

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2022

**ALŽBĚTA
ENDRYCHOVÁ**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Endrychová** Jméno: **Alžběta** Osobní číslo: **468046**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Jaderná energetická zařízení**
Studijní obor: **Jaderná energetická zařízení**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vliv hydridizace na vlastnosti pokrytí palivových elementů energetických vodou chlazených jaderných reaktorů

Název diplomové práce anglicky:

The effect of hydrogen content on fuel cladding materials properties used in pressurised water cooled nuclear reactors

Pokyny pro vypracování:

1. Proveďte rešerši na téma Zr slitiny v jaderném průmyslu
2. Popište použité materiály a analytické metody
3. Připravte a specifikujte experimentální program
4. Proveďte přípravu vzorků a mechanické zkoušky
5. Proveďte mikrostrukturální analýzy
6. Vyhodnoťte mechanické zkoušky a následné mikrostrukturální analýzy
7. Zhodnoťte práci, shrňte všechny dosažené výsledky a vše přehledně sepište do diplomové práce

Seznam doporučené literatury:

- [1] Fabien Onimus and Sylvie Doriot and J.-L. Béchade. 3.01 - Radiation Effects in Zirconium Alloys, Rudy J.M. Konings, Roger E. Stoller, Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition), Elsevier, Second Edition, Oxford, pages 1-56, 2020, ISBN: 978-0-08-102866-7, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11759-X>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012803581811759X>
- [2] RNDr. Mariia Zimina, Ph.D., Giuseppe Giovanni Scatigno PhD CEng MIMMM, Mgr. Jan Klouzal, Ing. Martina Malá. Mechanical and Microstructural Studies of Zr-1Nb Alloy Cladding for Fuel Rods, Časopis jaderná energie. jadernaenergie.online. [Online] 10.zář 2020. [citováno 15. říjen 2021.] <https://jadernaenergie.online/wpcontent/uploads/2020/09/CVRcasopisjadernaenergieS.pdf>

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Jan Prehradný, Ph.D. ústav energetiky FS

Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

RNDr. Mariia Zimina, Ph.D. Centrum výzkumu Řež s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **21.04.2022** Termín odevzdání diplomové práce: **03.06.2022**

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2023**

Ing. Jan Prehradný, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

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

V Praze dne

.....
Bc. Alžběta Endrychová

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Janu Prehradnému, Ph.D. a odborné konzultantce RNDr. Mariii Zimině, Ph.D. za vedení a podnětné návrhy k mé diplomové práci. Také děkuji celému kolektivu CVŘ a.s. za odbornou pomoc při praktické realizaci experimentů.

Dále bych touto cestou ráda poděkovala Ing. Janu Štěpánkovi, Ph.D. za pomoc při grafickém zpracování dat a Ing. Jakubu Krejčímu, Ph.D. za neocenitelné rady a pomoc při zpracování a interpretaci výsledků experimentální části této práce.

Bc. Alžběta Endrychová

Seznam použitých symbolů, indexů a zkratk

ATF	Paliva odolná proti haváriím (Accident Tolerant Fuel)
BCC	Kubická plošně centrovaná mřížka (Body Centered Cubic)
BSE	Detektor zpětně odražených elektronů (Back Scattered Electron detector)
BWR	Varný reaktor (Boiling Water Reactor)
CANDU	Těžkovodní reaktor (Canada Deuterium-Uranium)
ČSN	Česká státní norma
dpa	Jednotka vyjadřující míru radiačního poškození (displacement per atom)
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů (Electron backscatter diffraction)
EDU	Jaderná elektrárna Dukovany
ETE	Jaderná elektrárna Temelín
HCP	Mřížka šesterčinná těsně uspořádaná (Hexagonal Close Packed)
hm.%	Hmotnostní podíl v procentech
LOCA	Havárie se ztrátou chladiva (Lost of coolant accident)
Nb	Niob
PB	Pilling-Berdworthův poměr
PCI	Interakce palivo-pokrytí (Pelette-cladding interaction)
ppm	Počet částic na celkový milion částic (parts per million)
PWR	Tlakovodní reaktor západního typu (Pressurized light-Water moderated and cooled Reactor)
<i>ref</i>	referenční
SEM	Skenovací (řádovací) elektronový mikroskop
Sn	Cín
TR	Tensile Ring
TSSD	Terminal solid solubility of dissolution
TSSP	Terminal solid solubility of precipitation
ÚJP PRAHA a.s.	Ústav jaderných paliv
VVER	Vodo-Vodní energetický reaktor východního typu (Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor)
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
Zr1Nb	Zirkoniová slitina s 1 hm. % niobu
σ_a	Účinný průřez pro absorpci neutronů
ρ	Hustota
M	Molární hmotnost

Anotační list

Druh práce	Diplomová práce
Autor	Bc. Alžběta Endrychová
Název práce	Vliv hydridizace na vlastnosti pokrytí palivových elementů energetických vodou chlazených jaderných reaktorů
Akademický rok	2021/2022
Ústav/Odbor	Ústav energetiky, Jaderná energetická zařízení
Vedoucí práce	Ing. Jan Prehradný, PhD.
Konzultant	RNDr. Mariia Zimina, PhD.
Počet stran	101
Počet obrázků	59
Počet tabulek	26
Počet příloh	2
Klíčová slova	palivové pokrytí, jaderný energetický vodou chlazený reaktor, zirkonium, hydridace
Keywords	fuel cladding, pressurised water cooled reactor, zirconium, hydrogen content

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá palivovým pokrytím, které slouží jako první ochranná bariéra pro lehkovodní energetické reaktory. Zejména se věnuje studiu nejrozšířenější zirkoniové slitiny Zr1Nb, která se používá i v českých jaderných reaktorech. V teoretické části se tato práce zabývá kritérii pro výběr materiálu palivového pokrytí až po používané slitiny. Následně jsou popsány různé způsoby degradace a poškození palivového pokrytí, jakým je koroze, radiační křehnutí, fretting apod. Dále popisuje vliv vodíku na křehnutí zirkoniových slitin a následné rozpouštění hydridů vlivem teploty. Experimentální část této práce je zaměřena na vliv závislosti teploty a obsahu vodíku na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu. Tyto vlastnosti zkoumá přes mikrotvrdost až po elektronovou mikroskopii. Na závěr jsou shrnuty výsledky experimentů a navrhnutá řešení pro další zkoumání.

Abstract

This master's thesis deals with the fuel cladding that is used as the first protective barrier for the pressurised light-water cooled nuclear reactors. It focuses especially on the study of the most commonly used zirconium alloy Zr1Nb, which is also used in Czech nuclear reactors. First, in the theoretical part, this thesis describes the criteria for the selection of the fuel cladding material up to the alloys that are used. Furthermore, various degradation and damage processes of fuel cladding such as corrosion, radiation embrittlement, fretting, etc. are described. It is described the effect of hydrogen on the embrittlement of zirconium alloys and the subsequent dissolution of hydrides due to temperature. The experimental part of this thesis focuses on the effect of temperature dependence and hydrogen content on mechanical properties and microstructure. These properties are studied through microhardness to electron microscopy. At the end, the experimental results are summarized and solutions for further research are proposed.

Obsah

Úvod	3
1 Jaderné palivo v lehkvodních reaktorech	5
1.1 Funkce palivového pokrytí a požadavky na materiál	5
1.2 Palivové pokrytí	6
1.3 Zirkonium	7
1.4 Zirkoniové slitiny v jaderné energetice	8
1.4.1 Zirkoniové slitiny s niobem používané v lehkvodních reaktorech	10
1.4.2 Kritéria přijatelnosti pro palivové pokrytí v jaderném reaktoru	10
1.5 Další vývoj palivového pokrytí: ATF - Accident tolerant fuel	11
1.5.1 Povlakované zirkoniové slitiny	11
1.5.2 Pokročilé oceli - FeCrAl	12
2 Degradace a mechanické poškození palivového pokrytí za provozu jaderného reaktoru	13
2.1 Chemické poškození	13
2.1.1 Koroze - Oxidace	13
2.1.2 Vodíkové křehnutí - hydridace	16
2.2 Radiační poškození	18
2.2.1 Radiační křehnutí	18
2.2.2 Radiační růst	19
2.2.3 Tečení - tepelné a radiační tečení materiálů	21
2.3 Mechanické poškození palivového pokrytí	22
2.3.1 Fretting	22
2.3.2 Interakce palivo-pokrytí	23
3 Vliv hydridace na vlastnosti zirkoniových slitin	25
3.1 Hydridace - dělení	25
3.2 Hydridace zirkoniových slitin při provozu jaderného reaktoru	26
3.3 Vznik, rozpustnost a rozložení hydridů	26
3.4 Orientace hydridů	29
3.5 Difúze, precipitace a rozpustnost hydridů	30
4 Experimentální část	32
4.1 Materiál	32

4.1.1	Příprava vzorků	32
4.2	Popis použitých metod	34
4.2.1	SEM	34
4.2.2	Zkouška tvrdosti dle Vickerse	38
4.2.3	Žíhání	39
4.2.4	Zkouška tahem	40
5	Výsledky	42
5.1	Vliv žíhání na vlastnosti slitiny Zr1Nb v nedeformovaném stavu	42
5.1.1	Vliv žíhání na mikrotvrdost bez přítomnosti vodíku	42
5.1.2	Vliv žíhání na mikrostrukturu	43
5.1.3	Souhrn	44
5.2	Vliv obsahu vodíku na vlastnosti Zr1Nb	46
5.2.1	Vliv vodíku na mechanické vlastnosti v tahu	46
5.2.2	Vliv obsahu vodíku na tloušťku oxidické vrstvy	50
5.2.3	Souhrn	54
5.3	Vliv žíhání na vlastnosti slitiny Zr1Nb s obsahem vodíku po čtyřbodovém ohybu	55
5.3.1	Vliv vodíku na mikrostrukturu v přítomnosti plastické deformace	56
5.3.2	Rozložení a délka hydridů	61
5.3.3	Porovnání snímku ze SEM a z LOM - 400 ppm	66
5.3.4	Plošné zastoupení hydridů	67
5.3.5	Určení velikosti zrn pomocí planimetrické metody - BSE X EBSD	70
5.3.6	Porovnání s EBSD analýzou	70
5.3.7	Souhrn	72
	Diskuze	74
	Závěr	76
	Literatura	78
	Seznam Obrázků	86
	Seznam Tabulek	88
	Seznam Příloh	89
	Přílohy	90
	A Chyby měření	90
	B Snímky - LOM, SEM	91

Úvod

Využití jaderné energetiky hraje významnou roli jako udržitelný zdroj energie na celém světě. Jaderná energie ze štěpení poskytuje kolem 10% světové produkce elektrické energie v asi 440 reaktorech [1]. Jedná se z velké většiny o lehkovodní reaktory (VVER, PWR, BWR), které byly uvedeny poprvé do provozu v 60. letech minulého století. V České republice je v provozu šest jaderných bloků s elektrickým výkonem 3,6 GWe, které vyrobí kolem 37 % elektřiny ročně [1].

Aktivní zóna a primární okruh jaderné elektrárny je velmi náročné prostředí pro použité materiály. Jsou zde vysoké teploty, vysoké napětí v komponentech a chemicky agresivní prostředí. Toto vše je navíc doprovázeno silným ionizujícím zářením.

Současnými výzvami v jaderné energetice jsou dlouhodobý provoz za původní plánovanou životností a zvyšování výkonu bloků (v České republice viz. EDU, ETE). Důvody k prodlužování životnosti jaderných elektráren jsou hlavně ekonomické. Výstavba nového bloku se stejným výkonem je podstatně dražší než zachování bloku stávajícího. Dále prodloužením životnosti se snižují samozřejmě i náklady na vyrobenou kilowatthodinu a tím se zlepšuje konkurenceschopnost stávajícího zdroje. Jaderný blok každý rok odvádí příslušné poplatky. Díky delšímu provozu dojde k nahromadění větších finančních prostředků na jaderném účtu, což znamená, že následná demontáž a „decommissioning“ jaderného zdroje budou dobře finančně zajištěny po jeho konečném vyřazení z provozu [2].

Prodlužování životnosti z materiálového hlediska nejvíce brání vliv radiačního poškození, jako je například křehnutí materiálu. Tento vliv se podepisuje hlavně na stavu tlakové nádoby reaktoru, která určuje životnost celé jaderné elektrárny. Radiační křehnutí materiálu se z větší části týká pouze starších reaktorů, jelikož novější tlakové nádoby již radiačnímu ovlivnění prakticky nepodléhají díky vyšší čistotě materiálů a modernějším technologiím výroby [2]. Radiační poškození může dále způsobovat objemové napuchání a tvorbu dutin, radiační creep (tečení materiálu) či radiací indukovanou precipitaci a nestabilitu fází. Proto je další výzvou zlepšování provozního a havarijního chování materiálů pro dosažení vyššího vyhoření paliva a prodloužení kampaní.

Tato ekonomická a bezpečnostní motivace vede výzkum k dalšímu zkoumání a vývoji materiálů pro zvýšení bezpečnosti a prodloužení životnosti jaderných elektráren včetně vývoje nových materiálů používaných pro výrobu palivových článků například ATF (Accident Tolerant Fuel) paliv. Pro vývoj ATF paliv byla převratná havárie v jaderné elektrárně Fukushima Daiichi, která vedla ke zvyšování bezpečnosti lehkovodních reaktorů a poskytnutí více času před tavením paliva a úniku radioaktivních látek do okolí. V rámci ATF se jedná o chromová

pokrytí již používaných zirkoniových slitin nebo o vývoj zcela nových materiálů, jako je FeCrAl nebo SiC-SiC.

Porozumění chování materiálu palivového pokrytí a jeho mikrostruktury je klíčové pro provoz celé jaderné elektrárny, jelikož se jedná o první bezpečnostní bariéru. V energetických vodou chlazených jaderných reaktorech se na pokrytí paliva používají hlavně slitiny zirkonia. Tyto slitiny zirkonia během provozu reaktoru degradují vlivem radiace (křehnutí, creep apod.), koroze nebo mechanického poškození (fretting, PIC atd.). Jedním z degradačních procesů je také tzv. hydridace (absorpce vodíku), během kterého vodík překročí hranici rozpustnosti a v palivovém pokrytí se začnou tvořit vodíkové precipitáty. Přítomnost vodíku má degradační vliv na mechanické vlastnosti materiálu, jakým je například snižování meze kluzu, které je způsobeno vodíkovou křehkostí.

Cílem práce je zkoumání jednoho z degradačních mechanismů palivového pokrytí - vliv hydridace na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti zirkoniové slitiny Zr1Nb (viz. kapitola 1.4.1.). Také se bude zabývat vlivem teploty na přítomnost hydridů. Dalším cílem je vysvětlení chování a růstu oxidické vrstvy v závislosti na obsahu vodíku. Slitina Zr1Nb byla vybrána, jelikož je běžně používána v českých jaderných elektrárnách. Jedná se o slitinu obsahující 1 hm.% niobu, který slouží jako legující prvek zlepšující mechanické i korozní vlastnosti slitiny.

Kapitola 1

Jaderné palivo v lehkovodních reaktorech

Uran používaný v energetických reaktorech je obohacen na 3 až 5 %. V tlakovodních reaktorech se používá keramické palivo UO_2 , které je lisováno do pelet. Tyto pelety jsou vkládány do proutků ze zirkoniové slitiny. Proutek má obvykle průměr 9,5 mm a délku téměř 4 m. Tyto palivové proutky naplněné peletami z oxidu uranu jsou na obou koncích hermeticky uzavřeny svarem a následně zasunuty do palivové kazety nebo palivového souboru. Konstrukce palivové kazety se skládá z distančních mřížek, které mají za úkol udržovat stejnou vzdálenost mezi proutky, a z vnější konstrukce, která poskytuje kazetě potřebnou mechanickou pevnost.

V tlakovodním reaktoru o výkonu 1000 MWe je každý rok potřeba asi 27 tun uranu, což znamená asi 18 milionů palivových pelet umístěných ve více než 50 000 palivových tyčích [3].

Jedna peleta obsahuje energii o $1,87 \cdot 10^4 \text{ MJ}$ a může nahradit 1,6 t hnědého uhlí, 880 kg černého uhlí nebo 438 kg benzínu. Toto množství energie je z pelety získáváno po dobu 4 let [4].

1.1 Funkce palivového pokrytí a požadavky na materiál

Hlavní funkce palivového pokrytí

Hlavní funkcí palivového pokrytí je udržení štěpných produktů v proutku a zabránění tak uniknutí do chladiva reaktoru. Jedná se tedy o první ochranou bariéru (z tzv. ochrany do hloubky), pokud nebereme v potaz samotnou matici paliva. Z tohoto důvodu je schopnost uchlazení palivové pokrytí jedním z klíčových bezpečnostních kritérií pro provoz jaderného reaktoru. Dále chrání palivo před přímým stykem s moderátorem a chladivem. Proutky palivového pokrytí slouží i jako nosný konstrukční prvek celého palivového souboru či kazety.

Požadavky na materiál

Kvůli extrémnímu prostředí v reaktoru a podmínkách pro štěpnou řetězovou reakci jsou požadavky na materiál následující:

- nízký účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů,
- odolnost vůči korozi,
- stálost za provozní teploty (280°C až 400°C),
- ochrana paliva při změnách struktury a mechanickém namáhání,
- mechanická pevnost a pružnost,
- odolnost vůči tečení,
- tepelná roztažnost,
- tepelná vodivost,
- chemická stálost v prostředí chladiva, ve styku s moderátorem nebo jaderným palivem.

Z těchto důvodů lze použít pouze slitiny na bázi hliníku, hořčíku, zirkonia, berylia, niklu, austenitické oceli a grafitu.

1.2 Palivové pokrytí

Kvůli specifickému prostředí v jaderných reaktorech jsou požadavky na materiály v jaderné energetice velice vysoké. Materiál palivového pokrytí je vystaven různým úrovním napětí při vysokých hodnotách tlaku, teploty a neutronového toku v korozivním prostředí, což vede k degradaci materiálu, které se budou věnovat nadcházející kapitoly. Proto je kladen důraz na jeho čistotu a zpracování.

Téměř 4 metry dlouhé palivové trubky jsou vyráběny postupným tažením, tvářením za studena a sekvencí žíhání a kalení. Výstupem je poté slitina v rekrystalizovaném stavu [5]. Lze použít slitiny na bázi hliníku, hořčíku, zirkonia, berylia či niklu.

Tato diplomová práce se bude dále věnovat slitinám ze zirkonia, především slitině s 1 hm. % niobu Zr1Nb, jelikož se právě tato slitina používá v českých jaderných elektrárnách.

1.3 Zirkonium

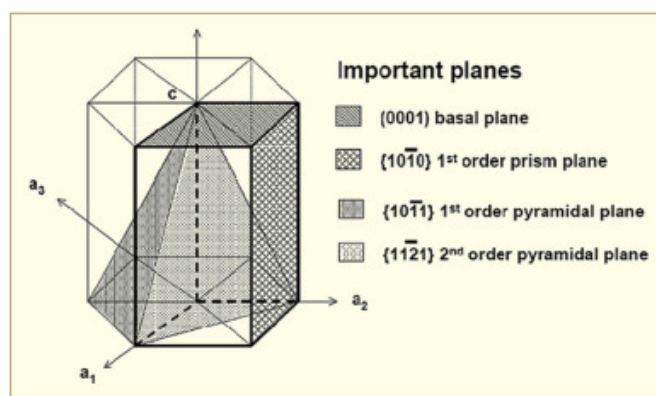
Zirkonium s teplotou tání $T_t = 1860^\circ\text{C}$ je alotropický kov s nízkoteplotní modifikací α (HCP) stabilní do teploty 863°C a vysokoteplotní modifikací β (BCC). Na Obrázku 1.1 je krystalografická struktura HCP spolu s důležitými rovinami: základní rovina, prizmatická rovina a pyramidální rovina [6]. Čisté zirkonium patří mezi plastické a málo pevné materiály. Zirkonium má vysokou afinitu k vodíku, kyslíku a dusíku, se kterými tvoří stabilní hydridy, oxidy, nitridy a intersticiální tuhé roztoky [7].

Přítomnost jiných legovacích prvků má velký vliv na strukturní vlastnosti zirkonu. Například kyslík stabilizuje α -Zr fázi, rozšiřuje oblast α ve fázovém diagramu a vytváří intersticiální tuhý roztok [8]. Naopak vodík stabilizuje fázi β -Zr a způsobuje zvýšení rozpustnosti kyslíku v Zr při teplotách 800 - 1200°C . Ovlivňuje tak přerozdělení kyslíku, snížení teploty transformace $\alpha - \beta$ Zr a při chladnutí způsobuje precipitaci hydridů [8].

Problém odlupování oxidu na čistém zirkoniu lze řešit přidáním legujících prvků (Cr, Fe, Ni), které se v matici Zr nerozpouštějí, ale vytváří malé částice intermetalických fází.

Dále také přidáním cínu (Sn), který potlačuje negativní vliv dusíku a stabilizuje α fázi. Slitiny s obsahem cínu mají rovnoměrnou tloušťku oxidu, který není náchylný k odlupování.

Pro zlepšení mechanických a korozních vlastností se do zirkonia přidávají další legující prvky, kterými jsou například niob, hliník nebo měď či vanad. U slitin obsahujících Nb (0,1 až 2 hm.%) se vysoké korozní odolnosti dosahuje vytvořením mikrostruktury s jemně rozptýlenými precipitáty β -Nb po hranicích zrn α i v celé matici [9].



Obrázek 1.1: Krystalografická struktura HCP [6].

basal plane = bazální rovina, prism plane = prizmatická rovina, pyramidal plane = pyramidální rovina.

1.4 Zirkoniové slitiny v jaderné energetice

Slitiny zirkonia jsou v jaderném průmyslu používány více než 60 let. Zirkoniové slitiny jsou hlavním materiálem pro výrobu palivového pokrytí a dalších konstrukčních materiálů pro reaktory západního PWR (Pressurized light-Water moderated and cooled Reactor) i východního VVER (Vodo -Vodjanoj Energetičeskij Reaktor) typu či materiál tlakových kanálů v CANDU (Canada Deuterium-Uranium). Jednotlivé druhy slitin zirkonia se liší množstvím legujících a stopových prvků nebo technologií výroby. Druh a množství legujících prvků významně ovlivňuje mechanické vlastnosti a korozní odolnost slitiny. Do zirkonia se z důvodu zlepšení mechanických, korozních a technologických vlastností přidává řada prvků, jako je cín, železo, kyslík, niob či chrom.

Legování zirkonia vyžaduje všestranný přístup. Chceme-li například legovat slitinu cínem s cílem zvýšit korozní odolnost, je nutno přihlížet k mechanickým vlastnostem dané slitiny i k jejímu účinnému průřezu pro absorpci tepelných neutronů. Nejdůležitější požadavky na legující prvky zirkonia pro jaderné reaktory jsou následující:

1. malý účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů,
2. zajištění dobré korozní odolnosti součástí určených pro aktivní zónu reaktoru po celou dobu jejich funkce,
3. zajištění mechanické spolehlivosti palivových článků při všech možných režimech práce reaktoru, včetně havarijních situací,
4. nesmí tvořit dlouhodobé radionuklidy se silným α zářením, což by vedlo k prodloužení doby odstavení při opravách a prodražení zpracování vyhořelých palivových článků.

Zirkonium pro použití v jaderném průmyslu musí mít velmi nízký obsah hafnia, které má vysoký účinný průřez pro absorpci neutronů ($\sigma_a = 104$ barn). Zirkoniové slitiny používané pro jaderné účely tedy obsahují více než 95% čistého zirkonia, tudíž mají účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů $\sigma_a = 0,18$ barn. Pro srovnání železo má účinný průřez pro absorpci $\sigma_a = 2,4$ barn a nikl $\sigma_a = 4,5$ barn. Zirkonium má i vysokou teplotu tavení (přes 1 800°C) a je velice dobře korozně odolné.

Výroba zirkonia se provádí redukcí chloridu zirkoničitého $ZrCl_4$ roztaveným hořčíkem, jedná se o tzv. Krollův proces [10]. Velmi čisté zirkonium pro speciální účely se získává Van Arkelovou metodou (termický rozklad ZrJ_4 za vysokých teplot).

Výhodou zirkonia je tedy nízký účinný průřez pro absorpci neutronů, vysoká mechanická odolnost, odolnost vůči oxidaci ve vodě a vysoká teplota tavení.

Slitiny zirkonia mají tepelnou vodivost o více než 30 % vyšší než nerezové ocelové slitiny [11]. Lineární koeficient tepelné roztažnosti pro slitiny zirkonia je téměř jedna třetina hodnoty pro nerezovou ocel poskytující slitinám zirkonia vynikající rozměrovou stabilitu při zvýšených teplotách. Zirkonium je velice dobře korozně odolné i při vysokých teplotách i tlaku vody, nicméně jakékoliv nečistoty snižují

tuto výbornou vlastnost. Korozní odolnost je dána vrstvou oxidu zirkoničitého, která se na povrchu zirkonia formuje již za normální teploty a poté zabraňuje transportu reaktivních částic k povrchu kovu.

Jak již bylo řečeno tlakovodní reaktory lze dělit na typ západní (PWR) a východní (VVER), které se liší chemickým složením korozivního prostředí, tj. chladivem v reaktoru, a chemickým složením palivového pokrytí. Pro tlakovodní reaktory západního typu PWR byly nejprve používány slitiny obsahující cín (Zircalloy-2, Zircalloy-4). Nyní jsou používány slitiny obsahující niob s obchodním značením M5 a Zirlo (Zirconium Low Oxidation), jelikož lépe odolávají korozi.

Ve východních tlakovodních reaktorech VVER byla vždy používána slitina E110 obsahující 1 hm.% niobu. Ve varných reaktorech je používána slitina Zircalloy-2 s obsahem 0,05 hm.% Ni, na některých blocích i Zircalloy-4. Složení jednotlivých slitin je uvedeno v Tabulce 1.1. Mezi typické legovací prvky zirkoniových slitin patří niob, cín či chrom. Hlavní pozornost je věnována dvěma typům majoritních legur – niobu a cínu. Přidání cínu (Sn) redukuje škodlivý vliv dusíku. Tím také snižuje vliv koroze, ale pouze jen do obsahu 0,5% N. Výsledným efektem je rovnoměrná tloušťka oxidické vrstvy a menší náchylnost k odlupování [12]. Se zvyšujícím se obsahem nad 0,5% je vliv koroze naopak horší. Právě z tohoto důvodu je obsah N ve slitinách Zr-Sn přísně limitován a kontrolován. Přidání Sn do slitin zirkonia vedlo ke vzniku slitin Zircaloy-1, později Zircaloy-2 a Zircaloy-4.

	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	S
Zircaloy-2	1.2-1.5	-	0.07-0.2	0.1	0.05	0.12	-
Zircaloy-4	1.2-1.7	-	0.18-0.24	0.1	-	0.1-0.14	-
M5	-	0.8-1.2	<500 ppm	-	-	0.11-0.16	10-35 ppm
E110	-	1	100 ppm	-	-	0.05-0.07	-
Zr2.5Nb	-	2.5-2.7	<650 ppm	-	-	0.12-0.15	-
Zirlo	1	1	0.1	-	-	0.09-0.12	-
E635	1.2	1	0.35	-	-	0.05-0.07	-

Tabulka 1.1: Složení zirkoniových slitin používaných v jaderné energetice [13].

1.4.1 Zirkoniové slitiny s niobem používané v lehkovodních reaktorech

Slitina Zr1Nb

Slitina Zr1Nb (komerčně nazývaná E110) obsahuje niob, který slouží pro zlepšení mechanických i korozních vlastností pokrytí. Dále také zamezuje odlupování oxidické vrstvy a snižuje množství vodíku, který difunduje do slitiny vlivem ozáření v aktivní zóně [7]. Slitinu E110 používá výhradně elektrárna Dukovany, elektrárna Temelín zkouší i jiné typy palivového pokrytí jako je Zirlo nebo optimalizovaná E110. Optimalizace většinou spočívá v upravení obsahu kyslíku. Ze slitiny E110 jsou vyrobeny i distanční mřížky.

Různé druhy slitin a jejich složení jsou zaznamenány v Tabulce 1.2.

	Nb	Fe	Sn	Cr	Ni	O	Hf
E110	1.07±0.1	-	-	-	-	400±100	0.05
E110M	1	0.1	-	-	-	0.12	0.01
E110_{ETE}	1.01	-	-	-	-	0.071	-
E635	1	0.33	1.2	-	-	0.05-0.12	-
E635M	0.7-0.9	0.3-0.4	0.7-0.9	-	-	0.04-1	-

Tabulka 1.2: Složení slitin Zr-Nb (Obsah prvků v % váhových) [14].

1.4.2 Kritéria přijatelnosti pro palivové pokrytí v jaderném reaktoru

Jak již bylo zmíněno prostředí v jaderném reaktoru je extrémní a kvůli faktorům poškozující jak peletu tak pokrytí byly ustanoveny kritéria přijatelnosti pro palivové pokrytí zaručující bezpečný provoz jaderného reaktoru.

Kritéria přijatelnosti jsou následující [15]:

1. teplota povlaku nesmí překročit 1200°C,
2. stupeň oxidace povlaku musí být menší než 18%,
3. podíl zreagovaného zirkonia nesmí být větší než 1%.

Tato kritéria zaručují dostatečnou ochranu proti křehnutí palivového pokrytí i za havarijních stavů.

1.5 Další vývoj palivového pokrytí: ATF - Accident tolerant fuel

Od jaderné havárie v Japonsku v roce 2011 se jaderný výzkum začal zaobírat výzkumem palivových systémů lehkovodních reaktorů a jejich poškozením, který zahrnuje scénáře těžkých havárií. Paliva odolná proti haváriím (ATF) mají potenciál zlepšit bezpečnost a provoz jaderných elektráren například tím, že budou téměř odolné proti roztavení aktivní zóny. Zároveň připraví cestu pro pokročilé jaderné reaktory, které mohou výrazně překročit možnosti současných jaderných zařízení.

Jedná se o modifikaci zirkoniových slitin pomocí povlakování (hlavně povlaků na bázi chromu) nebo speciální povrchové úpravy (ODS = oxide dispersion-strengthened, tj. zpevněné komplexními oxidy) [16]. Dále se uvažuje o pokročilých materiálech jako FeCrAl (feritická slitina oxidu hlinitého) nebo SiC-SiC (matrice karbidu křemíku vyztužená vlákny karbidu křemíku) [16].

1.5.1 Povlakované zirkoniové slitiny

Jak již bylo řečeno, na zirkoniové slitiny se nanáší hlavně povlaky na bázi chromu, který zlepšuje mechanické vlastnosti a chrání zirkoniové slitiny před poškozením. Navíc, chrom redukuje napuchání palivových proudků během havárií LOCA (Lost-of-Coolant Accident, tj. havárie se ztrátou chladiva) a zvyšuje odolnost proti ztrátě tažnosti. Předpokládá se, že chrom díky své BCC struktuře bude i během ozařování stabilní [16].

Na zirkoniové slitiny, které jsou současně používány ve vodou chlazených energetických reaktorech se pomocí speciálních technologií nanáší ochranné vrstvy například Cr, CrN, TiAlN a CrAlC. Tyto ochranné vrstvy jsou velmi tenké (několik mikrometrů) a slouží pro zlepšení mechanických a korozních vlastností materiálu. V Tabulce 1.3 jsou shrnuty charakteristické vlastnosti ATF. Jako nejperspektivnější se zatím jeví povlak chromu [16].

	Odolnost proti korozi v chladivu	Stabilní během ozařování (260-400°C)	Zvýšená odolnost proti oxidaci vodní parou za vysokých teplot
Cr	A	A	A
CrN	A	A	N
CrAlN	N	-	-
TiAlN	N	-	A
TiN/TiAlN	A	-	-
Ti₂AlC	-	N	A
Ti₃SiC₂	-	N	N
CrAlC	N	-	-

Tabulka 1.3: Shrnutí charakteristických vlastností vybraných povlaků ATF [16].

1.5.2 Pokročilé oceli - FeCrAl

Jak již bylo řečeno, FeCrAl je feritická slitina oxidu hlinitého. Slitiny FeCrAl se skládají převážně ze železa, chromu (20-30 %) a hliníku (4-7,5 %). Tyto slitiny jsou známé pod obchodní značkou Kanthal, což je skupina slitin železa, chromu a hliníku, které se používají v široké škále odolných a vysokoteplotních aplikací [17]. FeCrAl je vysoce odolný proti korozi díky tvorbě tenkého oxidu hlinitého Al_2O_3 .

Palivové tyče pokryté slitinou FeCrAl vykazují vlastnosti, které splňují nebo dokonce překračují současné technické požadavky na pokrytí paliva a zároveň poskytují vyšší bezpečnostní kritéria při projektovaných i nadprojektových a těžkých haváriích. Klíčovou výhodou této slitiny oproti zirkoniovým slitinám je podstatně pomalejší oxidační kinetika až do teploty 1500°C . Slitiny FeCrAl mají mechanickou pevnost podobnou nebo lepší než zirkoniové slitiny, přičemž charakteristiky napuchání paliva, tzv. „ballooning“, a protrhnutí proutku jsou podobné nebo lepší než u zirkoniových slitin.

Palivové pokrytí na bázi FeCrAl má dvě hlavní nevýhody [17]:

1. zvýšený účinný průřez pro absorpci neutronů kvůli přítomnosti železa,
2. zvýšené uvolňování tritia do chladiva reaktoru, které vzniká jako produkt štěpení (FeCrAl nereaguje s vodíkem za vzniku stabilních hydridů podobně jako slitina na bázi zirkonia, což vede k vyšší propustnosti tritia přes pokrytí do chladiva reaktoru).

Kapitola 2

Degradace a mechanické poškození palivového pokrytí za provozu jaderného reaktoru

Při provozu je palivové pokrytí vystaveno různým druhům chemického, radiačního a mechanického poškození. Palivové pokrytí podléhá deformaci a degradaci rozličnými způsoby, jako je například oxidace, radiační křehnutí či tečení. Vybrané degradační mechanismy budou popsány v následující kapitole.

2.1 Chemické poškození

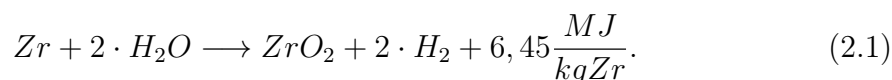
2.1.1 Koroze - Oxidace

V důsledku kontaktu chladiva s povrchem palivového pokrytí vzniká oxidická vrstva, která má za důsledek mimo jiné i nárůst hmotnosti pokrytí. Odolnost zirkonia vůči oxidaci je dána právě touto vrstvou oxidu zirkoničitého, která se na povrchu zirkonia formuje již za normální teploty a zabraňuje transportu reaktivních částic k povrchu kovu [18].

Zirkonium odolává korozi ve většině organických a minerálních kyselin, silných zásad a některých roztavených solí. Roztoky kyseliny dusičné (HNO_3), kyseliny sírové (H_2SO_4) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) s nečistotami železitého, měďnaté a dusičnanové ionty obecně vedou k nižší rychlosti koroze i při teplotách vysoko nad křivkou bodu varu [11].

Stupeň oxidace paliva vzrůstá s vyhořením při provozu. Oxidace nastává nad 350°C , nad 800°C se reakce stává exotermickou a nad 1200°C autokatalytickou. V případě jaderných vodou chlazených reaktorů je voda v primárním okruhu, která dosahuje teplot nad 300°C .

Redoxní rovnice reakce zirkonia s vodou je následující [17]:



Vzniká tedy pevný oxid na povrchu zirkonia. Míra oxidace je závislá na tlaku vodní páry a na teplotě. Tato závislost, která neuvažuje ozáření, lze vyjádřit jako [17]:

$$R = 13,9 \cdot P^{1/6} \cdot e^{\frac{-1,47}{k_B T}}, \quad (2.2)$$

kde R je míra oxidace v $[g/cm^2 \cdot s]$, P je tlak v Pa , T je teplota v K a k_B je Boltzmannova konstanta $8,617 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$.

Zvýšení rychlosti oxidace v přítomnosti rychlých neutronů závisí na intenzitě toku neutronů, teplotě, chemickém složení vody, rozpuštěném kyslíku ve vodě a tloušťce oxidační vrstvy.

Část takto vzniklého vodíku se začleňuje do kovové matrice zirkonia a vlivem tepelného gradientu migruje. Hromadí se v méně horkých oblastech, kde vytváří precipitáty hydridů. Tyto hydridy mohou při ochlazování paliva způsobit křehkost pokrytí. Procesy oxidace a hydridace jsou tedy úzce spjaty.

Jak již bylo řečeno, zirkoniové slitiny s niobem vykazují lepší korozní odolnost v prostředí vody a páry než dříve používané slitiny s cínem. Vysoká korozní odolnost kovů legovaných niobem ve vodě a páře při teplotách 400-550°C je způsobena jejich schopností pasivace, tedy tvorbou ochranného „filmu“ oxidu.

Oxidace zirkoniových slitin za nízkých teplot

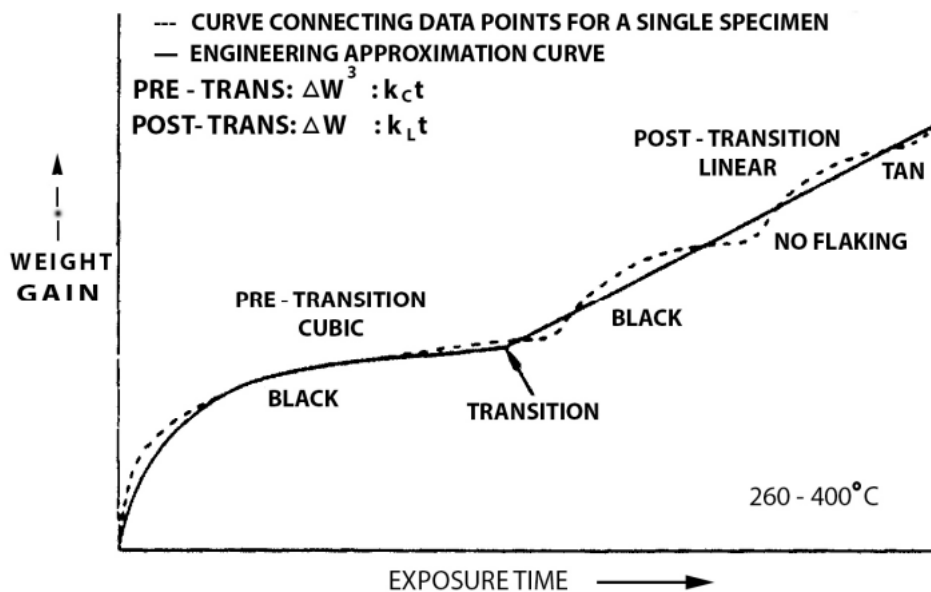
Nízkoteplotní oxidace probíhá při teplotách, které jsou standardní pro provoz jaderného reaktoru (280 až 400°C). Vznik této vrstvy můžeme rozdělit do dvou fází.

V první fázi vzniká černý nestechiometrický oxid, který dobře lpí na povrchu kovu [10]. Tento černý oxid se dále mění na světle šedý až bílý oxid, který není tak přilnavý. Druhá fáze začíná, když tloušťka oxidu dosáhne $2\mu\text{m}$ a rychlost oxidace se lineárně zvyšuje. Tento nárůst je způsoben tvorbou pórů a trhlin v oxidických vrstvách, které mají za příčinu poréznost a dochází tak k odlupování oxidu. Rozhraní kov-oxid a oxid-okolí jsou dobře znatelná.

Schematické znázornění koroze Zircaloy-2 a Zircaloy-4 v teplotním rozsahu 260 až 400°C je znázorněno na Obrázku 2.1. Takto vzniklá koroze je dvojího druhu - koroze homogenní a nodulární. Homogenní koroze není za normálních podmínek fungování v reaktoru nebezpečná. Avšak koroze nodulární má významný vliv na využití palivových tyčí, protože se projevuje nežádoucími lokálními změnami. Ve formě charakteristických bílých skvrn nodulární koroze snižuje tloušťku palivového pokrytí. Tento druh koroze také zvyšuje riziko korozního znečištění v chladivu a absorpci vodíku [10].

Oxidace zirkoniových slitin za vysokých teplot

Při vysokých teplotách je exotermická reakce slitin zirkonia s vodní parou mnohem intenzivnější a nebezpečnější pro jaderné elektrárny při haváriích, jako je například havárie LOCA.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění koroze Zircaloy-2 a Zircaloy-4 v teplotním rozsahu 260 až 400°C [19].

Weight Gain = hmotnostní přírůstek, Exposure Time = doba expozice, black = černý, pre-transition cubic = kubická závislost v první fázi, post-transition linear = lineární závislost v druhé fázi.

Hlavní problém vysokoteplotní oxidace spočívá v tom, že zirkoniové slitiny při vysoké teplotě rychle reagují s vodní párou. Kinetika oxidace příslušných zirkoniových slitin je v teplotním rozmezí 1000-1500 °C parabolická.

Při teplotách nad 1577 °C se vrstva oxidu mění a rychlost oxidace se zvyšuje. Oxidace zirkonia vodou je navíc doprovázena uvolňováním plynného vodíku. Tato oxidace se urychluje při vysokých teplotách, např. při obnažení aktivní zóny, kdy palivové soubory již nejsou zcela pokryty vodou a nejsou dostatečně chlazeny. Kovové zirkonium je pak oxidováno vodou nebo párou za vzniku plynného vodíku podle redoxní reakce (2.1).

Vliv vodíku na tloušťku oxidické vrstvy pro zirkoniové slitiny

Průměrná koncentrace vodíku C_H je úměrná tloušťce oxidické vrstvy a řídí se následujícím vztahem [20]:

$$C_H = \frac{4f}{PB} \frac{\delta}{L - \delta} \frac{M_H}{M_{Zr}} \quad (2.3)$$

kde f je podíl absorbovaného vodíku, PB je Pilling-Berdworthovův faktor, δ je tloušťka oxidické vrstvy, L je tloušťka kovu, M_H a M_{Zr} jsou molární hmotnosti vodíku a zirkonu. Tento vztah a absorpce vodíku jsou silně závislé na složení slitiny a doby expozice.

2.1.2 Vodíkové křehnutí - hydridace

Během provozu jaderného reaktoru slitiny zirkonia absorbují vodík, který se stává nebezpečným při překročení limitu rozpustnosti a následného vzniku hydridů. Tyto hydridy mají degradační účinky na materiál a proto je důležité lépe porozumět morfologii hydridů a jejich chování v podmínkách přibližující se podmínkám v jaderném reaktoru.

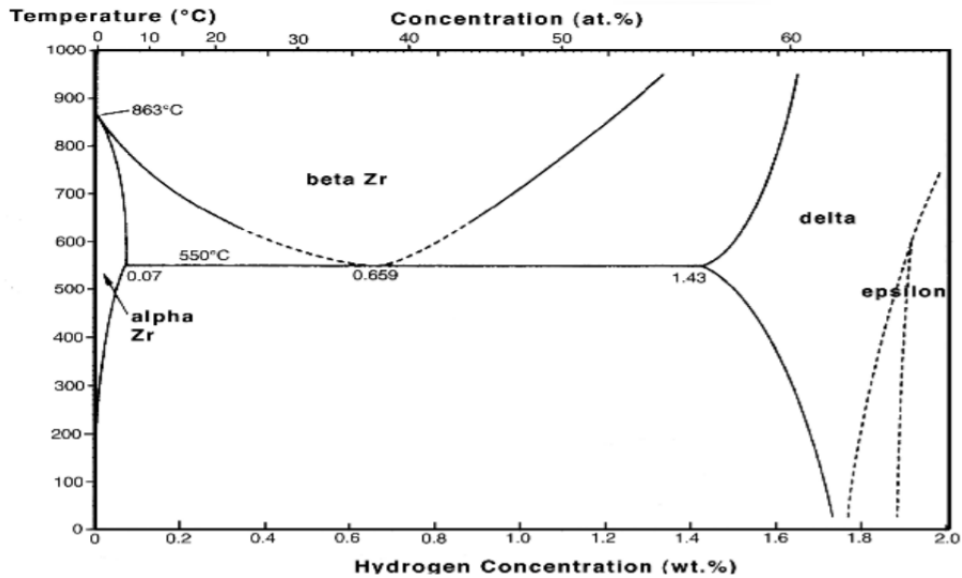
Při korozi ve vodě dochází k uvolňování vodíku, který je pohlcován slitinou a dochází tak k tvorbě precipitátů hydridů zirkonia, které snižují tažnost slitiny a vedou ke křehnutí materiálu. Proces oxidace a hydridace zirkonia jsou tak úzce spjaty. Vodík difunduje do kovu ve formě iontu H^+ nebo OH^- . Podíl absorbovaného vodíku je dán chemickým složením slitiny [10].

Z rovnovážného diagramu na Obrázku 2.2 je patrné, že vodík má ve fázi α -Zr nízkou rozpustnost a naopak stabilizuje fázi β -Zr. Pokud vodík překročí maximální rozpustnost, vznikne hydrid ZrH , který je velice křehký. Pokud je vstřebávání vodíku rovnoměrné tak není jeho výskyt v palivovém pokrytí hrozbou pro bezpečný provoz. Problém nastává při zvýšeném lokálním výskytu, který končí vznikem hydridu jehož důsledkem je tvorba trhlin, které degradují materiál nad bezpečnou mez. Hydridace nastává, pokud koncentrace H_2O je tak nízká, že již nemůže docházet k obnově oxidické vrstvy. Vstřebávání vodíku do pokrytí je zpomalené v případě povrchu, který byl již předoxidován.

Vodík proniká ochrannou vrstvou oxidu do materiálu palivového pokrytí dvěma způsoby. Prvním způsobem je vniknutí vodíku do materiálu při výrobě (např. vniknutí vlhkosti do materiálu při uskladnění nebo mechanické poškození). Druhým způsobem je vniknutí chladiwa do defektů v palivových trubkách. Výsledná hydridace je dána kombinací obou těchto způsobů.

Míra absorpce vodíku se snižuje s rostoucí velikostí zrna materiálu a také pokud je přítomna oxidační vrstva. Oxid zirkoničitý působí jako ochranná bariéra proti pronikání vodíku. Při pokojové teplotě je míra absorpce vodíku zirkoniovými slitinami nízká a roste s teplotou. Při vyšších teplotách se precipitáty vodíku mohou ve slitině částečně či zcela rozpustit.

Vodík, který má v kovech vysokou difuzní pohyblivost, se může v kovu vlivem přítomnosti napětí redistribuovat a vytvářet shluky, póry a precipitáty hydridů v



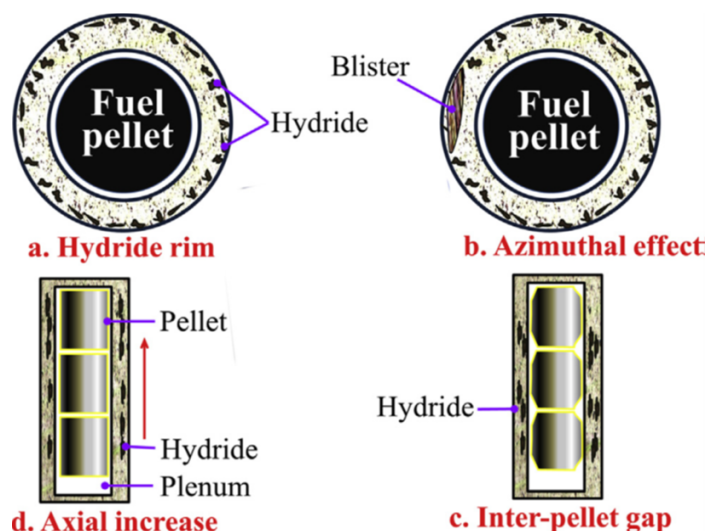
Obrázek 2.2: Rovnovážný binární diagram Zr-H [21].

Temperature = teplota ve °C, Concentration = koncentrace v atm. %, Hydrogen concentration = koncentrace vodíku ve hm. %.

nejvíce namáhaných oblastech, čímž se zvyšuje pravděpodobnost křehkého lomu kovů.

Při provozu jaderného reaktoru vznikají tepelné gradienty. Vodík migruje a hromadí se v méně horkých oblastech, kde následně vytváří precipitáty. Vyšší koncentrace hydridů se nachází na okraji palivového pokrytí ve tvaru „věnce“ (hydride rim), speciálně v oblasti mezer mezi peletami, jak je vidět na Obrázku 2.3. Dále se mohou tvořit tzv. blistry (blister = hydrid čočkovitého tvaru), které pronikají až do poloviny šířky pokrytí a jsou také vidět na Obrázku 2.3.

Hydridy se významně hromadí po hranicích zrn. Místa s vyšší koncentrací hydridů jsou místem inicializace trhlin [23] [24]. Rovnoměrné rozložení hydridů ve formě „věnce“ po vnějším okraji pokrytí a souvislých vrstev ovlivňuje vlastnosti zirkoniových slitin v tahu [25] [26]. Z toho důvodu je nutné zabránit vzniku hydridů této řetězovité struktury.



Obrázek 2.3: Redistribuce hydridů v palivovém pokrytí. [22]

Fuel pellet = palivová peleta, Hydride = hydrid, Hydride rim = Hydridový věnec, Blister = blister, Azimuthal effect = Azimutální účinek, Axial increase = Axiální nárůst, Plenum = průduch , Inter-pellet gap = Mezera mezi peletami.

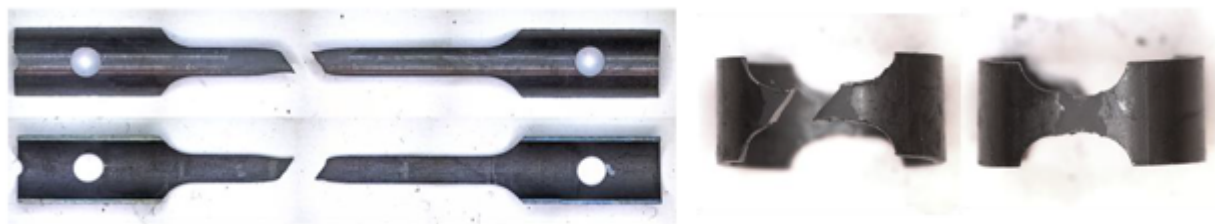
2.2 Radiační poškození

Poškození vlivem ozáření je jedním z nejvýznamnějších mechanismů poškození jaderných materiálů. Neutrony předávají svou energii atomům, které začnou přeskakovat a vytvářet vakance a částice v intersticiálních polohách, které způsobují vznik defektů nebo změny mikrostruktury.

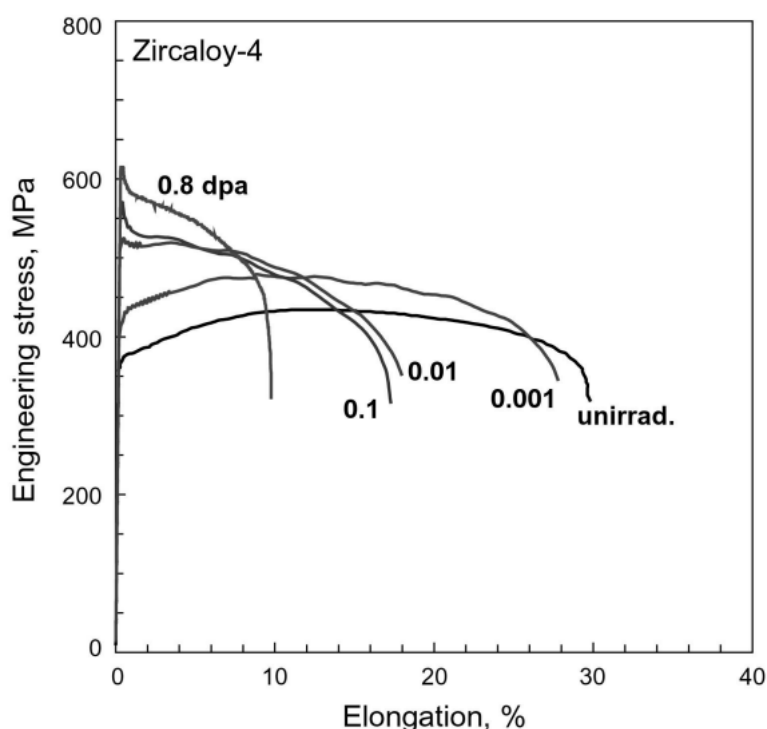
Jaderné reakce nebo transmutace mohou vytvářet zářiče částic α , což vede ke vzniku plynného helia, které může být materiálem absorbováno. Také vznikají další radiační defekty, jako jsou vakance, precipitáty, dislokační smyčky, mikrokavity a Lavesovy fáze. Všechny tyto účinky mohou výrazně degradovat vlastnosti materiálů a omezit životnost jednotlivých součástí. Následující kapitola je věnována radiačnímu křehnutí a radiačnímu růstu.

2.2.1 Radiační křehnutí

Radiační křehnutí je jev, kdy vlivem ozáření je vyvolána změna lomového chování materiálu od zcela tvárného do křehkého lomu. Tento jev je způsoben neutronovým tokem spolu s absorpcí vodíku a jeho precipitáty. Neozářené vzorky mají lom tvárný houževnatý s předcházející značnou plastickou deformací. Charakter lomu se liší s obdrženou dávkou a přechází z čistě tvárného na křehký. Místo inicializace lomu je ve středu krčku u neozářených vzorků a u ozářených ve tvaru X. Kvazikřehký lom je vidět na Obrázku 2.4. Vlivem ozařování se zvyšuje mez kluzu i mez pevnosti, což je vidět na grafu na Obrázku 2.5. Na Obrázku 2.5 je vyobrazen tahový diagram pro zirkoniovou slitinu Zircaloy-4 před a po různé dávce ozáření [27]. Se zvyšující se hodnotou dpa, se zvyšuje mez kluzu i mez pružnosti, ale slitina se stává křehčí. Po vystavení materiálu záření dojde k vytvoření kavit a dutin. Po dosažení určitého množství kavit a dutin dojde ke ztrátě plasticity a klesá pevnost materiálu.



Obrázek 2.4: „Dog-bone shaped“ a TR vzorky po provedení tahové zkoušky. Jedná se o vzorky ze 3. sady ozařování v reaktoru Ringhal 3. Zkoušky byly provedeny ve Švédsku v horkých komorách [28].



Obrázek 2.5: Vliv radiačního křehnutí/zpevnění: Tahový diagram Zircaloy-4 před (unirrad.) a po ozáření [27].

Engineering stress = Inženýrské napětí, Elongation = Prodloužení.

2.2.2 Radiační růst

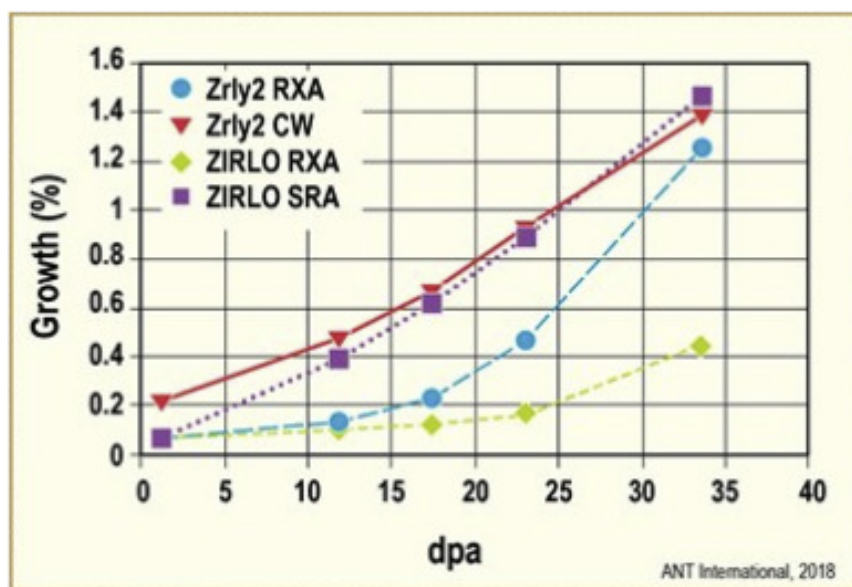
Radiační růst byl poprvé pozorován u uranu a později u grafitu, zirkonia a dalších jaderných materiálů, které vykazují anizotropní fyzikální vlastnosti [29]. Růst vlivem ozáření, který je definován jako změna rozměrů způsobené ozářením při absenci působícího napětí, se týká jak pokrytí paliva, tak konstrukčních součástí jaderného reaktoru. Radiační růst závisí na mnoha faktorech, jako je třeba krystalografická struktura, mikrostruktura (velikost a tvar zrna, hustota dislokací), výrobní postup (zbytkové napětí) [29]. Dále také samozřejmě na provozních podmínkách, čili na neutronovém toku, fluenci a teplotě při ozařování. Směr maximálního růstu kovu odpovídá směru minimální tepelné roztažnosti. U polykrystalických slitin zirkonia

je růst kladný ve směru maximální deformace při výrobě a v ostatních směrech může být kladný nebo záporný v závislosti na preferované orientaci zrn (krystalografické struktury). Růst se postupně zvyšuje s teplotou mezi 300 K a 620 K.

Při vyšších fluencích se růst u žíhaných materiálů nasycuje a u materiálů zpracovaných za studena dosahuje ustálené rychlosti přibližně úměrné hustotě dislokací. Při teplotách nad 600 K mají jak žíhané, tak za studena zpracované materiály podobnou stabilní rychlost růstu.

Radiační růst je způsoben segregací vakancí a intersticiálů vzniklých ozářením. Jelikož není možné předpovědět přesné místo defektů, není možné ani teoreticky předpovědět míru růstu. Pro účely návrhů komponent aktivní zóny reaktoru byly odvozeny empirické rovnice, které předpovídají chování růstu v ustáleném stavu na základě mikrostruktury daného materiálu.

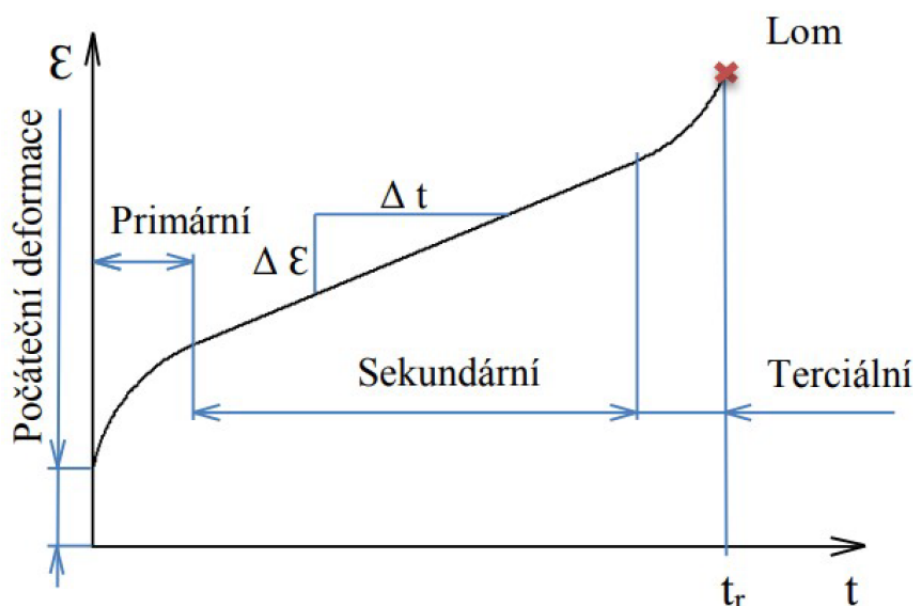
Toto radiační poškození materiálu může být redukováno pomocí tepelného žíhání po ozařování. V rekrystalizovaném stavu zirkoniové slitiny může být dosaženo až 100% regenerace materiálu. Na Obrázku 2.6 je graf závislosti radiačního růstu na hodnotě fluence dpa pro různě upravené slitiny Zircaloy-2 a ZIRLO.



Obrázek 2.6: Graf závislosti radiačního růstu (Growth) v % v závislosti na obdržené hodnotě dpa pro Zircaloy-2 v rekrystalizovaném stavu (RXA) a po zpracování za studena (CW). Dále pro slitinu ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) rekrystalizovanou a stress-relieved (SRA) [6]. Teplota = 320 °C (593 K).

2.2.3 Tečení - tepelné a radiační tečení materiálu

Tečení, nebo-li creep, je pomalá plastická deformace vyvolaná dlouhodobým působením teploty a času. Příčinou je difuze atomů kvůli napětí a zvýšené teplotě. Současným působením napětí a teploty dochází k tečení pevných látek, i když napětí nepřesáhlo mez kluzu. Creep je úměrný napětí, času a teplotě. Průběh creepu je vidět na grafu na Obrázku 2.7. Během primární fáze dochází ke zpomalení creepu a roste hustota dislokací. V sekundární fázi pak zůstává konstantní rychlost tečení i hustota dislokací. V terciární fázi roste rychlost creepu, která vede k prasknutí materiálu. U kovových materiálů rozlišujeme dva typy tečení - difúzní a dislokační.

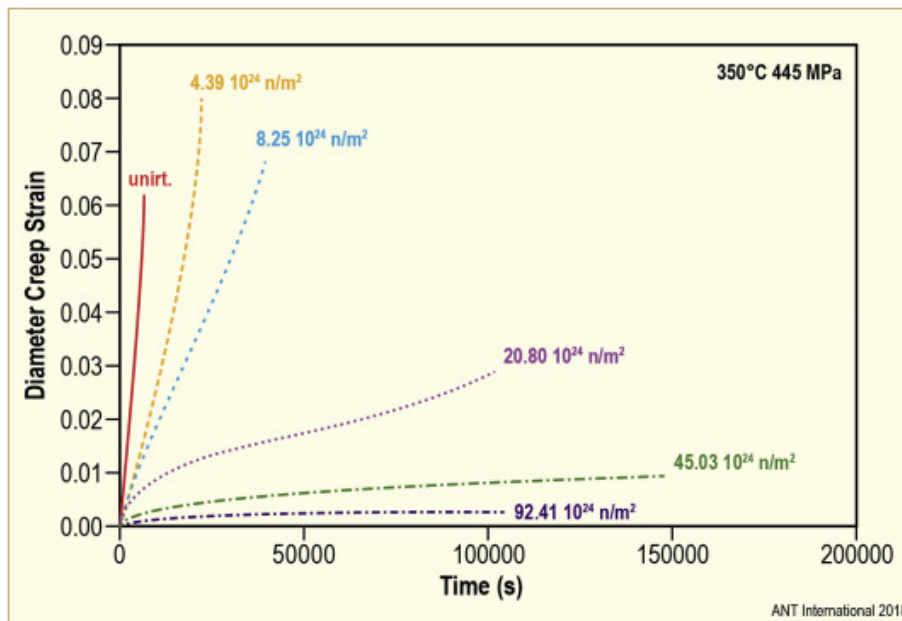


Obrázek 2.7: Jednotlivé fáze tečení [30].

Ozařování významně zvyšuje rychlost tečení oproti rychlosti tepelného tečení nebo vyvolává tečení v teplotních režimech, kde je tepelné tečení zanedbatelné. Na Obrázku 2.8 je graf závislosti napětí na čase pro různé fluence pro slitinu Zircaloy-2. Zirkoniové slitiny vykazují při ozařování rychlost tečení, která je výrazně vyšší než rychlost tepelného tečení při stejné teplotě.

Při teplotách aktivní zóny lehkovodního reaktoru je tepelné tečení zanedbatelné, ale rychlost tečení vlivem ozáření může přesáhnout 10^{-6} s^{-1} [31].

Ozařování zvyšuje počet intersticiálů a vakancí v pevné látce, ale důsledkem tohoto zvýšení není pouze urychlení tepelného tečení. Ozáření ve skutečnosti nezrychluje difúzní creep. Radiační creep je třeba chápat spíše v kontextu zvýšené produkce defektů, působení napětí a vyvíjející se ozařovací mikrostruktury.



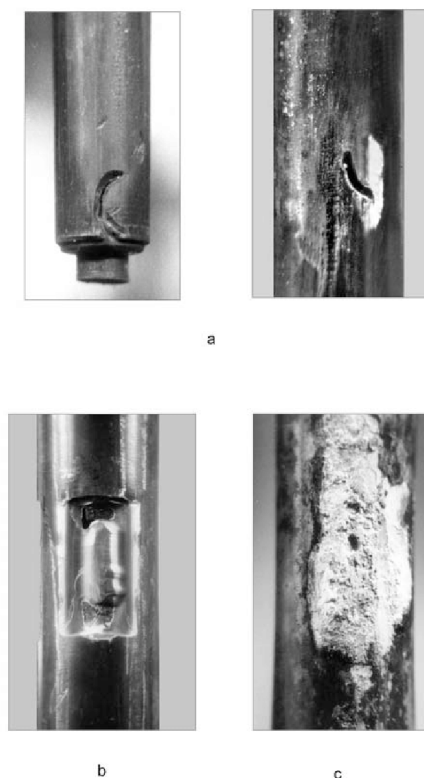
Obrázek 2.8: Graf závislosti napětí na čase pro různé fluence v závislosti na čase pro slitinu Zircaloy-4 při teplotě 350°C [6].
 Diameter Creep Strain = Deformace průměru při tečení, Time = čas, unirt. = neozářený.

2.3 Mechanické poškození palivového pokrytí

2.3.1 Fretting

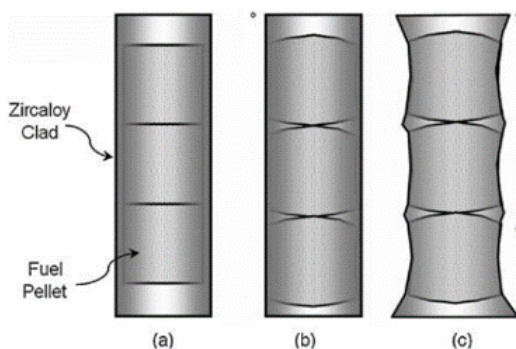
Fretting je speciální případ únavového opotřebení povrchu palivového pokrytí [32]. Tento jev je velmi obtížné předpovídat a je dán jednak konstrukcí palivových článků, ale také prouděním chladiva a mnoha dalšími vlivy. Limit je většinou stanoven na 10 % úbytku z tloušťky pokrytí a jeho dodržení zkontrolováno po vytažení palivového článku z aktivní zóny.

Fretting rozdělujeme na dva druhy - tzv. „debris fretting“ a „grid-to-rod fretting“. Debris fretting je způsoben nečistotami v aktivní zóně. Problém může vést až k protrhnutí pokrytí. Grid-to-rod fretting je způsoben třením proutků o distanční mřížku. Tření mezi mřížkou a tyčí je vyvoláno vibracemi palivového prvku, které jsou způsobeny vysokou rychlostí chladicí kapaliny přes rozteč mřížky. Distanční mřížky jsou navařeny na vodící trubky a zajišťují pomocí pružin a důlků podepření palivové tyče a rozteč. Vysoká rychlost chladicí kapaliny může způsobit tření tyče o část rozpěrné. Tento typ opotřebení pokrytí lze minimalizovat správným návrhem distanční mřížky. Na Obrázku 2.9 jsou vyfoceny poškozené palivové tyče reaktoru VVER debris-frettingem a grid-to-rod frettingem v porovnání s korozí.



Obrázek 2.9: Druhy poškození palivových tyčí: a) debris-fretting, b) grid-to-rod fretting, c) koroze[32].

2.3.2 Interakce palivo-pokrytí



Obrázek 2.10: Chování pelety v palivovém pokrytí [33].
Zircaloy Clad = zirkoniové pokrytí, Fuel Pellet = Palivová peleta.

Interakce palivo-pokrytí (PCI) je jedním z druhů korozního praskání pod napětím (SCC -Stress Corosion Cracking). Je způsobeno štěpnými produkty a tlakem roztahující se pelety během probíhající štěpné reakce [34] . Peleta se během ozařování zvětšuje a mění svůj tvar na přesýpací hodiny (viz. Obrázek 2.10). Zmenšuje se i mezera mezi peletou a pokrytím a pokrytí se deformuje na rozhraní dvou pelet. Vyvíjený tlak způsobuje deformaci pokrytí až jeho prasknutí. Při normálním provozu je růst tlaku malý a je dostatek času na uvolnění napětí do

pokrytí paliva, a proto je důsledkem jen malý mechanický vliv. Větší vliv interakce mezi pokrytím a palivem nastává při přechodových stavech během kterých může dojít k rychlému zvýšení výkonu jaderného reaktoru. Za této situace teplotní roztažnost paliva a jeho napuchání způsobí významné napětí v pokrytí paliva [33]. Problém je vážnější u varných reaktorů.

Kapitola 3

Vliv hydridace na vlastnosti zirkoniových slitin

Studium morfologie a chování vzniku hydridů je stěžejní jak pro porozumění palivovému pokrytí, tak pro následný provoz jaderného reaktoru. Vlivem absorpce vodíku jsou oslabeny mechanické vlastnosti palivového pokrytí, což má negativní vliv jak na provoz jaderného reaktoru, tak pak na následný transport, manipulaci a skladování palivových souborů.

Proces hydridace je spojen také se vznikem oxidické vrstvy na povrchu palivového pokrytí. Tloušťka a kvalita této oxidické vrstvy pozitivně ovlivňuje množství vodíku, které pronikne do materiálu pokrytí.

Vodík, který pronikne do materiálu se buď rozpustí, nebo zprecipituje a vznikne z něj hydrid. Tyto precipitáty hydridů jsou velice nebezpečné, jelikož způsobují nehomogenitu materiálu, která může vést až k poškození palivového proutku. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, hydridace způsobuje větší pravděpodobnost ke křehkému lomu.

3.1 Hydridace - dělení

Hydridace palivových proutků je jedním z vážných možných příčin selhání paliva v lehkovodním reaktoru. Zkoumání vlivu hydridace je důležité hlavně kvůli stále větší snaze o vyšší vyhoření paliva s vyšším obohacením. Hydridace může být rozdělena dle zdroje vodíku, který hydridaci způsobuje, na dva druhy:

1. Vnější - zdroj vodíku je mimo palivový proutek,
2. Vnitřní - zdroj vodíku je uvnitř palivového proutku.

Vnitřní hydridace palivového proutku, pak může být dále rozdělena na hydridaci primární (hydridace nepoškozeného proutku) a sekundární (hydridace poškozeného proutku v důsledku vniknutí chladiva do proutku) [36].

Primární vnitřní hydridace může být způsobena nečistotami v plnicím plynu (helium) vodíkem, který může být obsažen v pórech pelet, nebo vlhkostí obsaženou v peletách. V případě vlhkosti pelet jde vlastně o výrobní vadu, kdy se do pelety dostala vlhkost již při výrobním procesu, například při mokřém broušení. Primární hydridace může

být způsobena například oxidací pelet . Tato oxidace pelet je způsobena vodní parou či peroxidem, který vzniká při radiolýze vody [37] [38].

Sekundární hydridace je způsobena vniknutím chladiva do poškozeného palivového proutku. Tuto hydridaci může způsobit kterékoliv mechanické poškození palivového proutku (viz. předchozí kapitoly), jakou je například fretting, PIC nebo vada při výrobě. Do palivového proutku vnikne voda, která se začne měnit v páru. Tato pára podléhá radiolýze a ve směsi vzniklého plynu se tak začne hromadit vodík. Při dosažení kritické hodnoty dochází k absorpci vodíku do zirkoniové slitiny palivového pokrytí a způsobuje tak křehnutí tohoto materiálu.

Vnější hydridace palivového proutku je způsobena například korozí, rozpuštěným vodíkem ve vodě a radiolýzou vody.

Dále také můžeme hydridaci dělit do kategorií dle závažnosti poškození pokrytí na:

1. očekávanou (způsobenou korozí),
2. zrychlenou,
3. masivní.

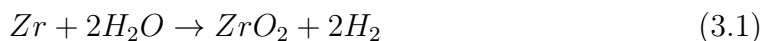
Hydridy můžeme dělit i dle jejich orientace v palivovém pokrytí na radiální a axiální.

3.2 Hydridace zirkoniových slitin při provozu jaderného reaktoru

Jak již bylo zmíněno, vodík vniká do prostředí aktivní zóny následujícími způsoby:

1. vodík/deuterium vznikající při korozní reakci zirkoniového pokrytí s chladivem,
2. vlhkost v peletě,
3. dávkování vodíku pro kombinaci oxidu kvůli radiolýze.

Za provozu jaderného reaktoru se produkuje plyný vodík v důsledku reakce zirkoniového pokrytí s vodou. Reakci popisuje následující rovnice (koroze):



Vodík a deuterium vznikající kvůli korozi palivových tyčí difunduje do matrice zirkoniové slitiny. Vodík difunduje do palivových tyčí a kvůli své nízké rozpustnosti v zirkoniových slitinách, tvoří precipitáty.

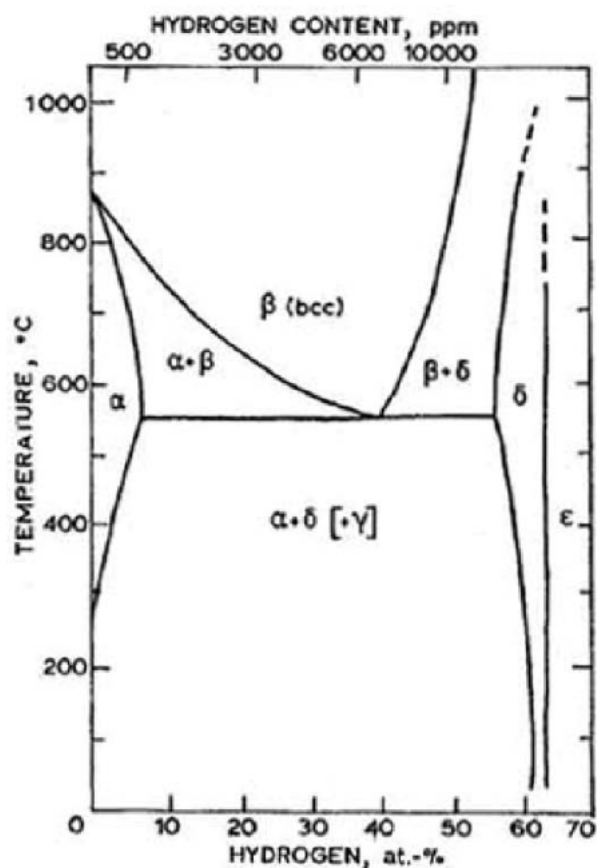
3.3 Vznik, rozpustnost a rozložení hydridů

Hydridy vnikají do částí s vyšší koncentrací napětí a naopak s nižší koncentrací vodíku. Hydridy je možné pozorovat optickým mikroskopem, viz. Obrázek 3.2 na kterém je vyfocen referenční vzorek Zr1Nb s obsahem 610 ppm vodíku. Na Obrázku

3.2 je možné pozorovat shluky hydridů, které vznikly spojováním malých hydridů, čemuž je důležité se vyvarovat.

Jak již bylo zmíněno, rozpustnost vodíku roste s teplotou. Při teplotách nad 500 °C může α -zirkonium v pevném roztoku rozpouštět až 6 % vodíku, ale při 300 °C již pouze 0,7 %. Tento fakt vede ke tvorbě precipitátů vodíku za provozu reaktoru.

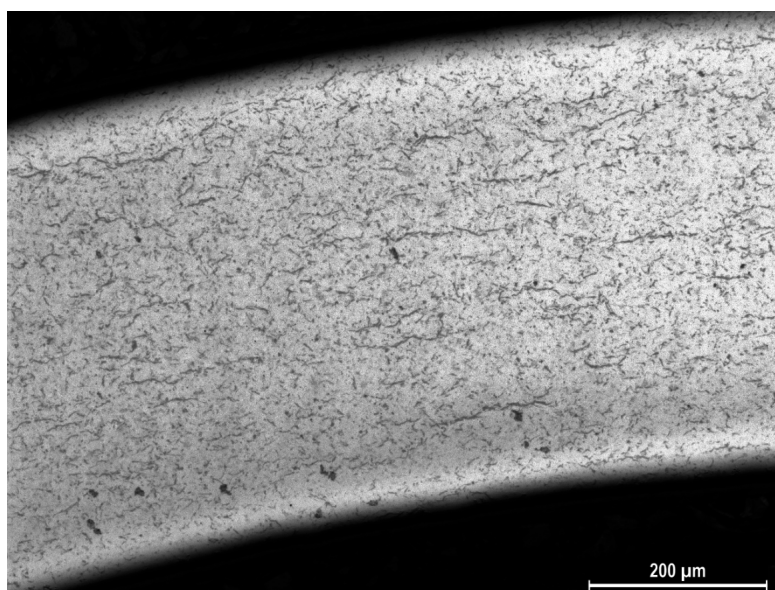
Z rovnovážného diagramu Zr-H na Obrázku 3.1 je zřejmé, že při teplotách pod 550 °C vznikají tři druhy hydridů - α , δ , ϵ . Tvorba těchto různých typů hydridů závisí na rychlosti ochlazování a koncentraci vodíku. δ -hydridy jsou považovány za stabilní fázi, která se tvoří při pomalém ochlazování a ϵ -hydridy se tvoří v místech s vyšší koncentrací vodíku (nad 63 at.%). δ -H se tvoří hlavně při radičním poškození materiálu.



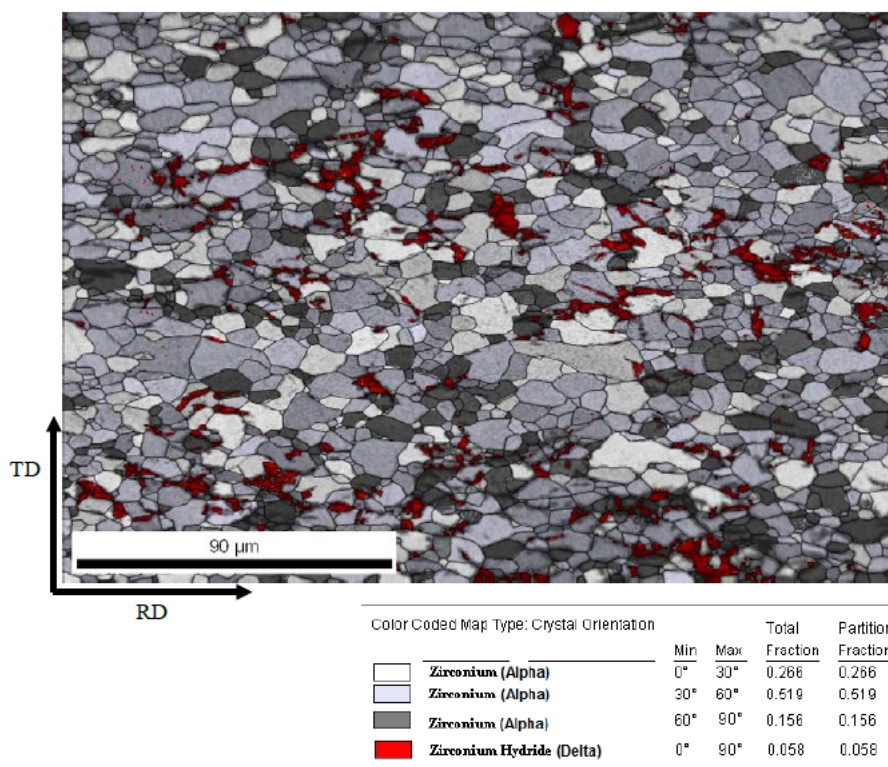
Obrázek 3.1: Rovnovážený diagram Zr-H: α -Zr, β -Zr a δ -H, γ -H, ϵ -H [39].
Hydrogen content = Obsah vodíku, Temperature = Teplota.

Rozložení hydridů v zirkoniových slitinách není homogenní, protože se hydridy hromadí hlavně po hranicích zrn a také uvnitř zrn, jak je patrné z Obrázku 3.3.

Na Obrázku 3.3 je zobrazena EBSD mapa vzorku slitiny Zircaloy-4 pomocí SEM [40]. Hydridy jsou zvýrazněny červeně. Zrna zirkonia jsou zvýrazněna každé jinou barvou podle orientace. EBSD (Electron backscatter diffraction) analýza rozlišuje jednotlivé hydridové fáze pomocí indexování jejich charakteristických difrakčních obrazců, ale také určuje jejich krystalografickou orientaci vzhledem k matici vzorku Zircaloy-4. Dle dokumentu [40], analýza pomocí Kikuchiho linií ukázala výskyt α -zirkonia (HCP) a δ -ZrH (FCC). Dále bylo vybráno 150 oblastí k analýze. Na 93 oblastech byly



Obrázek 3.2: Vzorek Zr1Nb 610 ppm vodíku.



Obrázek 3.3: EBSD mapa Zircaloy-4 247 ppm hm. a obsahem α -zirkonia a δ -ZrH [40].

analyzovány hydridy na hranicích zrn (intra-granulárních) a na zbylých 57 oblastech uvnitř zrna (inter-granulárních). Poměr hydridů na hranicích zrna a uvnitř zrna je tedy přibližně 1,8, což naznačuje, že převažuje precipitace hydridů po hranicích zrn. Jak již bylo řečeno, poměr inter-/intra-granulárních hydridů se však mění v závislosti

na rychlosti ochlazování a počátečních podmínkách vzorku.

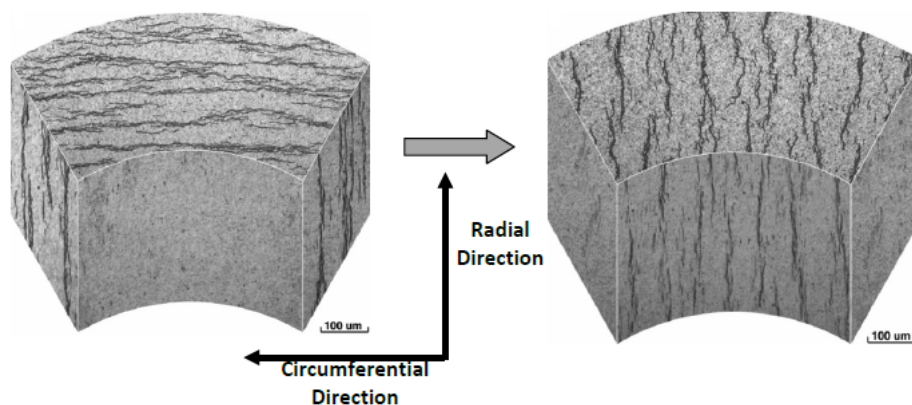
Rozložení hydridů závisí i na teplotě a rychlosti ochlazování. Rychlost ochlazování je důležitým vlivem při rozložení hydridů. Při pomalejších rychlostech dochází k hromadění hydridů především právě na hranicích zrn [41]. Množství absorbovaného vodíku (hydrogen pick-up) roste s vyšším vyhořením paliva.

3.4 Orientace hydridů

Hydridy, které jsou orientovány podélně v radiálním směru palivové tyče jsou nebezpečnější než ty, které jsou orientovány po obvodu tyče [42]. Obecně se hydridy orientují kolmo na tahová napětí a rovnoběžně s tlakovým napětím. Proto se při výrobě aplikuje dostatečné tlakové namáhání, aby se zajistil vznik hydridů po obvodu tyče. Radiální hydridy však vznikají v důsledku působení obvodového napětí během provozu reaktoru a stále představují velký problém.

Vznik radiálně orientovaných hydridů je zapříčiněn hlavně obvodovým napětím, které působí jako tahové napětí podélně v obvodovém směru (viz. Obrázek 3.4). Bylo prokázáno, že i při obsahu vodíku 40 ppm může dojít k porušení palivové tyče a následnému křehkému lomu, pokud jsou hydridy orientovány kolmo na směr tahového napětí.

Menší podíl radiálních hydridů a tvorba řetězové struktury obvodových hydridů může snížit pravděpodobnost poškození.



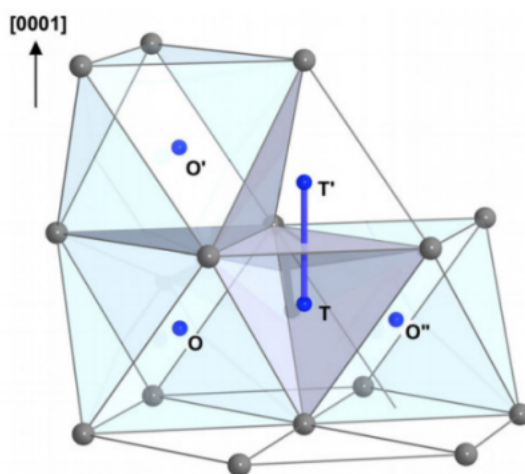
Obrázek 3.4: Orientace hydridů v zirkoniové slitině v a) obvodovém (axiálním) a b) radiálním směru [43].

Radial direction = Radiální směr, Circumferential Direction = Obvodový směr.

3.5 Difúze, precipitace a rozpustnost hydridů

Vodík po absorpci slitinou zirkonia, či jakýmkoliv jiným kovem, vytvoří precipitát a dále difunduje do materiálu. Tato difúze je poháněna koncentrací a gradientem teploty, což určuje Fickův zákon a Soretův efekt. Vodík má tendenci difundovat z oblastí vyšší koncentrace do oblastí s nižší koncentrací, což se řídí dle Fickova zákona. Dále se difunduje z oblastí s vyšší teplotou do oblastí nižších teplot, čemuž se říká Soretův efekt. Pokud vodík dosáhne konečné rozpustnosti v pevné látce, začne tvořit hydridy, které způsobují křehnutí materiálu.

Pokud je vodík zachycen v mřížce zirkonu, zachytává se v intersticiálních místech α -Zr. Vodík tíhne k tetraedrickým a oktaedrickým místům zirkoniové mřížky (viz. Obrázek 3.5).



Obrázek 3.5: Struktura HCP Zr s tetraedrickými a oktaedrickými intersticiálními místy [20].

Jak již bylo řečeno, vodík difunduje z oblastí vyšší koncentrace do oblastí s nižší koncentrací dle Fickova zákona:

$$J_{Fick} = -D\nabla N, \quad (3.2)$$

kde J_{Fick} je difúzní tok vodíku v zirkoniu, N je koncentrace vodíku v pevné látce a D je difuzní koeficient vodíku v zirkonu.

Vodík také difunduje z teplejších oblastí do oblastí chladnějších dle následujícího vztahu:

$$J_{Soret} = -\frac{DNQ}{RT^2}\nabla T, \quad (3.3)$$

kde J_{Soret} je difúzní tok vodíku v zirkoniu, R je konstanta, T je absolutní teplota v kelvinech, Q je tepelný tok, N je koncentrace vodíku v pevné látce a D je difuzní koeficient vodíku v zirkonu.

Výslednou rovnici pro difúzi vodíku s danou koncentrací a teplotou pak můžeme napsat jako [20]:

$$J_D = -D\nabla N - \frac{DNQ}{RT^2}\nabla T. \quad (3.4)$$

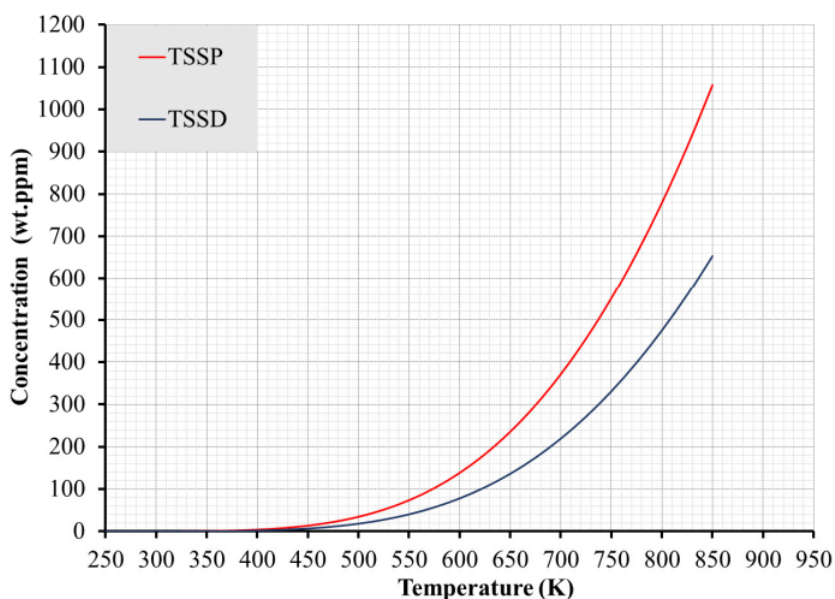
Vodík difundující do palivového pokrytí může v některých místech dosáhnout maximální rozpustnosti v pevné látce, tzv. Terminal Solid Solubility of Precipitation (= TSSP), které je závislé na teplotě a je dáno vztahem [20]:

$$TSSP = 138746e^{\frac{-4145,7}{T}} \quad (3.5)$$

V tomto případě se vytvářejí právě precipitáty hydridů.

Vlivem teploty se tyto hydridy mohou zpět rozpouštět, pokud je koncentrace vodíku vyšší než koncentrace vodíku v roztoku. Tento stav se nazývá Terminal Solid Solubility of Dissolution (= TSSD) a je dán následujícím vztahem [20]

$$TSSD = 106446,7e^{\frac{-4328,67}{T}}. \quad (3.6)$$



Obrázek 3.6: Závislost koncentrace vodíku v případě TSSP a TSSD na teplotě [20]. Concentration (wt.ppm) = Koncentrace, Temperature = Teplota

Na grafu na Obrázku 3.6 je vykreslena závislost koncentrace vodíku v případě TSSP a TSSD na teplotě. Na tomto grafu je vidět, že při stejné hodnotě teploty, existují dvě různé hodnoty TSSP a TSSD. Tento fakt vytváří určitou formu hysterzního efektu.

V experimentální části této práce bude zkoumán vliv teploty na nahydridované vzorky s obsahem vodíku 400 a 610 ppm. Dle grafu na Obrázku 3.6 je zřejmé, že 400 ppm se rozpustí při teplotě 780 K (506,85°C) a 610 ppm při 840 K (566,85°C). Vzorky budou žhánány na teplotu 350°C, při které se dle stejného grafu, rozpustí ≈ 100 ppm. Dále na 450°C při které se rozpustí ≈ 280 ppm a na 550°C, při které se rozpustí ≈ 540 ppm.

Kapitola 4

Experimentální část

Experimentální část této diplomové práce se věnuje studiu mikrostruktury a mechanických vlastností zirkoniové slitiny s obsahem 1 hm. % niobu (Zr1Nb). Všechny použité trubky palivového pokrytí byly vyrobeny v ÚJP PRAHA a.s. a dále připravovány v CVŘ na následné analýzy.

4.1 Materiál

Jako materiál pro zkoušky byla zvolena slitina Zr1Nb - zirkonium s 1 hm. % niobu v rekrystalizovaném stavu, která je běžně používaná v lehkovodních energetických reaktorech. Trubka Zr1Nb o průměru $\approx 9,10$ mm a tloušťce $\approx 0,57$ mm byla vyrobena v ÚJP PRAHA a.s..

Byl použit referenční materiál (0 ppm vodíku), poté slitina s obsahem vodíku 80 až 652 ppm (parametry uvedeny v Tabulce 4.1) a materiál s obsahem vodíku 400 a 610 ppm, který byl podroben plastické deformaci čtyřbodovým ohybem (parametry uvedeny v Tabulce 4.2).

Hydridace probíhala v autoklávu při 425°C a 10,7 MPa. Délka expozice jednotlivých vzorů a předpokládaná tloušťka oxidické vrstvy jsou zaznamenány v Tabulce 4.1. Po hydridaci byly vzorky postupně chlazeny na vzduchu.

Zkouška ohybem probíhala na materiálu pokrytí s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm za konstantní rychlosti posunu při pokojové teplotě v ÚJV Řež. Tyto trubky byly naplněny ocelovým válečkem, který sloužil jako simulace palivové pelety.

Vzorky byly následně žihány na 350, 450 a 550°C. Jeden vzorek byl ponechán v původním stavu jako referenční. Po žihání byly vzorky kaleny ve vodě o pokojové teplotě $\approx 25^\circ\text{C}$.

Materiál byl následně připraven pro různé druhy analýz včetně zkoušky tahem, zkoušky mikrotvrdomosti a analýzy mikrostruktury pomocí SEM.

4.1.1 Příprava vzorků

Pro přípravu zkušebních vzorků pro zkoušky tahem byla použita elektrojiskrová drátová řezačka. Vzorky pro metalografickou přípravu byly vyrobeny pomocí gravitační a metalografické pily Struers Accutom 100. Nejprve byly vzorky zality do pryskyřice a jejich povrch byl připraven mechanickým broušením a leštěním pro

TR vzorek Zr1Nb	délka expozice [dny]	předpokládaná vrstva ZrO ₂ [μ m] dle ÚJP
0 ppm	-	-
80 ppm	60	6
200 ppm	82	8
265 ppm	100	9
342 ppm	124	11
411 ppm	150	12
652 ppm	200	17

Tabulka 4.1: Tabulka zaznamenávající délku expozice v autoklávu a předpokládanou vrstvu ZrO₂ na TR vzorcích Zr1Nb.

Vzorek Zr1Nb - čtyřbodový ohyb	délka expozice [dny]	předpokládaná vrstva ZrO ₂ [μ m] dle ÚJP
0 ppm	-	-
400 ppm	124	12
610 ppm	187	16

Tabulka 4.2: Tabulka zaznamenávající délku expozice v autoklávu a předpokládanou vrstvu ZrO₂ na vzorcích Zr1Nb pro čtyřbodový ohyb.

indentační měření a SEM analýzu. Pro broušení byly postupně použity brusné fólie o hrubosti 320, 500, 1000 a 2000. Následné leštění bylo provedeno na leštícím plátně MD-Dac s diamantovou suspenzí s velikostí částic 3 μ m, dále na plátně MD-Nap s diamantovou suspenzí s velikostí částic 1 μ m, poté na plátně MD-Chem v kombinaci se suspenzí koloidního SiO₂ (OPS) s velikostí částic 0,04 μ m. Nakonec bylo použito chemicko-mechanické leštění pomocí naředěné směsi OPS+H₂O₂+HF v demineralizované vodě v poměru 2:1. Leštění bylo prováděno po 1 minutových krocích s průběžnou kontrolou kvality povrchu pomocí optického mikroskopu, aby nedošlo ke znehodnocení povrchu.

4.2 Popis použitých metod

4.2.1 SEM

SEM (Scanning Electron Microscophe) je nejpoužívanější zobrazovací metoda strukturní analýzy. Skenovací elektronový mikroskop funguje tak, že na vzorek dopadá tenký svazek elektronů. Tento svazek dopadá postupně na všechna místa vzorku a následný emitovaný paprsek se převádí na viditelný obraz. V elektronovém mikroskopu se tedy pro zvětšení zorného úhlu používá svazek elektronů fokusovaný pomocí magnetů.

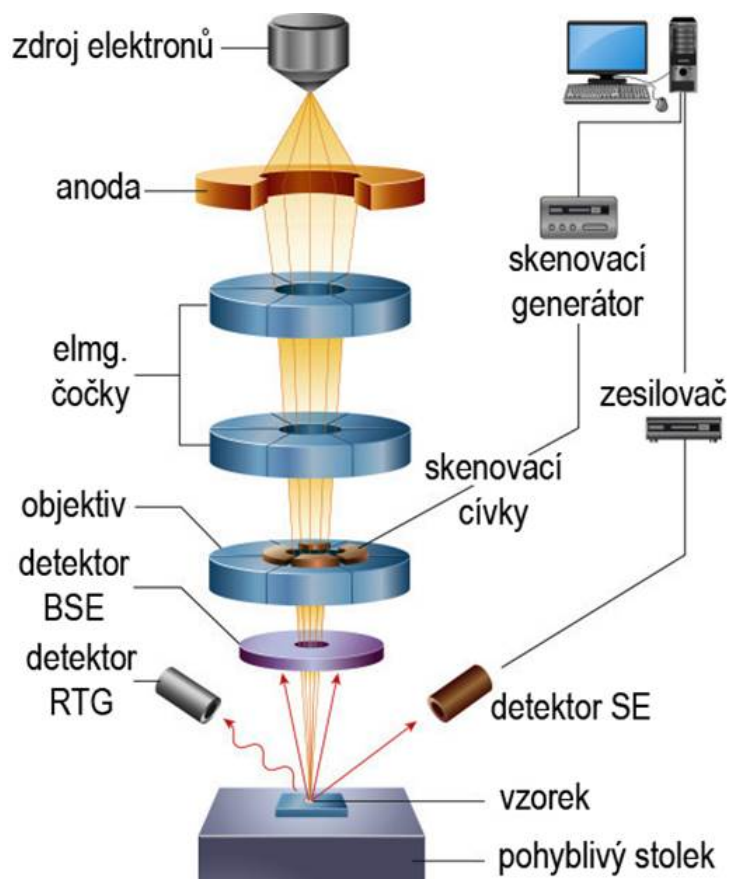
Primární elektrony emitované zdrojem (rozžhavené wolframové vlákno nebo Schotkyho dioda) jsou urychlovány anodou, kterou procházejí do dalších zařízení. Anoda je kladně nabitá elektroda, která elektrony přitahuje a tím je urychluje a zakřivuje jejich trajektorii tak, aby vstoupily do elektronové optiky.

Elektronová optika je sestavena tak, aby elektrický proud přenášený elektronovým svazkem byl maximální a fokusován na minimální plochu zkoumaného vzorku. Všechny elektrony svazku by také měly mít stejnou energii. V celém prostoru musí být udržováno vakuum, jelikož interakce elektronů s jinými částicemi by měnily vlastnosti elektronového svazku nežádoucím způsobem - elektrony by se rozptylovaly a byly by absorbovány jinými atomy. Proto je v mikroskopu udržováno vakuum, které zajistí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m [44]. Díky interakci dopadajících primárních elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné elektrony. Jak paprsek dopadá na vzorek, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz.

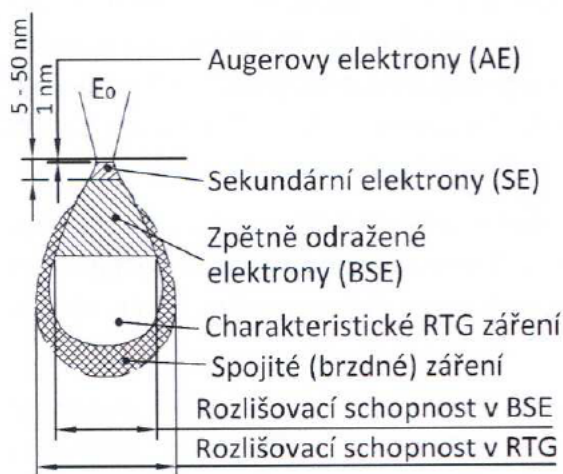
Existují 3 hlavní typy detekovaných elektronů (viz. Obrázek 4.2), které se odlišují hloubkou a interakčním objemem pod povrchem vzorku [44]:

1. sekundární elektrony - poskytují informaci topografickou. Rozlišovací schopnost je 5-15 nm.
2. Augerovy elektrony - jsou vyráženy z materiálu a zjištěním jejich energie lze provádět prvkovou (kvalitativní a kvantitativní) analýzu.
3. zpětně odražené elektrony - poskytují informaci o chemickém složení vzorku. Jejich rozlišovací schopnost je 50-200nm.

Všechny uvolněné elektrony a charakteristické rentgenové záření se detekují a získané informace dávají dohromady výsledný obraz zkoumaného vzorku.



Obrázek 4.1: Schéma SEM [45].



Obrázek 4.2: Zjednodušené schéma interakce primárních elektronů se vzorkem [44].

Analýza mikrostruktury pomocí SEM byla použita pro všechny tři typy vzorků ze slitiny Zr1Nb. Použité parametry pro nedeformované a deformované vzorky Zr1Nb jsou zaznamenány v Tabulce 4.3 a pro TR vzorky v Tabulce 4.4. V případě nedeformovaných i deformovaných prstýnků bylo pořízeno 8 snímků po obvodu vzorku (viz. Obrázek B.5 v příloze). V případě TR („Tensile Ring“) vzorků bylo

pořízeno 20 snímků každého vzorku v oblasti se souvislou oxidickou vrstvou (viz. Obrázek B.2 v příloze).

SEM HV	20 kV
WD	15 mm
View field	147 μm
Detektor	BSE
SEM MAG	3,77 kx

Tabulka 4.3: Parametry použité pro SEM při analýze nedeformovaných a deformovaných vzorků Zr1Nb.

HV = Hight Voltage (Urychlovací napětí), WD = Working Distance (Pracovní vzdálenost), View Field = Zobrazovací pole, SEM MAG = SEM Magnitude (Zvětšení).

SEM HV	20 kV
WD	15 mm
View field	200 μm
Detektor	BSE
SEM MAG	5,54 kx

Tabulka 4.4: Parametry použité pro SEM při analýze TR vzorků.

HV = Hight Voltage (Urychlovací napětí), WD = Working Distance (Pracovní vzdálenost), View Field = Zobrazovací pole, SEM MAG = SEM Magnitude (Zvětšení).

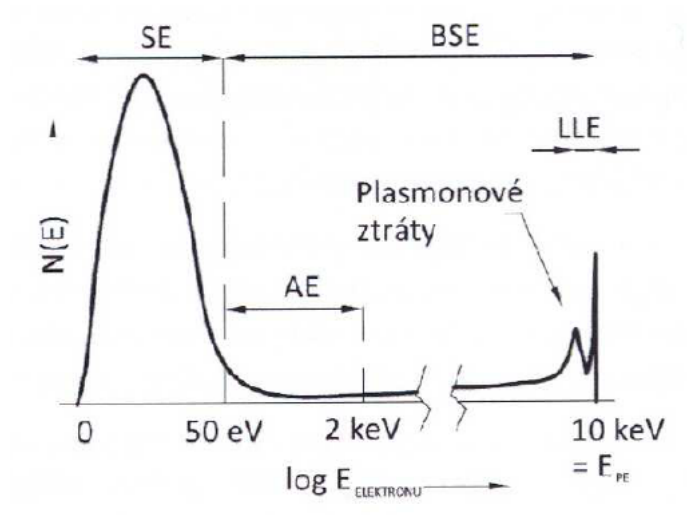
Metoda EBSD

Jedná se o metodu využívající techniky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD = Electron backscatter diffraction), což umožní získat i krystalografické údaje o vzorku. Pomocí EBSD analýzy je možné studovat orientaci zrn nacházejících se v povrchové vrstvě vzorku a rozlišit přítomné fáze [44]. EBSD využívá zpětně odražené elektrony s nízkou ztrátou energie (LLE = Low Loss Electrons), jejichž energie je rovna nebo větší než 90% energie primárních elektronů (viz. Obrázek 4.3) [44].

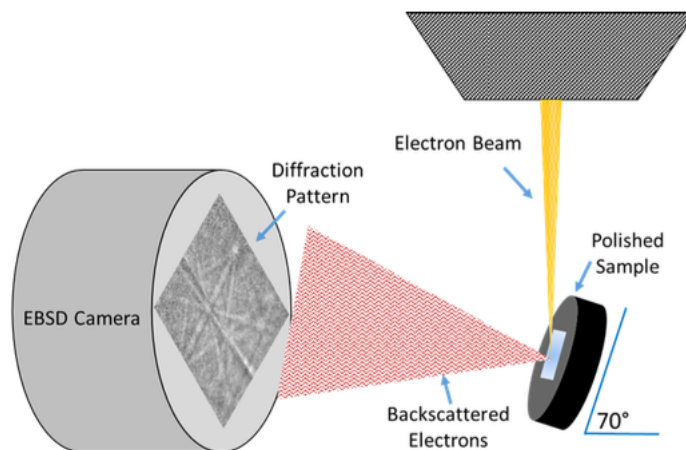
EBSD využívá interakci elektronového svazku s lokalizovaným, periodickým uspořádáním atomů ke generování difrakčních Kikuchiho linií, které lze zachytit pomocí speciálně nastavené geometrie [44].

Na Obrázku 4.4 je vidět geometrické uspořádání při EBSD analýze. Správně vyleštěný vzorek (polished sample) musí být orientovaný 70° vzhledem k dopadajícímu elektronovému svazku (electron beam), kvůli splnění podmínky Braggovy rovnice. Díky tomu se vytváří difrakční obrazce (diffraction pattern) ze zpětně odražených elektronů (backscattered electrons), který lze zachytit na obrazovce EBSD kamery (EBSD camera).

Difrakční obrazce, nebo-li Kikuchiho linie lze použít k určení orientace krystalu vzhledem k dopadajícímu elektronovému svazku.



Obrázek 4.3: Energiové spektrum emitovaných elektronů. E_{PE} = energie primárních elektronů, LLE = Low Loss Electrons [44].



Obrázek 4.4: SEM geometrie pro EBSD analýzu [46]. Polished Sample = Vyleštěný vzorek, Electron Beam = Svazek elektronů, Backscattered Electrons = Zpětně odražené elektrony, Diffraction Pattern = Difrakční obrazce, EBSD Camera = EBSD kamera.

EBSD metoda byla použita pro deformované vzorky po čtyřbodovém ohybu s obsahem vodíku 400 a 610 ppm. Použité parametry jsou v Tabulce 4.5.

Úrychlovací napětí	20 kV
Četnost signálu	48,07 %
Rychlost akvizice	37,15 Hz
Použitý krok	3 μm

Tabulka 4.5: Parametry použité pro EBSD.

Určování velikosti zrna - planimetrická metoda

Planimetrická metoda slouží k určení velikosti zrna, použitím uzavřeného obrazce a počtu zrn uvnitř a na okrajích. Střední průměr zrna vypočteme následovně [47]:

$$N = \frac{1}{4}n_1 + \frac{1}{3}n_2 + n_3, \quad (4.1)$$

$$m = \frac{N}{S}, \quad (4.2)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{m}}, \quad (4.3)$$

kde N [-] je celkový počet zrn, n_1 jsou zrna na okrajích, n_2 jsou protnutá zrna a n_3 jsou celá zrna v obrazci. Dále m [μm^2] je střední počet zrn na plochu, S [μm^2] je plocha obrazce a d [μm] je střední průměr zrna. V této diplomové práci byl jako obrazec vybrán čtverec o ploše $S = 3028 \mu\text{m}^2$.

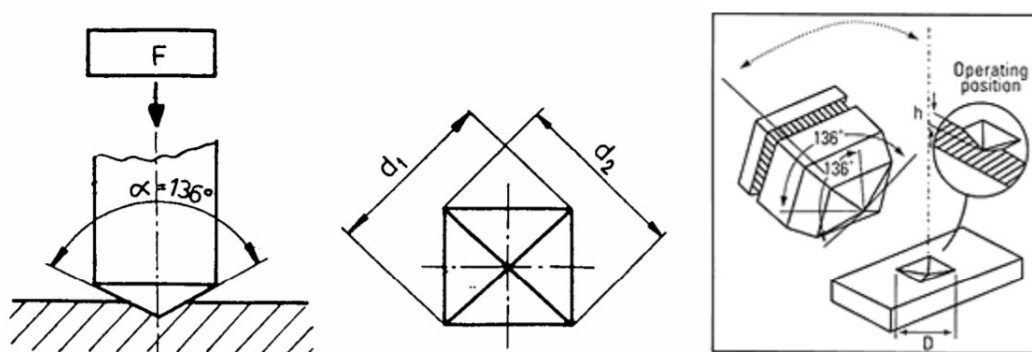
4.2.2 Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Zkouška tvrdosti dle Vickerse je založena na tom, že diamantové vnikací těleso je vtlačováno do povrchu zkušebního vzorku přesně známou silou po daný čas. Po odlehčení se pak měří velikosti úhlopříček vtisku. Název zkoušky je odvozen od jména tvrdoměru firmy Vickers [48].

Při měření mikrotvrdosti se využívá nízkých zatěžujících sil. Nízké síly mají za následek velmi malé vtisky, které se obtížněji měří. Zkoušený povrch musí být velmi dobře upraven a vyleštěn. Přesná metodika přípravy vzorku je volena na základě použitého materiálu.

Při použití metody Vickers tvoří vnikací těleso diamantový hrot ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou s vrcholovým úhlem mezi protilehlými stranami

$\alpha = 136^\circ$ (viz. Obrázek 4.5), který je specifikovaný v ČSN EN ISO 6507-1 [49]. Úhel 136° byl navržen s ohledem na minimální tření mezi indentorem a vzorkem [48].



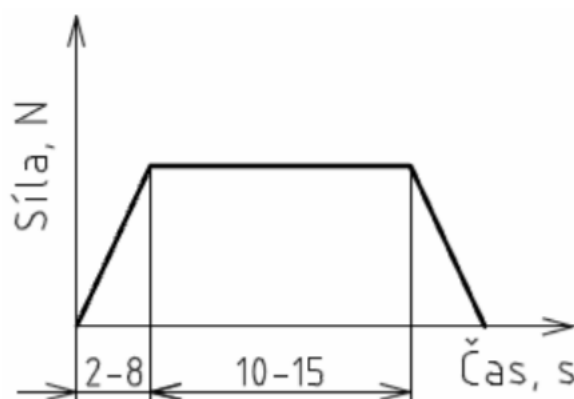
Obrázek 4.5: Princip Vickersovy zkoušky [48].

Minimální tloušťka zkušební vzorku nebo vrstvy musí být 1,5 násobek průměrné délky úhlopříčky vtisku. Měřený povrch vzorku je nutné před samotnou přípravou očistit a zbavit mastnoty. Výsledná hodnota tvrdosti se určí pomocí následujícího vzorce:

$$HV = 0,189 \times \frac{F}{d^2}, \quad (4.4)$$

kde F [N] je síla vtlačování a d [mm] je aritmetický průměr délky úhlopříčky vtisku. Tvrdost dle Vickerse se označuje symbolem HV za kterým následuje číslice charakterizující velikost zkušební zátížení a popřípadě doba působení zkušební zátížení v sekundách [50]. Doba působení zkušební síly musí být 10 s až 15 s (viz Obrázek 4.6) [48].

Výhodou Vickersovy zkoušky je, že lze aplikovat jak na měkké, tak na tvrdé materiály a má pro ně jednotnou stupnici. Vtisky jsou malé, tudíž nedochází k velkému znehodnocení povrchu součásti. Nevýhodou je velká náročnost na kvalitu povrchu zkoušeného a je důležité zamezit působení chvění a rázů na tvrdoměr.



Obrázek 4.6: Průběh zkušební zátížení Vickersovy zkoušky [48].

Mikrotvrdost byla měřena pomocí mikrotvrdoměru Struers DuraScan 70, který používá měřicí metody dle Vickerse, Knoop a Brinella v rozsahu zátížení 0,25 až 62,5gf se světelným optickým mikroskopem a šestipozicovou automatickou revolverovou hlavou.

Byla zvolena hodnota MHV 0,1 odpovídající zátížení 0,9807 N. Zkouška mikrotvrdosti byla provedena v případě nedeformovaných vzorků ze slitiny Zr1Nb, na kterých bylo provedeno 25 indentů. Následně také na deformovaných vzorcích po čtyřbodovém ohybu, na kterých bylo naindentováno 139 vpichů ve středu a po vnějším a vnitřním obvodu vzorku. Vždy první vpich byl indentován MHV 0,5 oproti ostatním, které byly pomocí MHV 0,1. První indent byl vždy větší (viz. Obrázek B.6), aby byl poznat počáteční bod ze kterého se poté i začínalo snímat pomocí SEM.

4.2.3 Žihání

Žihání je druh tepelného zpracování kovů, které se provádí za účelem zlepšení mechanických vlastností jakou je například tvrdost a odstranění účinků některých

operací, které způsobují napětí ve vzorku. Provádí se zahřátím na tzv. „žíhací teplotu“ a následným ochlazením na volném vzduchu nebo při teplotě cca 20°C.

Žíhání mění fyzikální a chemické vlastnosti materiálu za účelem zvýšení jeho tažnosti a snížení tvrdosti. Během žíhání atomy migrují krystalickou mřížkou a snižuje se počet dislokací.

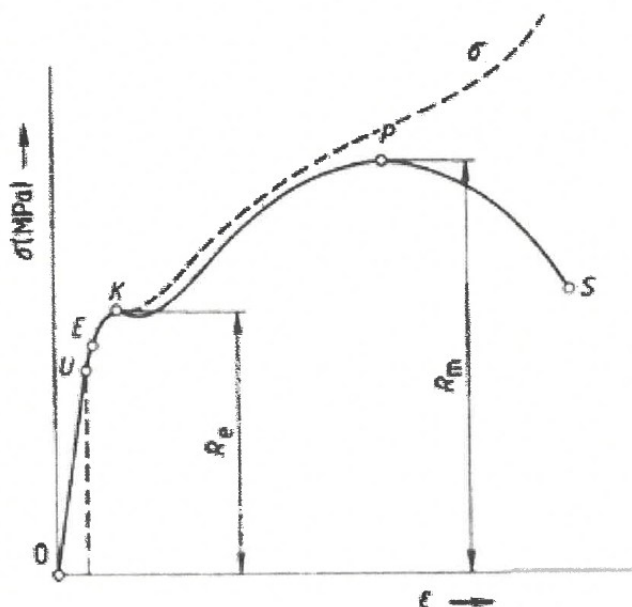
Během následného ochlazování materiál rekrystalizuje. Účelem žíhání je zmenšení vnitřního napětí, odstranění nerovnoměrnosti struktury materiálu a také zlepšení obrobitelnosti. Teplota žíhání slitiny Zr1Nb je $\approx 600^\circ\text{C}$. Poté je žíhaná struktura Zr1Nb téměř zcela rekrystalizovaná α -Zr. Jemné rozptýlené β -Nb precipitáty jsou na hranici zrn α -Zr a matrice, která neobsahuje β -Zr, má vysokou korozní odolnost [51]. Žíhání nad touto teplotou způsobí, že β -Zr bohatý na Nb zůstane a zhorší korozní odolnost slitiny.

Během experimentu byly deformované i nedeformované vzorky s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm ze slitiny Zr1Nb žíhány na teplotu 350, 450 a 550°C. Žíhání probíhalo v peci na vzduchu po dobu 3 hodin. Poté byl vzorek kalen ve vodě o pokojové teplotě.

4.2.4 Zkouška tahem

Pomocí zkoušky tahem se určují důležité mechanické vlastnosti materiálů (mez kluzu, mez pevnosti). Zkouška je založena na deformaci zkušební tyče tahovým zatížením obvykle až do přetržení.

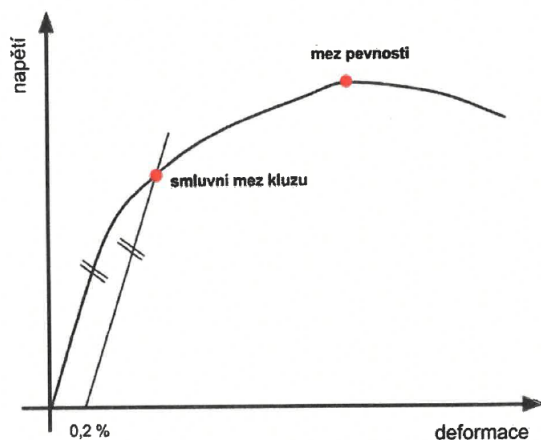
Výsledkem zkoušky je diagram znázorňující závislosti napětí na poměrném prodloužení nebo závislost síly na prostém prodloužení (viz Obrázek 4.7).



Obrázek 4.7: Skutečný (čárkovaně) a smluvní (plně) tahový diagram [52].

Ve strojírenské praxi se používá diagram smluvní, tedy všechny hodnoty napětí jsou vztaženy k původnímu průřezu S_0 [52]. Aby naměřené hodnoty nebyly závislé na rozměrech zkušební tyče a platili pro libovolný průřez i délku tyče, v diagramu se

používají poměrné hodnoty. Napětí je tedy vztaženo k jednotce plochy zkušební tyče ($\sigma = \frac{F}{S_0}$ [MPa]) a deformace k přírůstku délky ($\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ [MPa]).



Obrázek 4.8: Tahový diagram s nevýraznou mezí kluzu [52].

Při zkouškách tahem některých materiálů nedochází po dosažení horní meze kluzu k poklesu napětí, ale napětí se dále zvyšuje nebo zůstává konstantní. V takovém případě se mez kluzu stanovuje smluvně. Tahový diagram s nevýraznou mezí kluzu je na Obrázku 4.8. Smluvní mez kluzu R_p se stanoví pomocí tahového diagramu. Sestrojí se přímka rovnoběžná k lineární části diagramu ve vzdálenosti předepsané hodnoty plastické deformace (0,2 % původní délky) [52]. Zatížení odpovídající smluvní mezi kluzu je průsečíkem přímky a křivky diagramu (viz Obrázek 4.8). Zkoušky tahem byly provedeny na TR vzorcích při pokojové teplotě s počáteční rychlostí deformace 2×10^{-3} /s (tj. s konstantní rychlostí posuvu 0,006 mm/s) na biaxiálním trhacím zařízení Zwick/Roell Kappa DS50.

Kapitola 5

Výsledky

5.1 Vliv žíhání na vlastnosti slitiny Zr1Nb v nedeformovaném stavu

5.1.1 Vliv žíhání na mikrotvrdot bez přítomnosti vodíku

Měření vnějšího průměru, tloušťky stěny a hmotnosti jednotlivých vzorků jsou zaznamenány v Tabulce 5.1.

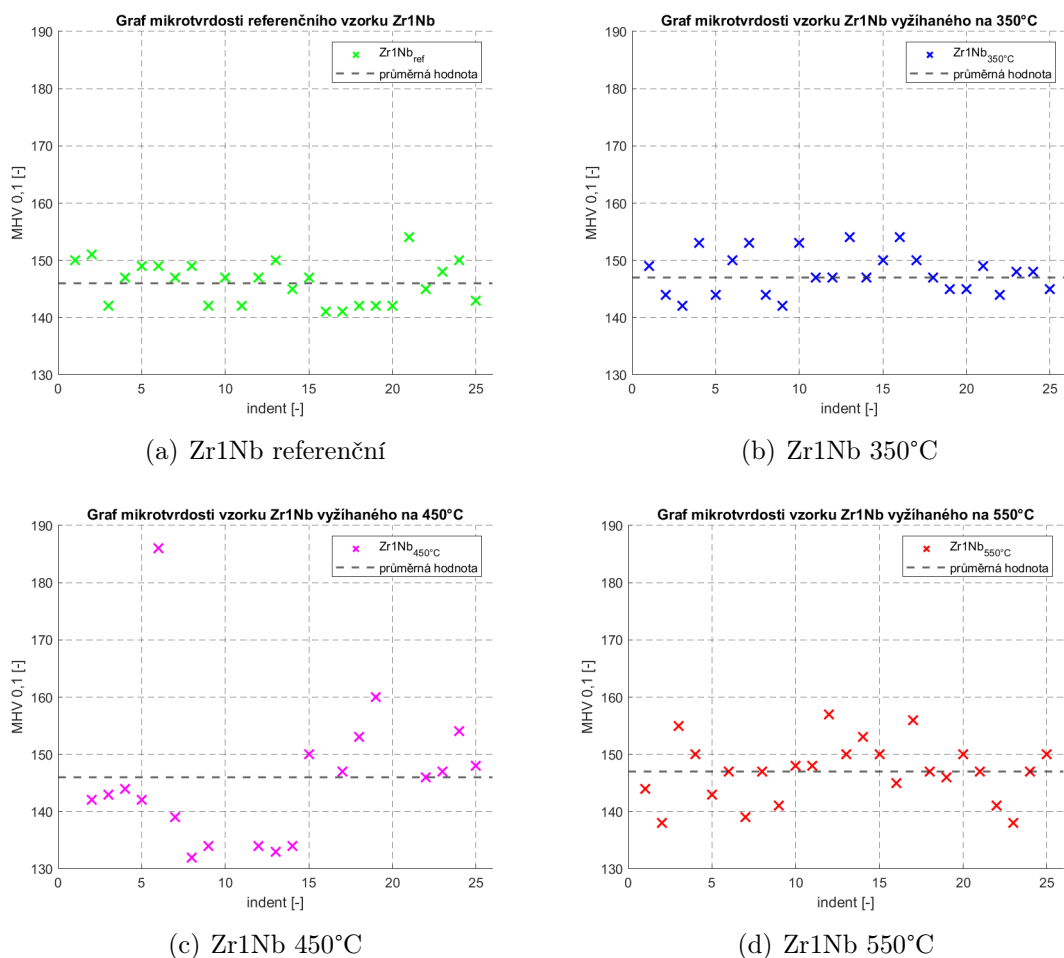
Výsledky mikrotvrdoti pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny na grafech na Obrázku 5.1. Hodnoty nad 190 MHV 0,1 byly považovány za nespolehlivé a nebyly uvažovány při výpočtu průměrné hodnoty. Výsledná hodnota byla určena dle vzorce pro aritmetický průměr A.1. Chyba byla vypočtena dle vzorce pro směrodatnou odchylku aritmetického průměru A.4. Výsledné vypočtené hodnoty spolu s chybou byly zaznamenány do Tabulky 5.2.

Dle výsledných hodnot, které jsou zaznamenány v Tabulce 5.2 je zřejmé, že vliv žíhání na mikrotvrdot vzorku není patrný. U vzorku žíhaného na 450°C jsou hodnoty více rozptýleny od střední hodnoty kvůli špatně naleptanému povrchu vzorku na kterém se vytvořily důlky (viz. Obrázek B.1 v příloze).

Na Obrázku 5.2 je zobrazen fázový diagram Zr-Nb, kde jsou označeny jednotlivé fáze a přechody fází v závislosti na teplotě a obsahu niobu v zirkoniové slitině. Z tohoto grafu je vidět, že eutektikum vzniká při teplotě 630°C. Při teplotě nad 863°C vzniká již tavenina. Maximální žíhací teplota během experimentu dosáhla 550°C a proto nebyla pozorována změna fáze. Při provozu jaderných reaktorů jsou významné teploty 280 až 400 °C (provozní teplota reaktoru), kdy nebyla pozorována žádná významná změna mikrotvrdoti slitiny Zr1Nb.

vzorek Zr1Nb	d [mm]	t [mm]	m [g]
ref	9,16	2,13	0,19
350°C	9,16	2,31	0,23
450°C	9,16	2,15	0,19
550°C	9,16	2,20	0,20

Tabulka 5.1: Tabulka zaznamenávající parametry vzorků Zr1Nb před žíháním: d [mm] průměr, t [mm] tloušťka a m [g] hmotnost.



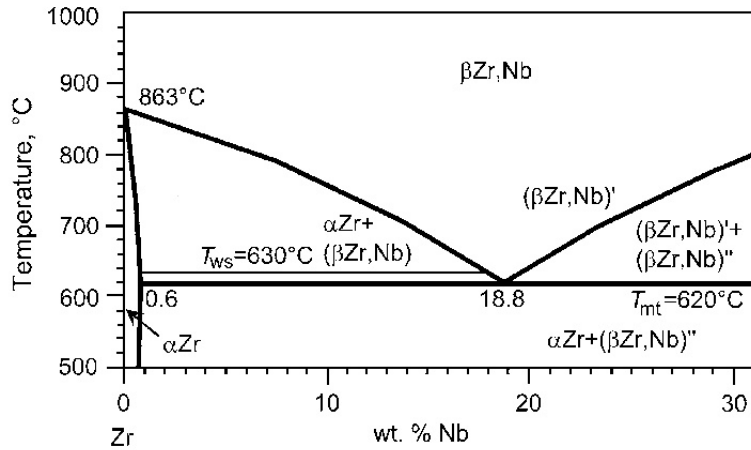
Obrázek 5.1: Výsledky mikrotvrdosti jednotlivých vzorků Zr1Nb.

vzorek	HV 0.1
Zr1Nb _{ref}	146 ± 1
Zr1Nb _{350°C}	147 ± 1
Zr1Nb _{450°C}	146 ± 3
Zr1Nb _{500°C}	149 ± 1

Tabulka 5.2: Tabulka zaznamenávající průměrné hodnoty tvrdosti spolu s výběrovou směrodatnou odchylkou A.3 pro referenční vzorek a žíhané vzorky na 350, 450 a 550°C.

5.1.2 Vliv žíhání na mikrostrukturu

Následně byla provedena SEM analýza jednotlivých vzorků. Snímky byly analyzovány a pomocí planimetrické metody byl vypočten střední průměr zrna. Snímky ze SEM pro jednotlivé vzorky jsou na Obrázku 5.3. Výsledné hodnoty středního průměru zrna, vypočteného dle vzorce 4.3, pro jednotlivé vzorky Zr1Nb jsou zaznamenány v Tabulce 5.3. Dle snímků na Obrázku 5.3 a výsledků v Tabulce 5.3 je patrné, že nepozorujeme změnu mikrostruktury mezi referenčním vzorkem a vzorky žíhanými na 350, 450 a 550°C.



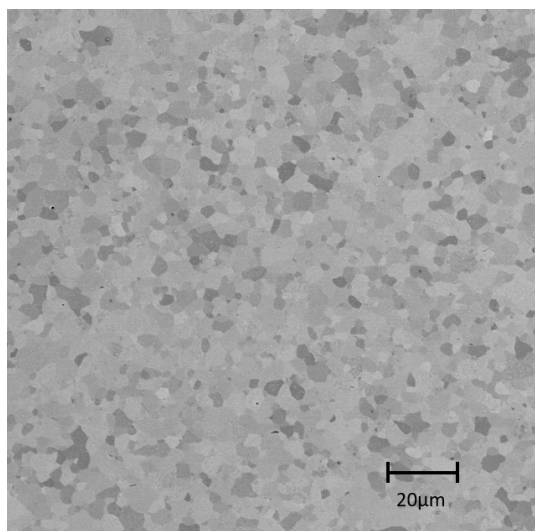
Obrázek 5.2: Část fázového diagramu Zr-Nb. [53]

5.1.3 Souhrn

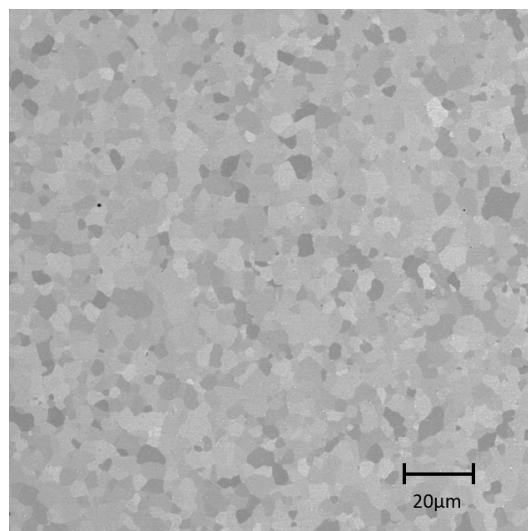
Byly provedeny zkoušky mikrotvrlosti a SEM analýza referenčního vzorku Zr1Nb bez obsahu vodíku a referenčních vzorků vyžíhaných na 350, 450 a 550°C. Výsledky byly mezi sebou porovnány (viz. Obrázek 5.3). Bylo zjištěno, že vliv žíhací teploty 350, 450 ani 550°C nemá vliv na mikrotvrdot zirkoniové slitiny Zr1Nb. Nedošlo ke změně mikrostruktury a střední velikost zrna zůstala stejná (viz. Tabulka 5.3) $\approx 4,56 \mu\text{m}$. To mohlo být způsobeno tím, že se během experimentu nedosáhlo rekrystalizační teploty, která je až nad 600°C, a také krátkou dobou žíhání.

vzorek	m [μm^2]	d [μm]
Zr1Nb _{ref}	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$4,34 \pm 0,08$
Zr1Nb _{350°C}	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$4,64 \pm 0,02$
Zr1Nb _{450°C}	$(4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$4,80 \pm 0,08$
Zr1Nb _{550°C}	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$4,45 \pm 0,10$

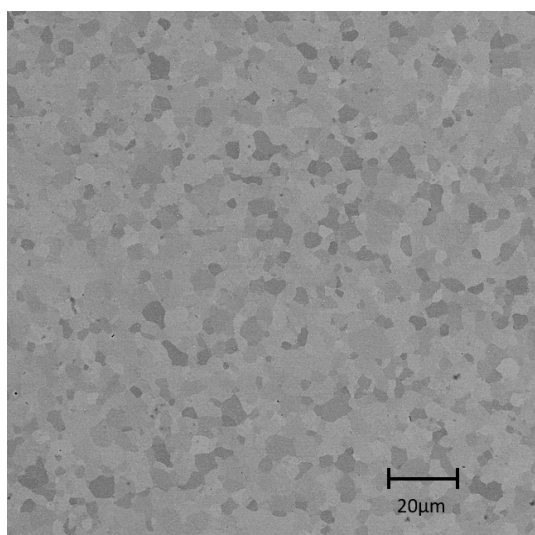
Tabulka 5.3: Tabulka zaznamenávající počet zrn na μm^2 a střední průměr zrna d pro jednotlivé vzorky Zr1Nb spolu se směrodatnou odchylkou A.4.



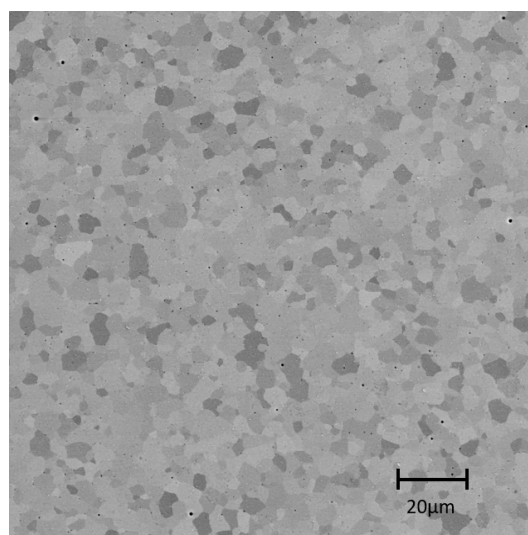
(a) Referenční vzorek Zr1Nb



(b) Vzorek Zr1Nb vyžíhaný na 350°C



(c) Vzorek Zr1Nb vyžíhaný na 450°C



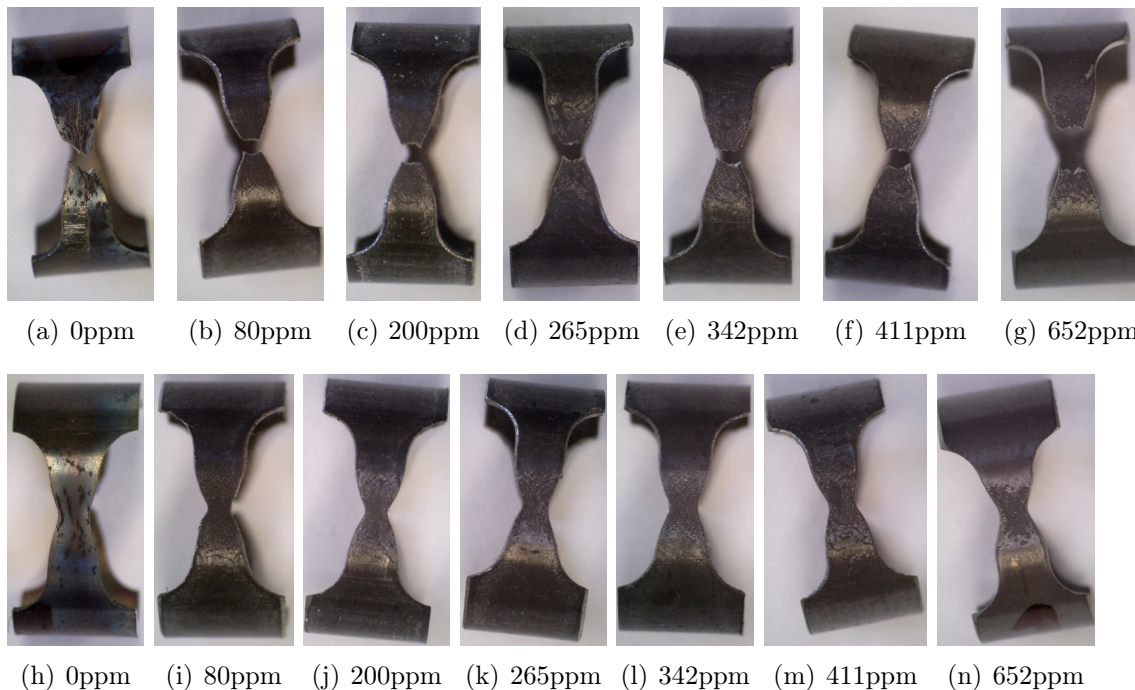
(d) Vzorek Zr1Nb vyžíhaný na 550°C

Obrázek 5.3: Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb.

5.2 Vliv obsahu vodíku na vlastnosti Zr1Nb

5.2.1 Vliv vodíku na mechanické vlastnosti v tahu

Tahové zkoušky byly realizovány na TR tělesech. Zkušební tělesa po provedené zkoušce s různým obsahem vodíku (0 až 652 ppm) jsou na Obrázcích 5.4.



Obrázek 5.4: TR vzorky po tahové zkoušce s různým obsahem vodíku.

Na vyhodnocení zkoušek tahem byl použit program napsaný autorem této práce v programovacím jazyce Python. Na grafu na Obrázku 5.5 je vynesena závislost deformace na inženýrském napětí pro jednotlivé vzorky s různým obsahem vodíku. Na grafu na Obrázku 5.6 je vynesena závislost deformace na vypočteném skutečném napětí pro jednotlivé vzorky s různým obsahem vodíku. Již z těchto grafů můžeme konstatovat, že do určitého množství vodíku hodnota meze kluzu i meze pevnosti klesá oproti referenčnímu vzorku. Nárůst meze pevnosti i meze kluzu nastává při obsahu vodíku 652 ppm.

V Tabulce 5.4 jsou zaznamenány vypočtené hodnoty meze kluzu $R_{p0,2}$ a meze pevnosti R_{m_i} inženýrské v porovnání se skutečnou mezí pevnosti R_{m_s} v závislosti na obsahu vodíku.

Dle grafu na Obrázku 5.7 je vidět, že referenční vzorek bez obsahu vodíků má markantně vyšší smluvní mez kluzu než vzorky obsahující vodík. V porovnání se vzorkem obsahující 80 ppm vodíku se mez kluzu snížila o 20%. Hodnota smluvní meze kluzu s přibývajícím obsahem vodíku klesá. Při obsahu vodíku 652 ppm mez kluzu naopak výrazně vzrostla.

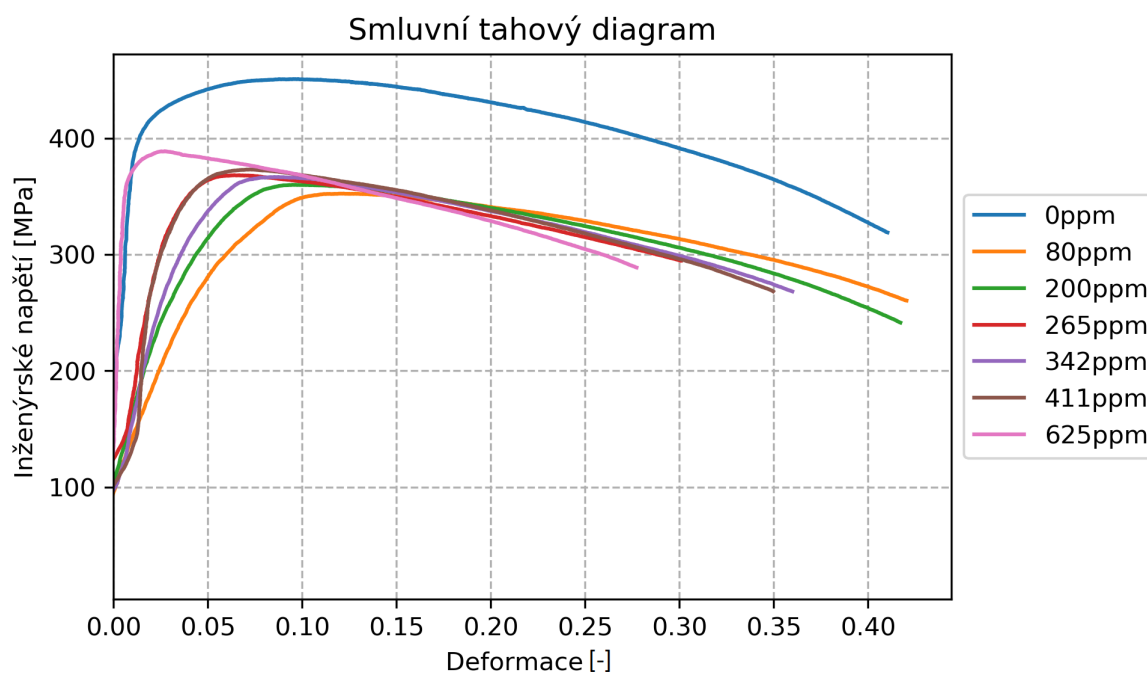
Dle grafu na Obrázku 5.8 je vidět, že referenční vzorek bez obsahu vodíků má vyšší mez pevnosti než vzorky obsahující vodík. Mez pevnosti (inženýrská i skutečná) výrazně klesne v porovnání s referenčním vzorkem při obsahu vodíku 80 ppm a poté

se zvyšuje. Na tomto chování můžeme konstatovat, že vodík materiál sice postupně zpevňuje, ale zároveň se stává křehčím. Materiál byl zpevněn i díky předoxidování vzorku a vzniku oxidické vrstvy.

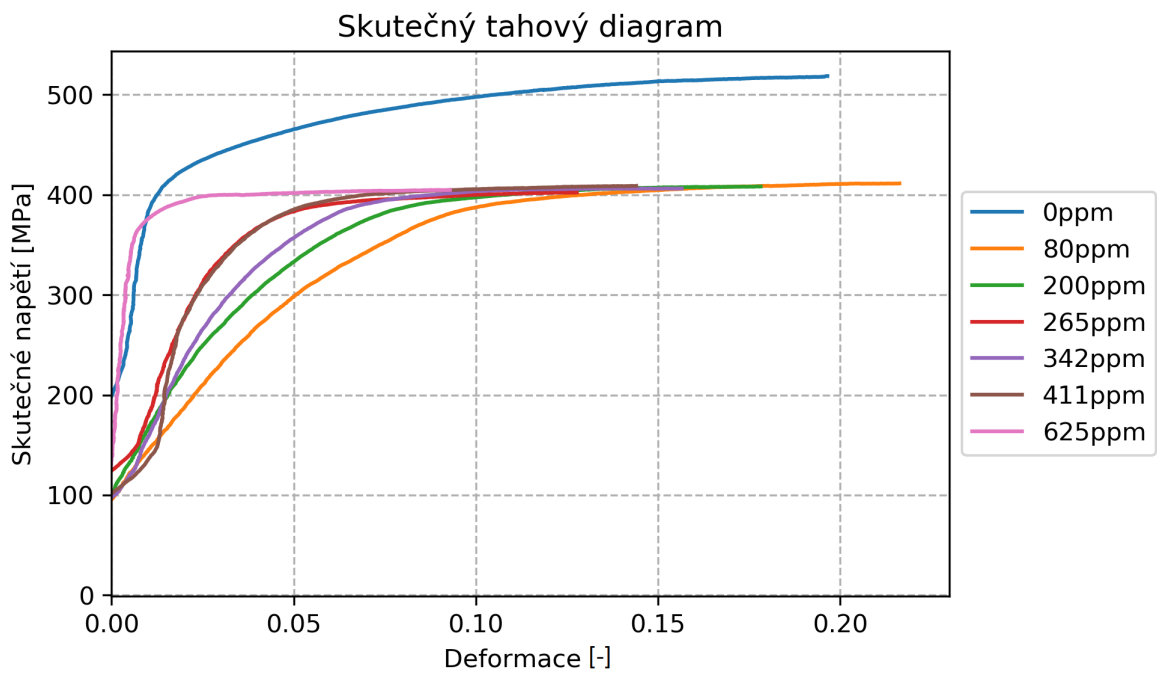
Z grafu na Obrázku 5.8 vyplývá, že hodnota R_{m_i} inženýrské meze pevnosti je v porovnání se skutečnou mezí pevnosti R_{m_s} nižší.

ppm H	$R_{p_{0,2}}$ [MPa]	R_{m_i} inženýrská [MPa]	R_{m_s} skutečná [MPa]
0	435	451	518
80	361	352	411
200	353	360	408
265	354	368	402
342	356	367	404
411	350	373	404
652	377	389	405

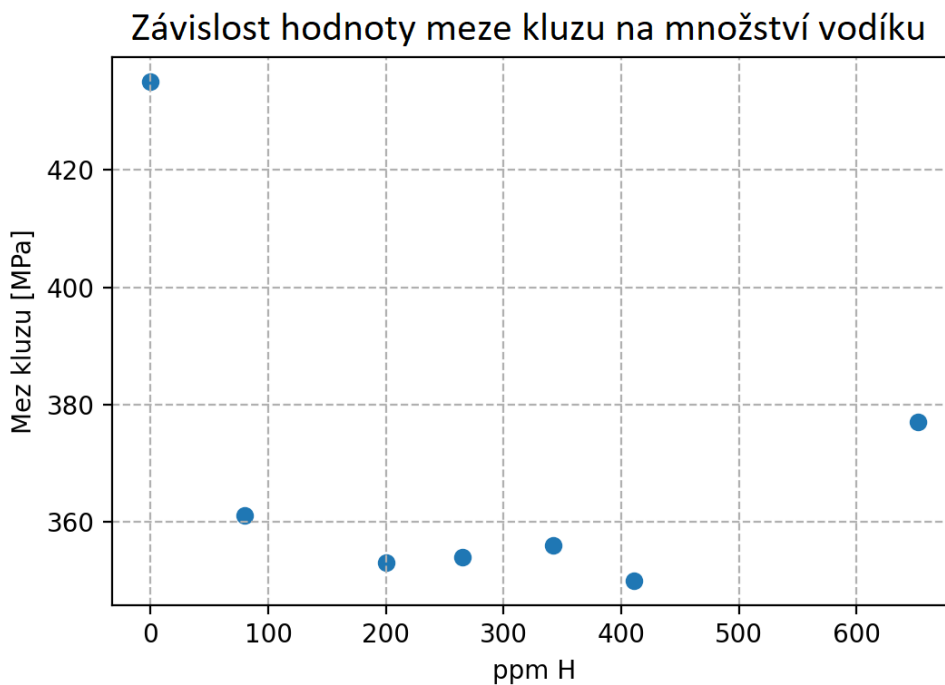
Tabulka 5.4: Tabulka zaznamenávající mez kluzu $R_{p_{0,002}}$ a mez pevnosti R_{m_i} inženýrskou a R_{m_s} skutečnou v závislosti na obsahu vodíku.



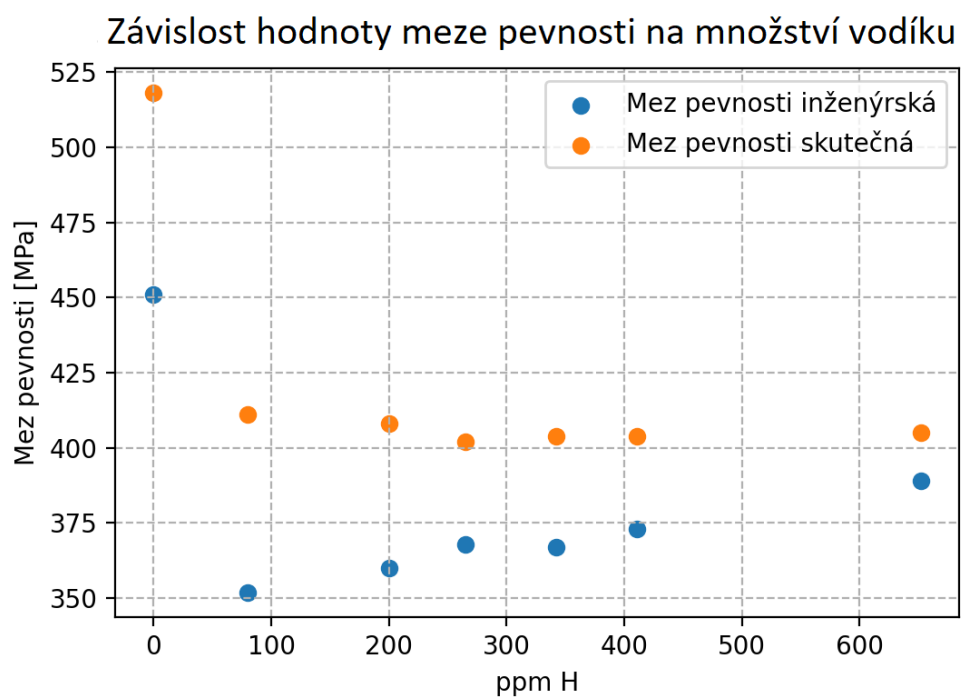
Obrázek 5.5: Smluvní tahový diagram jednotlivých vzorků s různým obsahem vodíku.



Obrázek 5.6: Skutečný tahový diagram jednotlivých vzorků s různým obsahem vodíku.



Obrázek 5.7: Závislost smluvní meze kluzu $R_{p0,002}$ na obsahu vodíku ve vzorku.



Obrázek 5.8: Závislost meze pevnosti R_m inženýrské a R_m skutečné na obsahu vodíku ve vzorku.

5.2.2 Vliv obsahu vodíku na tloušťku oxidické vrstvy

Tloušťka oxidické vrstvy byla měřena na nepoškozené části TR vzorků po tahové zkoušce s množstvím vodíku 0, 80, 200, 265, 342, 411 a 652 ppm pomocí SEM a porovnána s vypočtenou hodnotou.

Výpočet teoretické tloušťky oxidické vrstvy

Teoretickou tloušťku oxidické vrstvy je možné stanovit pomocí tzv. Pilling-Bedworthova faktoru za předpokladu, že veškerý naměřený hmotnostní přírůstek odpovídá oxidu. Teoretická tloušťka oxidu lze vypočíst ze vzorce [54]:

$$L_{ox} = \frac{WG}{10 \times PB}, \quad (5.1)$$

kde L_{ox} je tloušťka oxidické vrstvy, WG [mg/dm²] je hmotnostní přírůstek a PB je Pilling-Bedworthův poměr. Pilling-Bedworthův poměr je poměr tloušťky oxidu a kovu, ze kterého oxid vzniká.

Pilling-Bedworthův poměr vypočteme ze vzorce [54]:

$$PB = \frac{\rho_{Zr}}{\left(1 - \frac{M_O \times 2}{M_O \times 2 + M_{Zr}} \times \rho_{ZrO_2}\right)}, \quad (5.2)$$

kde ρ_{Zr} [g/cm³] je hustota kovového materiálu - zirkonu, ρ_O [g/cm³] je hustota kyslíku, ρ_{ZrO_2} [g/cm³] je hustota oxidu zirkoničitého, M_O [g/mol] je molární hmotnost kyslíku a M_{Zr} [g/mol] molární hmotnost zirkonia. Použité hodnoty pro výpočet Pilling-Bedworthova poměru jsou zaznamenány v Tabulce 5.5. Hodnota Pilling-Bedworthova poměru byla vypočtena jako 1,551 dle vzorce 5.2. Vypočtené teoretické hodnoty tloušťky oxidické vrstvy jsou zaznamenány v Tabulce 5.6.

Veličina	Hodnota
ρ_{Zr} [g/cm ³]	6,52
ρ_{ZrO_2} [g/cm ³]	5,68
M_O [g/mol]	15,99
M_{Zr} [g/mol]	91,22

Tabulka 5.5: Tabulka zaznamenávající hodnoty pro výpočet Pilling-Bedworthova poměru [55].

Měření tloušťky oxidické vrstvy pomocí ze SEM

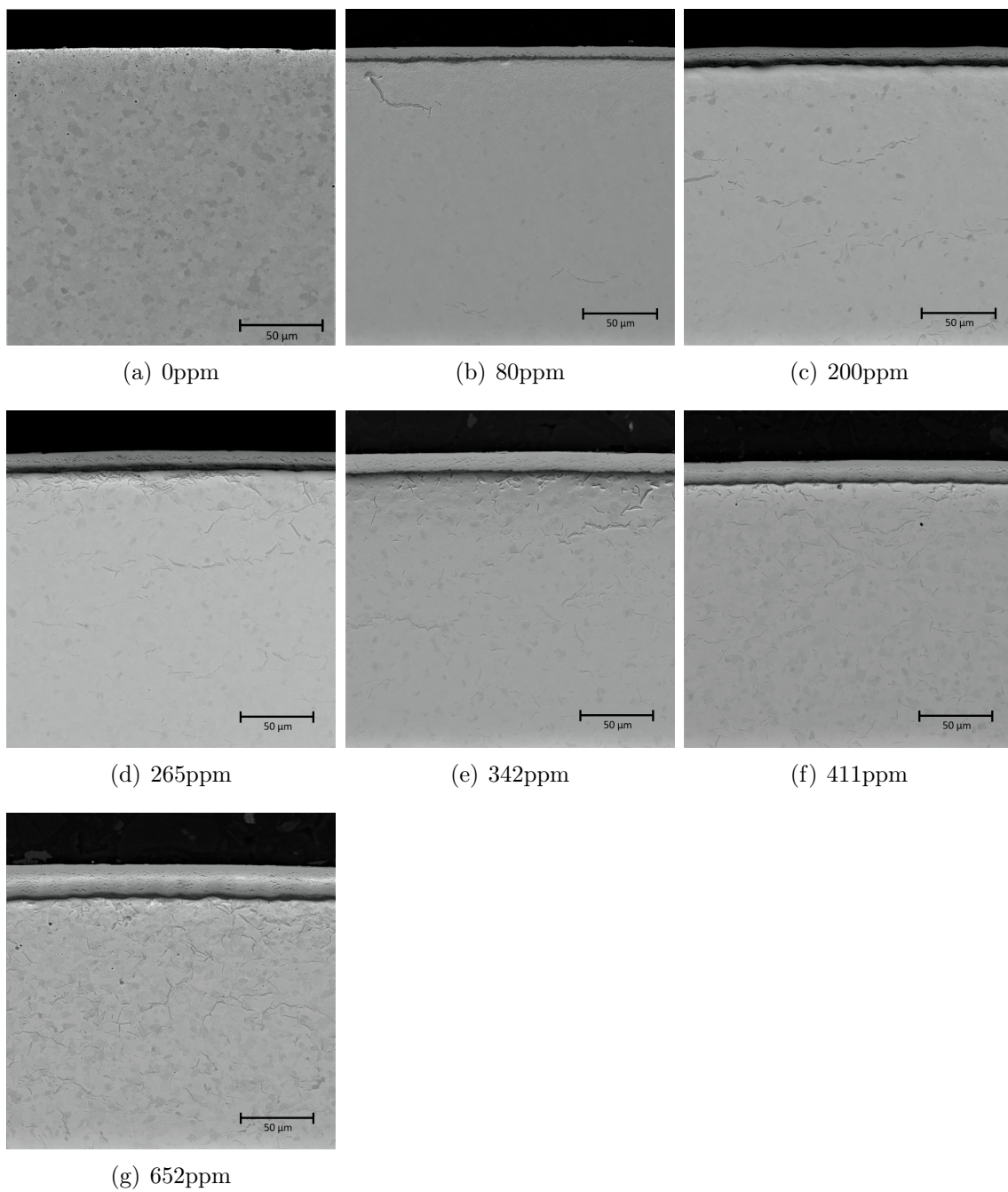
Na Obrázku 5.9 jsou BSE snímky vzorků s různým obsahem vodíku po tahové zkoušce. Na snímcích je zřejmá zvětšující se tloušťka oxidické vrstvy v závislosti na zvyšujícím se obsahu vodíku. Tloušťka oxidické vrstvy z těchto snímků byla následně vyhodnocena pomocí grafického programu ImageJ. Na každém snímku bylo realizováno 5 měření tloušťky oxidické vrstvy. Výsledky spolu s chybou měření jsou zaznamenány v Tabulce 5.7. Na Obrázku 5.10 je uvedena závislost naměřené tloušťky oxidické vrstvy na obsahu vodíku spolu s teoretickou vypočtenou hodnotou. Závislost byla proložena polynomem 3. stupně $y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$, kde hodnoty konstant z fitu jsou $a = 2,00 \cdot 10^{-7}$, $b = -2,34 \cdot 10^{-4}$, $c = 8,88 \cdot 10^{-2}$, $d = 3,80 \cdot 10^{-1}$.

TR vzorek	WG [mg/dm²]	L_{ox} [μm]
0 ppm	-	-
80 ppm	85	5,48
200 ppm	122	7,87
265 ppm	142	9,64
342 ppm	165	10,64
411 ppm	186	12,00
652 ppm	289	18,64

Tabulka 5.6: Tabulka vypočtených hodnot tloušťky oxidické vrstvy v závislosti na obsahu vodíku dle vzorce (5.1).

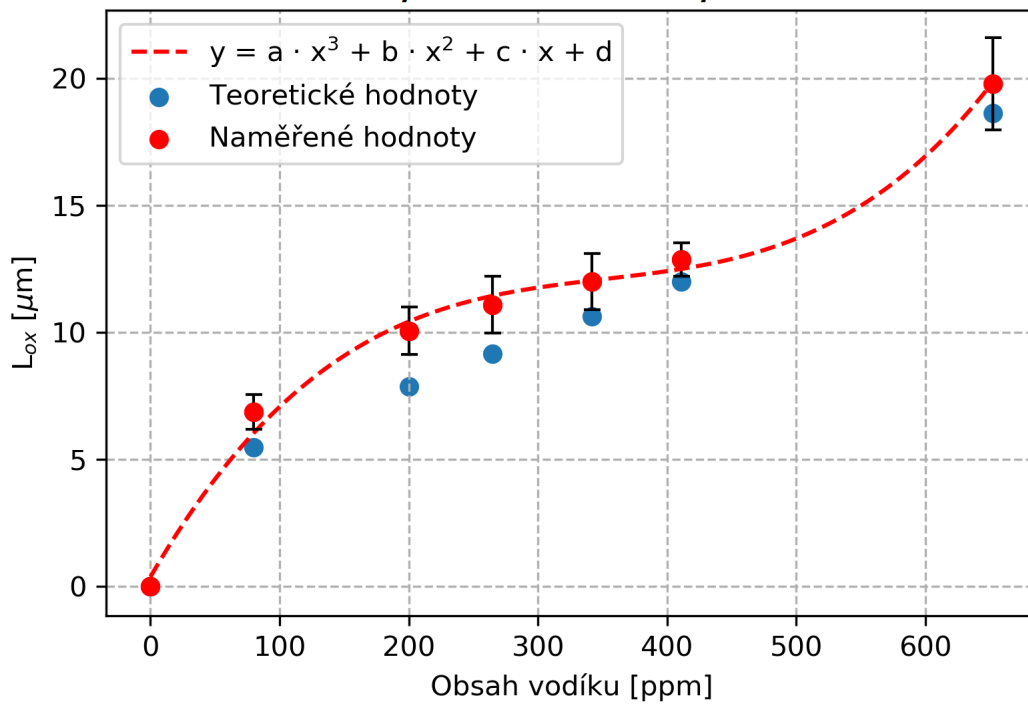
Obsah vodíku TR vzorku	L_{ox} [μm]
0 ppm	-
80 ppm	6,87 ± 0,08
200 ppm	9,97 ± 0,09
265 ppm	11,08 ± 0,11
342 ppm	11,99 ± 0,11
411 ppm	12,87 ± 0,10
652 ppm	19,82 ± 0,20

Tabulka 5.7: Tabulka průměrných naměřených hodnot tloušťky oxidické vrstvy L_{ox} spolu se směrodatnou odchylkou A.4 v závislosti na obsahu vodíku TR vzorku.



Obrázek 5.9: Snímky ze SEM TR vzorků s různým obsahem vodíku po tahové zkoušce.

Závislost tloušťky oxidické vrstvy na obsahu vodíku



Obrázek 5.10: Závislost tloušťky oxidické vrstvy na obsahu vodíku spolu se směrodatnou odchylkou A.2.

Hodnoty konstant z fitu: $a = 2,00 \cdot 10^{-7}$, $b = -2,34 \cdot 10^{-4}$,
 $c = 8,88 \cdot 10^{-2}$, $d = 3,80 \cdot 10^{-1}$.

5.2.3 Souhrn

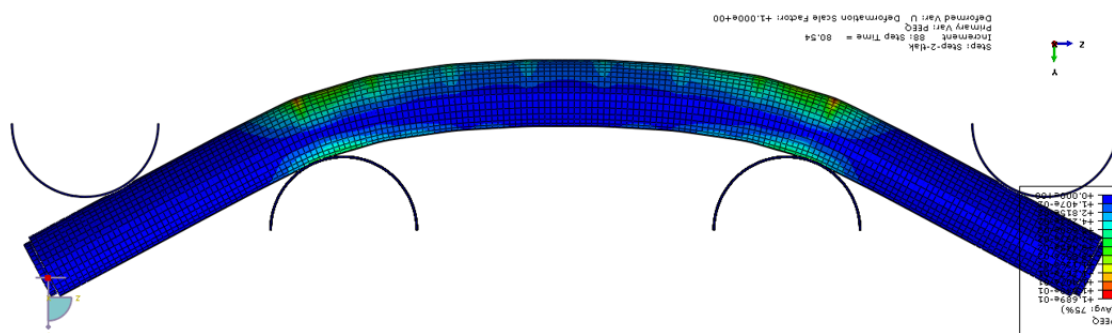
Bylo provedeno vyhodnocení tahových zkoušek pro TR vzorky s různým obsahem vodíku. Z výsledků v Tabulce 5.4 i grafů na Obrázcích 5.8 a 5.7 je vidět vliv vodíkové křehkosti. S vyšším obsahem vodíku se snižuje mez kluzu i mez pevnosti vůči referenčnímu vzorku bez obsahu hydridů. Mez kluzu i mez pevnosti se s obsahem vodíku 80 ppm snížila vůči referenčnímu vzorku o více než 20%. U vzorku s obsahem vodíku 652 ppm došlo ke skokovému zvýšení meze kluzu vlivem vyššího obsahu vodíku, který zpevnil stěnu vzorku. Je však patrné, že plocha pod křivkou se zmenšila, tudíž materiál je pevnější ale zároveň křehčí. Zvýšená mez kluzu a mez pevnosti je dána i větší tloušťkou oxidické vrstvy, která vzorek zpevňuje. Pokud bychom porovnávali vzorky se stejným obsahem vodíku avšak bez předcházející oxidace, tento vliv by nebyl patrný a mez kluzu i mez pevnosti by klesala se zvyšujícím se obsahem vodíku. Další vliv na zpevnění vzorku by mohla mít délka expozice v autoklávu při 425°C. To je však pro další analýzu, například zjistit a porovnat velikost zrna pomocí analýzy EBSD.

Dále byla určována tloušťka oxidické vrstvy v závislosti na obsahu vodíku ve vzorku. Z výsledků je zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem vodíku se zvyšuje i tloušťka oxidické vrstvy. Tato závislost byla proložena křivkou. Z grafu na Obrázku 5.10 je patrné, že očekávaná teoretická velikost tloušťky oxidické vrstvy je menší než naměřená. U vzorků s obsahem vodíku 80, 200 a 265 ppm se jedná téměř o 20% rozdíl. U vzorků s obsahem vodíku 342 ppm se jedná o 11% a u vzorků 411 a 652 ppm \approx 6%. Nicméně teoretická hodnota byla také určována na základě měření podobného vzorku se stejným postupem přípravy, takže může být zatížena chybou v desítkách procent. Tudíž můžeme konstatovat, že naměřená a teoretická hodnota tloušťky oxidické vrstvy se shodují v rámci chyby měření.

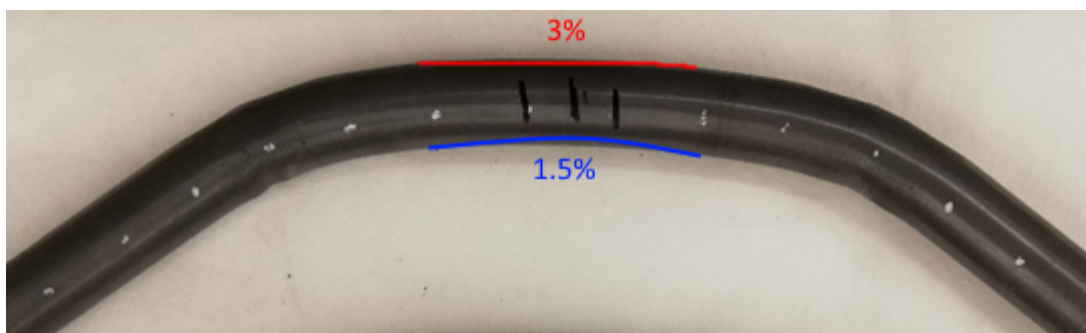
5.3 Vliv žíhání na vlastnosti slitiny Zr1Nb s obsahem vodíku po čtyřbodovém ohybu

Deformace zkouškou čtyřbodovým ohybem jednotlivých trubek byly simulovány v kódu ABAQUS. Výsledky simulace jsou uvedeny na Obrázcích 5.11, 5.13. Všechny trubky měly uprostřed plastickou deformaci 3 až 3,5 % lokalizovanou ve střední části sekce, jak je znázorněno na Obrázku 5.12. Tato deformace nebyla rovnoměrně rozložena po obvodu trubky. Na vnější části trubky byla deformace vyšší $\approx 3,5\%$ a ve vnější části byla deformace nižší $\approx 1,5\%$ (viz. Obrázek 5.12).

Pro pozorování mikrostruktury byly vyjmuty dva vzorky ze střední části sekce (5.12). Vnější průměr, tloušťka a hmotnost jednotlivých vzorků jsou zaznamenány v Tabulce 5.8.



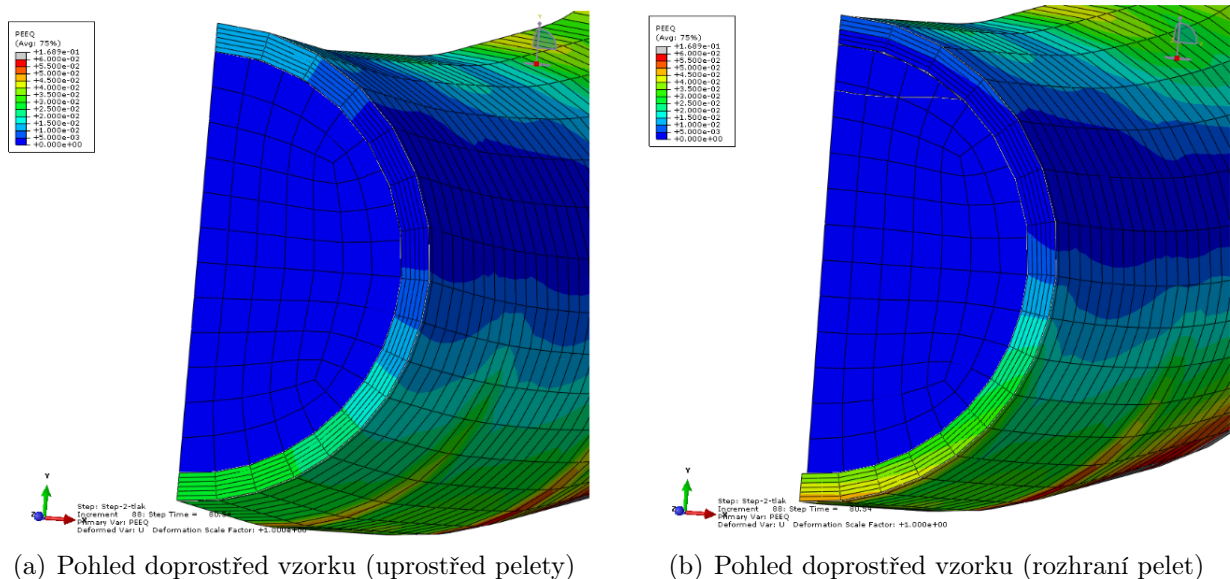
Obrázek 5.11: Deformovaná trubka Zr1Nb simulována pomocí programu ABAQUS - pohled zvenku.



Obrázek 5.12: Deformovaná trubka Zr1Nb.

vzorek Zr1Nb	d [mm]	t [mm]	m [g]
0ppm	9,10	3,22	1,45
400ppm	9,02	4,54	2,15
610ppm	9,21	5,25	2,47

Tabulka 5.8: Tabulka zaznamenávající parametry vzorků Zr1Nb po čtyřbodovém ohybu: d [mm] průměr, t [mm] tloušťka a m [g] hmotnost.



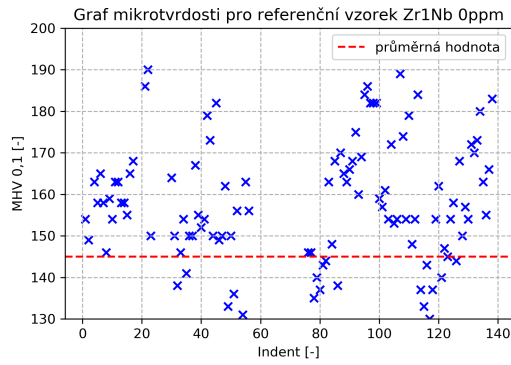
Obrázek 5.13: Deformovaná trubka Zr1Nb simulována pomocí programu ABAQUS.

5.3.1 Vliv vodíku na mikrostrukturu v přítomnosti plastické deformace

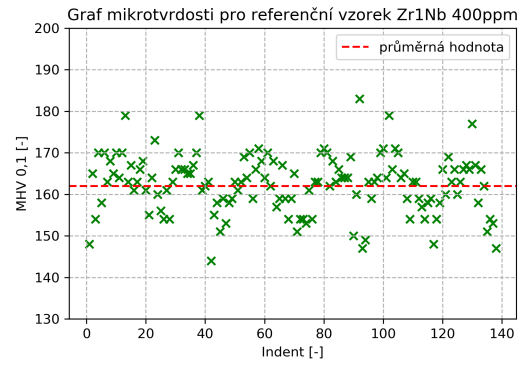
Na Obrázcích 5.14 jsou vykresleny výsledky měření mikrotvrdomosti pro nežíhané vzorky s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm po deformaci ohybem. Z těchto grafů můžeme konstatovat, že vzorky s obsahem vodíku mají vyšší průměrnou hodnotu mikrotvrdomosti než vzorek bez obsahu vodíku a to o téměř 10 %.

Na Obrázcích 5.15 jsou vykresleny výsledky mikrotvrdomosti pro vzorek Zr1Nb bez obsahu vodíku vyžíhaný na 350, 450, 550°C. Souřadnice prvního indentu s MHV 0,5 jsou vždy $x = 0$, $y = -5$. Zbylé indenty jsou indentovány MHV 0,1. Místo s nejvyšší hodnotou mikrotvrdomosti pro vzorek vyžíhaný na 350°C (176 MHV 0,1) je místo s největší plastickou deformací (tzn. vnější okraj trubky s deformací 3%, viz. Obrázek 5.12). Toto lokální zvýšení tvrdosti je patrné i pro vzorky, které byly žíhány na 450 a 550°C. Tento vliv napětí se nepodařilo zcela vyžít, jelikož doba, po kterou byl vzorek vystaven vysoké teplotě, byla příliš krátká. Při 550°C došlo ke snížení mikrotvrdomosti po obvodu vzorku a to i v oblasti nejvyšší plastické deformace. To je dáno tím, že při 550°C se vyžítá větší počet dislokací a sníží se napětí ve vzorku.

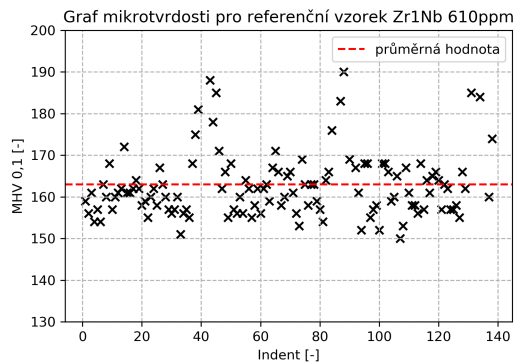
Na Obrázcích 5.16 jsou vykresleny výsledky mikrotvrdomosti pro vzorek Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaný na 350, 450, 550°C. Na grafu pro vyžíhaný vzorek na 350°C je opět vidět v levé dolní části grafu zvýšení mikrotvrdomosti v důsledku plastické deformace. V důsledku žíhání došlo k rozpuštění hydridů, proto je těžké identifikovat, zda zvýšení mikrotvrdomosti je dáno deformací nebo zda byl naindentován hydrid. Při 450°C se ve vzorku 400 ppm rozpustilo 280 ppm a při 550°C se ve vzorku rozpustily již všechny hydridy. Autor této práce se domnívá, že lokální zvýšení tvrdosti pouze na okrajích vzorku bylo způsobeno indentem do hydridu. Ačkoliv zvýšení tvrdosti po celé tloušťce vzorku je dáno vlivem plastické deformace vzorku. Napětí způsobeno plastickou deformací nebylo zcela vyžítáno, jelikož doba žíhání byla opět příliš krátká. Ale došlo ke snížení tvrdosti - viz.



(a) 0ppm



(b) 400ppm

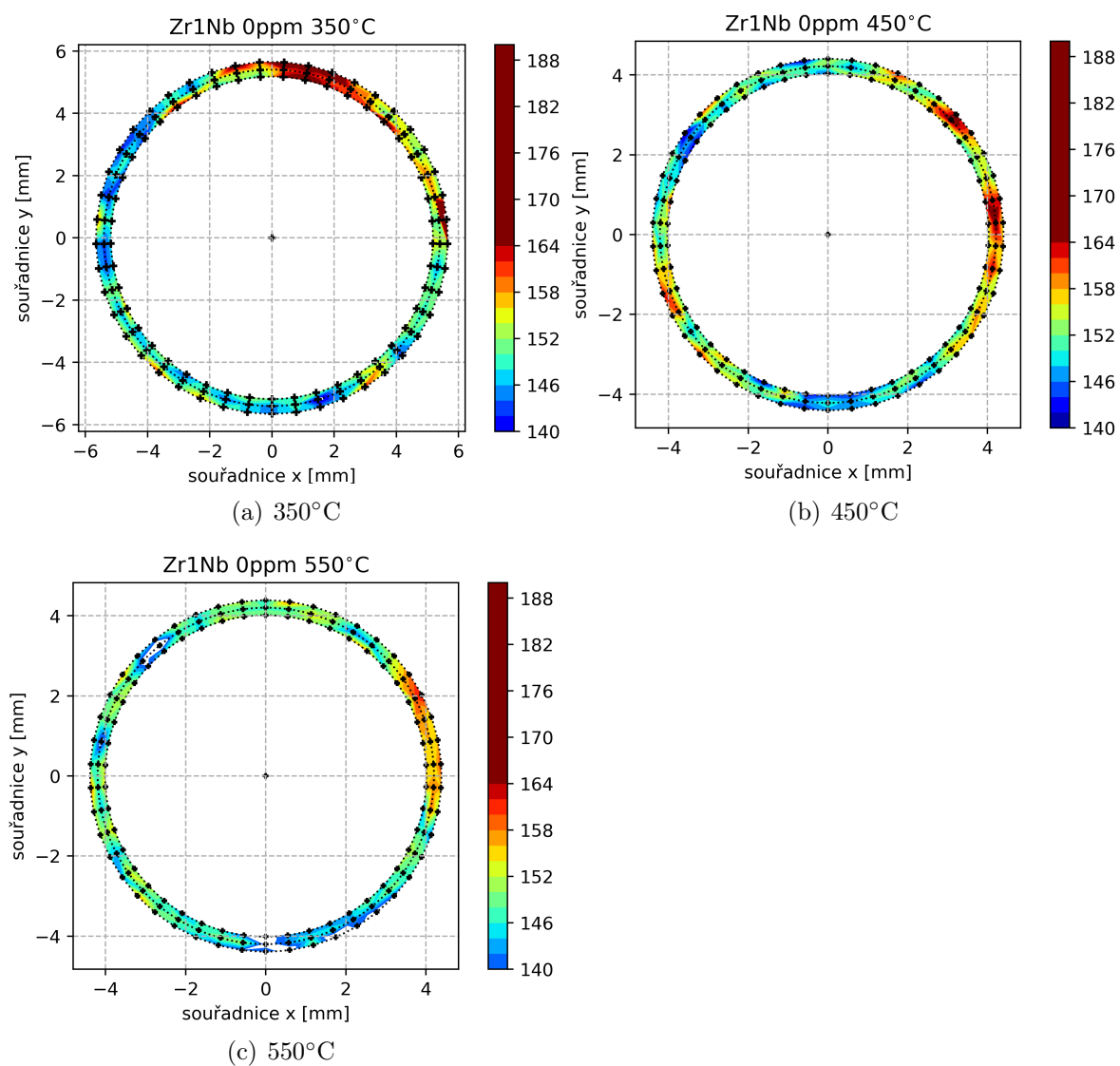


(c) 610ppm

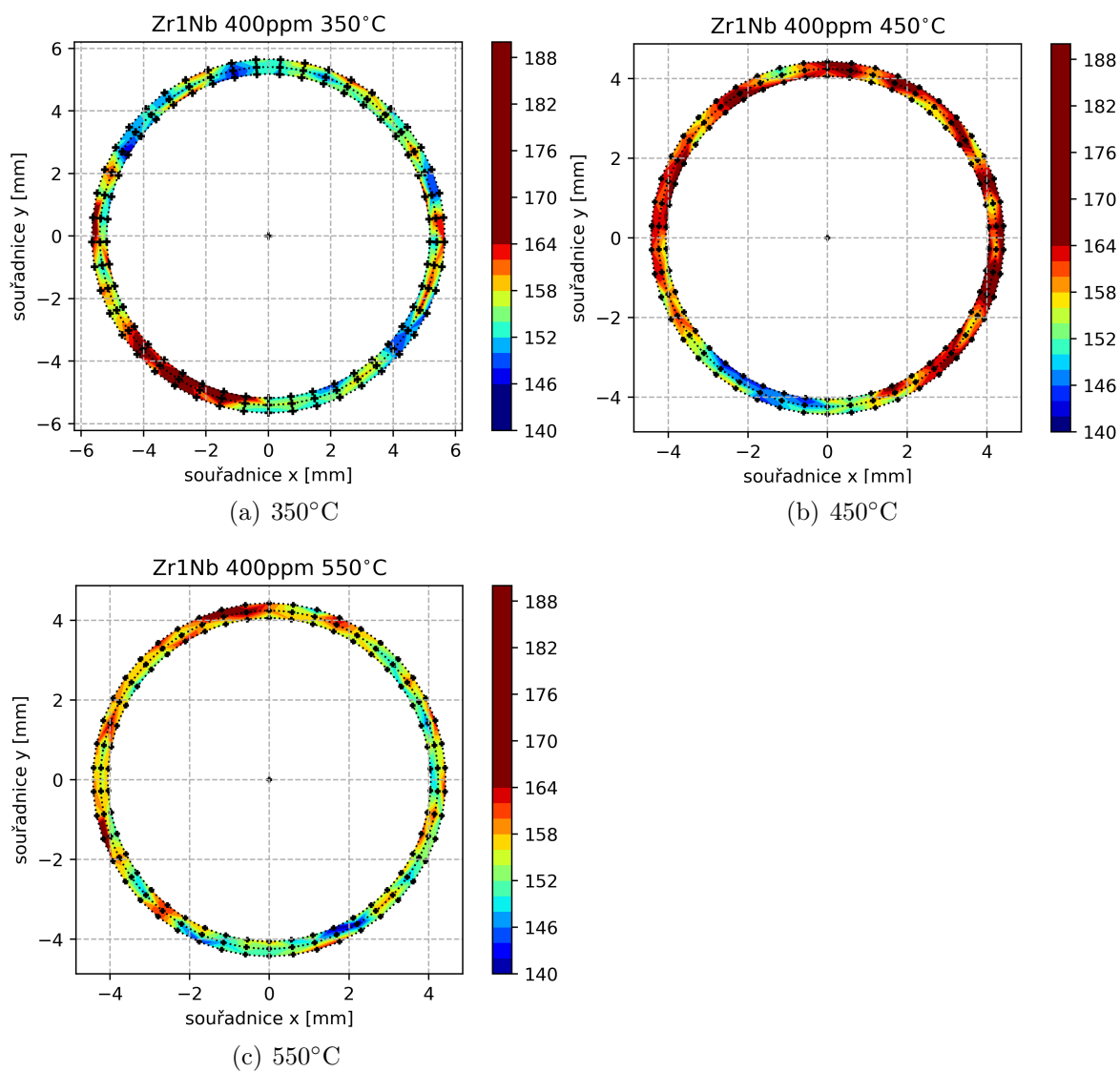
Obrázek 5.14: Výsledky mikrotvrlosti jednotlivých referenčních vzorků Zr1Nb s různým obsahem hydridů.

srovnání mezi vyžíhaným vzorkem na 450°C a 550°C. To mohlo být dáno rozpuštěním hydridů a zánikem větších shluků hydridů. Dále, jak již bylo řečeno u vzorku 0 ppm, při 550°C se navíc vyžihá větší počet dislokací a sníží se napětí (uvádí se, že při 550-600°C se při ohřevu vyžihá i radiační poškození). Z toho důvodu také vyplývá, že mikrotvrdot po vyžihání na 550°C klesne oproti vyžíhanému vzorku na 450°C.

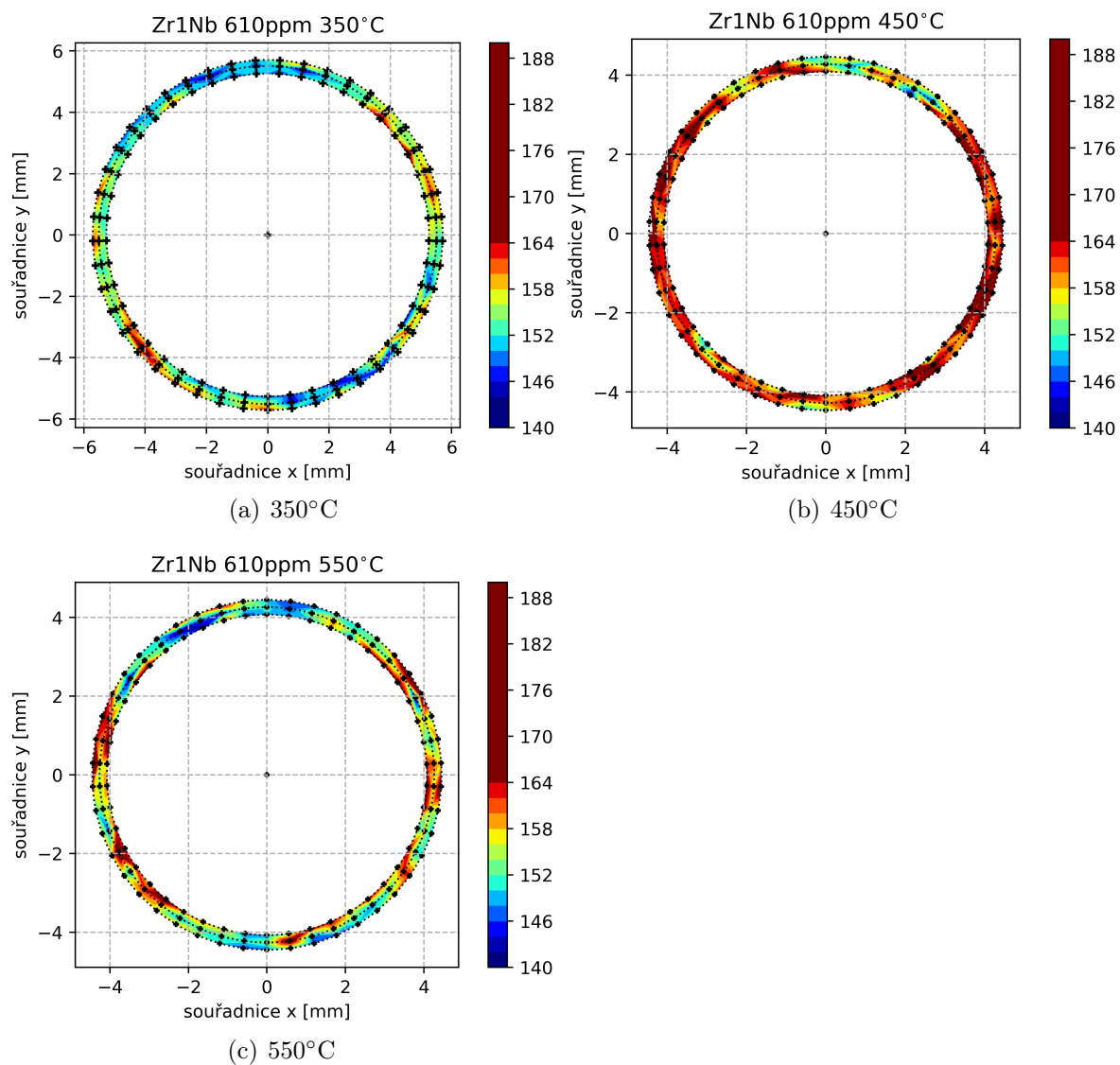
Na Obrázcích 5.17 jsou vykresleny výsledky mikrotvrlosti pro vzorek Zr1Nb s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaný na 350, 450, 550°C. Na grafu pro vyžíhaný vzorek na 350°C je opět možné si povšimnout zvýšení mikrotvrlosti v důsledku plastické deformace. V důsledku žihání na 550°C došlo k rozpuštění 540 ppm hydridů, proto je těžké identifikovat, zda zvýšení mikrotvrlosti je dáno deformací nebo zda byl naidentován hydrid. Autor této práce se domnívá, že lokální zvýšení tvrdosti pouze na okrajích vzorku bylo způsobeno indentem do hydridu. Zvýšení tvrdosti po celé tloušťce vzorku je vliv plastické deformace vzorku. Napětí způsobeno plastickou deformací nebylo vyžiháno, jelikož, jak již bylo řečeno v předchozích případech, doba žihání byla moc krátká. Opět zde došlo ke snížení tvrdosti - viz. srovnání mezi vyžíhaným vzorkem na 450°C a 550°C, ze stejného důvodu jako u vzorku s obsahem vodíku 400 ppm.



Obrázek 5.15: Mapa rozložení mikrotvrdomosti pro vzorek Zr1Nb bez obsahu vodíku po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°C.



Obrázek 5.16: Mapa rozložení mikrotvrlosti pro vzorek Zr1Nb 400 ppm po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°.

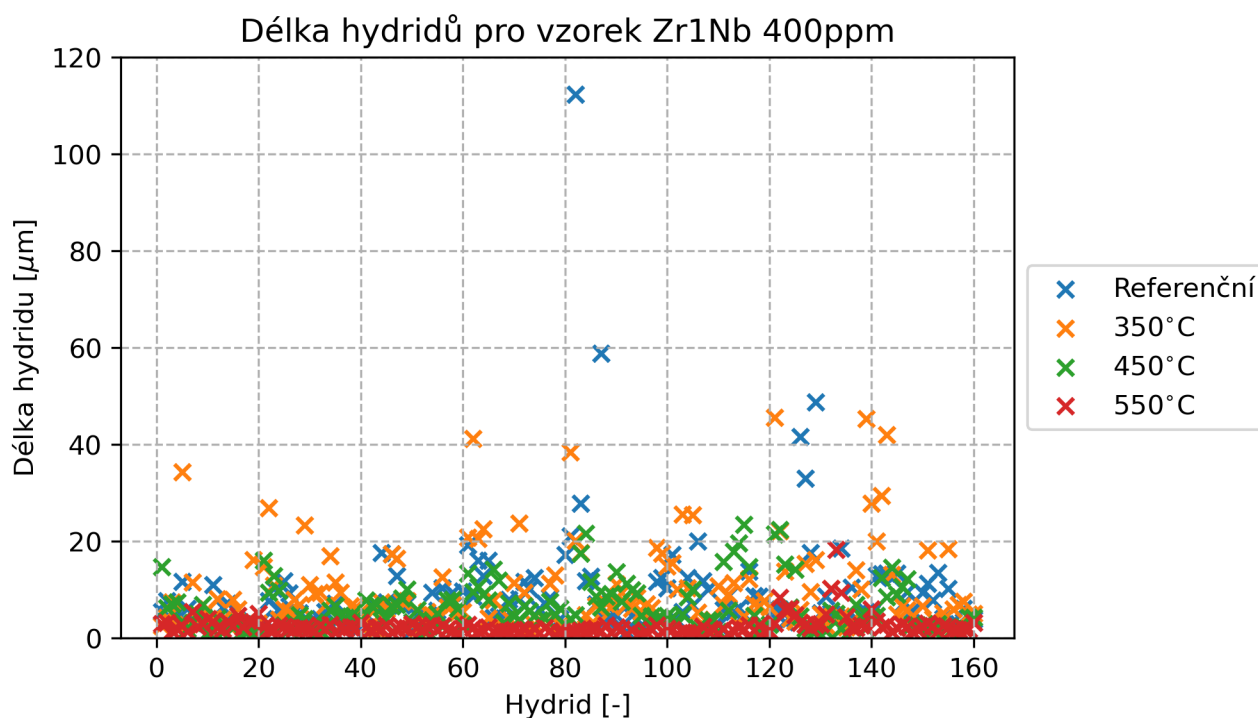


Obrázek 5.17: Mapa rozložení mikrotvrdoti pro vzorek Zr1Nb 610 ppm po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°.

5.3.2 Rozložení a délka hydridů

Pomocí snímků ze SEM byla určována délka hydridů a jejich plošné zastoupení. Z každého vzorku bylo pořízeno 8 snímků. Na každém snímku bylo provedeno 20 měření délky hydridu a zjištěno plošné zastoupení hydridů.

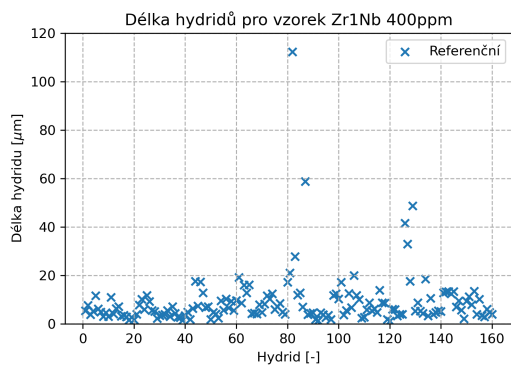
Na Obrázku 5.18 je graf zaznamenávající délky hydridů pro vzorek s obsahem vodíku 400 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550°C. Pro lepší přehlednost jsou na Obrázku 5.19 jsou grafy zaznamenávající délky hydridů pro jednotlivé vzorky s obsahem vodíku 400 ppm rozděleny pro vzorek referenční a pro vzorky dále vyžíhané. Na základě těchto grafů a snímků na Obrázku 5.20 můžeme konstatovat, že se hydridy vlivem teploty postupně rozpouštějí a jejich délka klesá.



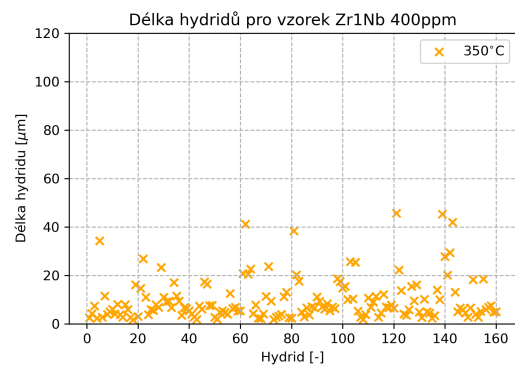
Obrázek 5.18: Graf zaznamenávající průměrnou délku hydridů pro vzorek Zr1Nb 400ppm - referenční nevyžíhaná vzorek a dále vzorky vyžíhané postupně na 350, 450 a 550°C.

Na grafu na Obrázku 3.6 je vykreslena závislost rozpustnosti vodíku na teplotě. Z tohoto grafu je patrné, že se při teplotě 550°C rozpustí všechen obsah vodíku vzorku 400 ppm. Dle tohoto grafu se 400 ppm rozpustí již při 507°C.

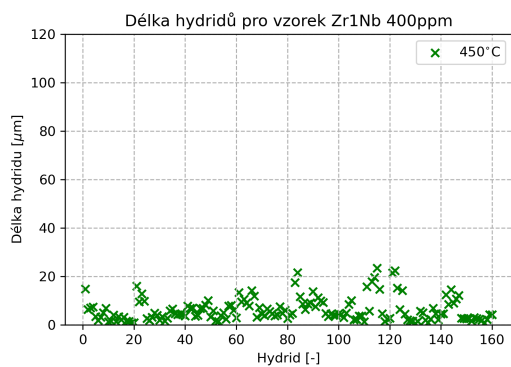
Na snímcích na Obrázcích 5.20 je patrný vliv teploty na délku hydridů. Avšak kvůli krátké době žíhání autor této práce pozoroval shluky hydridů, které se hromadily v místě nejvyššího napětí (viz. Obrázek 5.21) i při 550°C. Stejný pokles v délce hydridů byl pozorován i u vzorku s obsahem vodíku 610 ppm. Na Obrázku 5.22 je graf zaznamenávající délky hydridů pro vzorek s obsahem vodíku 610 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550°C. Rozdíl je v tom, že nebylo dosaženo takové teploty, aby se rozpustil všechen obsah hydridů. Žíhací teplota by musela být o 17°C vyšší.



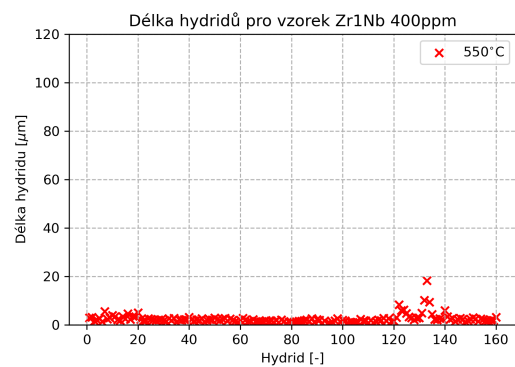
(a) Referenční vzorek



(b) Vzorek vyžíhaný na 350 °C

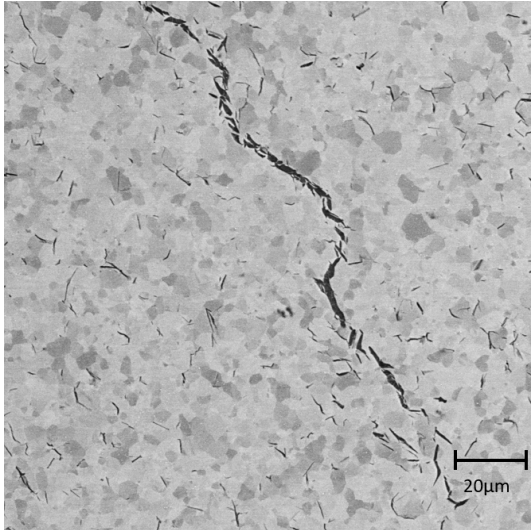


(c) Vzorek vyžíhaný na 450 °C

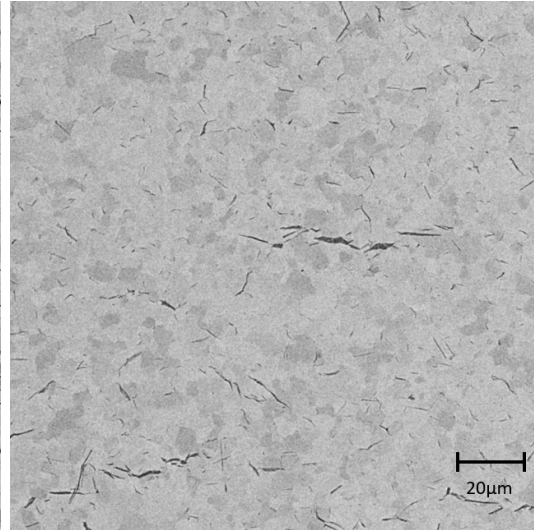


(d) Vzorek vyžíhaný na 550 °C

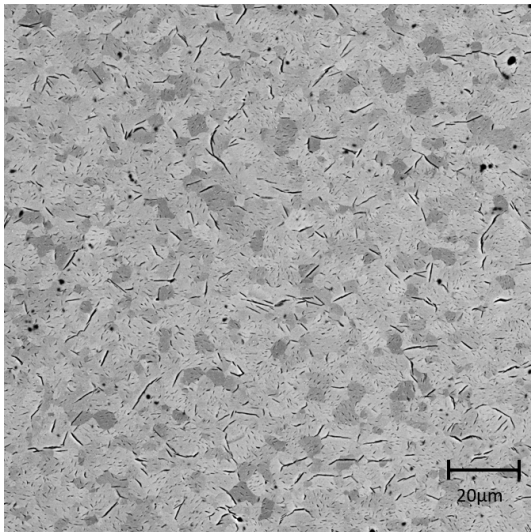
Obrázek 5.19: Graf zaznamenávající délky hydridů pro vzorek 400 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550 °.



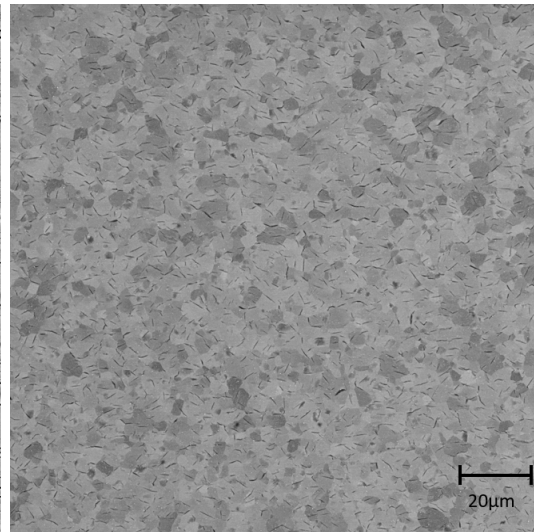
(a) Referenční vzorek



(b) Vzorek vyžíhaný na 350 °C

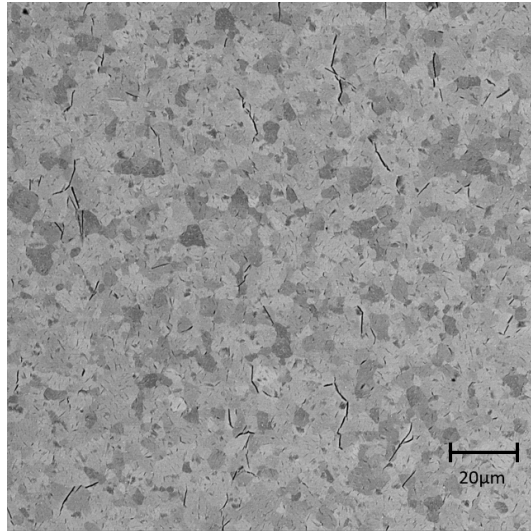


(c) Vzorek vyžíhaný na 450 °C

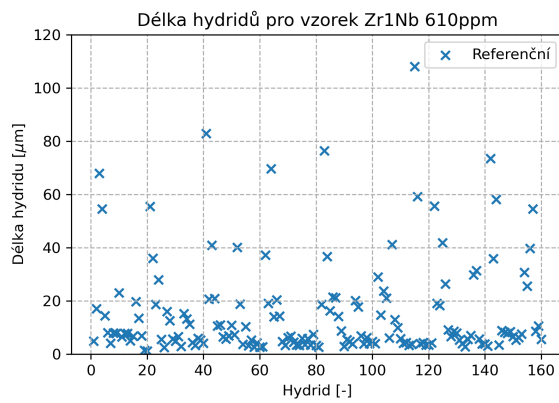


(d) Vzorek vyžíhaný na 550 °C

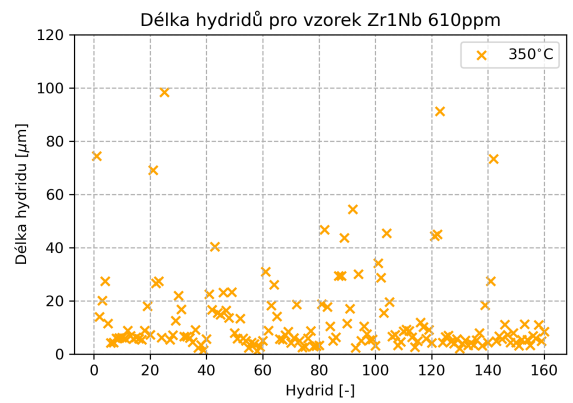
Obrázek 5.20: Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm před a po žíhání.



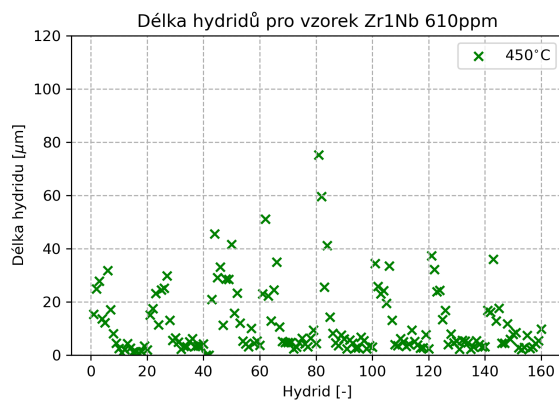
Obrázek 5.21: Snímek ze SEM vzorku Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 550°C - místo nejvyššího napětí.



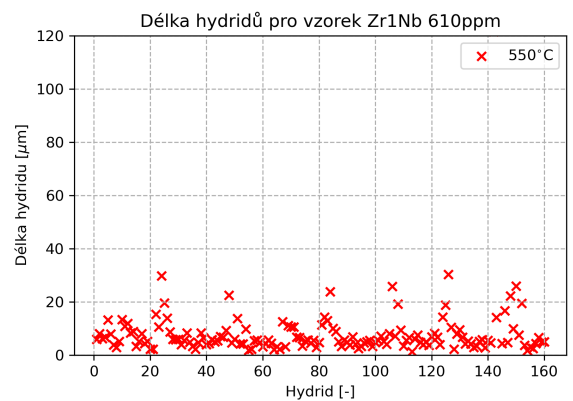
(a) Referenční vzorek



(b) Vzorek vyžíhaný na 350 °C

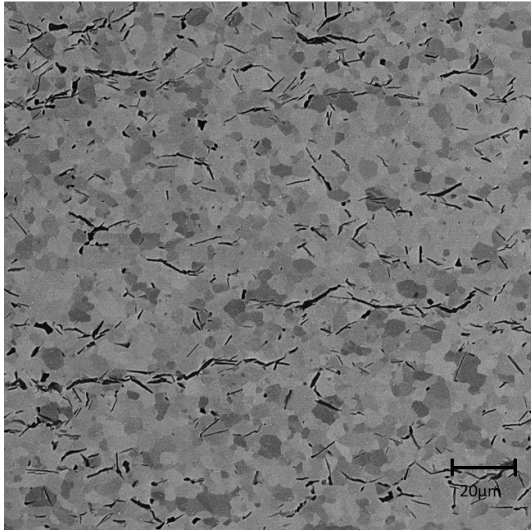


(c) Vzorek vyžíhaný na 450 °C

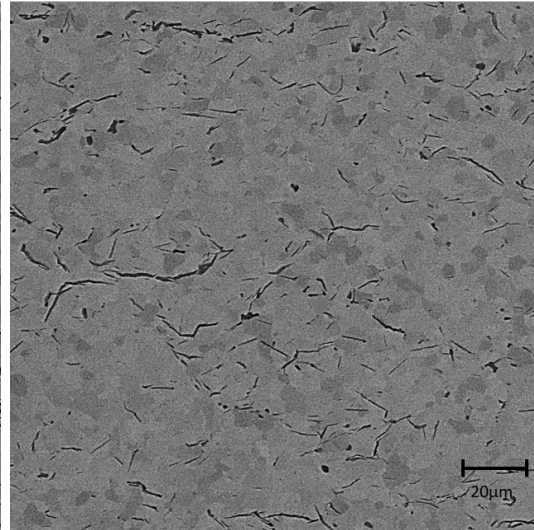


(d) Vzorek vyžíhaný na 550 °C

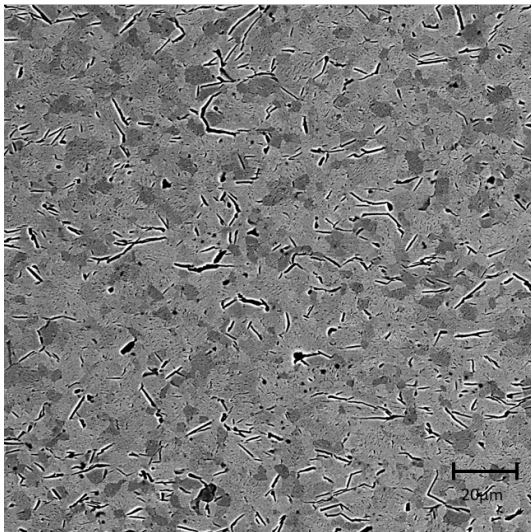
Obrázek 5.22: Graf zaznamenávající délky hydridu pro vzorek 610 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550 °.



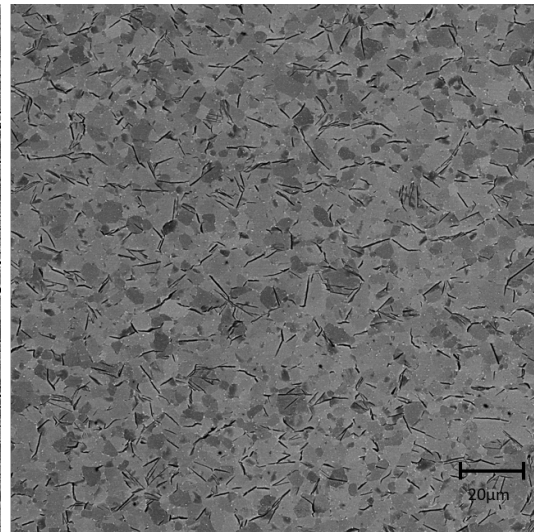
(a) Referenční vzorek



(b) Vzorek vyžíhaný na 350 °C



(c) Vzorek vyžíhaný na 450 °C



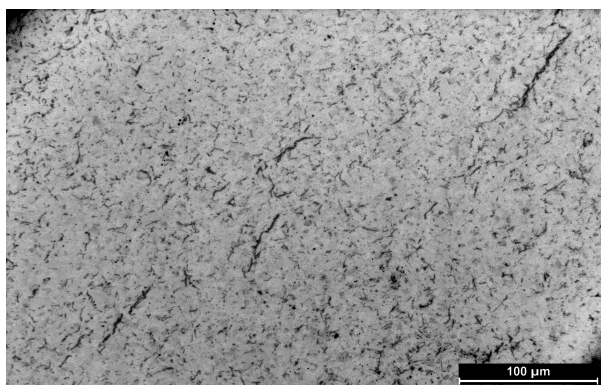
(d) Vzorek vyžíhaný na 550 °C

Obrázek 5.23: Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb s obsahem vodíku 610 ppm před a po žíhání.

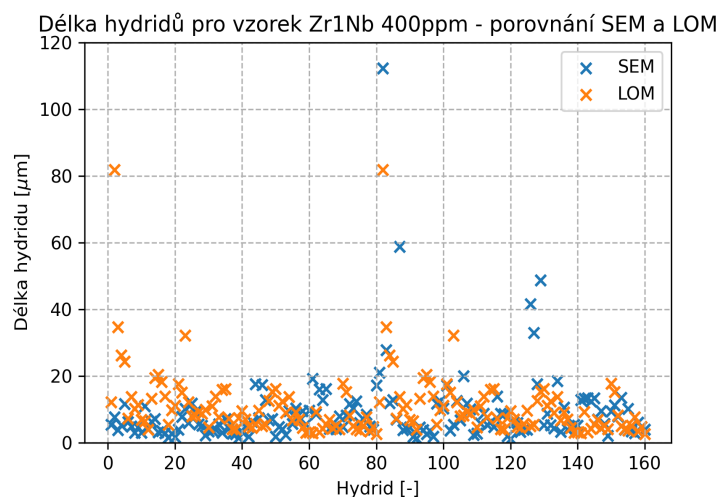
5.3.3 Porovnání snímku ze SEM a z LOM - 400 ppm

Dále byla porovnávána metoda měření délky hydridů pomocí snímků ze SEM a z LOM. Analýza ze snímků z LOM je dána normou ASTM B353-12 [56] a B811-13 [57]. Dle této normy musí být zvětšení 100 až 500 násobné (v této práci bylo použito zvětšení 100x). Na Obrázku 5.24 je snímek referenčního vzorku Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm pořízený pomocí LOM. Na tomto snímku bylo provedeno 160 měření délky hydridů.

Výsledky analýzy pomocí SEM a LOM byly porovnány a výsledky vyneseny do grafu 5.25. Je patrné, že výsledky jsou srovnatelné. Výhodou SEM analýzy je větší přesnost a identifikace, zda hydrid je intra-granulární nebo inter-granulární. Další výhodou je, že při teplotách nad mezí rozpustnosti (pro 400 ppm je tato teplota 507°C) je pomocí snímků SEM možné pozorovat i velmi malé hydridy (pod desetiny μm), které pomocí LOM a daném způsobu leptání není možno vidět. Nejpřesnější však zůstává analýza pomocí EBSD, jejíž výhody budou popsány v dalších kapitolách.



Obrázek 5.24: Snímek vzorku s obsahem 400 ppm pořízený pomocí LOM.



Obrázek 5.25: Porovnání metod měření délky hydridů pomocí snímků ze SEM a LOM.

5.3.4 Plošné zastoupení hydridů

Výsledky pro vzorek s obsahem vodíku 400 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550°C jsou zaznamenány v Tabulkách 5.9 až 5.12.

Výsledky pro vzorek s obsahem vodíku 610 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550°C jsou zaznamenány v Tabulkách 5.13 až 5.16.

Na základě těchto výsledků můžeme konstatovat, že celkový plošný podíl hydridů zůstává zachovaný pro všechny vzorky 400 a 610 ppm. U vyžíhaných vzorků na 550°C je distribuce hydridů rovnoměrná po celém obvodu vzorku, díky rozpouštění hydridových precipitátů - věnců.

Snímek 400 ppm_{ref}	plošný podíl hydridů [%]
1	1,86
2	1,96
3	2,73
4	3,38
5	1,56
6	2,20
7	1,65
8	1,74

Tabulka 5.9: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM referenčního nevyžíhaného vzorku s obsahem vodíku 400 ppm.

Snímek 400 ppm_{350C}	plošný podíl hydridů [%]
1	1,76
2	1,50
3	1,85
4	1,76
5	2,00
6	1,87
7	1,90
8	2,20

Tabulka 5.10: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 350°C.

Snímek 400 ppm_{450C}	plošný podíl hydridů [%]
1	3,00
2	2,73
3	2,80
4	3,18
5	3,00
6	3,80
7	2,75
8	3,00

Tabulka 5.11: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 450°C.

Snímek 400 ppm_{550C}	plošný podíl hydridů [%]
1	2,54
2	3,00
3	2,70
4	2,74
5	1,75
6	3,78
7	3,34
8	3,00

Tabulka 5.12: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 550°C.

Snímek 610 ppm_{ref}	plošný podíl hydridů [%]
1	4,44
2	2,82
3	4,65
4	4,38
5	4,38
6	3,34
7	4,13
8	3,90

Tabulka 5.13: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm.

Snímek 610 ppm_{350C}	plošný podíl hydridů [%]
1	2,28
2	2,29
3	4,70
4	5,10
5	5,62
6	4,38
7	6,23
8	5,82

Tabulka 5.14: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 350°C.

Snímek 610 ppm_{450C}	plošný podíl hydridů [%]
1	4,19
2	4,42
3	4,61
4	3,50
5	4,00
6	4,55
7	4,57
8	4,00

Tabulka 5.15: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 450°C.

Snímek 610 ppm_{550C}	plošný podíl hydridů [%]
1	3,63
2	4,82
3	3,59
4	4,70
5	3,93
6	4,60
7	3,80
8	4,80

Tabulka 5.16: Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 550°C.

5.3.5 Určení velikosti zrn pomocí planimetrické metody - BSE X EBSD

Velikost zrna byla určována pomocí snímků ze SEM s použitím BSE detektoru. Snímky pro referenční vzorek jsou na Obrázcích B.7 v příloze, pro vzorek s obsahem vodíku 400ppm na Obrázcích 5.20 a pro vzorek s 610 ppm jsou vidět na Obrázcích 5.23. Velikost zrna byla určována planimetrickou metodou. Jak již bylo řečeno, z každého vzorku bylo pořízeno 8 snímků, které byly vyhodnocovány pomocí programu ImageJ. Výsledky velikosti zrna spolu se směrodatnou odchylkou A.4 jsou zaznamenány v Tabulce 5.17.

vzorek Zr1Nb	d [μm]	$\bar{\sigma}$
0ppm _{ref}	4,78	0,11
0ppm _{350°C}	4,75	0,13
0ppm _{450°C}	5,12	0,14
0ppm _{550°C}	4,83	0,17
400ppm _{ref}	4,96	0,12
400ppm _{350°C}	4,67	0,04
400ppm _{450°C}	4,32	0,14
400ppm _{550°C}	4,55	0,13
610ppm _{ref}	4,79	0,04
610ppm _{350°C}	5,10	0,13
610ppm _{450°C}	4,70	0,12
610ppm _{550°C}	4,30	0,12

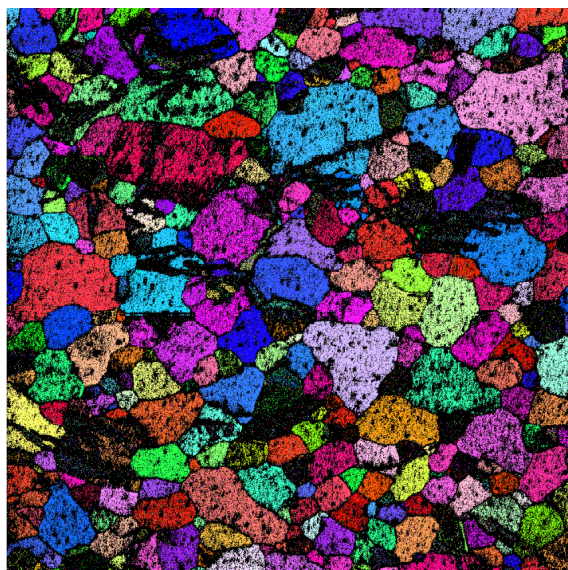
Tabulka 5.17: Tabulka zaznamenávající vypočtenou velikost zrna pro jednotlivé vzorky s různým obsahem vodíku a teplotou žíhání: d [μm] je střední průměr zrna a $\bar{\sigma}$ je směrodatná odchylka.

Z Tabulky 5.17 i ze snímků můžeme konstatovat, že nepozorujeme změnu mikrostruktury - střední průměr zrna zůstává stejný $\approx 4,72 \mu\text{m}$.

5.3.6 Porovnání s EBSD analýzou

Planimetrická metoda pomocí snímků z BSE byla porovnána s dvěma snímky referenčních vzorků (400 a 610 ppm) po EBSD analýze. EBSD analýza byla volena kvůli špatné rozlišitelnosti hranic zrn ze SEM snímků pomocí BSE detektoru. EBSD mapa pro vzorek 610 ppm je vidět na Obrázku 5.26. Na tomto Obrázku je EBSD IPF mapa ve směru X. Tyto mapy využívají barevného RGB kódování pro zobrazení vztahu orientace krystalové mřížky vůči zvolenému směru vzorku. V použité mapě červená znaší $\langle 0001 \rangle \parallel \text{ND}$, zelená $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle \parallel \text{ND}$ a modrá $\langle 01\bar{1}0 \rangle \parallel \text{ND}$. ND označuje normálový směr kolmý k rovině vzorku.

Z EBSD analýzy byla určena velikost zrna pro 400ppm $3,57 \mu\text{m}$ a pro 610ppm $3,92 \mu\text{m}$. EBSD mapa obsahuje mnoho nedifraktujících bodů, proto není dostatečně kvalitní. Analýzu navíc ztěžuje přítomnost hydridů, které použitý program AZTEC pro zpracování EBSD map nedetekuje. Přítomnost hydridů také limituje možnosti postprocessingu - čili následného vyhlazování EBSD mapy. Další vliv na výslednou



Obrázek 5.26: EBSD mapa vzorku 610 ppm: IPF X.

hodnotu středního průměru velikosti zrna může mít statistika z menší plochy vzorku. Ačkoliv i přes své nedostatky se výsledky v rámci chyby lépe schodují s hodnotou v literatuře [58].

Velkou výhodnou analýzy EBSD je možnost zjištění orientace zrn ve vzorku. Tato analýza by byla zajímavá pro jednotlivé vyžíhané vzorky, jelikož během žíhání se orientace zrn ve vzorku mění.

Působení žíhací teploty tedy nemělo vliv na změnu mikrostruktury Zr1Nb. Jediné, co je možné pozorovat, je postupné rozpouštění hydridů u vzorků s obsahem vodíku 400 a 610 ppm. Velikost zrna Zr1Nb dle literatury [58] je $2,97 \mu\text{m} \pm 1,94 \mu\text{m}$. Nepřesnost měření pomocí SEM snímků byla způsobena malou kvalitou pořízených snímků a následnou špatnou rozlišitelností jednotlivých zrn. Nepřesnost měření pomocí EBSD analýzy byla způsobena špatně vyleštěným vzorkem a přítomností hydridů, které program AZTEC nedetekoval.

5.3.7 Souhrn

Byla provedena zkouška mikrotvrlosti u referenčních vzorků s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm. Výsledky jsou uvedeny na Obrázku 5.14. Tyto hodnoty bohužel nemohly být zobrazeny do 2D reprezentace, jelikož indentor neuložil souřadnice bodů jednotlivých indentů. I přesto v určitých místech je vidět lokální zvýšení mikrotvrlosti a to právě v oblastech nejvyšší plastické deformace.

Dále byla zkoumána mikrotvrlost u vzorků vyžíhaných na 350°C. U vzorku 0 ppm je zřejmé zvýšení mikrotvrlosti v oblasti nejvyšší plastické deformace. Toto napětí způsobené plastickou deformací se nepodařilo vyžít. Lokální zvýšení napětí je patrné i u vzorků žíhaných na 350, 450 a 550°C po dobu 3 hodin. Stejně jako u vzorku bez obsahu vodíku, tak i u vzorků s obsahem 400 ppm a 610 ppm je vidět lokální zvýšení mikrotvrlosti v oblasti plastické deformace.

Poté byla zkoumána mikrotvrlost u vzorků vyžíhaných na 450°C. Jak již bylo zmíněno, u vzorku bez obsahu vodíku je zřejmé lokální zvýšení mikrotvrlosti v části s nejvyšší plastickou deformací. Vlivem žíhání bylo u tohoto vzorku pozorováno zvýšení mikrotvrlosti. U vzorku s obsahem vodíku 400ppm byla tato analýza ztížena rozpouštěním hydridů, které se začaly distribuovat po obvodu celého vzorku. Při teplotě 450°C se rozpustí dle grafu na Obrázku 3.6 70% hydridů ve vzorku s obsahem vodíku 400 ppm. Je tedy možné, že zvýšená mikrotvrlost byla způsobena indentem do hydridu (viz. Obrázek B.3 v příloze). Tentýž problém pak nastává i u vzorku s obsahem vodíku 610 ppm, v případě kterého se rozpustilo 46% hydridů (viz. Obrázek B.4 v příloze).

Dále byly zkoumány vzorky vyžíhané na 550°C. U vzorku bez obsahu vodíku je zřejmé snížení mikrotvrlosti po obvodu vzorku. Stále však lokální zvýšení mikrotvrlosti v místě plastické deformace přetrvává. U vzorku s obsahem vodíku 400 ppm došlo k úplnému rozpuštění hydridů. Tyto hydridy se pravidelně rozdistribovaly po obvodu vzorku. Právě kvůli tomu již není možné určit místo plastické deformace. Autor této práce se domnívá, že pokud je zvýšení mikrotvrlosti možné pozorovat po celé tloušťce vzorku, jedná se právě o místo s plastickou deformací. Pokud je zvýšení mikrotvrlosti situováno pouze na vnějším či vnitřním okraji vzorku, jedná se o zvýšení mikrotvrlosti vlivem hydridu. Avšak po obvodu vzorku došlo k snížení mikrotvrlosti v porovnání se vzorkem vyžíhaným na 450°C. To je dáno tím, že při 550°C se vyžítal větší počet dislokací a snížilo se napětí ve vzorku.

Stejný problém pak nastává i u vzorku s obsahem vodíku 610 ppm. Rozdíl je v tom, že u tohoto vzorku nedošlo k plnému rozpuštění všech hydridů, ale pouze k 86%.

Vzorky byly analyzovány pomocí SEM. Potvrdily se stejné výsledky jako u nedeformovaných vzorků, tedy že na střední průměr zrna neměla žíhací teplota vliv. Mikrostruktura se tedy nezměnila ze stejného důvodu jako u vzorků nedeformovaných - krátká doba žíhání a nedosažení rekrystalizační teploty. Avšak bylo pozorováno postupné rozpouštění hydridů. Dle křivky 3.6 se při teplotě 550°C rozpustilo veškeré množství hydridů ve vzorku s 400 ppm. Dále také téměř všechno obsažené množství, tj. 540 ppm, hydridů ve vzorku 610 ppm. K dosažení plného rozpuštění u tohoto vzorku by bylo třeba zahřát vzorek o $\approx 17^\circ\text{C}$ více.

U referenčních vzorků pozorujeme shluky hydridů (tzv. hydridové věnce). Stejně shluky pozorujeme i u vzorků vyžíhaných na 350°C. Při 350°C se rozpustí pouze 100

ppm vodíku obsaženého ve vzorku. Nad 450°C začíná být rozpouštění hydridů na snímcích více patrné. Plošný podíl hydridů zůstává stejný, jen u vyžíhaných vzorků je distribuce rovnoměrná. Výsledné hodnoty plošných podílů a středního průměru zrna jsou zaznamenány v Tabulce 5.18.

Dále byla porovnávána metoda měření délky hydridů pomocí SEM a LOM. Výsledky obou analýz byly shodné.

Kvůli špatnému rozlišení a rozpoznávání zrn pomocí snímků ze SEM byla vyzkoušena metoda analýzy použitím EBSD detektoru. Pomocí analýzy EBSD jsou přesně vidět hranice zrn. Bohužel vzorky byly pro tuto analýzu špatně naleptány a spousta míst nedifraktovalo. Dále analýzu komplikovala přítomnost hydridů, které nebyly použitým programem rozpoznány.

vzorek Zr1Nb	d [μm]	$\bar{\sigma}_d$	plošný podíl hydridů [%]
0ppm _{ref}	4,78	0,11	-
0ppm _{350°C}	4,75	0,13	-
0ppm _{450°C}	5,12	0,14	-
0ppm _{550°C}	4,83	0,16	-
400ppm _{ref}	4,96	0,21	2,14
400ppm _{350°C}	4,67	0,20	2,83
400ppm _{450°C}	4,32	0,13	3,04
400ppm _{550°C}	4,32	0,14	2,82
610ppm _{ref}	4,79	0,04	4,13
610ppm _{350°C}	5,10	0,17	4,55
610ppm _{450°C}	4,70	0,10	4,22
610ppm _{550°C}	4,30	0,20	4,23

Tabulka 5.18: Tabulka zaznamenávající shrnutí výsledků pro deformované vzorky s obsahem vodíku 0, 400 a 610ppm referenční a vyžíhané na 350, 450 a 550°C: d je střední průměr zrna spolu se směrodatnou odchylkou $\bar{\sigma}$ a plošný podíl hydridů.

Diskuze

Nejprve byl zkoumán vliv žíhání na změnu mikrotvrlosti u referenčního vzoru slitiny Zr1Nb. Žíhání na teplotu 350, 450 a 550°C nemělo vliv na změnu mikrotvrlosti zirkoniové slitiny Zr1Nb, jelikož nebylo dosaženo teploty rekrystalizační (nad 600°C) nebo doba žíhání nebyla postačující pro viditelné změny v mikrostruktuře. Mikrostruktura slitiny Zr1Nb byla zkoumána před a po žíhání. Dle výsledků nebyla pozorována změna mikrostruktury a střední průměr zrna zůstal stejný, což potvrzují výsledky mikrotvrlosti a analýza deformovaných trubek žíhaných na stejných teplotách, tj. 350, 450 a 550°C.

Analýza střední velikosti zrna byla provedena za použití BSE zobrazení. Pro nedeformované vzorky bez obsahu vodíku vyšla průměrná velikost zrna 4,56 μm . Dle literatury je velikost zrna Zr1Nb $2,97 \pm 1,94 \mu\text{m}$. Vypočtená velikost zrna je tedy v toleranci s literaturou. Nepřesnost mohla být způsobena špatným rozlišením snímků a následným nepřesným určováním hranic zrn. Proto se autor této práce rozhodl pro porovnání s EBSD analýzou.

Pomocí EBSD analýzy jsou lépe rozlišitelná hranice zrn a navíc lze získat informaci o orientaci zrna. Vzhledem k přítomnosti velkého množství hydridů EBSD mapa povrchu vzorku obsahovala mnoho nedifraktujících bodů, proto vyhodnocování mapy bylo obtížné a automatický výpočet velikosti zrn pomocí programu AZTEC neeliminovat přítomnost hydridů v mikrostruktuře. Průměrná velikost zrna pomocí EBSD vyšla 3,75 μm , což se liší od výsledku analýzy BSE snímků přibližně o 1 μm . Tento rozdíl může být také způsoben menším analyzovaným povrchem EBSD analýzy a tedy i menší statistikou. Pomocí SEM byl analyzován povrch 3030 μm^2 , na rozdíl od EBSD analýzy, kde byl analyzován povrch o obsahu 2400 μm^2 .

Snímek ze SEM pomocí BSE detektoru je vhodný pro určení délky a orientace hydridu, ale hranice zrn jsou špatně rozlišitelná od sebe. Méně výrazná jsou nejen hranice zrn, ale i rozdíl „šedi“ mezi jednotlivými zrny způsobený chemickým kontrastem.

Jak již bylo zmíněno, EBSD analýza poskytuje informaci i o orientaci zrn. Proto by využití EBSD analýzy bylo přínosnější hlavně pro vzorky po žíhání se zvýšeným obsahem vodíku. Získala by se tak přesnější informace o velikosti zrn a změně orientace zrna vlivem teploty, deformace a také rozložení napětí způsobené hydridací a deformací. EBSD analýza by mohla být přínosná i pro hodnocení délky hydridů a rozlišení hydridu inter-granulárního či intra-granulárního. Dále také pro určení o jakou fázi hydridu se jedná, zda o fázi ε , δ nebo γ . K tomu by však bylo třeba rozšíření použitého programu AZTEC o mřížkové parametry těchto tří hlavních druhů hydridů nebo použití pokročilejších výpočetních programů.

Následně bylo pozorováno rozpouštění hydridů vlivem teploty u vzorků s obsahem

vodíku 400 a 610 ppm. Nad 550°C se rozpustily všechny hydridy u vzorku s obsahem 400 ppm a 89% hydridů u vzorku 610 ppm. K úplnému rozpuštění hydridů u tohoto vzorku by musela být dosažena teplota přibližně o 20°C vyšší. Výsledky ukázaly, že hydridy se rozpouštějí rovnoměrně. Žíhání vzorků mělo za důsledek pravidelnou distribuci hydridů po celém obvodu vzorku. Rozpustily se tedy hydridové větve a větší precipitáty hydridů. Rozpuštění hydridů bylo ověřováno pomocí plošného podílu a měření délky hydridů na jednotlivých snímcích a pro jednotlivé vzorky. Bylo zjištěno, že celkový plošný podíl hydridů zůstává stejný, avšak délky hydridů se zkracují. Zkrácená délka hydridů mohla být způsobena šokovým kalením vzorku vodou o pokojové teplotě. Zajímavým podnětem k dalšímu zkoumání by bylo porovnání vzorků kalených šokově ve vodě se vzorky, které by byly chlazené pozvolně na vzduchu. Pravděpodobně by tím došlo opět k větší precipitaci hydridů na základě výsledků pozorování referenčních nevyžíhaných vzorků, které byly právě chlazené na vzduchu.

Měření délky hydridů ze snímků pořízených pomocí SEM bylo porovnáno s měřením délky hydridů na snímku pořízených z LOM dle normy ASTM. Na základě výsledků jsou obě metody srovnatelné. K lepšímu hodnocení kladů a záporů těchto metod by byl třeba větší počet měření a také určení přesného místa vzorku a měření stejných hydridů. Výhodou metody SEM je možnost detailnějšího popisu hydridu - například zda prochází skrz zrno, tzn. intra-granulární či po hranicích zrn, neboli inter-granulární. Také u vzorků vyžíhaných na 450°C a 550°C bylo možné pozorovat postupné rozpouštění hydridů, což ze snímku LOM možné nebylo.

Dále byl zkoumán vliv hydridů na mechanické vlastnosti materiálu. Byly realizovány tahové zkoušky pro TR vzorky s obsahem vodíku od 0 do 652 ppm. Z výsledků je zřejmé, že vodík způsobuje křehnutí materiálu a snižuje mez kluzu i mez pevnosti. Výjimkou je vzorek s obsahem vodíku 652 ppm, u něhož došlo k nárůstu meze pevnosti a meze kluzu. Je ale zřejmé, že vzorek je křehčí, jelikož se zmenšila plocha pod křivkou v grafu. Tento nárůst meze kluzu i pevnosti byl způsoben větší koncentrací hydridů, které zpevnily obvod vzorku. Vyšší pevnost byla pravděpodobně dána také větší tloušťkou oxidické vrstvy vzorku, který byl předoxidován.

Na konec byla zkoumána tloušťka oxidické vrstvy v závislosti na obsahu vodíku. Z výsledků bylo možné pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem vodíku rostla i tloušťka oxidické vrstvy. Tato závislost byla proložena pomocí křivky $y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$. Byly vypočteny koeficienty fitu $a = 2,00 \cdot 10^{-7}$, $b = -2,34 \cdot 10^{-4}$, $c = 8,88 \cdot 10^{-2}$, $d = 3,80 \cdot 10^{-1}$. Zvyšující se tloušťka oxidu se zvyšujícím se obsahem vodíku odpovídá závislosti hmotnostního přírůstku na době expoziční, která je zobrazena na Obrázku 2.1.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala palivovým pokrytím a to zejména slitinou Zr1Nb, která se běžně používá v českých jaderných reaktorech.

V teoretické části popisuje hlavní kritéria, která musí splňovat materiál použitý pro palivové pokrytí až po nejpoužívanější zirkoniové slitiny. Následně se věnuje degradačním mechanismům a poškození, kterým může tato první ochranná bariéra jaderného reaktoru podléhat. Především se věnuje vlivu hydridace na mechanické a mikrostrukturní vlastnosti zirkoniových slitin.

Experimentální část této práce se zabývá mechanickými vlastnostmi a studiem mikrostruktury zirkonivé slitiny Zr1Nb. Tyto vlastnosti byly zkoumány pomocí měření mikrotvrdosti a použitím elektronové mikroskopie.

Nejprve byl zkoumán vliv teplot od 350 do 550°C na mikrostrukturu a mikrotvrdost. Výsledky byly vždy porovnány s referenčním vzorkem. Vyhodnocení výsledku ukázalo, že tyto žíhací teploty nemají vliv na mikrostrukturu - střední průměr zrna zůstal stejný. Toto zjištění platilo jak pro vzorky nedeformované, tak pro vzorky deformované.

Následně byly na předoxidovaných vzorcích s různým obsahem vodíku realizovány zkoušky tahem a poté měřena tloušťka oxidické vrstvy v nepoškozené části jednotlivých vzorků. Se zvyšujícím se obsahem vodíku ve vzorku klesala mez kluzu i mez pevnosti. Byl tedy pozorován vliv vodíkové křehkosti. U vzorku s obsahem vodíku 652 ppm došlo k výraznějšímu zvýšení meze kluzu i meze pevnosti oproti ostatním vzorkům s menším obsahem vodíku, ale materiál se stal křehčím. Nárůst pevnosti byl způsoben vyšším obsahem vodíku, který zpevnil obvod vzorku. Vliv na zpevnění mělo pravděpodobně i předoxidování, díky kterému došlo k vytvoření oxidické vrstvy, která vzorek zpevnila. Dále byla měřena tloušťka oxidické vrstvy. Naměřená hodnota se shodovala s hodnotou teoretickou. Z výsledků bylo možné pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem vodíku rostla i tloušťka oxidické vrstvy. Tato závislost byla proložena pomocí křivky $y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$. Bylo zjištěno, že závislost zvyšující se tloušťky oxidu se zvyšujícím se obsahem vodíku odpovídá závislosti hmotnostního přírůstku na době expozice, která je zobrazena na Obrázku 2.1..

Nakonec byl sledován vliv teploty a plastické deformace na zastoupení hydridů ve vzorcích s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm po čtyřbodovém ohybu. Výsledky mikrotvrdosti ukázaly, že plastická deformace způsobuje lokální zvýšení mikrotvrdosti u všech vzorků. Lokální zvýšení mikrotvrdosti v místě nejvyšší plastické deformace přetrvávalo i po žíhání deformovaných vzorků na 350, 450 a 550°C. Nicméně bylo pozorováno snížení napětí vyžíhaných vzorků na 550°C po celém obvodu, jelikož došlo ke snížení množství dislokací a rovnoměrné distribuci

hydridů malé délky. Lokální zvýšení mikrotvrlosti nebylo zcela vyžiháno kvůli nízké teplotě a krátké době žihání.

Vystavení deformovaných vzorků s obsahem vodíku 0, 400 a 610 ppm teplotě 350, 450 a 550°C mělo za důsledek postupné rozpouštění hydridů. Plošný podíl hydridů zůstal stejný, ale při zvyšující se teplotě se hydridy rovnoměrně distribuovaly po obvodu vzorku, jelikož kvůli šokovému kalení ve vodě o pokojové teplotě neměly čas se spojovat a tvořit větší precipitáty. Hydridy se shlukují v místě s nejvyšším napětím, tj. v místě nejvyšší plastické deformace. Tyto shluky byly pozorovány i u vzorku s obsahem 400 ppm po žihání na 550°C.

K doplnění výše zmíněných výsledků pro žihané vzorky by mohly být dále použity detailnější mikrostrukturní analýzy v oblasti elektronové mikroskopie. Například EBSD analýza by poskytla podrobnější informace o reorientaci zrna i hydridů vlivem teploty.

Literatura

- [1] **World Nuclear Assotiation.** *Nuclear Power in the World Today.* [online] říjen 2021. [citováno 15. říjen 2021]. Dostupné z: <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>
- [2] **Svět energie.** *Vzdělávací portál ČEZ, TRVALÝ A DLOUHODOBÝ PROVOZ JADERNÉ ELEKTRÁRNY (LTO).* [online]. [citováno 30. května 2022]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/jaderne-elektrarny/jaderna-elektrarna-podrobne/zivotni-cyklus-elektrarny/trvaly-a-dlouhodoby-provoz-je>
- [3] **World Nuclear Assotiation.** *How is uranium made into nuclear fuel?.* [online]. [citováno 5. listopad 2021]. Dostupné z: <https://www.world-nuclear.org/nuclear-essentials/how-is-uranium-made-into-nuclear-fuel.aspx>
- [4] **World Nuclear Assotiation.** *Encyklopedie energetiky.* [online]. [citováno 5. listopad 2021]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/03/tableta_6.html
- [5] **RNDr. Mariia Zimina, Ph.D., Giuseppe Giovanni Scatigno PhD CEng MIMMM, Mgr. Jan Klouzal, Ing. Martina Malá.** *Mechanical and Microstructural Studies of Zr-1Nb Alloy Cladding for Fuel Rods,* Časopis jaderná energie. jadernaenergie. [online] září 2020. [citováno 15. říjen 2021]. Dostupné z: [https://jadernaenergie.online/wp-content/uploads/2020/09/CVR\\$_\\$casopis\\$_\\$jaderna\\$_\\$energie\\$_\\$S.pdf](https://jadernaenergie.online/wp-content/uploads/2020/09/CVR$_$casopis$_$jaderna$_$energie$_$S.pdf).
- [6] **Ronald B. Adamson, Christopher E. Coleman, Malcolm Griffiths.** *Irradiation creep and growth of zirconium alloys: A critical review, Journal of Nuclear Materials,* Volume 521, 2019, Pages 167-244, ISSN 0022-3115. [online]. [citováno 15. říjen 2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.021>.
- [7] **Jansa Zdeněk, Bc..** *VLIV TEPELNÉHO PŮSOBENÍ NA MIKROSTRUKTURU A VLASTNOSTI ZIRKONIOVÝCH SLITIN* Plzeň, 2018. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [8] **Olga Bláhová, Rostislav Medlín, Jan Říha.** *HODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY A LOKÁLNÍCH MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ*

ZIRKONIOVÝCH SLITIN, METAL 2009. Ostrava: TANGER, 2009. s. 359-365. ISBN: 978-80-87294-10-9

- [9] **COX, B.** *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys.* Journal of Nuclear Materials 2005, 336, p. 331 - 368.
- [10] **Virágová Pavla.** *Hodnocení lokálních mechanických vlastností a mikrostrukturních změn zirkoniových slitin po vysokoteplotní oxidaci* Plzeň, 2017. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [11] **ATI.** *Reactor Grade Zirconium, Yirconium Alloys,* Technical Data Sheet. [online]. [citováno 31. květen 2022]. Dostupné z: https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/zirconium/alloy/Zr_nuke_waste_disposal_v2.pdf
- [12] **KURSA, M., SZURMAN, I.,** *Materiály pro jadernou techniku* [učební text]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 2013
- [13] **Fabien Onimus and Sylvie Doriot and J.-L. Béchade.** *3.01 - Radiation Effects in Zirconium Alloys,* Rudy J.M. Konings,Roger E. Stoller, Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition), Elsevier, Second Edition, Oxford, pages 1-56, 2020, ISBN: 978-0-08-102866-7. [online]. [citováno 15. říjen 2021]. Dostupné z <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11759-X>
- [14] **World Nuclear Assotiation.** *Zirkonium jako materiál nezbytný pro jadernou energetiku.* [online]. [citováno 1. listopad 2021]. Dostupné z: <http://proatom.luksoft.cz/view.php?cisloclanku=2009010002>
- [15] **Bragg-Sitton, Shannon.** *Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Technical Program Plan.* Light Water Reactor Sustainability Program, U.S. Department of Energy. Idaho Falls, ID : Idaho National Laboratory, 2012. External Report. INL/MIS-12-25696.
- [16] **Kurt A. Terrani.** *Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges,* Journal of Nuclear Materials, Volume 501, 2018, Pages 13-30, ISSN 0022-3115. [online]. [citováno 30. duben 2022]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.043>
- [17] **Nuclear Power.** *Fuel Cladding – Cladding Tube.* [online]. [citováno 3. prosinec 2021]. Dostupné z: <https://www.nuclear-power.com/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/fuel-assembly/fuel-cladding-cladding-tube/>
- [18] **Göhr, H.** *Impedance studies of the oxide layer on zircaloy after previous oxidation in water vapour at 400 °C.* Electrochimica Acta 1993, 38, 1961-1964.
- [19] **E. HILLNER.** *Corrosion of Zirconium Based Alloys: an Overview,* Zirconium in the nuclear Industry, Third conference ASTM STP 633, pp 211-235, (1977).

- [20] **Ahmed Aly, Kyle Gamble, Maria Avramova, Richard Williamson, Kostadin Ivanov.** *Modeling 3D Hydrogen Diffusion And Localized Hydride Formation In Zirconium Alloy Cladding Using High Fidelity Multi-Physics Coupled Codes.* M&C 2017 - International Conference on Mathematics and Computational Methods Applied to Nuclear Science and Engineering, Jeju, Korea, April 16-20, 2017, on USB (2017). [online]. [citováno 31. květen 2022]. Dostupné z: https://www.kns.org/files/int_paper/paper/MC2017_2017_9/P357S09-03AlyA.pdf
- [21] **Tikare, Veena Weck, Philippe Schultz, Peter Clark, Blythe Mitchell, John Glazoff, Michael Homer, Eric.** (2014). *Documentation of Hybrid Zirconium Hydride Model for Incorporation into Moose-Bison and Validation Strategy.* 10.13140/2.1.3092.1606.
- [22] **Siddharth Suman, Mohd. Kaleem Khan, Manabendra Pathak, R.N. Singh, J.K. Chakravartty.** *Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts.* International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 17, 2015, Pages 5976-5994, ISSN 0360-3199. [online]. [citováno 31. květen 2022]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.049>.
- [23] **C. E. Coleman, D. Hardie.** *Some observation on the fracture characteristics of hydrided α -Zirconium,* Journal of the Less Common Metals, Vol.10, (1965), 12.
- [24] **L.A. Simpson.** *Criteria for Fracture Initiation at Hydrides in Zirconium-2.5 Pct Niobium Alloy,* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.12, (1981), 2113.
- [25] **C.E. Coleman, D.Hardie.** *The hydrogen embrittlement of α -zirconium—A review,* Journal of the Less Common Metals, Vol. 11, (1966), 168.
- [26] **C.E. Elles.** *Hydride precipitation in zirconium alloys,* Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, (1968), 129.
- [27] **Byun, Thak Sang Hashimoto, Naoyuki.** (2006). *Strain Localization in Irradiated Materials.* Nuclear Engineering and Technology. 38.
- [28] **Lafchiev, K.I., Johnson, K.D., Jademias, D.G., Shevyakov, A.Yu., Dolgov, A.B., Ugryumov, A.V.** *Post irradiation examinations of three TVEL fuel rods irradiated in Ringhals NPP during three reactor cycles.* Russian Federation: AO GNTs NIIAR., (2019).
- [29] **Fidleris, V.** (1980). *Irradiation growth in zirconium alloys: a review (AECL-7053).* Canada
- [30] **LOŠÁK P.** *Řízení životnosti procesních zařízení v průmyslové praxi.* Brno, 2016. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [31] **Was, Gary S.** *Irradiation Creep and Growth,* Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys, 2017 , Springer New York , 735-791 p.,

[online]. [citováno 31. květen 2022]. Dostupné z: [/https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6_13)

- [32] **Markov, Smirnov, Perepelkin, Polenok, V.** (2003). *Integration of Post-Irradiation Examination Results of Failed WWER Fuel Rods*. 4th International Conference WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support.
- [33] **Li, Bo-Shiuan.** (2013). *Pellet Cladding Mechanical Interactions of Ceramic Claddings Fuels Under Light Water Reactor Conditions*. 10.13140/2.1.2970.3204.
- [34] **TODREAS, Neil E. a Mujid S. KAZIMI.** *Nuclear systems*. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2012. ISBN 9780415802871.
- [35] **Kurt Edsinger and K. Linga Murty.** (2001) *LWR Pellet-Cladding Interactions: Materials Solutions to SCC*. Light Water Reactors, Overview. JOM. 53. 9-13. 10.1007/s11837-001-0079-7.
- [36] **GARZAROLLI, F., R. VON JAN a H. STEHLE** (1979). *The main causes of fuel element failure in water-cooled power reactors*. Atomic Energy Review, 17(1), 31-128.
- [37] **D. R. Olander and S. Vaknin.** *Secondary hydriding of defected zircaloy-clad fuel rods*. Palo Alto: Electric Power Research Institute, 1993.
- [38] **Evdokimov I.A., Likhanskii V., Aliev T.N., Sorokin Anatolii, Kanukova, V.D..** *Secondary hydriding criteria under irradiation conditions* (2011). Nuclear Engineering and Design - NUCL ENG DES. 241. 1414-1420. 10.1016/j.nucengdes.2011.01.043.
- [39] **NÉGYESI, M..** *Kinetika růstu vrstvy α -Zr(O) ve slitině Zr1Nb*. [Diplomová práce]. Praha:České vysoké učení technické v Praze, 2009, 96 s.
- [40] **Nimishakavi Anantha Phani Kiran Kumar.** *HYDRIDE FORMATION IN ZIRCONIUM ALLOYS*, Department of Mining and Materials Engineering McGill University, Montreal, Canada, 2011
- [41] **C.E. Elles** *Hydride precipitates in zirconium alloys* (A review), Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, (1968), 129.
- [42] **H.C. Chu, S.K. Wu, R.C. Kuo.** *Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding*, Journal of Nuclear Materials, Vol.362, (2007), 93.
- [43] **H.C. Chu, S.K. Wu, R.C. Kuo.** *Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding*, Journal of Nuclear Materials, Vol 373, (2008), 319.
- [44] **Vlastimil Vodárek.** *METODA EBSD V ŘÁDKOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPII*. VŠB-Technická Univerzita Ostrava, Škola růstu krystalů 2010. [online]. [citováno 24. duben 2022] Dostupné z https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2010_39Vodarek.pdf

- [45] **Ali, A. S.** . (2020). Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. In: Sen, M. , editor. Nanotechnology and the Environment. [online] 2020. [citováno 31. květen 2022]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/71346doi:10.5772/intechopen.91438>
- [46] **Christopher M. Hefferan, Ph.D.**. *The Characterization Advantage of Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Microscopy*. [online] říjen 2020. [citováno 24. duben 2022]. Dostupné z: <https://www.rjlg.com/materials-insights/the-characterization-advantage-of-electron-backscatter-diffraction-ebsd-microscopy/>
- [47] **ČSN EN ISO 643**. Ocel - Mikrografické stanovení velikosti zrn. Praha: Český normalizační institut, 2013
- [48] **Zkoušky tvrdosti**. [online] 2005. [citováno 24. duben 2022]. Dostupné z: www.ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf.
- [49] **TECHNOR**, technické normy ČSN, ČSN EN ISO 6507-1 (420374), Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda [online]. [citováno 29. květen 2022]. Dostupné z: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iso-6507-1-420374-202512.html#>
- [50] **Ing. Pavel Doležal Doc., Ing. Bohumil Pacal, CSc.** *Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálů*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. [online]. [citováno 2. červen 2022]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/149104/Mikrotvrdost.pdf?seque>
- [51] **Suman Neogy and Dinesh K. Srivastava and Goutam Dey and J. K. Chakravartty and S. R. Banerjee.** (2005). *ANNEALING STUDIES ON Zr-1 Nb AND Zr-1 Nb1 Sn-0 . 1 Fe ALLOYS*.
- [52] **OVMT – Odborné vzdělávání s moderní technikou, Mechanické zkoušky**. [online]. [citováno 2. února 2022]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/41155-0vmt-mechanicke-zkousky.html>.
- [53] **Straumal Boris, Gornakova A., Kucheev Yury, Baretzky B., Nekrasov A.**. (2012). *Grain Boundary Wetting by a Second Solid Phase in the Zr-Nb Alloys*. Journal of Materials Engineering and Performance. 21. 10.1007/s11665-012-0158-7.
- [54] **Xu, C. H. Gao, Wei.** (2000). *Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys*. Material Research Innovations. 3. 231-235.
- [55] **MIKULČÁK, J.** *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. PROMETHEUS, spol. s r.o., 2020. ISBN 978-80-7196-481-0.
- [56] **ASTM INTERNATIONAL**. *Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except*

Nuclear Fuel Cladding). [online]. [citováno 29. květen 2022]. Dostupné z: <https://www.astm.org/standards/b353>

- [57] **ASTM INTERNATIONAL** *Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding*. [online]. [citováno 29. květen 2022]. Dostupné z: <https://www.astm.org/b0811-13r22e01.html>
- [58] **Gávelová Petra, Halodová Patricie, Křivská Barbora, Antunes Corrêa Cinthia, Krejčí Jakub, Ševeček Martin, Rosnecký Vít**. *Microstructure of zirconium fuel claddings: TEM and EBSD studies of as-received and neutronirradiated materials*, Manufacturing Technology, 2020
- [59] **Úvod do zpracování měření**, Laboratorní cvičení ze Základů fyziky, Fakulta technologická, UTB ve Zlíně [online]. [citováno 13. května 2022]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/zakl_fyz/ZF_lab_statistika.pdf

Seznam obrázků

1.1	Krystalografická struktura HCP [6]. basal plane = bazální rovina, prism plane = prizmatická rovina, pyramidal plane = pyramidální rovina.	7
2.1	Schematické znázornění koroze Zircaloy-2 a Zircaloy-4 v teplotním rozsahu 260 až 400°C [19]. Weight Gain = hmotnostní přírůstek, Exposure Time = doba expozice, black = černý, pre-transition cubic = kubická závislost v první fázi, post-transition linear = lineární závislost v druhé fázi.	15
2.2	Rovnovážný binární diagram Zr-H [21]. Temperature = teplota ve °C, Concentration = koncentrace v atm. %, Hydrogen concentration = koncentrace vodíku ve hm. %.	17
2.3	Redistribuce hydridů v palivovém pokrytí. [22] Fuel pelet = palivová peleta, Hydride = hydrid, Hydride rim = Hydridový věnec, Blister = blister, Azimuthal effect = Azimutální účinek, Axial increase = Axiální nárůst, Plenum = průduch, Inter-pelette gap = Mezera mezi peletami.	18
2.4	„Dog-bone shaped“ a TR vzorky po provedení tahové zkoušky. Jedná se o vzorky ze 3. sady ozařování v reaktoru Ringhal 3. Zkoušky byly provedeny ve Švédsku v horkých komorách [28].	19
2.5	Vliv radiačního křehnutí/zpevnění: Tahový diagram Zircaloy-4 před (unirrad.) a po ozáření [27]. Engineering stress = Inženýrské napětí, Elongation = Prodloužení.	19
2.6	Graf závislosti radiačního růstu (Growth) v % v závislosti na obdržené hodnotě dpa pro Zircaloy-2 v rekrystalizovaném stavu (RXA) a po zpracování za studena (CW). Dále pro slitinu ZIRLO(Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) rekrystalizovanou a stress-relived (SRA) [6]. Teplota = 320 °C (593 K).	20
2.7	Jednotlivé fáze tečení [30].	21
2.8	Graf závislosti napětí na čase pro různé fluence v závislosti na čase pro slitinu Zircaloy-4 při teplotě 350°C [6]. Diameter Creep Strain = Deformace průměru při tečení, Time = čas, unirt. = neozářený. . . .	22
2.9	Druhy poškození palivových tyčí: a) debris-fretting, b) grid-to-rod fretting, c) koroze[32].	23
2.10	Chování pelety v palivovém pokrytí [33]. Zircaloy Clad = zirkoniové pokrytí, Fuel Pellet = Palivová peleta.	23

3.1	Rovnovážný diagram Zr-H: α -Zr, β -Zr a δ -H, γ -H, ε -H [39]. Hydrogen content = Obsah vodíku, Temperature = Teplota.	27
3.2	Vzorek Zr1Nb 610 ppm vodíku.	28
3.3	EBSD mapa Zircaloy-4 247 ppm hm. a obsahem α -zirkonia a δ -ZrH [40].	28
3.4	Orientace hydridů v zirkoniové slitině v a) obvodovém (axiálním) a b) radiálním směru [43]. Radial direction = Radiální směr, Circumferential Direction = Obvodový směr.	29
3.5	Struktura HCP Zr s tetraedrickými a oktaedrickými intersticiálními místy [20].	30
3.6	Závislost koncentrace vodíku v případě TSSP a TSSD na teplotě [20]. Concentration (wt.ppm) = Koncentrace, Temperature = Teplota . . .	31
4.1	Schéma SEM [45].	35
4.2	Zjednodušené schéma interakce primárních elektronů se vzorkem [44].	35
4.3	Energiové spektrum emitovaných elektronů. E_{PE} = energie primárních elektronů, LLE = Low Loss Electrons [44].	37
4.4	SEM geometrie pro EBSD analýzu [46]. Polished Sample = Vyleštěný vzorek, Electron Beam = Svazek elektronů, Backscattered Electrons = Zpětně odražené elektrony, Diffraction Pattern = Difrakční obrazce, EBSD Camera = EBSD kamera.	37
4.5	Princip Vickersovy zkoušky [48].	38
4.6	Průběh zkušebního zatížení Vickersovy zkoušky [48].	39
4.7	Skutečný (čárkovaně) a smluvní (plně) tahový diagram [52].	40
4.8	Tahový diagram s nevýraznou mezí kluzu [52].	41
5.1	Výsledky mikrotvrdosti jednotlivých vzorků Zr1Nb.	43
5.2	Část fázového diagramu Zr-Nb. [53]	44
5.3	Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb.	45
5.4	TR vzorky po tahové zkoušce s různým obsahem vodíku.	46
5.5	Smluvní tahový diagram jednotlivých vzorků s různým obsahem vodíku.	47
5.6	Skutečný tahový diagram jednotlivých vzorků s různým obsahem vodíku.	48
5.7	Závislost smluvní meze kluzu $R_{p0,002}$ na obsahu vodíku ve vzorku. . .	48
5.8	Závislost meze pevnosti R_m inženýrské a R_m skutečné na obsahu vodíku ve vzorku.	49
5.9	Snímky ze SEM TR vzorků s různým obsahem vodíku po tahové zkoušce.	52
5.10	Závislost tloušťky oxidické vrstvy na obsahu vodíku spolu se směrodatnou odchylkou A.2. Hodnoty konstant z fitu: $a = 2,00 \cdot 10^{-7}$, $b = -2,34 \cdot 10^{-4}$, $c = 8,88 \cdot 10^{-2}$, $d = 3,80 \cdot 10^{-1}$	53
5.11	Deformovaná trubka Zr1Nb simulována pomocí programu ABAQUS - pohled zvenku.	55
5.12	Deformovaná trubka Zr1Nb.	55
5.13	Deformovaná trubka Zr1Nb simulována pomocí programu ABAQUS.	56

5.14	Výsledky mikrotvrlosti jednotlivých referenčních vzorků Zr1Nb s různým obsahem hydridů.	57
5.15	Mapa rozložení mikrotvrlosti pro vzorek Zr1Nb bez obsahu vodíku po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°C.	58
5.16	Mapa rozložení mikrotvrlosti pro vzorek Zr1Nb 400 ppm po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°.	59
5.17	Mapa rozložení mikrotvrlosti pro vzorek Zr1Nb 610 ppm po deformaci ohybem a vyžíhaný na 350, 450, 550°.	60
5.18	Graf zaznamenávající průměrnou délku hydridů pro vzorek Zr1Nb 400ppm - referenční nevyžíhaná vzorek a dále vzorky vyžíhané postupně na 350, 450 a 550°C.	61
5.19	Graf zaznamenávající délky hydridů pro vzorek 400 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550 °.	62
5.20	Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm před a po žíhání.	63
5.21	Snímek ze SEM vzorku Zr1Nb s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 550°C - místo nejvyššího napětí.	64
5.22	Graf zaznamenávající délky hydridu pro vzorek 610 ppm referenční a vyžíhaný na 350, 450 a 550 °.	64
5.23	Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb s obsahem vodíku 610 ppm před a po žíhání.	65
5.24	Snímek vzorku s obsahem 400 ppm pořízený pomocí LOM.	66
5.25	Porovnání metod měření délky hydridů pomocí snímků ze SEM a LOM.	66
5.26	EBSD mapa vzorku 610 ppm: IPF X.	71
B.1	Ukázka špatně naleptaného povrchu vzorku Zr1Nb vyžíhaného na 450°C.	91
B.2	Vyznačené místo focení souvislé oxidické vrstvy SEM snímků pro TR vzorek s obsahem vodíku 652 ppm.	92
B.3	Indent vzorku 400 ppm vyžíhaného na 450°C.	92
B.4	Indent vzorku 610 ppm vyžíhaného na 450°C.	92
B.5	Vyznačená místa focení SEM snímků pro vzorek Zr1Nb deformovaný bez obsahu vodíku.	93
B.6	Místo s indentem 0,5 MHV odpovídající místu 1 na Obrázku B.5 pro vzorek Zr1Nb deformovaný bez obsahu vodíku.	93
B.7	Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb bez obsahu vodíku před a po žíhání.	94
B.8	Snímek vzorku s obsahem vodíku 610 ppm pořízený pomocí LOM.	94

Seznam tabulek

1.1	Složení zirkoniových slitin používaných v jaderné energetice [13].	9
1.2	Složení slitin Zr-Nb (Obsah prvků v % váhových) [14].	10
1.3	Shrnutí charakteristických vlastností vybraných povlaků ATF [16].	11
4.1	Tabulka zaznamenávající délku expozice v autoklávu a předpokládanou vrstvu ZrO ₂ na TR vzorcích Zr1Nb.	33
4.2	Tabulka zaznamenávající délku expozice v autoklávu a předpokládanou vrstvu ZrO ₂ na vzorcích Zr1Nb pro čtyřbodový ohyb.	33
4.3	Parametry použité pro SEM při analýze nedeformovaných a deformovaných vzorků Zr1Nb. HV = Hight Voltage (Urychlovací napětí), WD = Working Distance (Pracovní vzdálenost), View Field = Zobrazovací pole, SEM MAG = SEM Magnitude (Zvětšení).	36
4.4	Parametry použité pro SEM při analýze TR vzorků. HV = Hight Voltage (Urychlovací napětí), WD = Working Distance (Pracovní vzdálenost), View Field = Zobrazovací pole, SEM MAG = SEM Magnitude (Zvětšení).	36
4.5	Parametry použité pro EBSD.	37
5.1	Tabulka zaznamenávající parametry vzorků Zr1Nb před žíháním: d [mm] průměr, t [mm] tloušťka a m [g] hmotnost.	42
5.2	Tabulka zaznamenávající průměrné hodnoty tvrdosti spolu s výběrovou směrodatnou odchylkou A.3 pro referenční vzorek a žíhané vzorky na 350, 450 a 550°C.	43
5.3	Tabulka zaznamenávající počet zrn na μm^2 a střední průměr zrna d pro jednotlivé vzorky Zr1Nb spolu se směrodatnou odchylkou A.4.	44
5.4	Tabulka zaznamenávající mez kluzu $R_{p0,002}$ a mez pevnosti R_{m_i} inženýrskou a R_{m_s} skutečnou v závislosti na obsahu vodíku.	47
5.5	Tabulka zaznamenávající hodnoty pro výpočet Pilling-Berdworthova poměru [55].	50
5.6	Tabulka vypočtených hodnot tloušťky oxidické vrstvy v závislosti na obsahu vodíku dle vzorce (5.1).	51
5.7	Tabulka průměrných naměřených hodnot tloušťky oxidické oxidické vrstvy L_{ox} spolu se směrodatnou odchylkou A.4 v závislosti na obsahu vodíku TR vzorku.	51
5.8	Tabulka zaznamenávající parametry vzorků Zr1Nb po čtyřbodovém ohybu: d [mm] průměr, t [mm] tloušťka a m [g] hmotnost.	55

5.9	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM referenčního nevyžíhaného vzorku s obsahem vodíku 400 ppm.	67
5.10	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 350°C.	67
5.11	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 450°C.	68
5.12	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 400 ppm vyžíhaného na 550°C.	68
5.13	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm.	68
5.14	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 350°C.	69
5.15	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 450°C.	69
5.16	Tabulka zaznamenávající plošný podíl hydridů pro 8 snímků ze SEM vzorku s obsahem vodíku 610 ppm vyžíhaného na 550°C.	69
5.17	Tabulka zaznamenávající vypočtenou velikost zrna pro jednotlivé vzorky s různým obsahem vodíku a teplotou žíhání: d [μm] je střední průměr zrna a $\bar{\sigma}$ je směrodatná odchylka.	70
5.18	Tabulka zaznamenávající shrnutí výsledků pro deformované vzorky s obsahem vodíku 0, 400 a 610ppm referenční a vyžíhané na 350, 450 a 550°C: d je střední průměr zrna spolu se směrodatnou odchylkou $\bar{\sigma}$ a plošný podíl hydridů.	73

Seznam Příloh

- Příloha A Chyby měření
- Příloha B Snímky - SEM, LOM

Příloha A

Chyby měření

Vzorec pro výpočet aritmetického průměru z naměřených hodnot je následující [59]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}, \quad (\text{A.1})$$

kde \bar{x} je aritmetický průměr a N je počet měření.

Vzorec na výpočet směrodatné odchylky je následující [59]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N}}. \quad (\text{A.2})$$

Výběrová směrodatná odchylka, nebo-li střední kvadratická chyba jednoho měření, lze vypočíst ze vztahu [59]

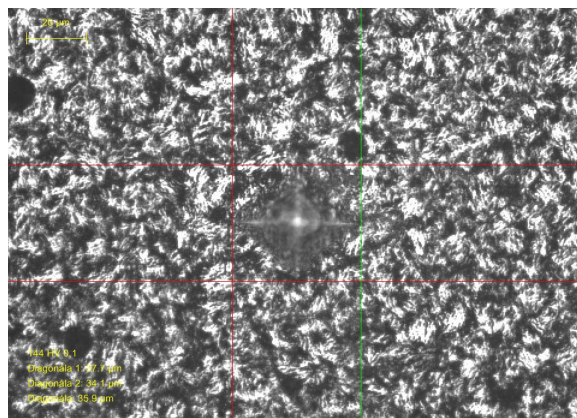
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}. \quad (\text{A.3})$$

Směrodatná odchylka aritmetického průměru, nebo-li střední kvadratická odchylka, je dána následujícím vztahem [59]

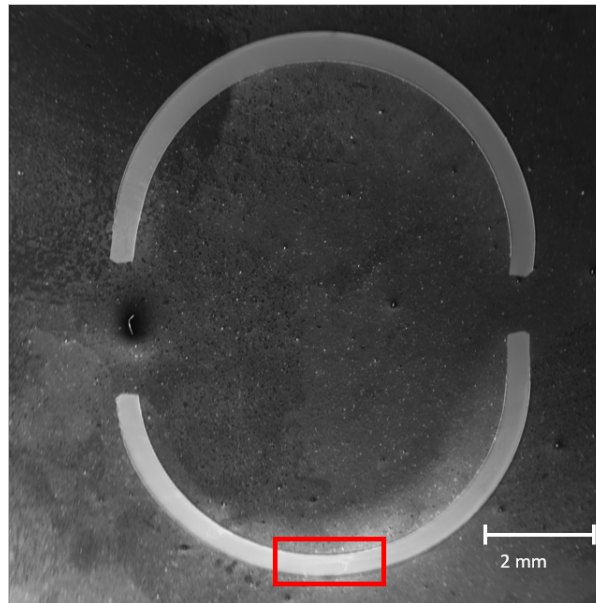
$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N \cdot (N - 1)}}. \quad (\text{A.4})$$

Příloha B

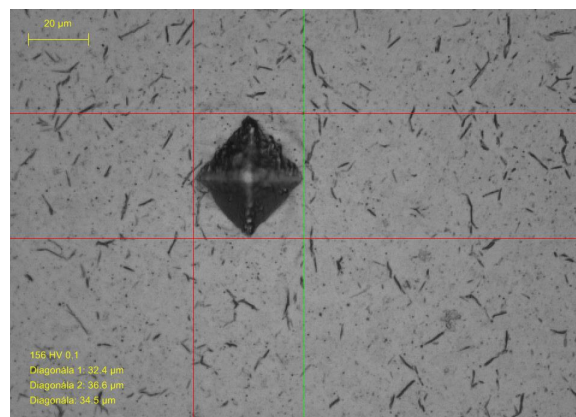
Snímky - LOM, SEM



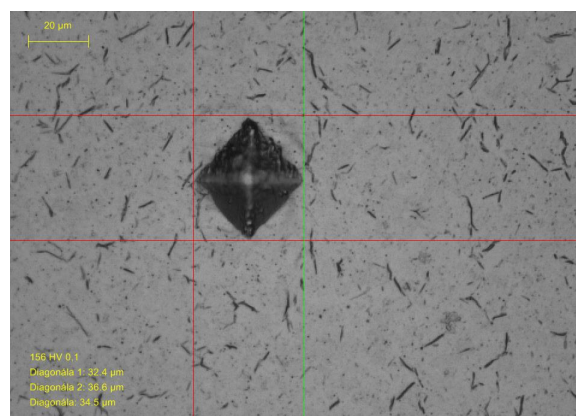
Obrázek B.1: Ukázka špatně naleptaného povrchu vzorku Zr1Nb vyžíhaného na 450°C.



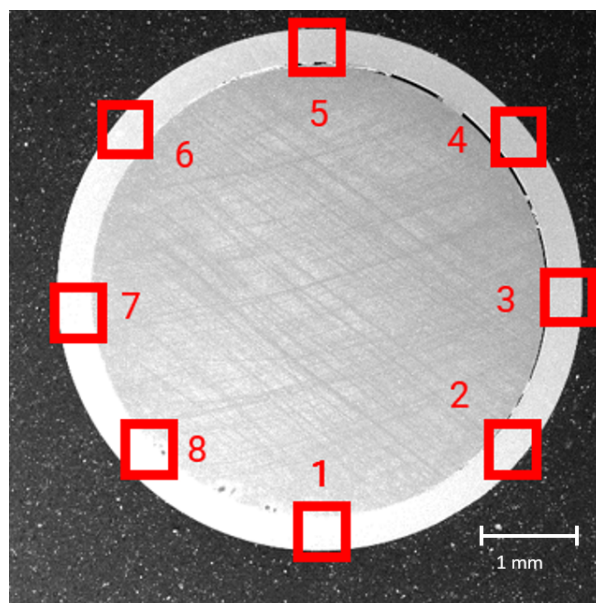
Obrázek B.2: Vyznačené místo focení souvislé oxidické vrstvy SEM snímků pro TR vzorek s obsahem vodíku 652 ppm.



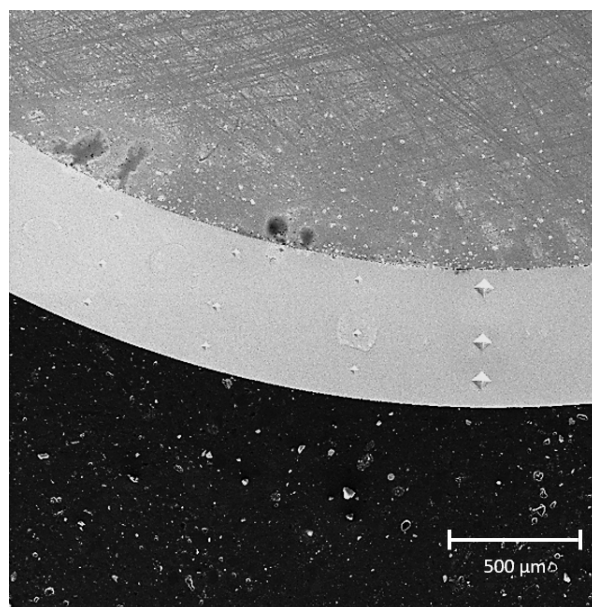
Obrázek B.3: Indent vzorku 400 ppm vyžíhaného na 450°C.



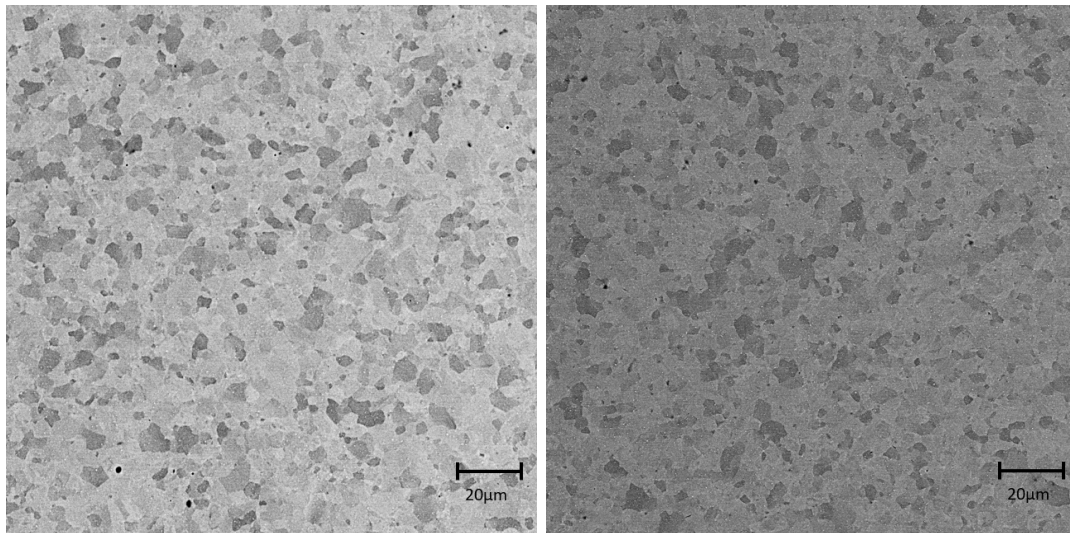
Obrázek B.4: Indent vzorku 610 ppm vyžíhaného na 450°C.



Obrázek B.5: Vyznačená místa focení SEM snímků pro vzorek Zr1Nb deformovaný bez obsahu vodíku.

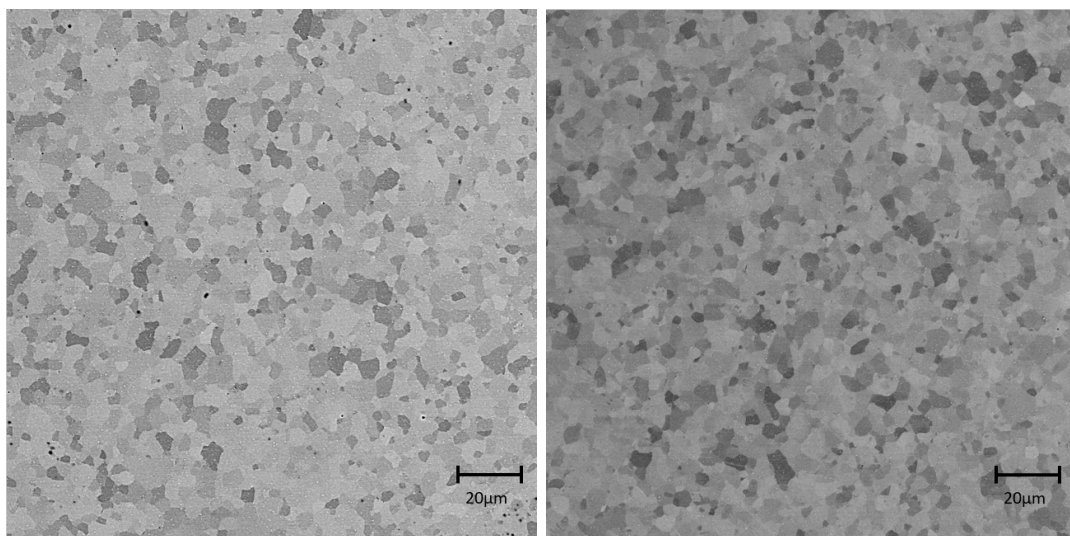


Obrázek B.6: Místo s indentem 0,5 MHV odpovídající místu 1 na Obrázku B.5 pro vzorek Zr1Nb deformovaný bez obsahu vodíku.



(a) Referenční vzorek

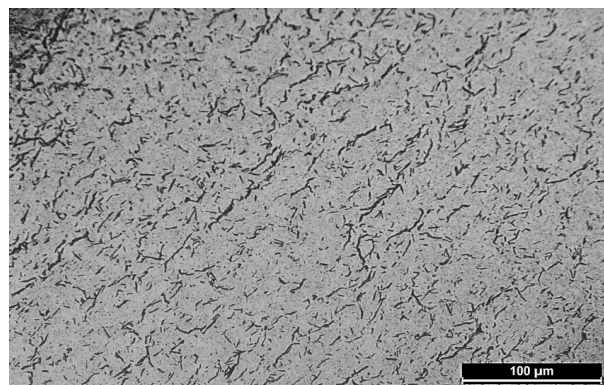
(b) Vzorek vyžíhaný na 350 °C



(c) Vzorek vyžíhaný na 450 °C

(d) Vzorek vyžíhaný na 550 °C

Obrázek B.7: Snímky ze SEM jednotlivých vzorků Zr1Nb bez obsahu vodíku před a po žíhání.



Obrázek B.8: Snímek vzorku s obsahem vodíku 610 ppm pořízený pomocí LOM.