

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Hodnocení lokálních mechanických vlastností a mikrostrukturních změn
zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci

Autor: **Pavla VIRÁGOVÁ**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Olga BLAHOVÁ, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ing. Pavla VIRÁGOVÁ**

Osobní číslo: **S16B0119K**

Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**

Název tématu: **Hodnocení lokálních mechanických vlastností
a mikrostrukturních změn zirkoniových slitin po
vysokoteplotní oxidaci**

Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Osnova bakalářské práce:

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

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah kvalifikační práce: **30 - 40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné 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. 5, 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. 5, 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 bakalářské práce: **Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**

Nové technologie - výzkumné centrum

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Věra Vrtílková**

UJP s.r.o., Zbraslav

Datum zadání bakalářské práce: **19. září 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2017**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2016

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne: 20.5.2017

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

| | | | |
|----------------------|--|-------------------|-------------------------|
| AUTOR | Příjmení Virágová | Jméno Pavla | |
| STUDIJNÍ OBOR | Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie (MSMB) | | |
| 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 | Hodnocení lokálních mechanických vlastností a mikrostrukturních změn zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci | | |

| | | | | | |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|
| FAKULTA | strojní | KATEDRA | KMM | ROK ODEVZD. | 2017 |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|
| CELKEM | 52 | TEXTOVÁ ČÁST | 52 | GRAFICKÁ ČÁST | 0 |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|

| | |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p> | <p>Obsahem této bakalářské práce je měření nanotvrdosti zirkoniových slitin. Tato slitina se používá na výrobu povlakových trubek jaderného paliva. Vzorky byly vystaveny v autoklávech ÚJP Praha různým teplotám po určitý časový interval. Nanotvrdost byla měřena přístrojem Nano indenter XP. Na výbrusech byl stanoven průběh nanotvrdosti. Měření nanotvrdosti bylo provedeno s indentory typu Berkowitz. Mikrostruktura byla vyhodnocena na optickém mikroskopu Nikon.</p> |
| <p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p> | <p>Zr-slitiny, VTO, lokální mechanické vlastnosti, mikrostrukturní změny, Zr-1Nb, Zr-1Sn, E110ETE, E635, Zry-4W</p> |

Poděkování

Chtěla bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. za odborné vedení, neskonalou trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

| | |
|--|-----------|
| 1. ÚVOD..... | 2 |
| 2. ZIRKONIUM..... | 3 |
| 3. VYUŽITÍ ZIRKONIA V JADERNÉ ENERGETICE | 5 |
| 3.1 Princip fungování jaderné elektrárny..... | 5 |
| 3.2. Jaderný reaktor..... | 5 |
| 3.2.1 Typy reaktorů | 6 |
| 3.2.2 Palivový článěk..... | 7 |
| 4. SLITINY ZIRKONIA..... | 8 |
| 4.1 Historie vývoje zirkoniových slitin..... | 8 |
| 4.2 Slitiny zirkonia..... | 9 |
| 4.2.1 Slitiny Zr - Nb | 9 |
| 4.2.2 Slitiny Zr – Sn..... | 9 |
| 4.3 Oxidační procesy probíhající v reaktorech..... | 10 |
| 4.3.1 Koroze zirkoniových slitin v chladivech | 10 |
| 4.3.2 Nízkoteplotní degradace zirkoniových slitin v kapalném chladivu..... | 11 |
| 4.3.3 Vysokoteplotní oxidace zirkoniových slitin v kapalném chladivu..... | 13 |
| 4.4 Havárie LOCA..... | 13 |
| 4.5 Průběh havárie LOCA..... | 15 |
| 5. HODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY A LOKÁLNÍCH MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ZIRKONIOVÝCH SLITIN | 17 |
| 5.1 Měření mikrotvrdoti | 17 |
| 6. NÁVRH EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU | 17 |
| 7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 18 |
| 7.1 Úvod | 18 |
| 7.2 Experimentální materiál | 18 |
| 7.2.1 Specifikace slitin a jejich předchozí zpracování..... | 18 |
| 7.2.2 Příprava vzorků | 19 |
| 7.3 Použité měřicí zařízení a metodiky měření | 20 |
| 7.3.1 Měřicí zařízení..... | 20 |
| 7.3.2 Měření nanotvrdoti a modulu pružnosti..... | 21 |
| 7.4 Experimentální výsledky..... | 22 |
| 7.4.1 Změny ve struktuře po VTO..... | 22 |
| 7.4.2 Způsob zpracování podkladů pro metalografické hodnocení vzorků | 22 |
| 7.4.3 Metalografické hodnocení vzorků | 24 |
| 7.4.4 Vyhodnocení rozměrů jednotlivých fází..... | 35 |
| 7.4.5 Vyhodnocení nanotvrdoti a modulu pružnosti vzorků..... | 37 |
| 8. DISKUSE | 49 |
| 9. ZÁVĚR..... | 50 |
| 8. POUŽITÁ LITERATURA | 50 |

Seznam nejdůležitějších symbolů

| | |
|-----------|--|
| A_p | průmět kontaktní plochy |
| E_{IT} | indentační modul pružnosti |
| E_r | redukovaný modul poružnosti |
| F | zatěžovací síla, popř. zatížení vyjádřené v jednotkách hmotnosti |
| F_{max} | maximální zátěžná síla |
| H_{IT} | indentační tvrdost |
| h | hloubka proniknutí indentoru |
| S | kontaktní tuhost |
| ν | Poissonovo číslo testovaného materiálu |
| ν_i | Poissonovo číslo indentoru |

Seznam nejdůležitějších zkratk

| | |
|------|--|
| CSM | Continuous Stiffness Measurement - Kontinuální měření kontaktní tuhosti |
| ECR | Equivalent cladding reacted – Oxidační kritérium |
| IAEA | International Atomic Energy Agency - Agentura pro atomovou energii |
| LOCA | Loss of Coolant Accident - Havárie spojené se ztrátou chladiva |
| NTC | Nové technologie – Výzkumné centrum |
| PCI | Pellet-clad-interaction – Interakce palivo-povlak |
| PWR | Pressurized water reactor – Tlakovodní reaktor západního typu |
| ÚJP | Ústav jaderného paliva |
| VVER | Vodo -Vodjanoj Energetičeskij Reaktor – Tlakovodní reaktor východního typu |
| VTO | Vysokoteplotní oxidace |
| ZČU | Západočeská univerzita |

1. ÚVOD

Zirkonium se stalo pro své dobré mechanické a chemické vlastnosti a speciálně pro svou mimořádnou odolnost proti korozi materiálem nezbytným pro jadernou energetiku. Avšak hlavní přínosem je jeho nízký účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů.

V důsledku toho se používají zirkoniové slitiny jako materiál povlakových trubek palivových článků v tlakovodních reaktorech. Povlakové trubky tak slouží jako přechod mezi palivem a okolním prostředím.

Vzhledem k tomu, že chemický režim v tlakovodních reaktorech západní koncepce PWR (Pressurized Water Reactor) je odlišný od typu reaktorů východní koncepce VVER (Vodovodjanoj Energetičeskij Reaktor), liší se i zirkoniové slitiny používané v jednotlivých typech reaktorů svým složením. Zatímco pro koncepci PWR zirkoniové slitiny využívají jako hlavní legující prvek cín u VVER je to niob.

S rozvojem jaderné energetiky vzrůstá i tlak na zajištění bezpečného provozu jaderných elektráren.

Vylepšením mechanických a korozních vlastností zirkoniových slitin lze jednak zajistit delší palivový cyklus, ale v neposlední řadě také výrazně zvýšit bezpečnost provozu jaderných reaktorů.

Z tohoto důvodu je jedním ze stěžejních výzkumů, výzkum chování zirkoniových slitin při hypotetických havárií typu LOCA (Loss of coolant accident - Havárie spojené se ztrátou chladiva), kdy v důsledku ztráty chladiva dojde k výraznému nárůstu teploty, a následným prudkým ochlazením jsou povlakové trubky vystaveny velkým teplotním rozdílům.

Průběh takových havárií je v ÚJP Praha a.s. simulován tzv. předoxidováním a následným vystavením této slitiny teplotním přechodům. Výsledkem těchto zkoumání se například podařilo prokázat, že oxidační kritérium pro povlakové trubky palivových článků doporučené IAEA (Agentura pro atomovou energii) pro bezpečnostní analýzy hypotetických havárií se ztrátou chladiva, tzv. ECR 17% neplatí pro „starou“ slitinu Zr1Nb a bylo nahrazeno novým empirickým kritériem K.

2. ZIRKONIUM

Zirkonium – Zr – alotropický kov s atomovým číslem 40. Bylo objeveno v roce 1789 německým chemikem H. Klaprothem. Teplota tání zirkonia je 1852°C.

Je znám ve dvou formách. Lesklé kovové zirkonium (viz obr. 1) a černé práškové zirkonium, které je pyroforní. Jsou známy dvě krystalografické modifikace, šesterečné α -Zr (hcp) přechází při teplotě 867°C na kubické β -Zr (bcc).



Obr. 1- Zirkonium [1]

Zirkonium je odolné vůči vodě i alkalickým hydroxidům. Dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině fluorovodíkové a lučavce královské. Při teplotě nad 300°C reaguje s vodní párou za vzniku ZrO_2 a hydridu ZrH_2 . Zirkonium má vysokou afinitu k vodíku, kyslíku a dusíku a ve sloučeninách vystupuje téměř výhradně jako čtyřmocné.

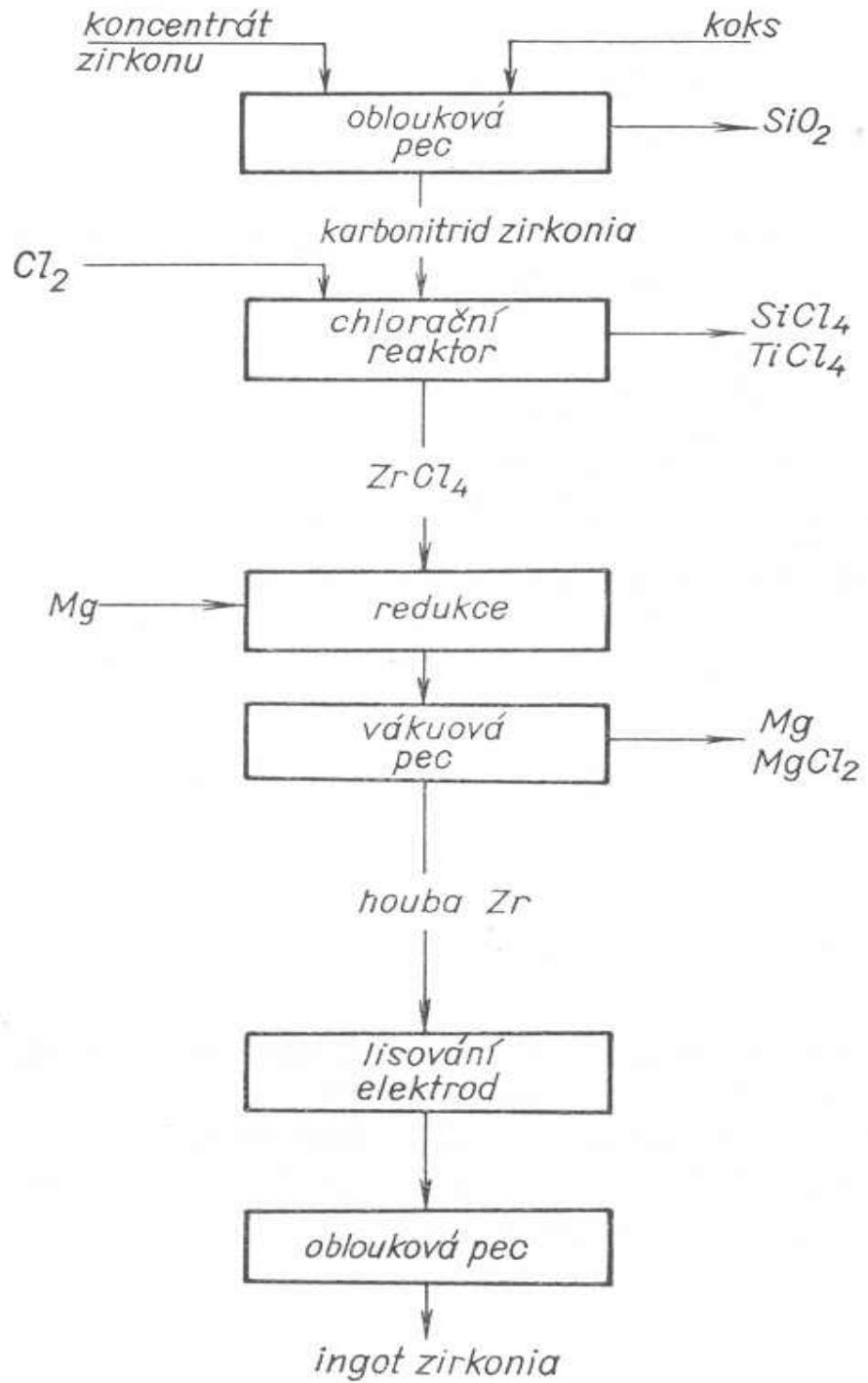
Chemické i fyzikální vlastnosti zirkonia i všech jeho sloučenin jsou téměř identické s vlastnostmi hafnia, v jehož doprovodu se také vždy nalézá v přírodě. Přírodní zirkonium je směsí čtyř stabilních izotopů. Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou zirkon $ZrSiO_4$ a baddeleit ZrO_2 . Většina zirkonia je získávána těžbou mořských písků.

Protože zirkonium se v přírodě vždy vyskytuje s příměsí hafnia, které je pro využití v jaderné energetice nežádoucí pro svůj vysoký absorpční průřez pro tepelné neutrony, musí v průběhu výroby čistého zirkonia dojít k oddělení, tzv. dehafnizaci. Pro vysokou shodu ve stavbě atomu a chemických vlastností těchto prvků je tato část výroby technicky velmi náročná [18].

Výroba zirkonia se provádí redukcí chloridu zirkoničitého $ZrCl_4$ roztaveným hořčíkem tzv. Krollův proces (viz obr. 2). Velmi čisté zirkonium pro speciální účely se získává Van Arkelovou metodou (termický rozklad ZrJ_4 za vysokých teplot).

Do konečných ingotů se získané zirkonium přetváří tavením a odléváním. Jsou to procesy náročné na eliminaci nebezpečí znečištění prvky, k nimž má vysokou afinitu. Tavení se provádí v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Jednou z možností je výroba elektrod ze Zr-houby nebo Zr prášku. V tomto kroku výrobního procesu se přidávají důležité legující prvky. Provádí se dvojí tavení pro dosažení homogenity odlitku [18].

Kovové zirkonium se pro odolnost a stálost vůči vysokým teplotám a korozi, uplatňuje především jako konstrukční materiál. Je tedy velmi vhodným materiálem využívaným v jaderné energetice při stavbě jaderných reaktorů jako součást povlakových trubek palivových článků [2].



Obr. 2 - Schéma výroby zirkonia Krollovým procesem [2]

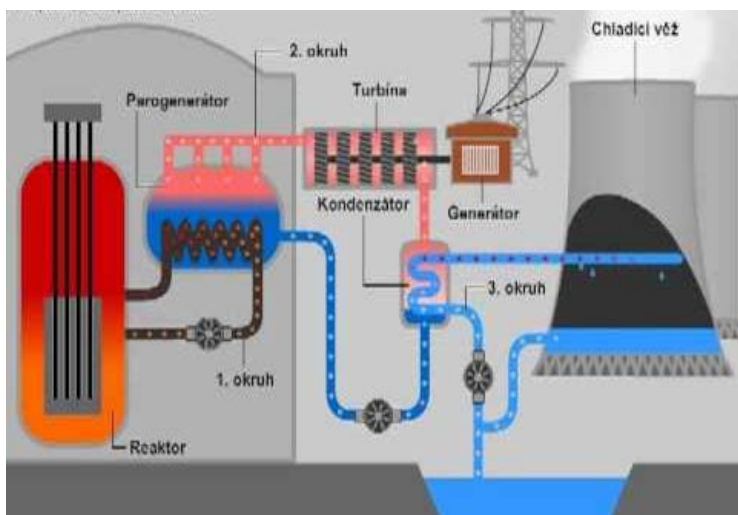
3. VYUŽITÍ ZIRKONIA V JADERNÉ ENERGETICE

3.1 Princip fungování jaderné elektrárny

Jaderná elektrárna pracuje jako soustava tří okruhů, které jsou znázorněny na obr. 3

V reaktoru dochází k řízenému štěpení jader uranu. Dochází k uvolnění velkého množství tepelné energie. V primárním okruhu proudí voda a odvádí teplo vytvořené v reaktoru do tepelného výměníku (parogenerátoru). Tam předává své teplo do sekundárního okruhu. Zde vzniká pára, která je sekundárním okruhem vedena na turbínu. V generátoru se mechanická energie rotace převádí energii elektrickou. Pára přicházející z turbíny se ochlazuje v kondenzátoru, mění se na vodu a vrací se zpět do parogenerátoru. Třetím okruhem proudí chladicí voda, která odebírá v kondenzátoru teplo páře. V chladicí věži se v proudícím vzduchu ochlazuje voda terciárního okruhu a do ovzduší odchází čistá pára [3].

Z hlediska zkoumání povlakových trubek palivových článků nás zajímá především dění v reaktoru.



Obr. 3 Schéma fungování jaderné elektrárny [3]

3.2. Jaderný reaktor

Jaderný reaktor je nádoba s dostatečným množstvím štěpného materiálu, při kterém může probíhat řízená štěpná reakce, a to tak, že nedojde k poškození reaktoru či úniku radioaktivity do okolí. Prostor, v kterém štěpná reakce probíhá, se označuje jako aktivní zóna.

Hlavní součásti reaktoru:

- *palivový článek* – obsahuje jaderné palivo, které je na povrchu chráněno povlakem před působením chladiva
- *chladiivo* – odvádí teplo z aktivní zóny
- *moderátor, reflektor, reprodukční zóna, systém řízení reaktoru, systém měření, reaktorová nádoba, stínění reaktoru, systém výměny paliva a ochranná obálka (kontejnment)* [18]

3.2.1 Typy reaktorů

V současnosti se v jaderných elektrárnách využívá nejvíce dvou typů reaktorů, a to reaktor západní koncepce PWR a reaktor východní koncepce VVER.

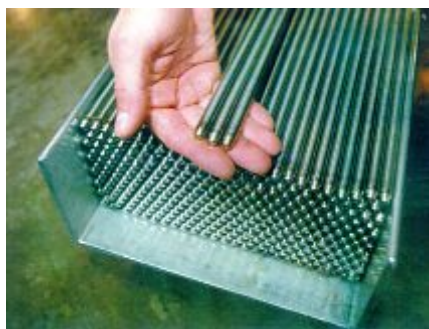
Oba typy jsou tlakovodní reaktory využívající lehkou vodu pro chlazení i moderaci neutronů na energii 0,0256 eV. Neutrony mající tuto energii se nazývají tepelné neutrony. Voda pro reaktory je čištěna a demineralizována.

K štěpení se používá převážně ^{235}U . Protože v přírodním uranu je tohoto izotopu jen asi 0,7% je nutné palivo obohatit o tento izotop. Zastoupení ^{235}U v obohaceném palivu se pohybuje od 4% do 6% v závislosti na typu reaktoru.

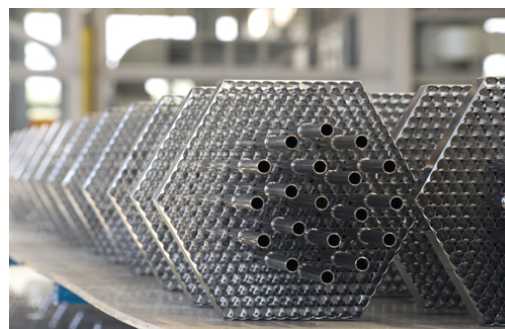
Historický vývoj však přinesl některé odlišnosti. Prvním z nich jsou rozměry samotné tlakové nádoby reaktoru. U typu VVER jsou mnohem užší než u PWR. Přesto primární okruh reaktoru VVER zabírá mnohem větší plochu. Objekt (kontejnment), v němž je celý primární okruh umístěn, tak může obsahovat větší množství chladiva. Snaha uzavřít zařízení primárního okruhu do kontejnmentu (ochranné obálky) je dána jeho dobrou schopností zabránit úniku radionuklidů při havárii. I tak je rozloha těchto staveb mnohem větší než u PWR. Je to však výhodnější z hlediska obsluhy a údržby zařízení. Stavby elektráren s reaktorem PWR jsou naproti tomu svou úsporností, co do spotřeby materiálů a zařízení, levnější.

Další odlišností je uložení parogenerátorů. VVER mají parogenerátory konstruované a posléze zabudované v horizontální poloze. PWR preferují vertikální konstrukci, opět pro úsporu místa.

Chemický režim v tlakovodních reaktorech západní koncepce PWR je odlišný od typu reaktorů východní koncepce VVER. A jednou z odlišností je právě materiál použitý k výrobě povlakových trubek palivových článků (obr. 4).



Obr. 4 Palivové tyče [5]



Obr. 5 Palivový soubor TVEL [4]

Pro reaktory typu VVER 440 tvoří seskupení povlakových trubek palivový soubor (kazetu), který má hexagonální tvar. Rozdíl u reaktoru typu PWR je ve tvaru kazety, která je čtvercová, (viz obr. 4. -7.). [18]



Obr. 6 Palivová kazeta PWR [7]



Obr. 7 Palivový soubor VVER [6]

3.2.2 Palivový článek

Palivový článek je technicky nejdůležitější a zároveň nejvíce namáhanou částí jaderného reaktoru. Obsahuje palivový materiál. Jeho vlastnosti určují ekonomickou efektivitu jaderného bloku. Procesy, které v něm probíhají, však způsobují strukturní změny a změny v konstrukčních a povlakových materiálech těchto článků, čímž výrazně mění i jejich technické vlastnosti.

Palivový článek tedy musí zajistit po dobu své životnosti požadovaný tepelný výkon a vyhoření paliva, a to vše za bezpečného provozu. Z tohoto důvodu musí mít radiační stabilitu, tepelnou stabilitu a stálost struktury. Konstrukční a povlakové materiály musí tedy být za daných provozních podmínek pevné, houževnaté, odolné proti korozi a chemicky stálé. Musí být schopny obstát i za podmínek havárie typu LOCA (Loss of coolant accident). [18]

3.2.3 Chladivo

Chladivo odvádí teplo z aktivní zóny reaktoru a předává ho do výměníku. Typ chladiva je výrazným faktorem při projektování reaktorů, neboť je důležité, jaké má jaderné vlastnosti (nízký účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů, nízká a krátkodobá indukovaná radioaktivita, radiační stabilita) a jak bude působit na materiály použité v reaktoru (nízká korozní a erozní agresivita vůči všem materiálům se kterými přijde do styku).

Chladiva mohou být plynná, kapalná nebo to mohou být tekuté kovy.

Plynná chladiva

- jaderné vlastnosti jsou velmi dobré, mají výbornou tepelnou stabilitu, viskozita plynů je vyhovující.
- působení na materiály: Helium nereaguje, CO₂ může reagovat s grafitem nebo uhlíkem v oceli

Kapalná chladiva

- lehká voda – používá se v tlakovodních reaktorech a při jejím používání záleží na stupni varu a poměru vznikající páry, má skvělou tepelnou vodivost, pro nízký bod varu se voda udržuje pod vysokým tlakem a bod varu se tak zvyšuje, působení na materiály je dáno korozní odolností daných materiálů

Tekuté kovy

Používají se tři skupiny kovových chladiv. První je Na a jeho slitiny s K, druhá, Bi a jeho slitiny s Pb a třetí skupinou je Hg.

Kovy mají především vynikající tepelné vlastnosti tj. vysoký odvod tepla a vysoký bod varu. Při působení na materiály se, bohužel projeví jejich vysoká korozní agresivita. [18]

4. SLITINY ZIRKONIA

4.1 Historie vývoje zirkoniových slitin

Poprvé byla zirkoniová slitina použita jako materiál povlaku paliva tlakovodního reaktoru jaderných ponorek. Ve Spojených státech amerických to byl Zircaloy-2, v Sovětském svazu to od počátku byla slitina s jedním váhovým procentem niobu (dnes označovaná jako E110). Zatímco ve Spojených státech byla použita v energetických reaktorech až později (Zircaloy-2, Zircaloy-4), v Sovětském svazu zároveň s vojenským využitím byla využívána i v energetických reaktorech. Dodnes je tato slitina standardním materiálem povlakových trubek palivových článků ruských vodou chlazených reaktorů.

Jedním z charakteristických rozdílů mezi reaktory typu PWR a VVER je tedy složení povlakových trubek. Pro potřeby lehkovodních reaktorů byly vyvíjeny zirkoniové slitiny jako např. Zircaloy-1(2,5%Nb), Zircaloy-3 (Sn, Fe) nebo Valloy (Cr, Fe) nebo v Sovětském svazu E635 (Nb, Sn, Fe) a E125 (2,5% Nb) Přehled jednotlivých slitin s chemickým složením naleznete na obr. 8.

| | | obsah prvků ve váhových % | | | | | | |
|----------|------------|---------------------------|-----------|-----------|------|-------|-----------|------|
| | | Nb | Fe | Sn | Cr | Ni | O | Hf |
| ruské | E110 | 1 | | | | | | |
| | E635 | 1 | 0,35 | 1,2 | | | 0,05-0,12 | |
| | E635M | 0,7 – 0,9 | 0,3 – 0,4 | 0,7 – 0,9 | | | 0,04-1,00 | |
| americké | Zircaloy-2 | | 0,135 | 1,45 | 0,10 | 0,055 | | 0,01 |
| | Zircaloy-4 | | 0,21 | 1,45 | 0,10 | | | 0,01 |
| | ZIRLO™ | 0,8 | 0,1 | 1,0 | | | | |
| | OPT ZIRLO™ | 1,0 | 0,1 | 0,67 | | | | |
| fr | M5™ | 1 | 0,04 | 0 | | | | |
| japonské | MDA | 0,5 | 0,2 | 0,08 | 0,1 | | | |
| | NDA | 0,1 | 0,27 | 1,0 | 0,16 | 0,01 | | |
| | J1-Alloy™ | 1,8 | | | | | 0,1 | |
| | J2-Alloy™ | 1,6 | | | 0,1 | | 0,1 | |
| | J3-Alloy™ | 2,5 | | | | | 0,1 | |

Obr. 8 Orientační složení nejvíce používaných zirkoniových slitin [8]

Protože teprve v 80. letech došlo k razantnějšímu využívání slitin zirkonia, je výše popsaný „boom“ ve vývoji nových slitin odrazem různorodosti provozních podmínek tlakovodních a varných reaktorů, ale také snaze o řešení vznikajících nežádoucích jevů. V 70. letech to byla interakce PCI (pellet-clad-interaction , palivo-povlak) ve varných reaktorech již při vyhoření 10-15 GWd/tU. Řešení problému pomocí nanesení na vnitřní část povlaku výstelku z čistého zirkonia, přineslo bohužel v 90. letech zjištění, že může za určitých podmínek tato tenká vrstva čistého zirkonia vést k druhotným prasknutím.

V případě tlakovodních reaktorů nebyla situace tak dramatická, avšak zvyšující se provozní nároky na povlaky daly i tady prostor pro vznik nových zirkoniových slitin. Francie-M4™ a M5™ (složení obdobné jako ruská E110), Němci HPA-4 (Sn, Nb, V), Američané ZIRLO™ a další.

Problém PCI nebyl zdaleka jediný. Další nepříjemnostmi jsou radiační růst (growth) a radiační tečení (creep). V tomto případě se jedná o mechanické deformace palivových prutů.

Bylo jasné, že na narůstající škálu problémů, reagoval i vývoj v oblasti zirkoniových slitin. Vývoj ve Spojených státech vedl k podání patentu firmy Westinghouse OPT ZIRLO™ (plánované vyhoření 80 GWd/tU). Ruská slitina E110 se sice úspěšně používá už 40 let, ale je limitována vyhořením (50GWd/tU) a v případě uvažované havárie LOCA má horší výsledky než slitiny Zircaloy. [8]

4.2 Slitiny zirkonia

Čisté zirkonium má vysokou odolnost proti korozi, ale jakýkoliv legující prvek či příměs tuto odolnost snižují. Při tavbě dochází k reakci s malým množstvím prvků jako dusík, uhlík a dalších a v důsledku toho jsou tavby korozně nestálé. Je tedy nutné tavbu legovat a tento negativní vliv zkorigovat. Vytváří se tak zirkoniové slitiny s legujícími prvky, na které jsou kladeny následující požadavky:

1. legura má malý účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů
2. legura pomáhá zajistit dobrou korozní odolnost
3. legura zajišťuje mechanickou spolehlivost palivových článků
4. legura nesmí tvořit dlouhodobé radionuklidy se silným α zářením

Z jednotlivých skupin chemických prvků jsou zajímavé:

IV. skupina – **Sn**- eliminace účinků N, ale snižuje korozní odolnost, ostatní nežádoucí

V. A. skupina – **Nb**, ostatní nežádoucí

VI. A. skupina – Cr a Mo, dobré pro slitiny v přehřáté páře 400-500°C

VIII. skupina – Fe pro slitiny v přehřáté páře 400-500°C, ostatní nežádoucí. [18]

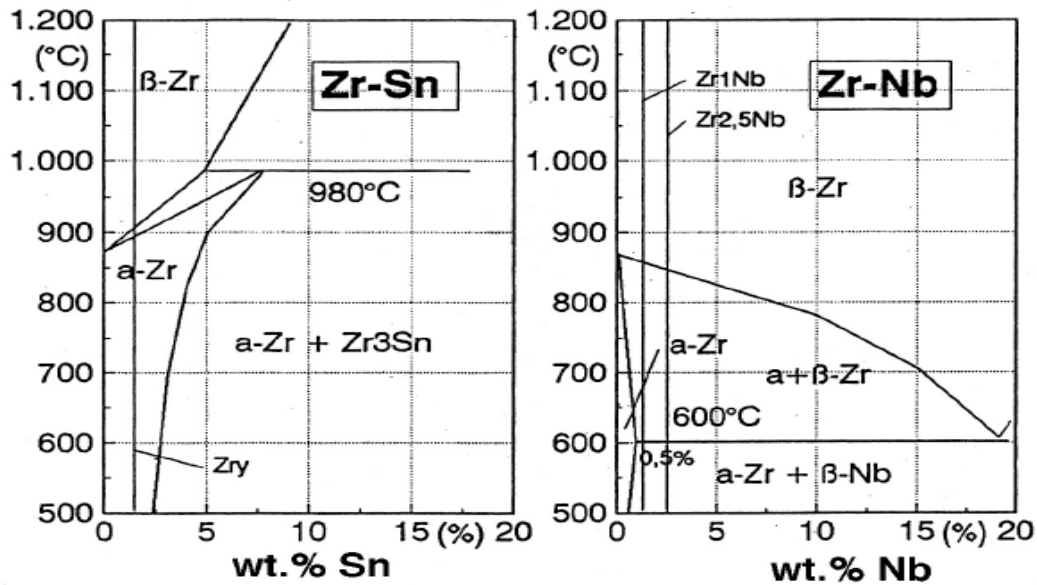
4.2.1 Slitiny Zr - Nb

Niob má nízký průřez pro absorpci tepelných neutronů, korozní odolnost Zr eliminuje účinek nežádoucích prvků jako C, Al, Ti. Se zirkoniem vytváří tuhé roztoky (viz obr. 9).

Pro povlakování byla vyvinuta slitina Zr-1Nb(1%)

4.2.2 Slitiny Zr – Sn

Sn se rozpouští v α -Zr a zeslabuje vliv mnoha škodlivých příměsí např. N a tím snižuje rychlost koroze, ale pouze do obsahu 0,5%. Se zvýšeným obsahem je tomu přesně naopak. Z tohoto důvodu jsou stanovené přípustné obsahy N ve slitinách Zr-Sn. Použití této příměsi dalo vzniknout slitině Zircaloy 1 a později Zircaloy 2. Přidáním legujících prvků (Cr, Ni, Fe) se řeší problém s odlupováním oxidu na čistém Zr. Legující prvky vytváří intermetalické fáze. Zároveň se přidáním Sn (obr. 9) snižuje negativní vliv dusíku. Výsledkem je rovnoměrná tloušťka oxidu a menší náchylnost k odlupování. [18]



Obr. 9 Rovnovážné fázové diagramy Zr-Sn a Zr-Nb [16]

4.3 Oxidační procesy probíhající v reaktorech

4.3.1 Koroze zirkoniových slitin v chladičích

Kapaliny

Zirkoniové slitiny jsou vhodné především jako reaktorové materiály pro reaktory chlazené vodou, protože voda jako chladivo předává oxidické vrstvě molekuly vody a ty jsou absorbovány. Zároveň dochází v chladivu k radiolýze za vzniku iontů kyslíku a vodíku. Ionty kyslíku pronikají oxidickou vrstvou, reagují se zirkoniem a vytváří vrstvu ZrO_2 , která je hustá, a dobře drží na povrchu povlakových trubek. Proces oxidace je komplikovaný a závisí na mnoha faktorech.

Plyny

Zirkonium (zvláště legované Sn-2,5%) je nevhodné pro chladivo CO_2 , pokud jsou překročeny teploty kolem $400^\circ C$, protože pak se rychlost oxidace razantně zvýší a vzniklý ZrO_2 naopak snižuje korozní odolnost Zr.

Tekuté kovy

V tekutých kovech má Zr korozní odolnost dobrou pouze v alkalických kovech.

Pracovním prostředím v reaktorech typu PWR nebo VVER je voda o teplotě $260-320^\circ C$, pracující pod tlakem 12-16 MPa. Chladivo pracující pod takto vysokým tlakem má zvýšený bod varu nad pracovní teplotu reaktoru. Dochází tak k lepšímu odvodu tepla z reaktoru. Na druhou stranu je tato vysoká teplota důvodem větší korozní zátěže na reaktorové materiály. Na

těchto může tedy docházet k nežádoucím degradačním procesům. Zkoumáním a pochopením mechanismu koroze je možné tyto procesy buď potlačit, nebo jim úplně zabránit. [18]

4.3.2 Nízkoteplotní degradace zirkoniových slitin v kapalném chladivu

V průběhu neustále se opakujícího pracovního cyklu ve vnitřním prostředí tlakovodního jaderného reaktoru jsou palivové články permanentně vystaveny specificky náročným podmínkám aktivní zóny, přičemž dochází k podstatným změnám většiny jejich vlastností.

Nízkoteplotní oxidace tedy probíhá při teplotách, které jsou charakteristické pro standardní pracovní cyklus jaderného reaktoru.

Z hlediska zkoumání korozních vlastností jsou stěžejní dva probíhající procesy. Za prvé je to oxidace a za druhé hydridace palivových článků.

Reakcí Zr s vodou vznikají dva produkty- oxid zirkoničitý a vodík.

Oxidace

Tato reakce může být popsána rovnicí:
$$\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$$

Protože je však kyslík v zirkoniových slitinách rozpustný pouze částečně, část kyslíku difunduje přes vrstvu oxidu a je absorbována slitinou jako fáze α Zr(O), a část dá vzniknout novému ZrO₂, (viz obr. 10). Při nízkoteplotní oxidaci jako první vzniká černý, na povrchu povlaku dobře lpící nestechiometrický oxid, postupně se mění (podle podmínek, za nichž oxidace probíhá) na světle šedý až bílý oxid, který nemá tak dobrou přilnavost, avšak jeví značnou poréznost a dochází zde k odlupování oxidu. Mezi těmito vrstvami je dobře znatelné rozhraní-kov/oxid, oxid/okolí.

Takto vzniklá koroze je dvojího druhu. První je tzv. homogenní koroze a druhá nodulární. Koroze homogenní není za normálních podmínek fungování důležitá pro bezpečný průběh procesů. Naopak nodulární koroze má značný vliv na využití palivových článků, protože se projevuje nežádoucími lokálními změnami. Ve formě charakteristických bílých skvrn se podílí na snížení tloušťky povlaku palivových článků. Zvyšuje výskyt korozního znečištění v chladivu a podporuje zvýšenou absorpci vodíku. Má negativní vliv i na tažnost povlakového materiálu. [15].

Hydridace

Vodík difunduje do kovu pouze jako H⁺ nebo OH⁻. Podíl absorbovaného vodíku je dán chemickým složením slitiny. Jak ukazuje rovnovážný diagram na obr. 11 v α Zr má nízkou rozpustnost, stabilizuje fázi β Zr. Pokud však překročí maximální rozpustnost, vznikne ZrH, který je křehký.

Pokud je jeho vstřebávání rovnoměrné, tak podobně jako u kyslíku není jeho výskyt v povlakovém materiálu hrozbou pro bezpečnost. Problémem je opět jeho zvýšený lokální výskyt zakončený vznikem hydridu k vytvoření čočkovitého útvaru a důsledkem je tvorba trhlin, které degradují materiál pod mez bezpečnosti [15].

V principu se lze říct že hydridace se nastartuje, pokud koncentrace H₂O je tak nízká, že již nedochází k obnově oxidické vrstvy.

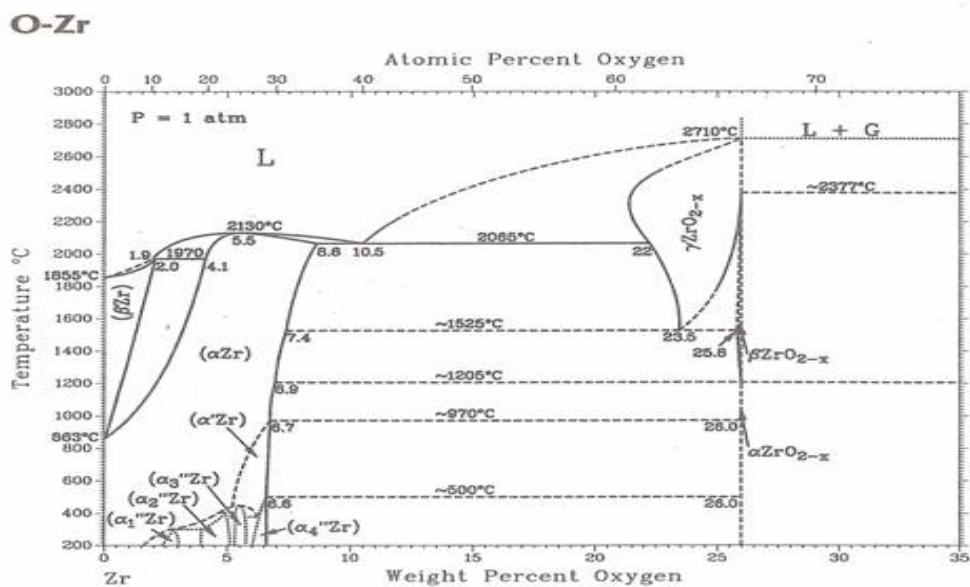
Vstřebávání vodíku do povlakového materiálu je zpomalen u povrchu, který byl předoxidován.

Takže je pravděpodobné, že vodík může proniknout ochrannou vrstvou oxidu dvojm způsobem:

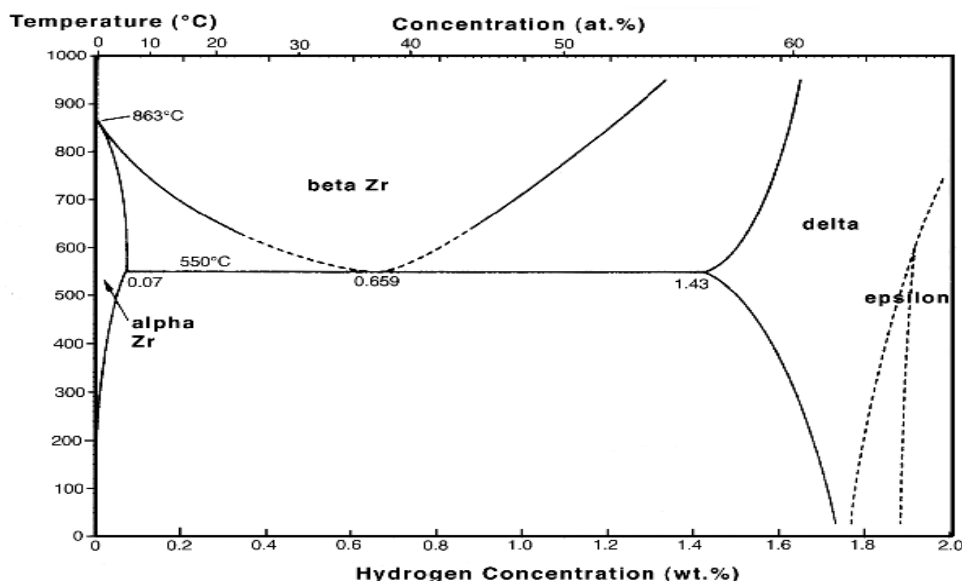
První, tzv. primární je v podstatě vniknutí vodíku do materiálu už při výrobě zirkoniových ingotů. Např. vniknutí vlhkosti do materiálu při uskladnění přes mechanické poškození

Druhý, tzv. sekundární je vniknutí chladiva do těchto defektů.

Z praxe je jasné, že vzniklá hydridace je kombinací obou těchto způsobů [15].



Obr. 10 Rovnovážený binární diagram Zr-O [14]



Obr.11 Rovnovážený binární diagram Zr-H [14]

4.3.3 Vysokoteplotní oxidace zirkoniových slitin v kapalném chladivu

Vysokoteplotní oxidace je v pracovním procesu jaderného reaktoru situace nestandardní, výjimečná a nežádoucí. Jde o procesy probíhající v aktivní zóně za teplot 1000 °C a vyšších.

Jde v podstatě o havarijní stav. Palivové články jsou vystavené prudkému zvýšení teploty, dochází k mohutné oxidační reakci mezi vodní párou a reaktorovým materiálem. Velké rozdíly v tlacích vně a uvnitř jaderného paliva vytváří obrovskou nerovnováhu, při níž dochází k výrazné degradaci všech vlastností reaktorového materiálu. V extrémním případě až k nevratnému poškození. Pokud by tato situace opravdu nastala, došlo by k nepřijatelnému úniku radiace. Tento stav je definován jako havárie LOCA.

V rámci bezpečného provozu jaderných elektráren, je prvořadým úkolem, takovým situacím předcházet.

4.4 Havárie LOCA

Největší nebezpečí, které při provozu jaderných elektráren hrozí, je únik radioaktivních látek z aktivní zóny reaktoru (obr. 12) do životního prostředí. Aby k takové situaci došlo, musely by selhat různé bezpečnostní systémy současně. Úniku radioaktivních látek tedy brání propracovaný systém hloubkové ochrany. Ten je založen několika fyzických bariérách:

- samotná struktura jaderného paliva
- povlak palivových tyčí, který zamezuje pronikání produktů štěpení do chladiva primárního okruhu
- tlaková bariéra jednotlivých komponent primárního okruhu
- ochranná obálka (kontejnment)

Nejzávažnější havárií je havárie spojená se ztrátou chladiva (LOCA). O této havárii se uvažuje jako o maximální projektové havárii.

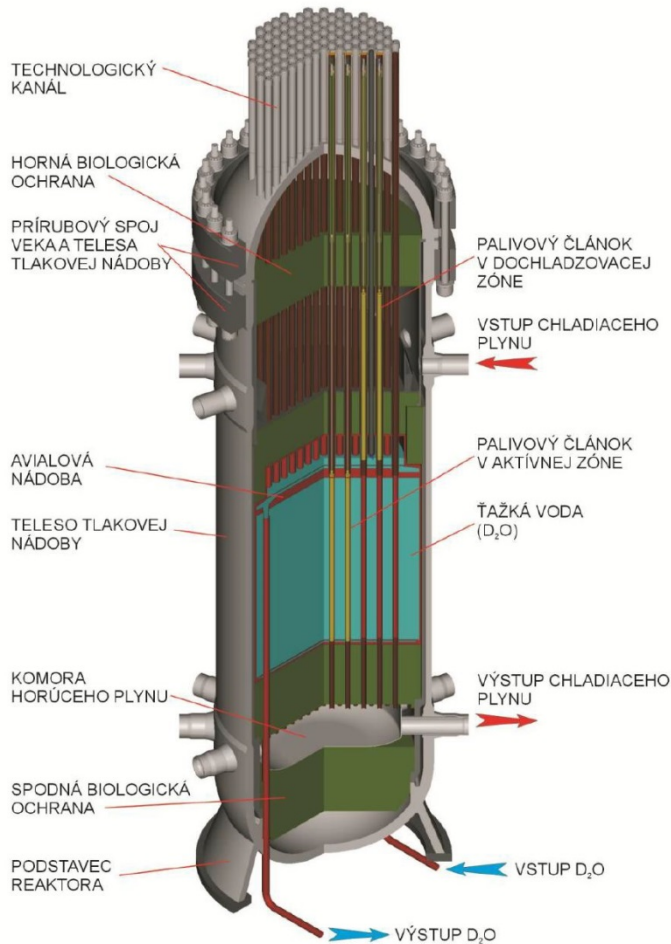
Průběh LOCA havárie můžeme rozdělit na 4 fáze:

- dekomprese a vyprazdňování primárního okruhu
- opětné zaplavení spodního prostoru reaktoru
- zaplavení aktivní zóny
- dochlazování

Po úniku chladiva sice klesá tlak v reaktorové nádobě, ale tlak v kontejmentu prudce stoupá. Při návrhu kontejmentů se s tímto počítá a staví se buď jako plnotlaké nebo jako systém s potlačením tlaku. Zpravidla se uvnitř kontejmentů udržuje podtlak.

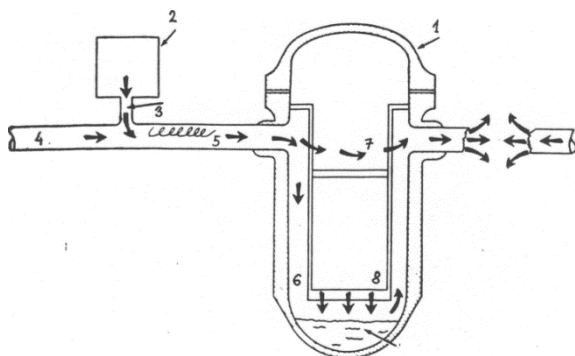
Poté začne pracovat vysokotlaký systém nouzového chlazení, který vhání do primárního okruhu vodu s vysokým obsahem boru. Po několika sekundách dochází k obnažení povlakových trubek palivových článků. Je tedy nutné zabezpečit, aby jejich teplota,

nepřekročila 1200°C kvůli nebezpečí tavení. Už při teplotách nad 800°C nastává nebezpečná vysokoteplotní koroze, což je silně exotermická reakce, během které dochází k disociaci molekul vodní páry za vzniku ZrO_2 a výbušného vodíku, čímž se uvolní teplo, které nejen komplikuje chlazení, ale posiluje další průběh VTO (vysokoteplotní oxidace) zirkoniových slitin. [10]



Obr. 12 Schéma řezu reaktorem [9]

Přichází na řadu fáze zaplavení aktivní zóny. Problémem při tomto procesu je, že v prvním momentu velká část chladiva uniká kolem aktivní zóny, přímo do porušeného potrubí. Dochází k tzv. obtoku aktivní zóny (viz obr. 13).



Obr. 13 Obtok aktivní zóny [10]

Poté co se podaří zaplavit aktivní zónu, jsou povlakové trubky palivových článků vystaveny prudkému ochlazení.

Konečnou fází je odvod zbytkového tepla a dlouhodobé dochlazování. [10]

4.5 Průběh havárie LOCA

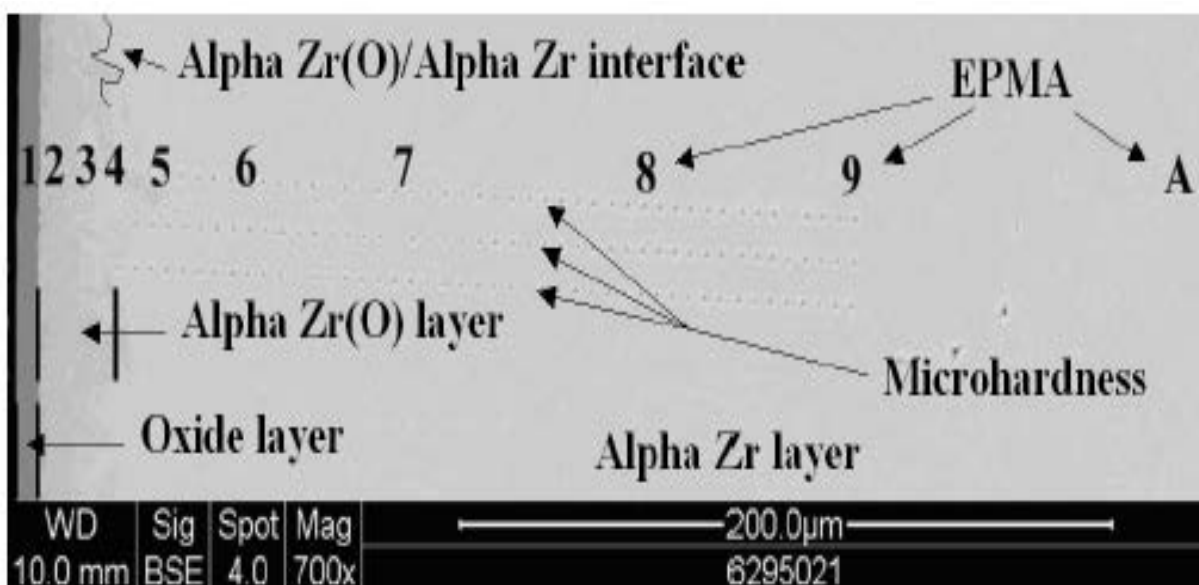
Průběh havárie popsany v kapitole 4.4 je v UJP Praha a.s. simulován v laboratorních podmínkách.

Působením kyslíku se β fáze mění i za vysoké teploty zpět na hcp fázi označovanou jako α fáze stabilizovanou kyslíkem, která se při ochlazení nemění. Ve zbývající β fázi proběhne při ochlazování přeměna na α fázi. Během ochlazování dochází ve slitině k difúzi prvků stabilizujících β -fázi (H, Fe, Cr) do fáze β . Dochází ke vzniku lamel fáze α (které jsou naopak ochuzené o tyto prvky).

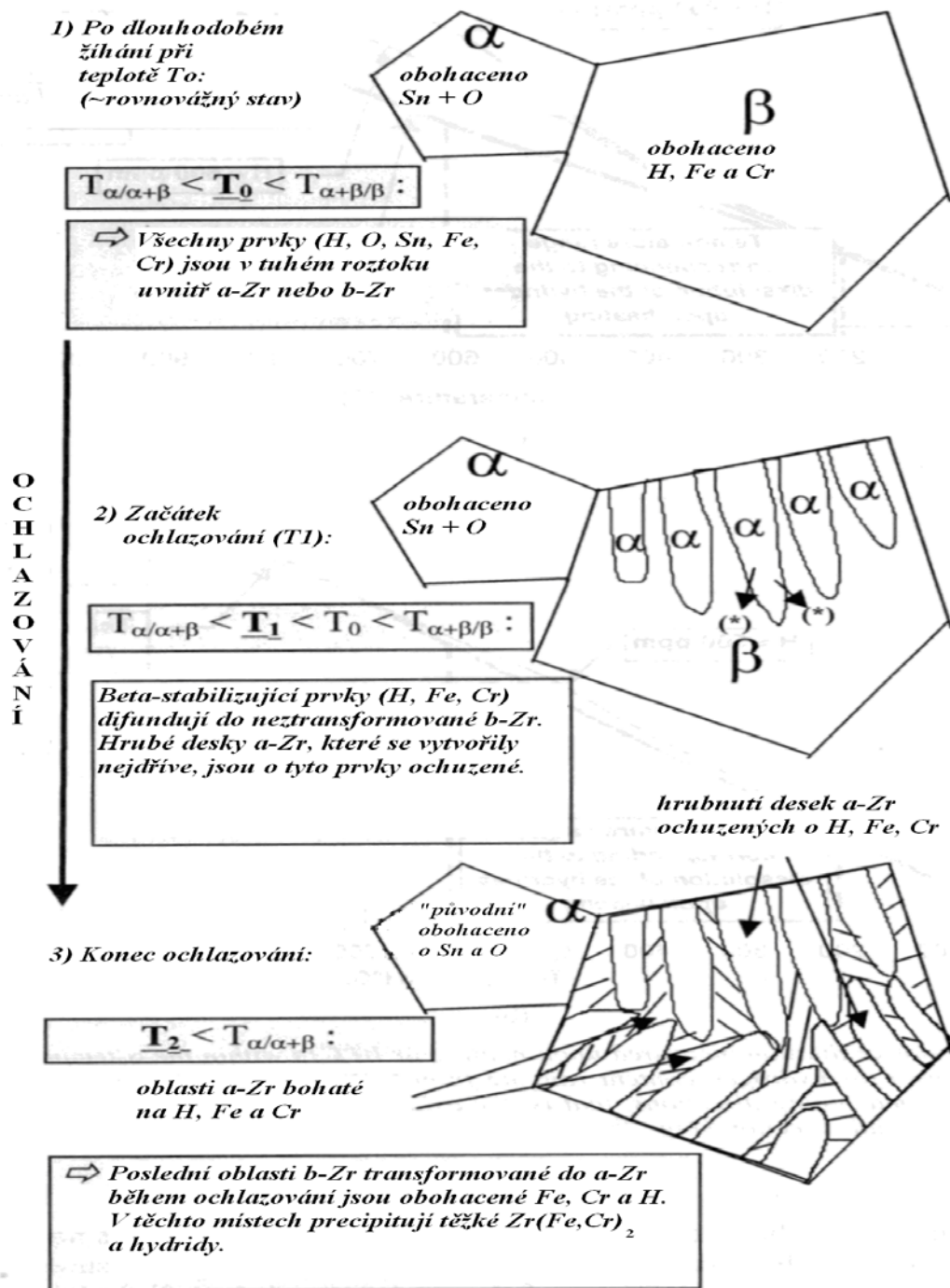
Mikrostruktura materiálu po VTO a po ochlazení sestává z oxidické vrstvy ZrO_2 , kyslíkem stabilizované fáze α -Zr(O) a α fáze (obohacené o H, Fe a Cr). Vrstva α -Zr(O) je velmi křehká, a tak je oblast α fáze odpovědná za zbytkovou tažnost a houževnatost materiálu.

Ochlazování z vyšších teplot vede k precipitaci hydridů (obr. 14).

Při rychlém ochlazení vzniká ZrH. Při pomalejším ochlazování vzniká ZrH_{2-x} . Charakter vrstvy α -Zr(O) závisí na chemickém složení slitiny. U slitin, které obsahují Sn (α stabilizátor), je tato vrstva rovnoměrná, u slitin obsahující Nb (β stabilizátor) je nepravidelná, jehlicovitá (viz obr. 13). [12]



Obr. 14 Metalografický řez vzorku exponovaného 3 min. při teplotě 950°C [12]



Obr. 14 Změny struktury při ochlazování zirkoniové slitiny [2]

Pro bezpečnost provozu jaderných elektráren je nutné zajistit, že i v případě havárie LOCA mikrostruktura a mechanické vlastnosti povlakových trubek po degradačních procesech nepřekročí kritické parametry a poskytnou dostatek času na řádný průběh všech bezpečnostních opatření, aby škody způsobené havárií byly minimální.

Z tohoto důvodu byla vytvořena řada různých kritérií stanovených podle vlastností zirkoniových slitin po simulované LOCA havárii. Je velká snaha vytvořit univerzální kritérium, které by podchytilo odlišnosti ve vlastnostech všech existujících zirkoniových slitin a bylo tak obecně platné.

Kritérium 17% ECR bylo navrženo na základě vysokoteplotních izotermických zkoušek nepředoxidovaného povlaku Zyr-4. Bylo jednoduché a dobře použitelné pro bezpečnostní analýzy v případě, že slitina neobsahovala větší množství vodíku. To však platilo při nízkém a středním vyhoření. V UJP Praha a.s. byl realizován projekt, v rámci kterého byl studován vliv předoxidace na termomechanické vlastnosti zirkoniových slitin. Dosažené výsledky umožnily formulovat alternativní oxidační kritérium K a experimentálně ověřit jeho platnost [18].

KMM (Katedra materiálu a strojírenské technologie) a NTC (Výzkumné centrum Nové technologie) ZČU spolupracuje dlouhodobě s UJP Praha a.s. na výzkumné činnosti týkající se degradačních procesů palivových trubek ze zirkoniových slitin. V průběhu spolupráce byly stanoveny metodické postupy, které jsou používány na pracovišti NTC pro zjištění prvkového složení, mikrostruktury a mechanických vlastností Zr-slitin.[12]

5. HODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY A LOKÁLNÍCH MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ZIRKONIOVÝCH SLITIN

Pro korozní zkoušky se používají vzorky povlakových trubek vyrobených ze zirkoniových slitin. Tyto vzorky projdou procesem předoxidování, poté jsou ohřívány na vysoké teploty v páře nebo argonu a nakonec prudce ochlazeny. Doba předoxidování může být např 180 dní v páře při teplotě 450°C, ohřívání v rozmezí teplot od 950°C až do 1200°C. Takto bude simulován proces při havárii LOCA.

Dochází ke změnám struktury, které vedou k významnému zhoršení mechanických vlastností Zr-slitin. Tyto změny jsou následně vyhodnocovány dle metodických postupů jako změna mechanických vlastností, a to měřením indentační tvrdosti a modulu pružnosti:

5.1 Měření mikrotvrdosti

Měření jsou prováděna na přístroji Nanoindentor XP s modulem CSM (Continuous stiffness measurement – kontinuální měření kontaktní tuhosti), který umožňuje určování hloubkových změn mechanických vlastností na jednom vtisku. Přístroj je vybaven Berkovičovým a Vickersovým indentorem. Takto je možné provádět instrumentovanou vnikací zkoušku (ČSN ISO 14577), kterou lze určit tvrdost, indentační modul pružnosti a další charakteristiky. Přístroj zaznamenává závislost hloubky vtisku na zatížení indentoru v průběhu jeho zatěžování i odlehčování (tzv. indentační křivka).

Indentační tvrdost je definovaná normou ČSN ISO 14577:

$$H_{IT} = \frac{F_{MAX}}{A_p}, \text{ kde } F_{MAX} \text{ je maximální zátěžná síla, } A_p \text{ je průmět kontaktní plochy vtisku.}$$

6. NÁVRH EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU

Obsahem této bakalářské práce je porovnání vlastností slitin na bázi zirkonia. Porovnání bylo provedeno měřením lokálních mechanických vlastností a standardní metalografickým rozborem vzorků, které projdou procesem VTO s následným prudkým ochlazením. Jedná se o vzorky slitiny Zry- 4W, E110_{ETE}, E635 s různým podílem legovacích prvků a různým obsahem vodíku.

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Úvod

Cílem této bakalářské práce bylo posouzení změn mikrostruktury a lokálních mechanických vlastností zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci (VTO) pomocí měření nanotvrdosti a metalografického vyhodnocení.

Byly hodnoceny vzorky z ÚJP Praha, kde jsou dlouhodobě řešeny projekty ve spolupráci s NTC ZČU Plzeň.

Zirkoniové slitiny, zpracované jako povlakové a vodící trubky, byly podrobeny různým režimům vysokoteplotní oxidace.

Proces VTO proběhl v odporové peci CLASIC s keramickou retortou. Teplota procesu byla měřena termočlánkem Pt-B, umístěným uvnitř povlakové trubky. Po dokončení procesu VTO byla trubka prudce ochlazená ve vodní lázni s ledem.

Z těchto povlakových a vodících trubek byly připraveny vzorky pro následná měření.

Předmětem zkoumání je jedenáct vzorků zirkoniových slitin exponovaných v páře v teplotním rozmezí 1000°C – 1200°C. Na výzkumném pracovišti NTC ZČU v Plzni bylo provedeno měření nanotvrdosti. Vyhodnocení údajů z indentačních křivek a vyhodnocení mikrostruktury jsou obsahem této práce.

7.2 Experimentální materiál

7.2.1 Specifikace slitin a jejich předchozí zpracování

Ve vzorcích jsou zastoupeny tři slitiny. Vzorky označené číslem Tnnnnnn.n jsou povlakové trubky ze slitiny E110_{ETE}, vzorky Xnnnnnn jsou vodící trubky ze slitiny E635 a poslední je slitina Zry-4W s označením vzorků 38750nnn.n které jsou používány v reaktorech VVER-1000 (JE Temelín).

Při výrobě slitin byla použita technologie válcování za studena. Poslední operací bylo žíhání k odstranění vnitřního prnutí a povrch již nebyl dále upravován.

V tab.1 je uvedeno chemické složení slitin hodnocený v této práci.

Tab. 1. Chemické složení hodnocených slitin:

| Slitina | Nb | Sn | Fe | | H | N | C | O |
|---------------------|---------|---------|---------|----------|-------|-------|--------|----------|
| | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] |
| E110 _{ETE} | 1,01 | - | - | 500,00 | 3,00 | <30 | 50,00 | 710,00 |
| E635 | 1,00 | 1,20 | - | 3 300,00 | 10,00 | 30,00 | 100,00 | 800,00 |
| Zry-4W | - | 1,32 | 0,19 | - | 9,00 | 20,00 | 140,00 | 1 180,00 |

Procesy VTO měly různý průběh. Lišily se teplotou, dobou expozice přičemž v rámci tohoto výzkumu byl vyhodnocován i obsah vodíku jako prvku, který výrazně ovlivňuje lokální mechanické vlastnosti slitin po VTO.

Z tohoto důvodu byly vzorky pro účely této bakalářské práce seřazeny a do tabulky zapsány dle následujících kritérií. Prvořadým kritériem byla teplota, při které probíhala VTO. V případě shodných teplot se vzorky řadily podle doby expozice. Pokud byla i doba expozice stejná o pořadí rozhodoval obsah vodíku jednotlivých vzorcích. Výsledné pořadí vzorků je uvedeno v tab. 2

Tab. 2 Podmínky vysokoteplotní oxidace:

| vzorek | | expozice | | H ₂ [ppm] |
|--------|-----------|----------|-----|----------------------|
| pořadí | číslo | °C | min | |
| 1 | T211002.1 | 1100 | 15 | 8,0 |
| 2 | X211002.1 | 1100 | 15 | 12,0 |
| 3 | X211001.1 | 1100 | 30 | 8,0 |
| 4 | T211001.1 | 1100 | 30 | 10,0 |
| 5 | 5212273.2 | 1150 | 6 | 9,0 |
| 6 | T215001.3 | 1150 | 6 | 15,0 |
| 7 | 5212270.1 | 1200 | 4,5 | 10,0 |
| 8 | T212001.3 | 1200 | 4,5 | 25,0 |
| 9 | 3875079.1 | 1200 | 5 | 807,0 |
| 10 | 3875074.1 | 1200 | 5 | 1978,5 |
| 11 | 3875072.1 | 1200 | 5 | 2155,0 |

7.2.2 Příprava vzorků

U všech devíti vzorků (E110_{ETE}, Zry-4) byly použity trubky délky 3 cm s vnějším průměrem 9 mm a tloušťkou stěny 0,6 mm, u dalších dvou vzorků měly trubky vnější průměr 13 mm a tloušťku stěny 1 mm. Po procesu VTO a následném zchlazení byly trubky rozřezány na prstence o výšce 3 mm a poté zality do zalévací hmoty metalograficky vyleštěny. Vzorky byly dodány již jako připravené metalografické výbrusy z ÚJP Praha.

7.3 Použité měřicí zařízení a metodiky měření

7.3.1 Měřicí zařízení

Měření byla prováděná na přístroji Nano Indenter XP (Obr. 15 a 16) s modulem CSM (Continuous Stiffness Measurement - kontinuální měření kontaktní tuhosti), který umožňuje určování hloubkových změn mechanických vlastností z jednoho vtisku. Jedná se o patentovanou techniku pro výpočet tvrdosti a modulu pružnosti v každém okamžiku indentace. Přístroj je vybaven Berkovičovým a Vickersovým indentorem. Přístroj zaznamenává závislost hloubky vtisku na zatížení indentoru v průběhu jeho zatěžování i odlehčování (tzv. indentační křivka kde $F - h$), z které lze určit tvrdost, indentační modul pružnosti a další charakteristiky (viz obr. 17). Indentační tvrdost je definovaná normou ČSN ISO 14577:

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

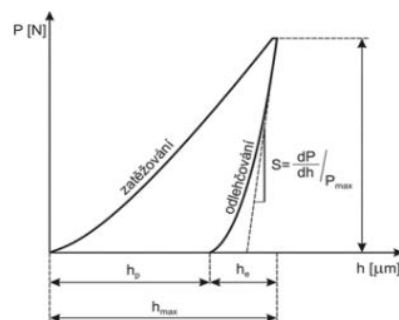
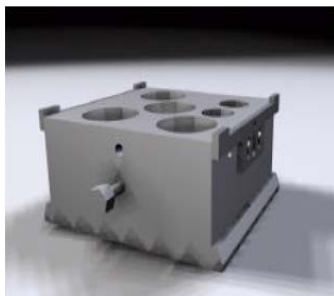
kde F_{\max} je maximální zátěžná síla, A_p je průmět kontaktní plochy vtisku. Indentační modul pružnosti je definován vztahem:

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

kde index i a s se vztahují k vlastnostem indentoru, resp. vzorku (modul pružnosti, Poissonova konstanta) a E_r je redukovaný modul pružnosti:

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A_p}},$$

kde S je kontaktní tuhost určená jako počáteční sklon odlehčovací části indentační křivky dF/dh a A_p je průmět kontaktní plochy. Parametry přístroje: zatížení 10 μ N až 10 N, rozlišení 0,050 μ N, maximální hloubka vtisku 500 μ m, rozlišení 0,01 nm. Přístroj umožňuje analyzovat tvrdost jednotlivých mikrostrukturních složek [23].



Obr. 15 Nano indenter XP [25]

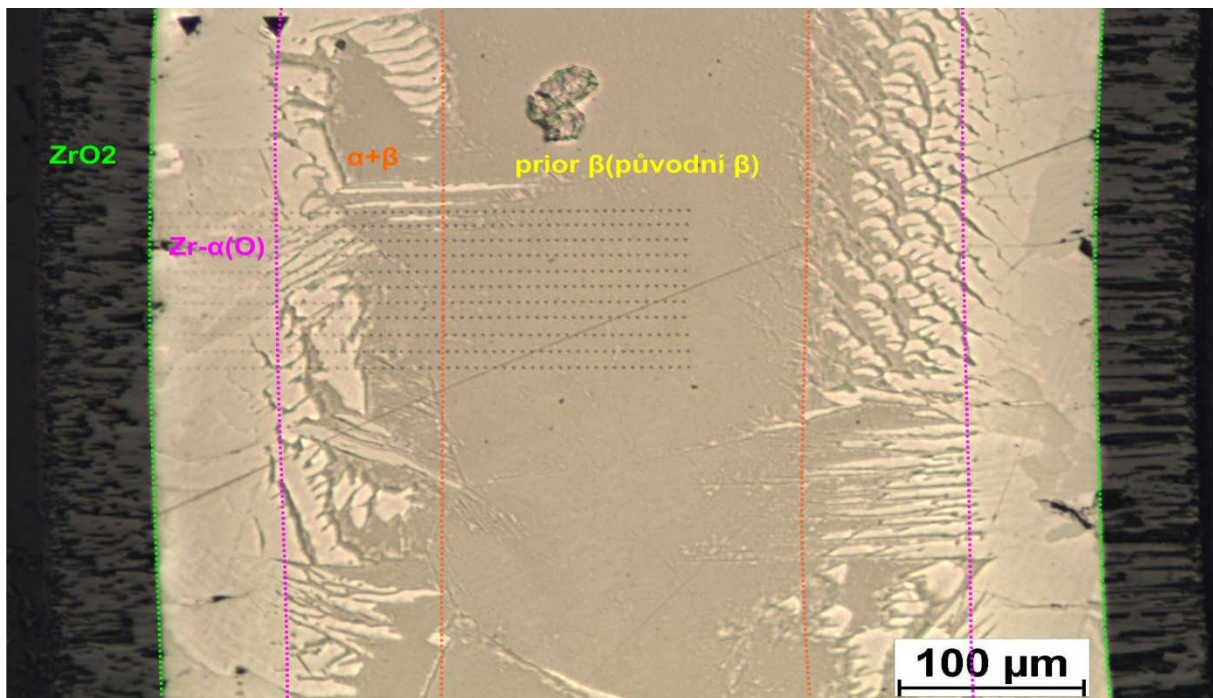
Obr. 16 Držák vzorků [25]

Obr. 17 Indentační křivka [26]

7.3.2 Měření nanotvrdosti a modulu pružnosti

Jako experimentální metoda byla použita technika instrumentované tvrdosti. Jedná se o metodu stanovení mechanických vlastností (tvrdosti, modulu pružnosti). Princip stanovení instrumentované tvrdosti je založen na sledování závislosti zatížení (F) jako funkce proniknutí (h) hrotu do materiálu (indentační křivka).

Měření nanotvrdosti proběhlo v NTC ZČU Plzeň na Nano indenteru XP (viz obr. 15) s Berkovičovým indentorem. Indentace byla provedena se zatížení $F_{MAX}= 8$ mN. Rozteč mezi jednotlivými vtisky byla nastavena na $5\ \mu\text{m}$. Parametry měření byly zadány tak, aby indentace měla počátek na vnějším okraji vzorku, tedy na oxidické vrstvě ZrO_2 a vedla přes tuto vrstvu, dále přes oblast fáze $\alpha\text{-Zr(O)}$, až do středu oblasti fáze prior β . Pro každý vzorek bylo na indenteru zadáno vytvoření několika řad (viz obr. 18)



Obr. 18 Označení fází

1. Vnější oxid ZrO_2
2. Fáze $\alpha\text{-Zr(O)}$: fáze $\alpha\text{-Zr}$ stabilizovaná kyslíkem - vyšší křehkost, vyšší tvrdost
3. Směs fází $\alpha + \beta$ (tzv. prooxidace)
4. Transformovaná (původní) fáze $\beta\text{-Zr}$ - vyšší tažnost a houževnatost, nižší tvrdost
- zodpovídá za požadované mechanické vlastnosti (houževnatost)

Každý vtisk nanoindentoru je charakterizován indentační křivkou, kterou software příslušící k zařízení analyzuje a veškerá analyzovaná data, jako hodnoty nanotvrdosti, modul pružnosti, vzdálenost vtisků a další parametry, se převedou do tabulkového procesoru Excel. Součástí převedených hodnot v tabulce Excel jsou i příslušné grafy, které tyto hodnoty zpracovávají. V této bakalářské práci byly z naměřených hodnot použity hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti.

Přístroj je velice přesný a velmi citlivý v reakci na vnější otřesy či chvění. Z tohoto důvodu a z provozně-organizačních důvodů jsou měření prováděna přes víkend nebo přes noc.

7.4 Experimentální výsledky

7.4.1 Změny ve struktuře po VTO

Při ohřevu povlakové trubky dojde v materiálu k transformaci fáze α (hcp) na fázi β (bcc). V prostředí s vysokou teplotou proniká do materiálu kyslík a vodík. Působením kyslíku se část fáze β mění zpět na fázi s mřížkou hcp označovanou jako α -Zr(O), tato se již při prudkém ochlazení nemění. Při vysokých teplotách část kyslíku přijatá materiálem tvoří oxid, část se rozpouští v kovu. Čím vyšší teplota, tím více rozpuštěného kyslíku. Vzniká gradient kyslíku od povrchu do hloubky kovu. Fáze β může za těchto podmínek obsahovat pouze určité množství kyslíku. Po překročení tohoto množství dojde ke stabilizaci fáze α na vnějším okraji trubky. Dochází tak k difuzi kyslíku z oxidačního prostředí oxidem přes fázi α až do fáze β . Vzniklá oblast α -Zr(O) přiléhá ke kovu a její velikost závisí především na teplotě a době oxidace.

Při ochlazování ve zbývající části fáze β proběhne přeměna na fázi α (hcp), nazývanou prior β (původní β), a zároveň dochází ve slitině k difuzi prvků stabilizující fázi prior β (Nb, H, Fe, Cr). Zároveň dochází k tvorbě lamel fáze α o tyto prvky naopak ochuzené. Nastává tak stav, při kterém je ve fázi prior β překročena maximální rovnovážná koncentrace kyslíku. Mikrostruktura materiálu se skládá z vrstvy ZrO₂, stabilizované α -Zr(O) a prior β . Vrstva α -Zr(O) je velmi křehká, takže fáze prior β je odpovědná za zbytkovou tažnost a houževnatost materiálu [23].

Rozpustnost kyslíku při teplotách 800°C -1200°C zvyšuje obsažený vodík a zásadně tak ovlivňuje přerozdělení kyslíku.

U slitin typu Zircaloy, které neobsahují Nb (stabilizátor fáze β), ale obsahují Sn (stabilizátor fáze α) je vrstva α -Zr(O) rovnoměrná, zatímco u slitin s Nb nepravidelná a jehlicovitá a je zřetelná oblast směsi fází $\alpha + \beta$.

Všechny tyto výše popsané procesy v konečném důsledku ovlivňují mechanické vlastnosti materiálu a jsou patrné na experimentálních výsledcích provedených v této bakalářské práci [23].

7.4.2 Způsob zpracování podkladů pro metalografické hodnocení vzorků

Z každého vzorku byly po měření na nanoindentoru zhotoveny soubory fotografií metalografickým mikroskopem. Každý soubor se liší se zvětšením použitým na mikroskopu. Byla zvolena tato zvětšení a jím odpovídající měřítko:

Soubor A) fotografie – zvětšení 50x

Soubor B) fotografie – zvětšení 100x

Soubor C) fotografie – zvětšení 200x

Soubor D) fotografie – zvětšení 500x

Účelem takto zhotovených fotografií byla možnost sestavit tyto fotografie do skupin, které budou vypovídat o změnách ve struktuře jednotlivých vzorků.

1. skupina: fotografie ze souboru A

a) byly zhotoveny jednotlivé snímky, tak aby byla zachycena oblast vtisků z nanoindentoru a ve spojení s grafem byla zřejmá korelace s výsledky z grafu a se strukturální změnou na vzorku

b) tři snímky byly nafocené tak, aby bylo možné složit je do jednoho obrazu, který by poskytl lepší možnost vizuálního porovnání eventuálních změn.

2. skupina: fotografie ze souboru B

Vzorky se zvětšením 100 x pro lepší rozpoznatelnost α -Zr(O) zrn zasahujících do fáze prior β

3. skupina: fotografie ze souboru C

Fotografie se zvětšením 200x jsou součástí vyhodnocování nanotvrdosti a modulu pružnosti, jsou propojené s grafem, který je výstupem softwaru nanoindentoru. Na tomto vyobrazení je patrná souvislost s následně definitivně vybranými daty z nanoindentoru pro účely stanovení konečného výsledku.

4. skupina: fotografie ze souboru D

Fotografie zhotovené s největším zvětšením jsou fotografie vrstvy ZrO₂

Každá fotografie zhotovená pro metalografický rozbor je označena kódem typu:

vz_č_N_1234567.8

vz_č.vzorek číslo

N_pořadové číslo fotografovaného vzorku 1 až 11, toto číslo označuje vzorek způsob zpracování vzorku v ÚJP Praha (viz tab. 2).

1234567.8.....udává číslo vzorku, přiřazené mu v ÚJP Praha, (viz tab. 2)

Metalografické vyhodnocování bude řazeno takto:

1. Posouzení fotografií zachycující výsek prstence
2. Posouzení vzorku v oblasti vtisků při zvětšení 50x a 100x
- 3s. Posouzení vnější krajní vrstvy ZrO₂
4. Posouzení rozměrů jednotlivých fází
5. Posouzení fotografií a vyhodnocení dat nanotvrdosti a modulu pružnosti

Skupina fotografií je sestavena vždy tak, aby posloupnost od shora dolů odpovídala posloupnosti, tak jak byla stanovena v tab. 2. Důvodem je možnost přehledně porovnat informace o změnách struktury materiálu, které by měly být na vzorcích patrné. Pro vyhodnocování nás budou zajímat vrstvy ZrO₂, α -Zr(O), α + β , prior β a výskyt zrn fáze α - Zr(O) v oblasti fáze prior β .

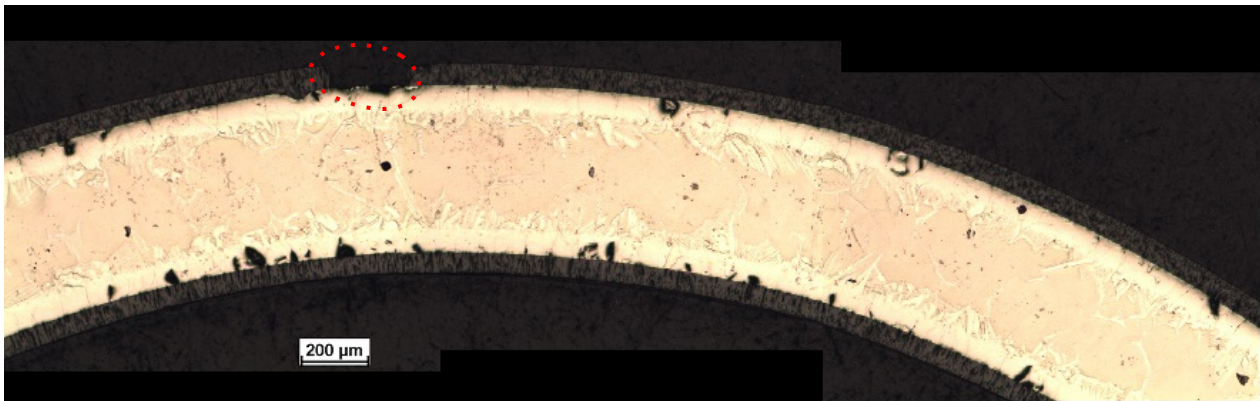
7.4.3. Metalografické hodnocení vzorků

1. Posouzení fotografií zachycující výsek prstence

Pro lepší přehled byly vzorky seřazeny na fotografiích výseku prstence do pěti skupin:

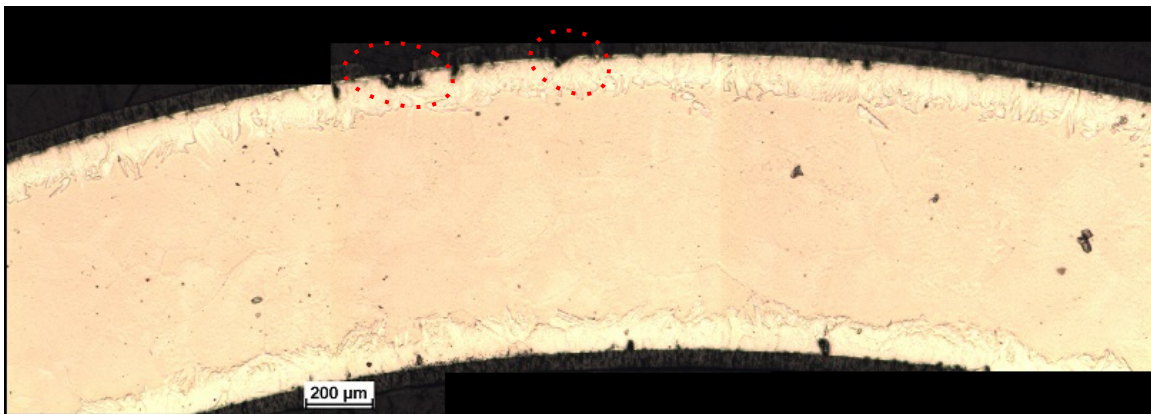
- 1.skupina - povlaková tyč E110_{ETE} (Zr-1Nb), vodící tyč E635 (Zr-1Nb,1Sn)
- 2.skupina - vodící tyč E635 (Zr-1Nb,1Sn), povlaková tyč E110_{ETE} (Zr-1Nb)
- 3.skupina - povlaková tyč E110_{ETE} (Zr-1Nb)
- 4.skupina - povlaková tyč E110_{ETE} (Zr-1Nb)
- 5.skupina - povlaková tyč Zry-4 W(Zr-1Nb)

Vzorek č.1/T211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min.; obsah H₂: 8 ppm



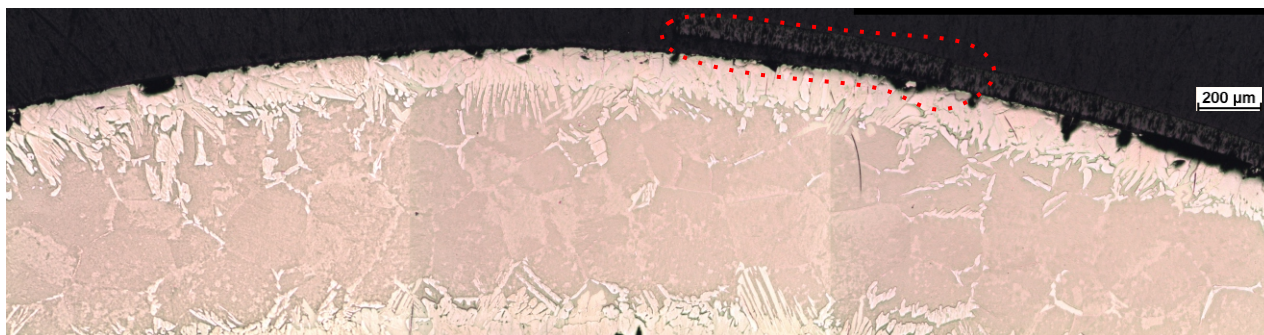
Obr. 19 Nejméně namáhaná slitina z hlediska teploty, ale s dlouhou prodlevou na této teplotě. Pozorujeme značnou degradaci materiálu, včetně začínajícího odlupování oxidické vrstvy, viz vyznačené části.

Vzorek č.2/X211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min; obsah H₂: 12 ppm



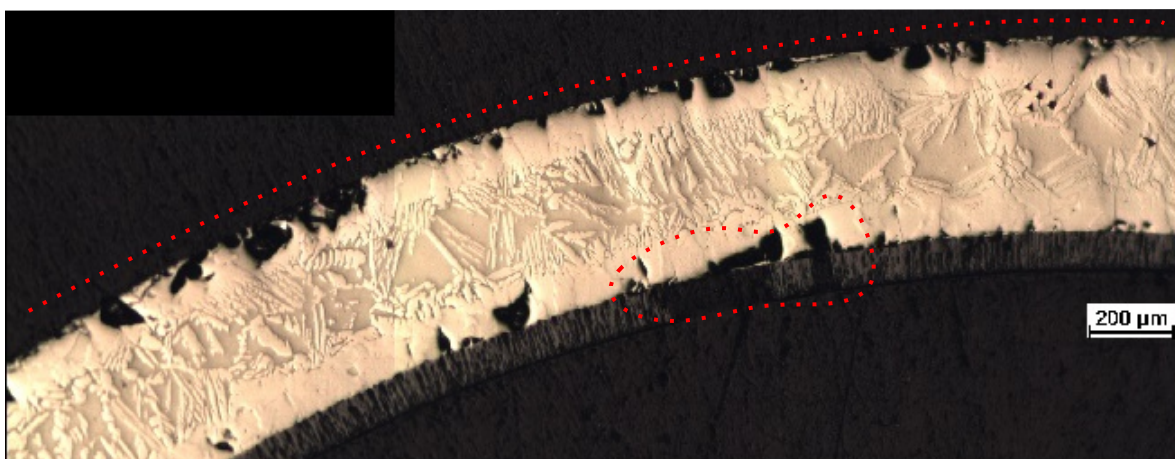
Obr. 20 Na vnější oxidické vrstvě dochází k odrolování této vrstvy a narušení oblasti fáze α -Zr(O).

Vzorek č.3/X211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 8 ppm



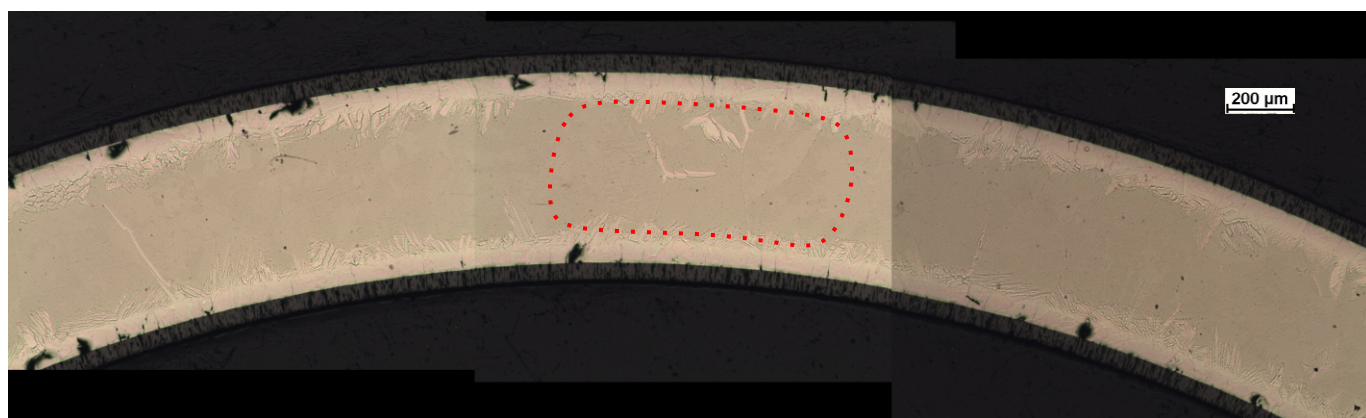
Obr. 21 Časově nejdéle namáhaná slitina a z toho důvodu jasné devastační účinky. Na obrázku je patrný způsob odlupování oxidické vrstvy.

Vzorek č.4/T211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 10 ppm



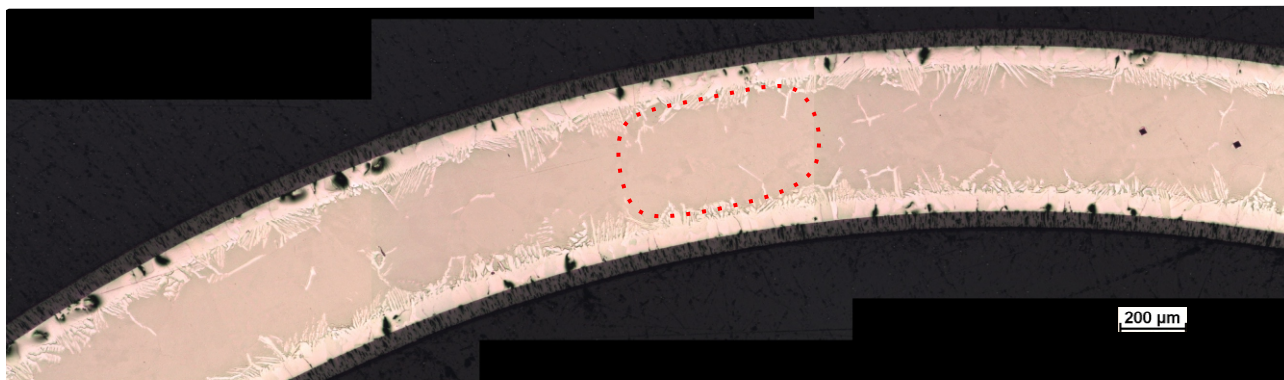
Obr. 22 Slitina s nejhorsími výsledky. Chybějící vnější oxidická vrstva a dochází k odpadání i vnitřní oxidické vrstvy.

Vzorek č. 5/5212273.2: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 9 ppm



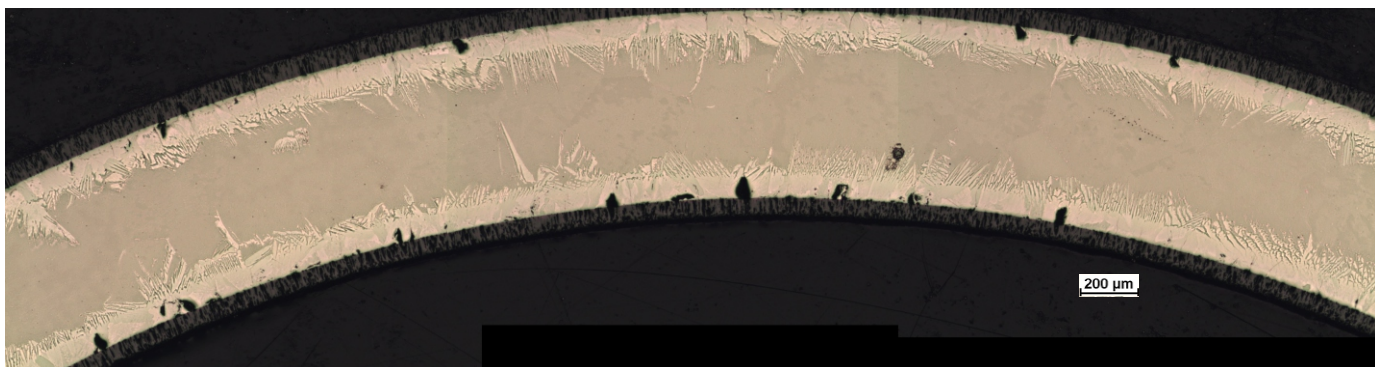
Obr. 23 Vzorek vykazuje celistvou oxidickou vrstvu, kompaktní oblast fáze prior β . Vzorek č.5 je nejlépe hodnoceným vzorkem.

Vzorek č. 6/T215001.3: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 15 ppm



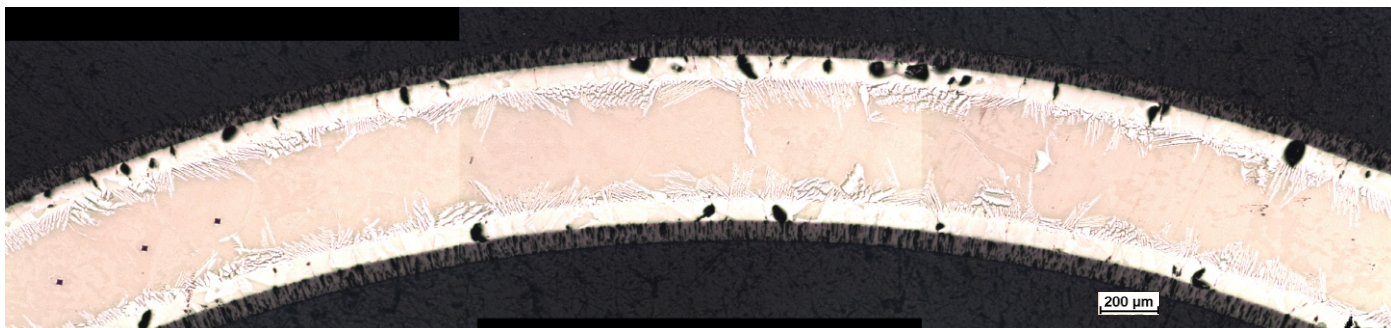
Obr. 24 Vzorek vykazuje jednotnou oxidickou vrstvu a kompaktní oblast fáze prior β . Oproti vzorku č. 5 více prooxidace do fáze prior β .

Vzorek č. 7/5212270.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 10 ppm



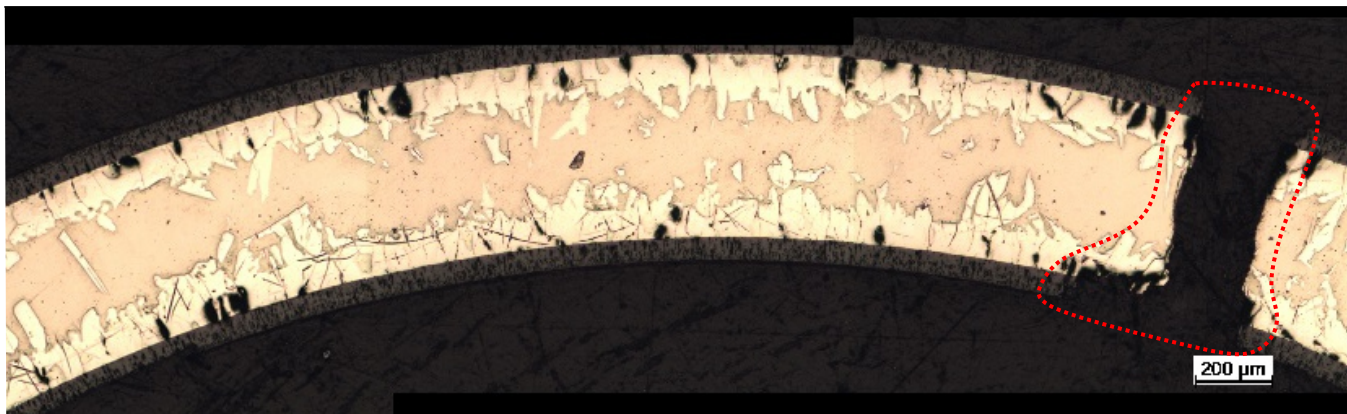
Obr. 25 Oxidická vrstva u je již značně porézní a je zde vidět narůstající prooxidace do fáze prior β

Vzorek č. 8/T212001.3: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 25 ppm



Obr. 26 Oxidická vrstva značně porézní a prohlubující se prooxidace do fáze prior β .

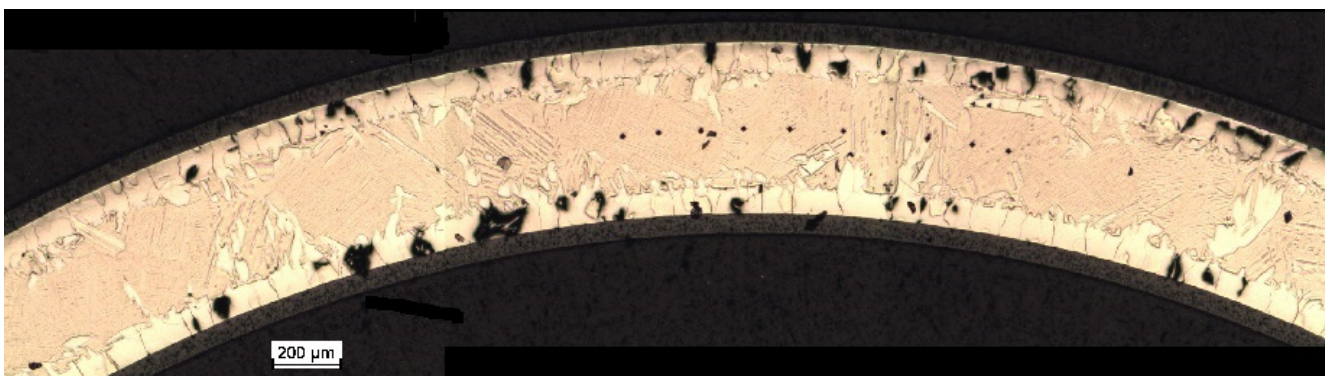
Vzorek č. 9/3875079.1: teplota: 1200°C ; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 807 ppm



Obr. 27 *Poslední tři vzorky byly předhydridovány a tato skutečnost se výrazně podepsala na schopnosti slitin odolávat VTO. Sice obsah Sn ve slitinách stabilizoval fázi α -Zr(O), přesto dochází k významným degradačním změnám. Od vzniklé trhliny přes celou tloušťku prstence až po tvorbu defektů v oxidické vrstvě.*

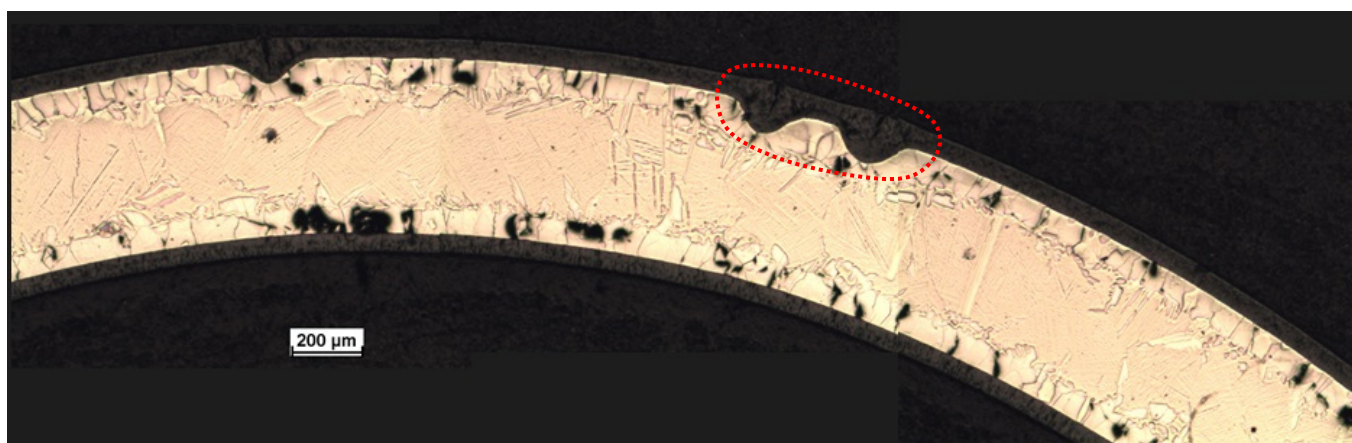
Vzorek č. 10/3875074.1: teplota:1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H : 1978 ppm

2



Obr. 28 *Oxidická vrstva značně porézní a prooxidace prakticky napříč fází prior β .*

Vzorek č. 11/3875072.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 2155 ppm

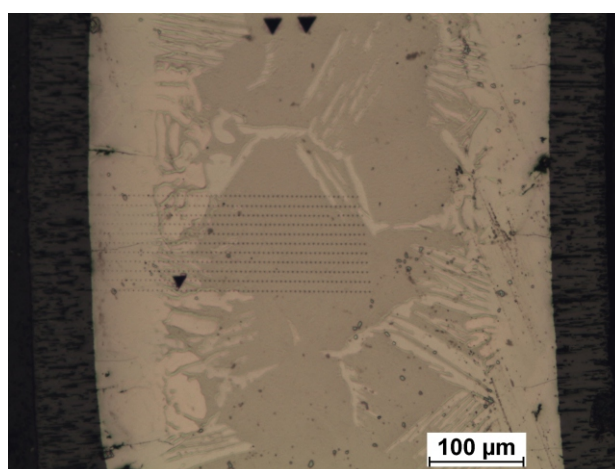
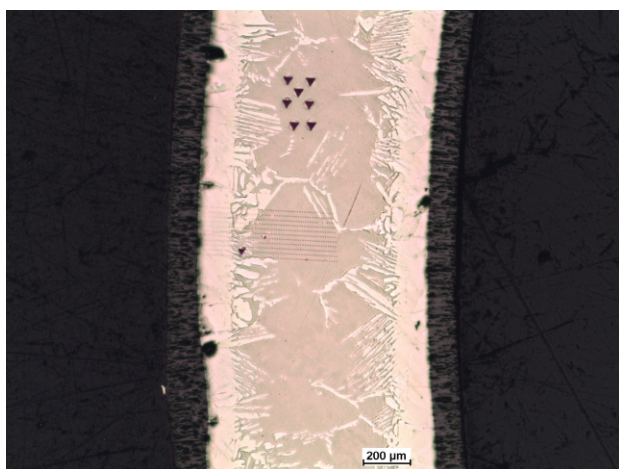


Obr. 29 *Oxidická vrstva je již narušena a je vidět vznikající trhliny zasahující i do fáze α -Zr(O).*

2. Posouzení vzorků v oblasti vtisků při zvětšení 50x a 100x

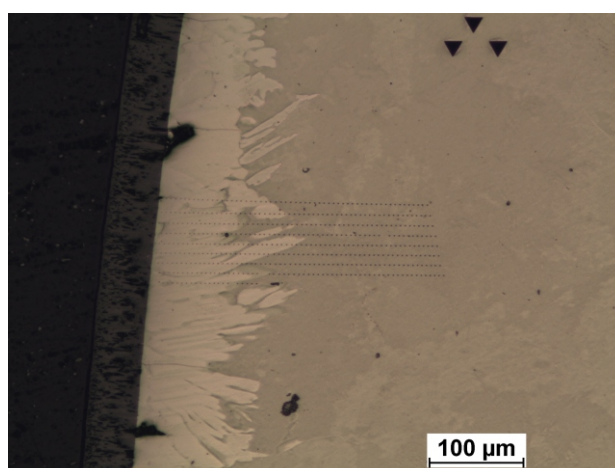
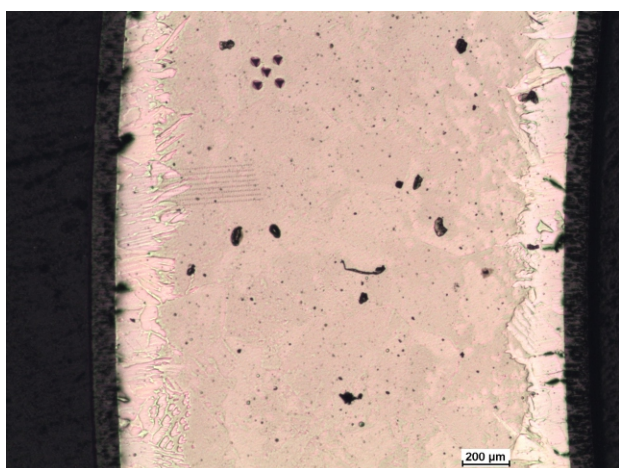
Oblast vtisků dává přesnější představu o změnách ve struktuře materiálu. Zde je velmi dobře vidět vliv hlavních legur na materiál. Slitiny obsahující Nb, který stabilizuje fázi β (vzorky č. 1 - 8) mají fázi α -Zr(O) nerovnoměrnou a jehlicovitou. Je zde poměrně široké pásmo oblastí fáze $\alpha+\beta$. Naproti tomu u posledních třech vzorků s hlavním legovacím prvkem Sn je fáze poměrně celistvá, oblast fáze $\alpha+\beta$ prakticky nezřetelná. Dochází k významné prooxidaci do fáze prior β . Na těchto vzorcích je také patrná degradace materiálu v důsledku vysokého obsahu vodíku ve slitině. Účelem této předhydridace je simulovat vliv dlouhodobého pracovního cyklu na povlakových tyčích Zry - 4W. Viz obr. 30 - 51.

Vzorek č.1/T211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min.; obsah H₂: 8 ppm



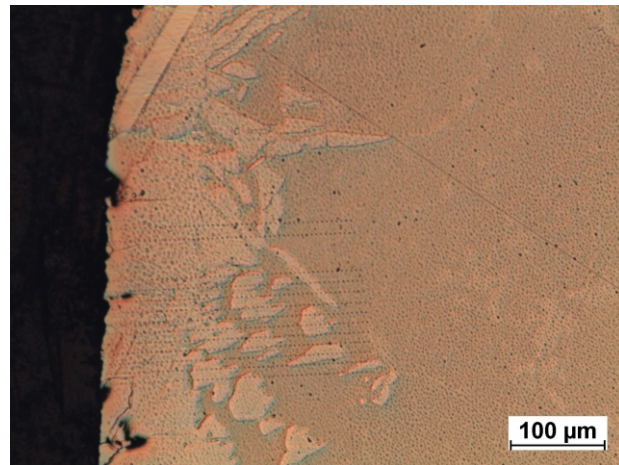
Obr. 30, 31

Vzorek č.2/X211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min; obsah H₂: 12 ppm



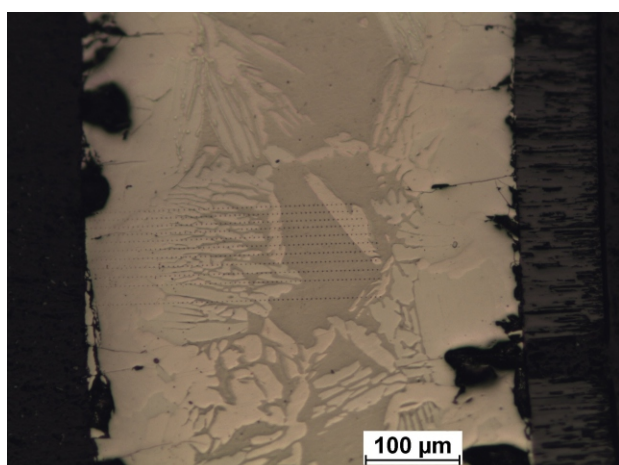
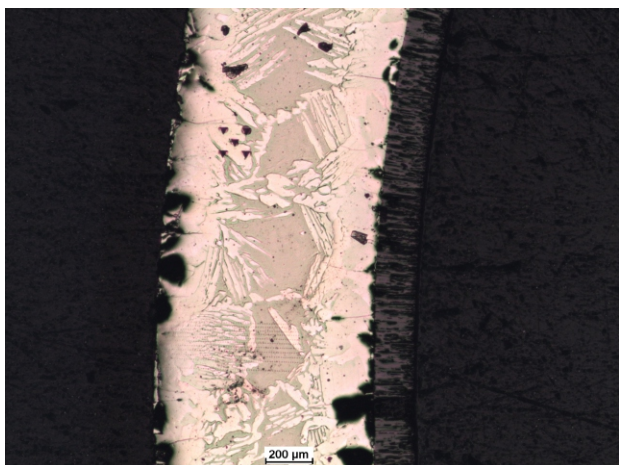
Obr. 32, 33

Vzorek č.3/X211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 8 ppm



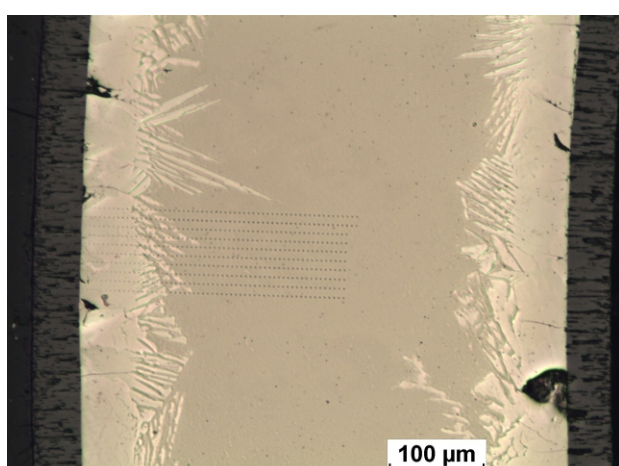
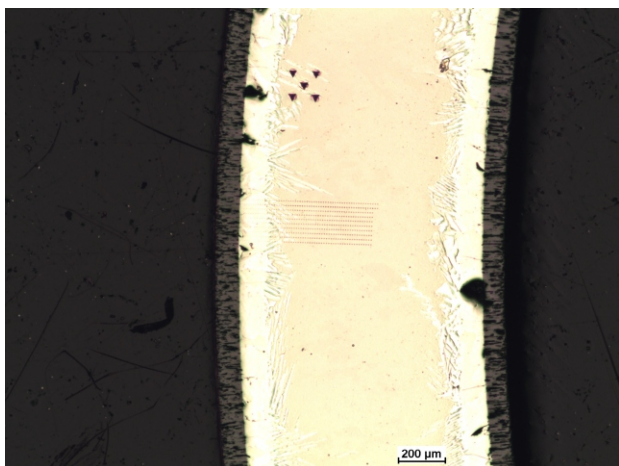
Obr. 34, 35

Vzorek č.4/T211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 10 ppm



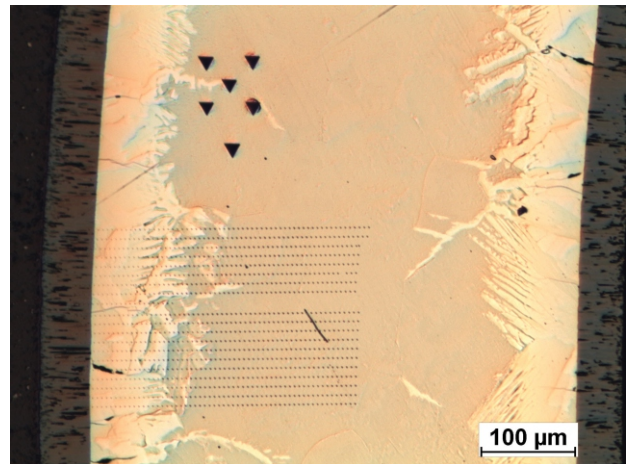
Obr. 36, 37

Vzorek č. 5/5212273.2: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 9 ppm



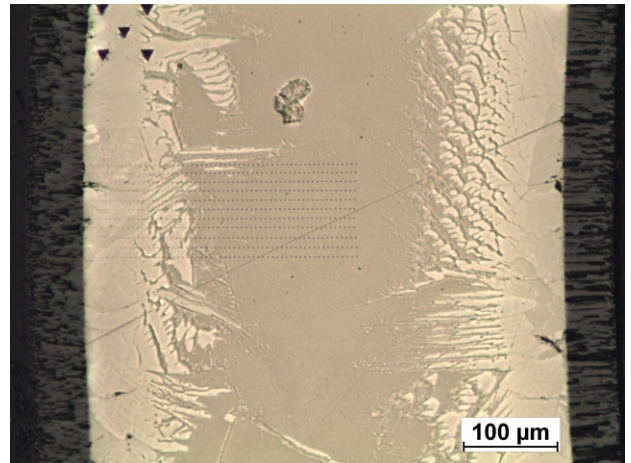
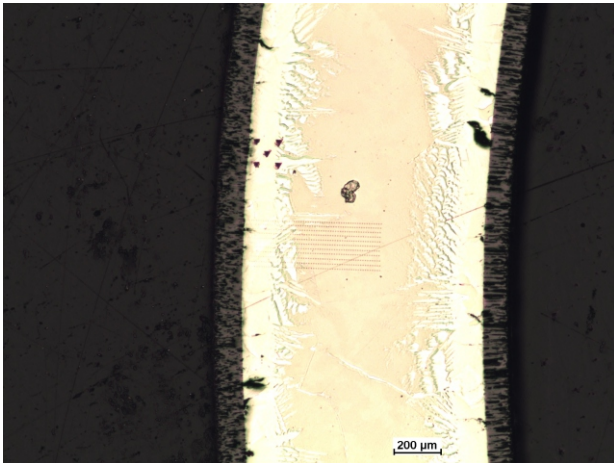
Obr. 38, 39

Vzorek č. 6/T215001.3: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 15 ppm



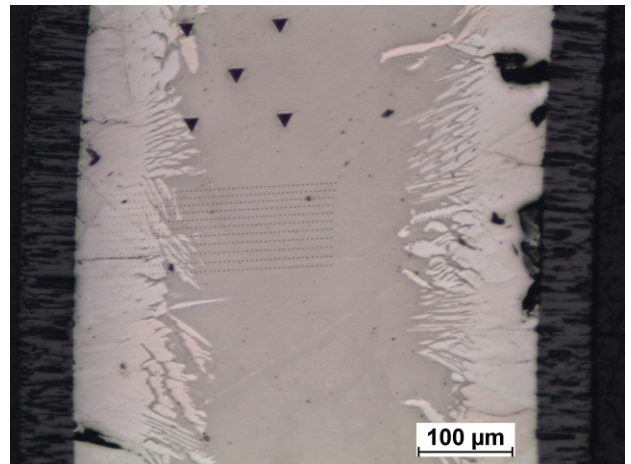
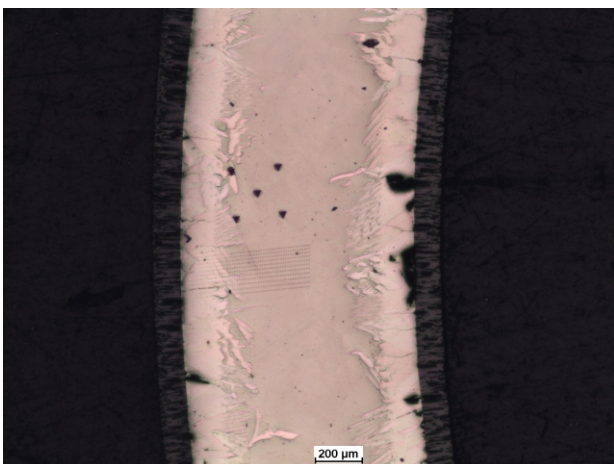
Obr. 40, 41

Vzorek č. 7/5212270.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 10 ppm



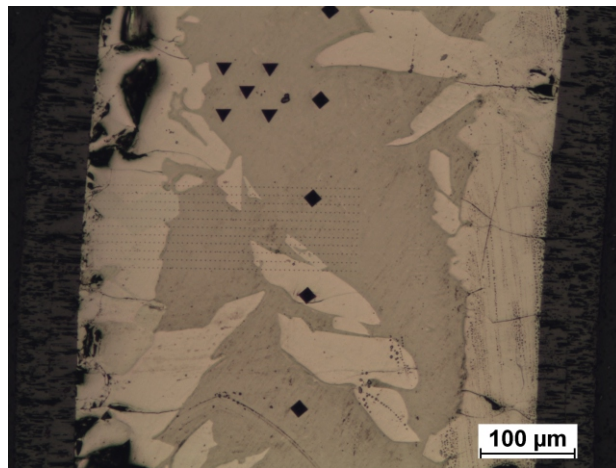
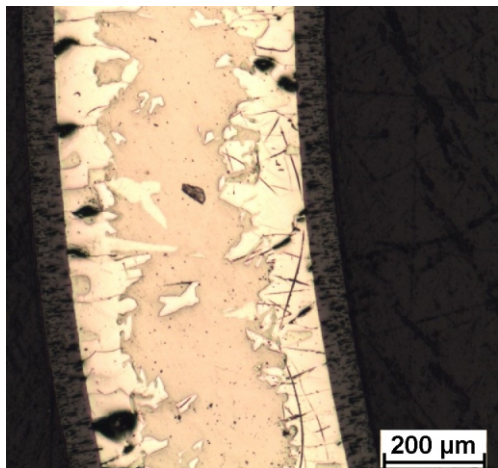
Obr. 42, 43

Vzorek č. 8/T212001.3: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 25 ppm



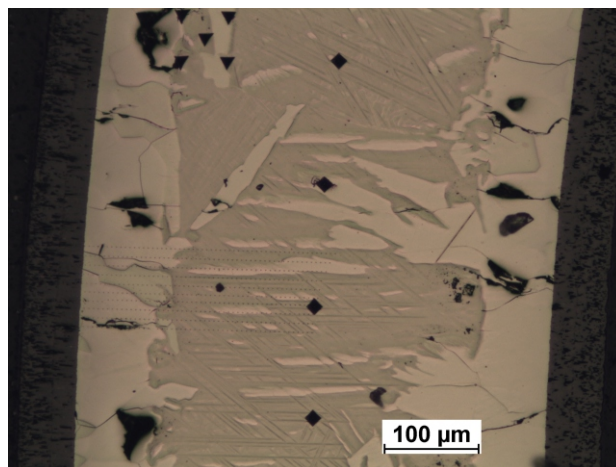
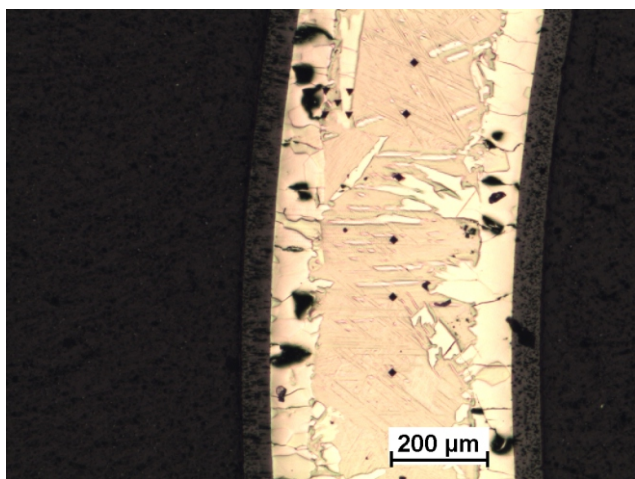
Obr. 44, 45

Vzorek č. 9/3875079.1: teplota: 1200°C ; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 807 ppm



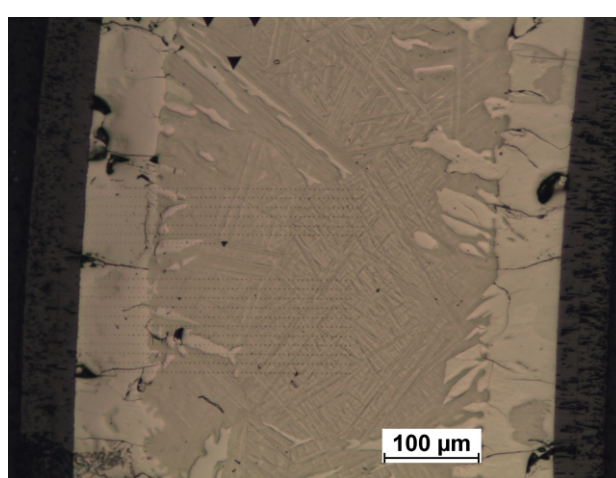
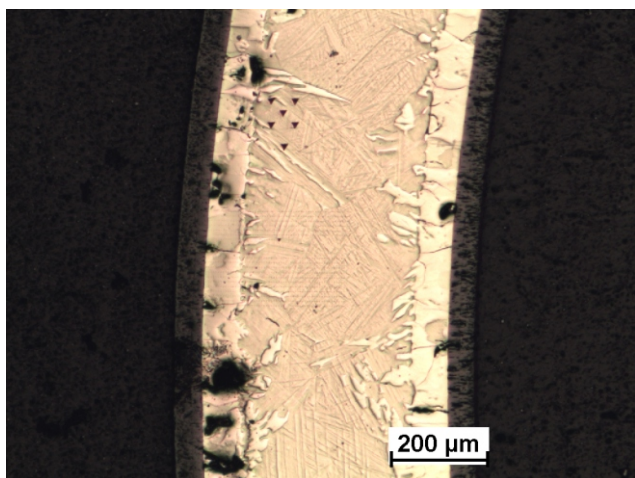
Obr. 46, 47

Vzorek č. 10/3875074.1: teplota:1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 1978 ppm



Obr. 48, 49

Vzorek č. 11/3875072.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 2155 ppm

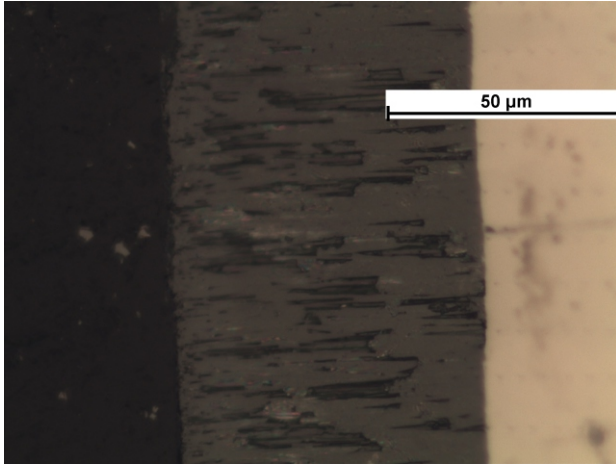


Obr. 50, 51

3. Posouzení vnější krajní vrstvy ZrO₂ při zvětšení 500x

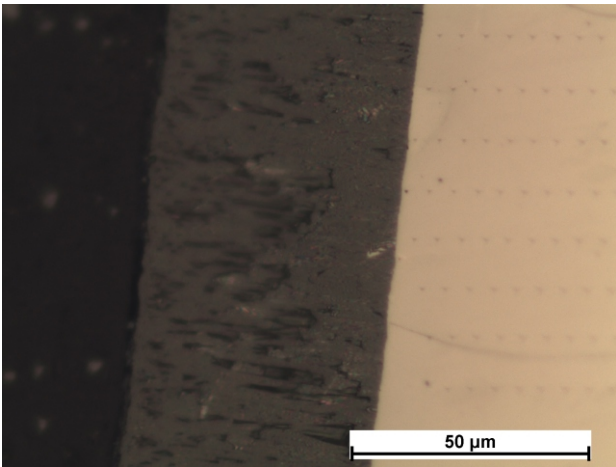
Fotografie vnější vrstvy ZrO₂ dokládá předešlá pozorování. Vrstva oxidu se, se stoupající teplotou, stává výrazně pórovitější. Tyto snímky jsou také zajímavé tím, jak dokládají u některých vzorků výrazné narušení ochranné oxidové vrstvy, ukazují způsob jakým se oxidová vrstva postupně hroutí. U vzorku č. 4 musela být na fotografii zachycena vnitřní vrstva, protože vnější ZrO₂ úplně odpadla. Viz obr. č. 52 - 62.

Vzorek č.1/T211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min.; obsah H₂: 8 ppm



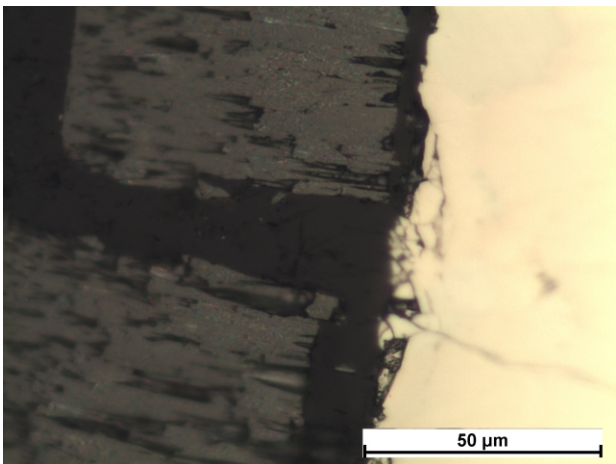
Obr. 52

Vzorek č.2/X211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min; obsah H₂: 12 ppm



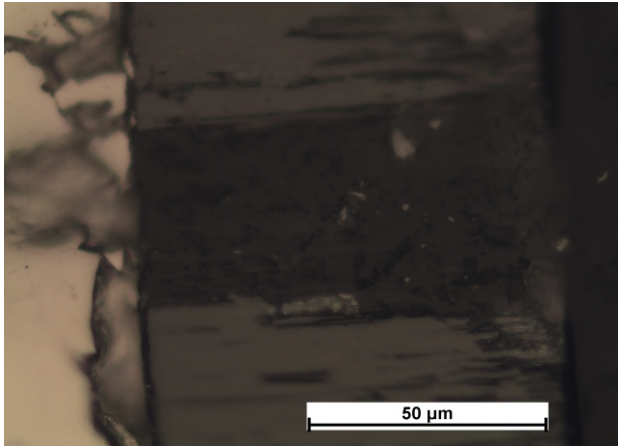
Obr. 53

Vzorek č.3/X211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 8 ppm



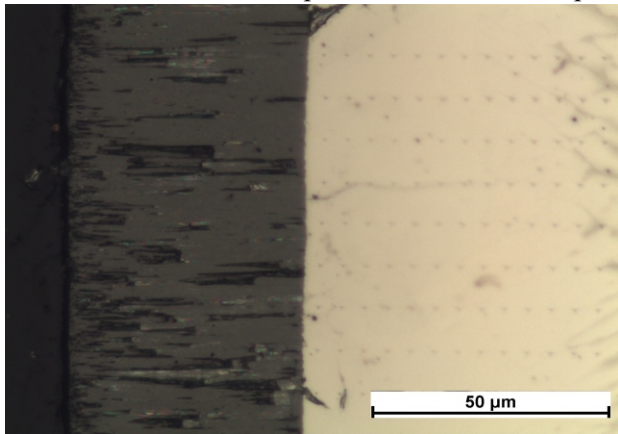
Obr. 54

Vzorek č.4/T211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 10 ppm



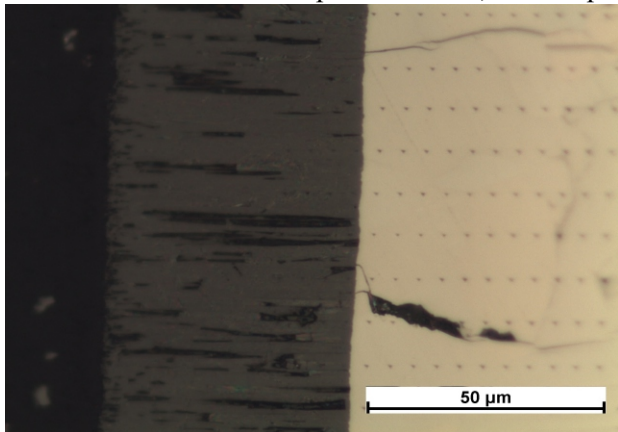
Obr. 55

Vzorek č. 5/5212273.2: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 9 ppm



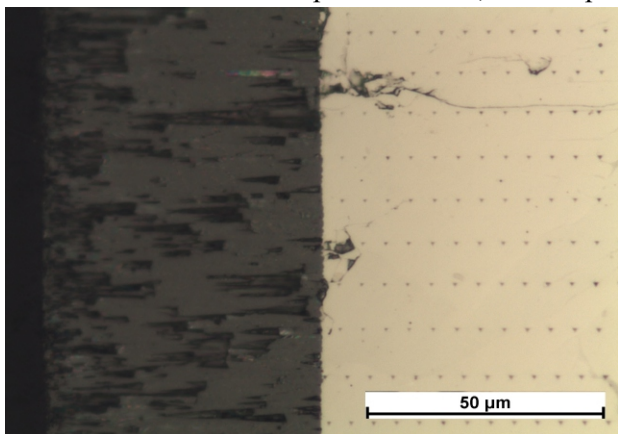
Obr. 56

Vzorek č. 6/T215001.3: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 15 ppm



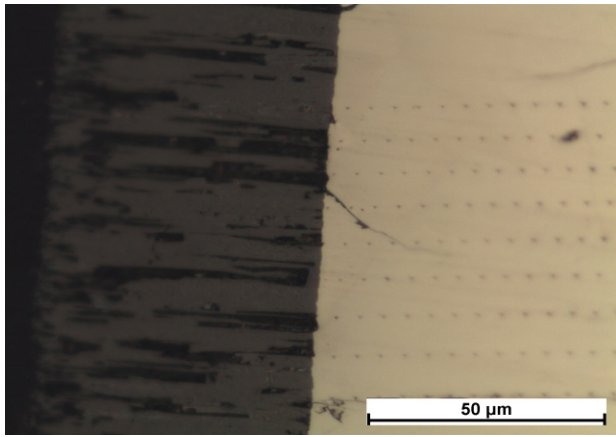
Obr. 57

Vzorek č. 7/5212270.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 10 ppm



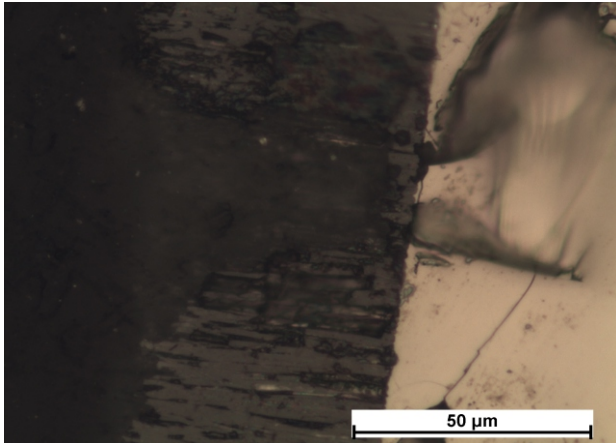
Obr. 58

Vzorek č. 8/T212001.3: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 25 ppm



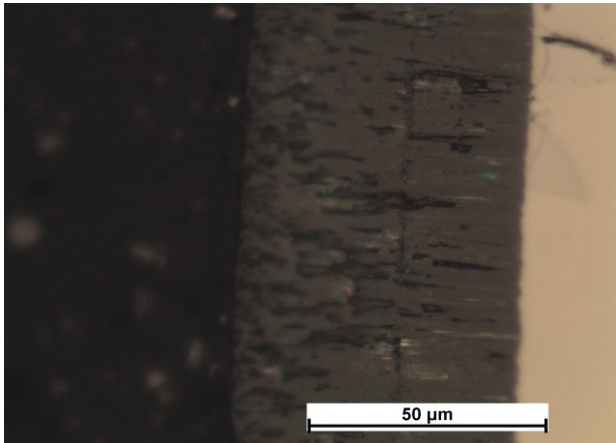
Obr. 59

Vzorek č. 9/3875079.1: teplota: 1200°C ; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 807 ppm



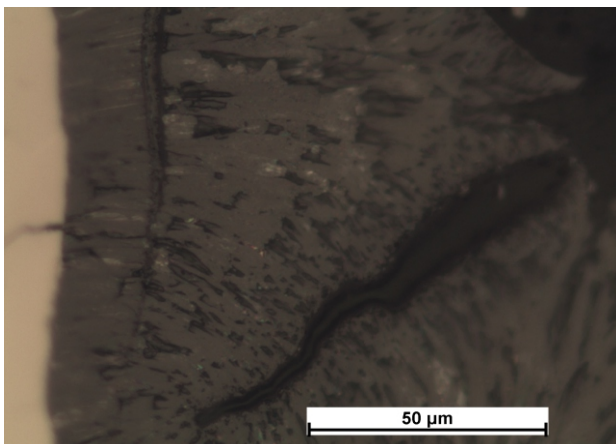
Obr. 60

Vzorek č. 10/3875074.1: teplota:1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 1978 ppm



Obr. 61

Vzorek č. 11/3875072.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 2155 ppm



Obr. 62

7.4.4 Vyhodnocení rozměrů jednotlivých fází

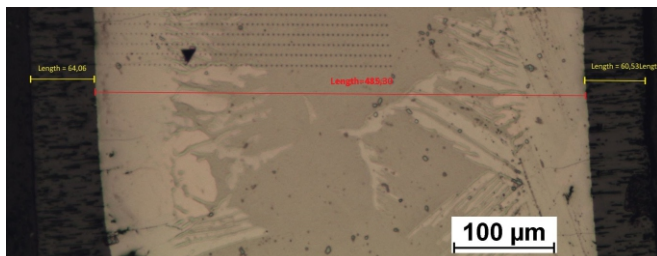
4. Posouzení rozměrů jednotlivých fází při zvětšení 100x

Data z měření šířky pásem jednotlivých fází (obr. 24) byla zanesena do tabulky, aby byly porovnány případné změny v šířce pásem jednotlivých fází. Viz obr. 63-73

Výsledky budou diskutovány v závěru této práce.

Vzorek č.1/T211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min.; obsah H₂: 8

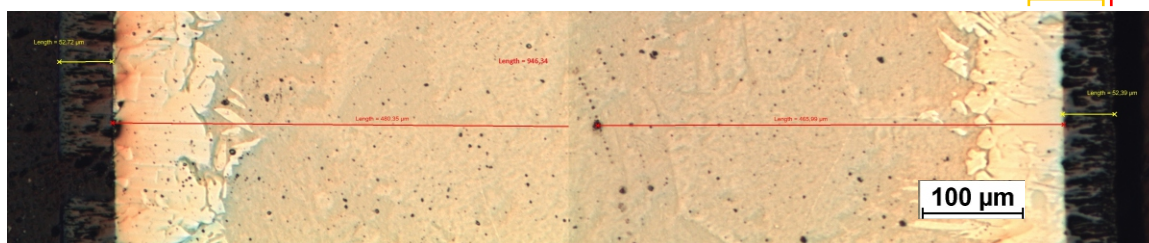
64,06 485,30 60,53



Obr. 63

Vzorek č.2/X211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min; obsah H₂: 12

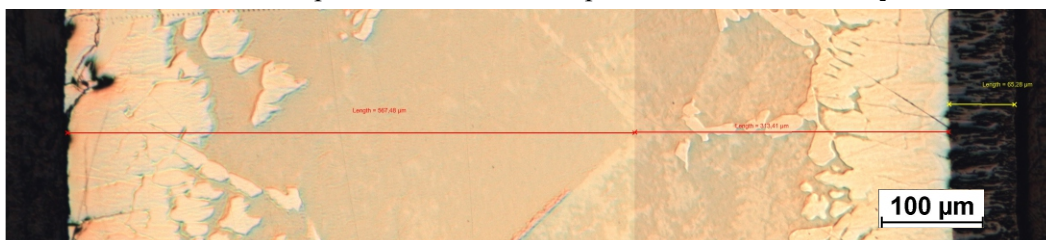
52,72 946,34 52,39



Obr. 64

Vzorek č.3/X211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 8

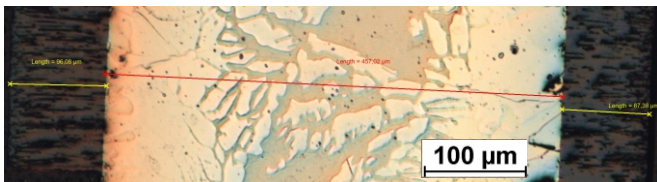
--- 880,89 65,28



Obr. 65

Vzorek č.4/T211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 10

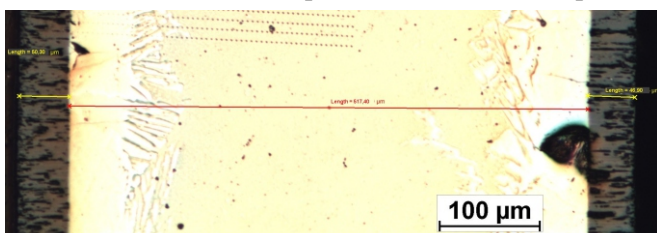
96,08 457,02 87,38



Obr. 66

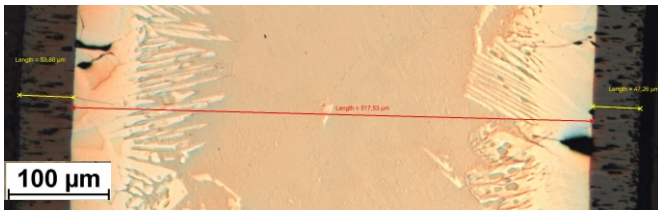
Vzorek č. 5/5212273.2: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 9

50,30 517,40 46,90



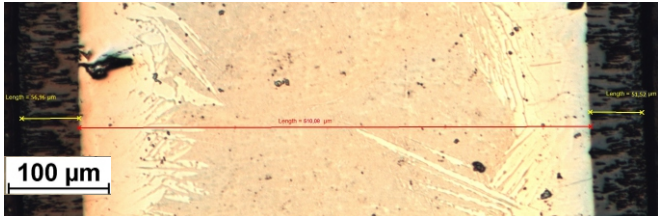
Obr. 67

Vzorek č. 6/T215001.3: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 15 53,80 | 517,53 | 47,26



Obr. 68

Vzorek č. 7/5212270.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 10 56,96 | 510,08 | 51,52



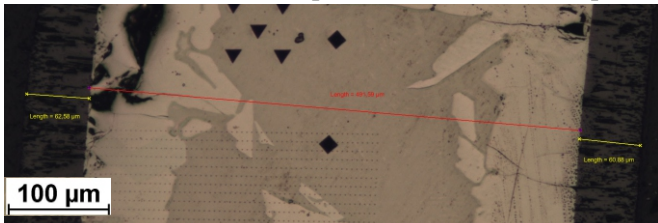
Obr. 69

Vzorek č. 8/T212001.3: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 25 58,78 | 499,40 | 52,49



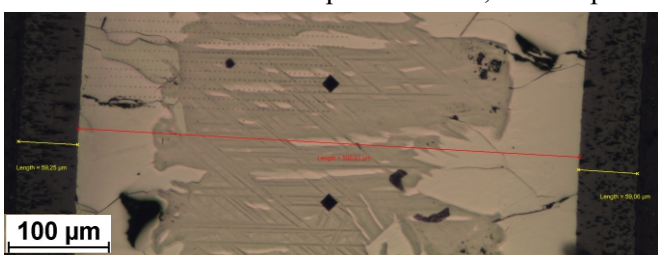
Obr. 70

Vzorek č. 9/3875079.1: teplota: 1200°C ; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 807 62,58 | 491,59 | 60,88



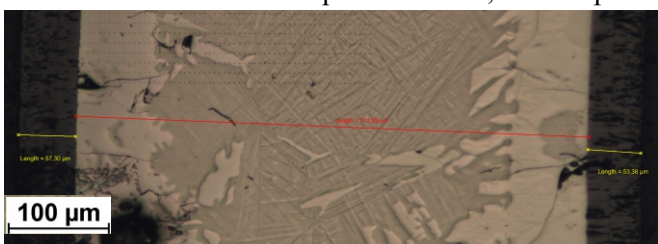
Obr. 71

Vzorek č. 10/3875074.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 1978 59,25 | 500,61 | 59,06



Obr. 72

Vzorek č. 11/3875072.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 2155 57,30 | 511,89 | 53,38



Obr. 73

7.4.5 Vyhodnocení indentační nanotvrdosti a modulu pružnosti vzorků

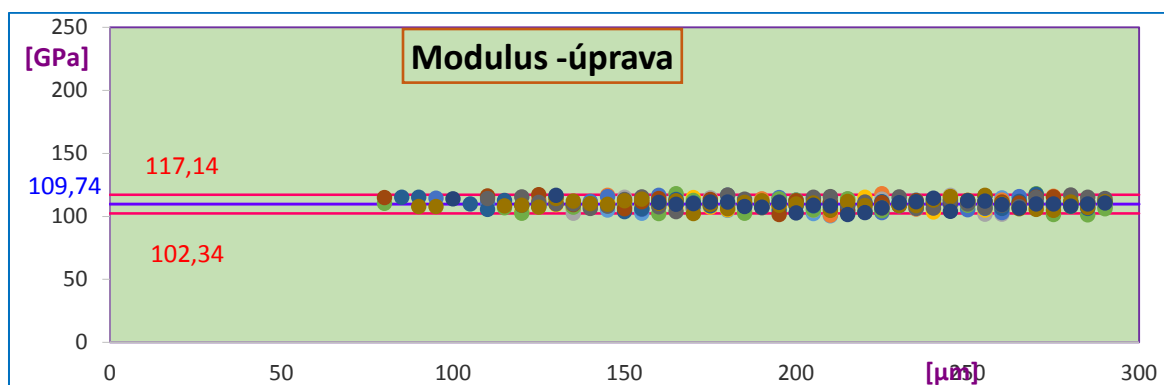
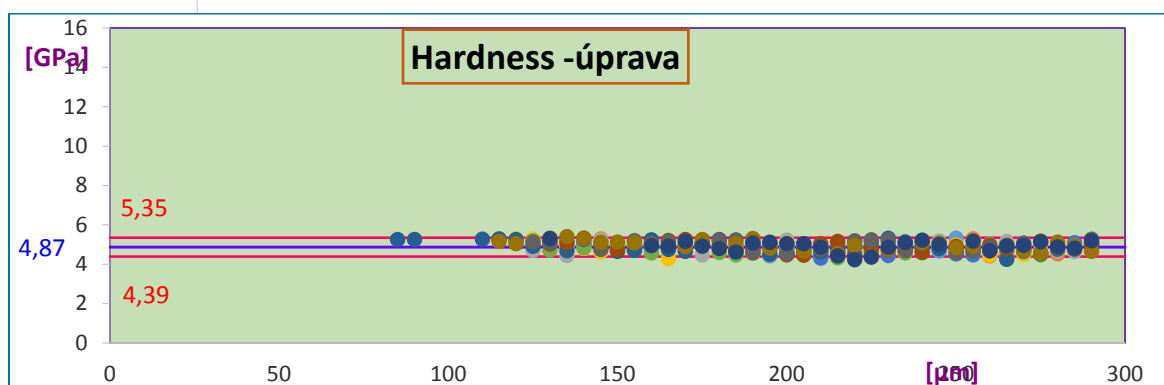
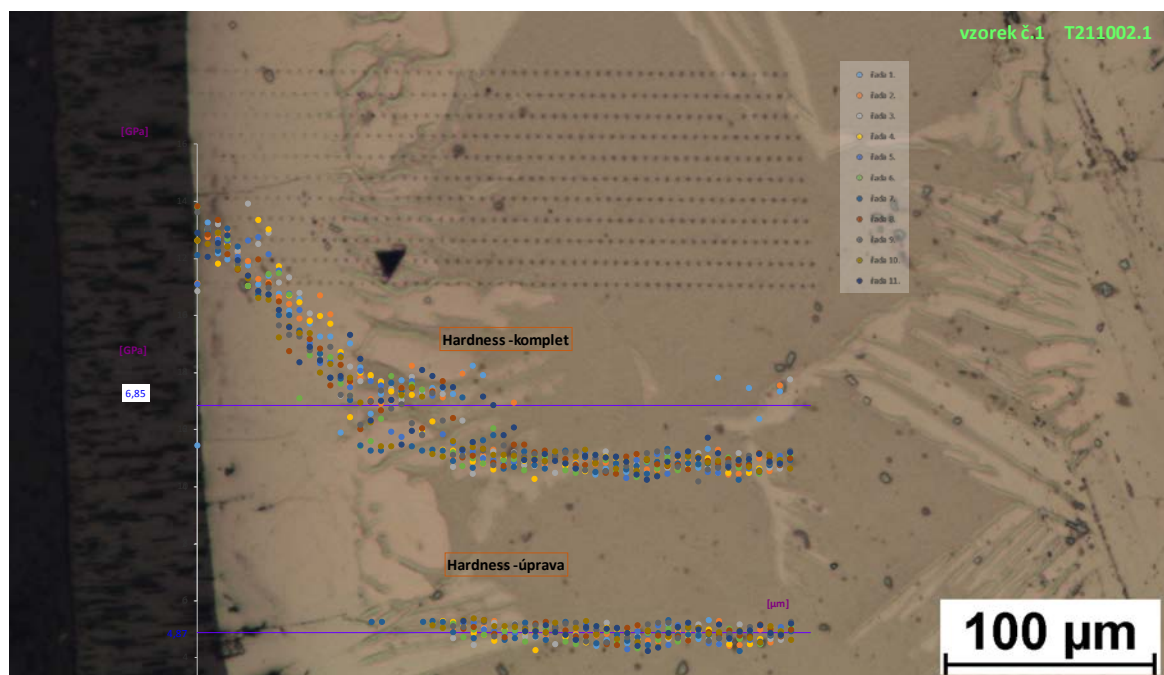
Úkolem bakalářské práce bylo také vyhodnocení nanotvrdosti a modulu pružnosti fáze prior β . Nanotvrdost byla vyhodnocena jako statistický průměr ze všech řad. Do výpočtu nebyly zařazeny vtisky s výraznou odchylkou od průměrné hodnoty. U těchto vtisků proběhla vizuální kontrola fotografie posuzovaného vzorku. Jednalo se o vtisky v trhlinách, rýhách a hlavně vtisky vedené přes oblast zrn α -Zr(O) vzniklé ve fázi prior β (tečkovanou čarou označená oblast na obr.č.8, kde je ve shodě s přidaným grafem hodnot vidět jasná souvislost).

Hodnocený vzorek byl uspořádán jako komplet dat:

- 1) fotografie se zvětšením 200x, v oblasti vtisků překrytá grafem z nanoindentoru pro vizuální kontrolu při zpracování údajů z grafu;
- 2) výšeč grafů z nanoindentoru pro nanotvrdost i modul pružnosti s výslednými hodnotami;
- 3) zápis výsledných hodnot s odchylkou zaokrouhlené na dvě platná desetinná místa.

Tento komplet byl vytvořen pro každý vzorek. Viz obr. 74 – 84.

Vzorek č.1/T211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min.; obsah H₂: 8 ppm

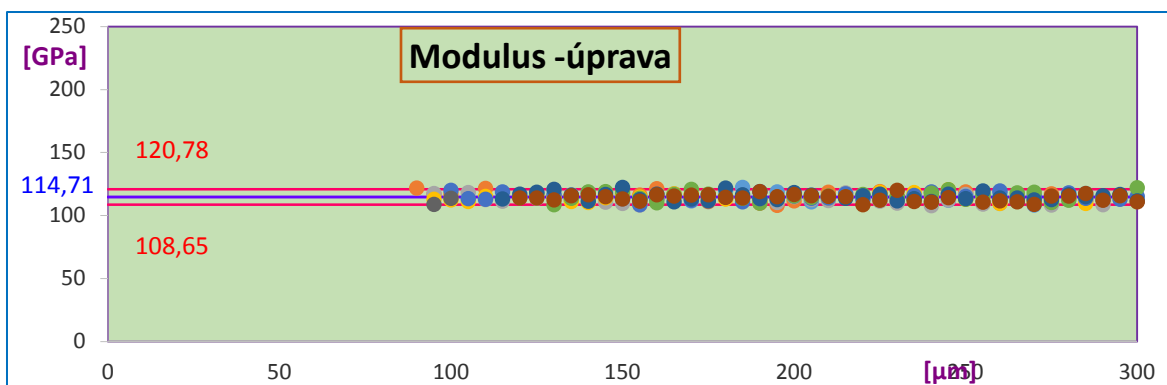
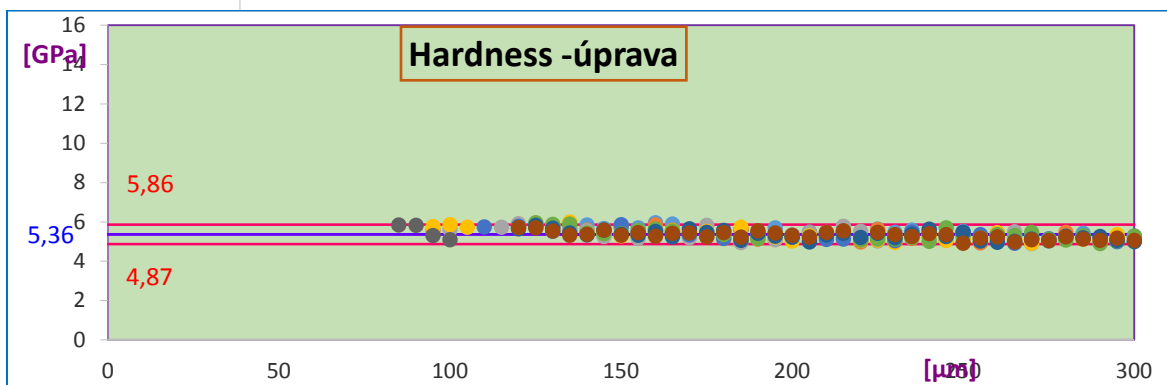
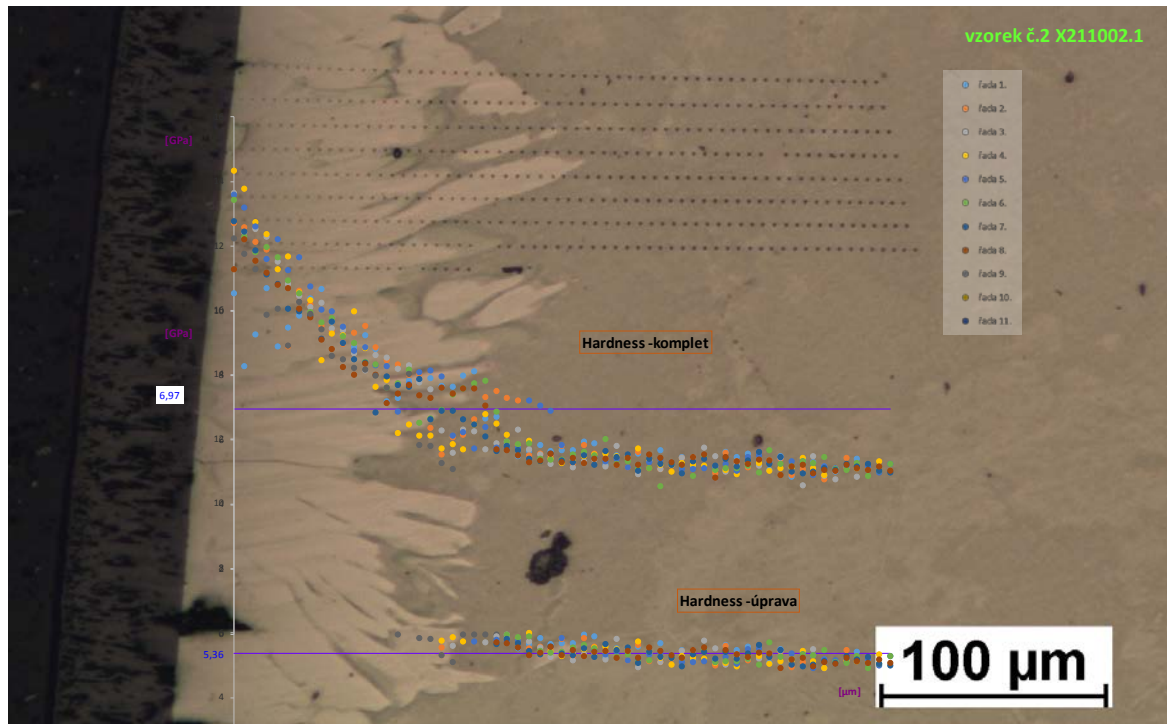


Obr. 74

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 4,87 \pm 0,24$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 109,74 \pm 3,70$ GPa

Vzorek č.2/X211002.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 15 min; obsah H₂: 12 ppm

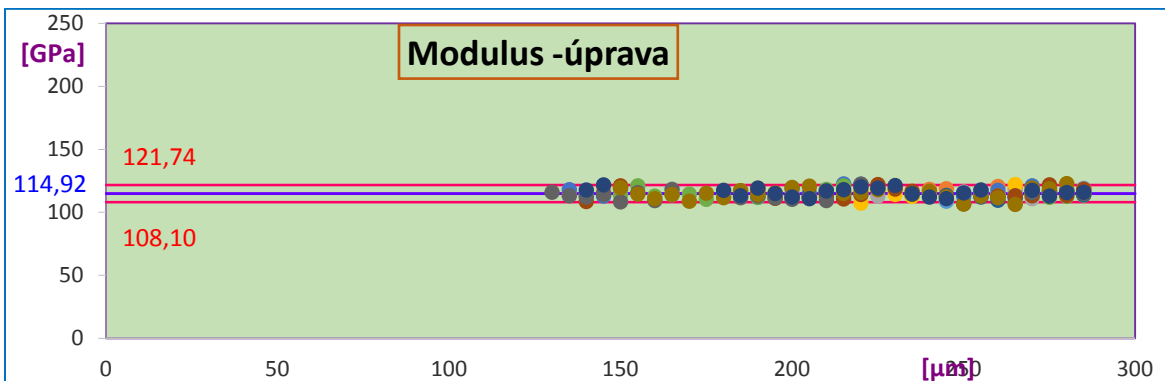
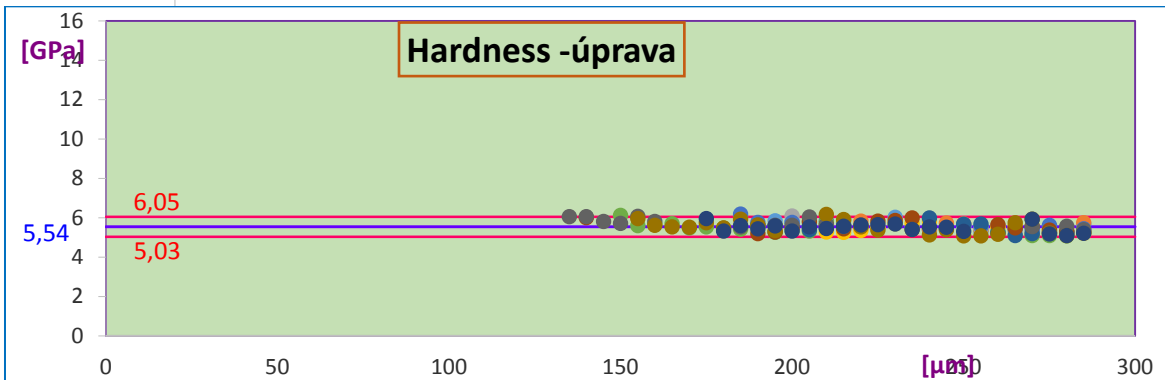
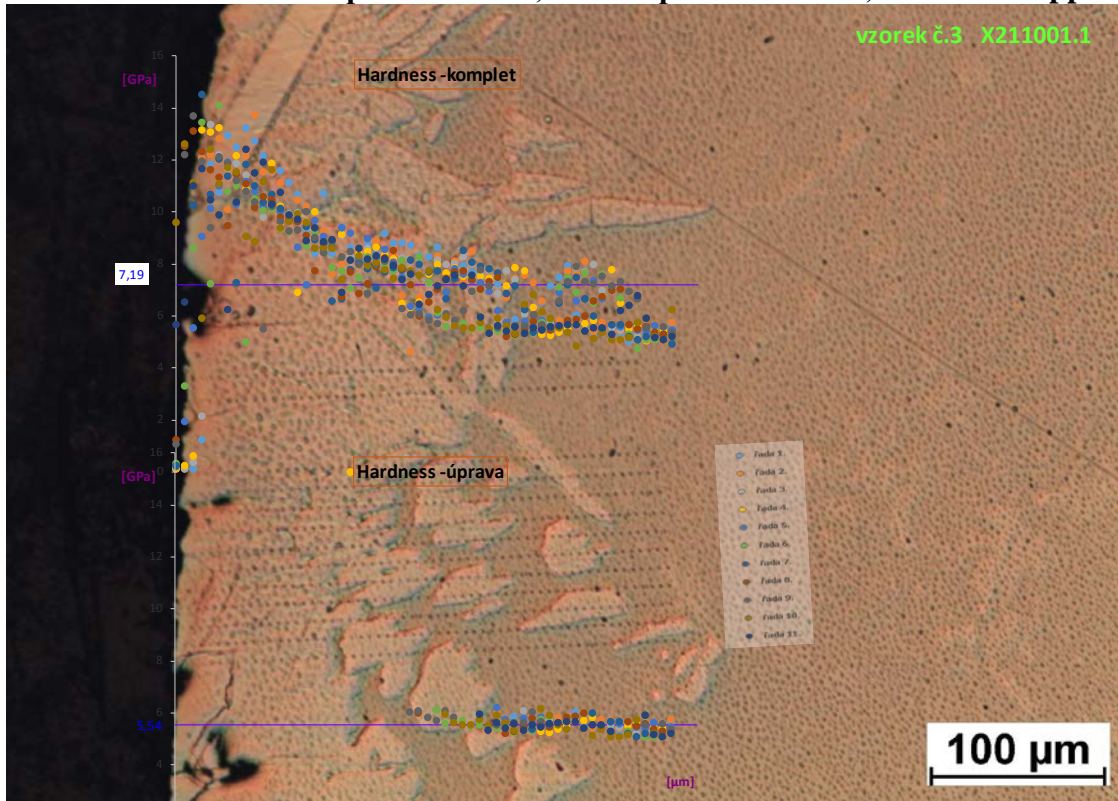


Obr. 75

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,36 \pm 0,25$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 114,71 \pm 3,03$ GPa

Vzorek č.3/X211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 8ppm

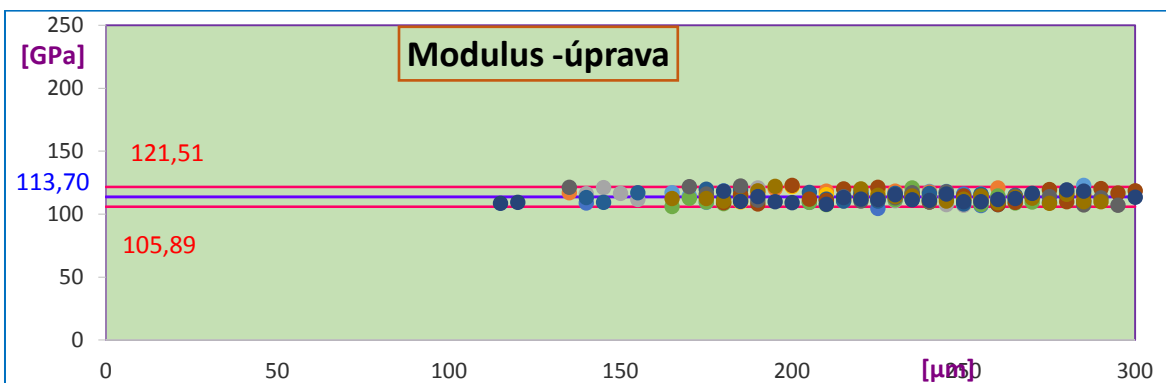
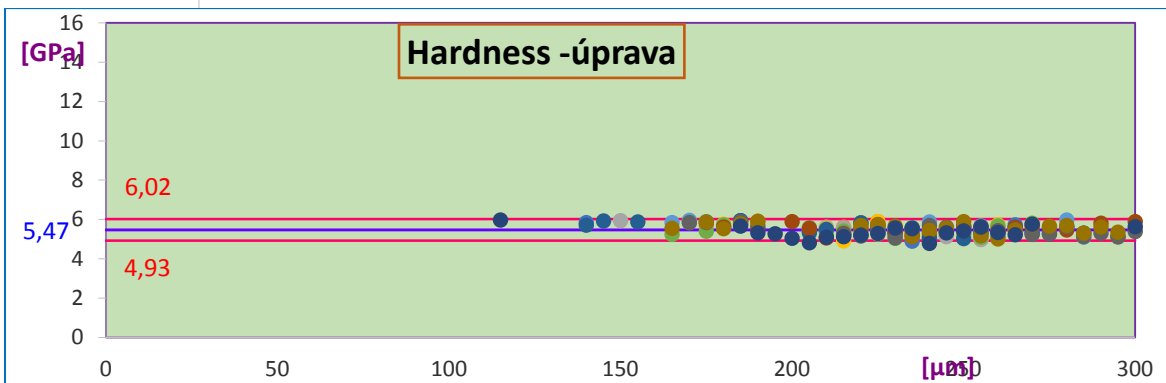
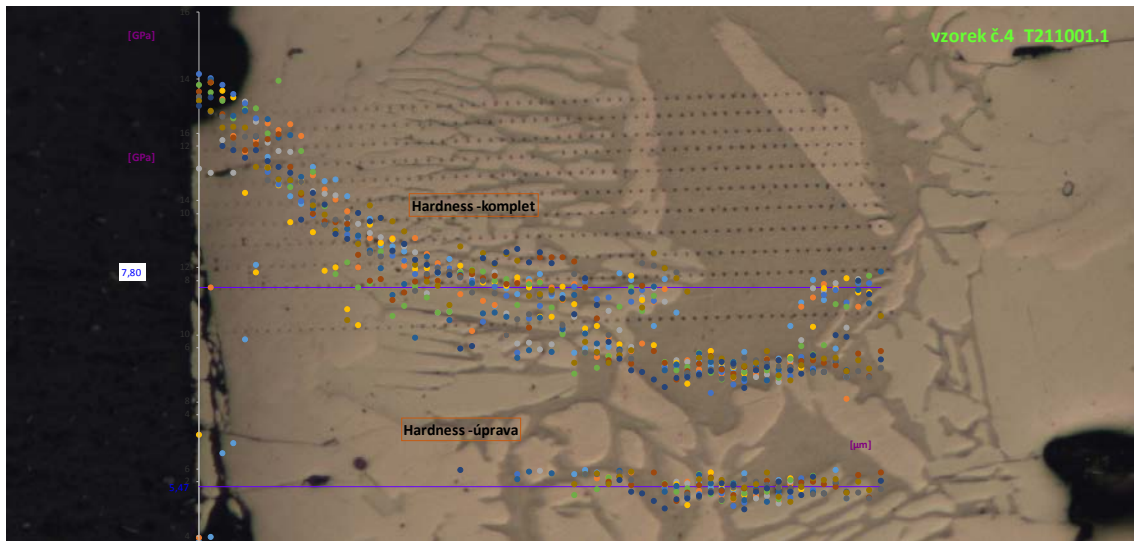


Obr. 76

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,54 \pm 0,26$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 114,92 \pm 3,41$ GPa

Vzorek č.4/T211001.1: teplota: 1100°C; doba expozice: 30 min.; obsah H₂: 10ppm

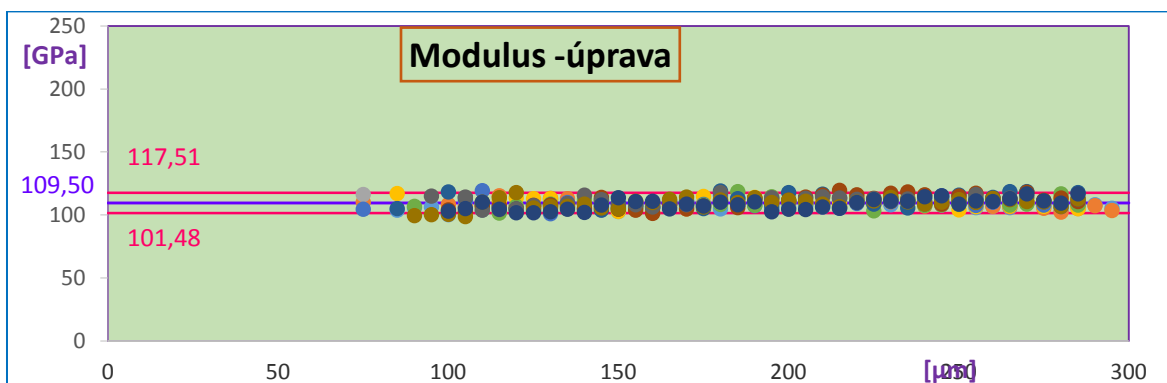
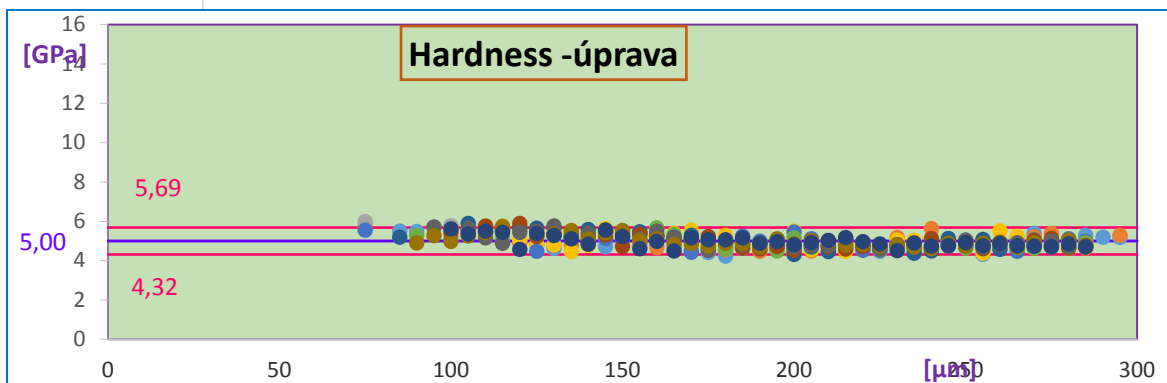
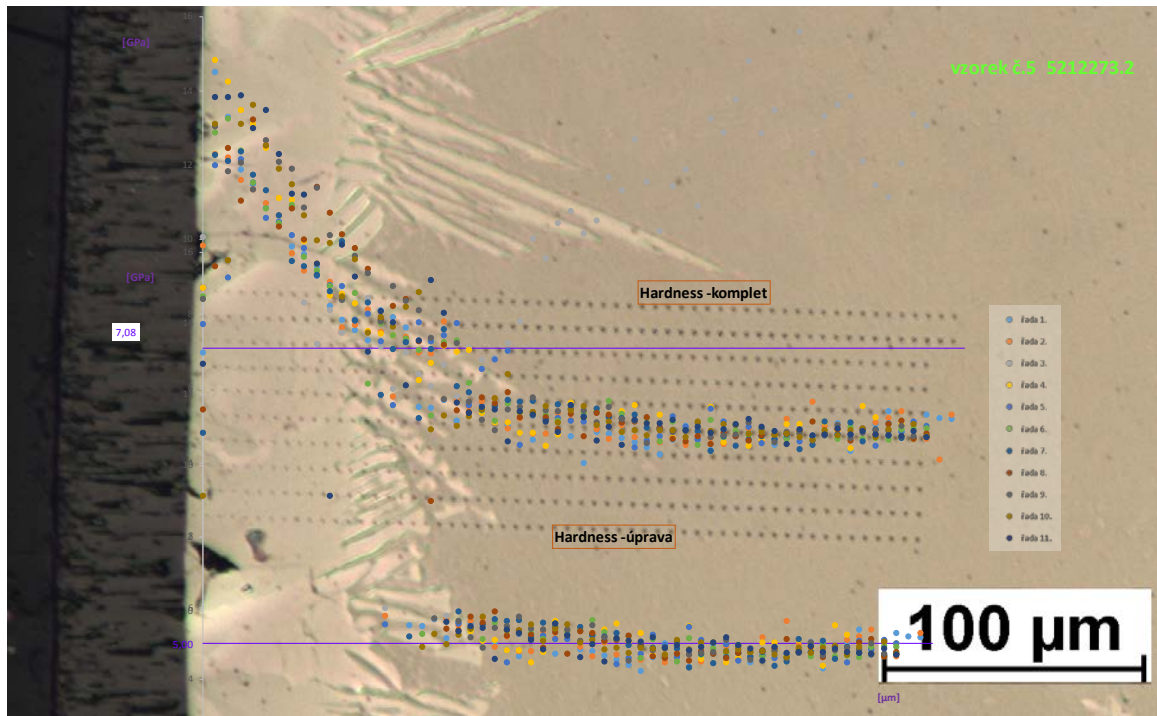


Obr. 77

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,47 \pm 0,27$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 113,70 \pm 3,90$ GPa

Vzorek č. 5/5212273.2: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 9 ppm

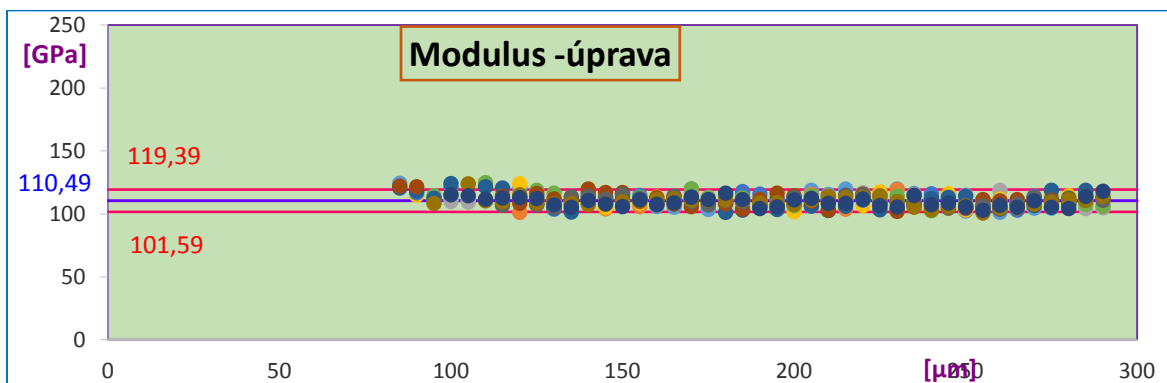
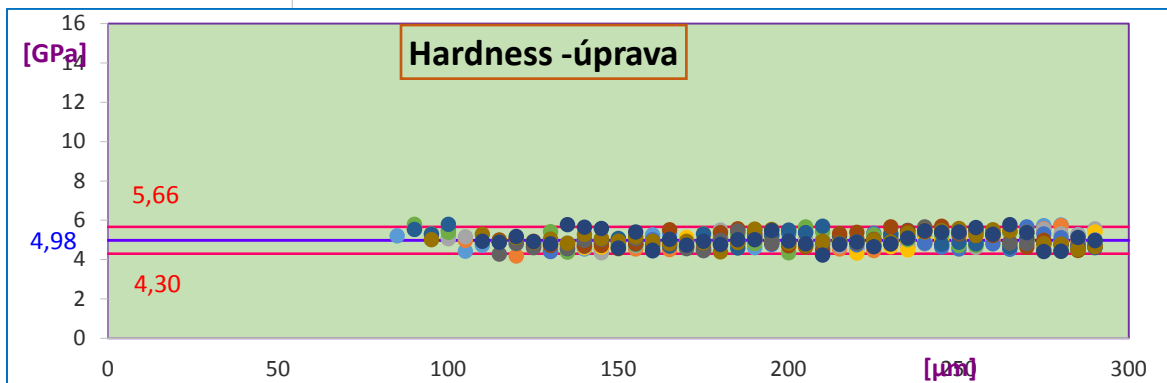
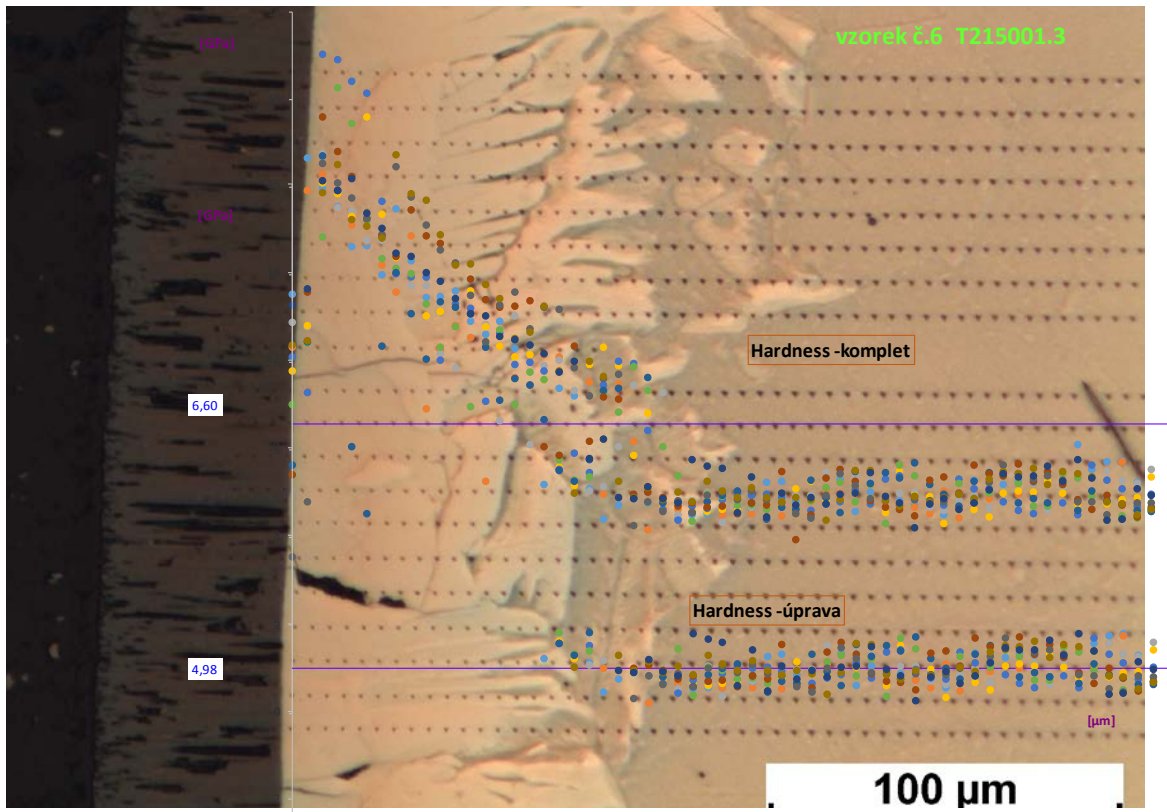


Obr. 78

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,00 \pm 0,34$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 109,50 \pm 4,01$ GPa

Vzorek č. 6/T215001.3: teplota: 1150°C; doba expozice: 6 min.; obsah H₂: 15 ppm

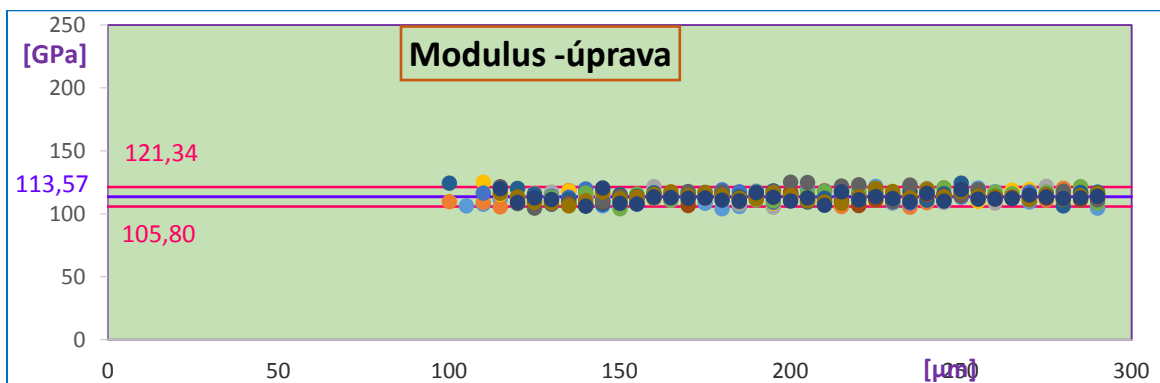
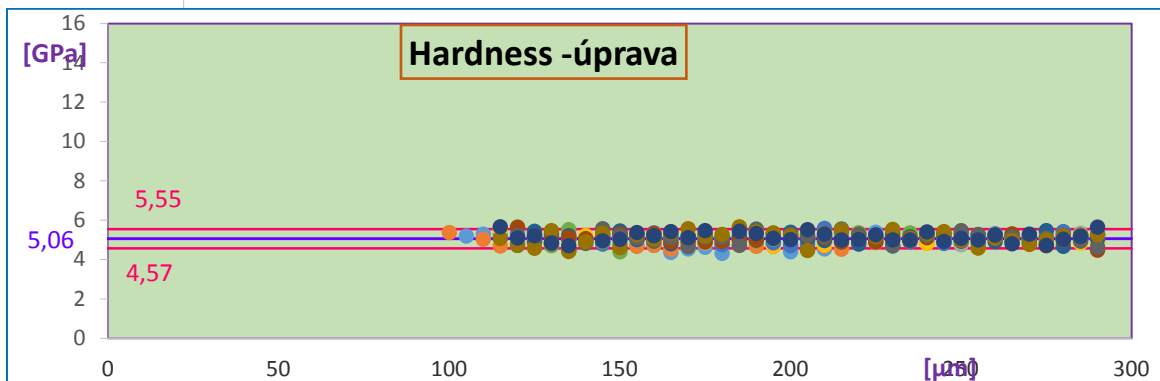
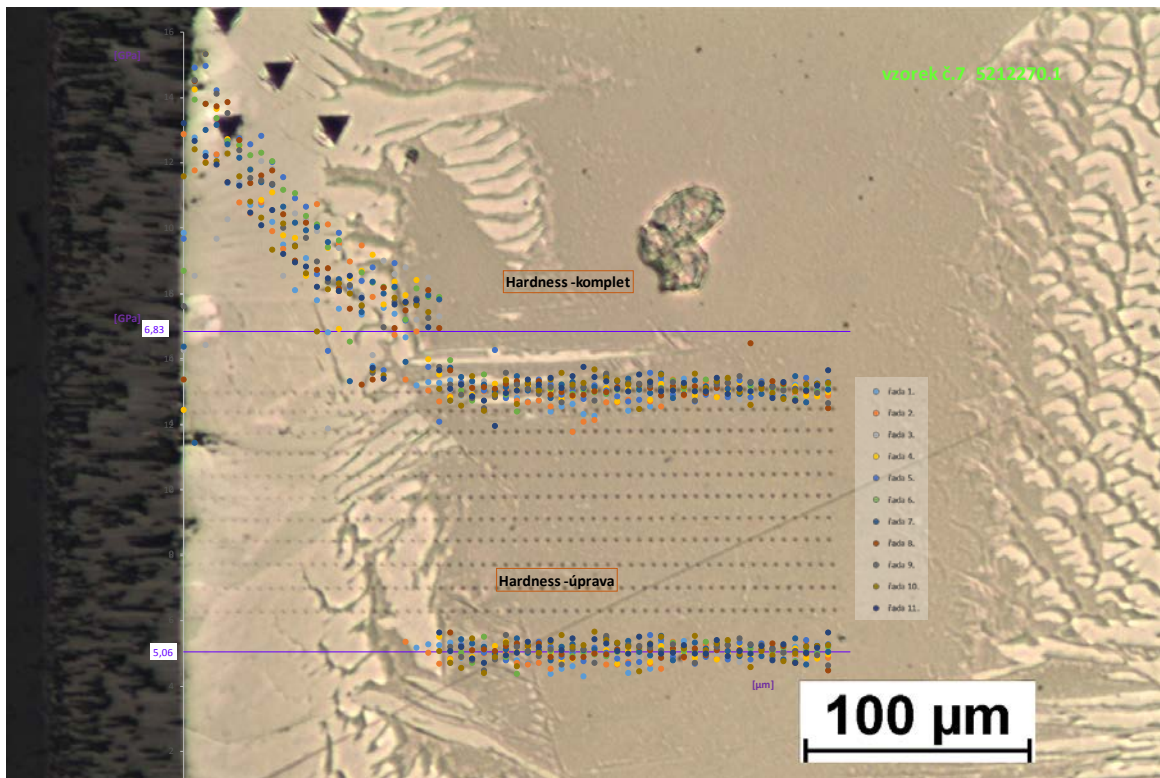


Obr. 79

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 4,98 \pm 0,34$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 110,49 \pm 4,45$ GPa

Vzorek č. 7/5212270.1: teplota: 1200°C; doba expozice:4,5 min.; obsah H₂: 10 ppm

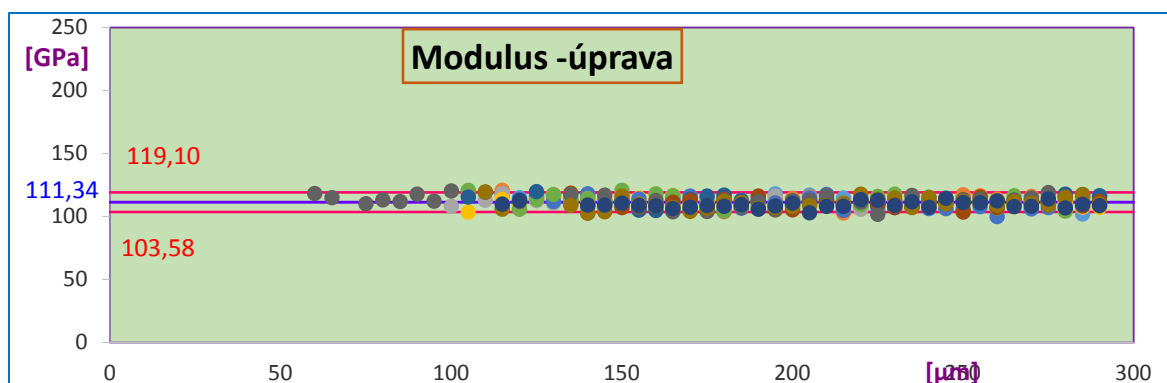
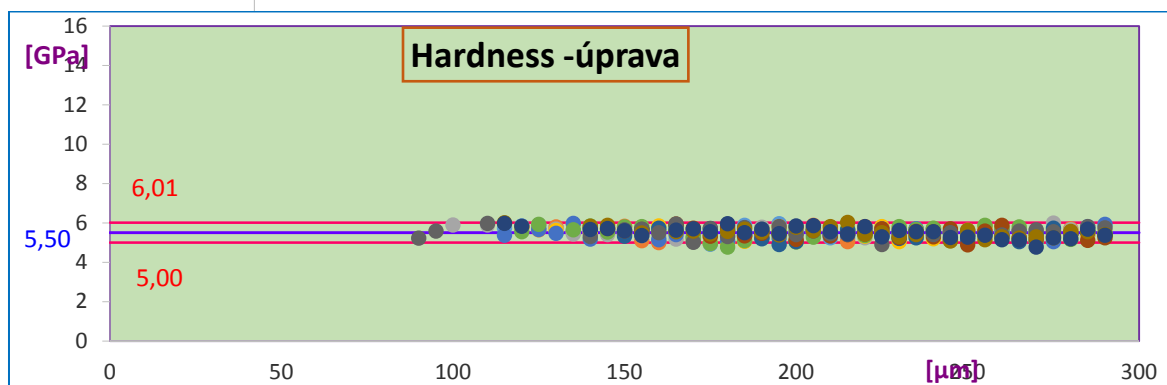
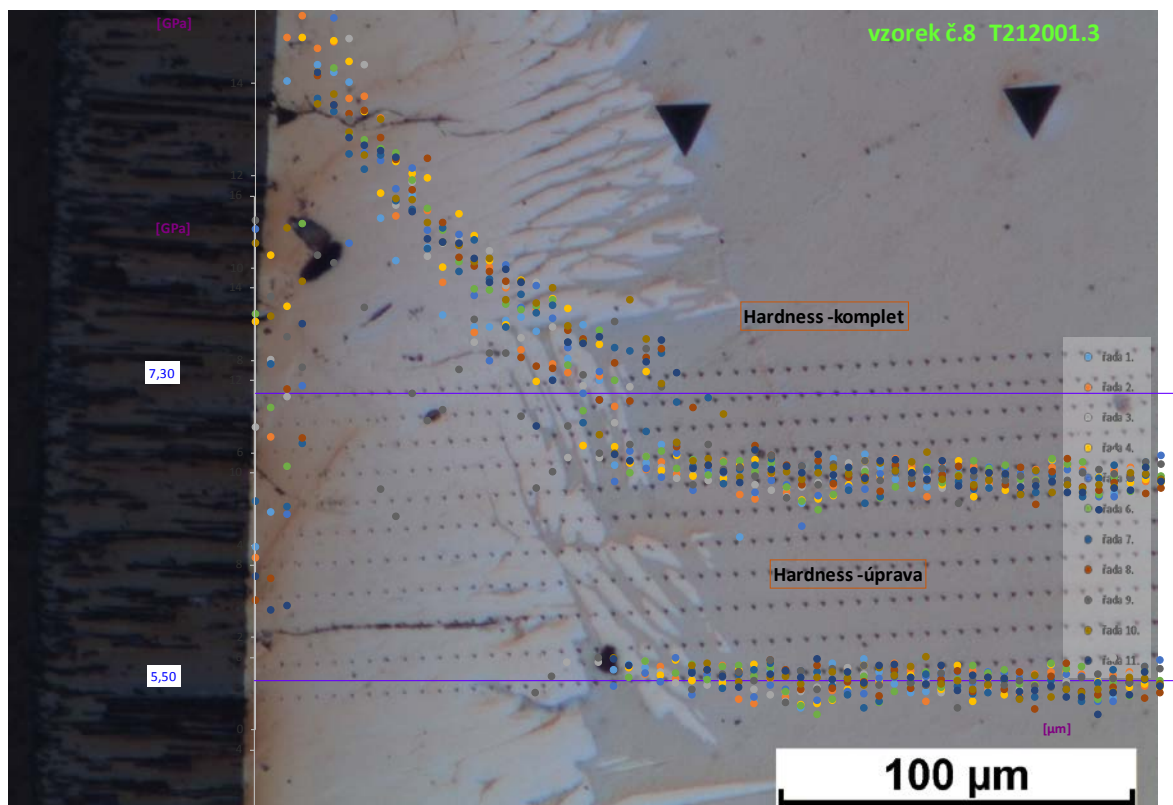


Obr. 80

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,06 \pm 0,25$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 113,57 \pm 3,88$ GPa

Vzorek č. 8/T212001.3: teplota: 1200°C; doba expozice: 4,5 min.; obsah H₂: 25 ppm

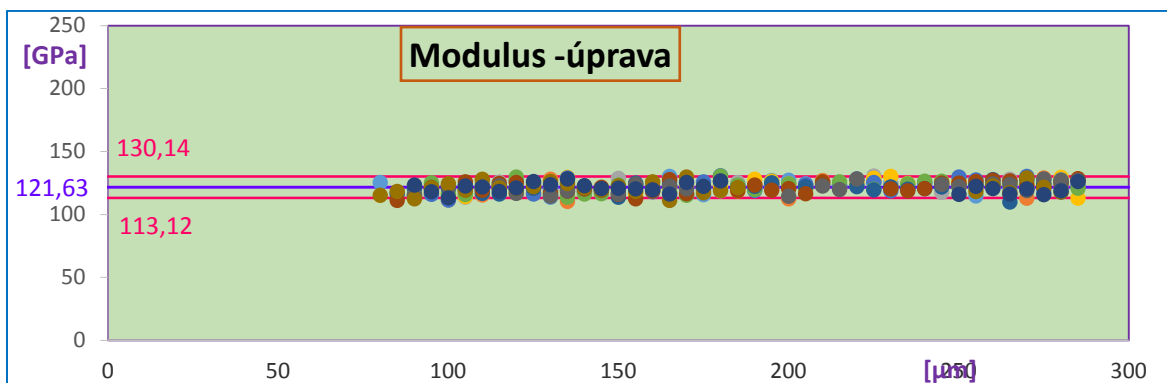
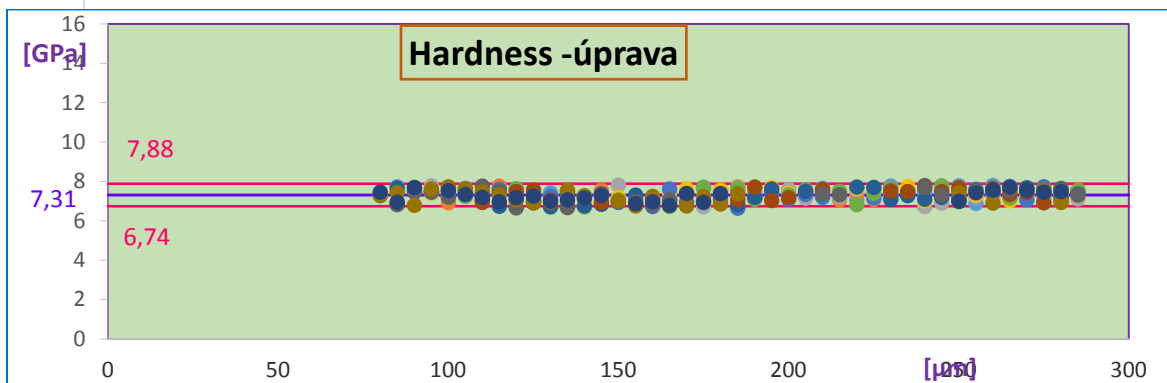
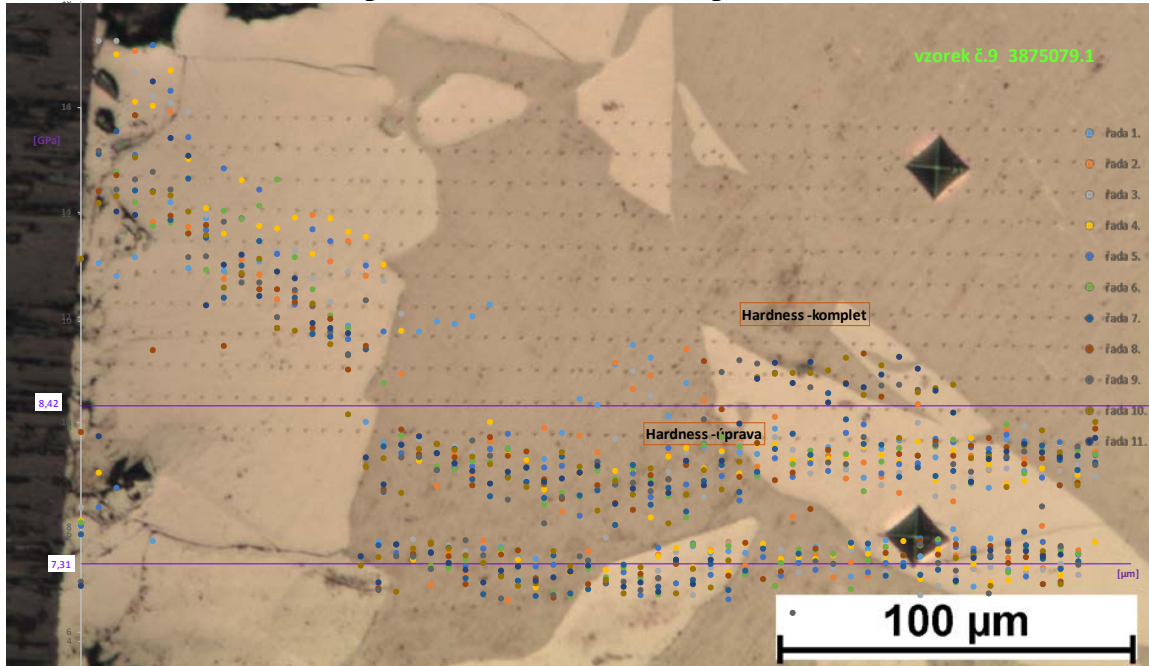


Obr. 81

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 5,50 \pm 0,25$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 111,34 \pm 3,88$ GPa

Vzorek č. 9/3875079.1: teplota: 1200°C ; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 807 ppm

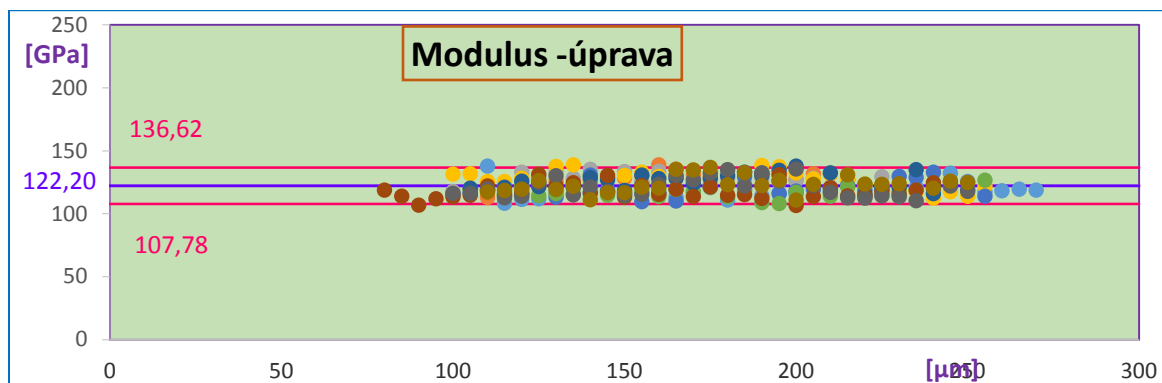
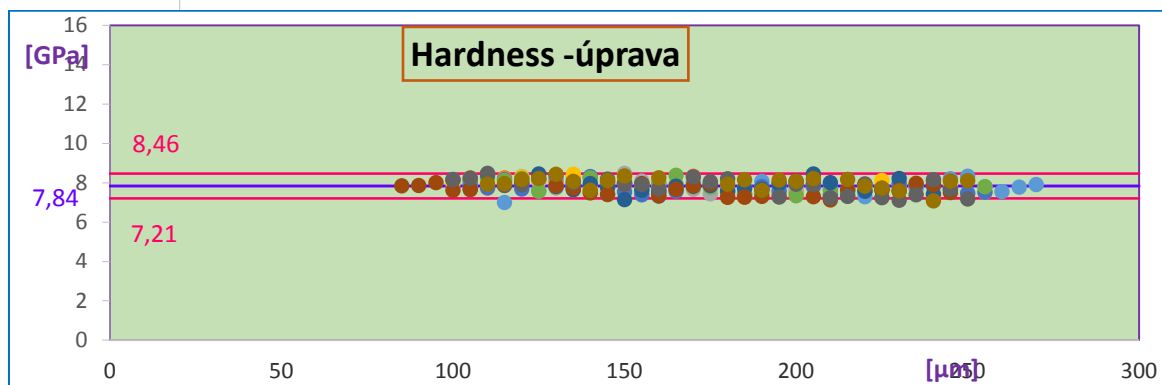
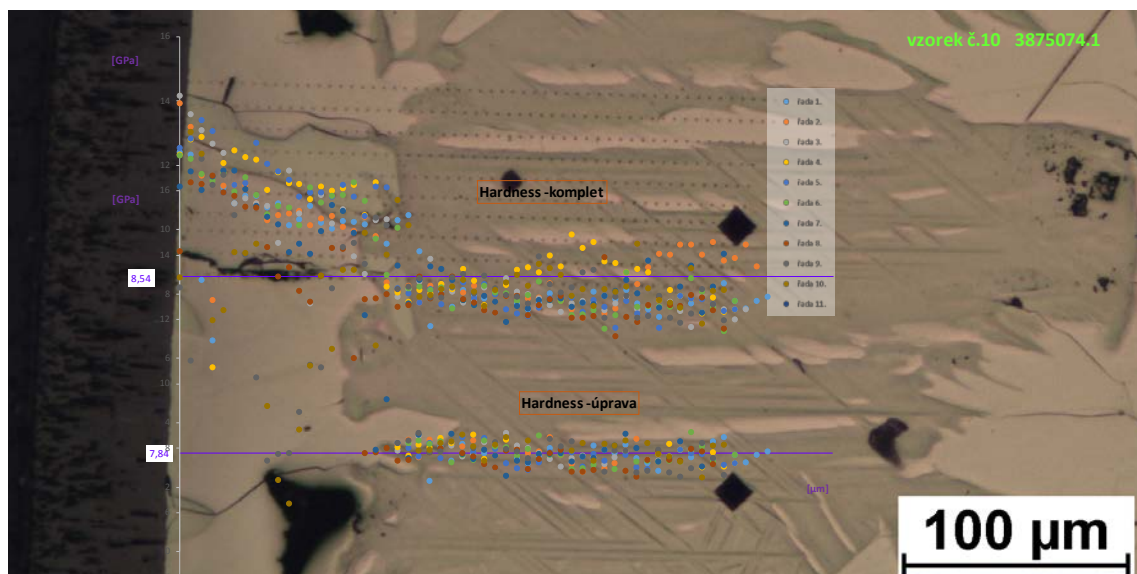


Obr. 82

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 7,31 \pm 0,28$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 121,63 \pm 4,25$ GPa

Vzorek č. 10/3875074.1: teplota:1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah sH₂: 1978 ppm

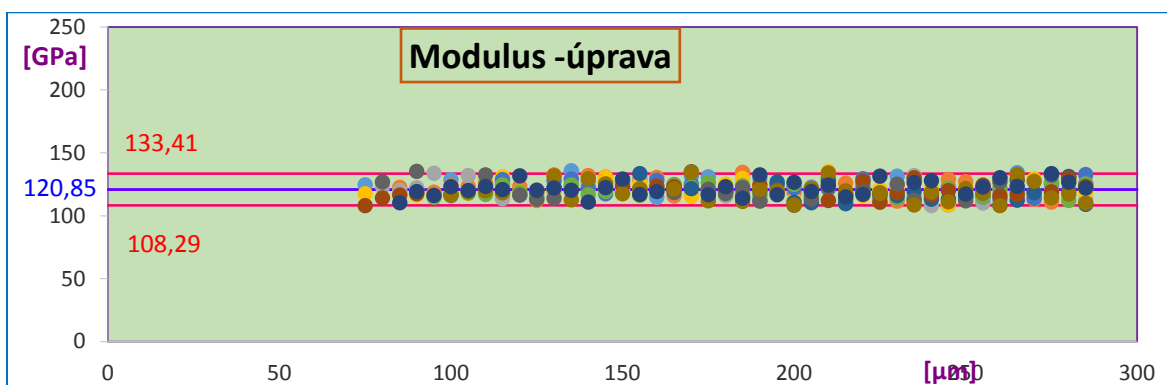
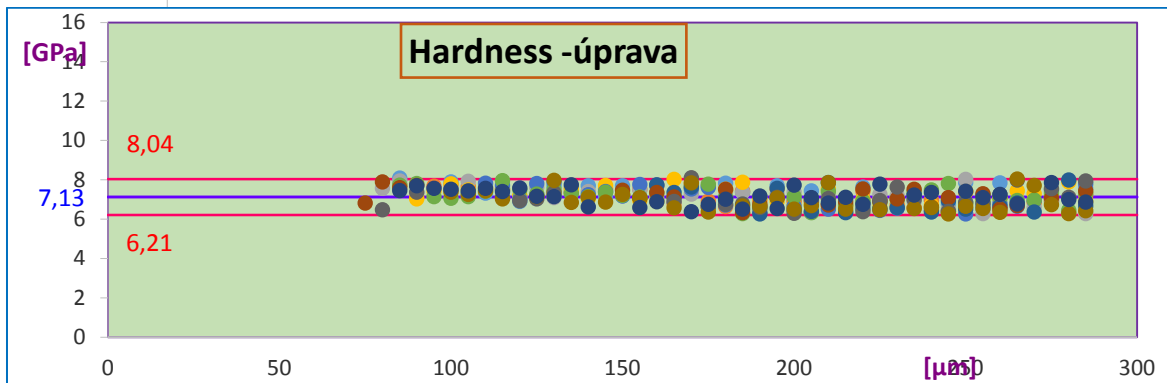
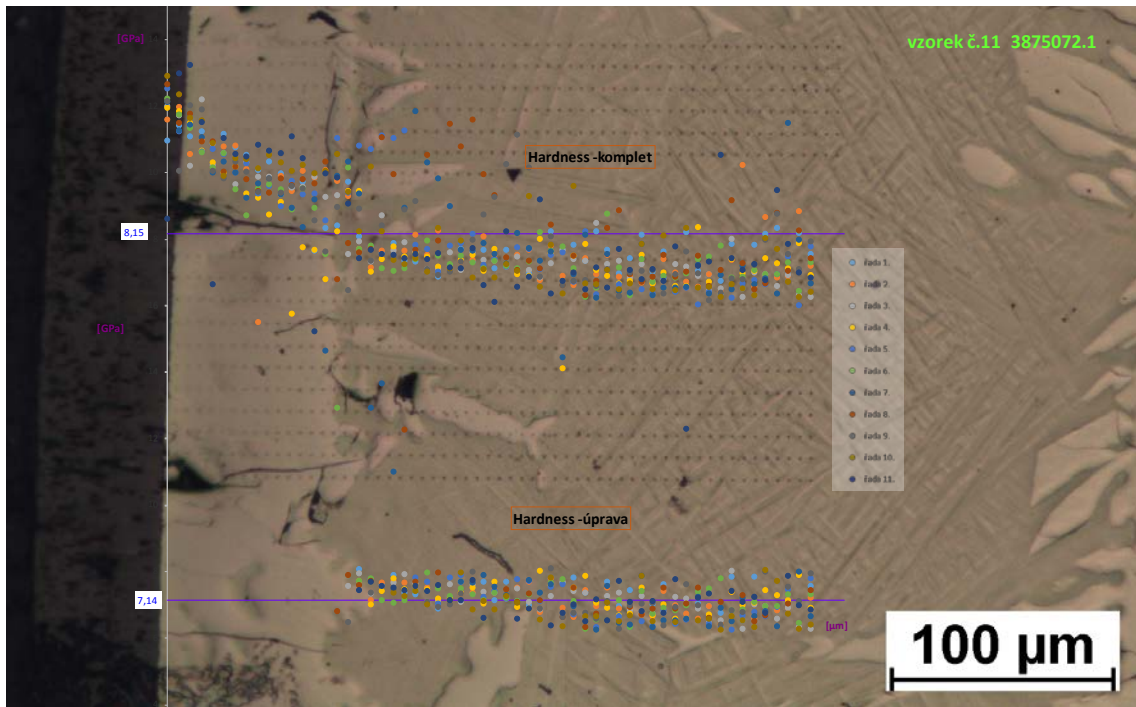


Obr. 83

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 7,84 \pm 0,31$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 122,2 \pm 7,21$ GPa

Vzorek č. 11/3875072.1: teplota: 1200°C; doba expozice: 5 min.; obsah H₂: 2155 ppm



Obr. 84

Výsledná hodnota: $H_{IT} = 7,13 \pm 0,46$ GPa

Výsledná hodnota: $E_{IT} = 12,85 \pm 6,30$ GPa

8. DISKUSE

V rámci této bakalářské práce bylo posuzováno jedenáct vzorků Zr-slitin. Vzorky byly k přezkoumání seřazeny dle podmínek, za kterých byly vystaveny VTO. Pořadí bylo dáno vzestupně, tak jak byly vzorky stále více namáhány (viz tab. 1).

I předpoklad očekávaných výsledků byl, že se zvyšující se zátěží při procesu VTO budou naměřené hodnoty a provedené vizuální metalografické zpracování relevantní. Tedy, že se stoupající zátěží dojde ke zvyšování naměřených hodnot nanotvrdosti a modulu pružnosti a na snímcích bude jasná tendence ke zvyšujícím se degradačním projevům ve struktuře materiálu.

Všechny výsledné hodnoty jsou zapsané do tabulky č. 3

Tab. 3 Komplexní výsledky:

| vzorek | | expozice | | H ₂ [ppm] | E _{IT} [Gpa] | ± odchylka | H _{IT} [Gpa] | ± odchylka | rozměry [μm] | | | Kontrolní součet | složení slitiny |
|--------|-----------|----------|-----|----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|
| pořadí | číslo | °C | min | | | | | | vnější oxid | vnitřní část | vnitřní oxid | | |
| 1 | T211002.1 | 1100 | 15 | 8,0 | 109,74 | ± 3,70 | 4,87 | ± 0,24 | 64,06 | 485,30 | 60,53 | 609,89 | E110 _{ETE} |
| 2 | X211002.1 | 1100 | 15 | 12,0 | 114,71 | ± 3,03 | 5,36 | ± 0,25 | 52,72 | 946,34 | 52,39 | 1051,45 | E635 |
| 3 | X211001.1 | 1100 | 30 | 8,0 | 114,92 | ± 3,41 | 5,54 | ± 0,26 | 0,00 | 880,89 | 65,28 | 946,17 | E635 |
| 4 | T211001.1 | 1100 | 30 | 10,0 | 113,70 | ± 3,90 | 5,47 | ± 0,27 | 96,08 | 457,02 | 87,38 | 640,48 | E110 _{ETE} |
| 5 | 5212273.2 | 1150 | 6 | 9,0 | 109,50 | ± 4,01 | 5,00 | ± 0,34 | 50,30 | 517,40 | 46,90 | 614,60 | E110 _{ETE} |
| 6 | T215001.3 | 1150 | 6 | 15,0 | 110,49 | ± 4,45 | 4,98 | ± 0,34 | 53,80 | 517,53 | 47,26 | 618,59 | E110 _{ETE} |
| 7 | 5212270.1 | 1200 | 4,5 | 10,0 | 113,57 | ± 3,88 | 5,06 | ± 0,25 | 56,96 | 510,08 | 51,52 | 618,56 | E110 _{ETE} |
| 8 | T212001.3 | 1200 | 4,5 | 25,0 | 111,34 | ± 3,88 | 5,50 | ± 0,25 | 58,78 | 499,40 | 52,49 | 610,67 | E110 _{ETE} |
| 9 | 3875079.1 | 1200 | 5 | 807,0 | 121,63 | ± 4,25 | 7,31 | ± 0,28 | 62,58 | 491,59 | 60,88 | 615,05 | Zry-4W |
| 10 | 3875074.1 | 1200 | 5 | 1978,5 | 122,20 | ± 7,21 | 7,84 | ± 0,31 | 59,25 | 500,61 | 59,06 | 618,92 | Zry-4W |
| 11 | 3875072.1 | 1200 | 5 | 2155,0 | 120,85 | ± 6,28 | 7,13 | ± 0,46 | 57,30 | 511,89 | 53,38 | 622,57 | Zry-4W |

Z metalografického vyhodnocení struktury materiálu po procesu VTO, a z výsledků v tab. 3, je však patrné, že předpoklad očekávaných výsledků byl mylný.

Už první vzorek teplotně nejméně namáhaný, vykazoval známky značného poškození, a ani výsledky měření nejsou nejlepší. Lepších hodnot dosáhl teplotně méně namáhaný vzorek č. 5.

Vůbec nejhorší dle vizuálního posouzení byl vzorek č. 4. Naprosto devastující změny ve struktuře, úplně chybějící vnější oxidová vrstva, prooxidace dosáhla takové míry, že o nějaké oblasti fáze β, která by zajišťovala odolnost materiálu při havárii LOCA, nelze vůbec mluvit. Přesto například tento vzorek dosahuje v porovnání se stejně namáhaným vzorkem č. 3 příznivějších hodnot měření mechanických vlastností.

Jako nejlepší ze všech vzorků byl vyhodnocen vzorek č. 5. Při vizuálním posouzení struktury měl výraznou nepoškozenou vrstvu ZrO₂. Měl širokou, celistvou oblast fáze prior β. Měl také velmi dobré výsledky naměřených hodnot mechanických vlastností.

Poslední jsou vzorky č. 9-10, slitina Zr-4W, které byly předhydridovány. Tyto vzorky měly velmi vysoké naměřené hodnoty mechanických vlastností a při vizuální kontrole odpovídajících snímků, byly tyto hodnoty potvrzeny zjevnými změnami ve struktuře. Je zde patrný vliv simulovaného dlouhého pracovního cyklu těchto slitin.

Z naměřených výsledků a vyhodnocených lokálních změn ve struktuře je jasné, že přestože je teplotní zatížení při VTO jedním ze zásadních kritérií ovlivňující odolnost materiálu není zdaleka jediným určujícím hlediskem. Výsledky vzorků, zkoumaných v této práci, jasně prokazují, že na schopnosti Zr slitin odolat následkům havárie LOCA se podílí celá řada dalších skutečností, jako doba expozice, složení legur, obsah prvků (O, H, Fe, Cr) a další.

Proto je tak těžké stanovit jednoznačné kritérium zahrnující celou tuto problematiku, které by mohlo platit pro většinu používaných Zr slitin v jaderném průmyslu. Výsledkem zkoumání tohoto problému v současné době je platnost a používání hned několika takových kritérií – ECR 17%, kritérium K, kritérium $\beta(0)$.

9. ZÁVĚR

V této bakalářské práci bylo zpracováno a vyhodnoceno jedenáct vzorků povlakových trubek ze Zr slitin. U jednotlivých vzorků se zjišťovaly změny lokálních mechanických vlastností a změny v mikrostruktuře materiálu po VTO.

Náplň této práce byla zadána tak aby vyhovovala požadavkům stanoveným ÚJP Praha a navazovala na již probíhající výzkum se specifikací pro rok 2017. Jedná se o dlouhodobý výzkum zaměřený na upřesnění bezpečnostních kritérií pro slitiny užívané k výrobě povlakových trubek v jaderné energetice

Výsledné hodnoty naměřené v této bakalářské práci budou předány ÚJP Praha, kde budou v rámci tohoto výzkumu dále zpracovány.

8. POUŽITÁ LITERATURA

[1] Zirkonium, dostupné: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Zirkonium>, vid 27. 4. 2016

[2] Zirkonium, dostupné: <http://nom.wz.cz/KOVY/zirkonium>, vid 27. 4. 2016

[3] Jak funguje jaderná elektrárna, dostupné: <http://www.cez.cz/cs/vyroba-elektřiny/jaderna-energetika/interaktivni-model-je-jak-funguje-jaderka.html>, vid 13. 2. 2016

[4] Wikipedie, VVER dostupné: <https://cs.wikipedia.org/wiki/VVER#/media>, vid 27. 4. 2017

[5] Palivová tyč, dostupné:

http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=paliv_tyč.html, vid 28. 2. 2016

[6] V Temelínském reaktoru nahradilo americké palivo ruské, dostupné:

<http://atominfo.cz/2010/08/v-temelinskem-reaktoru-nahradilo-americke-palivo-ruske/>, vid 12. 4. 2017

- [7] Jaderný reaktor, dostupné: http://www.wikiwand.com/cs/Jadern%C3%BD_reaktor, vid 15. 3. 2017
- [8] Zirkonium jako materiál nezbytný pro jadernou energetiku, dostupné: <http://proatom.luksoft.cz/view.php?cislocclanku=2009010002>, vid 26. 3. 2016
- [9] Jaslovské Bohunice A1, dostupné: <http://atominfo.cz/2015/04/jaslovske-bohunice-a1>, vid 20. 4. 2017
- [10] HEŘMANSKÝ, B.: *Bezpečnost jaderných elektráren s tlakovodními reaktory: Studie 4/83*. 1. vyd. Zbraslav: ÚTSJP, 1983, 104 s.
- [11] ŘÍHA, J.: *Studium reálné struktury zirkoniových slitin rentgenovou difrakcí* http://old.fst.zcu.cz/_files_web_FST/_SP_FST%28SVOC%29/_2007/_sbornik/Mgr.htm
- [12] BLÁHOVÁ, O., MEDLÍN, R., ŘÍHA, J.: *Hodnocení mikrostruktury a lokálních mechanických vlastností zirkoniových slitin*, METAL 2009. Ostrava: TANGER, 2009. s. 359-365. ISBN: 978-80-87294-10-9
- [13] BAKER, H.: *Alloy Phase Diagrams*, Metals Park, vol. 3. ASM Handbook International, 1997, cop. 1992.
- [14] NÉGYESI, M.: *Kinetika růstu vrstvy α -Zr(O) ve slitině ZrINb* [Diplomová práce]. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2009, 96 s.
- [15] VRTÍLKOVÁ, V., NOVOTNÝ, L., LINHART, S.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA* [Výzkumná zpráva č. 1212], UJP Praha a.s. r. 2006
- [16] CHUNG, H.M.: *Difference in Behavior of Sn and Nb in Zr Metal and Oxide. SEGFEM Topical Meeting on LOCA Issues*. Argonne, Illinois, USA, 2004.
- [17] BRACHET, J. C. - PORTIER, L. et al.: *Influence of Hydrogen Content on the α - β phase Transformation Temperatures and on the Thermal-Mechanical Behavior of Zry-4, M4 and M5™ alloys During the First Phase of LOCA Transient. Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*. Annecy, STP 1423, 2001, p. 673-701.
- [18] KURSA, M., SZURMAN, I.: *Materiály pro jadernou techniku* [učební text, scénáře, testy]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 2013
- [19] MEDLÍN, R.: *Využití elektronové mikroskopie pro zkoumání multivrstevných materiálových struktur v podmínkách intenzivních zdrojů tepla* [Disertační práce], Plzeň: ZČU 2015
- [20] *Review of Fuel Failures in Water Cooled Reactors*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2010. ISBN 978-920-1026-101
- [21] BLÁHOVÁ O., SUTTA P., ZUBKO P., MEDLÍN R., SAVKOVÁ J., ŘÍHA J.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA* [Výzkumná zpráva č. NTC 06 - / 07], Plzeň, prosinec, 2007
- [22] Prezentace NTC, dostupné: https://ntc.zcu.cz/download/PREZENTACE_CZ.pdf, vid 23. 3. 2017
- [23] Indentace, dostupné: <http://www.indentace.cz/>, vid 23. 3. 2017