

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2022

**ADÉLA
CHALUPOVÁ**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Chalupová** Jméno: **Adéla** Osobní číslo: **468057**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Jaderná energetická zařízení**
Studijní obor: **Jaderná energetická zařízení**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vysokoteplotní oxidace a creep nových konceptů palivového pokrytí

Název diplomové práce anglicky:

High Temperature Oxidation and Creep Behaviour of Advanced Technology Fuel Cladding Concepts

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se obecně s problematikou havárie LOCA a koncepty jaderných paliv se zvýšenou odolností při haváriích (ATF). Zaměřte se na palivová pokrytí a jeho modifikace.
2. Proveďte stručnou rešerši variant ATF pokrytí. Popište vysokoteplotní creep a vysokoteplotní oxidaci palivového pokrytí v průběhu havárie LOCA.
3. Seznamte se s experimentálním zařízením pro zkoušky vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem a vysokoteplotní oxidace a zařízení stručně popište.
4. Proveďte experimenty vysokoteplotního creepu a vysokoteplotní oxidace pro vzorky palivového pokrytí CrNi-slitiny a referenční Zr-slitiny. Pozorujte a vyhodnoťte stav vzorků po ukončení experimentů. Stanovte rychlost creepu a kinetiku oxidace pro CrNi-slitinu v rozmezí teplot relevantním pro havárii LOCA. Porovnejte výsledky s referenční Zr-slitinou diskutujte rozdíly a možné důsledky.

Seznam doporučené literatury:

- [1] OECD-NEA: State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels, State-of-the-art Report, NEA No. 7317, 2018
- [2] Rechitskii VN, Laushkin AV, Medkov VV. Effect of nitrogen on the properties of Bochvalloy (42KhNM) alloy in the operating and high temperature range. Metal Science & Heat Treatment. 2009;51(5/6):278-285.
doi:10.1007/s11041-009-9159-z
- [3] TERRANI, K. A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. Journal of Nuclear Materials. 2018, 501, 13-30. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnucmat.2017.12.043
- [3] ZINKLE, S.J., K.A. TERRANI, J.C. GEHIN, L.J. OTT a L.L. SNEAD. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective. Journal of Nuclear Materials. 2014, 448(1-3). ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnucmat.2013.12.005

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Václav Dostál, Ph.D. ústav energetiky FS

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

Ing. Jakub Krejčí, Ph.D. UJP Praha a.s.

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

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2023**

doc. Ing. Václav Dostál, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

Autor: Adéla Chalupová

Název DP: Vysokoteplotní oxidace a creep nových konceptů palivového pokrytí

Anglický název: High Temperature Oxidation and Creep Behaviour of Advanced Technology Fuel Cladding Concepts

Akademický rok: 2021/2022

Ústav/Obor: Ústav energetiky/Jaderná energetická zařízení

Vedoucí práce: doc. Ing. Václav Dostál, Ph.D., FS, ČVUT v Praze.

Konzultant práce: Ing. Jakub Krejčí, Ph.D. UJP PRAHA a.s.

Bibliografické údaje: Počet stran: 67

údaje:

Počet obrázků: 43

Počet tabulek: 10

Počet příloh: 0

Klíčová slova: jaderné palivo, palivové pokrytí, ATF, Cr-Ni

Keywords: nuclear fuel, fuel cladding, ATF, Cr-Ni

Anotace: Zirkoniová palivová pokrytí jsou využívána v současných lehkovodních reaktorech díky řadě žádoucích vlastností při normálním provozu. Avšak při změně provozních podmínek na projektový nebo dokonce nadprojektový scénář havárie přináší tyto materiály omezení. Rychlá exotermická oxidace mezi zirkoniem a vodní párou při vysokých teplotách zhoršuje uchladitelnost systému a současně dává za vznik značnému množství vodíku, který ohrožuje bezpečnost reaktoru. Závažné havárie jaderných zařízení v minulých desetiletích poukázaly na tato úskalí a motivovaly vývoj paliva odolného vůči haváriím.

Vyvíjená paliva s vyšší odolností jsou zcela nové, případně modifikované typy jaderných paliv, která dokáží tolerovat havarijní podmínky v aktivní zóně reaktoru po podstatně delší dobu a do vyšších teplot. Dalšími cíli těchto paliv je zvýšení bezpečnostních rezerv a dosažení vyšší ekonomičnosti provozu. Kromě toho je jejich zavádění vyžadováno Evropskou komisí ve smyslu udržitelnosti projektu jaderného zařízení.

Existují různé koncepty paliv se zvýšenou odolností. Tato práce se zabývá chováním pokročilého pokrytí z Cr-Ni slitiny a referenční zirkoniové slitiny během hypotetické havárie LB-LOCA lehkovodního reaktoru. Soubor experimentů zaměřených na stanovení teploty tání, popis kinetiky vysokoteplotní oxidace a rychlost creepu navrhované Cr-Ni slitiny byl proveden v UJP PRAHA a.s. a Institutu technologií v Karlsruhe.

Abstract: Zirconium fuel claddings are used in current light water reactors due to their many beneficial properties during normal operation. However, these materials present some limitations when operating conditions change to a design or even beyond the design accident scenario. The rapid exothermic oxidation between zirconium and water vapour at high temperatures degrades the system's coolability and, at the same time, generates a significant amount of hydrogen that deteriorates reactor safety. Serious nuclear accidents in the past decades have highlighted these difficulties and motivated the development of accident-tolerant fuel.

These advanced technology fuels under development are entirely new and possibly modified types of nuclear fuels that can tolerate accident conditions in the reactor core for extended time periods and up to higher temperatures. The other goals of these fuels include increasing safety margins and achieving a higher operating economy. In addition, their implementation is required by the European Commission in terms of the sustainability of the nuclear facility design.

There are different concepts for fuels with enhanced performance. This paper investigates the behaviour of advanced cladding made of Cr-Ni alloy and a reference zirconium alloy during a hypothetical LB-LOCA light water reactor accident. A set of experiments aimed at determining the melting temperature, characterising the high-temperature oxidation kinetics, and the creep rate was carried out at UJP PRAHA a.s. and the Karlsruhe Institute of Technology. The results show the superior performance of the presented alloy compared to traditional zirconium alloys. Nevertheless, the Cr-Ni alloy also delivers a number of disadvantages and challenges, whose implication is discussed.

Table of Contents

Seznam obrázků.....	VI
Seznam tabulek.....	IX
Použité veličiny.....	X
Použité zkratky	XI
1 Úvod.....	13
1.1 Kontext.....	14
1.2 Zirkoniové slitiny	15
1.3 Paliva se zvýšenou odolností (ATF).....	21
1.3.1 Alternativní palivová pokrytí.....	23
1.3.2 Ochranné vrstvy na Zr slitinách.....	25
1.4 Vysokoteplotní creep.....	28
1.5 Vysokoteplotní oxidace	34
2 Zkoumané materiály a metody experimentálních prací	39
2.1 Zkoumaný materiál	39
2.2 Příprava vzorků	41
2.3 Experimenty vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem.....	42
2.4 Diferenční termická analýza (DTA)	46
2.5 Experimenty vysokoteplotní oxidace.....	47
2.5.1 Experimentální zařízení	47
2.5.2 Metodika experimentu	50
2.5.3 Vyhodnocení experimentu	52
3 Výsledky experimentálních prací	55
3.1 Experimenty vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem.....	55
3.1.1 Doba do selhání.....	55

3.1.2	Deformace	56
3.1.3	Rychlost creepu	59
3.1.4	Velikost trhliny	59
3.1.5	Diskuze k experimentům vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem.....	60
3.2	Diferenční termická analýza (DTA)	61
3.2.1	Teplota tavení a solidifikace	61
3.2.2	Diskuze k diferenční termické analýze	62
3.3	Experimenty vysokoteplotní oxidace.....	62
3.3.1	Vizuální hodnocení.....	62
3.3.2	Hmotnostní přírůstek a relativní prodloužení.....	64
3.3.3	Hmotnostní spektrometrie	69
3.3.4	Metalografie	70
3.3.5	Diskuze k vysokoteplotní oxidaci	76
4	Závěr	78
5	Bibliografie	80
	Publikace	90

Seznam obrázků

Obr. 1.1:	Palivový soubor reaktoru typu VVER-1000.....	14
Obr. 1.2:	Průběh havárie LOCA s jevy typickými pro palivové pokrytí.....	19
Obr. 1.3:	Mikrostruktura (vlevo) a distribuce kyslíku (vpravo) v palivovém pokrytí, tvořeném vrstvou oxidu, α -Zr(O) a β -Zr po oxidaci při teplotě 1200 °C [17].....	20
Obr. 1.4:	Rozdělení hlavních směrů ATF	22
Obr. 1.5:	Vícevrstvý povlak Cr a CrN na palivovém pokrytí	28

Obr. 2.1: Experimentální zařízení pro zkoušku vnitřním přetlakem do roztržení.	42
Obr. 2.2: Průběh experimentu s předehřátím vzorku referenční slitiny E110 na 900 °C a následným natlakováním 0,8 MPa.....	43
Obr. 2.3: Průběh experimentu s předdefinovanou rychlostí ohřevu natlakovaného vzorku (RAMP)	44
Obr. 2.4: Pozice provedených měření deformace vzorku.....	45
Obr. 2.5: Schéma zařízení STA 449 F3 Jupiter od firmy NETZSCH.....	48
Obr. 2.6: Schéma generátoru páry firmy Bronkhorst.....	49
Obr. 2.7: Experimentální zařízení pro zkoušku vysokoteplotní oxidace	50
Obr. 2.8: Průběh přechodového experimentu	51
Obr. 2.9: Průběh izotermického experimentu pro zařízení STA 449 F3 Jupiter (vlevo) a pro zařízení SZ83 (vpravo).....	52
Obr. 3.1: Závislost doby do selhání palivového pokrytí na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a E110.....	55
Obr. 3.2: Závislost doby do selhání palivového pokrytí na napětí ve stěně při vystavení teplotě 750 °C u vzorků s ochrannými vrstvami, modifikovanou E110 a referenčními vzorky ze současné E110. Srovnání se vzorky Cr-Ni slitiny po expozici 1000 °C.....	56
Obr. 3.3: Velikost obvodové deformace proutku (mikrometrickým šroubem) v závislosti na vzdálenosti od trhliny (~pozice 0 mm) při expozici teplotě 1000 °C.....	57
Obr. 3.4: Závislost maximální deformace (páskou) na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C	57
Obr. 3.5: Závislost uniformní deformace (mikrometrickým šroubem) na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C.....	58
Obr. 3.6: Závislost rychlosti creepu na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a Zr-1%Nb	59
Obr. 3.7: Závislost velikosti trhliny ve vzorku na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a Zr-1%Nb.....	60
Obr. 3.8: Průběh analýzy DTA.....	61

Obr. 3.9: Stanovení teploty tání a solidifikace pro Cr-Ni slitinu	61
Obr. 3.10: Vzorek z Cr-Ni slitiny po přechodovém experimentu vysokoteplotní oxidace.	62
Obr. 3.11: Vzorky z Cr-Ni slitiny po izotermických experimentech vysokoteplotní oxidace při teplotách 700 až 1200 °C a délce expozice 20 hodin.	63
Obr. 3.12: Pozorované odpadávání oxidu z povrchu vzorku při teplotě 1200 °C.....	63
Obr. 3.13: Vývoj hmotnostního přírůstku v čase pro slitinu Cr-Ni při přechodovém experimentu.	64
Obr. 3.14: Vývoj hmotnostního přírůstku v čase slitiny Cr-Ni pro izotermické expozice při teplotách 700–1300 °C. KONTINUÁLNÍ/termogravimetrická (KIT) a periodická (UJP) analýza hmotnostního přírůstku.....	66
Obr. 3.15: Proložení dat hmotnostních přírůstků v čase pro slitinu Cr-Ni při izotermních testech při teplotách 700–1200 °C.....	67
Obr. 3.16: Arrheniův graf oxidační rychlosti Cr-Ni slitiny a Zr slitiny, vycházející z korelace Carthart-Pawel (1.33).....	68
Obr. 3.17: Srovnání oxidačních rychlostí slitin palivového pokrytí [106].....	69
Obr. 3.18: Měřená koncentrace plynů v průběhu izotermického testu 1200 °C	69
Obr. 3.19: Měřená koncentrace plynů a hmotnostní přírůstek vzorku v průběhu izotermického testu při 1200 °C	70
Obr. 3.20: Snímky mikrostruktury příčných řezů vzorků po izotermické oxidaci při teplotách 700-1200 °C po dobu 20 hodin a následným chladnutím v argonové atmosféře.	71
Obr. 3.21: Snímky mikrostruktury příčných řezů vzorků po izotermické oxidaci při teplotě 1300 °C po dobu 3 hodin s následným zakalením do vody.	72
Obr. 3.22: Vývoj tloušťky oxidu a hmotnostního přírůstku v čase Cr-Ni slitiny pro izotermické expozice při teplotě 1100 °C.....	72
Obr. 3.23: Mikrostruktura a liniová EDS analýza oxidu na povrchu vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.	73
Obr. 3.24: Mikrostruktura a liniová EDS analýza zrn Cr ₂ O ₃ ve vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.	73

Obr. 3.25: Mikrostruktura a liniová EDS analýza stěny pokrytí. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.....	74
Obr. 3.26: Mikrostruktura a liniová EDS analýza Ti zrn tvořících se pod vrstvou oxidu. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.....	74
Obr. 3.27: Mikrostruktura a chemický rozbor (EDS) vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 1 hodiny.	75
Obr. 3.28: Mikrostruktura a liniová EDS analýza zobrazující měřený obsah Cr a Ni ve stěně vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 30 minut.....	75
Obr. 3.29: Závislost mikrotvrdosti HV _{0,1} na teplotě pro různě dlouhé expozice Cr-Ni slitiny....	76

Seznam tabulek

Tab. 1.1: Chemické složení zirkoniových slitin používaných v jaderném průmyslu [6][7][8].	16
Tab. 1.2: Chemické složení vybraných slitin Zr-1%Nb.....	18
Tab. 1.3: Parametry k_0 , Q a n z rovnice creepové rovnice (1.9) pro slitinu Zr1%Nb bez uvažování oxidace [84].	32
Tab. 2.1: Chemické složení testované Cr-Ni slitiny.....	40
Tab. 2.2: Fyzikální vlastnosti zkoumaných materiálů s přesností do 800 °C [97] [98] [99].....	40
Tab. 2.3: Srovnání zkoumané Zr slitiny a Cr-Ni slitiny	41
Tab. 2.4: Rozměry vzorků pro experimentální práce	41
Tab. 3.1: Získané parametry creepové rovnice.....	59
Tab. 3.2: Časový exponent n pro různé teploty oxidace	67
Tab. 3.3: Stanovené parametry A a B z Arrheniovy rovnice pro oxidační kinetiku Cr-Ni slitiny..	68

Použité veličiny

t	Čas (s)
T	Teplota (K nebo °C)
T_m	Teplota tání (K nebo °C)
ρ	Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
σ_a	Účinný průřez pro absorpci (m^2 , barn)
λ	Tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
a	Koeficient lineární roztažnosti (K^{-1})
E	Modul pružnosti (Pa)
c_p	Izobarická tepelná kapacita ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
U	Napětí (V), rovněž vnitřní energie (J)
R	Molární plynová konstanta $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
F	Faradayova konstanta $F=9.648\cdot 10^4 \text{ C/mol}$
p	Tlak (Pa)
n	Exponent kinetiky oxidace (-)
Q	Aktivační energie (J/mol)
ε	Deformace (-, %)
b	Burgesův vektor
G	Modul pružnosti (Pa), rovněž Gibsova volná energie (J)
V	Objem (m^3)

m	Hmotnost (kg)
S	Plocha (m ²)
D_{out}	Vnější průměr vzorku (mm)
HV	Vickersovo pyramidové číslo

Použité zkratky

ATF	Paliva se zvýšenou odolností
AZ	Aktivní zóna
BDB	Nadprojektový scénář havárie
BDB	Nadprojektový scénář havárie
BWR	Varný reaktor
CANDU	Kanadský těžkovodní reaktor (CANada Deuterium-Uranium)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DB	Projektový scénář havárie
DTA	Diferenční termická analýza
ECR	Ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí (Equivalent Cladding Reacted)
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
LOCA	Havárie se ztrátou chladiva (Loss of coolant accident)
LWR	Lehkovodní reaktor
PCI	Interakce mezi palivovými tabletami a pokrytím (PCI)

PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
PWR	Tlakovodní reaktor západní koncepce
RCT	Prstýnková zkouška v tlaku (Ring compression test)
SEM	Řádkovací elektronová mikroskopie
STA	Simultánní termická analýza
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
TRL	Úroveň technologické připravenosti (Technology Readiness Level)
UO ₂	Uranium oxide
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometry
XRD	X-ray diffraction
Zr	Zirconium
α -Zr	Zr s těsně uspořádanou hexagonální mřížkou (HCP)
β -Zr	Zr s prostorově centrovanou kubickou mřížkou (BCC)

1 Úvod

Neustále rostoucí světová populace v roce 2011 překročila hranici sedmi miliard. Přesto stovky milionů lidí na celém světě stále nemají základní přístup k elektřině, zejména v rozvojových zemích. Výpočty UNCTAD [1] poskytnuté v roce 2019 ukázaly, že 570 milionů lidí, tedy přibližně dvě třetiny světové populace, žije bez stabilních dodávek elektřiny.

Zásobování elektrickou energií je bezpochyby klíčové nejen pro blahobyt lidí, ale i pro hospodářský, sociální a průmyslový rozvoj země. Energie je nezbytná pro zajištění čisté vody, hygieny a zdravotní péče, pro zajištění osvětlení, vytápění, vaření, dopravu a telekomunikační služby [2]. Špatný přístup k elektřině se v některých oblastech projevil i při šíření pandemie COVID-19. Neschopnost chladit vakcíny během přepravy a skladování dlouho bránilo jejímu šíření v méně rozvinutých zemích.

Kvalitu dodávky elektrické energie určuje řada faktorů, především její technická a ekonomická dostupnost, spolehlivost a bezpečnost. Kromě toho je velká pozornost věnována vztahu mezi výrobou a životním prostředím. Celosvětový přechod k nízkouhlíkové energetice a udržitelnosti její výroby je nevyhnutelný. Úsilí o ochranu životního prostředí vede ke globálně rostoucím investicím do obnovitelných zdrojů (tj. vítr, slunce, příliv atd.) a podpůrných inovativních systémů. Uvedené zdroje jsou ovšem nestálé a často způsobují destabilizaci sítě.

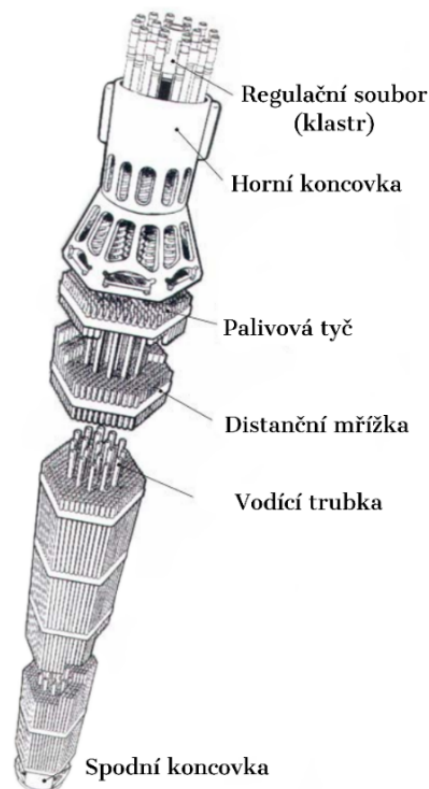
Jaderná energie je zavedená bezemisní technologie, která má potenciál pokrýt významnou část světové poptávky po energii. Jaderné elektrárny pracují na nominálním výkonu více než 92 % času, což z nich činí nejspolehlivější zdroj v síti. Přesto je jejich využívání zpochybňováno kvůli produkci radioaktivních odpadů (zejména transuranů s dlouhou dobou života). Kromě toho je jaderná energetika širokou veřejností často vnímána jako nebezpečný nebo nestabilní proces. Tento názor vychází z jaderných havárií, které se odehrály v minulých dekadách, z jejího falešného spojování s jadernými zbraněmi a z vyobrazování v popkultuře.

Bezpečnost hraje při provozu jaderných bloků zásadní roli. Toto odvětví podléhá přísným kontrolám, údržbě, přípravě personálu a obsluhy. Neméně důležitou součástí udržování bezpečnosti je výzkum a vývoj nových technologií a optimalizace těch starých. Vzhledem k tomu, že integrita paliva představuje jednu z nejpodstatnějších složek pro zachování bezpečnosti elektrárny a jejího okolí, směřuje současný výzkum k vývoji nových paliv

známých jako paliva se zvýšenou odolností, či pokročilá paliva (Accident Tolerant Fuel, též Advanced Technology Fuel; ATF). Cílem nových palivových systémů je nejen prodloužit čas na řešení případné havárie, ale i zefektivnit jejich provoz, zvýšit odolnost vůči radiaci, korozi a absorpci vodíku.

1.1 Kontext

System jaderného paliva tvořený z tablet UO_2 a pokrytí ze zirkoniové slitiny je v jaderném průmyslu využíván již několik desetiletí. Schéma palivového souboru tlakovodního reaktoru VVER-1000 je znázorněno na Obr. 1.1. Uranové tablety jsou naskládány do zirkoniové palivové tyče, natlakovány heliem a hermeticky uzavřeny. Palivové tyče jsou upevněny pomocí distančních mřížek a koncovek a uspořádány v konstrukčním celku zvaném palivový soubor. Soubor obsahuje také vodící trubky, v nichž se pohybuje regulační soubor neboli klastr. Zatímco východní konstrukce palivového souboru má obvykle hexagonální půdorys, západní konstrukce má čtvercový.



Obr. 1.1: Palivový soubor reaktoru typu VVER-1000

Základní bezpečnostní filozofií jaderných zařízení je tzv. koncept ochrany do hloubky. Tento systém se skládá z několika nezávislých redundantních opatření a strukturovaných bariér bránících úniku štěpných produktů. V případě lehkovodních jaderných reaktorů mezi bariéry patří:

- Matrice paliva
- Pokrytí palivových proutků
- Konstrukce primárního okruhu
- Kontejnment (ochranná obálka)

Tyto bariéry poskytují ochranu před širokou škálou přechodových stavů, událostí a nehod, včetně selhání zařízení, lidských chyb a událostí iniciovaných mimo elektrárnu. Proto je potřeba jim věnovat zvláštní pozornost [3] [4].

1.2 Zirkoniové slitiny

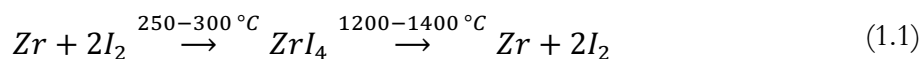
Jednou ze základních bariér ochrany do hloubky je palivové pokrytí. Standardně je v jaderných aplikacích využíváno pokrytí na bázi Zr, které se vyznačuje nízkým účinným průřezem pro absorpci tepelných neutronů a vysokou korozní odolností za běžných provozních podmínek.

Čisté zirkonium je přechodný kov s atomovým číslem 40 a relativní atomovou hmotností 91,224. Teplota tání je 1855 °C a hustota při standardní teplotě a tlaku (0 °C, 100 kPa) je 6,52 g/cm³ [5]. Zirkonium se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. Nízkoteplotní fáze α -Zr má těsně uspořádanou hexagonální mřížku (HCP), která zajišťuje anizotropii fyzikálních a mechanických vlastností [6]. Při teplotě kolem 865 °C přechází na vysokoteplotní fázi β -Zr s kubickou, prostorově centrovanou mřížkou (BCC). Vysokoteplotní fáze je stabilní až do teploty tání.

Zirkonium se na palivová pokrytí používá ve formě slitin, které obvykle obsahují více než 95 % zirkonia a méně než 2 % cínu, niobu, železa, chromu, niklu a dalších kovů. Jejich specifikem je nízký obsah hafnia, které má vysoký průřez zachytu tepelných neutronů. Existují tři hlavní průmyslové procesy výroby zirkonia. Van Arkel-de Boerův proces, známý také jako jodidový, využívá reakce kovu s kontinuálně přiváděnými jodovými parami za vzniku těkavého tetrajodidu ZrI₄. Páry ZrI₄ následně difundují do horkého vlákna, kde se

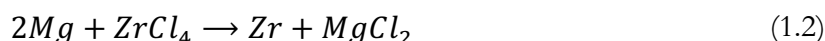
tepelně disociují. Čistý kov zirkonia se usazuje a uvolněný plynný jód se opakovaně používá, viz rovnice (1.1).

Ačkoli je výsledkem Van Arkel-de Boerova procesu velmi čisté zirkonium, v současnosti se nevyužívá kvůli vysoké energetické náročnosti [7] [8].



Druhá metoda výroby kovového zirkonia využívá elektrolyzu v roztavených chloridových solích [9]. Během procesu se hexafluorozirkonát draselný K_2ZrF_6 smísí s roztavenými solemi, například KCl a NaCl . Čisté zirkonium se následně vysráží na povrchu elektrody.

Třetí, tzv. Krollův proces výroby využívá redukce plynného tetrachloridu ZrCl_4 roztaveným hořčíkem v inertní atmosféře, viz rovnice (1.2). Po redukci se v destilační koloně při vysoké teplotě odstraňuje MgCl_2 a přebytečný hořčičnatý reduktant. Výsledkem je kovové zirkonium ve formě slinuté porézní hmoty, která se běžně označuje jako zirkoniová houba [7].



Další postup fabrikace palivového pokrytí se liší dle výrobce a slitiny. Obecně zahrnuje několikanásobné tavení (3–4) s přidáním vybraných prvků dle Tab. 1.1, kování, tažení za horka (600 – 700 °C), homogenizační žíhání (v teplotní oblasti fáze β -Zr), ochlazení a několikanásobné válcování (v teplotní oblasti fáze α -Zr) následované žíháním. Finální α žíhání ve vakuu slouží k odstranění pnutí (SRA, např. Zry-4) nebo k rekrystalizaci (RXA, např. E110). Závěrečnými procesy při fabrikaci jsou rovnání, broušení, pískování a moření [10].

Tab. 1.1: Chemické složení zirkoniových slitin používaných v jaderném průmyslu [6][7][8].

Slitina	Chemické složení Zr slitin (ppm)						
	Nb (hmot. %)	Sn (hmot. %)	Fe	Cr	Ni	Hf	O
Zircaloy-2	-	1,2 – 1,7	0,07 – 0,2	0,05 – 0,15	0,03 – 0,08	<0,02	0,12
Zircaloy-4	-	1,40 - 1,60	0,18 - 0,24	0,07 - 0,13		< 0,005	0,12 – 0,16
E110	0,97	< 0,004	0,0079	0,0022	0,0023	0,0252	0,046
M5®	0,8 – 1,2	0,01	0,05	0,015	0,007	0,01	0,11 – 0,16
ZIRLO™	1	1	0,1	0,03 – 0,08	0,03 – 0,08	-	0,12 – 0,16

Historicky první zirkoniová slitina v jaderném průmyslu byla vyvinuta v USA pod názvem Zircaloy-2. Tato slitina legovaná železem, niobem, chromem a cínem byla poprvé byla použita na jaderné ponorce Nautilus. Dodnes se využívá na pokrytí paliva varných reaktorů (BWR) a jako materiál kanálů kanadského těžkovodního reaktoru CANDU [11]. Při dalším vývoji se ukázalo, že obsah vodíku ve slitině úzce souvisí s křehnutím při zkoušce vrubové houževnatosti. Odstraněním niklu a zvýšením obsahu železa ve slitině došlo ke snížení absorpce vodíku ve slitině při zachování odolnosti proti korozi vodní parou. Nová slitina byla označena Zircaloy-4 a v současnosti je nejvyužívanější slitinou na palivových pokrytích tlakovodních reaktorů západního typu (PWR) a CANDU.

Současně s vývojem slitin Zircaloy v USA probíhal výzkum obdobných slitin v SSSR. Zde byly již od počátku využívány slitiny s obsahem niobu. Niob zlepšuje mechanické i korozní vlastnosti a snižuje množství absorbovaného vodíku do slitiny. Původními ruskými slitinami byly E110, resp. E125, legované niobem o koncentraci 1 hmot. %, resp. 2,5 hmot. %. Novější slitina E635 navíc obsahuje cín a železo, což má za následek vyšší korozní rychlost v prostředí VVER, nicméně menší absorpci vodíku.

Vývoj nových západních slitin ZIRLO™ a M5® se zaměřil na snižování cínu a legování slitin niobem. Oproti původnímu Zircaloy tyto slitiny vykazují nižší korozní rychlost a lepší mechanické vlastnosti.

V České republice je v současné době v provozu šest energetických jaderných reaktorů východní koncepce. Dva bloky VVER-1000 se nachází v Temelíně, čtyři bloky VVER-440 v Dukovanech. Pokrytí palivových tyčí tvoří slitina E110, dříve vyráběná jodidovým nebo elektrolytickým procesem. Postupně se přešlo na slitinu z houby, vyrobenou Krollovým procesem. Slitina E635 je vyrobena částečně z elektrolytického zirkonia a je používána jako materiál vodicích trubek regulačních klastrů. Jelikož vývoj a optimalizace složení a výrobních postupů umožňuje zlepšit chování paliva, předmětem výzkumu jsou nově dvě pokročilé slitiny E110_{opt} a E110M (modifikovaná) s optimalizovanými obsahy kyslíku a železa. Počáteční výsledky ukazují zlepšení korozní odolnosti a creepových vlastností za běžného provozu [12] [13].

Chemické složení vybraných slitin E110 je uvedeno v Tab. 1.2.

Tab. 1.2: Chemické složení vybraných slitin Zr-1%Nb

		Chemické složení vybraných slitin E110 (ppm)						
Slitina		Nb	Sn	Fe	Si	Hf	N	O
		(hmot. %)	(hmot. %)					
E110_{opr}	Z houby podle Krolla	1,01	< 0,01	500	< 100	40	< 30	710
E635	Částečně z elektrolytického Zr	1	1,2	< 1	< 100	400	30	800
E110M	Z houby podle Krolla	0,99	0,11	1200				1200

Za běžných provozních podmínek reaktoru VVER-1000 má voda na výstupu z aktivní zóny teplotu 320 °C a tlak 15,7 MPa. Chladicí voda při těchto parametrech působí jako korozivní medium. Korozní reakci zirkonia ve vodě lze zapsat jako (1.3).



Koroze ve vodním prostředí vede k růstu tenké vrstvy ZrO₂ na povrchu zirkoniové slitiny. Korozní a tedy i ztráta původních materiálových vlastností je ovlivněna nejen chemickým složením a procesem výroby, ale rovněž korozním prostředím, prouděním chladiva, teplotou, mechanickým namáháním, atd.

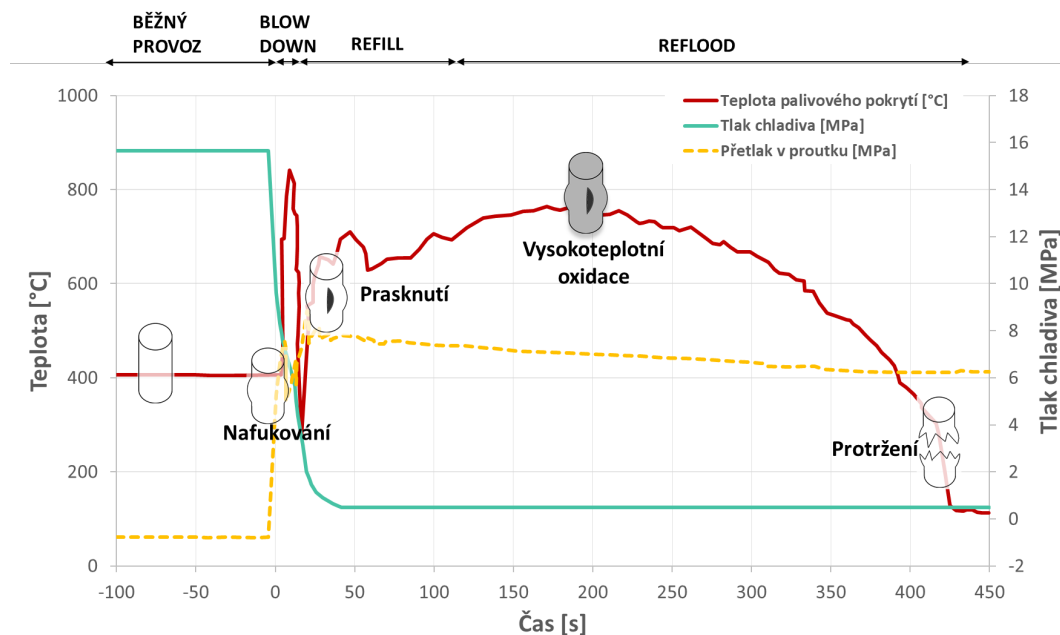
Kinetika koroze zirkoniových slitin se obvykle dělí na dvě fáze, předpřechodovou a popřechodovou. Počáteční předpřechodový režim se řídí kubickou nebo subparaboličnou rychlostí oxidace charakterizovanou tvorbou tenkého, černého, přilnavého oxidu. Jakmile tloušťka této oxidové vrstvy překročí určitou kritickou hodnotu (obvykle 2 až 3 μm), objeví se praskání oxidové vrstvy v důsledku akumulace tlakových napětí na rozhraní oxid – kov v důsledku rozdílného objemu. V souladu s tím se kinetika růstu zvyšuje na lineární rychlost po přechodu [14].

Dalším faktorem spojeným s využíváním zirkoniových povrchových vrstev je absorpce vodíku. Vodík vzniká v prostředí reaktoru především při korozní reakci (1.3) a radiolýzou vody. Část vodíkových iontů difunduje přes vrstvu oxidu do kovu. Po překročení meze rozpustnosti vodíku v zirkoniu se vysráží ve formě křehkých hydridů, což vede k výraznému snížení tažnosti a lomové houževnatosti povrchových vrstev [15]. Přítomnost hydridů v kovu způsobuje křehkost

a může vést k porušení integrity palivové tyče, zejména při abnormálních provozních stavech.

Vedle provozních parametrů jsou široce zkoumány mechanismy degradace pokrytí na bázi zirkonia i při projektových (DB) a nadprojektových (BDB) haváriích. Jednou z projektových havárií u tlakovodních reaktorů je havárie se ztrátou chladiva (LOCA). Iniciační událostí této hypotetické havárie je gilotinový řez na studené větvi hlavního primárního potrubí v místech mezi reaktorovou nádobou a hlavním cirkulačním čerpadlem s následným neomezeným oboustranným výtokem chladiva do prostoru ochranné obálky jaderné elektrárny a rychlým odpařováním chladiva.

Pro minimalizaci radiačních následků havárie se ztrátou chladiva je nutné zabránit tavení paliva. Reaktor musí mít systémy nouzového chlazení aktivní zóny, které jsou třikrát zálohované a vzájemně zastupitelné. Průběh havárie má za předpokladu úspěšného zásahu havarijních systémů čtyři fáze a palivové pokrytí vykazuje dva teplotní píky, jak je ilustrováno v Obr. 1.2.

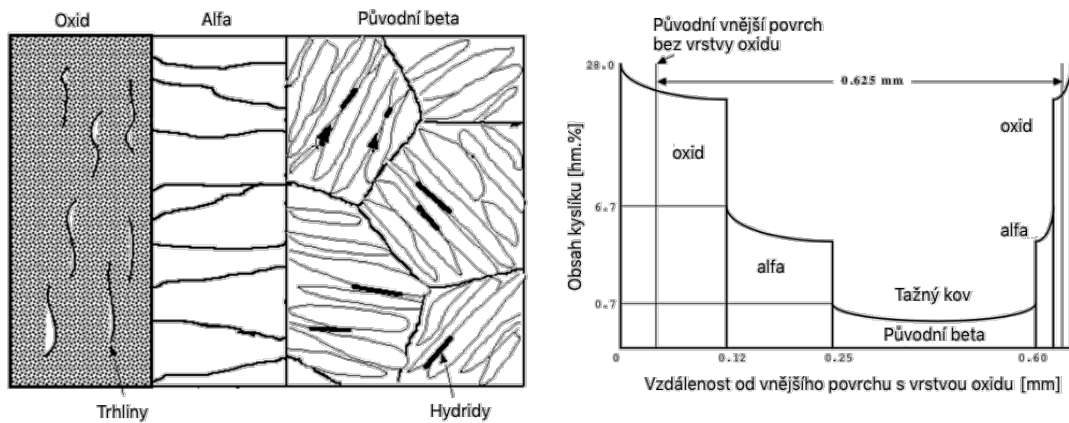


Obr. 1.2: Průběh havárie LOCA s jevy typickými pro palivové pokrytí

V okamžiku roztržení hlavního cirkulačního potrubí dochází k prudkému odtlakování primárního okruhu. Štěpení je zastaveno zásahem regulačních orgánů a ztrátou moderátoru. Současně se ztrátou chladiva dochází k přerozdělení tepelné energie v palivových tabletách a palivo se začne ohřívat až na 1000 °C. S ohřevem na teplotu vyšší než 800 °C je spojena i transformace zirkoniové slitiny z α -Zr na β -Zr. V oblasti $(\alpha+\beta)$ -Zr se zirkoniová slitina chová

výrazně plastičtější a dochází ke zvýšené deformaci (nafukování) pokrytí. Snížení teploty za prvním píkem je způsobeno částečným průtokem chladiva při poklesu výkonu [16].

Druhý teplotní pík je zapříčiněn zbytkovým vývinem tepla při dlouhodobém zastavení průtoku chladiva aktivní zónou. Společně s rostoucí teplotou se urychluje exotermní oxidační reakce (1.3) a dochází ke zvýšené tvorbě oxidu ZrO_2 na povrchu pokrytí, viz Obr. 1.3. Jelikož má zirkonium vysokou afinitu ke kyslíku, který při rozpuštění v kovu stabilizuje fázi α -Zr, dochází pod vrstvou oxidu k růstu α -Zr. Rostoucí α -fáze a oxid na povrchu pokrytí jsou křehké a oslabují mechanické vlastnosti pokrytí. Proto musí mít nosná vrstva β -Zr při následném tepelném šoku způsobeném havarijním chlazením dostatečnou tloušťku.



Obr. 1.3: Mikrostruktura (vlevo) a distribuce kyslíku (vpravo) v palivovém pokrytí, tvořeném vrstvou oxidu, α -Zr(O) a β -Zr po oxidaci při teplotě 1200 °C [17].

Požadavek uchlazenosti paliva přirozeně vede ke kritériím přijatelnosti, které zaručují, že si palivo zachová uchlazenou geometrii během celé havarijní sekvence. Tato kritéria jsou následující:

1. Teplota palivového pokrytí nesmí překročit 1204 °C.
2. Ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí (ECR) musí být nižší, než stanovený limit 17 %, aby nedošlo ke ztrátě tažnosti pokrytí.
3. Podíl zreagovaného Zr v aktivní zóně nesmí překročit 1 %.
4. Nesmí dojít k tavení paliva.

Nedojde-li k úspěšnému spuštění havarijních systémů, nastává scénář nadprojektové havárie. Zrychlená samokatalytická exotermická oxidační reakce zirkonia uvolňuje teplo, které je srovnatelné nebo větší než zbytkové teplo generované palivem. To může dramaticky zhoršit průběh havárie, urychlit nárůst teploty a tavení aktivní zóny. Současně vznikající

plynný vodík je hořlavý se vzdušným kyslíkem a může způsobit poškození kontejneru. Scénář nadprojektové havárie zdůrazňuje význam vývoje moderních robustnějších palivových systémů, které zvýší bezpečnostní rezervy [18].

1.3 Paliva se zvýšenou odolností (ATF)

Paliva se zvýšenou odolností jsou nové, případně modifikované typy jaderných paliv, jejichž původní motivací bylo zvýšení odolnosti během projektových a nadprojektových havárií. Záměr zvýšit odolnost pokrytí při vysokoteplotním přechodu vznikl především v reakci na události v elektrárně Fukushima Daiichi v roce 2011. Jednalo se o první havárii, při níž došlo k vážné fyzické a chemické degradaci aktivní zóny a úniku radioaktivity, způsobenou vnějšími událostmi [19].

Paliva se zvýšenou odolností by měla zajistit:

- Snížení koroze a absorpce vodíku při provozu.
- Minimální negativní dopad na neutronovou bilanci aktivní zóny.
- Snížení rychlosti vysokoteplotní oxidace ve vodní páře s cílem zajistit více času na obnovení průtoku.
- Zvýšení odolnosti vůči mechanickému poškození („fretting“, „debris“) při normálním provozu a vůči nafukování či případnému přetržení při vysokých teplotách, a to i na konci kampaně při vysokém vyhoření.

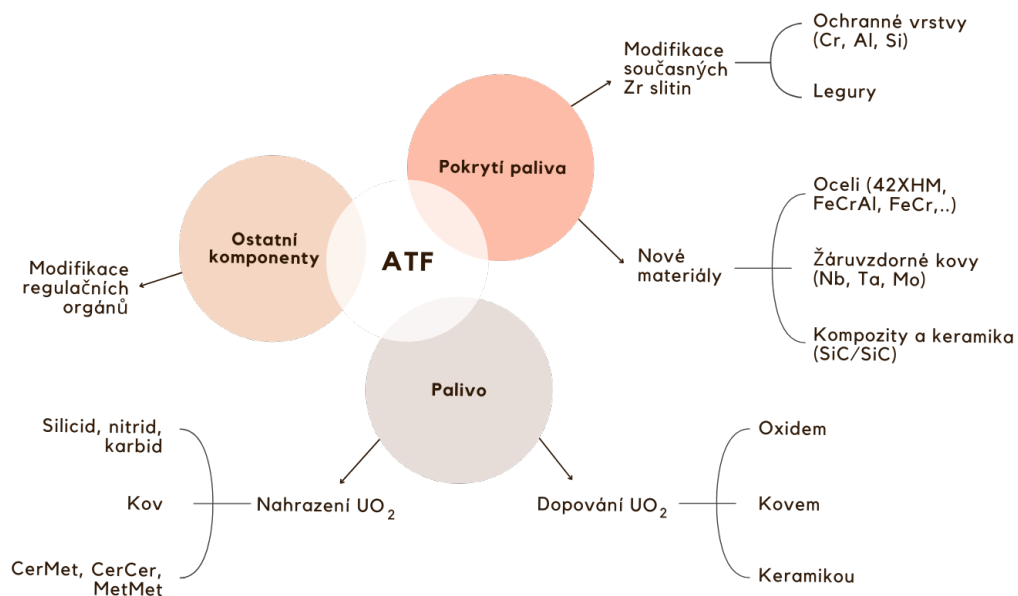
V současnosti se původní motivace zvýšit odolnost paliva při havárii (ATF, „Accident Tolerant Fuel“) přesouvá ke komplexnějšímu cíli modernizace paliv (ATF, „Advanced Technology Fuel“), zahrnující zvýšení bezpečnostních rezerv a umožnění:

- Zvyšování vyhoření (z 62 MWd/kgU na 68 MWd/kgU).
- Zvyšování obohacení (na 8 %).
- Prodloužení palivové kampaně.
- Vyšší ekonomičnost provozu.

V neposlední řadě je zavádění ATF vyžadováno Evropskou komisí. Dle nově delegovaného aktu v únoru 2022 musí jaderný projekt, aby byl označen za udržitelný, používat „nejlepší dostupné“ technologie, včetně ATF, počínaje rokem 2025 [20].

Ve světě existuje řada konceptů odolných paliv, schematicky znázorněných v Obr. 1.4. Vývoj lze rozdělit do tří hlavních směrů: úprava či nahrazení standardního keramického paliva UO_2 , zvýšení odolnosti jiných komponent reaktoru (např. regulačních tyčí nebo kanálů u varných reaktorů) a zvýšení odolnosti palivového pokrytí.

Neméně důležitým měřítkem hodnocení ATF je časový horizont jejich dostupnosti. Mezi nejnáze komerčně aplikovatelné koncepty patří dopování tablet UO_2 oxidem a depozice tenkých ochranných vrstev na bázi Cr, Al nebo Si na zirkoniová palivová pokrytí.



Obr. 1.4: Rozdělení hlavních směrů ATF

Dopované UO_2

Použití UO_2 v jaderném reaktoru je limitováno bobtnáním tablet, interakcí mezi tabletami a pokrytím (PCI) a uvolňováním produktů štěpení. Tyto vlastnosti lze zlepšit zvětšením zrn [20]. Existuje řada postupů vedoucí k růstu zrn, například modifikace podmínek spékání tablet [21], přidání malých částic („semen“) UO_2 , resp. U_3O_8 [22] [23] [24] nebo přidání dopantů do prášku UO_2 . Větší zrna zajišťují vyšší pravděpodobnost zachycení plyných štěpných produktů uvnitř matrice a minimalizují PCI, díky vyšší pseudoplasticitě tablety.

Dopování práškovým oxidem během slinování tablet je nejekonomičtější a má nejbliž ke komerčnímu zavedení. Hlavním dopantem je Cr_2O_3 , který je součástí například paliva ADOPT™ ($UO_2 + Cr_2O_3 + Al_2O_3$) firmy Westinghouse Electric Company a PROtect™

($\text{UO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) firmy Framatome. Oba výrobci testují dopované UO_2 v rámci ATF programů LTR („Lead Test Rod“), resp. LTA („Lead Test Assembly“) od roku 2019 [25].

1.3.1 Alternativní palivová pokrytí

Dalším z přístupů k dosažení větších bezpečnostních rezerv je nahrazení současných zirkoniových pokrytí materiály, které při vysokých teplotách vykazují nižší rychlost oxidace a nižší produkci tepla a vodíku, ať už ve vodním prostředí či ve vzduchu. Tento přístup zahrnuje především tři typy materiálů, a to zdokonalené konstrukční slitiny, kompozitní materiály a žáruvzdorné kovy. Každý z těchto materiálů se vyznačuje některou z požadovaných vlastností (např. až stonásobné zlepšení odolnosti vůči oxidaci u kompozitů), ale také některými kritickými vlastnostmi, které je třeba vyřešit (např. hydrotermální koroze).

Zdokonalené konstrukční slitiny

Oceli byly využívány na palivová pokrytí u raných experimentálních a komerčních jaderných reaktorů. I přes svou spolehlivost byly postupně nahrazeny zirkoniovými slitinami, kvůli nízké absorpci neutronů a tím i lepší ekonomice provozu, dobré termodynamické stabilitě a pevnosti při vysokých teplotách [26] [27]. Na druhou stranu, oxidační reakce ocelí s parou nemá autokatalytický charakter, proto jsou znovu uvažovány jako možný materiál v rámci zavádění ATF. Navíc od posledního využití došlo k významnému pokroku u austenitických [28], [29] i feritických/martenzitických [30] ocelí a Ni-Cr slitin.

Mezi hlavní kandidáty patří skupina feritických slitin označovaných FeCrAl. Tyto slitiny obvykle obsahují 10-20 hmot. % Cr a 3-8 hmot. % Al rozpuštěné v prostorově centrované kubické mřížce železa (BCC), kterou stabilizují až teploty tání ~ 1500 °C [31]. Díky tvorbě ochranného oxidu Cr_2O_3 , resp. Al_2O_3 byla u FeCrAl pozorována výjimečná odolnost vůči oxidaci až do teploty blízké bodu tání [32] [33] [34]. Ve srovnání se zirkoniem také poskytují potenciál pro zvýšení pevnosti, kterou lze optimalizovat složením a mikrostrukturou (tzv. FeCrAl-ODS [35]). Mezi hlavní problémy slitin FeCrAl patří relativně nízká teplota tání a vysoký průřez pro absorpci neutronů. FeCrAl nereaguje s vodíkem za vzniku hydridů jako zirkonium, což má za následek zvýšenou propustnost vodíku přes pokrytí do primárního okruhu [36] [31].

Palivové pokrytí FeCrAl společnosti GNF pod označením IronClad™ je od roku 2018 součástí ATF programů LTR a LTA. Ozařovací experimenty probíhají ve varných reaktorech (BWR), pro něž je slitina primárně navržena. Kromě konceptu alternativního pokrytí se slitiny FeCrAl zkoumají rovněž jako možné ochranné vrstvy na již existující zirkoniová pokrytí (kapitola 1.3.2).

Dalším významným kandidátem na palivová pokrytí je slitina niklu a chromu 42XHM, rovněž značená Bochvalloy. Díky svým vlastnostem je tato slitina jedním z perspektivních materiálů pro reaktory čtvrté generace a malé modulární reaktory (SMR) [37]. Byla vyvinuta ve Vědecko-výzkumném institutu anorganických materiálů A.A. Bochvara a použita jako konstrukční materiál absorpčních tyčí v reaktorech VVER-1000. Rovněž se využívá jako palivové pokrytí v lodích a ponorkách s jaderným pohonem [38]. 42XHM je vysoce odolná vůči oxidaci v prostředí vody a vodní páry. [39] V porovnání s ocelmi vykazuje vysokou mechanickou odolnost a odolnost vůči koroznímu praskání pod napětím (SCC). Její hlavní nevýhodou je vysoký průřez pro absorpci neutronů vyžadující vyšší obohacení paliva či použití paliva o vysoké hustotě. Mezi další nevýhody patří pokles tažnosti v oblasti teplot 500 – 900 °C a radiační křehnutí [38] [40]. Palivové pokrytí ze slitiny 42XHM je od roku 2018 testováno firmou Rosatom ve výzkumném reaktoru MIR. V polovině roku 2021 bylo umístěno 36 palivových tyčí do reaktoru v Rostovské jaderné elektrárně [41].

Kompozitní materiály

Keramické materiály na bázi SiC a jejich kompozity jsou dalším kandidátem na palivové pokrytí v jaderných reaktorech, především v dlouhodobém horizontu. Pokročilý kompozit SiC matrice vyztužený vlákny SiC (SiC/SiC) má vynikající vysokoteplotní vlastnosti, odolnost vůči oxidaci na vzduchu a v páře až do teploty 1600 °C, odolnost proti radiačnímu poškození, malý účinný průřez pro absorpci neutronů a další vynikající fyzikální/chemické vlastnosti. Využití nachází především v leteckých a vesmírných aplikacích [42]. Mezi hlavní překážky ve využívání SiC/SiC v současných reaktorech patří hydrotermální koroze, která se projevuje již při velmi nízkých teplotách a tlacích (300 °C; 8,5 MPa v [43]). Jako možné řešení na rozpouštění SiC/SiC v chemickém prostředí primárního okruhu se nabízí depozice ochranné vrstvy. To ovšem navýší náklady na fabrikaci. Další nevýhodou kompozitu je komplikované svařování a pseudotažnost [44].

Žárovzdorné kovy

Mezi žárovzdorné kovy patří niob, molybden, tantal nebo wolfram [18]. Tyto prvky nabízejí významné zlepšení pevnostních a creepových vlastností při vysokých teplotách. Mezi potenciální palivové pokrytí ze žárovzdorných kovů patří zejména slitiny Mo, které mají velmi vysokou teplotu tání (až 2623 °C). Jejich nevýhodou jsou špatné vysokoteplotní oxidační vlastnosti v důsledku tvorby těkavých produktů [45]. Proto by při použití v jaderném reaktoru vyžadovaly aplikaci tenké ochranné vrstvy na vnější povrch. Eventuálně se zkoumá vrstvení Zr a Mo do tzv. Duplexu nebo Triplexu [46]. Navíc například v porovnání s FeCrAl mají žárovzdorné kovy vysoký účinný průřez pro absorpci neutronů, který by musel být kompenzován vysokým obohacením. Proto slitiny žárovzdorných kovů zůstávají dlouhodobým řešením ATF a jsou stále v počátečních fázích vývoje.

1.3.2 Ochranné vrstvy na Zr slitinách

Krátkodobým směrem vývoje ATF, který je aplikovatelný v blízké době, je nanášení tenké ochranné vrstvy na standardní zirkoniová pokrytí. Tato metoda je široce využívána v jiných průmyslových aplikacích. Ochranný povlak může mít více funkcí – zvyšovat odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci, absorpci vodíku, zlepšovat mechanickou odolnost a creepové vlastnosti. Současně povlakované pokrytí nepřichází o některé výhody zirkoniových slitin jako je nízký účinný průřez pro absorpci neutronů. Vývojem vrstev a jejich depozicí se zabývá většina výrobců, včetně firem Westinghouse, Framatome, TVEL, KNF a GNF.

Jako možné ochranné povlaky byly navrženy a zkoumány různé materiály, které lze obecně rozdělit do tří kategorií:

- kovové povlaky: Cr ([47]), Al, Ni, Cr-Al, FeCrAl, Zr-Si
- keramické povlaky: SiC, Ti₂AlC, TiN, TiAlN, CrN, CrAlN
- vícevrstvé povlaky: Cr/CrN ([48], [49], [50]), Cr/CrAl, Mo/FeCrAl, TiN/Ti, Al/Al₂O₃, TiAlN/TiN

Ochranné vrstvy lze nanášet různými metodami, například pomocí magnetronového naprašování [51] [52], obloukového iontového pokovování [53] [54], HiPIMS, chemickou depozicí z plynné fáze, sprejováním [55] nebo jejich kombinací.

Kovové povlaky

Vrstvy na bázi kovů (nejčastěji Cr a Al) se vyznačují vysokou tažností, dobrou přilnavostí, vysokou tepelnou vodivostí a snadnou výrobou. Jejich nevýhodou je vysoký průřez pro absorpci tepelných neutronů, proto by tloušťka vrstvy měla být co nejtenčí.

V současnosti je hlavním kandidátem čistě kovový povlak Cr [56]. Chrom přináší výrazné zvýšení korozní mechanické odolnosti, minimální hmotnostní přírůstek a sníženou absorpci vodíku. Přestože řada výrobců již zavezla zkušební palivové tyče, popř. soubory do komerčních jaderných reaktorů, stále existují nevyřešené problémy deponovaných vrstev.

Při vysokoteplotní oxidaci dochází k růstu kompaktního pasivačního oxidu Cr_2O_3 na povrchu pokrytí a tvorbě smíšené oblasti Cr-Zr pod vrstvou oxidu. Difuze chromu do zirkoniové slitiny vede k rozpouštění kyslíku ve fázi β -Zr. Důsledkem je křehnutí materiálu [57]. Proto byly navrženy vícevrstvé povlaky, které brání difuzi chromu do zirkoniové stěny při zachování vynikajících vlastností [48] [49].

Dalším důležitým aspektem povlakové vrstvy je způsob depozice a následné povrchové úpravy. Například nehomogenní vrstva chromu nanesená sprejováním vyžaduje broušení, resp. leštění na požadovanou tloušťku a drsnost povrchu [58]. Výrobní proces zahrnuje předepsané technologické postupy (rychlost depozice, tlak, počet vrstev) a řadu nedestruktivních kontrol pro zajištění jakosti palivového pokrytí.

Dalšími materiály zvažovanými na povlakovou vrstvu na zirkoniová pokrytí jsou slitiny na bázi železa, zejména FeCrAl. Díky vzniku pasivační vrstvy Al_2O_3 je slitina odolná vůči korozi za běžného provozu, i oxidaci v páře při teplotách do 928 °C. Při překročení této teploty nicméně dochází ke vzniku eutektika Fe-Zr, vzájemné difúzi a křehnutí při ozařování. [59] [60] Vývoj konceptu je orientován především na prostředí varných reaktorů BWR ve Spojených státech (GE/GNF) [61], Japonsku [62] a Jižní Koreji [63]. Nejpokročilejší projekt FeCrAl označovaný ARMOR společnosti GNF zahrnuje zavedení testovacích souborů LTA na komerční elektrárny. V roce 2018 byl ARMOR zavezen na elektrárnu Southern's Hatch v roce 2019 na elektrárnu Exelon's Clinton [64].

Dalším studovaným kandidátem na ATF je slitina CrAl. Slitina byla úspěšně testována v experimentálním reaktoru Halden. Stejně jako předchozí povlaky, CrAl zvyšuje odolnost palivového pokrytí vůči korozi a vysokoteplotní oxidaci a zlepšuje mechanické vlastnosti [65]. Ve srovnání s Cr_2O_3 , oxid Al_2O_3 je považován za stabilnější v prostředí vysokoteplotní

páry [66]. Navíc nedochází k tvorbě eutektika a vzájemné difuzi mezi železem a zirkoniem. Pro depozici CrAl nicméně nejsou vhodné všechny metody, například při nanášení laserem byl pozorován vznik intermetalické vrstvy a promíchání CrAl se substrátem Zr [67]. Vývojem povlaku se zabývá společnost KAERI, která se zaměřuje na depozici CrAl obloukovým iontovým pokovováním [68].

Keramické povlaky

Mezi zkoumané keramické povlaky patří zejména karbidy a nitridy. Tyto materiály se vyznačují vysokou tvrdostí a odolností vůči opotřebení, ale také vůči působení korozního prostředí. Patří mezi dlouhodobé koncepty ATF. Jednou z hlavních nevýhod keramiky je nízká houževnatost a náchylnost k praskání při působení vysokého napětí [69]. Důležitou předností keramických materiálů je ale chemická stálost a odolnost vůči ozáření.

Předním kandidátem ATF je materiál na bázi karbidu křemíku. Keramický kompozit SiC/SiC vzbudil díky svým jedinečným vlastnostem zájem o potenciální použití ve fúzních reaktorech a štěpných reaktorech IV. generace [70]. Přestože má SiC/SiC zdaleka nejlepší parametry z pohledu extrémních podmínek, jeho použití přináší řadu úskalí. Materiál je jen obtížně svařitelný, v radiačním prostředí se snižuje jeho tepelná vodivost, a především dochází k jeho rozpouštění vlivem hydrotermální koroze.

Dalšími navrhovanými keramickými povlaky jsou ternární karbidy. Patří sem sloučeniny s obecným vzorcem $M_{n+1}AX_n$ (zkráceně MAX fáze), kde M je přechodný prvek (zde Ti, Cr), A je prvek z hlavní skupiny A (zde Al), X je uhlík nebo dusík. Tyto materiály mají vlastnosti kovu i keramiky. Ti_2AlC a Cr_2AlC mají vynikající odolnost proti vysokoteplotní oxidaci jak na vzduchu, tak v páře, a to díky tvorbě homogenní, pasivační vrstvě oxidu hlinitého [71].

Vícevrstvé povlaky

Vícevrstvé povlaky často vykazují lepší mechanické vlastnosti a korozní odolnost ve srovnání s jednovrstvými [72]. Hlavní motivací depozice více vrstev je zlepšení přilnavosti a zmírnění interdifuze, či reakce mezi zirkoniovým pokrytím a ochrannou vrstvou. Rovněž je cílem potlačit šíření různých defektů, tj. prasklin a pórů v materiálu.

V UJP PRAHA a.s. byly testovány vícevrstvé ochranné vrstvy CrN/Cr, jak je znázorněno v Obr. 1.5, a dále kombinace tří vrstev CrN a čtyř vrstev Cr. Tyto vrstvy byly nanášeny metodou magnetronového naprašování. Dosavadní experimenty prokázaly zvýšení odolnosti

vůči korozi i vysokoteplotní oxidaci. Při zkouškách vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem vrstva oddálila dobu do selhání zhruba dvakrát a snížila maximální deformaci téměř na polovinu oproti referenčnímu zirkoniovému pokrytí [49] [48] [73].



Obr. 1.5: Vícevrstvý povlak Cr a CrN na palivovém pokrytí

Mezi další kandidáty vícevrstvých povlaků patří například Al/Al₂O₃ [74] nebo Mo/FeCrAl [75], které mají za cíl zabránit interakci mezi stěnou pokrytí a vrstvou. Nevýhodou je ovšem vznik nestabilní oxidické vrstvy v podkritické vodě. Oproti tomu povlaky Cr/CrAl a TiN/Ti jsou zaměřené na zvýšení mechanické odolnosti. Kromě těchto je zkoumaným materiálem i TiAlN/TiN, jenž má vynikající vlastnosti za normálních i havarijních podmínek, díky vytvoření Al₂O₃.

Hlavním zájmem ATF je snížení koroze a absorpce vodíku, snížení rychlosti vysokoteplotní oxidace v páře, zvýšení mechanické pevnosti a současně zachování dobrých neutronových vlastností. Obecně mají navrhované koncepty ochranných vrstev na chování paliva v havarijních podmínkách pozitivní vliv, nicméně každý z nich se potýká i s nevýhodami. Jednou z dalších obav spojených s ochrannými vrstvami je rovněž závislost na fyzické integritě povlaku, která se může částečně nebo zcela ztratit v důsledku vad povlaku nebo jeho poškození [76].

1.4 Vysokoteplotní creep

Vysokoteplotní creep je časově a teplotně závislá plastická deformace materiálu, způsobená napětím menším, než je mez kluzu a teplotou v rozmezí násobku 0,35 až 0,85 teploty tání daného materiálu. Analýza creepového chování paliva v jaderném reaktoru za normálního provozu, během havarijního přechodu, eventuálně během jeho skladování, je důležitým aspektem ověřování bezpečnosti provozu jaderného bloku.

Současné zirkoniové palivové pokrytí je během fabrikace zaplněno héliem pod požadovaným tlakem (u VVER1000 2,1 MPa), jednak z důvodu kontroly hermetičnosti a rovněž z důvodu zamezení promáčknutí paliva v prostředí primárního okruhu. Během provozu se v palivu uvolňují plynné štěpné produkty, kumulující se ve volném prostoru v proutku. Maximální tlak uvnitř nejzatíženějšího palivového článku v horkém stavu může dosahovat hodnoty až 13,9 MPa. Během hypotetické havárie LB-LOCA (Obr. 1.2) dochází vlivem úniku chladicího média ke změně tlakových poměrů a prudkému ohřevu palivového pokrytí přesahující 1000 °C. Výsledkem je nafukování proutku („ballooning“), ztenčování jeho stěny a případně i přetržení („burst“). Deformace proutku rovněž způsobuje zablokování průtočného průřezu souboru a může tedy dále způsobit zhoršení odvodu tepla.

Obecně se předpokládá, že deformace pokrytí má elastickou a plastickou složku, viz (1.3). Plastická složka, tedy creep, se váže s nevratnou změnou deformovaného tělesa. Je funkcí napětí a teplotního pole a času.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl} = f(\sigma) \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_{pl} = f(\sigma, T, t) \quad (1.4)$$

kde ε_{el} , resp. ε_{pl} je elastická, resp. plastická deformace a σ je působící napětí. Vnitřní příčinou creepu je řada složitých procesů uvnitř struktury látky jako je např. vznik, pohyb a hromadění dislokací v krystalové mříži, formování dislokační struktury spojené se vznikem napětíových polí, v nichž se musí dislokace pohybovat, interakce dislokací s různými typy překážek, vzájemná interakce dislokací, jejich skluz, šplhání, anihilace, vznik dvojčat, jejich růst, reorientace zrn, přeskupování bodových poruch a další [77] [78]. Uvedené procesy jsou silně ovlivněny teplotou a napětím.

Vysokoteplotní creep má celkem tři fáze: primární (či přechodnou) oblast, při níž dochází k zpevnování materiálu, dále sekundární ustálenou oblast a třetí (závěrečnou) oblast vedoucí k selhání [79]. Stacionární creep v sekundární (ustálené) fázi lze popsat rovnicemi (1.5) a (1.6).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n [s^{-1}] \quad (1.5)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.6)$$

kde $\frac{d\varepsilon}{dt}$ je rychlost creepu, σ napětí, T absolutní teplota, D difúzní koeficient, Q aktivační energie, R molární plynová konstanta, b Burgersův vektor, d velikost zrna, k Boltzmannova konstanta, G je modul pružnosti a p , n jsou konstanty určující charakter creepu.

Parametr n se mění společně s převládající složkou creepu. Obecně při nízkých teplotách a nízkém napětí převažuje creep difúzní ($n \sim 1$). Při zvyšujícím se napětí creep přechází v dislokační ($n \sim 4$). Mezi dislokační mechanismy se řadí šplh ($n \sim 5$) nebo kluz po hranicích zrn.

U slitiny Zr-1%Nb, jejíž creepové chování je dlouhodobě studováno v UJP PRAHA a.s. je při nízkých teplotách, kdy je slitina bezpečně v α -Zr fázi, pozorován difúzní creep. Při zvýšených teplotách převažuje creep způsobený dislokačním šplhem. V přechodné oblasti ($\alpha+\beta$)-Zr je mechanismus creepu komplexnější. V případě zanedbání transformace lze creep popsat pomocí Nortonovy rovnice ve tvaru (1.7) a příslušnou aktivační energii lze určit z (1.8) [80].

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [s^{-1}] \quad (1.7)$$

$$Q = \left[\frac{\partial \ln \frac{d\varepsilon}{dt}}{\partial \left(-\frac{1}{RT}\right)} \right]_{\sigma} [J \cdot mol^{-1}] \quad (1.8)$$

kde $\frac{d\varepsilon}{dt}$ je rychlost creepu, σ napětí, T absolutní teplota, Q aktivační energie, R molární plynová konstanta, n je rychlostní součinitel a A je konstanta.

Dostatečné množství experimentálních dat poskytuje stanovení creepových rovnic a vytvoření tzv. deformační mapy, která poskytuje informaci o tom, který z deformačních mechanismů bude k rychlosti deformace přispívat rozhodující měrou.

Kritéria selhání

Pro zajištění bezpečnosti je na jaderné elektrárny kladena řada bezpečnostních kritérií. Plnění těchto kritérií musí být prokazováno v bezpečnostních zprávách před i v průběhu provozu zařízení. Jelikož nafukování, vznik trhliny a eventuálně zablokování průtoku chladiva mají přímý vliv na chování aktivní zóny během LOCA, jejich charakteristika a limitování je zásadní.

Ve světě byla přijata řada empirických i mechanistických modelů, popisujících selhání palivového proutku v průběhu vysokoteplotních přechodů. Na rozdíl od oxidačních, pro zirkoniové slitiny nebyl stanoven jednotný model a jejich přezkoumání tak probíhá při licencování v zemi každého provozovatele. Výpočetní kódy sloužící k určení selhání proutků jsou založeny na především na experimentálních datech. Dle komplexnosti zkoumaných jevů lze experimenty dělit na testy studující jeden jev („separate-effect“), semi – integrální a integrální testy. V modelech jsou obvykle zabudována deformační a napět'ová kritéria, případně kritéria založená na rychlosti deformace nebo kombinaci zmíněných parametrů. Tato kritéria jsou založena na úvaze, že k selhání pokrytí dojde ve chvíli překročení limitní hodnoty daného parametru. Rovnice (1.9) uvádí napět'ové kritérium, (1.10) deformační kritérium a (1.11) kritérium rychlosti plastické deformace [81].

$$\sigma \geq \sigma_B [MPa] \quad (1.9)$$

$$\varepsilon \geq \varepsilon_B \quad (1.10)$$

$$\frac{d\varepsilon_{pl}}{dt} \geq \frac{d\varepsilon_{plB}}{dt} [s^{-1}] \quad (1.11)$$

kde neindexované parametry σ , ε , $\frac{d\varepsilon_{pl}}{dt}$ označují obvodové napětí, obvodovou deformaci, rychlost efektivní plastické deformace a indexované parametry σ_B , ε_B , $\frac{d\varepsilon_{plB}}{dt}$ jejich limitní hodnoty.

Napět'ové a deformační kritérium bývá spojováno do kritéria plastické nestability, které předpokládá selhání při dosažení kterékoliv z limitních hodnot. Jelikož palivového pokrytí je závislé nejen na teplotě a obvodovém napětí, ale rovněž na rychlosti deformace [82], kritéria jednotlivých modelů se často liší. Jako limitní hodnota obvodové deformace se obvykle uvádí hodnota 33–40 % [81] [83]. Pro srovnání, v České republice je v požadavcích na provoz a dlouhodobé skladování pokrytí zakotvena hodnota 1 % maximální povolené deformace.

Většina níže uvedených dostupných modelů využívá data z experimentů se slitinami Zircaloy. Pro slitinu Zr-1%Nb byla v rámci projektu EXTRA („EXtension of TRANSURANUS Code Applicability with Niobium Containing Cladding Models“) v letech 2001-2003 vytvořena nástavba výpočetního kódu TRANSURANUS zahrnující modely slitin obsahujících niob [84].

Na rozdíl od standardních zirkoniových slitin, pro testovanou Cr-Ni slitinu (kapitola 2 a 3) není v dostupné literatuře vztah popisující její creepové chování.

TRANSURANUS [84]

Výpočetní kód Transuranus je založen na mechanicko-matematickém základu, do kterého jsou implementovány jednotlivé samostatné fyzikální modely pro denzifikaci paliva, swelling creep, plasticitu, praskání a relokaci pelet, redistribuci kyslíku a plutonia, změny objemu, určení axiálních třecích sil a dalších.

Správnost výpočtů byla ověřena kromě numerických metod také srovnáním s řadou experimentů zahrnující integrální testy v reaktorech Halden, Risø a Studsvik [85]. Výpočet creepu v Transuranu vychází z rovnice (1.12). Její parametry jsou uvedeny v Tab. 1.3 zvlášť pro oblast α -Zr fáze a β -Zr fáze.

$$\dot{\epsilon} = f_{\alpha} k_{\alpha} e^{-\frac{Q_{\alpha}}{RT} + b(x)} \sigma^{n_{\alpha}} + (1 - f_{\alpha}) k_{\beta} e^{-\frac{Q_{\beta}}{RT} + b(x)} \sigma^{n_{\beta}} [s^{-1}] \quad (1.12)$$

kde $\dot{\epsilon}$ je rychlost deformace, f_{α} je podíl α -Zr fáze ve vzorku ($0 < f_{\alpha} < 1$), σ je obvodové napětí pokrytí [MPa], R ($R = 8,314\,462\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) je molární plynová konstanta, T je teplota [K], Q [$J \cdot mol^{-1}$] je aktivační energie, k a n jsou parametry určující charakter creepu, $b(x)$ je parametr daný koncentrací kyslíku [84].

Tab. 1.3: Parametry k_0 , Q a n z rovnice creepové rovnice (1.9) pro slitinu Zr1%Nb bez uvažování oxidace [84].

Nortonovy parametry		
α-Zr fáze (600-800 °C)	k_0	6,059578E+06
	Q	3,578327E+05
	n	5,182323
β-Zr fáze (600-800 °C)	k_0	1,439244
	Q	1,815405E+05
	n	5,820723

Model NUREG-0630 [86]

Empirický model NUREG-0630 byl vytvořen z experimentálních dat čtyř nezávislých světových laboratoří. Pro validaci byla použita data ze semi-integrálních a integrálních testů, při nichž byla zkoušena natlakovaná palivová pokrytí v prostředí vody a vodní páry s vnitřní simulací palivových tablet, eventuálně se skutečnými palivovými tabletami v prostředí jaderného reaktoru.

Korelace (1.13) stanovená s využitím regresní analýzy je vztažena k experimentům typu RAMP s rychlostí ohřevu 28 °C/s na palivovém pokrytí ze slitiny Zircaloy-4.

$$T_{burst} = 3960 - \frac{20,4 \cdot \sigma}{1 + H} - \frac{8,51 \cdot 10^6 \cdot \sigma}{100 \cdot (1 + H) + 2790 \cdot \sigma} [^{\circ}C] \quad (1.13)$$

kde T_{burst} [°C] je teplota selhání, σ je obvodové napětí pokrytí [kpsi], H poměr rychlosti ohřevu k hodnotě 28 °C/s ($0 < H < 1$).

Ve srovnání s jinými modely je NUREG-0630 považován za konzervativní, jelikož zohledňuje vývin tepla uvnitř pokrytí v prostředí jaderného reaktoru.

Model EDGAR [87]

Model EDGAR byl vyvinut ve Francii a implementován do systému CATHARE. Vychází z modelu NUREG-0630 a zahrnuje podmínku fázové transformace. EDGAR uvažuje roztržení ve chvíli, kdy vypočtené napětí buď dosáhne hodnoty selhání naměřené při burst testech nebo hodnoty selhání předpokládané kritériem NUREG-0630.

$$\text{Pro vzorek v } \alpha\text{-Zr fázi} \quad \sigma_B = C_1 \exp(-D_1 T) = \sigma_{B_1}(T) [MPa] \quad (1.14)$$

$$\text{Pro vzorek v } \beta\text{-Zr fázi} \quad \sigma_B = C_0 \exp(-D_0 T) = \sigma_{B_0}(T) [MPa] \quad (1.15)$$

$$\text{Pro vzorek na rozhraní fází} \quad \sigma_B = [\sigma_{B_1}(T)]^{f_\alpha} \cdot [\sigma_{B_0}(T)]^{1-f_\alpha} [MPa] \quad (1.16)$$

kde C_1 , C_0 , D_1 , D_0 jsou konstanty, T [°C] je teplota pokrytí a f_α je podíl α -Zr fáze ve vzorku ($0 < f_\alpha < 1$).

Asymetrický deformační model GRS

Empirický model creepu GRS vycházející z původního modelu [82] zohledňuje asymetričnost danou anizotropním chováním zirkoniových slitin. Tento jev se nazývá asymetrická deformace.

Použité metody vycházejí z kódu ATHLET [88] pro tepelně-hydraulický výpočet gilotinového přerušení studené větve a z kódu TESPА [89] pro stanovení selhání pokrytí. Pokrytí je v modelu rozděleno na segmenty, pro, než je deformace vyhodnocena na základě údajů o rozložení teplot, vnitřním napětí a oxidaci. Výsledné hodnoty jsou porovnávány s korelacemi NUREG-0630 s upravenými korelačními konstantami [87].

Model Siemens

Společnost Siemens používá k popisu creepu modifikovanou Nortonovu rovnici (1.17) [80].

$$\dot{\epsilon} = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \frac{\sigma^n}{1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_b}\right)^2} [s^{-1}] \quad (1.17)$$

kde $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}] je rychlost creepu, σ [MPa] obvodové napětí, σ_b [MPa] je mezní napětí při selhání, T [$^{\circ}C$] je absolutní teplota, Q [$J \cdot mol^{-1}$] je aktivační energie, R ($R = 8,314\,462\, J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) je molární plynová konstanta a n je konstanta určující charakter creepu.

1.5 Vysokoteplotní oxidace

Řada materiálů, zejména těch, které se běžně používají v technických aplikacích, není při vystavení oxidačnímu prostředí stabilní a reaguje za vzniku oxidů. Pro inženýrský návrh vhodného materiálu je popis oxidace velmi důležitý, protože dává odhad jeho projektované životnosti v daném prostředí. Koroze materiálů se běžně popisuje z pohledu termodynamiky a kinetiky.

Termodynamika oxidace

Reakční systém kovu s plynným kyslíkem, resp. s párou lze zapsat jako (1.18), resp. (1.19).



kde M je kov a MO je oxid s proměnnou stechiometrií. Obecně je rychlost oxidace ocelí v páře přibližně o řád vyšší než na vzduchu nebo v kyslíku. Mechanismus této reakce ale není dodnes jasný. Stabilita systému při konstantní teplotě a tlaku se měří jeho Gibsovou volnou energií G , která je definována jako (1.20):

$$G = H - TS = U + pV - TS [J] \quad (1.20)$$

kde H [J] je entalpie, T [K] je absolutní teplota, S [$J \cdot K^{-1}$] je entropie, U [J] je vnitřní energie, p [Pa] je tlak a V [m^3] je objem systému. Záporná hodnota změny volné energie ($\Delta G < 0$) znamená, že reakce může probíhat samovolně, zatímco kladná hodnota ($\Delta G > 0$) znamená,

že samovolně neprobíhá. Volnou energii pro oxidační reakce kovů popisuje Ellinghamův diagram.

Kinetika oxidace

Rychlost oxidační reakce je řízena difúzí aniontů kyslíku (O^{2-} nebo OH^-) přes vrstvu oxidu na rozhraní oxidu a kovu, kde část vytvoří nový oxid a část se do kovu rozpustí. Průběh reakce se řídí kinetickým rychlostním zákonem podle (1.21).

$$\frac{d\xi}{dt} = f(t) \quad (1.21)$$

kde ξ je mírou reakce v čase t . Funkce $f(t)$ může být definována úbytkem kovu, spotřebou kyslíku nebo růstem oxidické vrstvy. Nedochozí-li v průběhu oxidace k volatilizaci, změna hmotnosti odpovídá spotřebě kyslíku a kinetiku oxidace lze určit stanovením hmotnostního rozdílu. Z experimentálních hodnot kinetiky v daném prostředí se následně stanovují korelace.

Vzniká-li na povrchu kovu porézní vrstva oxidu, nemá její tloušťka vliv na rychlost oxidace a kinetika je zpravidla lineární. Pokud se na povrchu tvoří kompaktní vrstva, jak je tomu v případě většiny kovů, kinetika řízená difúzí má parabolický průběh. Lze pozorovat, že v případě narušení pasivační vrstvy oxidu je kyslík transportován k povrchu kovu snáz a kinetika se zrychluje

Lineární kinetika

Tloušťku rovnoměrného jednofázového oxidu lze odečíst z hmotnostního rozdílu (1.22) nebo ji lze změřit přímo z mikroskopických snímků. Rovnici (1.21) je možné přeformulovat na (1.23).

$$X = \frac{M_{oxide}}{16\rho_{oxide}Y} \frac{\Delta m}{S} \quad (1.22)$$

$$\frac{dX}{dt} = f(t) \quad (1.23)$$

kde X je tloušťka oxidu, M_{oxid} je molekulová hmotnost oxidu, ρ_{oxid} je hustota oxidu, Δm je přírůstek hmotnosti, S je povrch, na kterém probíhá reakce, a t je čas.

Lineární kinetika je standardně popsána pomocí lineární rychlostní konstanty k . Rovnice (1.14) tak přechází v (1.24).

$$X = k_t t \quad (1.24)$$

Parabolická kinetika

V případě parabolické kinetiky tvoří oxid bariéru mezi okolním prostředím a povrchem materiálu. Ionty a elektrony musí difúzí pronikat přes tuto vrstvu, a tudíž dochází ke zpomalení rychlosti oxidace. Rychlost difuze popisuje první Fickův zákon (1.25).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.25)$$

kde J je difuzní tok, který popisuje množství látky, které protéká jednotkovou plochou během časového intervalu, D je difuzní koeficient, C je koncentrace kyslíku a x je tloušťka. Parciální derivaci v rovnici (1.25) lze aproximovat rozdílem mezních hodnot (1.26). Rychlost růstu oxidu je dána vztahem (1.27).

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{D \cdot (C_0 - C_s)}{c} \quad (1.26)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (1.27)$$

kde C_0 a C_s jsou koncentrace vakancí na rozhraní oxid-kov a oxid-plyn, x je tloušťka oxidu a platí $k = D \cdot (C_0 - C_s)$. Integrací a za předpokladu, že $x(t_0) = 0$, získáme rovnici pro parabolický zákon rychlosti (1.28):

$$x^2 = 2kt \quad (1.28)$$

Parabolická rychlostní konstanta měřená termogravimetrickou analýzou je dána rovnicí (1.29).

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = 2kt \quad (1.29)$$

kde Δm je přírůstek hmotnosti, S je plocha, na které reakce probíhá, k_p je parabolická rychlostní konstanta a t je čas.

Vliv teploty na rychlost reakce běžně popisuje Arrheniova rovnice (1.30)

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} = A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (1.30)$$

kde k je rychlostní konstanta, A je frekvenční (preexponenciální) faktor, Q je aktivační energie reakce, R je plynová konstanta a $T[\text{K}]$ je absolutní teplota. Oxidační rychlost je tedy funkcí aktivační energie, reakční teploty, zkoumaného materiálu a složení experimentálního prostředí.

Když oxid dosáhne určité tloušťky, jeho struktura se změní z tetragonální na monoklinickou. Tato transformace je doprovázena objemovou změnou, která vyvolává mechanické napětí ve vrstvě oxidu [23]. V post-elastickém stavu začne oxid praskat v radiálním i axiálním směru a jeho části se mohou dokonce odlupovat. Tento proces se označuje breakaway. Důsledkem je lokální pokles tloušťky materiálu pokrytí a zvýšená absorpce vodíku. Kinetika oxidace se za breakaway stává lineární.

Korelace oxidační kinetiky

Mezi nejčastěji využívané popisy oxidační kinetiky patří korelace Baker-Just, Cathcart-Pawel a Leistikow, které byly odvozeny pro slitinu Zircaloy. Pro studovanou Cr-Ni slitinu není v dostupné literatuře vztah, který by popisoval její oxidaci, proto je cílem této práce.

Baker Just [90]

Baker-Justova korelace stanovuje hmotnostní přírůstek v podmínkách vysokoteplotní oxidace pro Zr-slitiny. Byla jednou z prvních korelací tohoto typu vůbec. Přestože je značně konzervativní, dodnes nachází své využití v řadě výpočetních kódů (FRAPTRAN) a ve stanovení kritérií přijatelnosti (především ECR) vycházejících z požadavků na uchlazenost paliva (kapitola 1.2). Model byl odvozen na základě experimentů prováděných na drátech ze zirkonia o iniciační teplotě 1100 až 4000 °C, které byly přemístěny do vody v rozmezí pokojové teploty a 350°C. Rovnice korelace (1.31) má tvar Arrheniovy rovnice.

$$\frac{d^2 \Delta m}{dt} = 33,3 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left(\frac{45500}{RT}\right)} \left[\left(\frac{mg}{cm^2}\right)^2 s^{-1} \right] \quad (1.31)$$

kde Δm (g/cm²) je hmotnostní přírůstek na plochu a t (s) je délka expozice.

Cathcart-Pawel[91]

Korelace podle Cathcart-Pawela je v současnosti nejvyužívanějším modelem. Vznikl z experimentů na slitině Zircaloy-4 v rozmezí teplot od 900 °C do 1500 °C. Model rovněž vychází z Arrheniovy rovnice, a je rozdělen na popis čtyř dějů: hmotnostního přírůstku, tloušťky α -Zr fáze, tloušťky oxidu a součtu rostoucích vrstev.

$$\frac{d^2\Delta m}{dt} = 2 \cdot 0,1811 \cdot e^{\left(-\frac{39940}{RT}\right)} \quad \left[\left(\frac{g}{cm^2}\right)^2 s^{-1} \right] \quad (1.32)$$

$$\frac{d^2D_\alpha}{dt} = 2 \cdot 0,7615 \cdot e^{\left(-\frac{48140}{RT}\right)} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (1.33)$$

$$\frac{d^2D_{ox}}{dt} = 2 \cdot 0,1126 \cdot e^{\left(-\frac{35890}{RT}\right)} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (1.34)$$

$$\frac{d^2D_{ox+\alpha}}{dt} = 2 \cdot 0,3412 \cdot e^{\left(-\frac{41700}{RT}\right)} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (1.35)$$

kde Δm [g/cm²] je hmotnostní přírůstek na plochu, t [s] je délka expozice a D_{ox} a D_α [cm] jsou tloušťky příslušných vrstev.

2 Zkoumané materiály a metody experimentálních prací

2.1 Zkoumaný materiál

Experimentální část práce se věnuje vysokoteplotnímu creepu vnitřním přetlakem, diferenční termické analýze a stanovení kinetiky vysokoteplotní oxidace palivového pokrytí. Jako referenční byla použita slitina Zr-1%Nb, využívaná v tlakovodních reaktorech typu VVER. Hlavním předmětem zkoumání byla Cr-Ni slitina (> 40 hmot.% chromu), nově uvažovaný koncept ATF. Všechny experimenty byly provedeny s neozářeným materiálem. I přes velmi přibližné napodobení podmínek havárie LOCA mají provedené testy vypovídající hodnotu o vlastnostech zkoumaných materiálů a slouží jako první etapa rozsáhlejších prací.

Referenční zirkoniová slitina

Složení variant východních zirkoniových slitin E110 je shrnuto v Tab. 1.2. Hlavním referenčním materiálem byla slitina E110M (modifikovaná) s optimalizovaným obsahem kyslíku a železa, oproti u nás používané E110_{ETE}, resp. E110_{EDU}.

Cr-Ni slitina

Cr-Ni slitina je podle hodnocení TRL jedním z nejpřípravenějších konceptů ATF. Kromě toho je díky svým vlastnostem perspektivním materiálem pro reaktory čtvrté generace. Slitina je vysoce korozně odolná a téměř nepodléhá křehnutí při nízkých teplotách. Ve srovnání s austenitickými oceli vykazuje vyšší pevnost, odolnost proti koroznímu praskání a snadnou zpracovatelnost [91] [92]. Na druhou stranu v teplotním rozmezí 500 °C až 900 °C dochází u slitin na bázi Ni. ke snížení plastických vlastností. Tento efekt se dále zvyšuje ozařováním neutrony.

Studovaná Cr-Ni slitina již byla použita jako konstrukční materiál absorpční tyče v reaktorech VVER-1000 [93] a rovněž jako pokrytí paliva na lodích a ponorkách s jaderným pohonem. Její složení je uvedeno Tab. 2.1. Materiál má kubickou plošně centrovanou austenitickou strukturu (FCC) s velikostí zrna 21 μm.

Tab. 2.1: Chemické složení testované Cr-Ni slitiny

Slitina	Chemické složení Cr-Ni slitiny (hmot. %)								
	Cr	C	Fe	Al	Ti	Mo	W	Ce	Ni
Cr-Ni	41-43	≤ 0,03	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,25	1-1,5	0,005-0,3	0,02-0,2	Zbytek

Tabulka Tab. 2.2 shrnuje fyzikální vlastnosti Cr-Ni slitiny. Materiál má ve srovnání s austenitickými ocelmi a slitinami na bázi Zr zvýšené mechanické vlastnosti.

Hlavní nevýhodou je vysoký účinný průřez pro absorpci neutronů. Ten lze částečně kompenzovat několika způsoby. Pevnost slitiny umožňuje tenčí stěnu pláště. Palivové tablety tak mohou mít větší objem, aby se v proutku dosáhlo stejné mezery mezi tabletou a pokrytím. Předběžné výpočty ukázaly, že přijatelná tloušťka stěny v reaktorech LWR by činila přibližně 0,15-0,20 mm [39]. Přesto i při použití tenčí stěny by bylo třeba zvýšit obohacení paliva nad současnou hranici 5 %. Zvýšení obohacení vede ke zvýšení nákladů na palivo, které se odhadují na 15-35 %. Kromě vyššího obohacení je variantou zavedení vysoko-hustotního paliva místo keramického UO₂. Hlavními kandidáty jsou především křemičitany (U₂Si₃, U₂, Si₅), nitridy (UN), karbidy (UC), kovové materiály (U₂Mo) paliva disperzního typu [94] [95] [96]. Další nevýhodou je nižší teplota tání dosahující 1350 °C (pro zirkonium 1860 °C). Řešením by mohla být aplikace povlaku s vyšším bodem tání, například chromu ve studeném nástřiku [97].

Tab. 2.2: Fyzikální vlastnosti zkoumaných materiálů s přesností do 800 °C [97] [98] [99]

Veličina	Cr-Ni	Zircaloy-4
ρ (20 °C) [g·cm ⁻³]	8.1	6.55
T_m [°C]	1345	1850
σ_a [barn]	4.0 ± 0.2	0,2 ± 0,2
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	10.0 – 23.0	21.5
E [GPa]	225 – 179	99.3

Kromě výše uvedených nevýhod dochází u Cr-Ni ke křehnutí v oblasti teplot 500-900 °C. Tento proces nicméně probíhá pomalu a v případě vysokoteplotního přechodu LOCA není uvažován [39]. Ve studii [92] byla studována tažnost ozářeného materiálu v teplotním rozmezí 500 - 1100 °C. Potvrdilo se, že je slitina tažná v celém teplotním rozsahu a minimální deformaci podléhá při 750 °C. V Tab. 2.3 jsou shrnuty přednosti a nevýhody testovaných slitin.

Tab. 2.3: Srovnání zkoumané Zr slitiny a Cr-Ni slitiny

Materiál	Výhody	Nevýhody
Zirkoniová slitina	<ul style="list-style-type: none"> Nízký účinný průřez pro absorpci neutronů Vysoká odolnost vůči SCC 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidace a absorpce vodíku při vysoké teplotě
Cr-Ni slitina	<ul style="list-style-type: none"> Nedochází k nízkoteplotnímu křehnutí Vysoká odolnost vůči korozi Dobré mechanické vlastnosti při vysokých teplotách Vysoká odolnost vůči SCC 	<ul style="list-style-type: none"> Vysoký účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů Radiační křehnutí Nízká teplota tání Zhoršení mechanických vlastností při teplotách 500–900 °C

2.2 Příprava vzorků

Z dodaných palivových proutků (~ 4 m) byly dle uvedených rozměrů v Tab. 2.4. připraveny krátké segmenty s odjehlenými hranami. U části vzorků Cr-Ni slitiny určených pro burst test byly dále osoustruženy okraje na 8 mm pro umístění zátek.

Tab. 2.4: Rozměry vzorků pro experimentální práce

		Cr-Ni	E110M	
Rozměry vzorku [mm]	Burst test	DTA / Vysokoteplotní oxidace	Burst test	DTA / Vysokoteplotní oxidace
D_{IN}	7,18	7,18	9,51	9,51
D_{OUT}	8,16	8,16	8,36	8,36
Tloušťka	0,49	0,49	0,58	0,58
L	150	20	150	20

Připravené vzorky byly čištěny prostřednictvím ultrazvuku v acetonu, ethanolu a demineralizované vodě v pětiminutových intervalech. Následně byly vysušeny v peci při 90 °C.

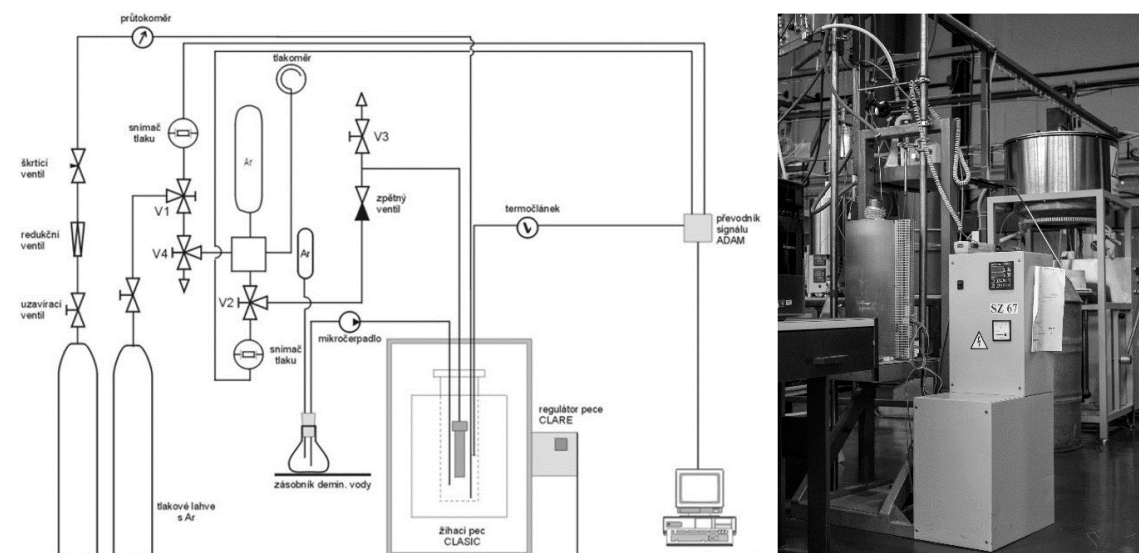
Před zahájením zkoušek byly změřeny a zváženy. Měření průměru bylo provedeno pomocí cejchovaného digitálního mikrometru s přesností $\pm 0,001$ mm. K měření délky bylo využito digitální posuvné měřítko s přesností $\pm 0,03$ mm. Hmotnost byla stanovena pomocí analytických vah METTLER TOLEDO X S 105 s citlivostí 10^{-5} g.

2.3 Experimenty vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem

K selhání proutku vlivem vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem dochází během první havárie LOCA. Tento fenomén simuluje tzv. burst test.

Experimentální zařízení

Pro účely experimentu bylo použito zařízení skládající se z odporové pece Classic 5011 T s regulátorem Clare 4 a plnicího zařízení (Obr. 2.1) pro ohřev vzorku v inertním prostředí Ar.



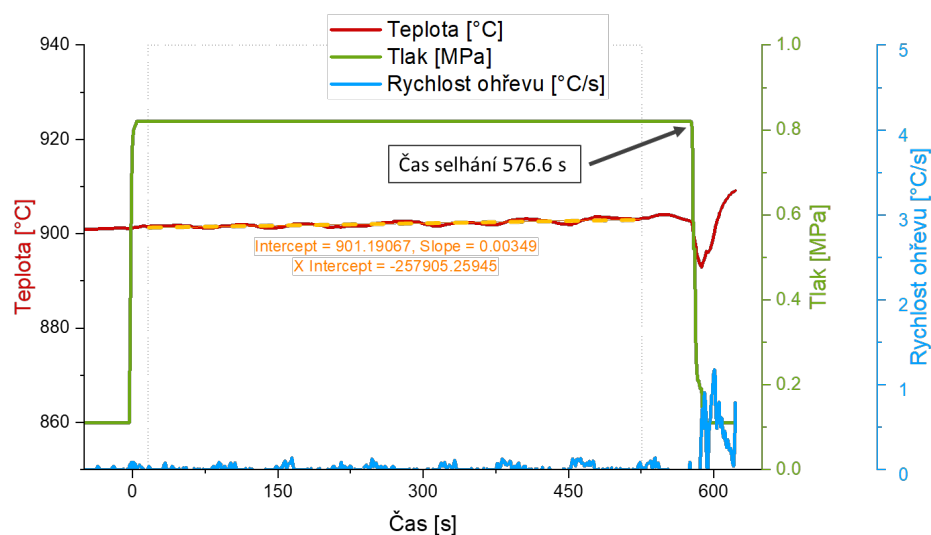
Obr. 2.1: Experimentální zařízení pro zkoušku vnitřním přetlakem do roztržení.

Vzorky je možné plnit vnitřním přetlakem až do 16 MPa. Tlak je měřen tlakovým čidlem online. Odporová pec je regulovatelná do teploty 1100 °C s volitelnou rychlostí ohřevu. Teplotní pásmo je cca 11 cm široké. Teplota (± 3 °C) je během experimentu měřena jedním, případně dvěma termočládky typu K – jedním v blízkosti povrchu vzorku a druhým přibodovaným k povrchu vzorku.

Metodika experimentu

Každý vzorek byl před vlastním experimentem uzavřen a vybaven termočlánkem. Vzorek byl následně připojen k tlakovacímu zařízení pomocí technologie „swagelok“, pouze část vzorků z Cr-Ni slitiny byla přivařena. Experiment vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem lze provést dle tří různých experimentálních metodik: ohřevem o konstantní rychlosti, vložením odtakovaného vzorku do pásma rozehráté odporové pece (RAMP) a vložením natlakovaného vzorku do rozehráté pece. Pro stanovení creepových rychlostí je nejvhodnější první varianta zajišťující prohřátí vzorku před natlakováním. Pro výpočetní modely havarijního přechodu LOCA se využívají především výsledky experimentů typu RAMP.

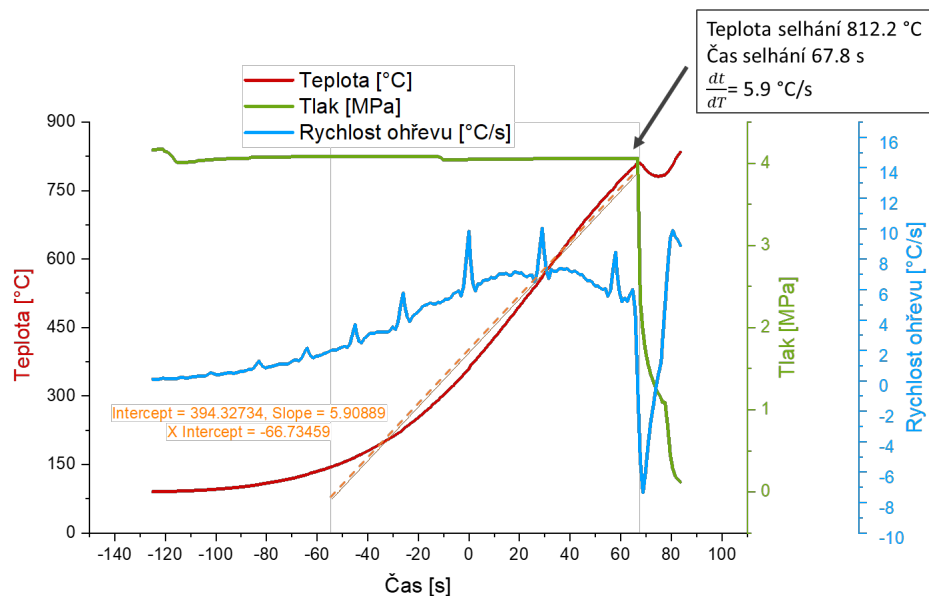
V případě izotermického experimentu je nejprve odporová pec ohřata na experimentální teplotu a proplachována argonem. Po dosažení požadované teploty je vzorek vložen do středu teplotního pásma. Po jeho prohřátí (~15 minut) následuje zatížení otevřením ventilu a přívodem tlakovacího inertního plynu (Ar 4.8). Ustálení je dosaženo v řádech několika sekund. Expozice probíhá při konstantním tlaku a teplotě až do protržení vzorku, které se projeví prudkým poklesem tlaku. Typický průběh teploty a tlaku testovaného vzorku je na Obr. 2.2. V závěru experimentu je vzorek vytažen z teplotního pásma a dochlazen na vzduchu.



Obr. 2.2: Průběh experimentu s předeřtáním vzorku referenční slitiny E110 na 900 °C a následným natlakováním 0,8 MPa.

Regulátorem topnic pece je možné dosáhnout rychlostí ohřevu 0 až 9 °C/s (rychlosti ohřevu ideální pro druhý pík předpokládané LOCA). Tzv. RAMP testy jsou vhodné pro

stanovení teploty a deformace při protržení. Rovněž pro implementaci do matematických modelů a výpočetních kódů, např. FRAPTRAN a TRANSURANUS. Průběh experimentu s předdefinovanou rychlostí je znázorněn v grafu Obr. 2.3. Experimenty byly prováděny pro dvě rychlosti ohřevu – 0,7 °C/s a 5-7 °C/s, viz Obr.1.7. Je přirozené, že teplota přiloženého článku je při ohřevu mírně vyšší než teplota termočlánku přibodovaného. V peci se teplo přenáší hlavně radiací, proto se nejprve prohřívá přiložený termočlánek a až se zpožděním samotný vzorek. Při experimentech, kdy probíhá ohřev, je tedy vhodné používat přednostně termočlánek přibodovaný. Při creepových experimentech s konstantní teplotou, v důsledku prohřátí vzorku a stabilizace podmínek (během prvních 15 min) lze očekávat, že teplota termočlánku u povrchu vzorku je stejná jako teplota vzorku, proto lze použít i tuto metodu, která je technicky méně náročná.



Obr. 2.3: Průběh experimentu s předdefinovanou rychlostí ohřevu natlakovaného vzorku (RAMP)

Poslední variantou je vložení natlakovaného vzorku do již rozehřáté pece. Tato metoda je vhodná, pokud v odporové peci chceme dosáhnout vysokých rychlostí ohřevu 25-72 °C/s.

Vyhodnocení experimentu

Po ukončení experimentu byly vzorky vizuálně hodnoceny – zejména barva, struktura, eventuálně opadávání vrstvy oxidu. Následně byly pořízeny makrofotografie vzorku. Ze záznamu teploty a vnitřního přetlaku vzorku během experimentu (viz Obr. 2.2) byla určena doba selhání. Aplikované obvodové napětí ve stěně vzorků bylo určeno pomocí

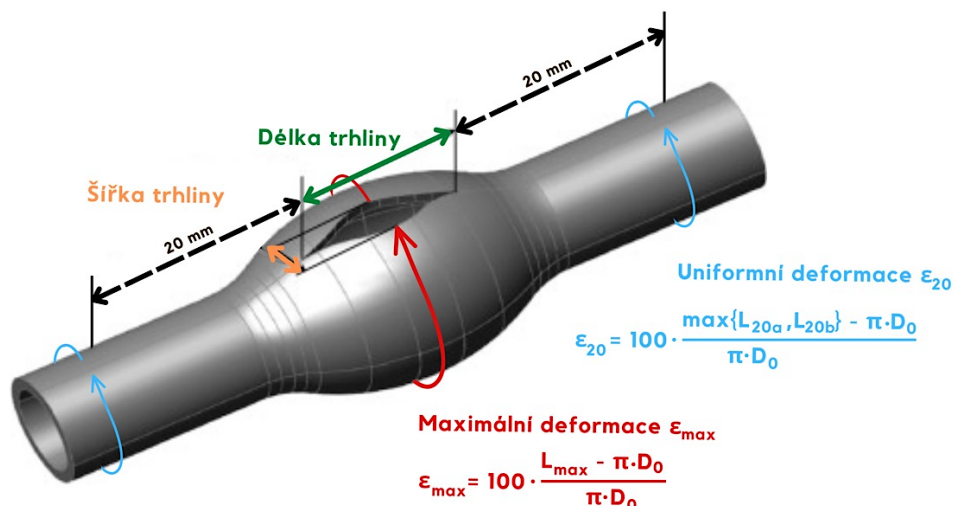
vztahu odvozeného pro tenkostěnné trubky (2.1). Počátek experimentu je stanoven při dosažení požadovaného tlaku, konec v okamžiku jeho poklesu.

$$\sigma_o = \frac{p \cdot D_{OUT}}{2 \cdot t} \quad (2.1)$$

kde σ_o je obvodové napětí, p je vnitřní tlak, D je průměr ve vzorku a t je tloušťka stěny.

Na vzorcích byla následně měřena délka a deformace na několika pozicích. Nejdůležitější místa měření obvodu jsou schematicky znázorněna na Obr. 2.4. Jedná se především o maximální deformaci (červeně) a vzdálenost 20 mm od trhliny (modře), kde probíhá deformace uniformně. Měření probíhá dvěma způsoby – pomocí pásky a mikrometrického šroubu. Deformace měřená páskou vyjadřuje obvod deformovaného proutku kromě trhliny. Má význam ve stanovení rychlosti creepu palivového pokrytí a velikosti maximální deformace. Deformace měřená mikrometrickým šroubem, tedy zahrnující celý obvod deformovaného proutku včetně trhliny popisuje zhoršení průtoku chladiva palivovým souborem.

Trhlina je popsána délkou, šířkou a plochou, která je stanovena z makroskopického snímku, pomocí softwaru ImageJ [100]. Větší plocha trhliny nese větší riziko relokace palivových tablet ven z pokrytí. Navíc může vést ke zrychlení průniku páry dovnitř palivového pokrytí a urychlit křehnutí materiálu vlivem sekundární hydridace.



Obr. 2.4: Pozice provedených měření deformace vzorku.

Po nedestruktivním testování mohou být vzorky rozřezány a je připraven metalografický výbrus pro analýzu mikrostruktury a obsahu vodíku. Eventuálně mohou být použity pro další experimenty [101].

2.4 Diferenční termická analýza (DTA)

Před zkouškami vysokoteplotní oxidace byla provedena diferenční termická analýza za účelem zjištění změn vlastností vzorku při vysokoteplotním přechodu, tj. tání, rozpadu nebo změny krystalické struktury.

Pec s online měřením hmotnosti STA 449 F3 Jupiter

Pro experiment bylo použito zařízení STA 449 F3 Jupiter Eco od společnosti NETZCH, které umožňuje měření hmotnosti při změnách teploty.

Pro DTA byly použity termočlánky typu S, jelikož kombinují široký teplotní rozsah s vysokou citlivostí. Váha umožňuje maximální zatížení vzorku 35 g s citlivostí 0,1 μg . Integrovaná vývěva zajišťuje evakuaci atmosféry až do 10^{-4} mbar a zpětné plnění požadovanými plyny (2 čistící a 1 ochranný). DTA je prováděna v atmosféře argonu. Pec pracuje s vysokou citlivostí až do 1650 $^{\circ}\text{C}$ a umožňuje lineární rychlost ohřevu až 1000 K/min.

Měření kyslíku

K zařízení STA je připojen monitor kyslíku ZIROX SGM5. Měření je založeno na vodivosti kyslíkových iontů v médiu obsahujícím ZrO_2 a aditivní látky. Ke stanovení koncentrace kyslíku v plynech se používá Nerstova rovnice (2.2).

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2, \text{vzduch}}}{p_{\text{O}_2, \text{plyn}}} \quad (2.2)$$

kde U je napětí článku, R je molární plynová konstanta $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, T je měřená teplota, F je Faradayova konstanta $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$, $p_{\text{O}_2, \text{vzduch}}$ je parciální tlak kyslíku na referenční elektrodě v suchém vzduchu a $p_{\text{O}_2, \text{plyn}}$ je parciální tlak kyslíku na elektrodě v měřeném plynu.

Při experimentu měřený plyn prochází přes ZrO_2 na platinovou elektrodu. Vně vzduchotěsného prostoru se nachází referenční elektroda se známým potenciálem. Na

základě předpokladu, že celkové tlaky plynů jsou na obou elektrodách téměř stejné, lze použít následující rovnici (2.3) ke zjištění koncentrace kyslíku.

$$\varphi_{O_2} = 20.64 \cdot e^{(-46,42 \frac{\Delta U}{T})} \quad (2.3)$$

kde φ_{O_2} je koncentrace kyslíku v měřeném plynu, ΔU je rozdíl potenciálů, T je měřená teplota a konstanta 20,64 % je koncentrace kyslíku ve vzduchu s 50% relativní vlhkostí.

Metodika experimentu

Malý vzorek Cr-Ni slitiny a referenční vzorek z prášku Al_2O_3 byly zváženy a symetricky umístěny do pece. Pec byla naprogramována na ohřev na 1450 °C (30 K/min) a následné ochlazení na 100 °C (100 K/min). Během procesu byl nastaven diferenční termočlánek, který zjišťoval rozdíl teplot mezi Cr-Ni slitinou a Al_2O_3 .

Vyhodnocení experimentu

Při DTA se teplota vzorku porovnává s referenčním materiálem. Výstupem jsou křivky exotermické (vzestupné) a endotermické (sestupné) reakce.

2.5 Experimenty vysokoteplotní oxidace

Kinetika vysokoteplotní oxidace byla stanovena na základě pozorování růstu oxidu v čase, resp. změně hmotnosti. Experimenty vysokoteplotní oxidace byly prováděny na dvou odlišných zařízeních. Data získaná z testů s kontinuálním měřením hmotnosti byla využita pro stanovení kinetiky oxidace. Vzorky měřené periodicky byly podrobeny rozsáhlému post-experimentálnímu hodnocení.

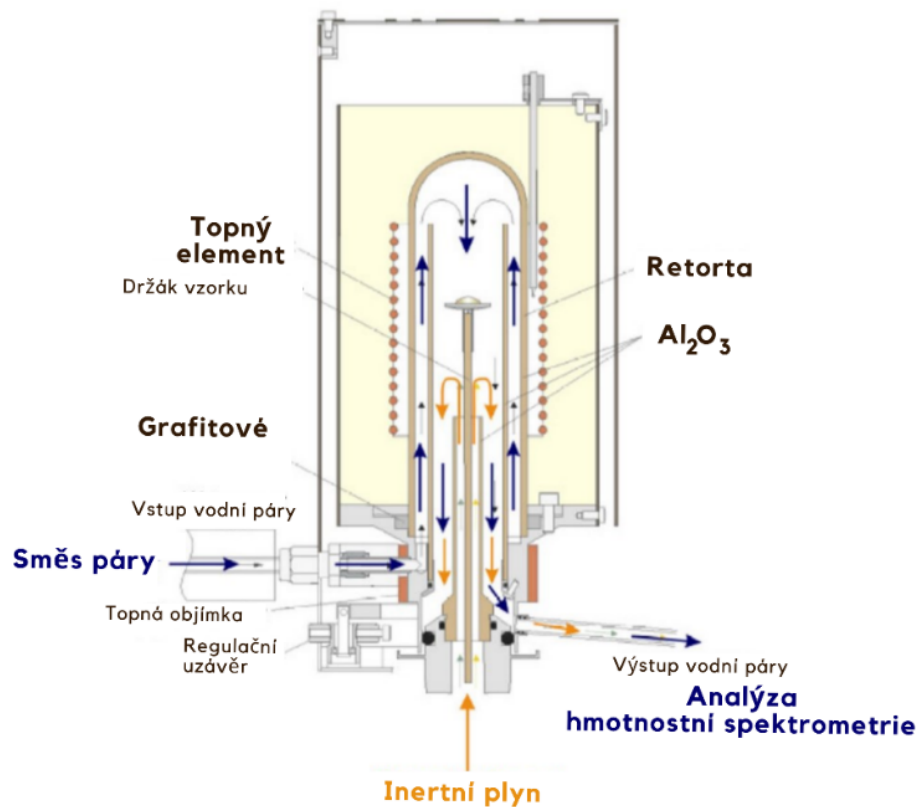
2.5.1 Experimentální zařízení

Část experimentů byla prováděna na zařízení sestávajícím z tepelné váhy STA 449 F3 Jupiter od firmy NETZSCH, parního generátoru od firmy Bronkhorst a kvadrupólového hmotnostního spektrometru (MS) NETZSCH QMS 403 C.

Pec s online měřením hmotnosti STA 449 F3 Jupiter

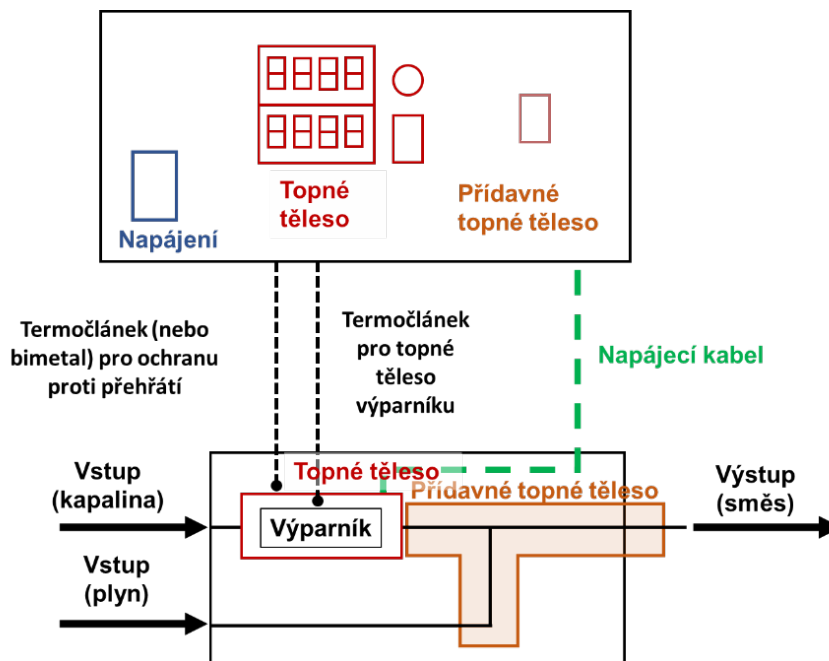
Zařízení STA 449 F3 Jupiter představuje starší konfiguraci ve srovnání se zařízením využitým pro DTA. Schéma zařízení je na Obr. 2.5. Zařízení se skládá z vertikální pece a váhy.

Testovaný vzorek je umístěn na keramickém držáku, v němž je umístěn termočlánek typu S. Pára (směs páry a plynu) se vytváří v generátoru a následně se přivádí do topné objímky, zamezující její kondenzaci. Váha umožňuje měření hmotnostních změn až do teploty 1250 °C v prostředí vodní páry. Samotnou váhu chrání před korozí protiproud argonu, který protéká hlavní komorou.



Obr. 2.5: Schéma zařízení STA 449 F3 Jupiter od firmy NETZSCH

K zařízení STA 449 F3 Jupiter je připojen externí generátor páry. Jeho schéma je znázorněno v Obr. 2.6. Regulator hmotnostního průtoku kapalin měří průtok vody na vstupu. Voda se ve výparníku zcela odpaří a ohřátým potrubím se přivádí do retorty odporové pece. Testy se standardně provádí s průtokem argonu 50 ml/min a páry 2 g/h, což odpovídá 45% molární koncentraci.

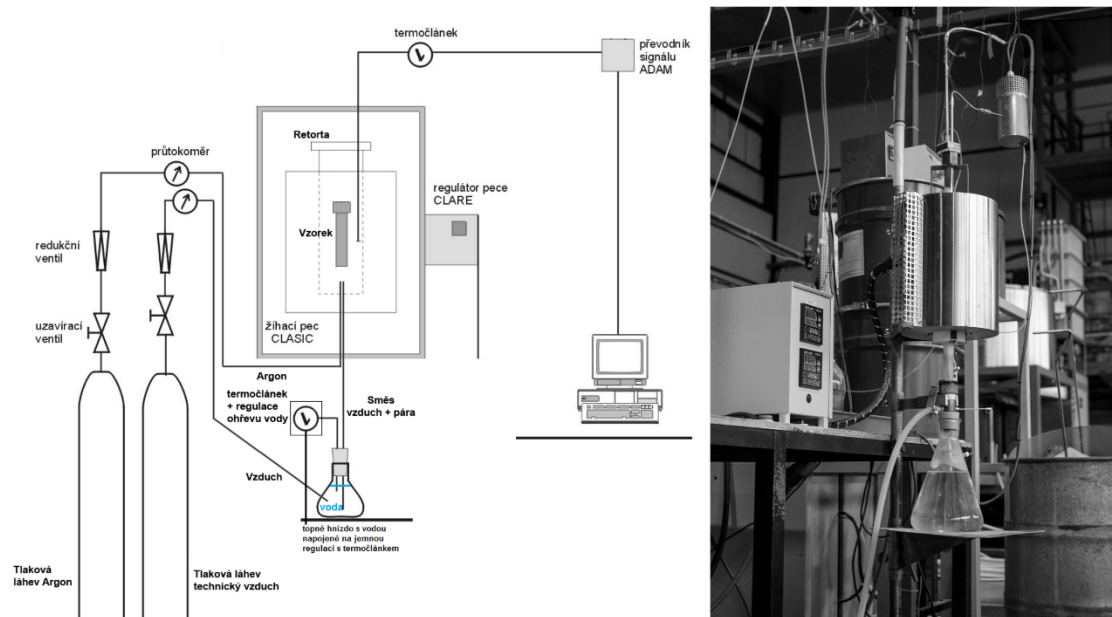


Obr. 2.6: Schéma generátoru páry firmy Bronkhorst

Analýzu všech plynných reakčních produktů, včetně páry, umožnil kvadrupólový hmotnostní spektrometr (MS) NETZSCH QMS 403 C. Princip spektrometru je založen na vytvoření iontů v plynné fázi. Tyto ionty jsou následně separovány a charakterizovány poměrem hmotnosti k náboji (m/z). Výstupem je záznam relativních intenzit jednotlivých iontů.

Experimentální zařízení SZ83

Část experimentů byla provedena v experimentálním zařízení skládající se z odporové pece CLASIC s křemennou retortou o teplotním pásmu 8 cm, regulátoru teploty do 1450 °C, generátoru páry a nádoby s ledovou vodou pro rychlé zakalení vzorku. Na rozdíl od STA je vzorek v peci zavěšen na platinovém drátku pod nosnou kapilárou. Teplota je zaznamenávána termočlánekem typu B instalovaným v blízkosti povrchu vzorku. Další odlišností je možnost zakalení, tak, jak je to v případě havárie LOCA předpokládáno.



Obr. 2.7: Experimentální zařízení pro zkoušku vysokoteplotní oxidace

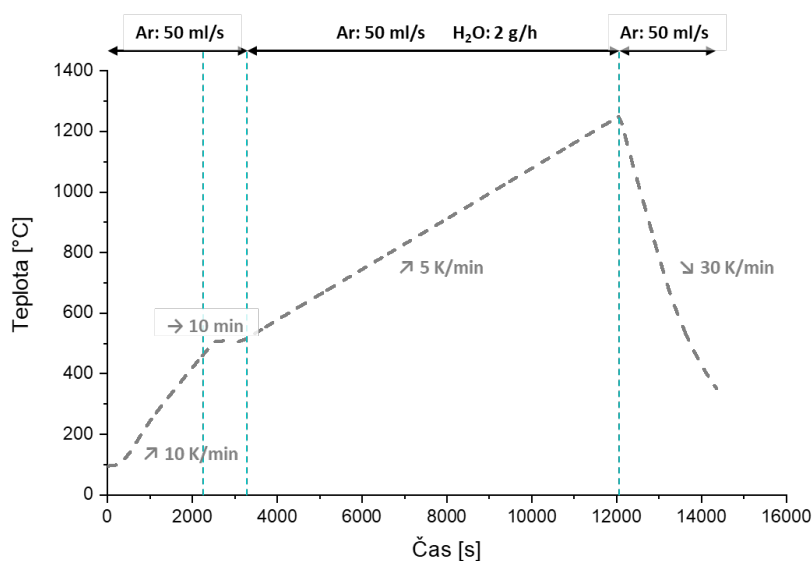
2.5.2 Metodika experimentu

U zařízení STA 449 F3 Jupiter byl připravený vzorek umístěn do retorty pece na keramický držák. Následně byla pec uzavřena a po dobu 10 minut proplachována argonem, aby se odstranily atmosférické plyny. Všechny experimenty byly prováděny s průtokem čisté páry 2 g/s. Kromě toho bylo do vyrovnávacího objemu vstříkováno 50 ml/min argonu jako ochranný plyn (Obr. 2.5). Vzhledem k uvedeným průtokům a molárnímu objemu argonu $22,4 \text{ dm}^3$ je výsledná molární koncentrace páry v kapalině 45 %. Oxidace probíhala oboustranně. Po ukončení experimentu byl uzavřen přísun páry a vzorek byl dochlazen v atmosféře Ar. Byly provedeny dvě varianty experimentu – přechodová (tranzientní) s rychlostí ohřevu 5 - 10 °C/min a izotermická zkouška s dobou expozice 20 hodin.

V případě zařízení SZ83 byl vzorek zavěšen na platinový drát pod nosnou kapilárou. Všechny experimenty byly prováděny s průtokem argonu 50 ml/min a čisté páry 4 g/s. Po ukončení expozice byl vzorek rychle ochlazen ve vodě s ledem v nádobě, která umožňuje zachytit oxidy uvolněné během ochlazení. Následovalo vysušení vzorku v peci při teplotě 90 °C a jeho umístění do skleněné misky, která je předána na hodnocení.

Přechodový experiment

Nejprve byl proveden přechodový experiment, který sledoval chování Cr-Ni slitiny při vysokoteplotní oxidaci parou, shrnutý na Obr. 2.8. Zkouška byla zahájena při 90 °C. Následně byl vzorek zahříván rychlostí ohřevu 10 K/min až na 500 °C. Následovala izotermická perioda při teplotě 500 °C po dobu 10 minut. Poté byla přivedena pára o průtoku 2 g/h a vzorek se dále zahřívá na teplotu 1240 °C rychlostí ohřevu 5 K/min. Nakonec byl vzorek ochlazen v argonu na teplotu 100 °C rychlostí 30 K/min.



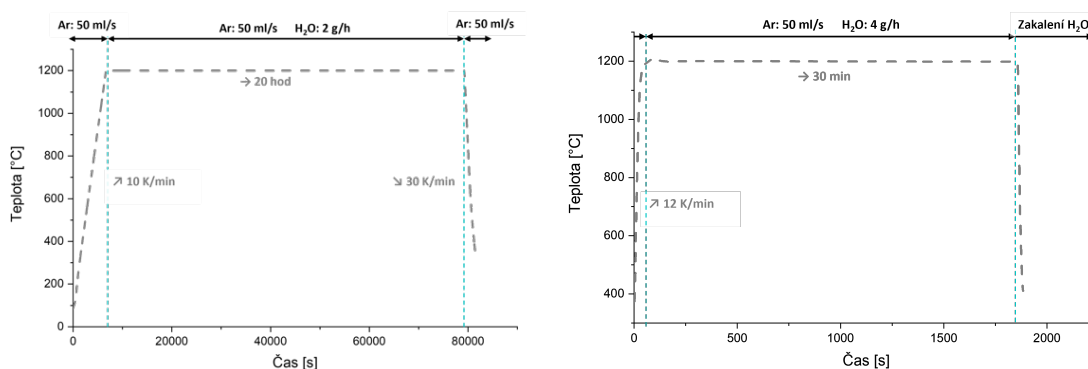
Obr. 2.8: Průběh přechodového experimentu

Izotermický experiment

Pro stanovení oxidační kinetiky Cr-Ni slitiny byla provedena sada izotermických experimentů. Průběh izotermického experimentu je znázorněn na Obr. 2.9. pro zařízení STA 449 F3 Jupiter (vlevo) a pro zařízení SZ83 (vpravo).

V STA 449 F3 Jupiter byla zkouška zahájena při teplotě 90 °C. Vzorek byl zahříván na požadovanou teplotu rychlostí ohřevu 10 K/min. Následovala 10 minut dlouhá izotermická fáze, aby se upravila tvorba páry. Následující expozice na teplotě s konstantním přívodem páry trvala 20 hodin. Nakonec byl vzorek ochlazen na 100 °C rychlostí chlazení 5 K/min. Izotermické experimenty o délce 20 hodin byly provedeny při teplotách 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C a 1200 °C.

V případě SZ83 byla pec nejprve propláchnuta a následně plněna směsí argonu a páry. Po dosažení experimentální teploty byl vzorek přidržovaný platinovým drátem vložen do definované teplotní zóny, kde setrvává až do ukončení vysokoteplotní oxidace. Po ukončení byly vzorky prudce ochlazeny volným pádem z vyhřáté pece (přímo z experimentální teploty) do nádoby s vodou a ledem. Zkoušky na Cr-Ni slitině probíhaly pro různě dlouhé časy expozice od 15 min (1200 °C) do 16 hod (800 °C).



Obr. 2.9: Průběh izotermického experimentu pro zařízení STA 449 F3 Jupiter (vlevo) a pro zařízení SZ83 (vpravo)

2.5.3 Vyhodnocení experimentu

Po ukončení expozice byly vzorky vizuálně zhodnoceny, zváženy, změřeny ve třech radiálních pozicích a vyfoceny. Po provedení nedestruktivních hodnocení byly vzorky připraveny pro analýzu mikrostruktury.

Metalografie

Každý vzorek byl umístěn do naolejované formy a zalit směsí tekuté pryskyřice a tvrdidla v poměru 7:1. Následovalo tvrdnutí. Dalším krokem přípravy metalografického výbrusu bylo řezání a leštění. Jelikož se ukázalo, že Cr-Ni slitina je extrémně tvrdá, byly použity diamantové kotouče o stupních 220, 600 a 1200, každý po dobu 10 minut. Pro konečné leštění byly použity diamantové pasty s drsností 6 μm , 3 μm a 1 μm a diamantová suspenze s drsností 0,25 μm , každá po dobu 5 minut.

Poté byly na optickém mikroskopu NIKON pořízeny fotografie mikrostruktury s různým zvětšením. Na fotografiích byla pomocí softwaru NIS-Elements [103] měřena tloušťka oxidu a zirkoniové stěny.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS)

Skenovací elektronová mikroskopie je druh elektronové mikroskopie, využívající fokusovaný svazek elektronů. Elektrony interagují s atomy ve vzorku a produkují různé signály, které obsahují informace o topografii povrchu a složení vzorku. Zpětné odrazové interakce se používají pro účely zobrazování, kvantifikaci chemického složení a pro mapování rozložení prvků [102] [103]. Pro hodnocení metalografických výbrusů byl využit skenovací elektronový mikroskop Philips XL30S. Analýza složení byla provedena s použitím energeticky disperzního rentgenového detektoru (EDX) od firmy EDAX Inc. Část vzorků byla rovněž analyzována na FEG-SEM Tescan MIRA 3GMU s EDX detektorem SDD X-Max a softwarem Aztec Energy pro zpracování spekter.

Kromě standartních procedur byl povrch vzorku před analýzou skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) ošetřen tenkou vrstvou zlata. Tato metoda se využívá zejména u materiálů málo vodivých, dielektrických materiálů. Nabíjení jejich povrchu vede ke zvýšené hustotě náboje a snížení kvality obrazu. Nanesení Au, případně Cu, Al, Ag nebo Pd, probíhá metodou katodového naprašování v komoře s inertním plynem ve vakuu. Výsledná vrstva nesmí narušit ani ultrastrukturu povrchu. Na snímku SEM poskytuje lepší kontrast.

Mikrotvrdost podle Vickerse

Ke stanovení mikrotvrdosti Cr-Ni slitiny byla aplikována zkouška dle Vickerse dle evropské normy ČSN EN ISO 6507-1 [104] s použitím přístroje BUEHLER MICROMET 5114. Jedná se o všestrannou metodu, která se využívá jak ke zkoušení mikrotvrdosti, tak makrotvrdosti. Spočívá vše vytvoření vtisku ve tvaru čtyřbokého jehlanu (pyramidy) pomocí diamantového indentoru. Výsledná tvrdost dle Vickerse je výsledkem podílu působící zkušební síly a plochy vytvořeného vtisku na vzorku. Pro výpočet plochy zbytkového pyramidového vtisku se využívá průměr dvou úhlopříček, jak je uvedeno v (2.4), jelikož plocha vtisku často není přesně čtvercová. Jednotka tvrdosti udávaná metodou je známá jako Vickerovo pyramidové číslo HV.

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (2.4)$$

kde HV je tvrdost podle Vickerse, F zátěžná síla [N], d_1 a d_2 jsou úhlopříčky vtisku [mm]. Ve stěně metalografických výbrusů Cr-Ni slitiny byly provedeny série 10 vpichů ve 2 (střed vzorku + vnější povrch) nebo 3 radiálních řadách (střed vzorku + vnější a vnitřní povrch).

Ze získaných dat byla analyzována závislost mikrotvrdosti na teplotě expozice, čase a poloze ve stěně vzorku.

Prstýnková tlaková zkouška (RCT)

Mechanické vlastnosti byly rovněž zjišťovány na základě prstýnkové zkoušky v tlaku při teplotě 135°C. Mechanické tlakové zkoušky se prováděly na trhacím stroji Instron 1185 s maximálním zatížením 100 kN s teplotní komůrkou INSTRON SFL (20 až 350°C).

Příprava vzorku spočívala v nařezání segmentů trubiček o délce 10 mm pomocí pily s diamantovým kotoučem. Vzorek byl následně umístěn mezi čelisti přichycen protaženým drátem (přípravkem), kterým je upevněn k ploše čelisti. Teplotní komůrka byla předeřhřata na teplotu 135 °C a bylo dosaženo teplotní stability. Poté byl vzorek stlačován rychlostí 1 mm/min do doby jeho porušení (vzniku trhliny). Výstupem je počítačový záznam velikosti síly v závislosti na posunutí. Vyhodnocuje se především tažnost A [%] a u vzorku, který se během tlakové zkoušky rozpadne se zjišťuje, na kolik kusů se rozpadl. Po každé tlakové zkoušce je vzorek vyjmut a plocha čelisti se čistí od zbytků vzorku a spadaného oxidu.

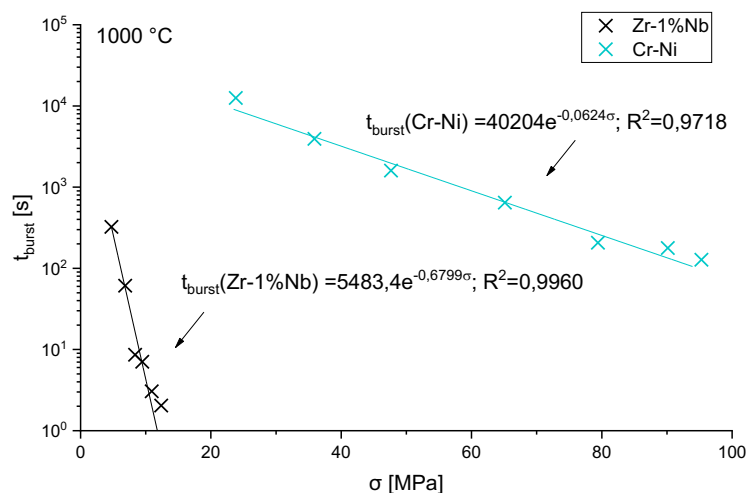
3 Výsledky experimentálních prací

3.1 Experimenty vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem

3.1.1 Doba do selhání

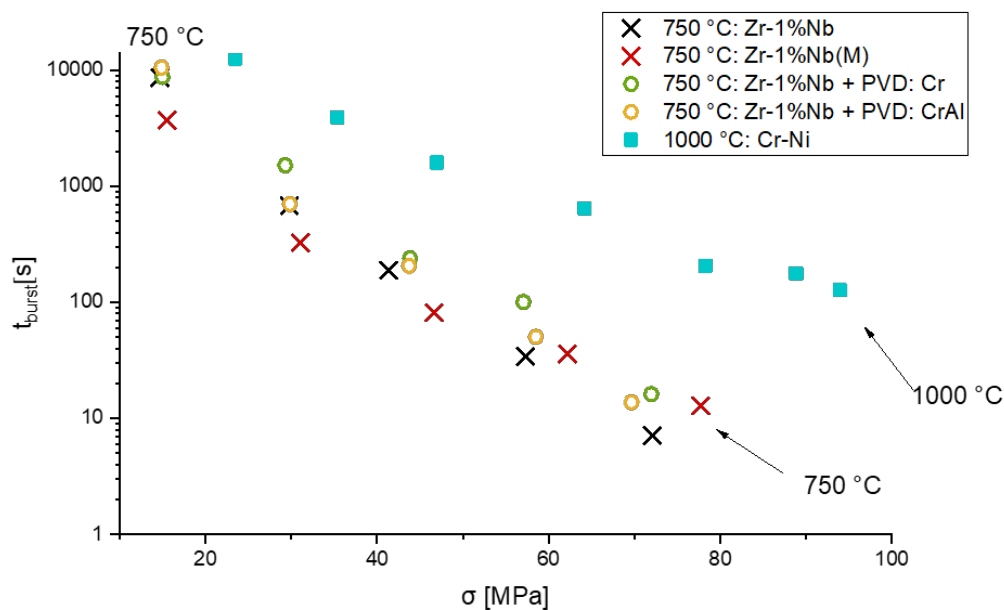
Při experimentech vysokoteplotního creepu byla pozorována extrémní odolnost Cr-Ni slitiny. Při teplotách 800 a 900 °C a zatížení vnitřním přetlakem 12 MPa nedošlo k selhání pokrytí v řádech hodin. Obdobně při testu RAMP, tj. testu s konstantní rychlostí ohřevu 5-7 °C/s, došlo u slitiny k selhání až 30 vteřin po dosažení maximální teploty experimentálního zařízení, což znemožňuje její srovnání s referenční slitinou. Proto byly všechny vzorky testovány při teplotě 1000 °C při konstantní teplotě a tlaku.

V Obr. 3.1 jsou shrnuty výsledky doby do selhání palivového pokrytí v závislosti na napětí ve stěně. Bylo potvrzeno, že nově navrhovaná Cr-Ni slitina selhává řádově později v porovnání s referenční Zr-1%Nb. Může tedy přinést časovou rezervu na řešení události LOCA.



Obr. 3.1: Závislost doby do selhání palivového pokrytí na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a E110

Na rozdíl od Cr-Ni slitiny, pokrytí na bázi zirkonia a od nich odvozené koncepty ATF, tj. modifikace slitiny a depozice tenké ochranné vrstvy, selhávají dříve a při nižších teplotách, jak je pro srovnání znázorněno v Obr. 3.2.



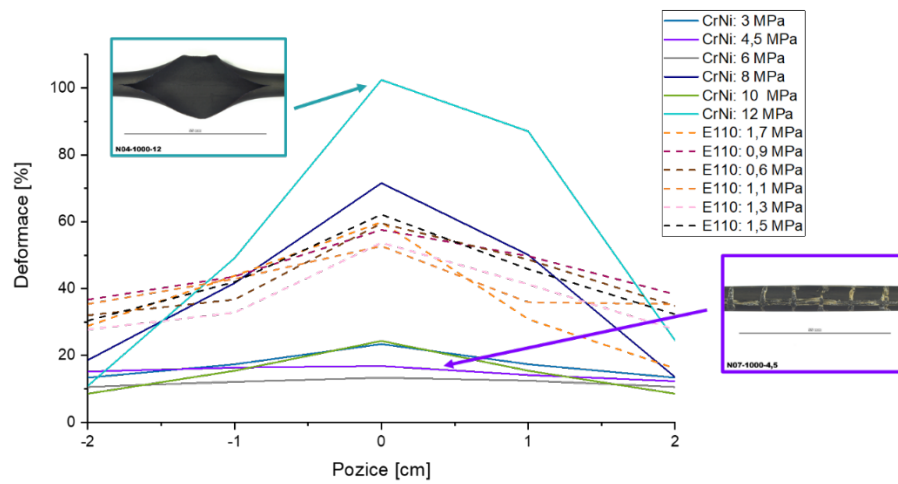
Obr. 3.2: Závislost doby do selhání palivového pokrytí na napětí ve stěně při vystavení teplotě 750 °C u vzorků s ochrannými vrstvami, modifikovanou E110 a referenčními vzorky ze současné E110. Srovnání se vzorky Cr-Ni slitiny po expozici 1000 °C.

3.1.2 Deformace

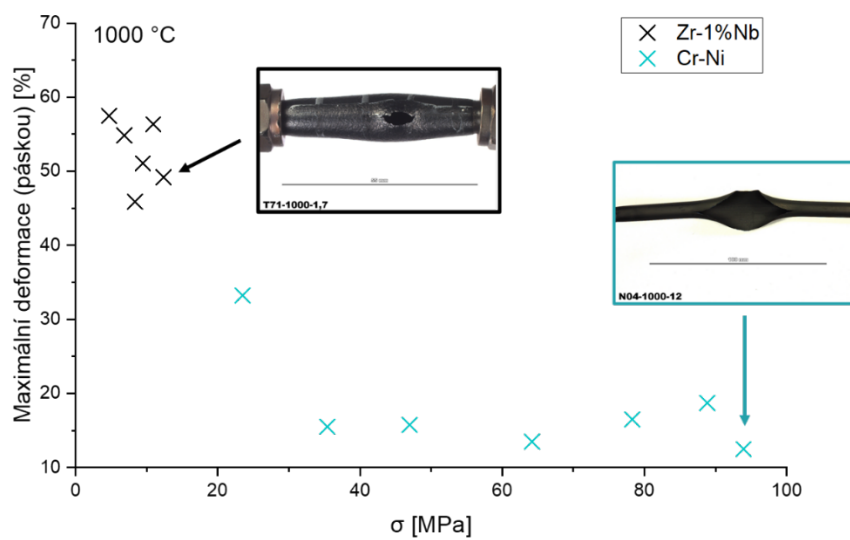
Během havárie LOCA dochází k nafukování palivového pokrytí, což má za následek zhoršení průtoku chladiva palivovým souborem při opětovném zaplavení, a tedy zhoršení uchlazenosti. Proto jeden z požadavků na paliva se zvýšenou odolností je co možná nejmenší deformace palivových proutků. Experimentální výsledky maximální deformace při selhání stanovené mikrometrickým šroubem (tj. s významem pro blokování průtoku) jsou pro expoziční teplotu 1000 °C shrnuty v grafu na Obr. 3.3. I přes vyšší tlakové zatížení Cr-Ni slitiny lze pozorovat srovnatelná, a ve většině expozic menší deformace v porovnání s referenční slitinou Zr-1%Nb.

Výsledky maximální deformace z pohledu creepového chování měřené páskou jsou shrnuty v Obr. 3.4. Při porovnání s jinými koncepty ATF je Cr-Ni slitina odolnější i přesto, že byla vystavena vyšším parametrům, jak je zobrazeno v Obr. 3.5.

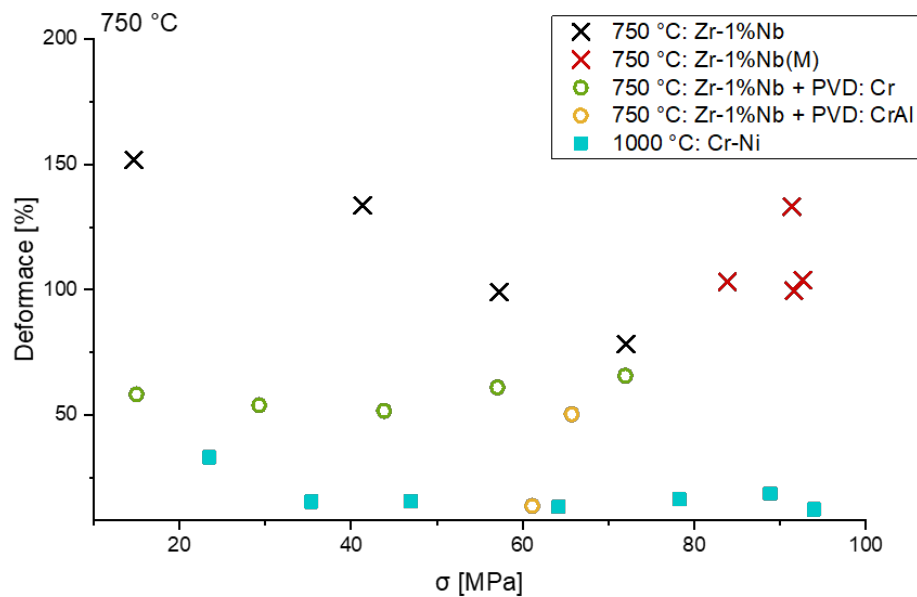
Výsledky uniformní deformace ve vzdálenosti 20 mm od trhliny jsou uvedeny v Obr. 3.6. U vzorků z Cr-Ni slitiny dochází prokazatelně k nižší deformaci creepem ve všech experimentech.



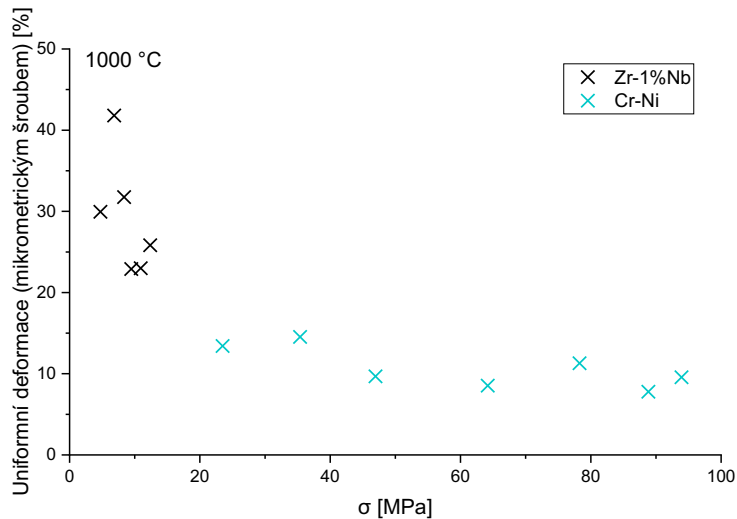
Obr. 3.3: Velikost obvodové deformace proutku (mikrometrickým šroubem) v závislosti na vzdálenosti od trhliny (~pozice 0 mm) při expozici teplotě 1000 °C



Obr. 3.4: Závislost maximální deformace (páskou) na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C



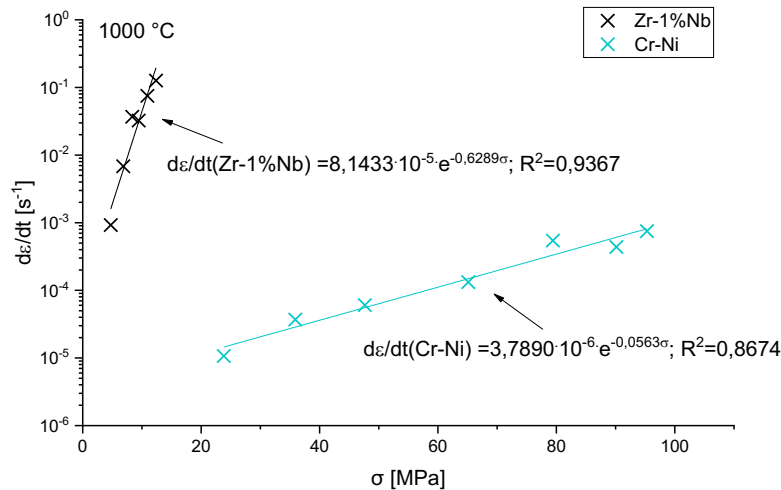
Obr. 3.5: Závislost maximální deformace palivového pokrytí na napětí ve stěně při vystavení teplotě 750 °C u vzorků s ochrannými vrstvami, modifikovanou E110 a referenčními vzorky ze současné E110. Srovnání se vzorky Cr-Ni slitiny po expozici 1000 °C.



Obr. 3.6: Závislost uniformní deformace (mikrometrickým šroubem) na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C

3.1.3 Rychlost creepu

Pomocí hodnot deformace ve vzdálenosti 20 mm od trhliny byla stanovena rychlost creepu, viz Obr. 3.7. Z výsledků vyplývá výrazně vyšší odolnost a řádově nižší rychlost creepu Cr-Ni slitiny oproti standardní zirkoniové. Proložení funkcí exponenciálou vycházející z (1.7) získáme funkci rychlosti creepu při teplotě 1000 °C jako (3.1).



Obr. 3.7: Závislost rychlosti creepu na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a Zr-1%Nb

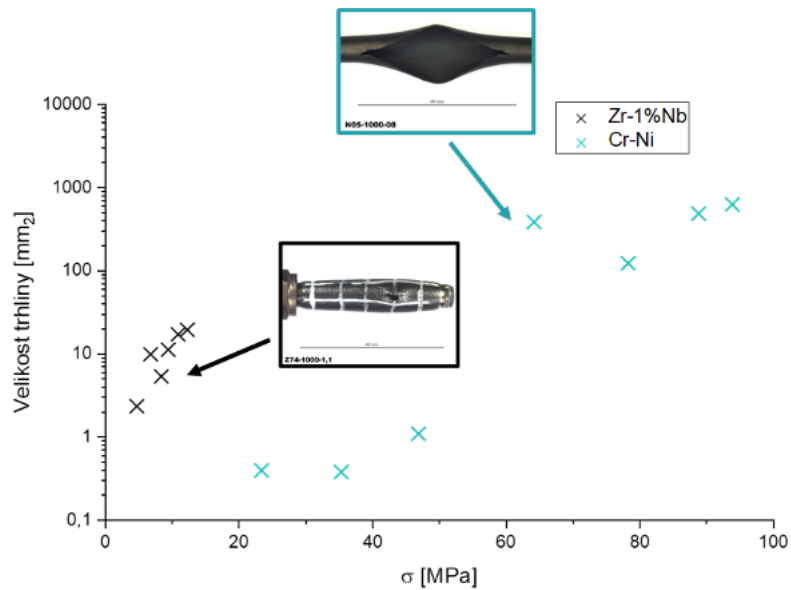
Výsledné odvozené parametry Nortonovy creepové rovnice (1.7) jsou shrnuty v Tab. 3.1. Parametr $n = 2,898$ značí dislokační creep s viskózním pokluzem dislokací ($n \sim 3$). Díky dislokačnímu mechanismu je možné využít Nortonovu rovnici a odvodit koeficient $\ln(k)$, resp. $k = A \cdot \exp(Q/T)$.

Tab. 3.1: Získané parametry creepové rovnice dle Nortona (1.7)

T [°C]	n	ln(k)	$A \cdot \exp(Q/T)$ [$s^{-1} \cdot MPa^n$]
1000	2,898	-25,427	9,06138E-12

3.1.4 Velikost trhliny

Experimentální výsledky stanovené velikosti trhliny při selhání jsou pro expoziční teplotu 1000 °C shrnuty v grafu Obr. 3.8. Vyšší velikost trhliny nese riziko relokace palivových tablet ven z pokrytí. Řádově vyšší velikost trhliny i Cr-Ni slitiny lze přisoudit vyššímu napětí ve stěně.



Obr. 3.8: Závislost velikosti trhliny ve vzorku na napětí ve stěně při vystavení teplotě 1000 °C u vzorků z Cr-Ni slitiny a Zr-1%Nb

3.1.5 Diskuze k experimentům vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem

Provedené experimenty potvrdily vysokou odolnost studované Cr-Ni slitiny nejen oproti standardně používanému pokrytí ze zirkoniové slitiny, ale rovněž oproti ostatním konceptům ATF. Palivové pokrytí z této slitiny selhává až o tři řády později.

Díky zpevnění vnějšího povrchu je deformace i při vysokých vnitřních napětích menší, a tedy je nižší možnost zablokování průtoku palivovým souborem. Slitina vykazuje nejmenší deformaci ze všech zkoušených slitin.

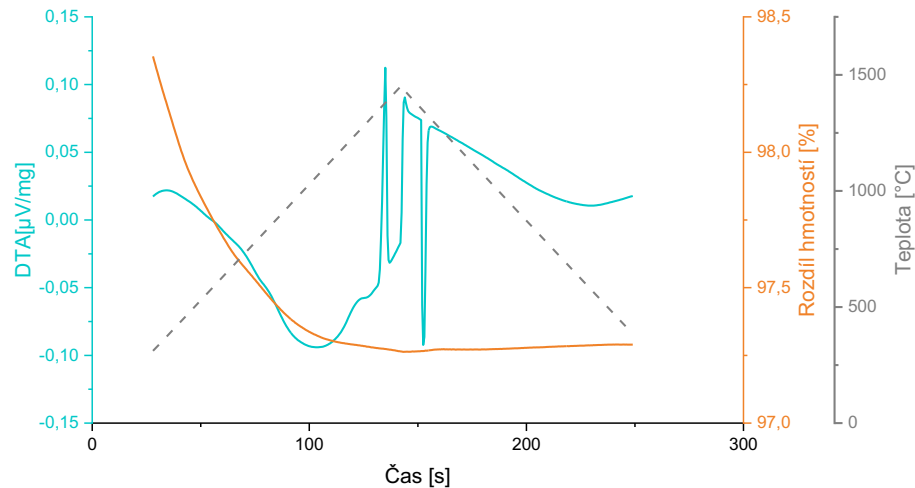
U výsledků velikosti trhliny lze pozorovat větší rozměr trhliny u slitiny Cr-Ni. Tyto výsledky nicméně nejsou dobře srovnatelné, jelikož slitina musela být vystavena vyššímu napětí, které velikost protržení ovlivnilo.

Výsledná rychlost creepu je popsána rovnicí (1.7) s příslušnými parametry dle Tab. 3.1.

3.2 Diferenční termická analýza (DTA)

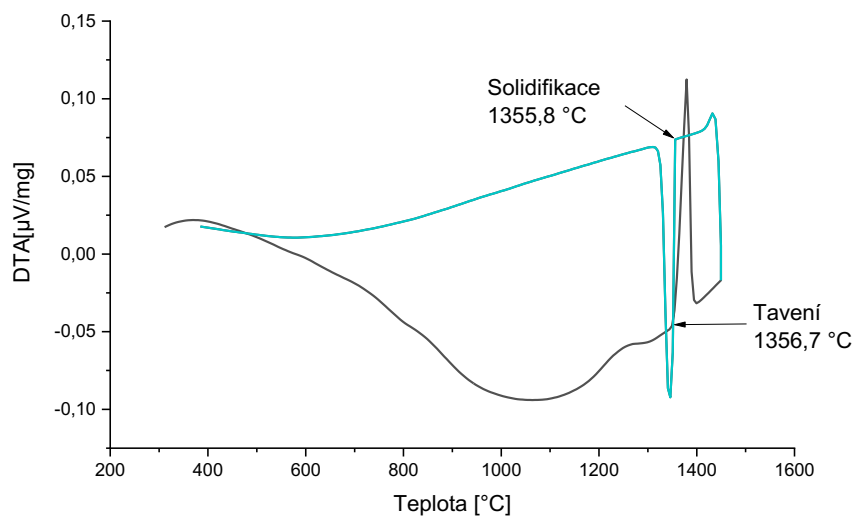
3.2.1 Teplota tavení a solidifikace

Během DTA byl vzorek slitiny Cr-Ni zahřát na 1450 °C a následně byl ochlazen na 100 °C. Průběh experimentu je uveden na obrázku Obr. 3.9.



Obr. 3.9: Průběh analýzy DTA

Z grafu DTA v závislosti na teplotě (Obr. 3.10) byl odvozen charakter reakce. Tání způsobuje endotermní reakci (pík směrem nahoru), proto byla stanovena na 1356,7 °C. Tuhnutí způsobuje exotermickou reakci (pík směrem dolů). Podle grafu začalo při nižší teplotě 1355,8 °C.



Obr. 3.10: Stanovení teploty tání a solidifikace pro Cr-Ni slitinu

3.2.2 Diskuze k diferenční termické analýze

Experimentálně získaná hodnota teploty tání (1356,7 °C) a solidifikace (1355,8 °C) se mírně liší od hodnoty udané výrobcem (1345 °C, viz Tab. 2.1). Výsledek může být ovlivněn mnoha faktory, např. použitím drobného kusu kovu místo vyžadovaného jemného prášku. Kromě toho byl během experimentu pozorován úbytek hmotnosti (přibližně 1 %), pravděpodobně v důsledku odpařování referenčního práškového oxidu hlinitého.

3.3 Experimenty vysokoteplotní oxidace

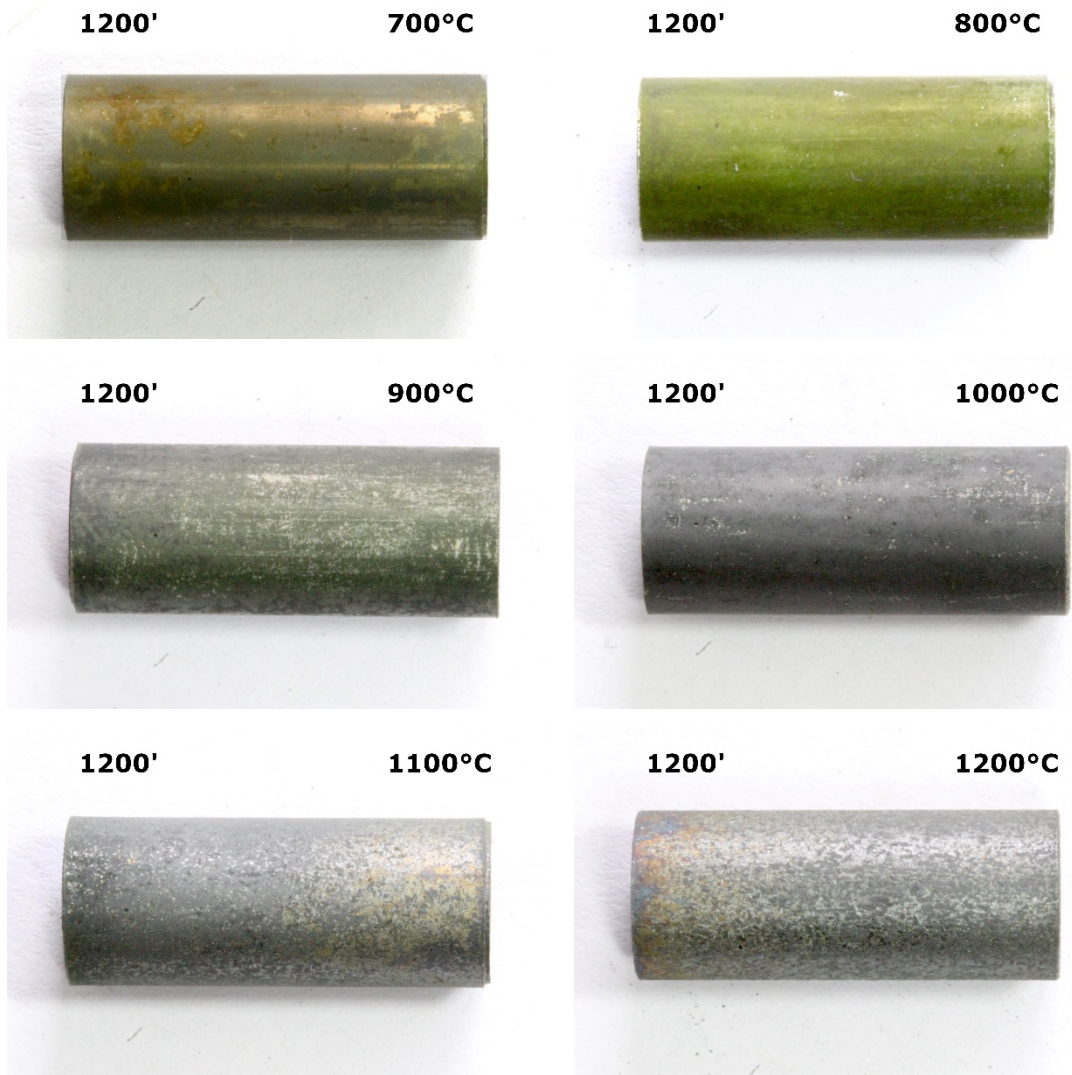
3.3.1 Vizuální hodnocení

Makrofotografie na Obr. 3.11 zobrazuje vzorek po přechodovém experimentu vysokoteplotní oxidace v páře. Maximální dosažená teplota činila 1250 °C (viz průběh experimentu v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Vzorek byl oboustranně oxidován po dobu 150 minut. Jeho povrch tvoří zeleno-šedý kompaktní oxid.



Obr. 3.11: Vzorek z Cr-Ni slitiny po přechodovém experimentu vysokoteplotní oxidace.

Následující makrofotografie (Obr. 3.12) zachycují vzorky po izotermické oxidaci v páře při teplotách 700, 800, 900, 1000, 1100 a 1200 °C po 20 hodinách. Všechny vzorky si zachovaly kompaktní strukturu. Liší se zejména barvou a mírou degradace. Vrstva oxidu se s teplotou mění ze zelené, přes jednolitou šedou až k viditelné struktuře typické pro nodulární oxidaci. U slitiny bylo při teplotách 1100 a 1200 °C pozorováno odpadávání oxidu na podložku pod vzorkem, viz Obr. 3.13. Odpadávání oxidu se ukázalo jako problematické zejména u hodnocení hmotnostních přírůstků.



Obr. 3.12: Vzorok z Cr-Ni slitiny po izotermických experimentech vysokoteplotní oxidace při teplotách 700 až 1200 °C a délce expozice 20 hodin.

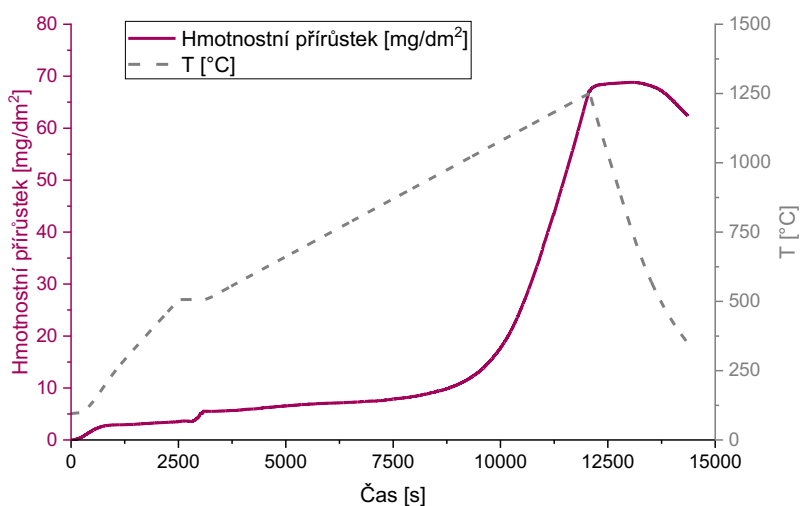


Obr. 3.13: Pozorované odpadávání oxidu z povrchu vzorku při teplotě 1200 °C.

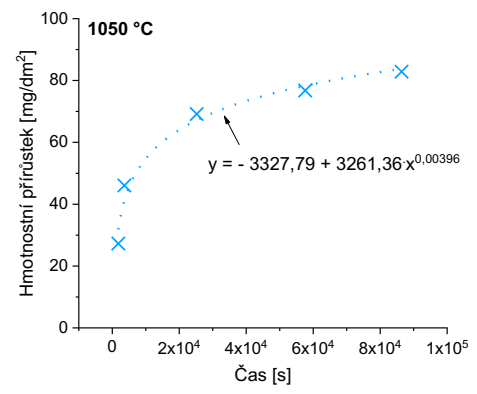
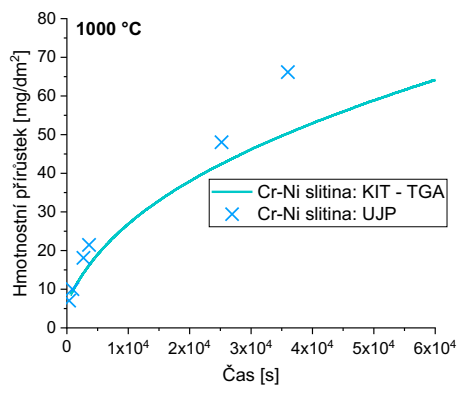
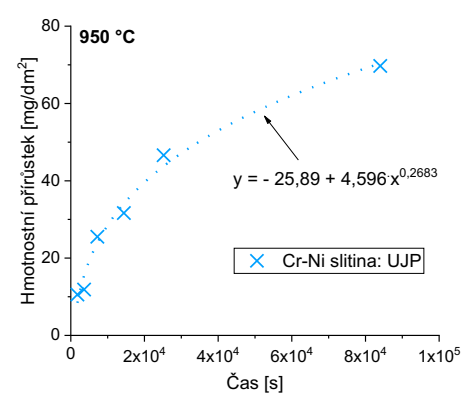
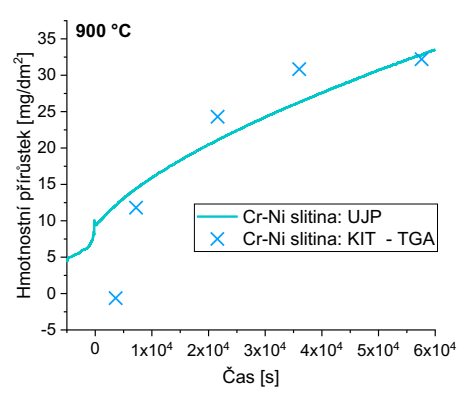
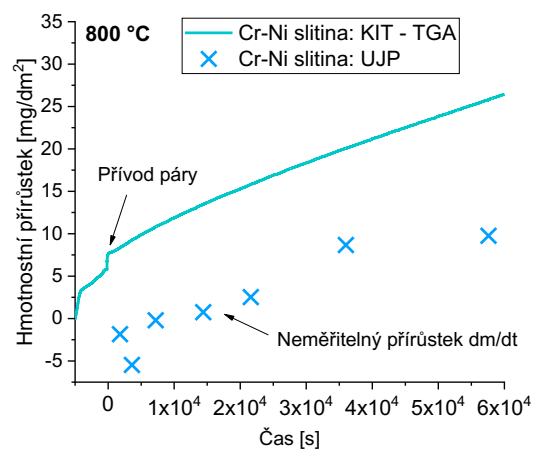
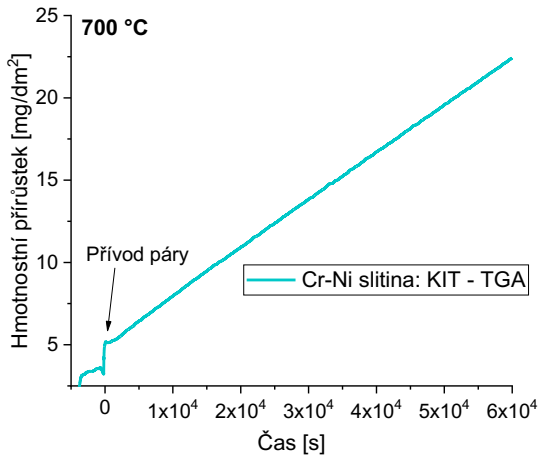
3.3.2 Hmotnostní přírůstek a relativní prodloužení

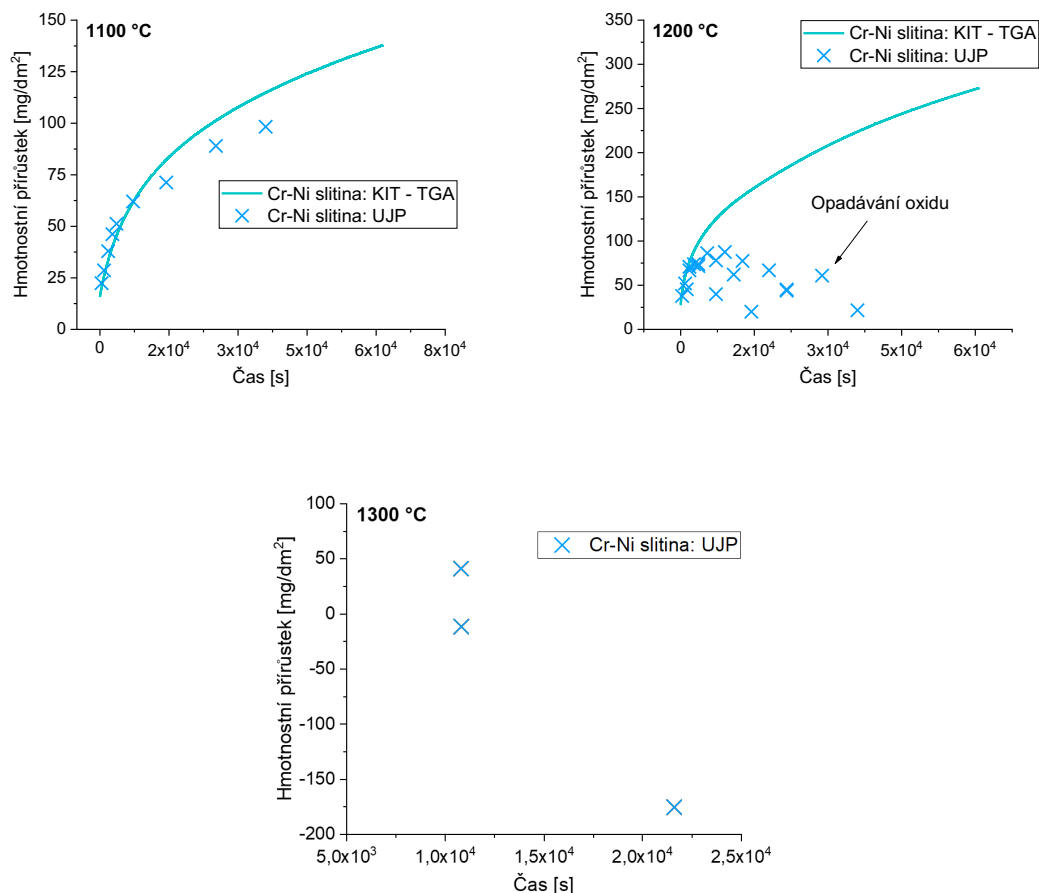
V průběhu oxidace je kyslík adsorbován na povrch kovu, jenž pokrývá vrstvou oxidu. Oxidická vrstva zpravidla roste na úkor kovu. Proto kinetika oxidace odpovídá rychlosti růstu vrstvy a nejpřesněji stanovitelnou veličinou charakterizující stupeň oxidace je hmotnostní přírůstek. Přírůstek hmotnosti na jednotku plochy v závislosti na čase pro přechodový experiment je znázorněn v Obr. 3.14. Cílem experimentu bylo zejména sledovat změny v rychlosti oxidace.

Výsledky pro izotermické experimenty Cr-Ni slitiny v páře při teplotách 700-1300 °C jsou shrnuty v grafech na Obr. 3.15. Na grafech jsou viditelné rozdíly mezi online gravimetrií, měřenou zařízením STA 449 F3 Jupiter (KIT) a hmotnostmi z experimentů provedených na zařízení SZ 83 (UJP). Rozdíl lze přisuzovat odlišnému průběhu expozice a různým experimentálním zařízením. Zatímco u STA je vzorek chlazen argonem, u SZ 83 je prudce zakalen v demineralizované vodě. Dalším důležitým rozdílem je nosný mechanismus. U expozic při teplotách nad 1100 °C bylo pozorováno opadávání oxidu. U STA je vzorek umístěn v keramickém kelímku, proto oxid, který se při vysokých teplotách opadává, je zahrnut do hmotnostního přírůstku. U SZ 83 byl vzorek zavěšen a opadávání oxidu zapříčinilo zkreslení experimentálních dat.



Obr. 3.14: Vývoj hmotnostního přírůstku v čase pro slitinu Cr-Ni při přechodovém experimentu.





Obr. 3.15: Vývoj hmotnostního přírůstku v čase slitiny Cr-Ni pro izotermické expozice při teplotách 700–1300 °C. Kontinuální/termogravimetrická (KIT) a periodická (UJP) analýza hmotnostního přírůstku.

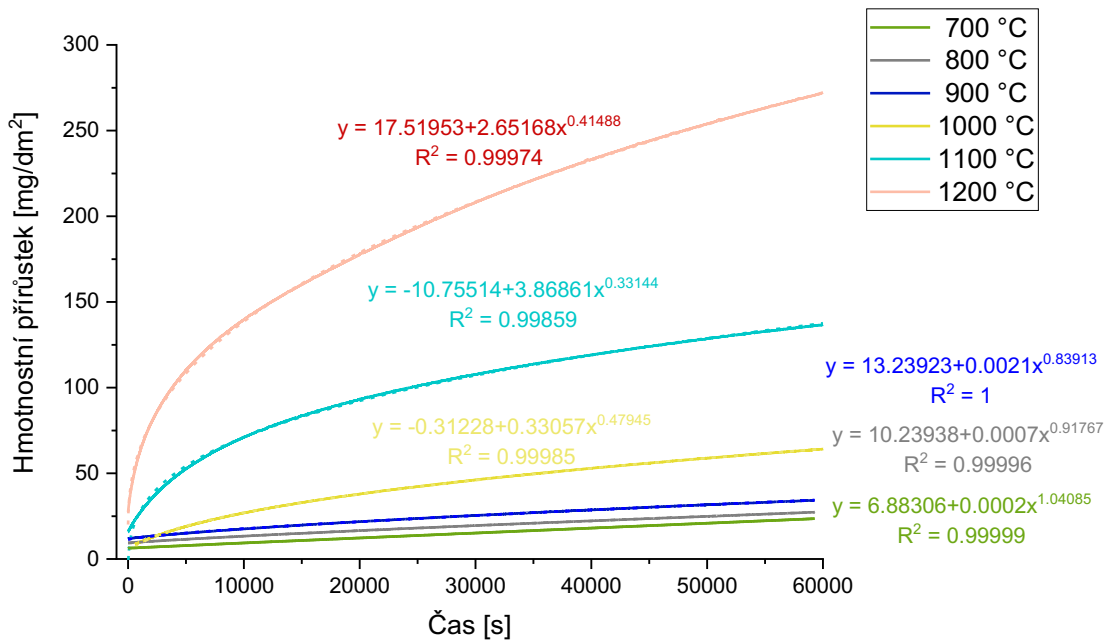
Kinetika oxidace

Úpravou vzorce (1.12) lze kinetiku oxidace popsat vztahem (3.1).

$$\frac{\Delta m}{S} = k_m t^n \quad (3.2)$$

kde Δm je měřený hmotnostní přírůstek, S je povrch vzorku, k_m je rychlostní konstanta, t je čas a n je izotermický koeficient.

Výsledné přírůstky hmotnosti slitiny ze zařízení STA byly proloženy mocninnou funkcí, viz Obr. 3.16. Z rovnic mocninných funkcí byly následně odvozeny časové exponenty, shrnuté v Tab. 3.2. Obecně lze u studované Cr-Ni slitiny pozorovat dva hlavní trendy. Při teplotách mezi 700 °C a 900 °C je kinetika oxidace spíše lineární ($n \sim 1$). Při teplotách nad 1000 °C přechází v parabolickou ($n \sim 0,5$), díky tvorbě vrstvy oxidu.



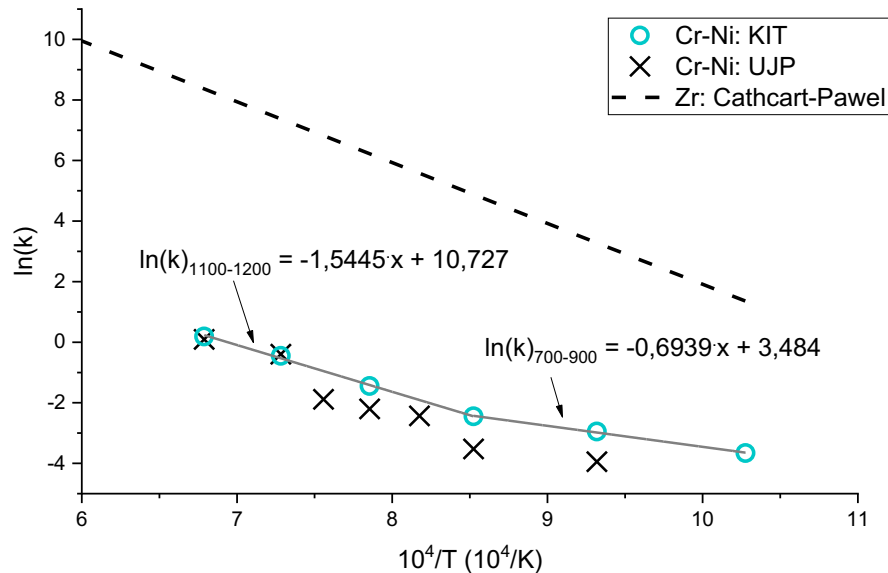
Obr. 3.16: Proložení dat hmotnostních přírůstků v čase pro slitinu Cr-Ni při izotermních testech při teplotách 700–1200 °C.

Tab. 3.2: Časový exponent n pro různé teploty oxidace

Teplota	Časový exponent n
700	1,041
800	0,918
900	0,839
1000	0,479
1100	0,331
1200	0,041

Časové exponenty Cr-Ni slitiny neodpovídají běžně využívanému parabolickému zákonu u zirkoniových slitin. Lze ale pozorovat, že rychlost oxidace je na začátku experimentu vyšší a později se ustaluje tvorbou ochranné vrstvy Cr_2O_3 . Lze konstatovat, že počáteční přírůstek hmotnosti neurčuje přírůstek hmotnosti v ustálené fázi. Pro tento případ je vhodné určovat parabolické rychlostní konstanty položením hmotnostního přírůstku na \sqrt{t} , místo t^2 , jak je podrobně diskutováno v [107]. V další analýze proto byly využity parabolické rychlostní konstanty v rovnici (1.30) stanovené z Δm vs \sqrt{t} .

Arrheniův graf oxidační rychlosti k v závislosti na teplotě $1/T$ je zobrazen v Obr. 3.17. Na základně odlišného charakteru kinetiky v rozmezí teplot 700-900 a 1100-1200 byly parametry A a B z Arrheniovy rovnice pro Cr-Ni slitinu rozděleny na dvě části, jak je uvedeno v Tab. 3.3.



Obr. 3.17: Arrheniův graf oxidační rychlosti Cr-Ni slitiny a Zr slitiny, vycházející z korelace Carthart-Pawel (1.33)

Tab. 3.3: Stanovené parametry A a B z Arrheniovy rovnice pro oxidační kinetiku Cr-Ni slitiny

Teplotní rozsah [°C]	A [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$]	B [K]
700-900	0,2	-6938,8
1000-1200	3339,8	-15444,8

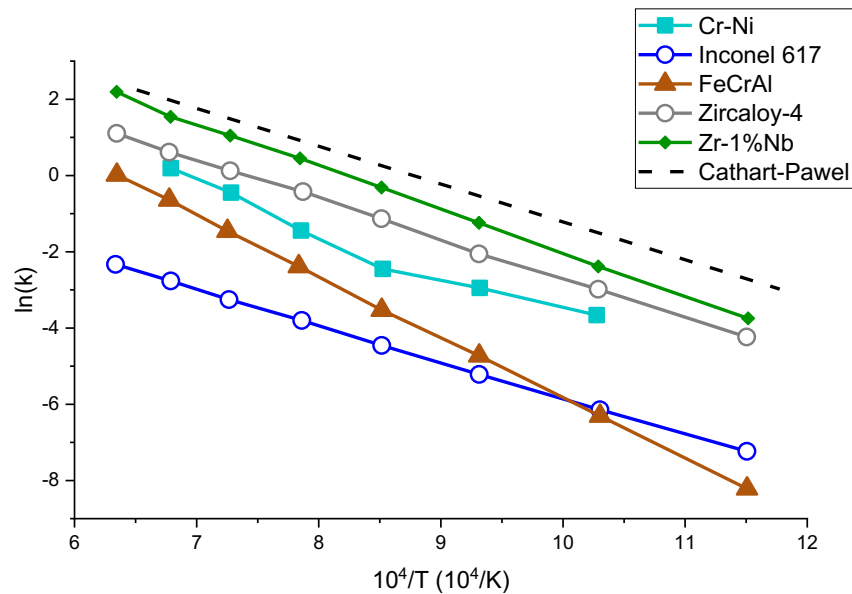
Výsledné rovnice popisující oxidační kinetiku Cr-Ni slitiny v rozmezí teplot 700-900, resp. 1000-1200 °C mají tvar (3.3) a (3.4).

$$\left[\frac{d^2\Delta m}{dt} \right]_{700-900} = 0,2 \cdot e^{\frac{6938,8}{t}} \quad (3.3)$$

$$\left[\frac{d^2\Delta m}{dt} \right]_{1000-1200} = 3339,8 \cdot e^{\frac{15444,8}{t}} \quad (3.4)$$

Obr. 3.18 ukazuje Arrheniův graf oxidačních rychlostí pro navrhované koncepty ATF (Cr-Ni, FeCrAl, Inconel 617), běžně používané slitiny (Zr-1%Nb, Zircaloy-4) a korelaci Cathcart-Pawel. Materiály uvažované pro ATF se obecně vyznačují nižší oxidační rychlostí

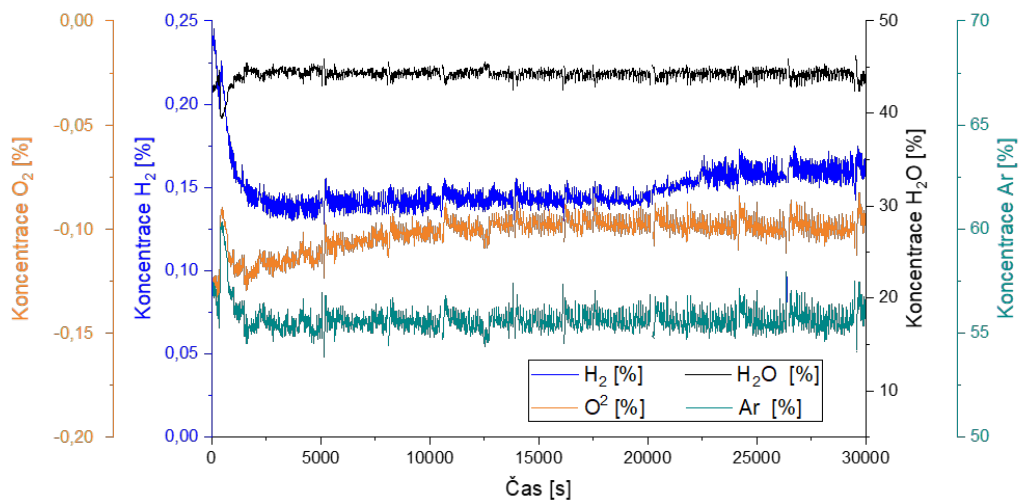
oproti standardním zirkoniovým slitinám. Nejvyšší odolnosti dosahují austenitické superslitiny a oceli typu FeCrAl.



Obr. 3.18: Srovnání oxidačních rychlostí slitin palivového pokrytí s využitím parabolických rychlostních konstant [106].

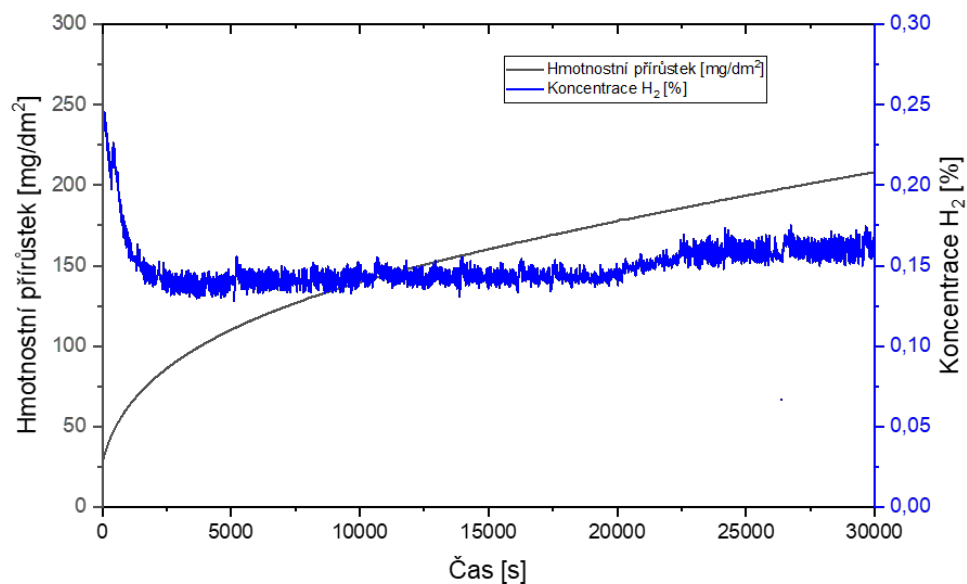
3.3.3 Hmotnostní spektrometrie

Na obrázku Obr. 3.19 je znázorněn obsah plynů v průběhu izotermického experimentu při teplotě 1200 °C v závislosti na čase. Vzhledem k molárnímu obsahu páry v kapalině 45 %, jsou údaje naměřené pomocí hmotnostního spektrometru v dobré shodě s výpočtem.



Obr. 3.19: Měřená koncentrace plynů v průběhu izotermického testu 1200 °C

V grafu Obr. 3.20 je znázorněn průběh hmotnostního přírůstku a uvolňovaného vodíku. V počáteční fázi oxidace je uvolňování vodíku zvýšené, což je způsobeno rychlejší rychlostí oxidace. Následnou stabilizaci rychlosti oxidace lze přisoudit tvorbě pasivační vrstvy oxidu.

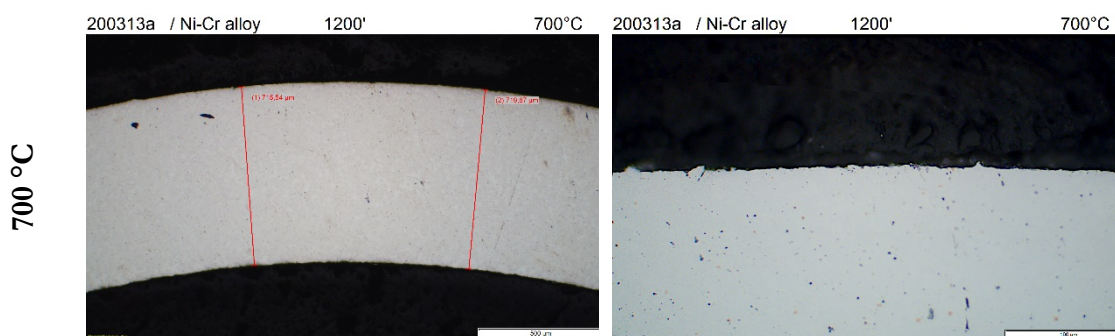


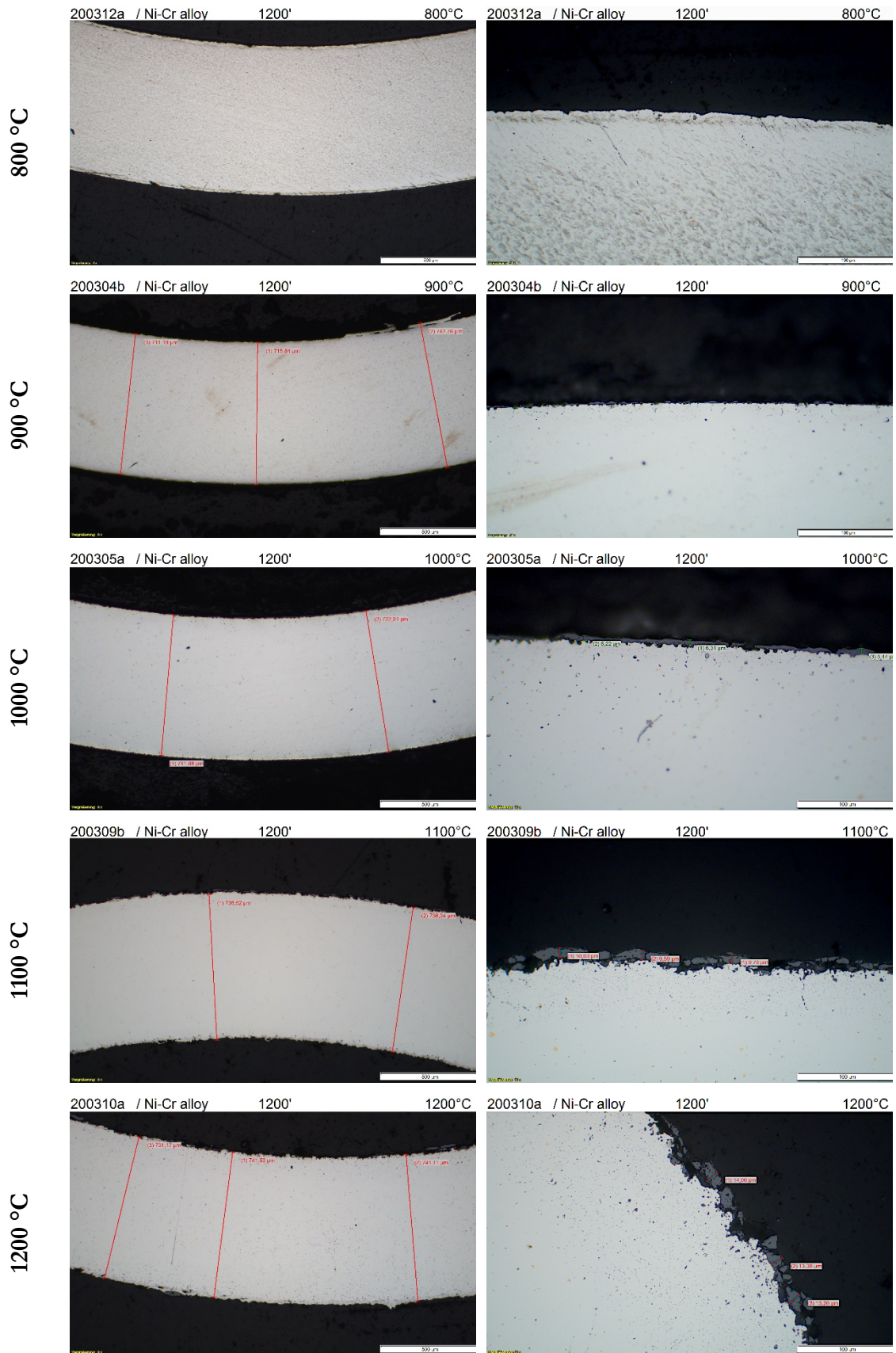
Obr. 3.20: Měřená koncentrace plynů a hmotnostní přírůstek vzorku v průběhu izotermického testu při 1200 °C

3.3.4 Metalografie

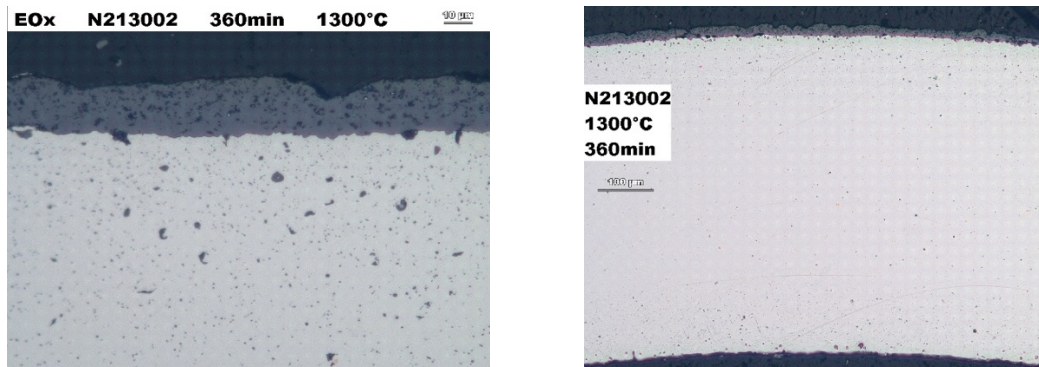
Metalografické snímky v Obr. 3.21 blíže ukazují strukturu vzorků. I přes parabolický charakter kinetiky oxidace při teplotách nad 1000 °C, byla u vzorků testovaných v STA s chladnutím v argonové atmosféře pozorována nesouvislá a porézní vrstva oxidu. Příčinou může být i způsob přípravy metalografického výbrusu.

Naopak, jak je vidět v Obr. 3.22, u zakalených vzorků při experimentech v SZ 83 byla pozorována souvislá vrstva oxidu, což je v souladu s průběhem hmotnostního přírůstku. Metalografická měření tloušťky oxidu a stěny jsou u těchto vzorků ve shodě s odvozenou kinetikou.



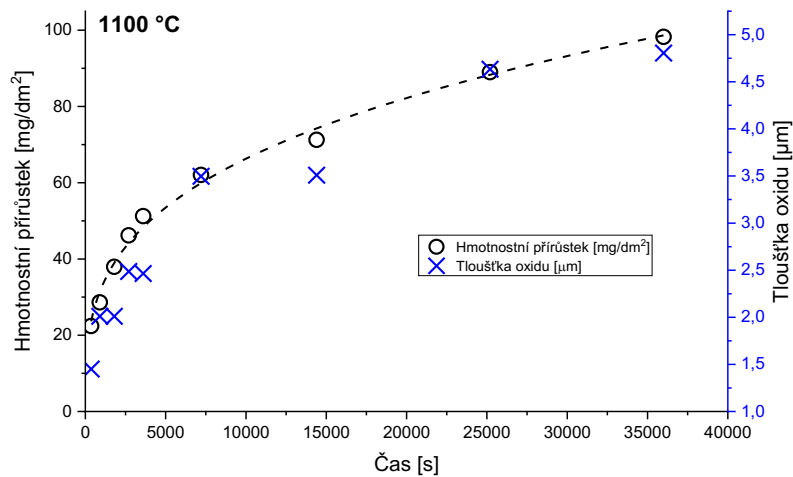


Obr. 3.21: Snímky mikrostruktury příčných řezů vzorků po izotermické oxidaci při teplotách 700-1200 °C po dobu 20 hodin a následným chladnutím v argonové atmosféře.



Obr. 3.22: Snímky mikrostruktury příčných řezů vzorků po izotermické oxidaci při teplotě 1300 °C po dobu 3 hodin s následným zakalením do vody.

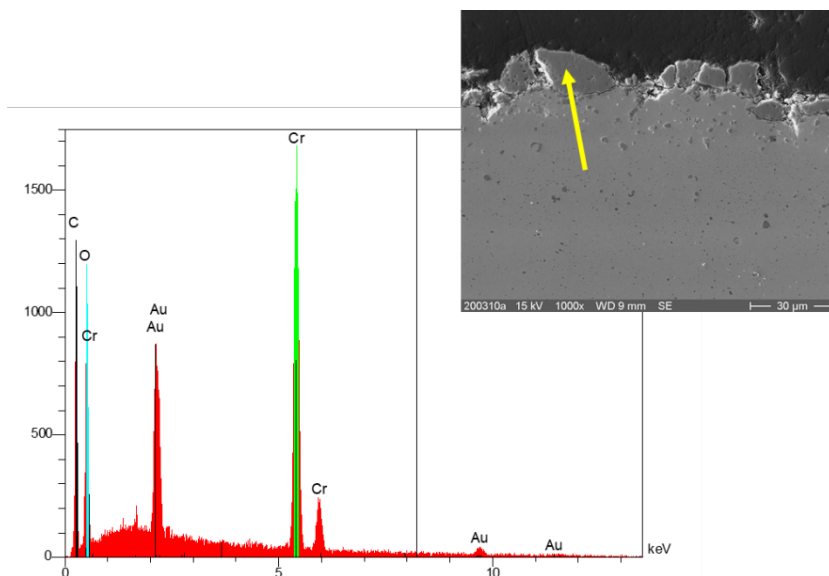
V Obr. 3.23 je ukázka srovnání měření hmotnostního přírůstku a tloušťky oxidu měřeného v NIS-Elements. Podobně jako u zirkoniové slitiny, i u Cr-Ni slitiny se dá hmotnostní přírůstek přepočítat na teoretickou tloušťku oxidu.



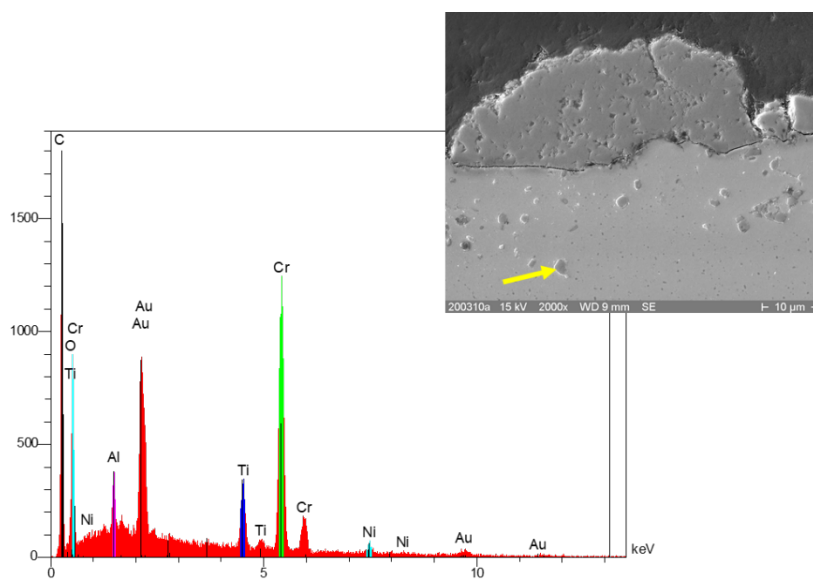
Obr. 3.23: Vývoj tloušťky oxidu a hmotnostního přírůstku v čase Cr-Ni slitiny pro izotermické expozice při teplotě 1100 °C.

Elektronová mikroskopie (SEM/EDS)

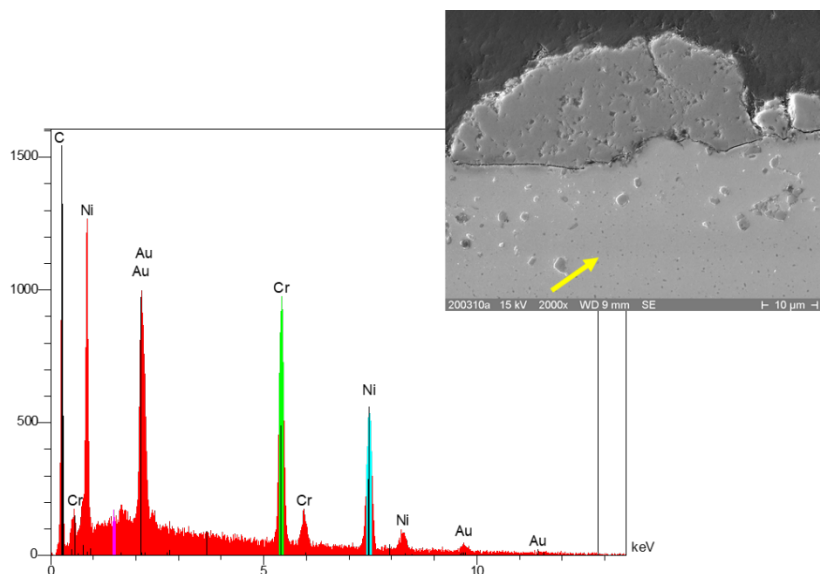
U vybraných vzorků byla na metalografických výbrusech provedena analýza pomocí řádkového elektronového mikroskopu zahrnující chemický rozbor koncentrace prvků. U prvního vzorku, testovaného v páře při teplotě 1200 °C po dobu 20 hodin byla identifikována nespojitá svrchní vrstva Cr₂O₃, viz Obr. 3.24. Příměsi uhlíku a zlata jsou detekovány v důsledku procesu leštění a povrchové úpravy před SEM/EDS. Pod vrstvou oxidu byla pozorována zrna chromu, hliníku a jejich oxidů, viz Obr. 3.25. Kromě nich se ve stěně vzorku vyskytovaly izolované oblasti obsahující titan, jak ukazuje Obr. 3.27.



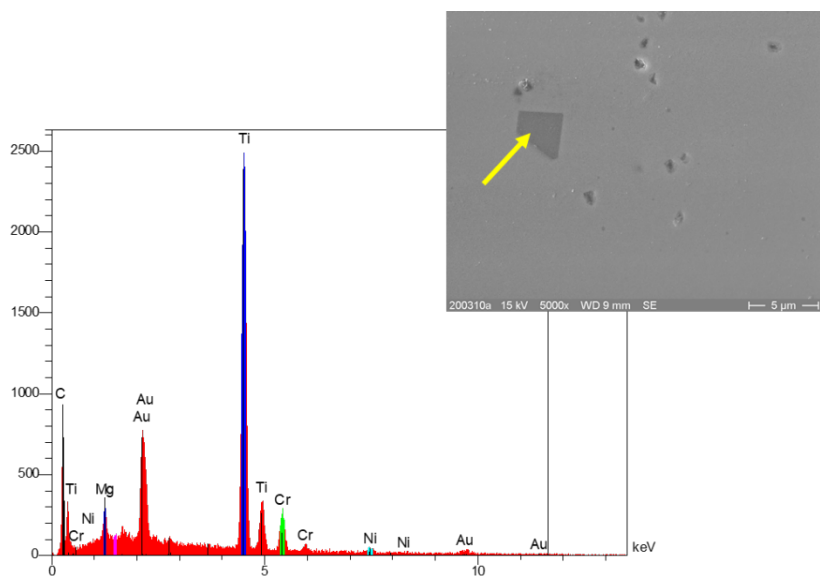
Obr. 3.24: Mikrostruktura a liniová EDS analýza oxidu na povrchu vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.



Obr. 3.25: Mikrostruktura a liniová EDS analýza zrn Cr_2O_3 ve vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.

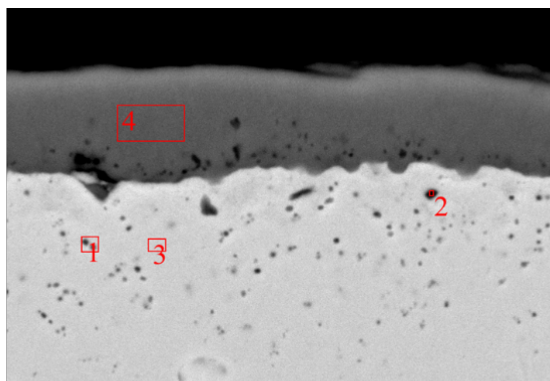


Obr. 3.26: Mikrostruktura a liniová EDS analýza stěny pokrytí. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.



Obr. 3.27: Mikrostruktura a liniová EDS analýza Ti zrn tvořících se pod vrstvou oxidu. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 20 hodin.

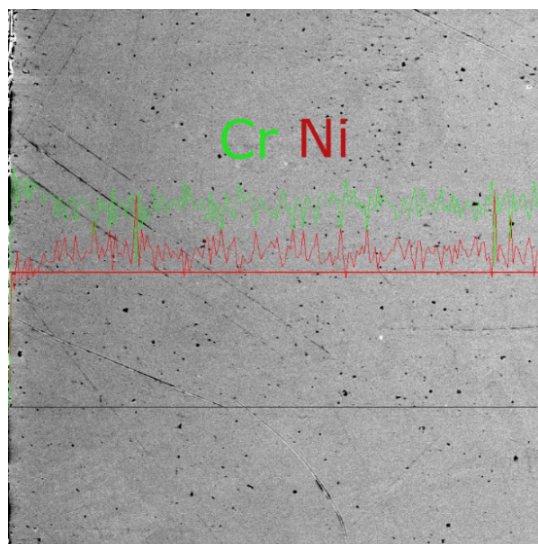
U dalších vzorků, které byly testovány v zařízení SZ83 byly naopak pozorovány kompaktní vrstvy Cr_2O_3 , viz. například Obr. 3.11. Analýza rovněž potvrdila výskyt precipitátů titanu a oblastí obohacených o molybden. Dalšími pozorovanými prvky byly cín a hořčík, které se do tohoto typu niklových slitin přidávají, jelikož na sebe váží síru a zabraňují jí v zeslabování hranic zrn a křehnutí [107] [108]. Všechny nalezené prvky odpovídají očekávanému složení udávanému výrobcem (Tab. 2.1).



Spectrum	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
1	0.71	1.23	0.23	30.78		65.08	1.97
2	0.2	0.33		30.96		65.81	2.7
3	0.5	0.08	0	30.05	0.58	66.23	2.56
4	8.26	0.14	0.3	90.07	0	0.86	0.36

Obr. 3.28: Mikrostruktura a chemický rozbor (EDS) vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 1 hodiny.

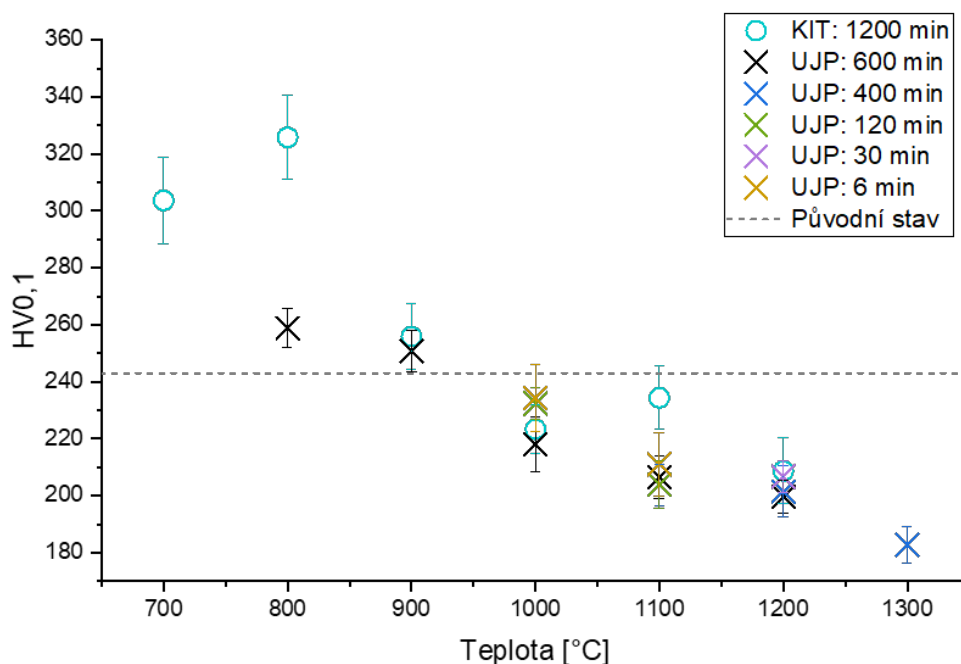
Závislost obsahu Cr a Ni na vzdálenosti od vnějšího okraje vzorku je znázorněna na Obr. 3.29. Dle očekávání se na povrchu tvoří oxid Cr_2O_3 . Proto se na levé straně grafu zvyšuje obsah chromu a kyslíku. V určité vzdálenosti se obsahy Cr a Ni vyrovnají.



Obr. 3.29: Mikrostruktura a liniová EDS analýza zobrazující měřený obsah Cr a Ni ve stěně vzorku. Vzorek Cr-Ni oxidovaný v páře při 1200 °C po dobu 30 minut.

Mikrotvrdość

Ke stanovení mikrotvrdości Cr-Ni slitiny byla aplikována zkouška dle Vickerse se zatížením 100 g. Vtisky byly provedeny ve třech úrovních v radiálním směru, tj. na vnitřním, středním a vnějším obvodu.



Obr. 3.30: Závislost mikrotvrdości HV_{0,1} na teplotě pro různě dlouhé expozice Cr-Ni slitiny

Prstýnková tlaková zkouška (RCT)

Prstýnková tlaková zkouška při teplotě 135 °C prokázala velmi vysokou zbytkovou tažnost Cr-Ni slitiny po vysokoteplotní oxidaci v páře. Výsledná zbytková tažnost byla vyšší než 20 % u všech zkoušených vzorků včetně expozic při vysokých teplotách - 1200 °C/360 min a 1300 °C/360 min.

Všechny zkoušky byly zastaveny, jakmile posun dosáhl 2 mm. Nebyly pozorovány žádné trhliny s výjimkou vzorku vystaveného teplotě 1300 °C/360 min, na němž se objevila těsná trhlina. Lze konstatovat, že Cr-Ni slitina je i po velmi intenzivní oxidaci v páře tažná, což odpovídá průchozí oxidaci standardních Zr slitin.

3.3.5 Diskuze k vysokoteplotní oxidaci

Pro analýzu vysokoteplotní oxidace a charakterizaci kinetiky byla provedena série experimentů na dvou různých zařízeních v UJP PRAHA A.S. a KIT. Srovnání výsledků

poukázalo na rozdíly způsobené opadáváním oxidu. Zatímco metodika použitá v UJP neumožnila zahrnout do hmotnostního přírůstku opadávající oxid, metodika KIT částečně zachytila jemný oxidový prášek na držáku vzorku. Výsledky této metodiky byly využity pro popis kinetiky vysokoteplotní oxidace v páře.

Rovnice kinetiky byly rozděleny na dvě oblasti – 700 až 900 °C a 1000 až 1200 °C. Kromě ní byly na testovaných vzorcích provedeny rozsáhlé analýzy zahrnující metalografické hodnocení, měření mikrotvrdomosti, SEM/EDS a prstýnkovou tlakovou zkoušku. Provedené experimenty ukázali na vynikající vlastnosti Cr-Ni slitiny v porovnání s využívaným zirkoniem.

4 Závěr

Cílem práce bylo studovat a popsat chování palivového pokrytí z Cr-Ni slitiny v podmínkách havárie se ztrátou chlazení (LOCA) lehkovodního reaktoru. Tento materiál byl nedávno navržen jako potenciální koncept ATF, především díky své odolnosti vůči oxidaci a creepu.

V teoretickém úvodu práce je popsáno standardně využívané palivo. V další části jsou shrnuty nově navrhované koncepty palivového pokrytí. Dále je uvedena problematika projektové havárie LOCA a chování palivového pokrytí během vysokoteplotního přechodu.

Na teoretický úvod navazuje experimentální část práce. Její součástí je řada experimentů se záměrem určit rychlost vysokoteplotního creepu, stanovit teplotu tání a charakterizovat kinetiku vysokoteplotní oxidace studované slitiny. Všechny experimenty probíhaly na neozářených segmentech palivového pokrytí v podmínkách simulujících havárii LOCA. Celkem bylo testováno více než 80 vzorků Cr-Ni slitiny a obdobné množství referenčních vzorků.

Zkoušky vysokoteplotního creepu vnitřním přetlakem při 1000 °C potvrdily výrazně vyšší odolnost Cr-Ni slitiny v porovnání se standardním zirkoniovým pokrytím i jinými koncepty ATF. Na základě získaných dat bylo ukázáno, že navrhovaný materiál selhává výrazně později s menší velikostí deformace. Stanovená rychlost creepu ukazuje řádově nižší hodnoty oproti zirkoniu.

Teplota tání Cr-Ni slitiny byla stanovena pomocí diferenční termické analýzy na 1356,6 °C. Tento výsledek se liší od teploty tání 1345 °C udávané výrobcem. Výsledek může být ovlivněn mnoha faktory, například velikostí testovaného segmentu a odpařováním referenčního práškového Al₂O₃. Pro srovnání, teplota tání zirkoniové slitiny dosahuje 1850 °C. Protože je však rychlost exotermické oxidace slitiny Ni-Cr mnohem nižší než v případě zirkonia, je teplota tání dosaženo později. Díky tomu nemusí být teplota tání Cr-Ni limitujícím faktorem u požadavků na ATF.

Na základě výsledků hmotnostních přírůstků pro teplotní rozsah 700-1200 °C byla popsána kinetika vysokoteplotní oxidace Cr-Ni slitiny a byly sestrojeny rovnice rychlosti oxidace dle Arrheniova zákona. Výsledky byly následně porovnány s dostupnými experimenty na jiných slitinách ATF. Kromě charakterizace kinetiky byly testované vzorky

podrobeny rozsáhlým post-experimentálním analýzám, zahrnující rozbor mikrostruktury pomocí SEM/EDS, zkoušky mikrotvrdomosti a prstýnkové tlakové zkoušky.

V průběhu prací bylo získáno mnoho poznatků metodického charakteru, jenž budou využity v dalším výzkumu. Jedním z nich je například zkrácení vyhodnocení oxidačního chování v případě pece se zavěšením vzorkem v důsledku opadávání oxidu při teplotách nad 1200 °C.

Provedené experimenty ukazují vynikající vlastnosti Cr-Ni slitiny v porovnání s využívaným zirkoniem. Její použití jako palivového pokrytí v jaderném reaktoru přináší výrazné snížení oxidace při normálních i havarijních podmínkách, snížení absorpce vodíku a mimořádnou mechanickou odolnost.

Nicméně existuje řada překážek, kterým je třeba věnovat pozornost. Hlavní nevýhodou slitiny je vysoký účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů. V minulosti bylo představeno několik cest, jak neutronovou bilanci kompenzovat. Kromě ztenčení stěny pláště se uvažuje zavedení paliva s vyšším obohacením, eventuálně paliva o vysoké hustotě. Kombinace nových vysoko-hustotních paliv a Cr-Ni slitiny může být cestou k dosažení vysoce účinného a bezpečného palivového systému.

5 Bibliografie

- [1] International Monetary Fund, „World Economic Outlook: Global Manufacturing Downturn, Rising Trade Barriers,“ Říjen 2019. [Online].
- [2] IEA, „Defining Energy Access: 2020 Methodology,“ Paříž, 2020.
- [3] International Nuclear Safety Advisory Group, DEFENCE IN DEPTH IN NUCLEAR SAFETY: NSAG-10, Vídeň: IAEA, 1996.
- [4] Nuclear Energy Agency, Implementation of Defence in Depth at Nuclear Power Plants, Paříž: OECD/NEA Publishing, 2016.
- [5] „American Elements,“ [Online]. Available: <https://www.americanelements.com/zr.html>.
- [6] F. Gerspach, N. Bozzolo a F. Wagner, „About texture stability during primary recrystallization of cold-rolled low alloyed zirconium,“ *Scripta Materialia*, sv. 4, č. 60, pp. 203-206, 2009.
- [7] L. Xu, Y. Xiao, A. v. Sandwijk, Q. Xu a Y. Yang, „Production of nuclear grade zirconium: A review,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 466, 2015.
- [8] J. Krejčí, „Oxidace palivového pokrytí v tepelně-chemických podmínkách jaderného reaktoru,“ Praha, 2018.
- [9] S. Li a B. Yang, „Preparation of zirconium metal through electrolysis of zirconium oxycarbonitride anode,“ *Separation and Purification Technology*, č. 274, 2021.
- [10] D. Kobylka, „Výroba (fabrikace) paliva,“ 2019.
- [11] R. Krishnan a M. K. Asundi, „Zirconium alloys in nuclear technology,“ *Proc. Indian Acad. Sci. (Engg. Sei.)*, sv. 1, č. 4, p. 16, 1981.
- [12] A. Malgin, V. Markelov, V. Novikov, I. Shelepov, V. Donnikov, V. Latunin, S. Linhart, J. Belac, V. Vrtilkova a J. Krejci, „Research of High-temperature Oxidation Behavior of E110opt and E110M Sponge Based Zirconium Alloys,“ v *TopFuel*, Praha, 2018.

- [13] V. Novikov, V. Markelov, A. Gusev, A. Malgin, A. Kabanov a Y. Pimenov, „Some Results on the Properties Investigations of Zirconium,“ v *International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support*, Bulgaria, 2011.
- [14] T. Allen, R. Konings a A. Motta, „Corrosion of Zirconium Alloys,“ *Comprehensive Nuclear Materials*, č. 5, pp. 49-68, 2012.
- [15] J. Bair, M. A. Zaem a M. Tonks, „A review on hydride precipitation in zirconium alloys,“ *Journal of Nuclear Materials*, 2015.
- [16] B. Heřmanský, *Bezpečnost jaderných elektráren III: LOCA a těžké havárie*, Praha, 2011.
- [17] H. M. Chung, „Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations,“ *Nuclear Engineering and Technology*, sv. 37, č. 4, 2005.
- [18] S. J. Zinkle, K. A. Terrani, J. C. Gehin, L. J. Ott a L. L. Snead, „Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 448, pp. 374-379, 2014.
- [19] K. Pasamehmetoglu, „Summary of the Current Status of,“ v *OECD/NEA Workshop on International Fuels*, Paříž, 2012.
- [20] „Delegated Regulation (EU) 2021/2139 (‘Climate delegated act’),“ [Online]. Available: www.europarl.europa.eu.
- [21] B. Dooies, „Enhancement of Uranium Dioxide Thermal and Mechanical Properties by Oxide Dopants,“ 2008.
- [22] Y. Harada a S. Doi, „Irradiation Behavior of Large Grain UO₂ Fuel Rod by Active Powder,“ *Journal of Nuclear Science and Technology*, č. 35, 2012.
- [23] Y. W. Lee, K. W. Song, K. W. Kang a Y. Jung, „Grain-shaped UO_{2+x} seeds: preparation method & their effects on the microstructure of UO₂ pellets,“ v *Proceedings of the KNS spring meeting*, Korea, 2005.
- [24] J. E. Rhee, „Effect of U₃O₈-seed on the grain growth of uranium dioxide,“ *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, pp. 75-81, 2007.
- [25] K. W. Song, K. S. Kim, K. W. Kang a Y. H. Jung, „Grain size control Of UO₂ pellets by adding heat-treated U₃O₈ particles to UO₂ powder,“ *Journal of Nuclear Materials*, 2003.

- [26] IAEA-TECDOC-1654, „IAEA-TECDOC-1654: Advanced Fuel Pellet Materials and Fuel Rod Design for Water Cooled Reactors,“ IAEA, Vídeň, 2010.
- [27] K. A. Terrani, „Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 501, pp. 13-30, 2018.
- [28] H. G. Rickover, L. D. Geiger a B. Lustman, „History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors,“ Energy Research and Development Administration, Washington, D.C. (USA). Div. of Naval Reactors, 1975.
- [29] K. Ehrlich, J. Jonys a L. Heikinheimo, „Materials for high performance light water reactors,“ *Journal of Nuclear Materials*, pp. 140-147, 2004.
- [30] S. J. Zinkle a J. T. Busby, „Structural materials for fission & fusion energy,“ *Materials today*, pp. 12-19, 2009.
- [31] K. A. Terrani, S. J. Zinkle a L. L. Snead, „Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 448, pp. 420-435, 2014.
- [32] X. Hu, K. A. Terrani, B. D. Wirth a L. L. Snead, „Hydrogen permeation in FeCrAl alloys for LWR cladding application,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 431, pp. 282-291, 2015.
- [33] C. Badini a F. Laurella, „Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism,“ *Surface and Coatings Technology*, č. 135, pp. 291-298, 2001.
- [34] B. A. Pint, K. A. Unocic a K. A. Terrani, „Effect of steam on high temperature oxidation behaviour of alumina-forming alloys,“ *Materials at High Temperatures*, č. 32, pp. 28-35, 2015.
- [35] B. A. Pint, „Performance of FeCrAl for accident-tolerant fuel cladding in high-temperature steam,“ *Corrosion Reviews*, č. 35, 2017.
- [36] K. Sakamoto, Y. Miura, S. Ukai, N. H. Oono, A. Kimura, A. Yamaji, K. Kusagaya, S. Takano, T. Kondo, T. Ikegawa, I. Ioka a S. Yamashita, „Development of accident tolerant FeCrAl-ODS fuel cladding for BWRs in Japan,“ *Journal of Nuclear Materials*, č. 557, 2021.

- [37] Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen a H. Abe, „Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors,“ *Nuclear Engineering and Design*, č. 316, pp. 131-150, 2017.
- [38] G. M. Ecer a G. H. Meier, „Oxidation of High-Chromium Ni-Cr Alloys,“ *Oxidation of Metals*, č. 13, 1979.
- [39] B. A. Gurovich, A. Frolov a I. V. Fedotov, „Improved evaluation of ring tensile test ductility applied to neutron irradiated 42XNM tubes in the temperature range of (500–1100)°C,“ *Nuclear Engineering and Technology*, č. 52, 2019.
- [40] A. M. Savchenko, M. V. Leontieva-Smirnova, G. V. Kulakov, V. N. Rechitski, Y. V. Konovalov a A. A. Nikitina, „Peculiarities of Stainless Steels Application as ATF in VVER's,“ v *TopFuel*, Praha, 2018.
- [41] M. Stopher, „The Effects of Neutron Radiation on Nickel Based Alloys,“ University of Cambridge.
- [42] E. K. Wagner, „Advanced Experimental Fuel Rods Loaded Into A Russian Nuclear Reactor,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.abwr.org/advanced-experimental-fuel-rods-loaded-into-a-russian-nuclear-reactor/>.
- [43] T. Koyanagi, Y. Katoh, G. Jacobsen a C. Deck, „Handbook of LWR SiC/SiC Cladding Properties - Revision 1,“ U.S. Department of Energy Nuclear Technology Research and Development Advanced Fuels Campaign, 2018. [Online].
- [44] S. Suyama, M. Ukai, M. Akimoto, T. Nishimura a S. Tajima, „Hydrothermal Corrosion Behaviors of Constituent Materials of SiC/SiC Composites for LWR Applications,“ *Ceramics*, 2019.
- [45] G. Czél, M. Jalalvand a M. R. Wisnom, „Design and characterisation of advanced pseudo-ductile unidirectional thin-ply carbon/epoxy–glass/epoxy hybrid composites,“ *Composite Structures*, č. 143, 2016.
- [46] J. H. Perepezko a R. Sakidja, „Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys,“ *Refractory Metals*, č. 62, 2010.
- [47] B. Cheng, Y. J. Kim a P. Chou, „Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy Cladding,“ *Nuclear Engineering and Technology*, č. 48, pp. 16-25, 2016.

- [48] A. Krausová, L. Tůma, M. Novák, L. Cvrček, J. Krejčí a J. Macák, „Chromium Coating as a Surface Protection of Zirconium Alloys,“ *Koroze a Ochrana Materiálů*, č. 61, 2017.
- [49] A. Chalupová, J. Krejčí, L. Cvrček, M. Ševeček, V. Rozkošný, A. Příbyl, P. Halodová a P. Gávelová, „Coated Cladding Behavior During High-temperature Transient,“ *Acta Polytechnica CTU Proceedings*, č. 24, 2019.
- [50] M. Ševeček, J. Krejčí, A. Chalupová, L. Cvrček, J. Kabátová, F. Manoch, J. Kočí, K. Shirvan, R. G. Ballinger, T. Novotný, E. P. Feró a z. Hózer, „Development and Testing of Coated Fuel Cladding for WWER Reactors with Enhanced Accident Tolerance,“ 2020.
- [51] J. Krejčí, M. Ševeček, J. Kabátová, F. Manoch, J. Kočí, P. Bublíková, P. Halodová a H. K. Namburi, „Experimental Behavior of Chromium-based Coatings,“ v *TopFuel*, Praha, 2018.
- [52] J. Bischoff, C. Delafoy, C. Vauglin, P. Barberis, C. Roubeyrie, D. Perche, D. Duthoo, F. Schuster, J. C. Brachet, E. W. Schweitzer a K. Nimishakavi, „AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding,“ *Nuclear Engineering and Technology*, sv. 50, č. 2, pp. 223-228, 2018.
- [53] J. C. Brachet, M. Dumerval, M. L. Saux, E. Rouesne, S. Urvoy, T. Guilbert, Q. Houmaire a C. Cobac, „Behavior of chromium coated M5TM claddings under,“ v *Water Reactor Fuel Performance Meeting*, Jeju Island, 2017.
- [54] A. S. Kuprin, V. A. Belous, V. V. Bryk, R. L. Vasilenko, V. N. Voyevodin, V. D. Ovcharenko, G. N. Tolmachova, I. V. Kolodiy, V. M. Lunyov a I. O. Klimenko, „Vacuum-arc Chromium Coatings for Zr-1Nb Alloy Protection Against High-temperature Oxidation in Air,“ *Problems of atomic science and technology*, sv. 96, č. 2, pp. 111-118, 2015.
- [55] A. S. Kuprin, V. Belous, V. N. Voyevodin, V. V. Bryk, R. L. Vasilenko, V. D. Ovcharenko a G. N. Tolmachova, „High-temperature air oxidation of E110 and Zr-1Nb alloys claddings with coatings,“ *Problems of atomic science and technology*, sv. 89, č. 1, pp. 126-132, 2014.
- [56] M. Ševeček, A. Gurgun, A. Seshadri, Y. Che, B. Philips, M. Wagih, V. Champagne a K. Shirvan, „Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance,“ *Nuclear Engineering and Technology*, sv. 50, č. 2, pp. 229-236, 2018.

- [57] J. C. Brachet, M. L. Saux, V. L. Chaillieux, M. Dumerval, Q. Houmaire, F. Lomello, F. Schuster, E. Monsifrot, J. Bischoff a E. Pouillier, „Behavior under LOCA conditions of Enhanced Accident Tolerant Chromium Coated Zircaloy-4 Claddings,“ v *TopFuel*, Boise, 2016.
- [58] A. Chalupová, J. Krejčí, F. Manoch, P. Červenka, L. Cvrček, P. Halodová, P. Gávelová, M. Ševeček a J. Běláč, „Corrosion Resistance and High-temperature Behaviour of Zr-based Cladding Materials with Chromium-based PVD Coatings,“ v *TopFuel*, Santander, 2021.
- [59] E. J. Lahoda, P. Xu, Z. Karoutas, S. Ray, K. Sridharan, B. Maier a G. Johnson, „Cold spray chromium coating for nuclear fuel rods“. USA Patent US20180025793A1, 2019.
- [60] X. Han, Y. Wang, S. Peng a H. Zhang, „Oxidation behavior of FeCrAl coated Zry-4 under high temperature steam environment,“ *Corrosion Science*, sv. 149, pp. 45-53, 2019.
- [61] Y. Wang, W. C. Zhou, X. Wen, X. Ruan, X. Luo, G. Bai, Y. Qing, D. Zhu, Z. Huang, Y. Zhang, T. Liu a R. Li, „Behavior of plasma sprayed Cr coatings and FeCrAl coatings on Zr fuel cladding under loss-of-coolant accident conditions,“ *Materials Science*, 2018.
- [62] R. B. Rebak, L. Yin, T. b. Jurewicz, R. J. Blair a A. K. Hoffman, „Reprocessing Capabilities of Accident Tolerant Fuels Clad in FeCrAl Alloys,“ v *TopFuel*, Santander, 2021.
- [63] K. Sakamoto, Y. Miura, A. Sawada, J. Kaneda a T. Kondo, „Practical Development of Accident Tolerant FeCrAl-ODS Fuel Claddings for BWRs in Japan,“ v *TopFuel*, Santander, 2021.
- [64] C. Kim, C. Tang, M. Grosse a M. Steinbrueck, „Oxidation Kinetics of Nuclear Grade FeCrAl Alloys in steam in the Temperature Range 600-1500 °C,“ v *TopFuel*, Santander, 2021.
- [65] A. Larson, „GNF Delivers Accident Tolerant Fuel Assemblies for Plant Installation,“ POWER, 2018. [Online]. Available: <https://www.powermag.com/press-releases/gnf-delivers-accident-tolerant-fuel-assemblies-for-plant-installation/>.
- [66] Y. H. Lee, J. H. Park, I. H. Kim, D. J. Park, Y. I. Jung, B. K. Choi a H. G. Kim, „Enhanced wear resistance of CrAl-coated cladding for accident-tolerant fuel,“ *Journal of Nuclear Materials*, pp. 223-230, 2019.

- [67] E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers a E. H. Copland, „Predicting oxide stability in high-temperature water vapor,“ *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, pp. 22-28, 2006.
- [68] J. M. Kim, T. H. Ha, I. H. Kim a H. G. Kim, „Microstructure and Oxidation Behavior of CrAl Laser-Coated Zircaloy-4 Alloy,“ *Metals*, 2017.
- [69] H. G. Kim, Y. I. Jung, D. J. Park, J. H. Park, J. H. Yang a Y. H. Koo, „Progress of Surface Modified Zr Cladding Development for ATF at KAERI,“ v *Water Reactor Fuel Performance Meeting*, Jeju Island, 2017.
- [70] J. H. Sung, T. H. Kim a S. S. Kim, „Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube,“ *Wear*, 2001.
- [71] Y. Katoh, L. L. Snead, I. Szlufarska a W. J. Weber, „Radiation effects in SiC for nuclear structural applications,“ *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp. 143-152, 2012.
- [72] D. J. Tallman, B. Anasori a M. W. Barsoum, „A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air,“ *Materials Research Letters*, 2013.
- [73] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich a C. Ziebert, „Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films,“ *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 321-333, 2009.
- [74] J. Krejci, M. Sevecek, L. Cvrcek, F. Manoch a J. Kabatova, „Chromium and Chromium Nitride Coated Cladding for Nuclear Reactor Fuel,“ v *EUROCORR*, Praha, 2017.
- [75] S. T. Park, „Amorphous alumina oxidation protective coatings for Zircaloy based on a compositional gradient layer system,“ University of Florida, 2004.
- [76] D. J. Park, H. G. Kim, Y. I. Jung, J. H. Park, J. H. Yang a Y. H. Koo, „Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions,“ *Journal of Nuclear Materials*, pp. 75-82, 2016.
- [77] P. Červenka, J. Krejčí, L. Cvrček, V. Rozkošný, F. Manoch, D. Rada a J. Kabátová, „Experimental Study of Damaged Cr-coated Fuel Cladding in Post-accident Conditions,“ *Acta Polytechnica CTU Proceedings*, 2020.

- [78] MFF UK, „Deformace materiálu: principy a měření,“ 2020.
- [79] G. Merckling, „Creep-Resistant Steels,“ *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, pp. 78-154, 2008.
- [80] V. Tulkki a T. Ikonen, „Viscoelastic modelling of Zircaloy cladding in-pile transient creep,“ *Journal of Nuclear Materials*, sv. 457, pp. 324-329, 2015.
- [81] F. H. Norton, *The creep of steel at high temperatures*, New York: McGraw-Hill book company, inc., 1929.
- [82] G. Pastore, R. L. Williamson, R. J. Gardner, S. R. Novascone, J. B. Tompkins, K. A. Gamble a J. D. Hales, „Analysis of fuel rod behavior during loss-of-coolant accidents using the BISON code: Cladding modeling developments and simulation of separate-effects experiments,“ č. 543, 2021.
- [83] F. J. Erbacher, H. J. Neitzel, H. Rosinger, H. Schmidt a K. Wiehr, „Burst criterion of Zircaloy fuel claddings in a loss-of-coolant accident,“ v *Fifth International Conference on Zirconium in the Nuclear Industry*, Boston, 1980.
- [84] V. D. Marcello, A. Schubert, J. Laar a P. V. Uffelen, „The TRANSURANUS mechanical model for large strain analysis,“ *Nuclear Engineering and Design*, sv. 276, pp. 19-29, 2014.
- [85] C. Győri, „Extension of Transuranus Code Applicability with Niobium Containing Cladding Models,“ v *EXTRA Project Final Summary Report*, Budapešť, KFKI Atomic Energy Research Institute.
- [86] K. Lassmann, C. O. Carroll, J. Laar a C. Ott, „TRANSURANUS: A Fuel Rod Analysis Code Ready for Use“, *VVER Reactor Fuel Performance: Modelling and Experimental Support*.
- [87] D. A. Powers a R. O. Meyer, „Cladding Swelling and Rupture Models for LOCA Analysis,“ v *NUREG-0630*, WashIngton D.C., Office of Nuclear Reactor Regulation, 1980.
- [88] European Commission, „Fuel Cladding Failure Criteria,“ v *Nuclear Safety and the Environment EUR 19256 EN*, 1999.
- [89] GRS, „ATHLET,“ 2019. [Online]. Available: <https://user-codes.grs.de/athlet>.

- [90] GRS, „TESPA-ROD: Temperature, Strain and Pressure Analysis of a fuel ROD,“ [Online]. Available: <https://www.grs.de/en/research-and-assessment/reactor-safety/tespa-rod-temperature-strain-and-pressure-analysis-fuel-rod>.
- [91] P. V. Uffelen, R. J. M. Konings, C. Vitanza a J. Tulenko, „Analysis of Reactor Fuel Rod Behavior,“ v *Handbook of Nuclear Engineering*, 2010, p. 1519–1627.
- [92] J. V. Cathart, R. E. Pawel, R. A. McKee, R. E. Druschel, G. J. Yurek, J. J. Campbell a S. H. Jury, Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies, .. N. R. Commission, Editor, Oak Ridge National Laboratory, 1977.
- [93] A. V. Vatulin, V. P. Kondratev, V. N. Rechitskii a M. I. Solonin, „Corrosion and radiation resistance of “Bochvaloy” nickel-chromium alloy,“ *Metal Science and Heat Treatment* , sv. 46, pp. 469-473, 2004.
- [94] B. A. Gurovich, A. S. Frolov a I. v. Fedotov, „Improved evaluation of ring tensile test ductility applied to neutron irradiated 42XNM tubes in the temperature range of (500–1100)°C,“ *Nuclear Engineering and Technology*, sv. 52, č. 6, pp. 1213-1221, 2020.
- [95] M. García, R. Vočka, R. Ruominen, A. Gommlich, J. Leppänen, V. Valtavirta, U. Imke, D. Ferraro, P. V. Uffelen, L. Millisdöfer a V. S. Espinoza, „Validation of Serpent-SUBCHANFLOW-TRANSURANUS pin-by-pin burnup calculations using experimental data from the Temelín II VVER-1000 reactor,“ *Nuclear Engineering and Technology*, pp. 3133-3150, 2021.
- [96] D. D. Keiser, S. L. Hayes, M. K. Meyer a C. R. Clark, „High-Density, Low-Enriched Uranium,“ *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, sv. 55, pp. 55-58, 2003.
- [97] J. L. Snelgrove, G. L. Hofman, M. K. Meyer, C. L. Trybus a T. C. Wienczek, „Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels,“ *Nuclear Engineering and Design*, pp. 119-126, 1997.
- [98] J. K. Watkins, A. Gonzales, A. R. Wagner, E. S. Sooby a B. J. Jaques, „Challenges and opportunities to alloyed and composite fuel architectures to mitigate high uranium density fuel oxidation: Uranium mononitride,“ *Journal of Nuclear Materials*, sv. 553, 2021.

- [99] Б. А. Гурович, А. С. Фролов, Д. А. Мальцев, Е. А. Кулешова, С. В. Кулешова а И. В. Федотов, „Фазовые превращения в облученном сплаве 42ХНМ после,“ 2019.
- [100] C. L. Whitmarsh, „Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 Properties Relevant to N.S. Savannah Reactor Design,“ 1962.
- [101] ATI Wah Chang, „Reactor Grade Zirconium Alloys for Nuclear Waste Disposal: Technical Data Sheet“.
- [102] W. Rasband, „ImageJ,“ 2020.
- [103] P. Červenka, L. Cvrček, J. Krejčí, F. Manoch, A. Chalupová, P. Halodová a P. Gávelová, „Mechanical properties degradation of Cr-coated cladding under the loss-of-coolant accident conditions,“ *Acta Polytechnica*, 2021.
- [104] Nikon, „NIS Elements: Imaging Software,“ [Online]. Available: <https://www.microscope.healthcare.nikon.com/products/software/nis-elements>.
- [105] F. Krumeich, „Properties of Electrons, their Interactions with Matter“.
- [106] N. Birks, G. H. Meier a F. s. Pettit, „Introduction to the high-temperature oxidation of metals,“ 2006.
- [107] J. Dušek, „Tvrdost, mikrotvrdost, nanotvrdost – čisté kovy měřené metodou DSI,“ Masarykova universita v Brně, Brno, 2008.
- [108] B. Pieraggi, „Calculations of Parabolic Reaction Rate Constants,“ v *Oxidation of Metals*, sv. 27, 1987.
- [109] M. Steinbruck, N. Vér a M. Grosse, „Oxidation of Advanced Zirconium Cladding Alloys in Steam at Temperatures in the Range of 600–1200 °C,“ *Oxidation of Metals*, č. 76, pp. 215-232, 2011.
- [110] J. Wilson a T. Carney, „Micro-Alloying Improves Resistance to High Temperature Environments,“ v *Corrosion*, Houston, 2005.
- [111] O. P. Sinsha, M. Chatterjee, V. V. Sarma a S. N. Jha, „Effect of residual elements on high performance nickel base superalloys for gas turbines and strategies for manufacture,“ v *Indian Academy of Sciences*, Hyderabad, 2005.

[112] P. Kah, J. Martikainen a P. Layus, „Methods of Evaluating Weld Quality in Modern Production,“ v *16th International Conference. Mechanika 2011*, Kaunis, Lithuania, 2011.

Publikace

Publikované články

[1] **Chalupová A.**, Krejčí J., Manoch F., et al. Corrosion Resistance and High-temperature behaviour of Zr-based Cladding Materials with Chromium-based PVD Coatings. TopFuel Proceedings. 2021, 10.

[2] **Chalupová A.**, Krejčí J., Cvrček L., Ševeček M., Rozkošný V., Příbyl A., Halodová P., Gávelová P. Coated Cladding Behavior During High-Temperature Transients. Acta Polytechnica CTU Proceedings. 2019, 24. DOI: 10.14311/APP.2019.24.0009. ISSN 2336-5382.

[3] **Chalupová A.**, Steinbrück M., Grosse M., Krejčí J., Ševeček M. High-Temperature Oxidation of Chrome-nickel alloy. Acta Polytechnica CTU Proceedings. 2020, 28. ISSN 2336-5382. Dostupné z: doi:10.14311/APP.2020.28.0008

[4] Ševeček M., Krejčí J., **Chalupová A.**, Cvrček L., Kabátová J., Manoch F., Kočí J., Shirvan K., Ballinger R.G., Novotný T., Feró E.P., Hózer, Z. (2020). Development and Testing of Coated Fuel Cladding for WWER Reactors with Enhanced Accident Tolerance (IAEA-TECDOC--1921(Supplementary Files)). International Atomic Energy Agency (IAEA)

[5] Krejčí J., **Chalupová A.**, Cvrček L., Ševeček M., Rozkošný V., Halodová P., Gávelová P. Experimental behavior of chromium-based PVD coated cladding materials during LOCA transient. UJP PRAHA a.s., 2019.