокотемпературном окислении*, Росэннергоатом, Москва, 2009.

[27] NÉGYESI, M.: *Kinetika růstu vrstvy α -Zr(O) ve slitině Zr1Nb* [Bakalářská práce]. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2007.

[28] VŠCHT. Online: https://clab.vscht.cz/rtg/vyzkum?reset_infoboxy. (cit. 6.4.2022)

[29] VÍRAGOVÁ P. *Hodnocení lokálních mechanických vlastností a mikrostrukturních změn zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci* [Bakalářská práce]. ŽČU, 2017, Plzeň.

[30] ARTISAN TECHNOLOGY GROUP. Online: <https://www.artisanng.com/Scientific/77156-1/Nikon-Epiphot-200-Inverted-Metallurgical-Microscope> (cit. 10.4.2022)

[31] JEOL. Online: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html> (cit. 10.4.2022)

[32] ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. Online: <https://emicroscope.ru/microscopes/rastr/pole/jsm-7610f.html> (cit. 11.4.2022)

[33] OXFORD INSTRUMENTS. Online: <https://nano.oxinst.com/products/eds/> (cit. 11.4.2022)

[34] BRUCKER. Online: <https://www.bruker.com/ru/products-and-solutions/test-and-measurement/nanomechanical-test-systems/hysitron-ti-premier-Nanoindenter.html> (cit. 12.4.2022)

[35] VUT. Online: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=208470 (cit. 3.4.2022)

[36] BLÁHOVÁ, Olga. *Investigation of local mechanical properties of zirconium alloys using nanoindentation*. Chemické Listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 163-166, ISSN 0009-2770.

PŘÍLOHA č. 1

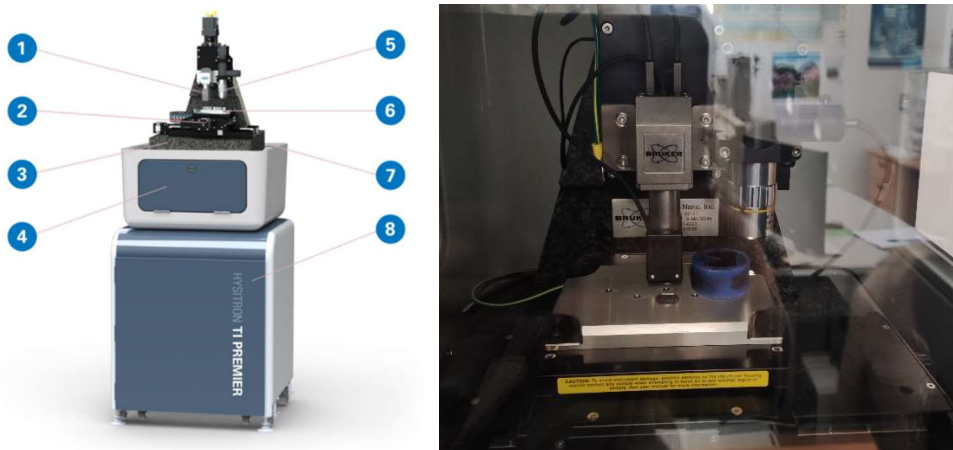
Řádkovací elektronový mikroskop JSM-7600F



Obr. 15: JSM-7600F Schottky Field Emission SEM v NTC ZČU (zleva) a proces zakládání vzorku do uzavírací komory (zprava).

PŘÍLOHA č. 2

Nanoindentor Brucker TI Premier



Obr. 17 Základní konfigurace TI Premier (vlevo): 1 – převodník s in-situ zobrazováním, 2 – Automatizována instalace (automated staging), 3 – metrologická podložka ze žuly (metrology-grade granite), 4 – antivibrační podložka, 5 – vysokorozlišovací optický systém, 6 – univerzální sklíčovadlo na vzorky, 7 - skříň pro izolaci prostředí, 8 - ovládání. Nanoindentor v NTC ZČU (vpravo) [34]

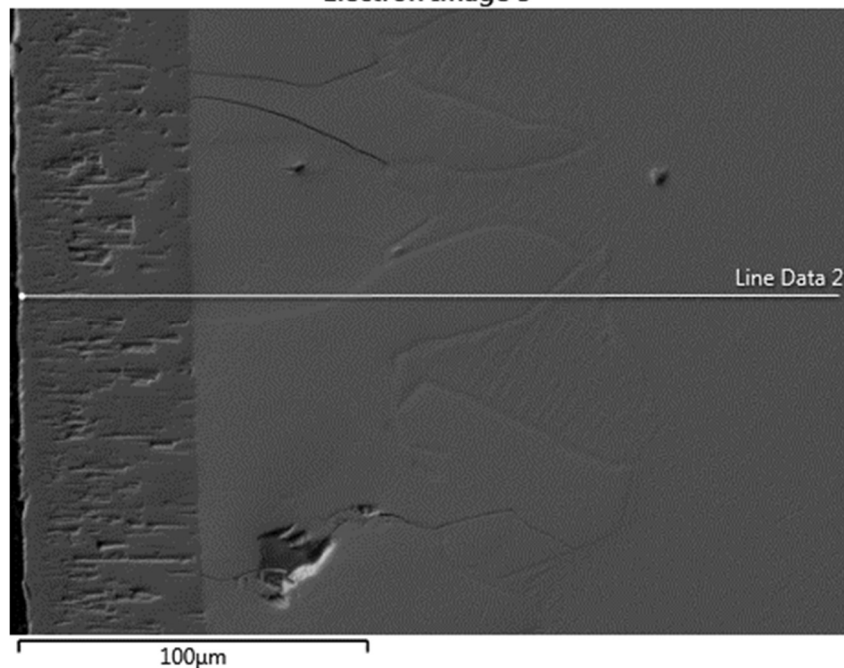
PŘÍLOHA č. 3

Snímky mikrostruktury vzorku č.1



Obr. 25: Mikrostruktura fáze prior β -Zr u vzorku č.1

Electron Image 3



Obr. 28 Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.1

PŘÍLOHA č. 4

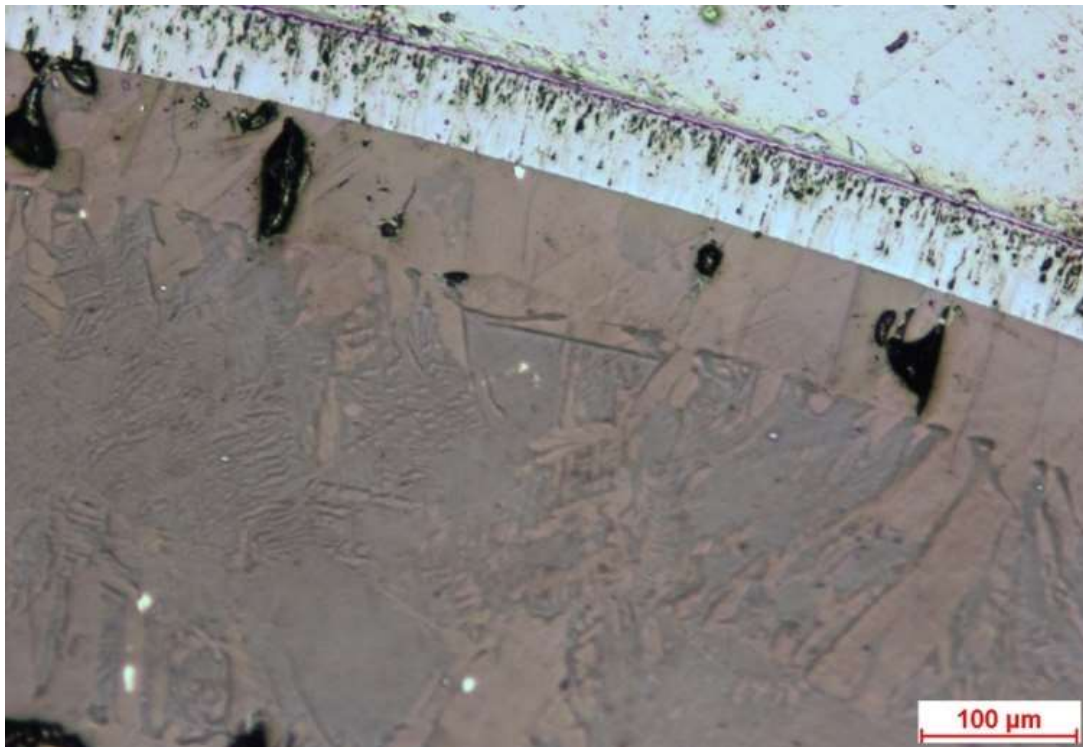
Snímky mikrostruktury vzorku č.2



Obr. 32 Nárůst oxidické vrstvy



Obr. 33 Odlupování vnější vrstvy ZrO₂

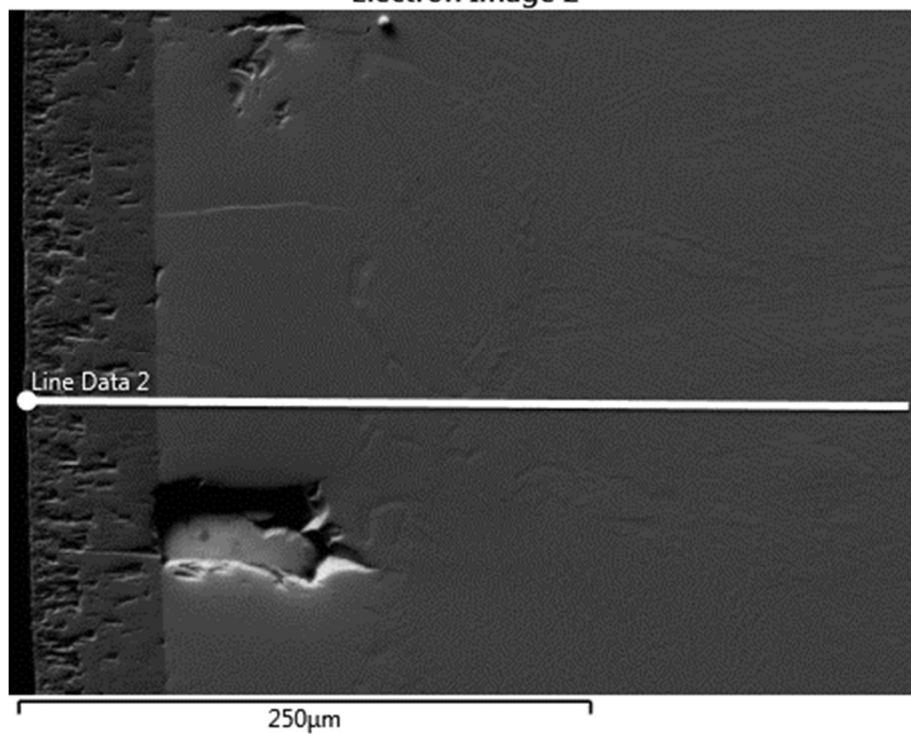


Obr. 35 Fázi ZrO₂ α -Zr(O), (α + β)-Zr a prior β -Zr



Obr. 36 Fáze prior β -Zr

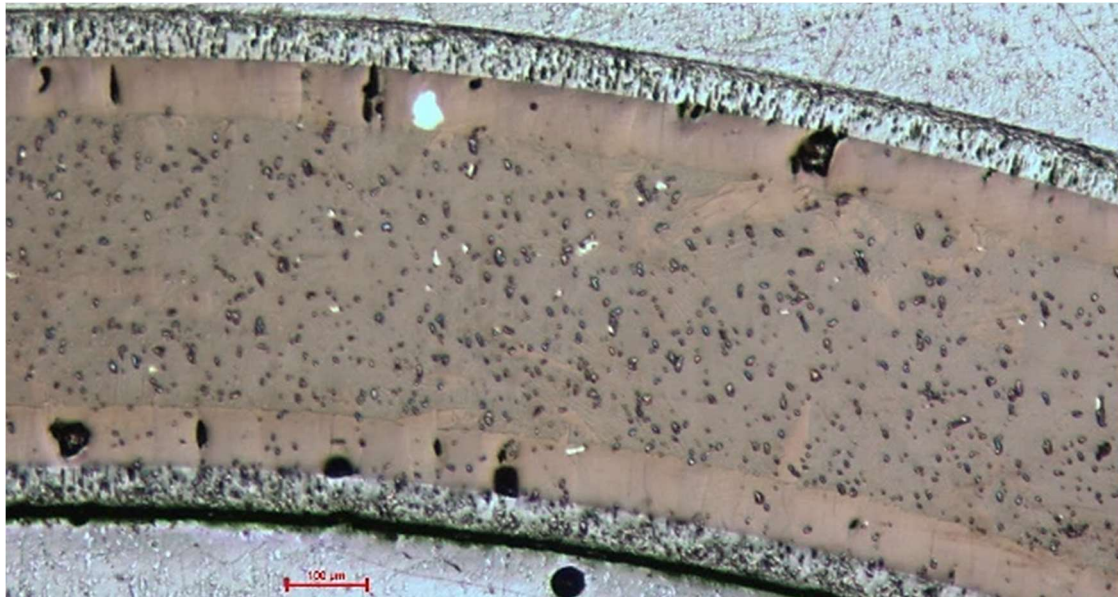
Electron Image 2



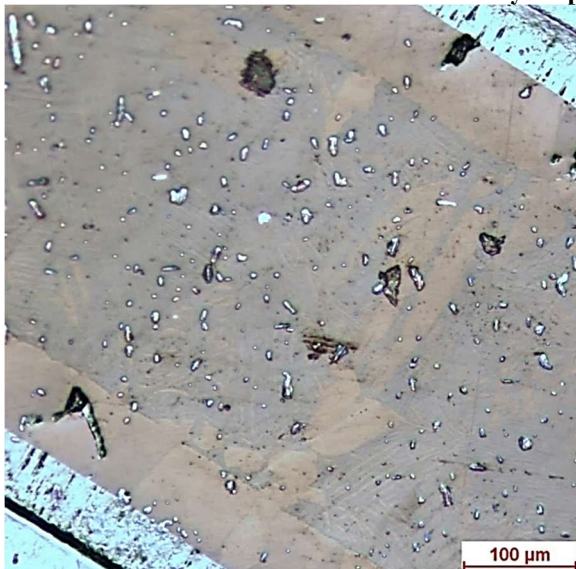
Obr. 39 Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.2

PŘÍLOHA č. 5

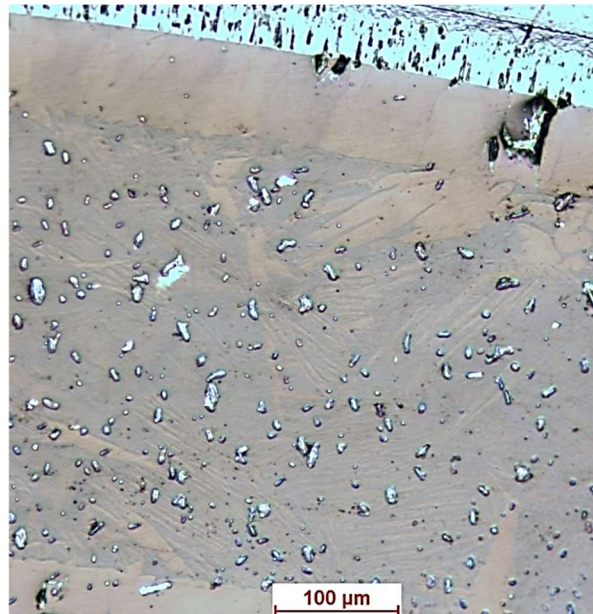
Snímky mikrostruktury vzorku č. 3



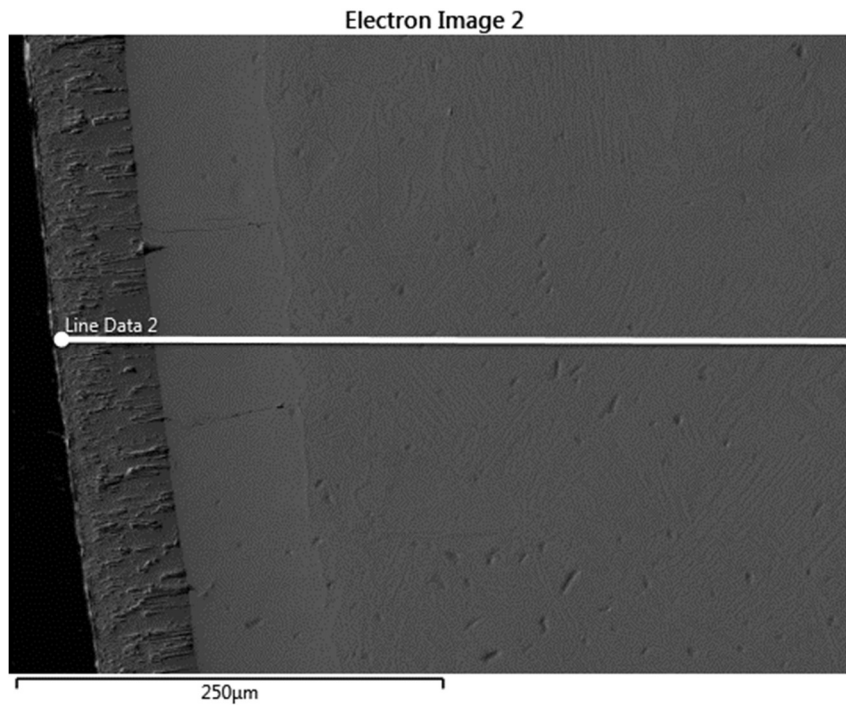
Obr. 42 Vysek prstence vzorku č. 3



Obr. 46: Fázi α -Zr(O) a $\alpha + \beta$



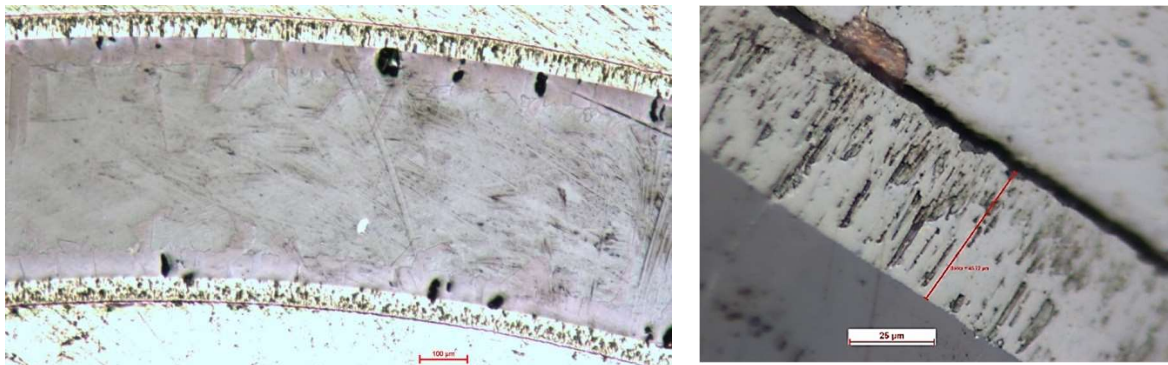
Obr. 47: Fáze prior β -Zr



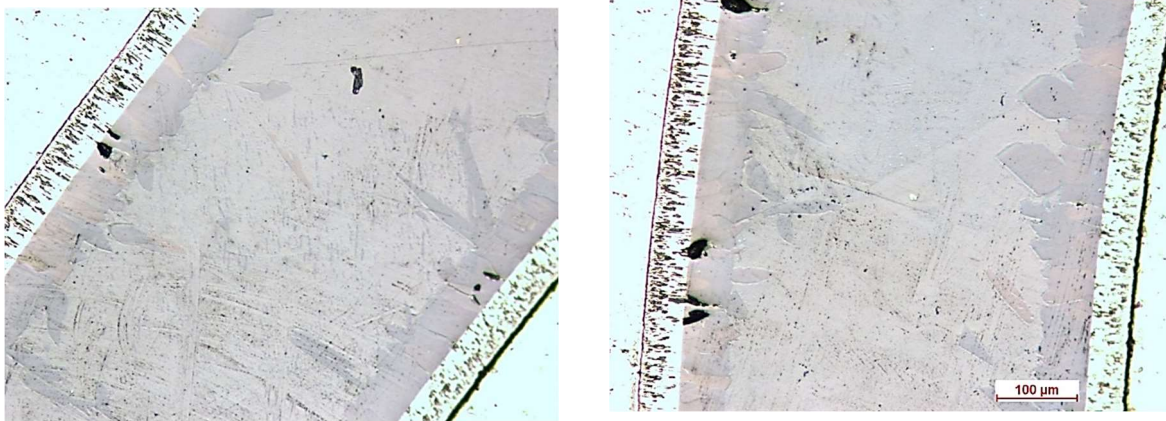
Obr. 50 Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.3

PŘÍLOHA č. 6

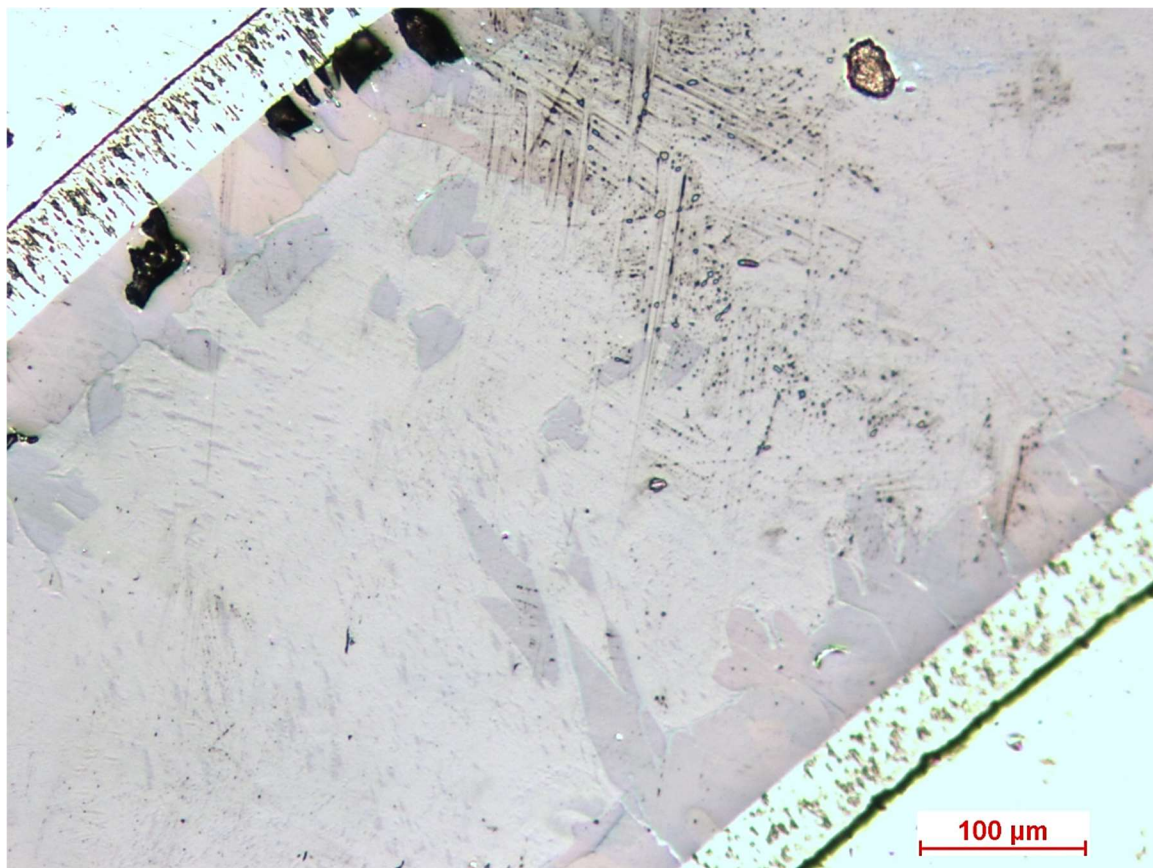
Snímky mikrostruktury vzorku č. 4



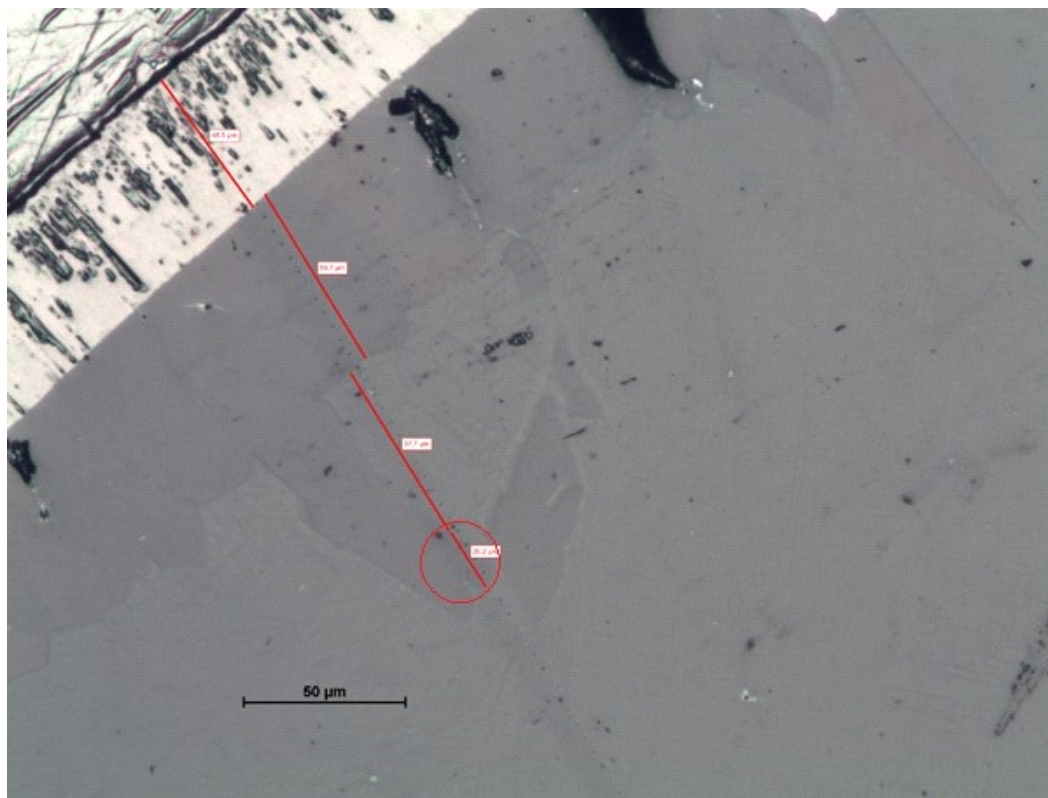
Obr. 53 Výsek prstence vzorku č. 4 (vlevo) a jeho vnější vrstva ZrO₂ (vpravo)



Obr. 55 Fáze ZrO_2 α -Zr(O), $(\alpha + \beta)$ -Zr a prior β -Zr

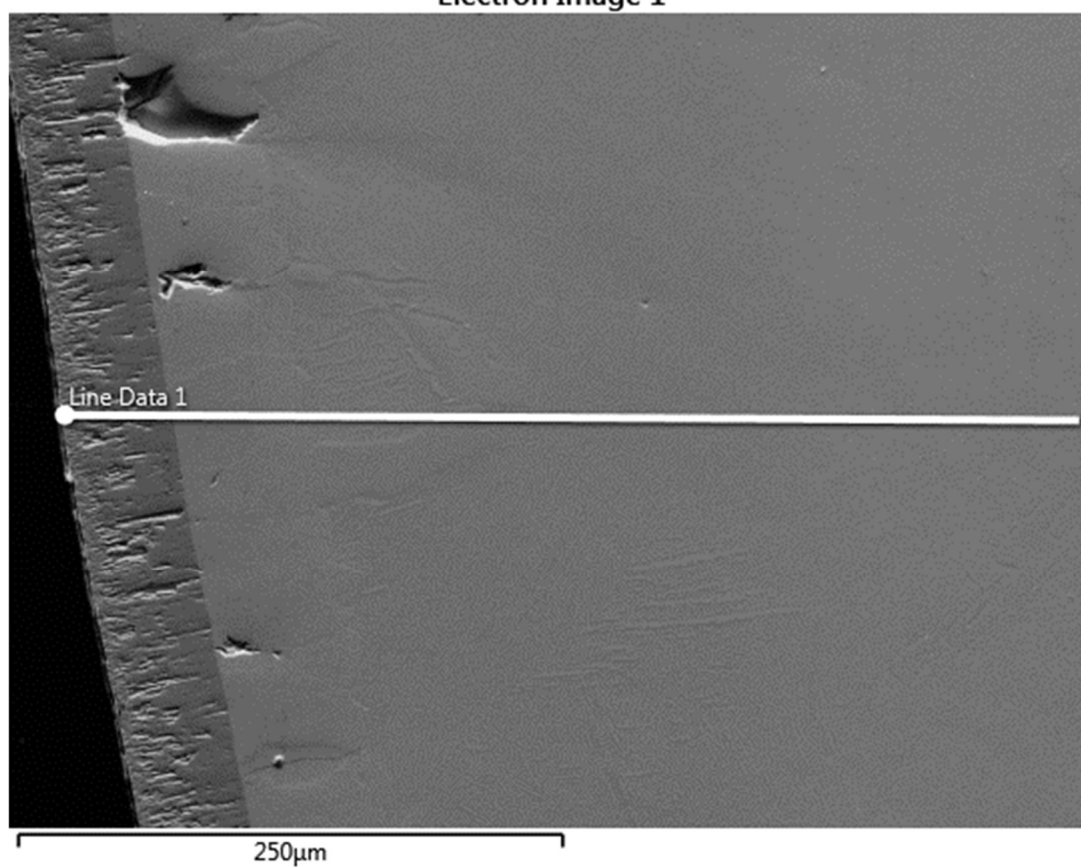


Obr. 56 Fáze prior β -Zr



Obr. 59 Oblast indentace vzorku č.4

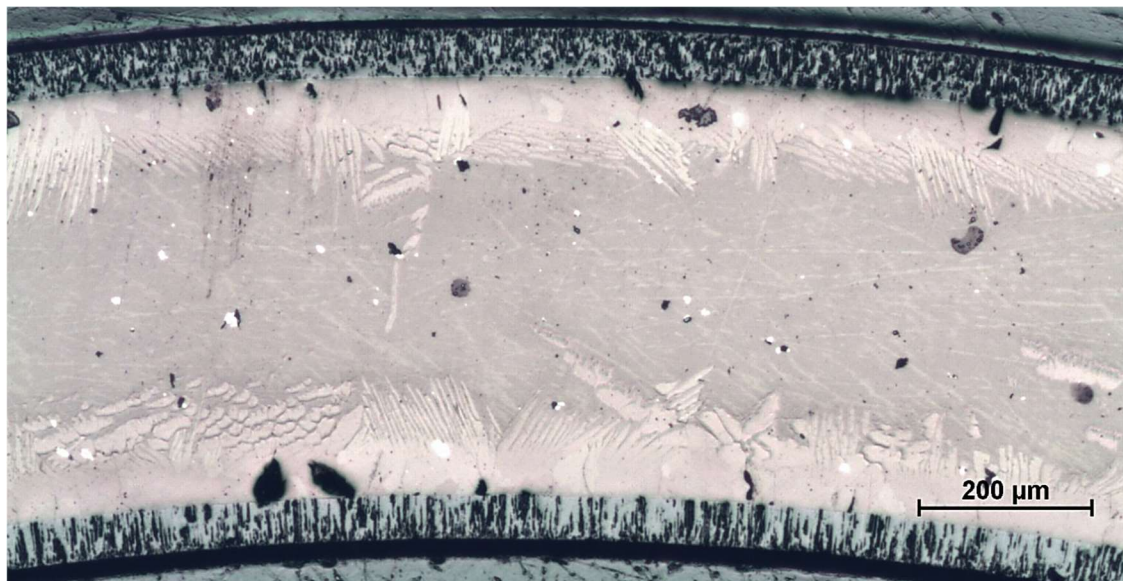
Electron Image 1



Obr. 60 Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č.4

PŘÍLOHA č. 7

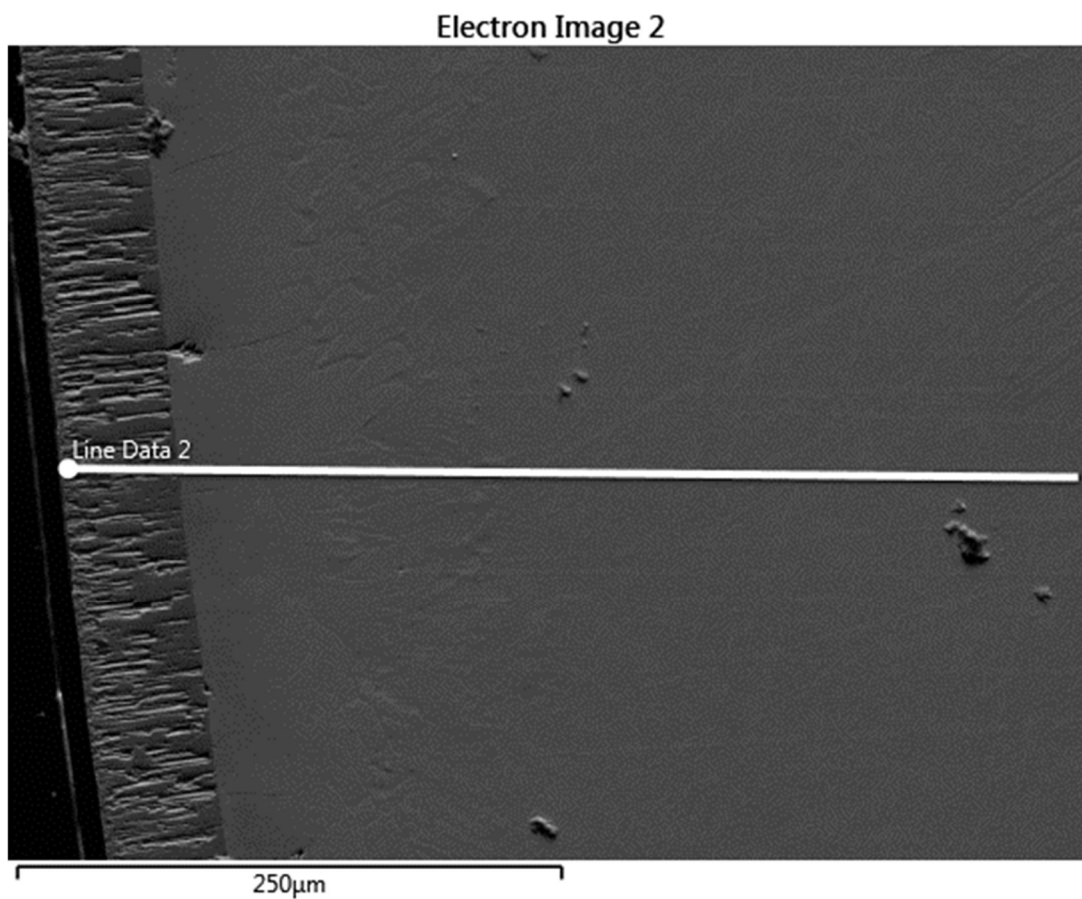
Snímky mikrostruktury vzorku č. 5



Obr. 63 Výsek prstence vzorku



Obr. 67 Fázi α -Zr(O), $\alpha + \beta$ a prior β -Zr



Obr. 70 Oblast provedení analýzy chemického složení (snímek SEM) u vzorku č. 5