

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderných reaktorů
Specializace: Jaderné reaktory

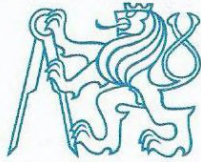


Vysokohustotní palivo pro jaderné reaktory

High Density Fuel for Nuclear Reactors

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Martin Příbyl
Vedoucí práce: Ing. Jakub Krejčí, Ph.D.
Rok: 2022



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student:	Bc. Martin Příbyl
Studijní program:	Jaderné inženýrství
Specializace:	Jaderné reaktory
Název práce česky:	Vysokohustotní palivo pro jaderné reaktory
Název práce anglicky:	High Density Fuel for Nuclear Reactors

Pokyny pro vypracování:

1. V návaznosti na bakalářskou práci podrobněji rozpracujte problematiku vysokohustotního paliva. Zaměřte se na rozdíly mezi vysokohustotním palivem a standardně používaným palivem v lehkovodních reaktorech. Proveďte rešerši postupů výroby vysokohustotního paliva.
2. Vyberte vhodný postup výroby paliva na bázi kovového uranu se zirkoniovou maticí a na pracovišti UJP PRAHA a.s. se zapojte do přípravy a výroby vzorků zvoleného konceptu. Na vyrobených vzorcích proveďte základní charakterizaci v původním stavu (např. podíl U, Zr a volného objemu).
3. Proveďte vhodné experimenty simulující vybrané provozní a havarijní stavy. Zejména se zaměříte na vzájemnou interakci uranu s dalšími prvky při havarijních situacích, korozní odolnost pokrytí a korozní odolnost zirkoniové matrice. Proveďte charakterizaci vzorků po skončení experimentů.
4. Diskutujte obdržené výsledky a zejména rozdíly mezi vysokohustotním palivem a palivem současně používaným.

Doporučená literatura:

- [1] OECD/NEA. *State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels*. Paris: Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2018.
- [2] SAVCHENKO A. M., A. V. VATULIN, G. V. KULAKOV et al. Peculiarities of fuel cycle with advanced composite fuel for thermal reactors. *Progress in Nuclear Energy*. 2014, **72**, 119-125. DOI: 10.1016/j.pnucene.2013.10.007. ISSN: 0149-1970.
- [3] KIM Chang K., PARK Jong M., RYU Ho J. Use of a centrifugal atomization process in the development of research reactor fuel. *Nuclear Engineering and Technology*. 2007, **39**(5), 617-626. DOI: 10.5516/NET.2007.39.5.617. ISSN: 1738-5733.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jakub Krejčí, Ph.D.

UJP PRAHA a.s.

Jméno a pracoviště konzultanta:

Ing. Martin Ševeček, Ph.D.

KJR FJFI ČVUT v Praze

Datum zadání diplomové práce:

18. 10. 2021

Datum odevzdání diplomové práce:

2. 5. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

V Praze dne 18. 10. 2021

doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

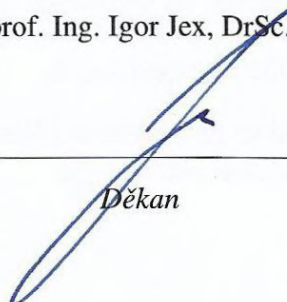


Garant studijního programu

Ing. Jan Rataj, Ph.D.


Vedoucí katedry

prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


Děkan

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 5.5.2022


.....
Bc. Martin Příbyl

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce Ing. Jakubovi Krejčímu, Ph.D. za cenné rady a pomoc při tvorbě této práce a dále Bc. Vojtěchovi Rozkošnému za přípravu metalografických výbrusů a Ing. Jitce Kabátové za jejich chemickou analýzu pomocí elektronového mikroskopu.

Bc. Martin Příbyl

Název práce:

Vysokohustotní palivo pro jaderné reaktory

Autor: Bc. Martin Přebyl

Studijní program: Jaderné inženýrství

Speciallizace: Jaderné reaktory

Druh práce: Diplomová práce

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

Konzultant: Ing. Martin Ševeček, Ph.D.
KJR FJFI ČVUT v Praze

Abstrakt: Tato diplomová práce se zabývá vysokohustotními palivy a možnostmi jejich výroby. Dále obsahuje přehled vlastností vysokohustotních paliv a jejich srovnání s vlastnostmi paliv současně používaných pro lehkovodní reaktory. Pro experimentální účely studia chování disperzního palivového systému byly připraveny vzorky obsahující granule čistého uranu a špony z matriční slitiny Zr-Fe-Cu, které se společně uzavřely do trubičky palivového pokrytí ze zirkoniové slitiny. Proces přípravy vzorku zahrnoval vibrační plnění a impregnaci vzorku při teplotě 900 °C. Vyrobený palivový segment byl hodnocen ve výchozím stavu a po simulaci havárie LOCA. V průběhu postexperimentálního hodnocení metodami optické metalografie a chemickou analýzou metodou EDS bylo dosaženo výsledků odlišných od původní ruské práce, ze které použitý palivový návrh pochází. Pozorována byla navíc tvorba systému Zr-Fe-Cu-U. Korozní chování slitin E110, Zr-Fe-Cu a Cr-Ni bylo sledováno v prostředí chladiva primárního okruhu JE a v páře. Následné hodnocení se provádělo metodami optické metalografie, stanovením hmotnostního přírůstku a absorpce vodíku.

Klíčová slova: Vysokohustotní palivo, disperzní systém, výroba paliva, ATF

Title:

High Density Fuel for Nuclear Reactors

Author: Bc. Martin Přibyl

Abstract: This master's thesis deals with the problematic of high-density fuels and the possibilities of their fabrication. It also contains an overview of the properties of high-density fuels and the comparison with currently used fuel systems for light water reactors. For experimental purposes of studying the disperse fuel system, samples containing pure uranium granules and Zr-Fe-Cu matrix alloy particles were prepared and sealed together in the fuel cladding from zirconium alloy. The sample preparation process involved vibroloading and impregnation of the sample at 900 °C. The fuel segment was evaluated in the initial state and after the simulation of LOCA. During the post-experimental evaluation by the methods of optical metallography and chemical analysis by EDS method, different results were obtained in comparison with the original Russian paper, from which the fuel concept comes. In addition, formation of the Zr-Fe-Cu-U system was observed. The corrosion behavior of E110, Zr-Fe-Cu and Cr-Ni alloys was monitored in the coolant environment of the NPP primary circuit and in steam. Subsequent evaluation was performed by the methods of optical metallography, determination of weight gain and hydrogen absorption.

Key words: High density fuel, disperse system, fuel fabrication, ATF

Obsah

Seznam použitých zkratk	10
Seznam fyzikálních veličin	12
Seznam tabulek	13
Seznam obrázků	15
1 Úvod	18
1.1 Vysokohustotní paliva a jejich výroba	19
1.1.1 Koncepce ATF	19
1.1.2 Nitridová vysokohustotní paliva	21
1.1.3 Křemíková vysokohustotní paliva	23
1.1.4 Karbidová vysokohustotní paliva	25
1.1.5 Kovová vysokohustotní paliva	26
1.1.6 Disperzní palivo	27
1.2 Koroze za provozu	30
1.3 Havárie LOCA	32
2 Proces přípravy experimentálních vzorků a provedené zkoušky	37
2.1 Příprava materiálů	37
2.1.1 Palivo a materiál reprezentující palivo	37
2.1.2 Materiál palivové matrice	38
2.1.3 Materiál palivového pokrytí	39
2.2 Postup výroby palivového segmentu	39
2.2.1 Vibrační plnění	39
2.2.2 Impregnace	40
2.3 Experimentální testování	41
2.3.1 Metodika korozních experimentů	41
2.3.2 Metodika experimentu vysokoteplotní oxidace	43
2.4 Postexperimentální hodnocení vzorků	44
2.4.1 Metodika vizuálního hodnocení vzorků	44
2.4.2 Stanovení hmotnostního přírůstku a délkové roztažnosti	44
2.4.3 Stanovení deformace palivového pokrytí	45
2.4.4 Příprava metalografických výbrusů	46
2.4.5 Optická metalografie výbrusů	46
2.4.6 Stanovení obsahu vodíku	46
2.4.7 Chemická analýza výbrusů pomocí EDS	47

3	Experimentální výsledky	48
3.1	Hodnocení vzorků v původním stavu	48
3.1.1	Objemové zastoupení komponent ve vzorku	48
3.1.2	Vizuální hodnocení vzorků	50
3.1.3	Hodnocení mikrostruktury výbrusů	51
3.2	Hodnocení dlouhodobé koroze	53
3.2.1	Hodnocení mikrostruktury po korozních experimentech	53
3.2.2	Korozní hodnocení experimentu VVER 360	55
3.2.3	Korozní hodnocení experimentu Pára 400	56
3.2.4	Korozní hodnocení experimentu Pára 500	57
3.2.5	Koncentrace vodíku po korozních experimentech	58
3.3	Hodnocení vzorku při podmínkách LOCA	58
3.3.1	Vizuální hodnocení vzorku po LOCA	58
3.3.2	Hmotnostní přírůstek vzorku po LOCA	59
3.3.3	Objemové zastoupení komponent po LOCA	60
3.3.4	Hodnocení mikrostruktury výbrusů po LOCA	62
3.4	Diskuze experimentálních výsledků	66
	Závěr	68
	Literatura	70

Seznam použitých zkratek a označení

Zkratka	Význam zkratky
AEKI	Maďarská akademie věd, Výzkum energetiky
ATF	Accident Tolerant Fuel (palivo odolné vůči haváriím)
BISON	Výpočetní kód pro modelování jaderného paliva
BJ	Baker - Just
BWR	Boiling Water Reactor (varný jaderný reaktor)
CP	Cathcart - Pawel
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
E110	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb vyrobené v Rusku
ECR	Equivalent cladding reacted (ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí)
EDS	Energy dispersive spectroscopy (metoda energiově disperzní spektroskopie)
ETE	Elektrárna Temelín
EU	Evropská unie
FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská (ČVUT)
JE	Jaderná elektrárna
KJR	Katedra jaderných reaktorů (ČVUT)
KOROZE	Experimentální databáze dat UJP obsahující výsledky korozních experimentů v rozmezí teplot 280 - 500 °C
LB-LOCA	Large Break LOCA (velká LOCA)
LOCA	Loss of Coolant Accident (havárie se ztrátou chladiva)
LWR	Light Water Reactor (lehkovodní jaderný reaktor)
M5	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb vyrobené v AREVA
NIS	Nikon Imaging Software (komplexní softwarová aplikace pro analýzu obrazu)
NPP	Nuclear power plant (jaderná elektrárna)
PCMI	Pellet Cladding Mechanical Interaction (mechanická interakce pelety s palivovým pokrytím)
PSI	Paul Scherrer Institute (výzkumný ústav přírodních a technických věd ve Švýcarsku)
PUREX	Plutonium Uranium Redox EXtraction (metoda přepracování jaderného paliva)
PWR	Pressurized water reactor (tlakovodní jaderný reaktor)
REM	Rotating electrode method (metoda rotující elektrody)

Zkratka	Popis
SHS	Self-propagating high temperature synthesis (metoda vysokoteplotní syntézy)
SMR	Small Modular Reactor (malý modulární reaktor)
SNAP	Systems for Nuclear Auxiliary Power (výzkumný program NASA)
Termočlánek K	Termočlánek (NiCr-NiAl) vhodný pro měření teplot do 1300 °C
UJP	Společnost UJP PRAHA a.s.
US-NRC	United States Nuclear Regulatory Commission (americká komise pro jaderný dozor)
VNIIM	A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (ruská výzkumná organizace)
VVER	Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor (tlakovodní jaderný reaktor východního typu)
Zircaloy-2	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1,5%Sn-0,12%Fe-0,05%Ni-0,1%Cr
Zircaloy-4	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-(1,5-1,3%)Sn-(0,2-0,3%)Fe,Cr
ZIRLO	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Sn-1%Nb-0,1%Fe

Seznam fyzikálních veličin

Značka	Popis veličiny	Jednotky
BU	Vyhoření paliva	MWd/kgU
D_{ox}	Tloušťka vrstvy oxidu	μm
D_{α}	Tloušťka vrstvy $\alpha\text{-Zr(O)}$	μm
D_0	Počáteční průměr	mm
D_{out}	Vnější průměr	mm
ECR	Equivalent cladding reacted (ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí)	%
FGR	Množství uvolněných plynů ze štěpení	%
h	Tloušťka stěny	mm
K	Kritérium pro zachování tažnosti po LOCA	-
l	Délka	mm
l_0	Počáteční délka	mm
L_{ox}	Teoretická tloušťka oxidu	μm
m	Hmotnost	g
m_0	Počáteční hmotnost	g
M	Molární hmotnost	g/mol
O_{β}	Kritérium pro zachování tažnosti po LOCA	-
p	Tlak	MPa
PB	Pilling-Bedworthův faktor	-
R	Molární plynová konstanta (= 1,987)	cal/molK
S	Plocha	cm^2, dm^2
T	Teplota	K, °C
V	Objem	cm^3
WG	Hmotnostní přírůstek vztahený na plochu	$\text{g}/\text{cm}^2, \text{mg}/\text{dm}^2$
X	Molární podíl	-
α_{ox}	Hmotnostní podíl kyslíku ve vrstvě oxidu	-
ϵ	Relativní prodloužení	-
ρ	Hustota	g/cm^3
τ	Čas	s, dny

Seznam tabulek

1.1	Srovnání vlastností vylepšených kompozit uranového paliva používaných pro disperzní palivový systém s UO_2 ; zdroj [19].	28
1.2	Charakteristické vlastnosti skupin zirkoniových slitin vyvinutých pro tepelné reaktory - zastoupení jejich složek, teplota tavení slitin a teplota impregnace; zdroj [19].	28
1.3	Parametry standardních dlouhodobých korozních experimentů určených pro palivová pokrytí koncepce ATF; zdroj [2].	31
1.4	Vypočtené hodnoty PB faktoru, hmotnostního podílu kyslíku ve vrstvě oxidu a faktoru přepočtu na teoretickou tloušťku oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3	32
1.5	Veličiny použité pro výpočet PB faktoru; hodnoty převzaty z [22].	32
1.6	Přehled korelací pro kinetiku oxidace a jejich jednotlivá zaměření; zdroj [21].	36
2.1	Chemické složení slitiny palivové matrice.	38
3.1	Objemové zastoupení komponent ve vzorku před procesem kapilární impregnace stanovené pomocí vážení a výpočtu.	48
3.2	Lokální objemové zastoupení komponent ve vzorku č. 1 po procesu impregnace stanovené analýzou obrazu pořízeného pomocí mikroskopu.	50
3.3	Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 - hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr, U a Nb ve vybraných oblastech a) a b).	51
3.4	Lokální chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 - hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech c) a d).	52
3.5	Chemická analýza metodou EDS vzorků podrobených korozním experimentům, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a O.	53
3.6	Koncentrace vodíku ve slitinách E110, Cr-Ni a Zr-Fe-Cu po korozních experimentech VVER 360, Pára 400 a Pára 500.	58
3.7	Vypočítané relativní deformace v jednotlivých úsecích palivového pokrytí po experimentu simulujícím podmínky LOCA.	59

3.8	Lokální objemové zastoupení komponent ve vzorku po LOCA experimentu stanovené pomocí elektronového mikroskopu a stereomikroskopu.	62
3.9	Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech a) a b).	63
3.10	Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech c) a d).	63
3.11	Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech e) a f).	63

Seznam obrázků

1.1	Srovnání vlastností palivových pelet U_3Si_2 a UO_2 za normálních provozních podmínek modelovaných ve výpočetním kódu BISON; upraveno z [9].	24
1.2	Schéma rotačního atomizéru vybaveného tavící komorou a atomizační komorou; zdroj [11].	25
1.3	Schéma disperzního a monolitického paliva; upraveno z [15].	27
1.4	Průřez palivovým elementem připraveným metodou kapilární impregnace - obrázky (a) a (b) představují stav po vibračním plnění, obrázky (c) a (d) představují stav po samotné kapilární impregnaci, význam popisků je následující: (1) palivové pokrytí, (2) palivová granule, (3) zrno zirkoniové matrice, (4) spojovací mosty a povlaky palivových zrn, (5) póry; zdroj [17].	29
1.5	Fázový diagram Zr - O; upraveno z [20].	30
1.6	Průběh tlaku chladiva (zelená křivka) a teploty pokrytí (červená křivka) během havárie LB-LOCA s vyznačenými významnými událostmi z hlediska chování palivového pokrytí; zdroj [21].	33
2.1	Granule z čistého uranu pro přípravu vzorku disperzního paliva (vlevo), špony z U_9Mo jako alternativní varianta palivového materiálu (vpravo).	37
2.2	Špony reprezentující materiál palivové matrice vzniklé obráběním slitiny Zr-Fe-Cu (vlevo), plíšky ze slitiny Zr-Fe-Cu připravené pro korozní zkoušky.	38
2.3	Palivové pokrytí ze zirkoniové slitiny E110 (vlevo) a palivové pokrytí ze slitiny Cr-Ni (vpravo).	39
2.4	Palivové pokrytí ze zirkoniové slitiny se zátkami (vlevo) a výplňový válec z materiálu Al_2O_3 (vpravo).	40
2.5	Teplotní průběh procesu kapilární impregnace v odporové peci.	41
2.6	Použitý autokláv (vlevo) a rozmístění vzorků palivových pokrytí na stojanu před jejich umístěním do autoklávu (vpravo).	42
2.7	Rozložení teploty v autoklávu v závislosti na vzdálenosti ode dna měřící sondy v průběhu experimentu VVER 360.	42

2.8	Teplotní průběh experimentu simulujícího podmínky havárie LOCA na vzorku č. 2.	43
2.9	Vizuální srovnání stavu téhož vzorku před umístěním do odporové pece (vlevo) a po jeho vytažení (vpravo).	44
2.10	Schéma deformace palivového pokrytí vlivem nafukování; zdroj [32].	45
2.11	Rozřezání experimentálního vzorku č. 2 na několik segmentů.	46
2.12	Příklad analýzy obrazu mikrostruktury s možností stanovit lokální objemové zastoupení komponent.	47
3.1	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.1 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).	49
3.2	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.2 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).	49
3.3	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.3 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).	49
3.4	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.4 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).	50
3.5	Vizuální hodnocení vzorku č. 1 před (vlevo) a po (vpravo) vysoko- teplotním přechodu - expozice po dobu 5 min při 900 °C (proces impregnace).	50
3.6	Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 se zvětšení 35× (vlevo) a 200× (vpravo).	52
3.7	Lokální hodnocení mikrostruktury vzorku č. 1 se zvětšení 100× (vlevo) a 500× (vpravo).	52
3.8	Lokální chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 se zvětšení 500× (vlevo) a 1500× (vpravo).	53
3.9	Srovnání mikrostruktury vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozních ex- perimentech Pára 400 (vlevo) a Pára 500 (vpravo) se zvětšením 50×.	54
3.10	Lokální chemická analýza metodou EDS vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozním experimentu Pára 400 se zvětšením 500×.	54
3.11	Lokální chemická analýza metodou EDS vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozním experimentu Pára 500 se zvětšením 200× (vlevo) a 500× (vpravo).	54
3.12	Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110 a Cr-Ni vystavené teplotě 360 °C a tlaku 18,6 MPa v pro- středí simulujícím prostředí chladiva primárního okruhu JE.	55
3.13	Závislosti teoretických tlouštěk oxidů ZrO ₂ a Cr ₂ O ₃ na dobách expo- zice pro vzorky vystavené teplotě 360 °C a tlaku 18,6 MPa v prostředí simulujícím prostředí chladiva primárního okruhu JE.	55

3.14	Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Zr-Fe-Cu a Cr-Ni vystavené teplotě 400 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.	56
3.15	Závislosti teoretických tlouštěk oxidů Cr ₂ O ₃ a ZrO ₂ s původem ve slitinách E110 i Zr-Fe-Cu na dobách expozice pro vzorky vystavené teplotě 400 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.	56
3.16	Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Zr-Fe-Cu a Cr-Ni vystavené teplotě 500 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.	57
3.17	Závislosti teoretických tlouštěk oxidů Cr ₂ O ₃ a ZrO ₂ s původem ve slitinách E110 i Zr-Fe-Cu na dobách expozice pro vzorky vystavené teplotě 500 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.	57
3.18	Vizuální hodnocení vzorku č. 2 před (vlevo) a po (vpravo) vysokoteplotním přechodu - impregnace vzorku následovaná expozicí po dobu 10 min při teplotě 1000 °C.	59
3.19	Srovnání změřeného hmotnostního přírůstku s vypočtenými hodnotami hmotnostních přírůstků pomocí korelací Baker-Just, Cathcart-Pawel a UJP pro vzorek č. 2 po experimentu simulujícím podmínky havárie LOCA.	60
3.20	Vypočtená oxidační kritéria K a O _β pro vzorek č. 2 po experimentu simulujícím podmínky havárie LOCA.	60
3.21	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve vrchní části vzorku č. 2 (2.1) po experimentu simulujícím LOCA.	61
3.22	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve střední části vzorku č. 2 (2.2) po experimentu simulujícím LOCA.	61
3.23	Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve spodní části vzorku č. 2 (2.3) po experimentu simulujícím LOCA.	61
3.24	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 1 (a).	64
3.25	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 1 (b).	64
3.26	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 2. (c).	64
3.27	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 2 (d).	65
3.28	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 3 (e).	65
3.29	Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 3 (f).	65

1. Úvod

Zajištění jaderné bezpečnosti je zákonný požadavek, který musí být splňován v průběhu celé životnosti jaderného zařízení. Za jistých podmínek se jaderná elektrárna může dostat do havarijního stavu, který může při nepříznivém vývoji událostí vyústit v přírodní katastrofu v podobě ozáření pracovníků a obyvatelstva, šíření ionizujícího záření a úniku radioaktivních látek do životního prostředí. To bezpochyby již demonstrovaly některé historické události. Aby se tomuto nežádoucímu stavu předešlo, provádí se pravidelné kontroly a hodnocení celého zařízení. Obecně panuje snaha neustále zvyšovat bezpečnost jaderného zařízení, což mimo jiné souvisí s využíváním nových bezpečnostních prvků, které mohou pomoci se zvládnutím havarijních stavů a přispět ke zmírnění případného nepříznivého vývoje událostí. Jedním z těchto prvků jsou paliva odolná vůči haváriím, tzv. ATF, která ve srovnání s dosavadními palivovými systémy prodlužují provozuschopnost jaderného zařízení v průběhu těžkých havárií. Do skupiny těchto ATF se řadí hned několik palivových konceptů lišících se v použitých materiálech. Tato práce se bude soustředit na tzv. vysokohustotní paliva, která do této skupiny spadají.

Kromě bezpečnostní a technické stránky věci má smysl věnovat se studiu ATF i z důvodu aktivit Evropské komise. Tato výkonná větev Evropské unie začátkem roku 2022 předložila k taxonomii EU doplňkový akt v přenesené pravomoci pro oblast klimatu [1], který má urychlit proces dekarbonizace a v němž se specifikují aktivity v oblasti jaderné energie zahrnuté za přísných podmínek na seznam taxonomie EU. Podle tohoto dokumentu by použití ATF s přihlédnutím k jejich licencování mělo být stanoveno v oblasti jaderné energie jako jeden z požadavků technických kontrolních kritérií, které mají přispívat k cílům Unie v oblasti zmírňování změny klimatu a přizpůsobení se změně klimatu. Toto ustanovení by v praxi znamenalo využívat ATF počínaje rokem 2025, jakožto certifikované technologie schválené národním bezpečnostním regulačním orgánem.

Cílem teoretické části této práce bude obecný popis dostupných konceptů vysokohustotních paliv z pohledu jejich vlastností a chování. Důraz bude věnován srovnání těchto konceptů s aktuálně používanými palivovými systémy v lehkovodních reaktorech a neopomenuty nezůstanou ani možnosti jejich výroby, které se dnes kromě laboratorního měřítka pohybují v některých případech na semi-industriální úrovni. Hlavní náplní experimentální části práce bude výroba zvoleného konceptu palivového segmentu, který následně bude vystaven podmínkám simulujícími havarijní stav jaderného zařízení. Získané výsledky budou porovnány s dosavadními znalostmi o vybraném konceptu a dále srovnány s chováním palivových systémů běžně užívaných v současné době.

1.1 Vysokohustotní paliva a jejich výroba

V současné době většina lehkovodních reaktorů využívá palivový systém složený z paliva, které tvoří převážně oxid uraničitý (UO_2), který je obohacen v průměru na úroveň 4,0 - 4,95 % ^{235}U , v kombinaci s pokrytím ze zirkoniové slitiny. Přestože toto uspořádání vykazuje velmi dobré výsledky během normálního či abnormálního provozu, v případě těžkých havárií s nízkou pravděpodobností výskytu tento systém z hlediska bezpečnosti a provozuschopnosti neobstojí a komponenty interagují chemickými reakcemi přispívajícími ke zhoršování celkového průběhu samotné události. I tento proces byl mimo jiné demonstrován při událostech provázejících havárii japonské jaderné elektrárny Fukushima Daichii, což významně přispělo ke zvýšení pozornosti a aktivit v oblasti návrhu a vývoje paliv odolných vůči haváriím (ATF), od kterých se očekává, že za všech provozních i havarijních podmínek výkonnostně předčí, popřípadě se vyrovnají, v dnešní době užívaným palivovým systémům.

1.1.1 Koncepce ATF

Cílem vývoje ATF je dosažení palivového systému, který vydrží v podmínkách těžkých havárií po delší dobu než současné palivové systémy, zároveň si udrží, popřípadě zvýší úroveň bezpečnosti při normálních provozních podmínkách a zůstane ekonomicky konkurenceschopný alternativním možností. Tato prodloužená doba je chápána jako: „delší čas uplynulý od okamžiku vychýlení se ze stavu normálního provozu po okamžik ztráty geometrie palivového článku, kdy dochází k výraznému zhoršení schopnosti chlazení, či možnosti jeho vyjmutí z aktivní zóny reaktoru běžnými metodami“. ([2], překlad vlastní) Hlavními oblastmi, ve kterých hodnocení a srovnání ATF se současnými systémy probíhá, jsou kompatibilita se stávající technologií využívanou v jaderném průmyslu, dále dopady na provoz z pohledu délky kampaně, provozovaného výkonu a ovladatelnosti reaktoru, bezpečnost, přední i zadní část palivového cyklu a v neposlední řadě také ekonomičnost. Neboť samotné palivo a palivové pokrytí jsou základními pilíři každého palivového systému, je právě na tyto komponenty kladeno velké množství požadavků z hlediska termomechanických vlastností a chování za normálních i abnormálních podmínek provozu. Přehled parametrů a vlastností paliva i palivového pokrytí, které se posuzují z hlediska palivového návrhu, bude uveden dále.

Význam palivového pokrytí je především v udržení štěpných materiálů i plyných produktů ze štěpení v palivové tyči a umožnění dostatečného odvodu tepla z paliva do chladiwa. Hlavními oblastmi, na které se návrh palivového pokrytí soustředí, jsou možnosti výroby, korozní chování, chemická kompatibilita, chování po ozáření a zadní část palivového cyklu. Výroba palivového pokrytí by měla být možná v širokém měřítku z materiálu, který bude dobře dostupný, a bude umožňovat kontrolu kvality výroby. Během tohoto procesu se musí připravit materiál s vhodnými termomechanickými vlastnostmi, vysokou tepelnou vodivostí, vysokou teplotou tavení, vysokou pevností a kujností. Palivové pokrytí nesmí propouštět v průběhu všech fází palivového cyklu žádné plyny ani jiné produkty vznikající ze štěpení. Požaduje se vysoká korozní odolnost v prostředí typickému pro lehkovodní reaktory a při kon-

taktu s vysokoteplotní párou, nízká produkce vodíku i jiných plynů a co nejmenší křehnutí materiálu v důsledku absorpce vodíku. Palivové pokrytí musí být chemicky kompatibilní s palivem před i po ozáření, s chladivem a s dalšími komponenty palivového systému. Po ozáření materiálu nesmí dojít k neočekávaným změnám z pohledu korozního chování, prostorové stability či mechanického a tepelného chování. Palivové pokrytí by zároveň mělo být odolné vůči interakci s palivem. V zadní části palivového cyklu musí vydržet transport, dlouhodobé uložení a případně umožňovat přepracování paliva. Z hlediska fyzikálních veličin jsou klíčovými parametry teplota tavení a sublimace, tepelná vodivost, měrná tepelná kapacita, součinitel tepelné roztažnosti, účinné průřezy pro absorpci tepelných neutronů a případně i eutektická teplota. Teplota tavení, sublimace a eutektika je důležitá z hlediska možného procesu tavení palivového systému, a proto by měla dosahovat co největších hodnot. Tepelná vodivost charakterizuje schopnost materiálu přenášet teplo z paliva do chladiva, čímž ovlivňuje teplotu dosahovanou v centrální části palivové pelety. Tepelná kapacita materiálu omezuje množství dodávaného tepla do palivové tyče a zvyšuje účinnost přestupu tepla do chladiva. Koeficient teplotní roztažnosti charakterizuje prostorovou stabilitu pokrytí a účinné průřezy pro absorpci tepelných neutronů popisují vliv materiálu na jaderné reakce a délku palivového cyklu, kterou je snaha prodlužovat.

Chování paliva se odvíjí od jeho materiálových vlastností, které jsou povahou tepelné, mechanické, chemické a neutronické. Tepelné chování paliva je ovlivněno hustotou i porozitou materiálu a má přímý vliv na proces uvolňování štěpných produktů, napuchání paliva či samotné mechanické vlastnosti. Charakteristickými parametry jsou, podobně jako v případě palivového pokrytí, teplota tavení, tepelná vodivost, měrná tepelná kapacita, hustota materiálu a koeficient tepelné roztažnosti. Přestože vysoká hodnota teploty tavení je důležitá pro zvládnutí normálních a samozřejmě i havarijních událostí, významnějším parametrem pro provoz je vzdálenost teploty tavení od provozní teploty paliva, která je ovlivněna jeho tepelnou vodivostí. Vyšší tepelná vodivost zároveň snižuje teplotu v centrální oblasti palivové pelety, čímž se také zpomalují všechny difúzní procesy včetně uvolňování plyných štěpných produktů. Protože větší množství energie obsažené v palivu by způsobilo horší scénář havárie typu LOCA, upřednostňuje se nižší hodnota tepelné kapacity. Zároveň i nižší hodnota koeficientu tepelné roztažnosti je vhodná z důvodu omezení interakce paliva s pokrytím. Palivo musí být mechanicky stabilní a není žádoucí, aby během provozu reaktoru výrazně napuchalo či se fragmentovalo. Z tohoto důvodu se sledují parametry mez kluzu, rychlost tečení a dále pak mez pevnosti spolu s modulem pružnosti, u nichž obou se preferují vyšší hodnoty. Z hlediska chemických vlastností se pozornost soustředí na fázové transformace, které způsobují změny ve velikosti palivové pelety v důsledku jejího napuchání či kontrakce. Další pozornost připadá na korozní chování paliva v případě kontaktu s chladivem po porušení palivového pokrytí, chemické interakce mezi komponenty a vznikající produkty ze štěpení. Palivo musí být dostatečně retenční vůči štěpným produktům, uvolňovat co nejméně plyných látek a produkovat spíše chemicky stabilní formy. Do poslední skupiny neutronických vlastností paliva spadají hustota štěpení, zpětnovazební koeficienty reaktivity a účinné průřezy pro absorpci a štěpení. Preferovány jsou vyšší hodnoty hustoty štěpení, které se projevují na lepší statistice neutronů v palivu a ekono-

mice palivového cyklu, vyšší hodnoty účinných průřezů pro štěpení a nižší hodnoty účinných průřezů pro absorpci.

Mezi hlavní koncepty vývoje a designu ATF patří z hlediska paliva vylepšené tablety UO_2 , zapouzdřená paliva a vysokohustotní paliva, která budou primárně diskutována v této práci. Z materiálového hlediska lze vysokohustotní paliva dále dělit na nitridová, křemíková, karbidová a kovová. V oblasti pokrytí a dalších konstrukčních materiálů přítomných v aktivní zóně se pozornost zaměřuje na vylepšené zirkoniové slitiny s přidanými povlaky, vylepšené oceli, křemíkové kompozity a žáruvzdorné kovy.

1.1.2 Nitridová vysokohustotní paliva

Nitridovým palivům je věnována pozornost již více než půl století a existuje celá řada postupů jejich přípravy a také možností aplikace. Kromě použití ve vodou chlazených reaktorech, rychlých reaktorech a reaktorech IV. generace s uzavřeným palivovým cyklem se uvažuje i o oblasti komerčních SMR, ADS systémů nebo reaktorech pro vesmírné aplikace. Hlavními zástupci této skupiny paliv jsou UN, (U,Pu)N, (U,Zr)N nebo UN- U_3Si_2 . [3] Oproti standardním oxidickým palivům disponují řadou výhod, avšak najdou se i oblasti, kde se použití klasického UO_2 jeví jako vhodnější. Použití nitridových paliv bylo testováno na rychlých sodíkem chlazených reaktorech, konkrétně např. na ruském BR-10, americkém FFTF či EBR-II. [4]

Výhodou nitridových vysokohustotních paliv ve srovnání s UO_2 jsou zejména vyšší hustota štěpení, která umožňuje dosahovat vyšší konverze a případně i vyššího vyhoření paliva, a vyšší tepelná vodivost, která se projeví na snížení centrální teploty v peletě a nižším množství uchovávané energie v palivu. Menší teplotní gradienty snižují pravděpodobnost praskání pelety a relokace. Zároveň také dochází k navýšení rezervy do tavení paliva. Velmi dobrá je chemická kompatibilita s velkou většinou materiálů používaných pro palivová pokrytí a také stabilita paliva po ozáření. [4] Z hlediska mechanických vlastností mají nitridová paliva pomalejší termální a radiační tečení, vyšší Youngův modul pružnosti a srovnatelnou teplotní roztažnost. [2]

Protože přírodní dusík sestává z převážné většiny z ^{14}N , který je pro provoz jaderného reaktoru nevhodný z důvodu vysoké absorpce tepelných neutronů, je nezbytné dusík obohacovat na ^{15}N , k čemuž je dostupná řada technik. Vznikající produkty transformace ^{14}N , kterými jsou radiotoxické ^{14}C po reakci $^{14}\text{N}(n,p)$, He po reakci $^{14}\text{N}(n,\alpha)$ a U^{14}N , představují značné nevýhody nitridových paliv. [2] Další slabší stránkou je silná oxidace nitridových paliv v přehřáté páře (viz rovnice 1.1), při které se produkuje více vodíku, než v případě oxidace UO_2 . [3] Po vystavení pelety UN teplotě 500°C po dobu 60 min a tlaku 0,5 bar dochází k úplné degradaci. Nitridové prášky používané při výrobě paliva jsou zároveň samozápalné, což značně komplikuje proces výroby. [4]



Chování paliva při havarijních podmínkách a jejich charakter je ovlivněn několika faktory. V první řadě se jedná o urychlené napučání materiálu při vysokých teplo-

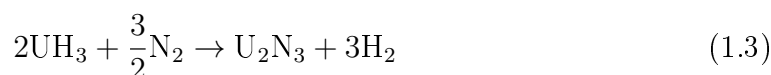
tách, které vede k mechanické interakci paliva s pokrytím (PCMI). Dalším vlivným procesem je rozklad paliva (U,Pu)N při teplotách nad 1700 °C v He prostředí, při kterém se do prostoru palivové tyče uvolňuje dusík. V neposlední řadě je také důležitá interakce dusíku s vodní párou v případě selhání pokrytí, při které dochází k produkci výbušného vodíku. [2]

Z hlediska zádňní části palivového cyklu je velkým přínosem kompatibilita s přepracovacím procesem PUREX, který využívá HNO₃, ve kterém jsou nitridová paliva dobře rozpustná. [4] Na druhou stranu produkované ¹⁴C transformací ¹⁴N představuje výraznou zátěž pro životní prostředí. Obohacování na ¹⁵N ovšem není dle [2] ekonomicky udržitelné bez recyklace ¹⁵N z paliva. Podle [4] jsou tyto vyšší náklady kompenzovány nižšími nároky na obohacení uranu a potřebou menšího počtu palivových článků při překládkách.

Výroba nitridových paliv

Během výroby nitridových paliv lze využít jako výchozí materiál kovový uran nebo UO₂. V případě výroby paliva z kovového uranu se využívá procesu nitridace v prostředí N₂ nebo NH₃, nitridace při obloukovém tavení Pu a kovového uranu v atmosféře N₂ nebo hydridace kovového uranu následované opět procesem nitridace vzniklého hydridu. Druhou možností je příprava nitridových paliv z UO₂ laboratorní metodou sol-gel, která se používá např. ve švýcarském PSI [5], nebo využití metody karbotermické redukce v kombinaci s nitridací, která umožňuje nejrozsáhlejší produkci paliva. [2] Alternativní variantou je také využití fluoridů UF₆ nebo UF₄ vystupujících v procesu výroby UO₂ [4] nebo interakce UO₂ s 4NH₄HF₂ [6].

Metoda hydridace kovového uranu probíhá v peci při relativně nízkých teplotách (200 - 300 °C). Vznikající hydrid uranu UH₃ podle chemické rovnice (1.2) opadává z povrchu kovového uranu a vytváří tak jemný prášek, který je vysoce reaktivní s N₂ již při teplotě 300 °C, což reprezentuje rovnice (1.3).



Na závěr lze ještě provést rozklad U₂N₃ na UN:



Uvedená stechiometrická úprava nitridu uranu se provádí v inertním plynu při teplotě přesahující 1150 °C. [7]

V první kroku procesu výroby UN prášku metodou karbotermické redukce doprovázené nitridací se společně melou UO₂ a uhlíkové prášky za účelem vzniku homogenní směsi a aktivace reaktantů. Tato směs se následně lisuje do briket, čímž se zajistí intenzivní kontakt mezi reaktanty, a poté se provede vysokoteplotní vakuový ohřev v peci, čímž vznikne UC podle následující chemické rovnice:



Po odstranění CO se do pece přimíchá plyn $N_2-6\%H_2$, čímž vznikne UN:



Volný uhlík se váže na vodík za vzniku metanu ($C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$) a následně se odvádí ze zařízení pryč. Vzniklá briketa UN se poté rozdrtí a namele, čímž vznikne prášek vhodný pro přípravu palivových pelet. [8]

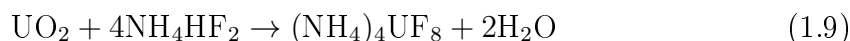
První fází v přípravě nitridových prášků z fluoridů je reakce s amoniakem při teplotě 100 - 200 °C:



Vznikající produkty závisí na teplotě a složení plynu. Za jistých podmínek se předpokládá následné využití reakce:



kde vznikající UN_2 lze skrze U_2N_3 konvertovat na UN. [4] K uvedené rovnici (1.8) se lze také dostat prostřednictvím interakce (1.9), která nicméně vyžaduje použití UO_2 [6].

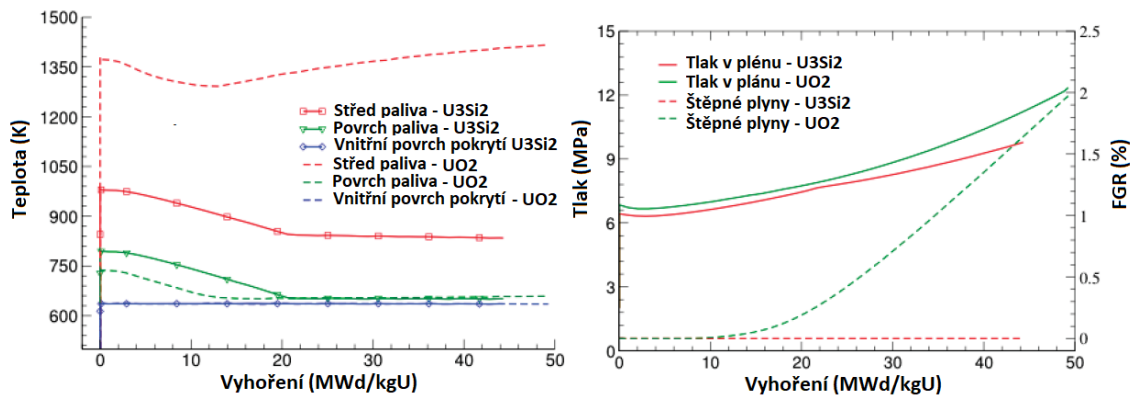


Ze vzniklých UN prášků se palivové pelety připravují ortodoxními procesy (lisování za studena do válcových forem, spékání pelet v peci atd.). Metoda karbotermické redukce v kombinaci s nitridačním procesem byla vyvinuta v rámci programu SNAP a v porovnání s procesem přípravy prášků prostřednictvím hydridace vychází ze stabilních oxidů a nevyžaduje použití vysoce čistých uranových kovů [8]. Během procesu výroby je ovšem vyžadováno mletí relativně velkých částic, čímž dochází k uvolňování radioaktivity do okolí. Hlavní výhodou metody hydridace je, že fáze mletí není v procesu výroby potřeba. [7]

1.1.3 Křemíková vysokohustotní paliva

Zástupcem této skupiny vysokohustotních paliv s nejvhodnějšími vlastnostmi je sloučenina U_3Si_2 . Dále je možné uvažovat dvoufázové kompozity UN- U_3Si_2 a $U_3Si-U_3Si_2$, které by vedly k dalšímu navýšení hustoty uranu a snížení míry napuchání paliva, které je obecně u vysokohustotních paliv problematické. [2]

Přednostmi tohoto typu paliva ve srovnání s UO_2 jsou stejně jako v případě nitridových paliv vysoká hustota uranu a vysoká tepelná vodivost, které se projeví na nižších dosahovaných teplotách v palivu (viz obr. 1.1). Díky těmto vlastnostem je dosažení tavení náročnější než u UO_2 , přestože je teplota tavení křemíkových paliv nižší (1665 °C). Při relativně nižších hodnotách vyhoření (< 20 MWd/kgU) křemíková paliva zároveň méně napuchají a množství uvolňovaných štěpných produktů je menší. V oblastech vyšších vyhoření v tomto ohledu panují nejistoty. [9] Z hlediska neutronových charakteristik jsou odlišnosti od UO_2 v tvrdším neutronovém spektru, nižším účinném průřezu pro štěpení a zvýšeném konverzním poměru ^{238}U - Pu.



Obrázek 1.1: Srovnání vlastností palivových pelet U_3Si_2 a UO_2 za normálních provozních podmínek modelovaných ve výpočetním kódu BISON; upraveno z [9].

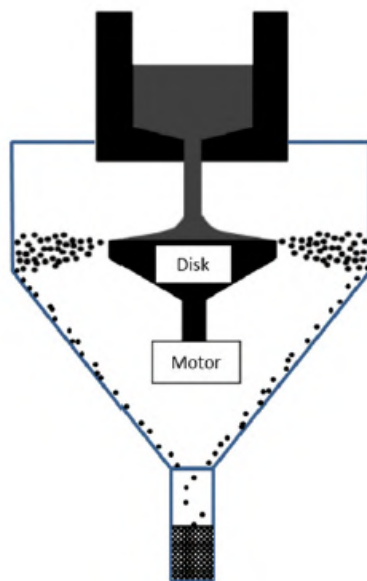
Nevýhodou tohoto typu paliva oproti UO_2 je vyšší chemická aktivita, která se projevuje např. v rámci interakce s vodou nebo se zirkoniovou slitinou Zircaloy, která se používá pro palivová pokrytí. [2]

Z pohledu zádní části palivového cyklu je vyhořelé palivo U_3Si_2 přepracovatelné metodou PUREX a veškerý přítomný uran je rozpustitelný v kyselině dusičné. Komplikaci přináší pouze možný výskyt vysokého obsahu křemíku v rozpouštěcím roztoku, který by negativně ovlivnil některé fáze procesu přepracování. Řešením tohoto problému je ředění roztoku, popřípadě separace samotného křemíku centrifugací. [10]

Výroba křemíkových vysokohustotních paliv

Křemíková vysokohustotní paliva jsou vyráběna buď v monolitické formě, nebo v podobě disperzního paliva. Výroba monolitického paliva probíhá obloukovým tavením uranu a křemíku následovaném ochlazením taveniny, tepelným ošetřením, pulverizací materiálu, lisováním a spékáním pelet. Další případnou metodou by mohla být přímá výroba U_3Si_2 z UF_6 , která však není průmyslově užívána. [2]

Disperzní vysokohustotní uranové palivo v podobě prášku tvořeného granulami kulovitých tvarů z U_3Si lze připravit metodou odstředivé atomizace. Původně se prášek připravoval rozmělnováním, popřípadě jinými mechanickými procesy lámání a destrukce výchozího materiálu, což bylo velmi náročné vzhledem k jeho vysoké tvrdosti. Alternativní možností je využití systému rotačního atomizačního disku, díky kterému se získají z taveniny menší částice podobných rozměrů a který umožňuje výrobu ve větším měřítku. Systém se skládá ze dvou komor - tavící a atomizační. Zatímco tavící komora obsahuje indukční topný prstenec obklopující kelímek s připojenou tryskou, atomizační komora disponuje motorem pohánějícím rotační disk o průměru několika jednotek metrů, na kterém dochází v prostředí argonu k solidifikaci dopadajících kapek taveniny. Schématická ilustrace tohoto systému je zobrazena na obr. 1.2. Velikost vznikajících kulových částic je ovlivněna primárně vlastnostmi taveniny a rychlostí otáčení disku. Touto metodou je možné připravit částice o průměru menším než $150 \mu m$. [11]



Obrázek 1.2: Schéma rotačního atomizéru vybaveného tavící komorou a atomizační komorou; zdroj [11].

1.1.4 Karbidová vysokohustotní paliva

Studium karbidových paliv probíhá již od sedmdesátých let minulého století převážně ve spojení s technologiemi pro rychlé reaktory. Zástupci tohoto typu paliva jsou např. UC nebo (U,Pu)C. V porovnání s UO_2 může teoretická hustota karbidových paliv (UC) být až o 24 % větší a tepelná vodivost vyšší až desetkrát, což přináší řadu výhod diskutovaných již dříve. Dalšími výhodami tohoto typu paliva je vysoká teplota tavení, která pro (U,Pu)C činí $2470\text{ }^\circ\text{C}$ a pro UC $2526\text{ }^\circ\text{C}$, strukturní i chemická stabilita při vysokém vyhoření a ve srovnání s UO_2 méně uvolňovaných štěpných produktů. Karbidová paliva mimo jiné disponují dobrou kompatibilitou s tekutými kovy. [2][12]

Nevýhodnou vlastností karbidových paliv je vysoká míra napuchání, která dosahuje hodnoty přibližně dvakrát vyšší než u UO_2 , což zvyšuje riziko dosažení PCMI. Míra napuchání se proto kompenzuje zvyšováním pórovitosti paliva, jež jeho hustotu snižuje. Z hlediska chování při těžkých haváriích představují nebezpečí vysoké teploty s ohledem na vypařování Pu u (U,Pu)C, k čemuž dochází při $1650\text{ }^\circ\text{C}$, a již zmíněné velké napuchání pelet. Dalším nebezpečím je interakce UC s párou v případě porušení palivového pokrytí, která vede k produkci výbušných plynů v podobě H_2 a oxidů uhlíku, a proto musí být dosažení této interakce po celou dobu provozu zabráněno. Využití karbidových paliv v lehkovodních reaktorech je z tohoto pohledu problematické a předpokládá se spíše použití v plynem či tekutými kovy chlazených reaktorech. Z hlediska přepracování karbidových paliv představuje špatná rozpustitelnost UC v kyselině dusičné překážku, která vyžaduje speciální řešení pro případnou možnost využití PUREX procesu. [2][12]

Výroba karbidových vysokohustotních paliv

Příprava karbidových prášků užívaných k výrobě palivových pelet v komerčním měřítku je náročná hlavně z důvodu jejich samozápalnosti a radiotoxicity. Palivo UC lze připravit buď z čistého kovového uranu procesem hydridace následovaným reakcí s propanem [13], popřípadě přímo s grafitovým práškem. Druhý uvedený způsob výroby reprezentují rovnice (1.10) a rovnice (1.11), která popisuje proces tzv. samoudržovací vysokoteplotní syntézy (SHS). Po dosažení iniciační teploty se spustí exotermická reakce mezi prášky a uvoňované teplo zajišťuje průběh reakce bez nutnosti dalšího ohřevu. [14]



Dalšími variantami jsou příprava UC z UO_2 metodou karbotermické redukce [8], která byla popsána již v sekci 1.1.2, nebo příprava sférických mikrogranulí pro disperzní palivový systém s matricí metodou sol-gel, popřípadě metodou využívající rotační elektrodu (REM). Proces výroby pelet (U,Pu)C spočívá též v použití metody karbotermické redukce prášků oxidů a z bezpečnostních důvodů se provádí v ochranných boxech. [2]

1.1.5 Kovová vysokohustotní paliva

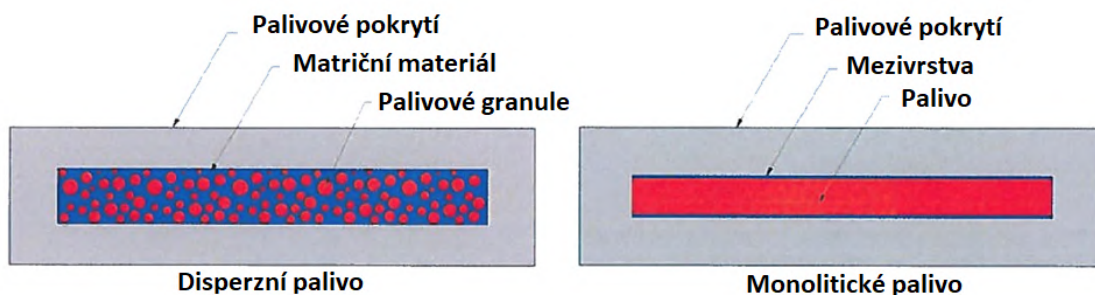
Kovová paliva, stejně jako ostatní formy vysokohustotních paliv, jsou vhodná pro rychlé reaktory chlazené sodíkem a dále se hojně využívají ve výzkumných reaktorech ve formě deskových paliv. Další místem, kde nachází využití, jsou např. jaderné ponorky. Zástupci této skupiny jsou slitiny na bázi U-Zr, U-Pu-Zr a U-Mo. Obecně disponují vysokou hustotou uranu a vysokou tepelnou vodivostí, vyšší ve srovnání s UO_2 , což přináší řadu výhod v podobě nižší provozní teploty, nižší centrální teploty v palivu nebo možnosti dosahovat vyššího vyhoření, jak již dříve bylo diskutováno. Přestože teplota tavení systému U-Zr je nižší než pro UO_2 , dosažení fáze tavení je díky vysoké tepelné vodivosti náročnější. [2]

Nevýhodou těchto paliv je opět vysoká míra napuchání již při malém vyhoření a snadná interakce s vodou či párou vedoucí k prudké oxidaci a produkci vodíku. Kovová vysokohustotní paliva by z tohoto důvodu musela též disponovat ochranným systémem zabraňujícím kontaktu s vodou či párou, popřípadě obsahovat příměsi elementů zvyšujících korozní odolnost, pokud by měla být použita v lehkovodních reaktorech. Technologie pro přepracování U-Pu-Zr dnes již existují [2], v případě systému U-Mo se jedná stále o fázi výzkumu [15].

Výroba kovových vysokohustotních paliv

Kovová vysokohustotní paliva jsou vyráběna též buď v disperzní formě nebo v podobě monolitického paliva (viz obr. 1.3). Protože příprava prášků z pevného stavu U-Mo mechanickými destruktivními procesy materiálu je náročná, připravují se prášky

tvořené granulemi kulovitých tvarů pro disperzní vysokohustotní uranové palivo metodou odstředivé atomizace [11][15], která byla již popsána v části 1.1.3.



Obrázek 1.3: Schéma disperzního a monolitického paliva; upraveno z [15].

Monolitické formy kovového uranu jsou připravovány běžnými průmyslovými metodami. Promíchaná tavenina připravená z výchozích kovových surovin ve vakuové indukční peci se odlévá do forem, kde tuhne. Velmi důležitý je proces kontroly nečistot a porozity, které mají negativní vliv na další kroky procesu výroby a chování výsledného paliva. Odlitky jsou následně tepelně upravovány, aby se docílilo homogenizace materiálu a přepracovány do požadované podoby metodami válcování za tepla nebo studena, stříháním či jinými formami tváření materiálu. [15][16]

1.1.6 Disperzní palivo

Zvolený koncept palivového systému na bázi kovového uranu se zirkoniovou maticí, který bude připravován na pracovišti UJP PRAHA a.s., vychází z návrhu vypracovaného v ruském výzkumném institutu A. A. Bochvar. Jedná se o disperzní palivový systém připravovaný pomocí metody tzv. kapilární impregnace, který tvoří palivové granule s vysokým obsahem uranu umístěné v matrici ze zirkoniové slitiny s relativně nízkou teplotou tavení. Tento palivový návrh je ve srovnání s UO_2 výhodný z hlediska vyššího obsahu uranu, nízké provozní teploty paliva způsobené vysokou tepelnou vodivostí a provozuschopnosti během přechodových stavů zapříčiněné metalurgickými vazbami mezi palivovými zrny vznikajícími v rámci procesu přípravy. [17] Tento návrh je zároveň odolnější vůči efektům ozáření a mohl by umožnit prodloužení palivové kampaně, popřípadě snížení potřebné míry obohacení uranu. Z hlediska procesu uzavírání palivového cyklu poskytuje tento systém ve srovnání s běžnými peletami UO_2 po přepracování paliva mnohonásobně větší množství plutonia, které se následně používá k přípravě MOX paliva. [18]

Hlavními komponenty tohoto systému jsou palivové granule, matrice ze zirkoniové slitiny a palivové pokrytí, ve kterém jsou obě předchozí zmíněné komponenty umístěny. Palivové granule tvoří např. U_9Mo , U_5Nb_5Zr nebo U_3Si a mají vysoký obsah uranu ($8,5 - 9,5 \text{ gcm}^{-3}$). Srovnání některých vlastností vylepšených kompozit uranového paliva používaných pro disperzní palivový systém s UO_2 je uvedeno v tab. 1.1. Matrici ze zirkoniové slitiny, ve které se palivová zrna nachází, tvoří

např. Zr10Fe10Cu nebo Zr8Fe8Cu a má relativně nízkou teplotu tavení v rozsahu 790 - 860 °C.

Tabulka 1.1: Srovnání vlastností vylepšených kompozit uranového paliva používaných pro disperzní palivový systém s UO₂; zdroj [19].

Palivo	Objemový podíl paliva (%)	Porozita (%)	Efektivní obsah U (gcm ⁻³)	Tepelná vodivost při teplotě 500 °C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
U3Nb1,5Zr	72	14	12,37	21
U9Mo	66	16	10,7	22
U ₃ Si	66	16	9,6	19
U1,5Mo1,0Zr	72	14	12,9	24
UO ₂	-	-	8,5	2-4

Používané zirkoniové slitiny jsou ternární eutektika, která lze v menším množství (3 - 5 %) dopovat dalšími prvky (Nb, Al, Mo atd.) bez výrazného vlivu na hodnotu teploty tavení. Pro tepelné reaktory se uvažují dvě základní skupiny slitin, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v tab. 1.2. Ve srovnání s čistým zirkoniem dosahují tyto slitiny nižších hodnot teplot tavení, což umožňuje jejich přípravu v indukčních pecích, vyšších hodnot koeficientu lineární teplotní roztažnosti i tepelné vodivosti a lepší korozní odolnosti vůči vodě a přehřáté vodní páře. Dobré kapilární vlastnosti zároveň umožňují přípravu paliva metodou kapilární impregnace. Strukturu slitin tvoří primárně fáze Zr₂(Fe,X), kde parametr X podle složení reprezentuje rozdílné prvky (např. Cu, Be, Ni, Nb atd.), a tu doplňují opět v závislosti na složení slitin fáze α-Zr, Zr₂Cu nebo ZrBe₂. Krystalová mřížka hlavní fáze je tetragonální objemově centrovaná. [19]

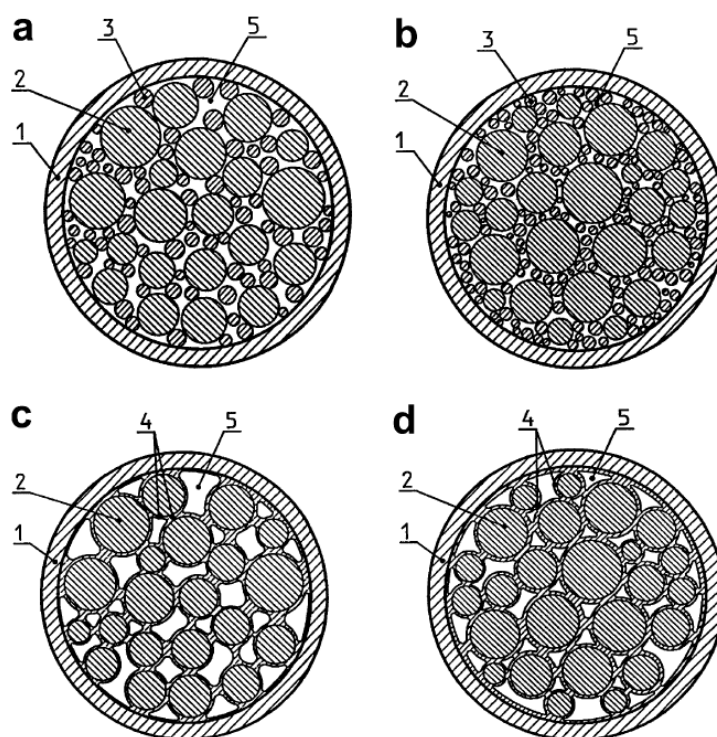
Tabulka 1.2: Charakteristické vlastnosti skupin zirkoniových slitin vyvinutých pro tepelné reaktory - zastoupení jejich složek, teplota tavení slitin a teplota impregnace; zdroj [19].

Skupina	Zr (wt%)	Fe (wt%)	Cu (wt%)	Be (wt%)	T _{tav} (°C)	T _{imp} (°C)
1	Základ	6 - 12	6 - 12	-	850 - 860	900 - 910
2	Základ	4 - 8	-	2 - 3	780 - 810	850 - 870

Proces přípravy paliva již zmíněnou metodou kapilární impregnace se skládá ze dvou částí. V první fázi, označené anglickým termínem *vibroloading*, tzv. vibrační plnění, se palivové pokrytí naplní palivovými granulemi o průměru 0,6 - 0,1 mm spolu s jemnými zrny ze zirkoniové slitiny o průměru 0,06 - 0,2 mm a následně se prostřednictvím vibrací vyvolaných speciálním zařízením komponenty v palivovém pokrytí promíchají a vnitřní objem se zhuští. Očekávané zastoupení palivových granulí, zirkoniové matrice a pórů by mělo dosahovat hodnot 55 - 65 %, 10 - 22 % a 16 - 30 % v tomto pořadí. Poměr palivových granulí vůči zirkoniovým zrnům v takovém případě činí 3:1 až 10:1, a právě jeho volbou lze ovlivnit míru porozity celého palivového systému. Přítomnost pórů zmírňuje dopady bobtnání paliva v průběhu

provozu, což umožňuje dosahovat vyšší míry vyhoření, a tudíž vede také k prodloužení palivové kampaně. Přípravu takto velkých granulí lze provádět metodou tzv. odstředivého naprašování. [17]

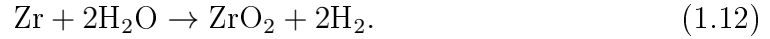
Druhou fází charakterizuje krátkodobý vakuový ohřev systému v indukční peci nad teplotu tavení zirkoniové matrice. Roztavená slitina se kapilárními silami dostává do prostoru mezi palivové granule, kde následně tuhne a tvoří tak povlak o tloušťce jednotek mikrometrů na palivových granulích a vnitřní stěně palivového pokrytí a dále vytváří tepelně vodivá spojení mezi jednotlivými granulemi a pokrytím. Právě tyto vzniklé spoje zapříčiňují vysokou tepelnou vodivost popisovaného palivového systému, která může dosáhnout hodnot $22 - 26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a vede k nízkým provozním teplotám v centrální oblasti palivového elementu. V případě tlakovodních reaktorů by teplota v centrální části paliva měla dosahovat maximálních hodnot okolo $450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Z tohoto důvodu bývá tento druh palivového systému také někdy označován jako tzv. studené palivo. [17] Celá druhá fáze metody kapilární impregnace je zobrazena na obr. 1.4.



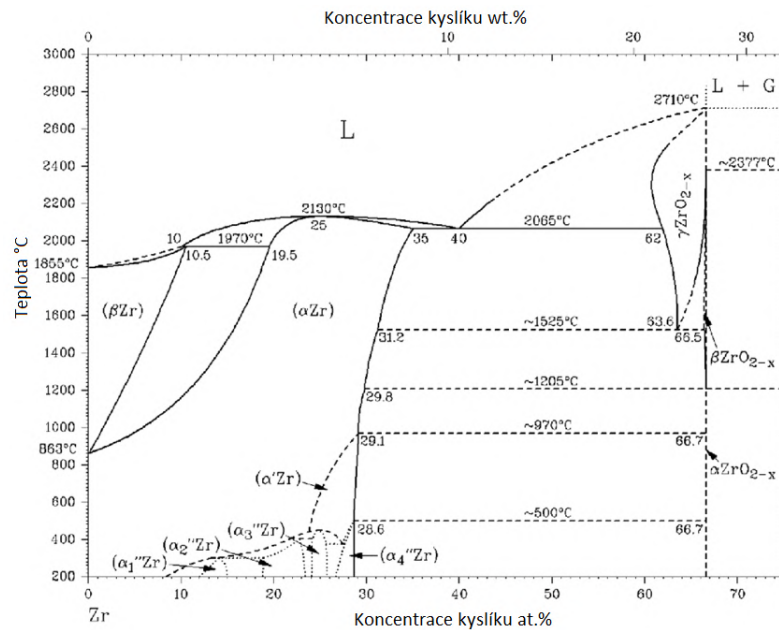
Obrázek 1.4: Průřez palivovým elementem připraveným metodou kapilární impregnace - obrázky (a) a (b) představují stav po vibračním plnění, obrázky (c) a (d) představují stav po samotné kapilární impregnaci, význam popisek je následující: (1) palivové pokrytí, (2) palivová granule, (3) zrno zirkoniové matrice, (4) spojovací mosty a povlaky palivových zrn, (5) póry; zdroj [17].

1.2 Koroze za provozu

Oxidace palivového povrchu je exotermická reakce materiálu povrchu s kyslíkem obsaženým v okolním prostředí. V případě oxidace zirkoniového povrchu lze uvedený jev popsat chemickou rovnicí:



Anionty kyslíku difundují oxidem na rozhraní vrstvy oxidu a kovu, kde jejich část vytváří nový oxid a zbytek se do kovu rozpouští. Celý proces transportu kyslíku do kovu popisují Fickovy zákony. Přestože uvolněné teplo oxidační reakce nemá na normální provoz reaktoru výrazný vliv, v průběhu havárie, při vyšších rychlostech oxidace, může hrát významnou roli. V důsledku rozdílného objemu vznikajícího oxidu a kovu dochází navíc na jejich rozhraní k nárůstu napětí, které ovlivňuje následný vývoj struktury oxidu. V závislosti na teplotě a množství difundujícího kyslíku se v materiálu zoxidovaného povrchu formují rozdílné fáze, které pro případ zirkoniové slitiny zobrazuje fázový diagram uvedený na obr. 1.5. Vyprodukovaný vodík oxidací palivového povrchu buď odchází do chladiva, nebo difunduje do kovu, kde se následně nachází v rozpuštěné podobě nebo ve formě hydridů. V závislosti na teplotě a koncentraci vodíku se mohou hydridy srážet nebo rozpouštět.



Obrázek 1.5: Fázový diagram Zr - O; upraveno z [20].

Za provozních podmínek reaktoru dochází u zirkoniových palivových povrchů ke korozi. Oxid vznikající v důsledku kontaktu povrchu s korozivním prostředím zpočátku tvoří menší zrna, která postupně doplňují zrna oxidu ve tvaru protáhlých oválů, čímž narůstá napětí na rozhraní oxidu a kovu, a následně praskají po překročení mezní tloušťky, což napětí opětovně uvolňuje. Zatímco během růstu protáhlých zrn oxidu se proces oxidace zpomaluje, difúzí kyslíku skrze trhliny se oxidace zrychluje a celý proces se periodicky opakuje. [21]

Experimenty simulující korozní chování palivového pokrytí se provádí v prostředí chladiva charakteristického pro primární okruh zkoumaného systému nebo v páře. Zvolené tlaky a teploty odpovídají normálním provozním podmínkám reaktoru. Jejich hlavním cílem je prokázání chemické kompatibility palivového pokrytí s okolním prostředím, což je jedním z nejdůležitějších požadavků, které musí vhodný návrh palivového pokrytí splňovat. V rámci standardních testů se provádí běžně dva dlouhodobé korozní experimenty, které mohou případně dále doplnit korozní experimenty s ozářeným materiálem či experimenty zaměřující se na konkrétní chování palivového pokrytí v degradovaném prostředí. Parametry standardních dlouhodobých korozních experimentů pro ATF jsou uvedeny v tab. 1.3. Významnou roli hrají dále testy hodnotící mechanické vlastnosti palivového pokrytí. Sady zvážených vzorků se uzavírají do autoklávů a ve vybraných intervalech se opětovně váží, čímž se sledují jejich hmotnostní přírůstky v čase, a stanovují se tloušťky narůstajícího oxidu. Dále se pozoruje vnější povrch pokrytí, zkoumá se případné odlupování oxidů, mikrostrukturální změny a mimo jiné se měří i množství absorbovaného vodíku.

Tabulka 1.3: Parametry standardních dlouhodobých korozních experimentů určených pro palivová pokrytí koncepce ATF; zdroj [2].

Test		Parametry	Doba
Dlouhodobý - LWR	PWR	T = 360 °C [Li] = 2 - 2,2 ppm [B] = 600 - 1000 ppm bez přidaného H ₂	> 200 dní
Dlouhodobý - LWR	BWR	T = 288 °C [O ₂] = 200 ppm bez přidaného H ₂	> 200 dní
Dlouhodobý - LWR	VVER	T = 360 °C [K] = 15,9 ppm, [B] = 1050 ppm [Li] = 1 ppm	> 200 dní
Dlouhodobý - pára		T = 415 °C, pára	> 200 dní

Teoretická tloušťka oxidu

Teoretickou tloušťku oxidu je možné stanovit pomocí tzv. Pilling-Bedworthova faktoru (PB) s předpokladem, že veškerý naměřený hmotnostní přírůstek odpovídá oxidu. Pro teoretickou tloušťku oxidu L_{ox} (μm) platí vztah:

$$L_{ox} = \frac{WG}{10 \cdot PB}, \quad (1.13)$$

kde WG (mg/dm^2) je hmotnostní přírůstek a PB (-) Pilling-Bedworthův faktor, který představuje poměr tloušťky oxidu a kovu, ze kterého oxid vzniká. Tento faktor je dán následujícím vztahem:

$$PB = \frac{D_{ox}}{D_{kov \rightarrow ox}} = \frac{\rho_{kov}}{(1 - \alpha_{ox}) \cdot \rho_{kov}} = \frac{\rho_{kov}}{\left(1 - \frac{M_o \cdot X}{M_o \cdot X + M_{kov}}\right) \cdot \rho_{ox}}, \quad (1.14)$$

kde D_{ox} je tloušťka vrstvy oxidu a $D_{\text{kov} \rightarrow \text{ox}}$ tloušťka vrstvy kovu přeměněná v oxid. Veličina ρ_{kov} (g/cm^3) představuje hustotu kovového materiálu (Zr, Cr), ρ_{ox} (g/cm^3) je hustota oxidu (ZrO_2 , Cr_2O_3), α_{ox} (-) je hmotnostní podíl kyslíku ve vrstvě oxidu, M_o (g/mol) je molární hmotnost molekuly kyslíku, X (-) je molární podíl kyslíku a kovu v oxidu a M_{kov} (g/mol) je molární hmotnost molekuly kovu. [21] Tab. 1.4 obsahuje vypočtené hodnoty Pilling-Bedworthova faktoru a faktoru přepočtu na teoretickou tloušťku oxidu ($\gamma = 1/\text{PB}$) pro oxidy ZrO_2 a Cr_2O_3 . V tab. 1.5 se nachází hodnoty veličin použité pro tento výpočet.

Tabulka 1.4: Vypočtené hodnoty PB faktoru, hmotnostního podílu kyslíku ve vrstvě oxidu a faktoru přepočtu na teoretickou tloušťku oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3 .

Slitina	Oxid	α_{ox} (-)	PB (-)	γ (-)
E110	ZrO_2	0,260	1,551	0,645
Cr-Ni	Cr_2O_3	0,316	2,002	0,500

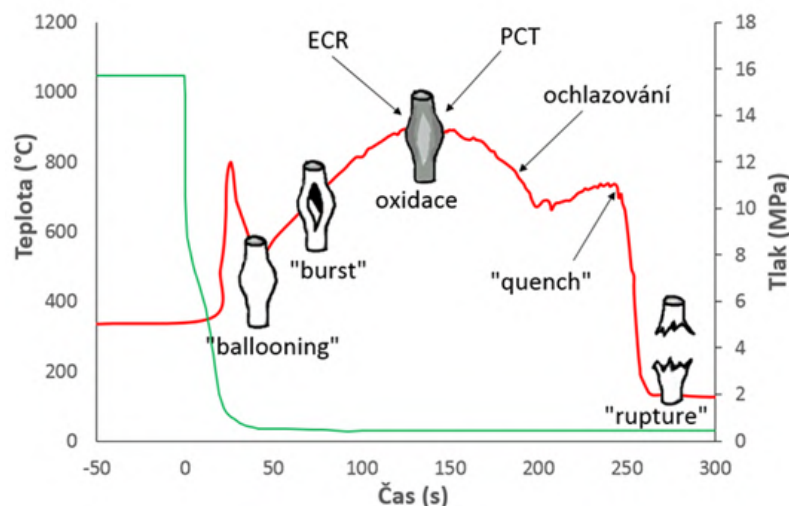
Tabulka 1.5: Veličiny použité pro výpočet PB faktoru; hodnoty převzaty z [22].

ρ_{Zr} (g/cm^3)	6,52	$X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (-)	1,5
ρ_{Cr} (g/cm^3)	7,15	M_o (g/mol)	15,999
ρ_{ZrO_2} (g/cm^3)	5,68	M_{Zr} (g/mol)	91,224
$\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (g/cm^3)	5,22	M_{Cr} (g/mol)	51,996
X_{ZrO_2} (-)	2,0		

1.3 Havárie LOCA

Havárie spojená se ztrátou chladiva (LOCA) představuje pro palivový systém jaderného reaktoru vystavení extrémním podmínkám. V případě tzv. LB-LOCA havárie dochází ke gilotinovému roztržení potrubí primárního okruhu na studené smyčce a následnému oboustrannému výtoku chladiva. Tento jev doprovází prudký pokles tlaku na primárním okruhu a vznik parovodní směsi. Přestože dochází při události k zastavování štěpné řetězové reakce vlivem záporných zpětných vazeb, produkované zbytkové teplo v aktivní zóně reaktoru a snížená chladicí schopnost vedou k ohřevu palivového systému a v případě nezajištění dostatečného dochlazování aktivní zóny může tato událost vyvrcholit roztavením paliva a významným únikem štěpných produktů z primárního okruhu. [23]

Mezi možné významné události spojené s tímto typem havárie z hlediska palivového systému patří např. fragmentace paliva, nafukování palivového pokrytí v důsledku vnitřního přetlaku, křehnutí pokrytí a jeho možné praskání, vysokoteplotní oxidace v páře, hydridace pokrytí, dále kalení během fáze dochlazování aktivní zóny, materiálové interakce přítomných komponent a případné přetržení palivového proutku. Všechny tyto jevy jsou podrobně popsány v práci [24]. Průběh teploty palivového pokrytí a tlaku chladiva v průběhu havárie LOCA je zobrazen na obr. 1.6.



Obrázek 1.6: Průběh tlaku chladiva (zelená křivka) a teploty pokrytí (červená křivka) během havárie LB-LOCA s vyznačenými významnými událostmi z hlediska chování palivového pokrytí; zdroj [21].

V každém okamžiku provozu jaderného zařízení, včetně havarijních událostí, musí být splněna obecná projektová kritéria a požadavky legislativy. Toho se dosahuje za pomoci tzv. specifických kritérií přijatelnosti, která prostřednictvím existujících parametrů jaderného zařízení prokazují zajištění integrity paliva a tlakové hranice chladiva reaktoru. Specifická kritéria pro vyhodnocení havárie LB-LOCA jsou následující [23]:

- Maximální teplota pokrytí palivového proutku nesmí překročit limit 1204 °C.
- Lokální oxidace pokrytí nesmí nikde překročit limit 17 % z celkové tloušťky pokrytí před oxidací.
- Množství pokrytí palivových proutků, které bude chemicky reagovat s vodou nebo s párou, nesmí překročit 1 % z celkového pokrytí obklopujícího palivo.
- Aktivní zóna musí zůstat chladitelná v průběhu prasknutí i po něm.
- Teplota aktivní zóny se sníží a zbytkové teplo je odváděno po dostatečně dlouhou dobu, což se požaduje z hlediska dlouhodobé radioaktivity, která zůstává v palivu.

Druhý bod bývá také někdy interpretován jako zabránění ztrátě tažnosti palivového pokrytí, čemuž se věnují tzv. oxidační kritéria, a poslední dva body lze též formulovat jako požadavek na zabránění tavení paliva.

Experimentální simulování vysokoteplotní oxidace v páře při LOCA havárii se provádí prostřednictvím ohřevů vzorků na teploty 600 - 1200 °C a výdrží při této teplotě po vhodně zvolenou dobu. Následuje proces kalení vzorku, případně jeho pomalé ochlazení na nižší teploty a následné kalení, pokud je hodnota teploty ohřevu v horní části uvedeného intervalu. Vzorky jsou následně podrobeny analýze mikrostruktury,

procesu stanovení hmotnostního přírůstku i absorpce vodíku a analýzám mechanických vlastností, zejména tažnosti.

Oxidační kritéria

Z hlediska vysokoteplotní oxidace hraje významnou roli množství zoxidovaného palivového pokrytí, které charakterizuje parametr ECR . Ten udává podíl spotřebované tloušťky pokrytí pro případ, že veškerý kyslík absorbovaný pokrytím je využit na tvorbu stechiometrického oxidu zirkonia ZrO_2 . Metodika US - NRC stanovuje hodnotu ECR pro případ jednostranné a oboustranné oxidace na základě následujících vztahů:

$$ECR = 43,9 \cdot \frac{WG/h}{1 - h/D_{out}}, \quad (1.15)$$

$$ECR = 87,8 \cdot \frac{WG}{h}, \quad (1.16)$$

kde WG (g/cm^2) je hmotnostní přírůstek, h (cm) je tloušťka stěny a D_{out} je vnější průměr palivového pokrytí. Hmotnostní přírůstek je možné stanovit na základě korelací Baker - Just (BJ) nebo Cathcart - Pawel (CP), které budou uvedeny v následující části této práce. V případě překročení limitní hodnoty ECR , která při použití BJ korelací odpovídá hodnotě 17 % a v případě použití korelací CP hodnotě 18 %, lze předpokládat ztrátu tažnosti palivového pokrytí. [25]

Dalším kritériem používaným pro stanovení zbytkové tažnosti v palivovém pokrytí je tzv. kritérium K , které je aplikovatelné na širokou škálu zirkoniových slitin a bylo vyvinuto v UJP PRAHA a.s. Jeho platnost je v teplotním rozsahu 800 - 1200 °C a navíc platí i pro vzorky s obsahem vodíku do 600 ppm. Závislost parametru K je následující:

$$K = 3800 \cdot \exp\left(-\frac{14170}{T}\right) \cdot \sqrt{\tau}, \quad (1.17)$$

kde τ (s) je doba expozice a T (K) teplota. Pokrytí lze považovat za tažné, pokud je hodnota $K < 1$. [26]

Kritérium O_β vychází z kritické koncentrace kyslíku v původní β fázi slitiny, která je zásadní pro tažnost vzorku a jejíž limitní hodnota byla stanovena na 0,38 hm. %. Kritérium platí v teplotním rozsahu 950 - 1300 °C a bylo rovněž vyvinuto v UJP PRAHA a.s. pro vzorky s koncentrací vodíku do 200 ppm. Závislost parametru O_β je následující:

$$O_\beta = 388 \cdot \exp\left(-\frac{10875}{T}\right) \cdot \sqrt[3]{\tau}, \quad (1.18)$$

kde T (K) je absolutní teplota a τ (s) je čas. Palivové pokrytí je tažné, pokud $O_\beta < 1$, v opačném případě může být křehké. [27]

Další kritéria pochází např. z maďarského AEKI [28] nebo ruského VNIINM.

Korelace pro kinetiku oxidace

Při modelování LB-LOCA havárie se sleduje průběh oxidace, jejíž rychlost závisí především na teplotě, materiálu, předoxidaci a tlaku. Modely jsou z tohoto pohledu navrženy pro sledování vývoje hmotnostního přírůstku materiálu vztaheného na jednotku plochy, případně objemu, který se používá při stanovování ekvivalentního množství zoxidovaného pokrytí. Dále modely sledují hmotnostní přírůstek kyslíku v materiálu, tloušťku vrstvy oxidu, nebo vrstvy α -Zr(O). Existuje celá řada modelů, z nichž některé typicky používané budou nyní uvedeny.

Model Baker - Just (1962) vznikl na základě studia interakce zirkonia a vody při výchozí teplotě materiálu 1100 - 4000 °C a vody o teplotě 18 - 315°C při maximálním tlaku 10 MPa. V rámci experimentu byly použity rozžhavené kovové dráty o délce 2,5 cm a průměru 30 - 60 mm, které se nořily do vody o různých teplotách. Výsledný vztah popisuje přírůstek hmotnosti WG (g/cm²) zirkoniové slitiny na plochu v závislosti na délce expozice τ , teplotě T (K) a molární plynové konstantě R [29]:

$$\frac{d^2WG}{d\tau} = 33,3 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{45500}{RT}\right). \quad (1.19)$$

Model Cathcart - Pawel (1976) byl odvozen pro oxidaci zirkoniové slitiny Zircaloy v páře na teplotních intervalech po 50 °C od 900 °C do 1500 °C. Přestože jsou vztahy původně navrženy pro teplotní rozsah od 900 °C, jejich skutečná platnost je až od 1000 °C, neboť pod touto teplotou již kinetika oxidace není parabolická. Experimenty byly prováděny na dvou aparaturách nazývaných MaxiZWOK a MiniZWOK, které se odlišovaly velikostí tepelné setrvačnosti zařízení. Vztahy pro výpočet tloušťky oxidu D_{ox} (cm), vrstvy α -Zr(O) D_α (cm) a celkového hmotnostního přírůstku WG jsou následující [30]:

$$\frac{d^2D_{ox}}{d\tau} = 2 \cdot 0,01126 \cdot \exp\left(-\frac{35890}{RT}\right) \quad \text{pro } 1000 \text{ °C} < T < 1500 \text{ °C}, \quad (1.20)$$

$$\frac{d^2D_\alpha}{d\tau} = 2 \cdot 0,7615 \cdot \exp\left(-\frac{48140}{RT}\right) \quad \text{pro } 900 \text{ °C} < T < 1500 \text{ °C}, \quad (1.21)$$

$$\frac{d^2WG}{d\tau} = 2 \cdot 0,1811 \cdot \exp\left(-\frac{39940}{RT}\right) \quad \text{pro } 1000 \text{ °C} < T < 1500 \text{ °C}. \quad (1.22)$$

Model UJP (2017) vznikl v UJP PRAHA a.s. na základě studia chování zirkoniové slitiny E110 během vysokoteplotní oxidace v páře. V rámci experimentu se prováděly vysokoteplotní ohřevy v odporové peci s neozářenými trubkovými vzorky o délce 30 a 45 mm, vnějším průměru 9,1 mm a tloušťce stěny 686 μ m. Vzorky byly vystaveny oboustranné oxidaci při konstantní teplotě v rozsahu 600 - 1300 °C a tlaku 0,1 MPa po dobu 0 - 480 min. Po skončení ohřevu byly vzorky zakaleny v ledové vodě a následně sušeny. Na základě hmotnostních přírůstků vzorků WG byl navržen následující model [31]:

$$WG = k\tau^n, \quad (1.23)$$

kde τ je délka expozice a koeficienty k a n odvozené interpolací experimentálních dat jsou dány pro rozdílné teplotní rozsahy následovně:

$$\begin{aligned}
 n &= 0,4 \quad \text{pro } 600 \text{ }^\circ\text{C} < T < 768,4 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 2,609 - 4,898 \cdot 10^{-3}(T - 273,15) + 2,633 \cdot 10^{-6}(T - 273,15)^2 \\
 &\quad \text{pro } 768,4 \text{ }^\circ\text{C} < T < 960,3 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 1,202 \cdot 10^{-3}(T - 273,15) - 0,8208 \quad \text{pro } 960,3 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1098,9 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 0,5 \quad \text{pro } 1098,9 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1300 \text{ }^\circ\text{C},
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

$$\begin{aligned}
 k &= 85256,6 \cdot \exp(-9875,59/T) \quad \text{pro } 600 \text{ }^\circ\text{C} < T < 934,1 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 1072,21 \cdot \exp(-4592,60/T) \quad \text{pro } 934,1 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1054,5 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 33,33 \quad \text{pro } 1054,5 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1098 \text{ }^\circ\text{C}, \\
 &= 96482,3 \cdot \exp(-10913,1/T) \quad \text{pro } 1098 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1300 \text{ }^\circ\text{C}.
 \end{aligned}$$

Seznam dalších běžně používaných modelů včetně jejich aplikovatelnosti je uveden v tab. 1.6.

Tabulka 1.6: Přehled korelací pro kinetiku oxidace a jejich jednotlivá zaměření; zdroj [21].

Model	Slitina	Teplotní rozsah ($^\circ\text{C}$)	Hmotnostní přírůstek	Tloušťka oxidu	Tloušťka $\alpha\text{-Zr(O)}$
Baker-Just	Zirkonium	> 1000	x	-	-
Cathcart-Pawel	Zircaloy-4, (ZIRLO)	1000 - 1500	x	x	x
Urbanic-Heidric	Zircaloy-2, Zry-4	-	x	x	x
Solyany a kol.	E110i/e	900 - 1500	x	x	x
Leistikov-Schanz	Zircaloy-4	-	x	x	-
Prater-Courtright	Zircaloy-4	1300 - 2400	x	x	-
Sokolov a kol.	E110i/e	-	-	x	x
Gyori a kol.	E110i/e	500 - 1200	x	-	-
Grosse a kol.	E110i/e, M5, Zry-4	800 - 1400	x	x	x
Négyesi a kol.	E110G	800 - 1200	-	-	x
Király a kol.	E110G	600 - 1200	x	-	-
Korelace UJP	E110G	600 - 1300	x	x	x

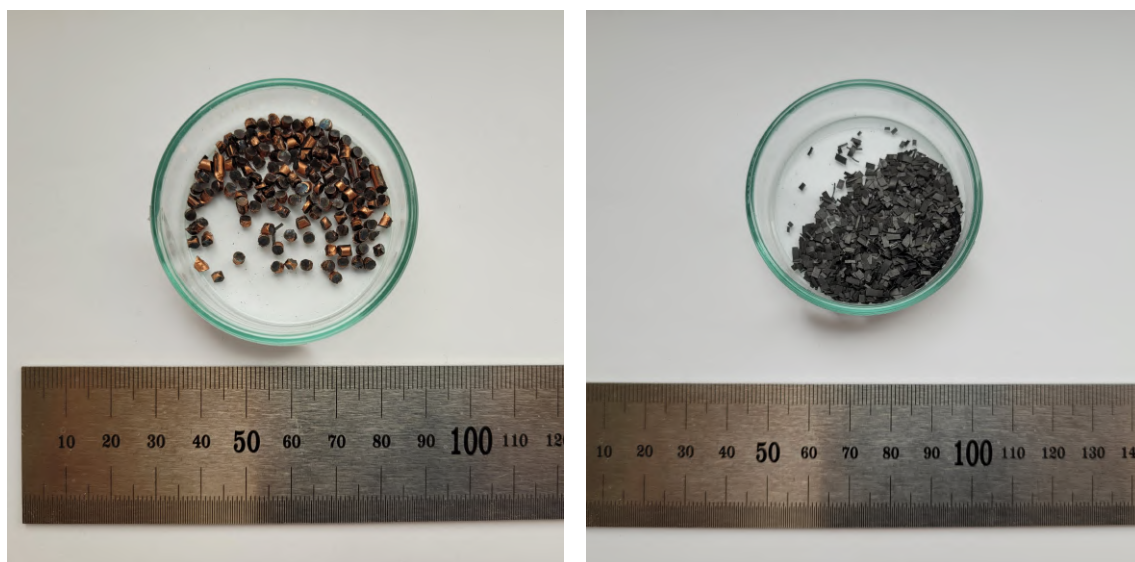
2. Proces přípravy experimentálních vzorků a provedené zkoušky

2.1 Příprava materiálů

Všechny materiály použité pro výrobu vzorků disperzního paliva byly poskytnuty UJP PRAHA a.s. Práce na experimentálních zařízeních byla prováděna pod odborným dohledem a za asistence školených pracovníků ústavu.

2.1.1 Palivo a materiál reprezentující palivo

Mezi materiály uvažovanými pro palivové granule byly zprvu čistý uran, U9Mo a U₃Si. Pro přípravu samotných vzorků byl nakonec zvolen pouze čistý uran, protože ve srovnání s U9Mo má nižší teplotu tavení a vyšší odolnost vůči případným interakcím a oproti U₃Si je méně křehký, což umožňuje jeho lepší obrábění.



Obrázek 2.1: Granule z čistého uranu pro přípravu vzorku disperzního paliva (vlevo), špony z U9Mo jako alternativní varianta palivového materiálu (vpravo).

Z uranu se připravily obráběcími procesy malé granule, jejichž objem odpovídal kuličkám o ekvivalentním průměru $2,5 \pm 0,2$ mm s maximem a minimem o velikostech 3,1 mm a 1,3 mm, a ty se následně sypaly do palivového pokrytí spolu s materiálem

palivové matrice. Palivové granule z čistého uranu jsou vidět na obr. 2.1 vlevo. Na obr. 2.1 vpravo se nachází špony vyrobené z U9Mo, které se uvažovaly jako alternativní varianta, avšak nakonec od jejich použití bylo upuštěno, neboť vzorky z nich vyrobené dosahovaly velice nízkých hodnot objemového zastoupení paliva.

2.1.2 Materiál palivové matrice

Slitina palivové matrice byla připravena v obloukové peci s héliovou atmosférou z čistých materiálů Zr, Fe a Cu. Výsledný odlitek materiálu má chemické složení uvedené v tab. 2.1, disponuje dobrými kapilárními vlastnostmi, a proto je vhodný pro použití při přípravě vzorku metodou kapilární impregnace.

Tabulka 2.1: Chemické složení slitiny palivové matrice.

Slitina	Fe (hm. %)	Cu (hm. %)	Zr (hm. %)
Zr-Fe-Cu	8,1	8,1	zbytek

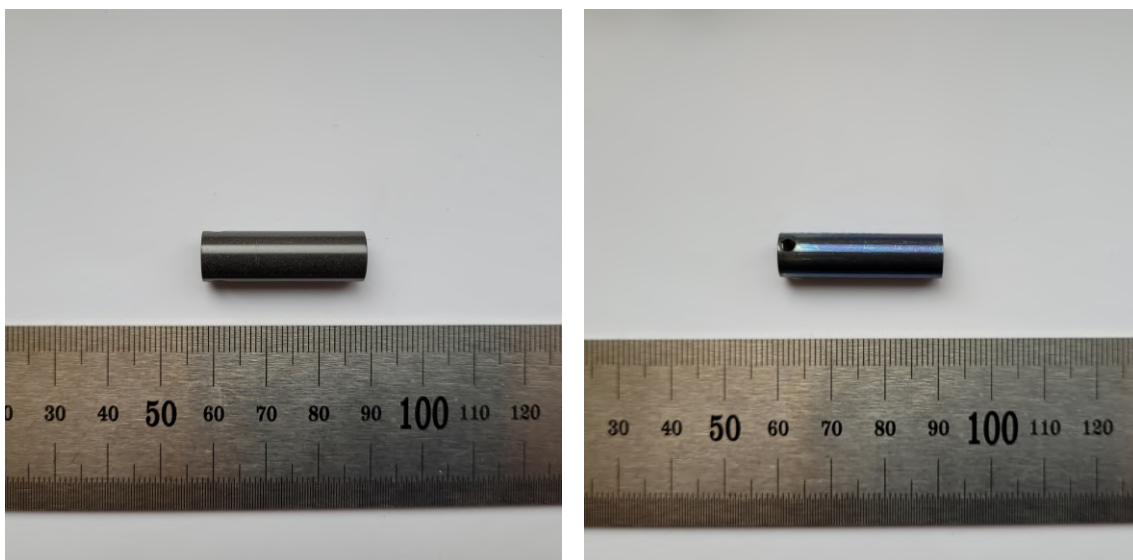
Za pomoci soustružení a dalších obráběcích procesů bylo připraveno z této slitiny několik druhů různě velkých špon, z nichž ty o nejmenší velikosti (viz obr. 2.2 vlevo) byly použity k plnění vzorků. Dále byly ze slitiny vyrobeny plíšky o tloušťce $1,5 \pm 0,1$ mm s otvorem pro zavěšení o průměru 3 mm a obroušenými hranami (viz obr. 2.2 vpravo) určené pro korozní zkoušky. U každého plíšku bylo provedeno jeho odmaštění, zvážení a stanovení rozměrů. Tloušťka plíšku byla změřena pomocí posuvného měřidla a k určení plochy spolu s obvodem se využilo programu ImageJ, který tyto rozměry stanovuje na základě pořízeného snímku objektu a vloženého údaje o skutečné velikosti některého jeho rozměru. V případě plíšků byla pro kalibraci zvolena jeho maximální délka, která se určovala opět posuvným měřidlem.



Obrázek 2.2: Špony reprezentující materiál palivové matrice vzniklé obráběním slitiny Zr-Fe-Cu (vlevo), plíšky ze slitiny Zr-Fe-Cu připravené pro korozní zkoušky.

2.1.3 Materiál palivového pokrytí

Pro potřeby palivového pokrytí připravovaného vzorku byly vybrány dvě slitiny. Zvolila se zirkoniová slitina E110 (viz obr. 2.3 vlevo), která má dobré neutronické vlastnosti a slitina Cr-Ni (viz obr. 2.3 vpravo) především kvůli své vysoké korozní a mechanické odolnosti. Vnitřní průměr zirkoniového palivového pokrytí použitého pro přípravu prvního vzorku byl 8,4 mm a tloušťka stěny měla hodnotu 0,6 mm. V případě druhého vzorku dosahoval vnitřní průměr zirkoniového palivového pokrytí rozměru 10,9 mm a tloušťka stěny byla 1,0 mm.



Obrázek 2.3: Palivové pokrytí ze zirkoniové slitiny E110 (vlevo) a palivové pokrytí ze slitiny Cr-Ni (vpravo).

2.2 Postup výroby palivového segmentu

2.2.1 Vibrační plnění

Segment palivového pokrytí byl z dolní strany uzavřen zátkou (viz obr. 2.4 vlevo) a následně plněn palivovými granulemi a šponami z materiálu palivové matrice o nejmenších velikostech. Proces plnění probíhal na vibrační lavici, která umožňuje lepší mísení plnicích komponent a jejich zahuštění. V rámci prvotních pokusů zaměřených na předběžné stanovení možného zastoupení jednotlivých součástí vzorku byly palivové granule nahrazeny granulemi vzniklými z měděného drátu o průměru 2,5 mm a granulemi z hliníkového drátu o průměru 1,5 mm. Současně byla využita různá palivová pokrytí o rozdílných délkách a vnitřních průměrech. Cílem bylo nalézt optimální postup dávkování a kombinaci komponent poskytující nejlepší poměr zastoupení materiálu reprezentujícího palivo (U, Cu, Al), matrice (Zr-Fe-Cu) a pórů. Množství těchto komponent bylo určováno na základě stanovení objemu, hmotnosti a hustoty jednotlivých komponent ve vzorku. Touto cestou bylo dosahováno následujících podílů frakcí: palivo $\sim 43 - 44 \%$, matrice $\sim 11 - 12 \%$ a póry $\sim 45 - 46 \%$.

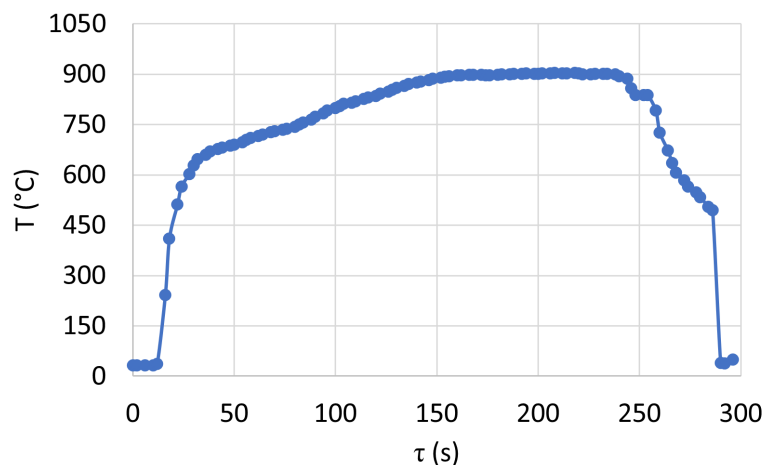
Palivové granule s matricí se přidávaly postupně ve třech krocích, aby se dosáhlo lepšího rozložení komponent v objemu vzorku. Mezi každým krokem byl vzorek vystaven vibrování po dobu 1 min. Po nasypání palivových granulí a materiálu palivové matrice do palivového pokrytí byl objem trubičky doplněn válečkem o průměru 10,4 mm a výšce 15,1 mm z materiálu Al_2O_3 (viz obr. 2.4 vpravo), komponenty obsažené ve vzorku se stlačily, a následně se trubička uzavřela zátkou i z druhé strany a zavařila. Použití zátek a výplňového válečku redukovalo zbylý vnitřní objem trubičky druhého vzorku na $1830,4 \text{ mm}^3$. Výplňový váleček je ve vzorku přítomen proto, aby během zavařování druhé zátky nedošlo k výraznému ohřevu vnitřních komponent. Příprava vzorku č. 2 byla navíc doplněna o krok odsátí vzduchu z vnitřního objemu, který předcházela zavaření druhé zátky ve speciální komoře. Vzorek č. 2 tak vyplňoval argon o vnitřním tlaku 0,2 MPa.



Obrázek 2.4: Palivové pokrytí ze zirkoniové slitiny se zátkami (vlevo) a výplňový váleček z materiálu Al_2O_3 (vpravo).

2.2.2 Impregnace

Po zvážení byl vzorek umístěn do uhlíkového kelímku a spolu s ním do vysokoteplotní pece, kde byl exponován teplotě $900 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 - 5 min v argonové atmosféře (viz obr. 2.5), a poté z ní vytažen a dochlazen v argonu. Během tohoto ohřevu došlo k roztavení matrice a jejímu následnému navázání na vnitřní stranu pokrytí a palivové granule. Aby se zamezilo případným strukturním změnám v palivovém pokrytí způsobených procesem impregnace, provedlo se vakuové vyžhání ve vysokovakuové peci při teplotě $575 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 180 min. Hmotnost vzorku mezi jednotlivými fázemi byla vždy zaznamenána. V případě impregnace vzorku č. 1 zůstal ve vnitřním objemu přítomen vzduch, u druhého vzorku se provedlo navíc odsátí vzduchu a až poté jeho zavaření ve speciální komoře. Ve vzorku č. 2 tak byl během impregnace argon o vnitřním tlaku 0,2 MPa.



Obrázek 2.5: Teplotní průběh procesu kapilární impregnace v odporové peci.

2.3 Experimentální testování

2.3.1 Metodika korozních experimentů

Hodnocení dlouhodobé koroze probíhá z hlediska oxidačních a hydridačních vlastností slitin v prostředí chladiva primárního okruhu JE (experiment VVER 360) nebo v páře (experimenty Pára 400 a Pára 500) při zvolených teplotách a tlacích. Experimenty se provádí v autoklávech s vnitřním objemem $4,4 \text{ dm}^3$, které jsou vybaveny tlakovou nádobou, izolačním, topným a regulačním systémem a pojišťovacím ventilem pro případ překročení tlaku $24,5 \text{ MPa}$. Průběh experimentu je zaznamenáván prostřednictvím aplikace Control web, kde uživatel sleduje průběh teploty měřené termočlánkem typu K v kanálu na okraji autoklávu a průběh tlaku, který zaznamenává čidlo s rozsahem do 80 MPa .

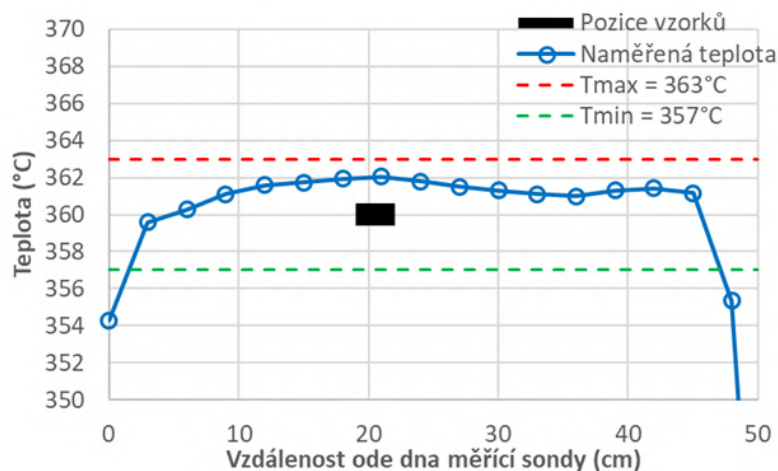
Změřené a zvážené vzorky se před umístěním do autoklávu, který zobrazuje obr. 2.6 vlevo, řádně očistily, osušily a rozmístily na stojan tak, aby docházelo mezi nimi k minimálnímu vzájemnému otěru (viz obr. 2.6 vpravo), který by mohl případně ovlivnit výsledek experimentu. Do autoklávu se nalilo 3000 ml roztoku charakteristického pro daný experiment, načež se víko autoklávu uzavřelo, připojila se destilační aparatura a do měřicího kanálu se zasunul termočlánek. Následoval ohřev autoklávu s postupným zvyšováním tlaku. Při teplotě 150 °C se otevřel destilační ventil a z autoklávu se v průběhu destilace odstranilo patřičné množství vody a páry. Po skončení tohoto procesu se ventil znovu uzavřel a pokračovalo se v ohřevu až na zvolenou teplotu experimentu, jejíž hodnotu poté stabilně, s fluktuacemi v rozsahu $1 - 2 \text{ °C}$, udržoval automatický regulační systém. Po skončení expozice se ohřev autoklávu ukončil a vzorky se v něm ponechaly chladnout až do druhého dne, kdy se víko otevřelo a vzorky byly vyjmuty z experimentálního zařízení. Poté byly opláchnuty v destilované vodě a sušeny při teplotě 90 °C po dobu 120 min . Následovalo postexperimentální hodnocení stavů vzorků.

Po dosažení cílové teploty experimentu se během expozice vzorků zároveň provedlo



Obrázek 2.6: Použitý autokláv (vlevo) a rozmístění vzorků palivových pokrytí na stojanu před jejich umístěním do autoklávu (vpravo).

proměření teplotního pásma v autoklávu. Termočlánek se posouval skrze oblast s krokem 3 cm a na každé axiální pozici se provedlo pět měření teplot, z nichž se stanovila výsledná hodnota jako průměr měření. Teplotní rozložení v axiálním směru je zobrazeno na obr. 2.7.



Obrázek 2.7: Rozložení teploty v autoklávu v závislosti na vzdálenosti ode dna měřicí sondy v průběhu experimentu VVER 360.

Korozní experiment VVER 360

Experiment VVER 360 se provádí při teplotě 360 °C a tlaku 18,6 MPa v prostředí simulujícím prostředí chladiva primárního okruhu. Prostředí se připravuje rozpuštěním 1050 ppm bóru (ve formě H_3BO_3), 15,9 ppm draslíku (ve formě KOH) a 1 ppm lithia (ve formě $LiOH \cdot H_2O$) v deionizované vodě, která se připravuje průtokem destilované vody ionexovou kolonou se směsným ložem AMBERJET UP6150.

Korozní experiment Pára 400

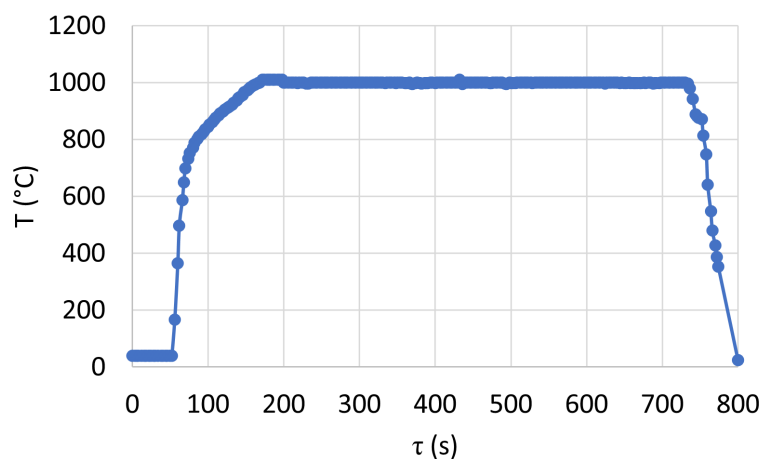
Experiment Pára 400 se provádí při teplotě 400°C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry, které má simulovat podmínky vysoké suchosti a povrchového varu nebo stav vzniku netěsnosti a následného průniku chladiva pod palivové pokrytí. Prostředí se připravuje z deionizované vody, která se připravuje průtokem destilované vody ionexovou kolonou se směsným ložem AMBERJET UP6150.

Korozní experiment Pára 500

Experiment Pára 500 se provádí při teplotě 500°C a také tlaku 10,7 MPa. Prostředí páry se připravuje shodným způsobem jako v případě výše uvedeného experimentu Pára 400.

2.3.2 Metodika experimentu vysokoteplotní oxidace

Změřený a zvážený vzorek se před umístěním do odporové pece řádně očistil a odmastil ve 100 ml acetonu a následně osušil. Poté se vzorek zavěsil na křemennou trubičku procházející skrze vysokoteplotní zařízení a vytáhl se do centrální části topné zóny. Shora se do odporové pece zasunul termočlánek typu K, který měřil aktuální teplotu vzorku v průběhu experimentu. Konstantní teplotu při ohřevu udržoval elektrický regulační systém a zaznamenání teplot probíhalo prostřednictvím aplikace Control web. Teplotní průběh experimentu je zobrazen na obr. 2.8.



Obrázek 2.8: Teplotní průběh experimentu simulujícího podmínky havárie LOCA na vzorku č. 2.

V první fázi vysokoteplotního ohřevu se provedla impregnace vzorku při teplotě 900 °C po dobu 5 min. Po uplynutí této doby se teplota snížila na 40 °C a vzorek se chladil proudem argonu po dobu 30 min. Následovala část samotného experimentu, v rámci které se vzorek vystavil v argonové atmosféře teplotě 1000 °C po dobu 10 min. Na závěr celého experimentu byl vzorek shozen z pece přímo do nádoby obsahující vodu s ledem, čímž se zakalil. Po jeho osušení následovalo vážení

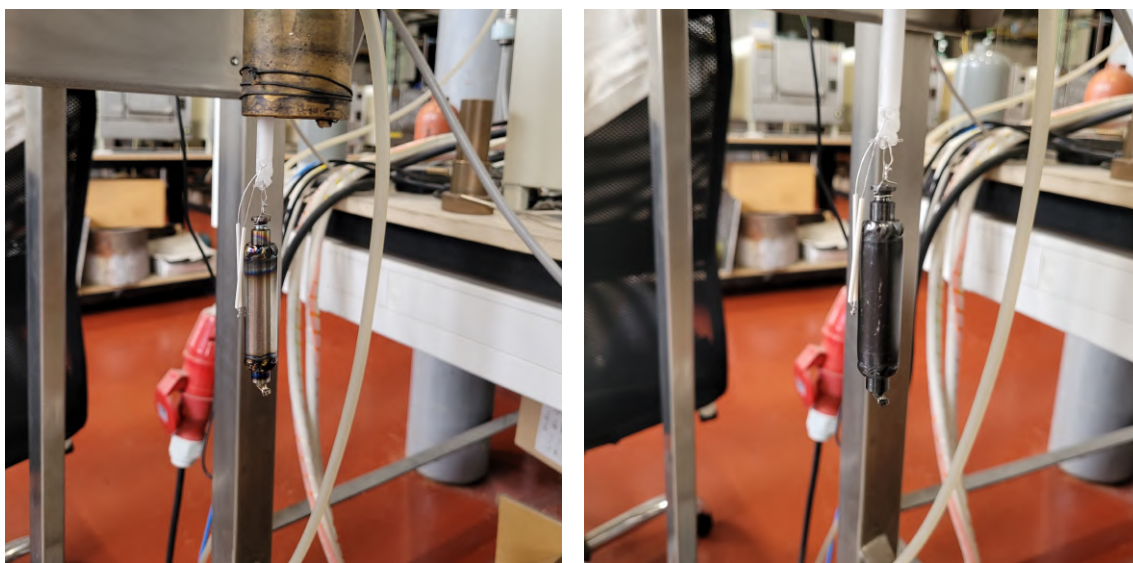
hmotnostního přírůstku, měření roztažnosti i deformace rozměrů a posléze příprava na metalografické hodnocení.

2.4 Postexperimentální hodnocení vzorků

Vzorky připravené podle postupu popsaného v předchozích sekcích byly přeříznuty na několik částí, ze kterých se následně připravily metalografické výbrusy umožňující jejich vnitřní charakterizaci. Tyto výbrusy byly poté analyzovány pomocí optického mikroskopu, stereomikroskopu a řádkovacího mikroskopu s EDS analyzátozem.

2.4.1 Metodika vizuálního hodnocení vzorků

Vizuální hodnocení stavu vzorků probíhá obvykle po skončení experimentu nebo po provedené tepelné úpravě materiálu. Před přípravou metalografického výbrusu se hodnotí povrchový stav vzorku, sledují se místa, kde došlo k zoxidování, barva vzniklých oxidů, jejich odlupování nebo popraskání povrchu. Ve vybraných případech se pořizují makrofotografie celých vzorků. Obr. 2.9 demonstruje vizuální srovnání stavu téhož vzorku před umístěním do odporové pece, ve které se následně prováděl experiment vysokoteplotní oxidace, a po jeho vytažení.



Obrázek 2.9: Vizuální srovnání stavu téhož vzorku před umístěním do odporové pece (vlevo) a po jeho vytažení (vpravo).

2.4.2 Stanovení hmotnostního přírůstku a délkové roztažnosti

V rámci studia koroze a chování vzorků při podmínkách havárie LOCA se každý vzorek váží a přeměřuje před umístěním do experimentálního zařízení a následně po jeho vyjmutí. Měření hmotnosti probíhá na analytických váhách, které mají

rozlišení 10^{-5} g, a rozměry vzorků se stanovují pomocí posuvného měřidla s rozlišením 0,01 mm. Rozdíl naměřených hmotností udává hmotnostní přírůstek WG , který se pro potřeby porovnávání jednotlivých vzorků vztahuje na jejich plochu S . Obdobně se stanovuje relativní prodloužení vzorku, které je dáno rozdílem naměřených rozměrů vztažených k rozměru původnímu.

$$WG = \frac{\Delta m}{S} = \frac{m_1 - m_0}{S}, \quad (2.1)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_1 - l_0}{l_0}, \quad (2.2)$$

kde index 0 značí výchozí parametry vzorku a index 1 parametry vzorku po jeho vyjmutí z experimentálního zařízení.

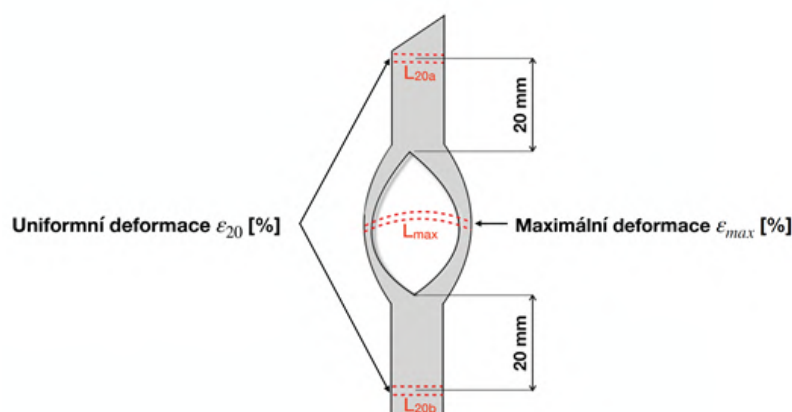
2.4.3 Stanovení deformace palivového pokrytí

V případě, že dojde během experimentů simulujících podmínky havárie LOCA k deformaci palivového pokrytí prasknutím (např. vlivem nafukování), určuje se tzv. uniformní deformace ϵ_{20} (%) a maximální deformace ϵ_{\max} (%) materiálu. Podle schématu uvedeného na obr. 2.10 se nejprve změří obvod vzorku na několika pozicích a poté se vypočítají velikosti deformací následovně:

$$\epsilon_{20} = 100 \cdot \frac{\max\{L_{20a}, L_{20b}\} - \pi D_0}{\pi D_0}, \quad (2.3)$$

$$\epsilon_{\max} = 100 \cdot \frac{L_{\max} - \pi D_0}{\pi D_0}, \quad (2.4)$$

kde D_0 je výchozí průměr palivového pokrytí.



Obrázek 2.10: Schéma deformace palivového pokrytí vlivem nafukování; zdroj [32].

2.4.4 Příprava metalografických výbrusů

Experimentální vzorky byly nejprve pilou ISOMET®5000 od společnosti Buehler rozříznuté na několik částí (viz obr. 2.11), které se následně umístily do plastových forem a zalily za studena epoxidovou pryskyřicí promíchanou s tvrdidlem. Před samotným zalitím vzorků se plastová forma vyčistila lihem a stěny natřely silikonovým olejem, který usnadňuje následné vyjmutí po zatvrdnutí zalévací hmoty. Poté se strana výbrusu, určená k analýze mikrostruktury, leptala, brousila a leštila na poloautomatickém zařízení Buehler EcoMet 250, čímž se minimalizují povrchové nerovnosti a zlepší viditelnost přítomných struktur sledovaných v rámci následného procesu optické metalografie.



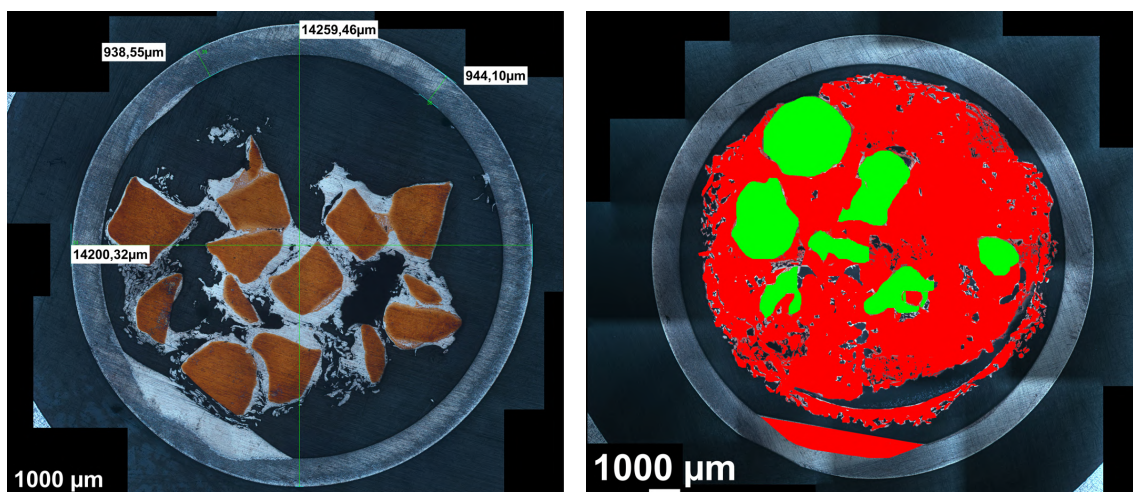
Obrázek 2.11: Rozřezání experimentálního vzorku č. 2 na několik segmentů.

2.4.5 Optická metalografie výbrusů

Cílem procesu optické metalografie je studium struktur pozorovaného materiálu. Oblast zájmu zahrnuje především přítomné strukturní fáze a jejich rozměry, velikosti oxidů a jejich podoby a dále strukturní necelistvosti, kterými mohou být praskliny či póry. Snímky řezů metalografickými výbrusy byly pořízeny prostřednictvím mikroskopu Eclipse MA200 od společnosti Nikon, který disponuje digitální kamerou umožňující až stonásobné zvětšení obrazu. Pomocí specializovaných programů byla provedena analýza stavů pozorovaných mikrostruktur. Program NIS umožňuje provádět měření tloušťky oxidů a velikosti přítomných materiálových struktur, vkládání komentářů či měřítka přímo do pořízeného snímku. Díky možnosti stanovit plochu jednotlivých objektů na snímku lze také určit zastoupení komponent v řezu vzorku (viz obr. 2.12).

2.4.6 Stanovení obsahu vodíku

Obsah vodíku ve slitině se vztahuje k celkové hmotnosti studovaného vzorku a udává se v jednotkách ppm. Měření se provádí pomocí přístroje G8 Galileo Bruker, který je vybaven analyzátozem pracujícím na principu fúze vzorku v proudu inertního plynu. Experimentální vzorky jsou pro tento účel nařezány na úzké prstýnkové segmenty o známé hmotnosti, které se v peci při vysoké teplotě roztaví a následně se měří



Obrázek 2.12: Příklad analýzy obrazu mikrostruktury s možností stanovit lokální objemové zastoupení komponent.

teplotní vodivost unikajících plynů ze segmentu. Protože je vodivost vodíku řádově vyšší než u ostatních uvolňovaných plynů, uvažuje se naměřená vodivost úměrná množství původně vázaného vodíku ve vzorku. [33]

2.4.7 Chemická analýza výbrusů pomocí EDS

Chemická analýza metodou EDS (energiově disperzní spektroskopie) umožňuje stanovit koncentrace prvků přítomných ve zvolené oblasti výbrusu. Jedná se o analytickou metodu, která spočívá v detekci charakteristického rentgenového záření, které produkují vybuzené atomy po dopadu svazku elektronů na povrch zkoumaného materiálu. Emitované charakteristické rentgenové záření je zaznamenáno detektorem, který konvertuje energii záření na napěťové signály, které jsou dále zpracovány a vyhodnoceny. Protože je toto měření značně citlivé na stav povrchu analyzovaného vzorku, musí se zajistit dokonale rovný povrch, stabilita vůči elektronovému svazku či zamezit hromadění náboje. Na stanovení koncentrací lehkých prvků (např. O, N) lze nicméně tuto metodu použít pouze kvalitativně. [34]

3. Experimentální výsledky

3.1 Hodnocení vzorků v původním stavu

Pro účely hodnocení vzorku v původním stavu, tj. před jeho vystavením vysokoteplotním experimentům, byl podle postupu uvedeného v předchozí kapitole připraven vzorek č. 1 z granulí čistého uranu, matriční slitiny Zr-Fe-Cu a palivového pokrytí typu E110. Vzorek byl rozřezán na několik segmentů, ze kterých se připravily metalografické výbrusy, jež se následně hodnotily prostřednictvím mikroskopů a EDS analyzátoru.

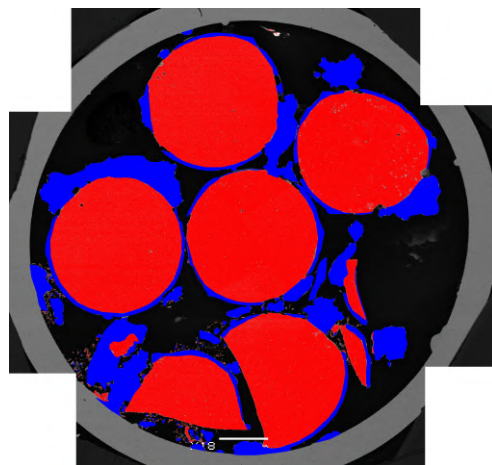
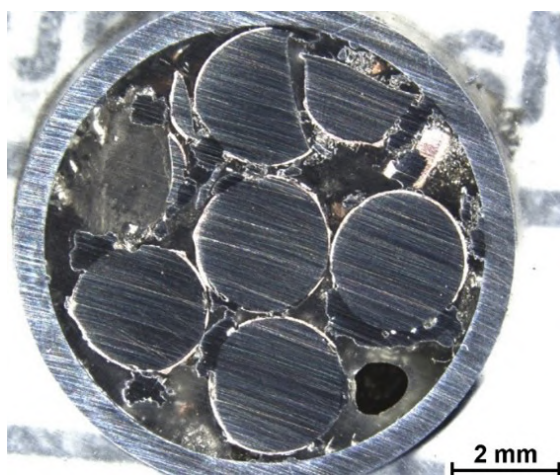
3.1.1 Objemové zastoupení komponent ve vzorku

Objemové zastoupení komponent ještě před procesem kapilární impregnace lze určit na základě znalosti geometrie vzorku, hmotnostního zastoupení jednotlivých složek a jejich hustot. Rozměry vzorků byly měřeny pomocí posuvného měřidla s přesností na 0,01 mm a hmotnosti uranových granulí a zirkoniové matrice byly váženy pomocí digitální váhy s rozlišením 10^{-5} g. Ze vztahu $V_i = m_i/\rho_i$, kde m_i je naměřená hmotnost komponenty i a ρ_i její hustota, lze stanovit objemové zastoupení uranu, zirkoniové matrice a pórů ve vzorku. Výsledné hodnoty objemového zastoupení komponent určené tímto postupem jsou zobrazeny v tab. 3.1.

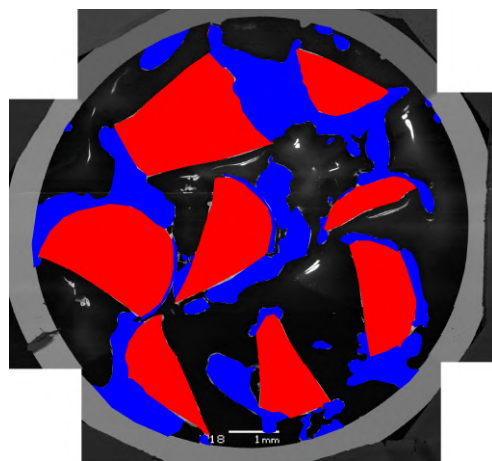
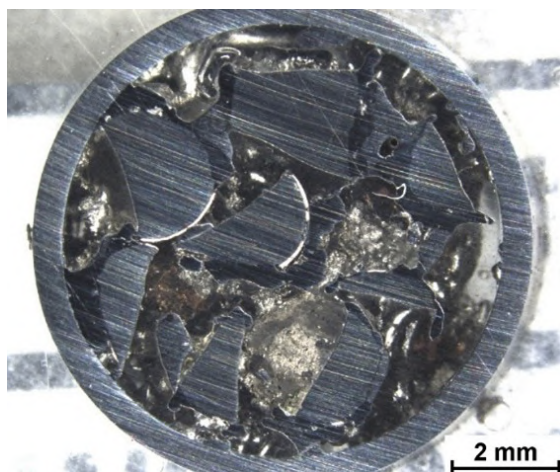
Tabulka 3.1: Objemové zastoupení komponent ve vzorku před procesem kapilární impregnace stanovené pomocí vážení a výpočtu.

Vzorek	Palivo (%)	Matrice (%)	Póry (%)
1	43 - 44	11 - 12	45 - 46
2	38 - 39	12 - 13	48 - 49

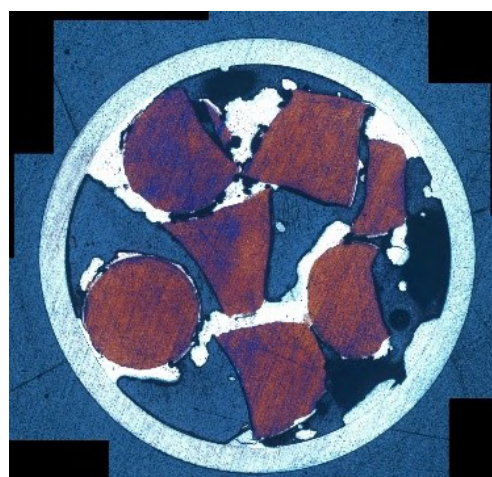
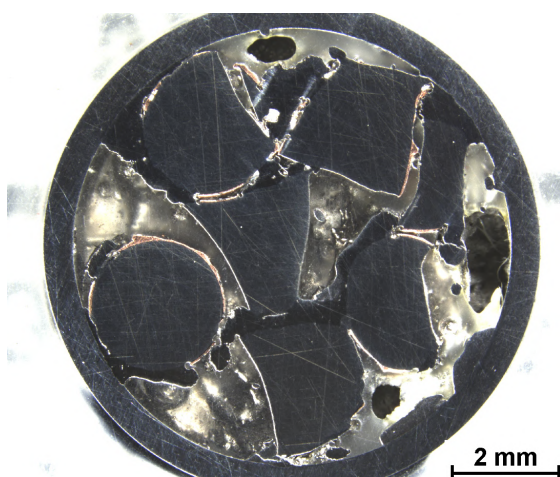
Objemové zastoupení komponent ve vzorku po procesu impregnace lze stanovit analýzou obrazů získaných prostřednictvím stereomikroskopu nebo odražených elektronů na skenovacím elektronovém mikroskopu. Ze získaných snímků řezů je možné stanovit plochu paliva, matrice a volného prostoru. Jelikož je tato metoda vysoce citlivá na místo zvoleného řezu (viz obr. 3.1, 3.2, 3.3 a 3.4), mohou se zastoupení jednotlivých komponent v rámci jednoho vzorku značně lišit jak mezi jednotlivými řezy, tak od hodnot získaných prostřednictvím metody vážení a následného výpočtu. Výsledné hodnoty stanovené touto metodou pro vzorek č. 1 jsou uvedeny v tab. 3.2.



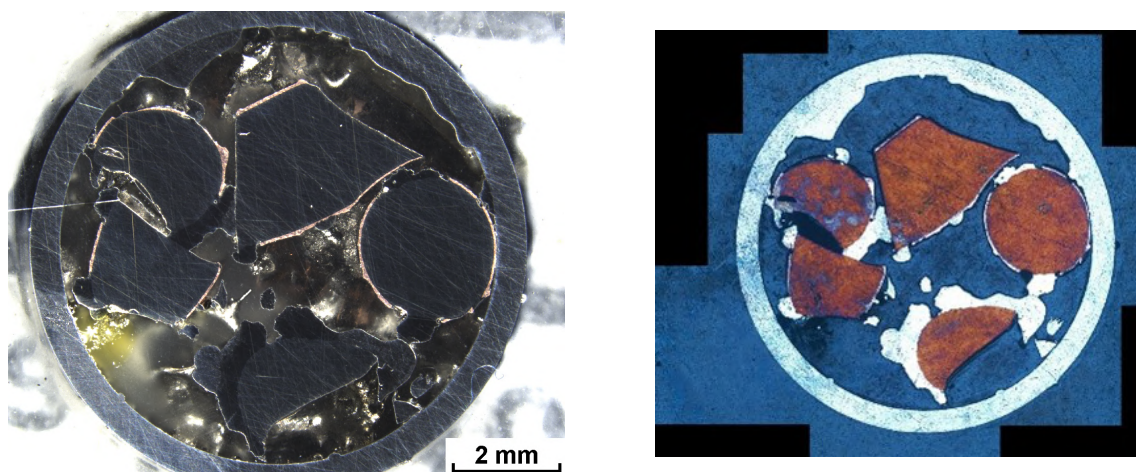
Obrázek 3.1: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.1 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).



Obrázek 3.2: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.2 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).



Obrázek 3.3: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.3 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).



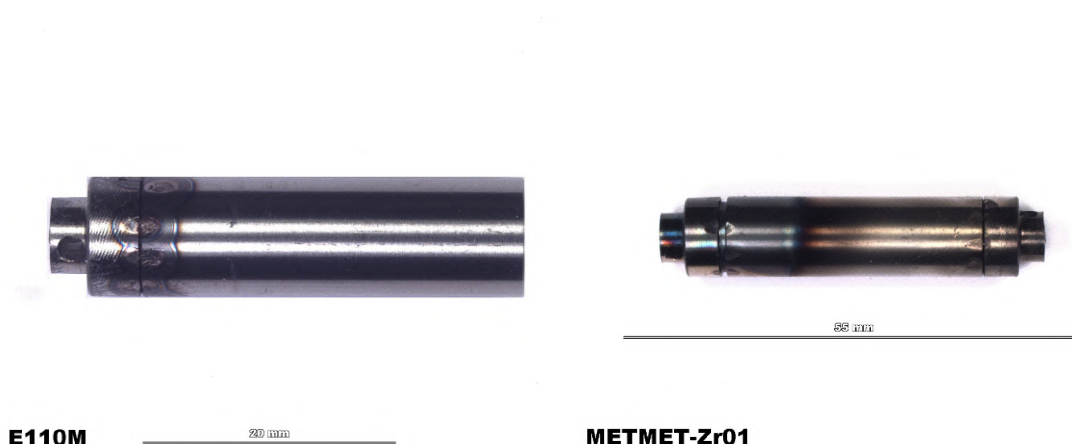
Obrázek 3.4: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice ve vzorku č. 1.4 pomocí stereomikroskopu (vlevo) a elektronového mikroskopu (vpravo).

Tabulka 3.2: Lokální objemové zastoupení komponent ve vzorku č. 1 po procesu impregnace stanovené analýzou obrazu pořízeného pomocí mikroskopu.

Vzorek	Palivo (%)	Matrice (%)	Póry (%)
1.1	48,9	15,2	35,9
1.2	30,6	19,9	49,5
1.3	49,8	12,1	38,1
1.4	41,9	12,4	29,5

3.1.2 Vizuální hodnocení vzorků

Po vytažení vzorku č. 1 z vysokoteplotní pece bylo možné pozorovat tenkou vrstvu tmavého oxidu na straně pokrytí nepřiléhajícího k uhlíkovému kelímku a po obvodu části vzorku z něj vyčnívající. Strana přiléhající ke kelímku zoxidována nebyla (viz obr. 3.5). Vizuální stav vzorku se ani při následném procesu žíhání nezměnil.



Obrázek 3.5: Vizuální hodnocení vzorku č. 1 před (vlevo) a po (vpravo) vysokoteplotním přechodu - expozice po dobu 5 min při 900 °C (proces impregnace).

3.1.3 Hodnocení mikrostruktury výbrusů

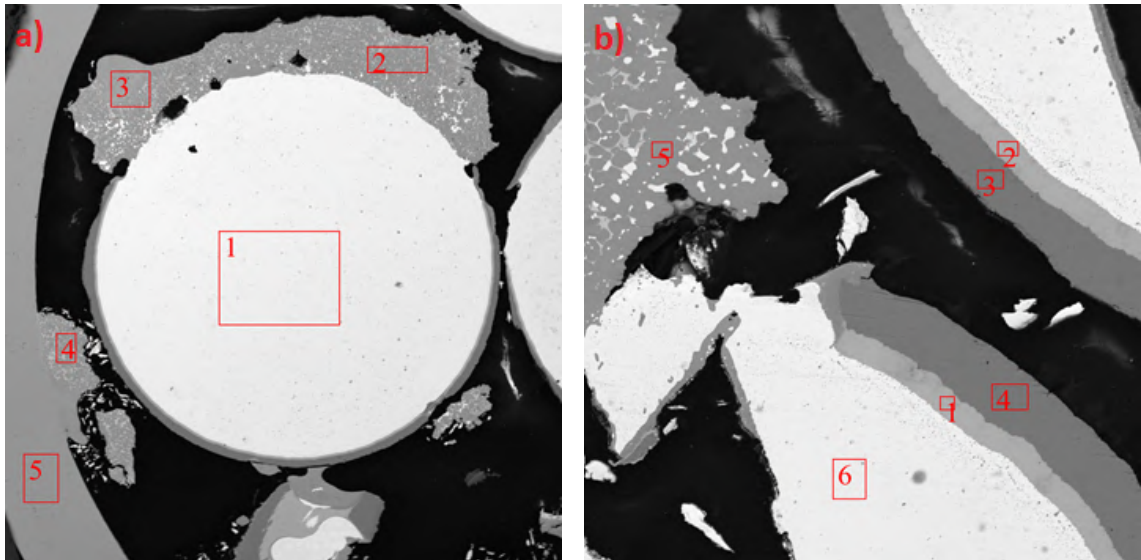
Pro účely stanovení jednotlivých fází viditelných prostřednictvím optického mikroskopu byly provedeny chemické analýzy metodou EDS. Tab. 3.3 obsahuje zastoupení prvků v jednotlivých oblastech řezu zobrazených na obr. 3.6. Oblasti 1a - 1 a 1b - 6 obsahují čistý uran, na jehož povrchu se nachází dvě tenké vrstvy. Spodní tenkou vrstvou tvoří uran, zirkonium a měď (1b - 1 a 1b - 2) a druhá navazující vrstva se skládá hlavně z mědi (1b - 3 a 1b - 4). Spojení mezi palivovými granulemi a palivovým pokrytím tvoří fáze složené ze železa, mědi, uranu a převážně zirkonia (1a - 2, 3, 4 a 1b - 5). Oblast 1a - 5 představuje palivové pokrytí typu E110, jehož součástí je kromě zirkonia i niob, a tudíž jeho nalezení chemickou analýzou EDS je očekávané.

Tabulka 3.3: Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 - hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr, U a Nb ve vybraných oblastech a) a b).

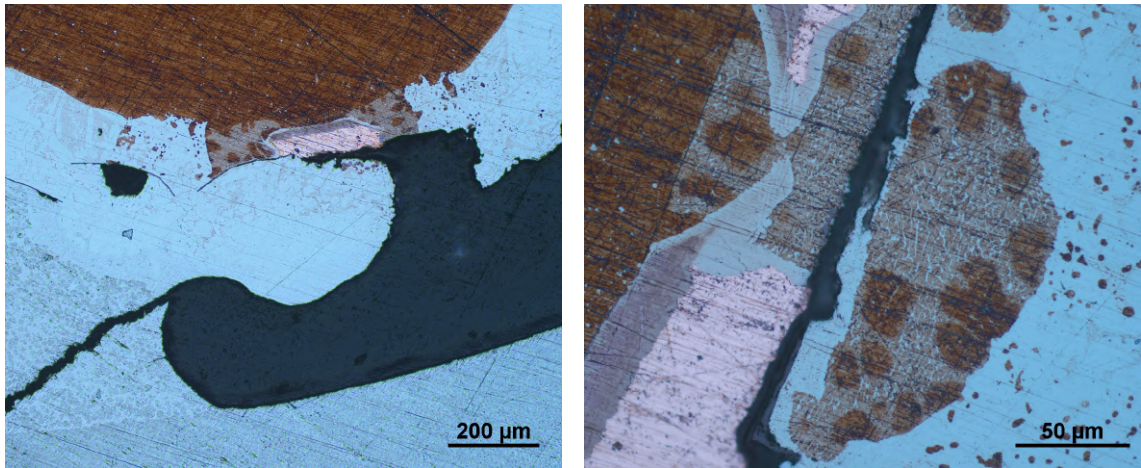
Vzorek	Komponenta	Fe (%)	Cu (%)	Zr (%)	U (%)	Nb (%)
1a - 1	Palivo	0	0	0	100,00	0
1a - 2	Matrice	4,12	23,50	60,44	11,94	0
1a - 3	Matrice	4,18	9,89	77,67	8,26	0
1a - 4	Matrice	4,51	21,09	60,31	14,09	0
1a - 5	Pokrytí	0	0	96,20	0	3,80
1b - 1	Vrstva na palivu	0,18	54,11	3,25	42,46	0
1b - 2	Vrstva na palivu	0,17	55,42	3,27	41,14	0
1b - 3	Vrstva na palivu	0,17	98,91	0,46	0,46	0
1b - 4	Vrstva na palivu	0,10	99,56	0,15	0,19	0
1b - 5	Matrice	0,36	28,43	64,20	3,00	0
1b - 6	Palivo	0	0	2,11	97,89	0

Z obr. 3.6 je zřejmé, že slitina matrice v průběhu kapilární impregnace neobalila všechny palivové granule rovnoměrnou vrstvou a ani nevytvořila vodivá spojení mezi všemi granulemi a k nim přiléhajícím palivovým pokrytím. To se následně může projevit zhoršenými vlastnostmi při odvodu tepla a zároveň vyšším lokálním namáháním materiálu v oblasti, kde se spojení zrovna nachází. Na některých místech uranových granulí dokonce obalová vrstva zcela chybí a netvoří tak ochrannou obálku paliva pro případné porušení palivového pokrytí, což byl mimo jiné jeden z hlavních přínosů tohoto návrhu.

Obr. 3.7 zobrazuje mikrostrukturu vzorku č. 1 viditelnou na optickém mikroskopu. Na první pohled je patrný výskyt oblasti, ve které se koncentruje měď (viz tab. 3.4), respektive oxid mědi. Obdobně lze tento oxid pozorovat i na obr. 3.8 v oblasti 1c - 2. Jeho vznik je důsledek oxidace vnitřních komponent vzorku zapříčiněné pravděpodobně přítomností zbytkového množství vzduchu po zavaření zátek z obou stran. Dále lze pozorovat pokrytí, matici (1c - 3 a 1c - 4) a palivo (1c - 6) s přiléhajícími tenkými vrstvami tvořenými převážně mědí a uranem (1c - 1), popřípadě mědí a zirkoniem (1c - 5). Obr. 3.8 vpravo zobrazuje detail struktury matrice, ve které lze najít oblasti tvořené uranem a mědí (1d - 2) a dokonce i ostrůvky obsahující samostatný uran (1d - 1), který do těchto míst difundoval.



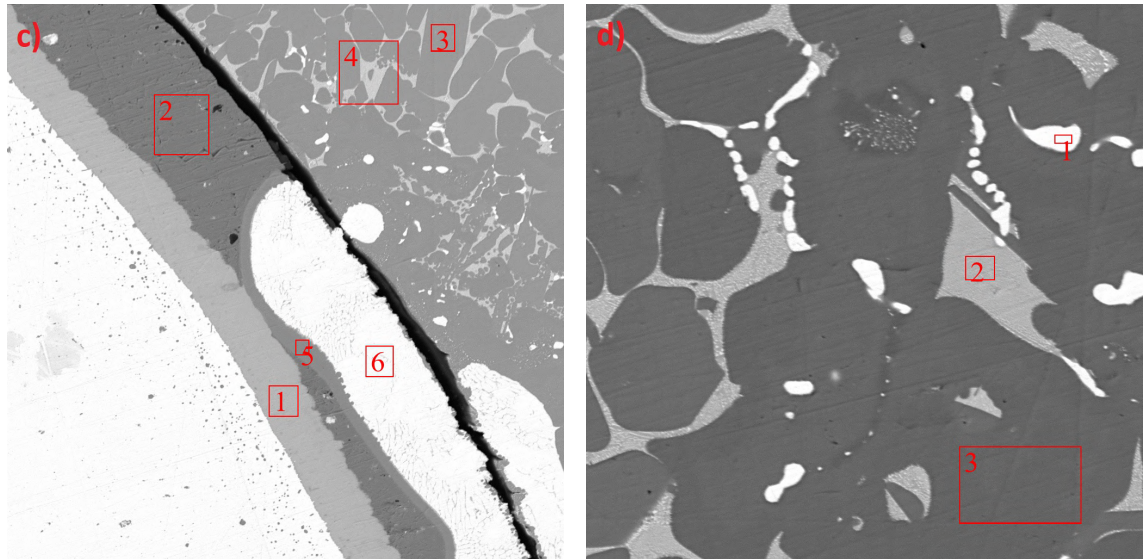
Obrázek 3.6: Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 se zvětšení 35× (vlevo) a 200× (vpravo).



Obrázek 3.7: Lokální hodnocení mikrostruktury vzorku č. 1 se zvětšení 100× (vlevo) a 500× (vpravo).

Tabulka 3.4: Lokální chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 - hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech c) a d).

Oblast	Komponenta	Fe	Cu	Zr	U
1c - 1	Vrstva na palivu	0,16	54,51	3,23	42,11
1c - 2	Vrstva na palivu	0,11	98,88	0,47	0,53
1c - 3	Matrice	1,15	18,09	80,03	0,72
1c - 4	Matrice	2,92	14,35	67,41	15,31
1c - 5	Vrstva na palivu	0,24	65,84	31,08	2,84
1c - 6	Palivo	2,11	0,41	1,12	96,37
1d - 1	Matrice	0,42	2,28	0,17	97,13
1d - 2	Matrice	7,19	4,89	37,76	50,16
1d - 3	Matrice	4,9	26,47	67,2	1,43



Obrázek 3.8: Lokální chemická analýza metodou EDS vzorku č. 1 se zvětšení 500× (vlevo) a 1500× (vpravo).

3.2 Hodnocení dlouhodobé koroze

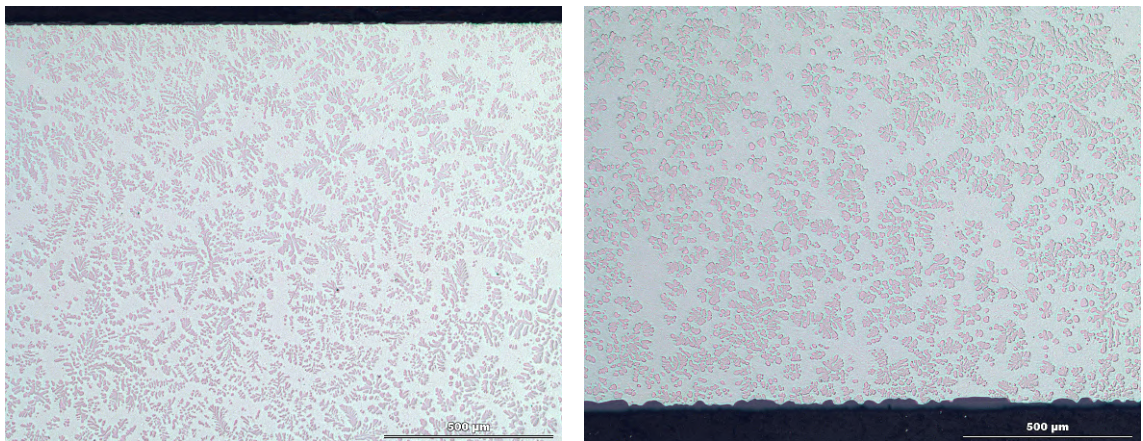
3.2.1 Hodnocení mikrostruktury po korozních experimentech

V případě slitiny Zr-Fe-Cu bylo provedeno hodnocení mikrostruktury po korozních experimentech Pára 400 a Pára 500 (viz obr. 3.9). Pomocí metody EDS byly stanoveny koncentrace prvků přítomných ve vybraných oblastech (viz tab. 3.5).

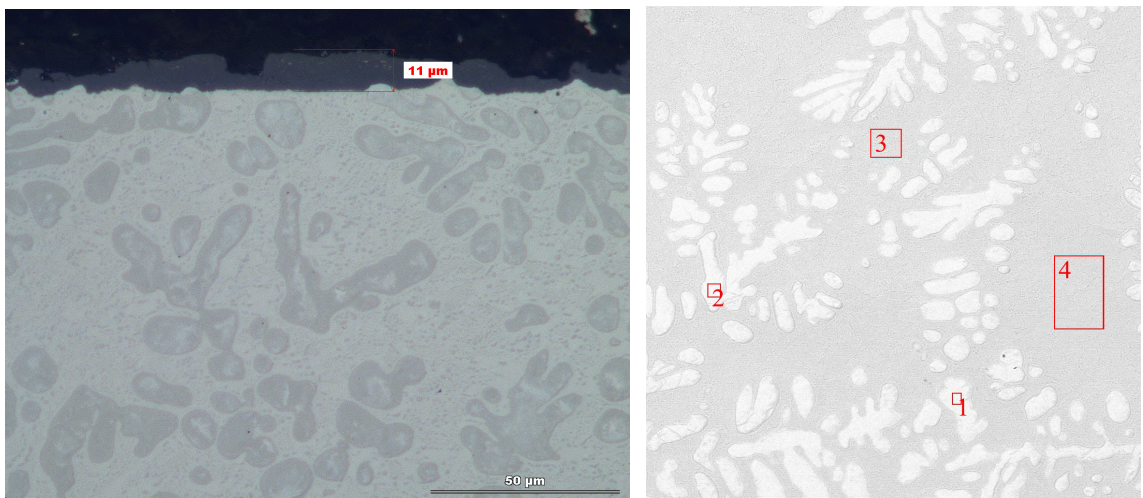
Tabulka 3.5: Chemická analýza metodou EDS vzorků podrobených korozním experimentům, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a O.

Experiment	Oblast	Fe	Cu	Zr	O
Pára 400	1	1,48	1,91	96,60	-
Pára 400	2	1,67	1,55	96,78	-
Pára 400	3	7,91	8,55	83,54	-
Pára 400	4	8,20	8,18	83,62	-
Pára 500	1	3,08	2,43	89,39	5,10
Pára 500	2	4,31	5,02	86,87	3,80
Pára 500	3	7,71	8,06	84,22	0
Pára 500	4	3,67	3,68	92,65	0

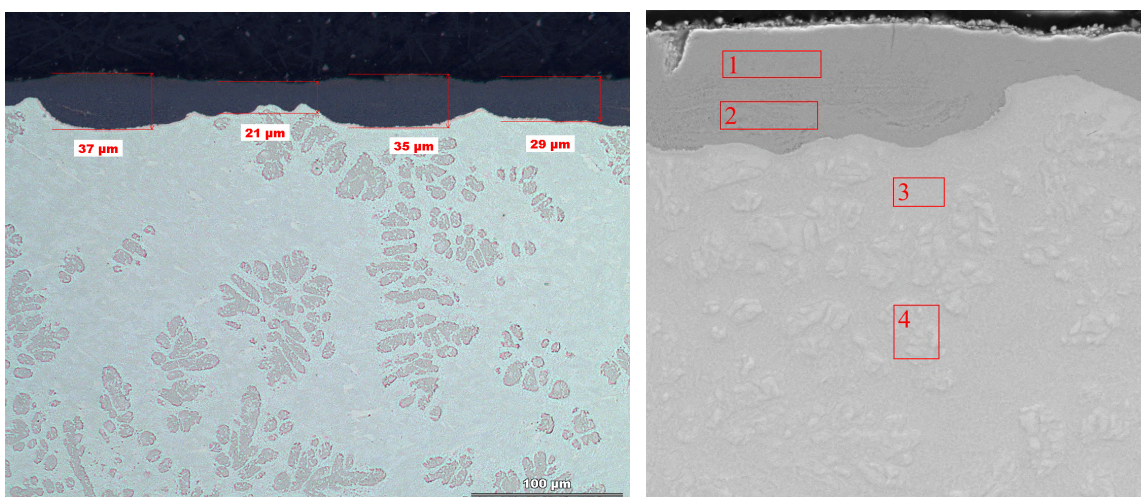
Oblasti obsahující pouze zirkonium naznačují nerovnoměrnosti koncentrací při výrobě slitiny. Oxid ZrO_2 lze pozorovat v případě experimentu Pára 400 (viz obr. 3.10) i Pára 500 (viz obr. 3.11) na površích plíšků, kde dosahuje tlouštěk 10-40 μm . V porovnání se ZrO_2 vznikajícím na slitině E110 není zde přítomná vrstva oxidu rovnoměrná. V případě experimentu VVER 360 se hodnocení koroze slitiny Zr-Fe-Cu neprovádělo, neboť se nepředpokládá porušení palivového pokrytí za normálního provozu, které by vedlo ke kontaktu této komponenty s chladivem primárního okruhu.



Obrázek 3.9: Srovnání mikrostruktury vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozních experimentech Pára 400 (vlevo) a Pára 500 (vpravo) se zvětšením 50×.



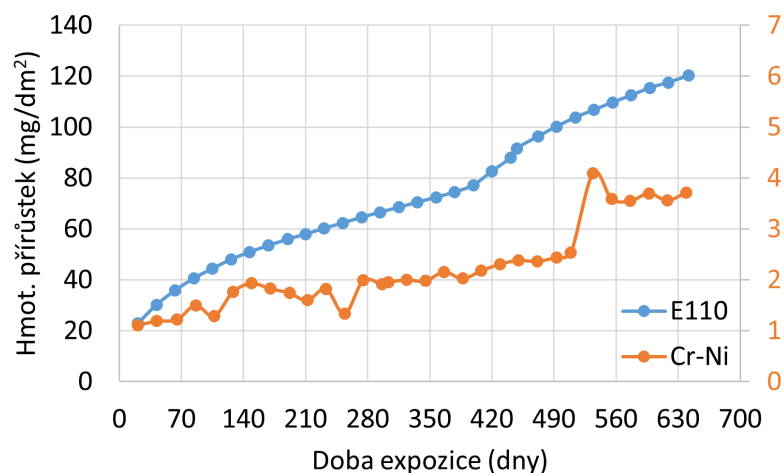
Obrázek 3.10: Lokální chemická analýza metodou EDS vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozním experimentu Pára 400 se zvětšením 500×.



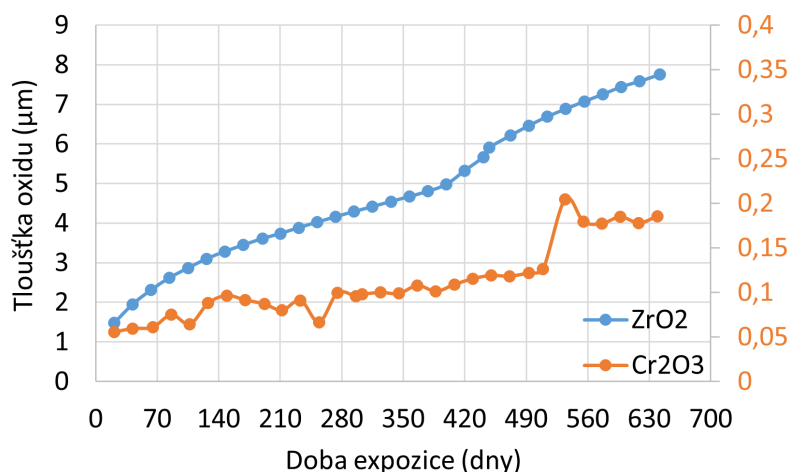
Obrázek 3.11: Lokální chemická analýza metodou EDS vzorků ze slitiny Zr-Fe-Cu po korozním experimentu Pára 500 se zvětšením 200× (vlevo) a 500× (vpravo).

3.2.2 Korozní hodnocení experimentu VVER 360

Obr. 3.12 zobrazuje průběh závislostí hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110 a Cr-Ni použité při experimentu VVER 360. Graf zobrazuje srovnání obou slitin, které běžně slouží jako palivová pokrytí, v modelovém prostředí chladiva primárního okruhu JE. Na první pohled je zřejmé, že Cr-Ni slitina disponuje lepší korozní odolností, což se projevuje na výrazně menším hmotnostním přírůstkem v čase. Obr. 3.13 zobrazuje srovnání časového vývoje vypočítaných teoretických tloušťek vznikajících oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3 podle vztahu (1.13). Tloušťka oxidu zirkoniové slitiny E110 je v průměru čtyřicetkrát větší než pro případ Cr-Ni slitiny. K sestavení průběhů koroze slitin E110 a Cr-Ni byly využity dodatečné údaje z databáze KOROZE UJP PRAHA a.s.



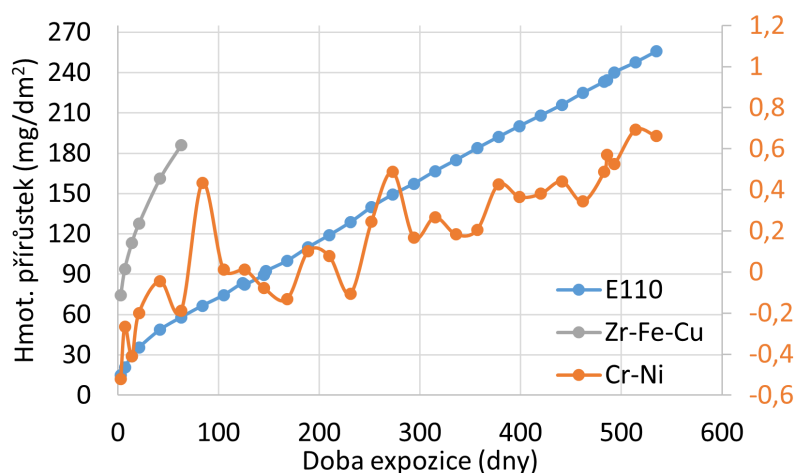
Obrázek 3.12: Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110 a Cr-Ni vystavené teplotě 360 °C a tlaku 18,6 MPa v prostředí simulujícím prostředí chladiva primárního okruhu JE.



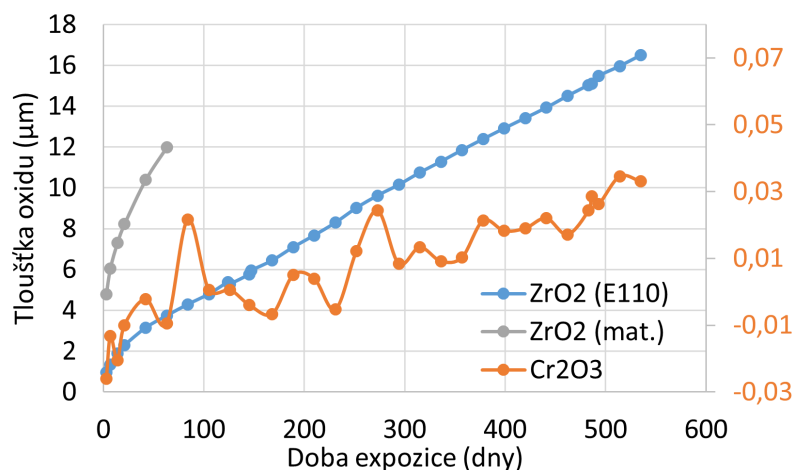
Obrázek 3.13: Závislosti teoretických tloušťek oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3 na dobách expozice pro vzorky vystavené teplotě 360 °C a tlaku 18,6 MPa v prostředí simulujícím prostředí chladiva primárního okruhu JE.

3.2.3 Korozní hodnocení experimentu Pára 400

Obr. 3.14 zobrazuje průběh závislostí hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Cr-Ni a Zr-Fe-Cu použité při experimentu Pára 400. Opět je možné pozorovat, že nejlepšími vlastnostmi z hlediska korozní odolnosti disponuje slitina Cr-Ni, naopak nejhorších výsledků dosahuje na uvedené časové škále slitina Zr-Fe-Cu. Obr. 3.15 představuje srovnání časového vývoje teoretických tloušťek vznikajících oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3 v čase. Tloušťka oxidu zirkonia mající původ ve slitině Zr-Fe-Cu je výrazně větší na uvedeném časovém intervalu než v případě oxidu zirkonia pocházejícího ze slitiny E110. Opět byly využity k sestavení průběhů koroze slitin E110 a Cr-Ni dodatečné údaje z databáze KOROZE UJP PRAHA a.s.



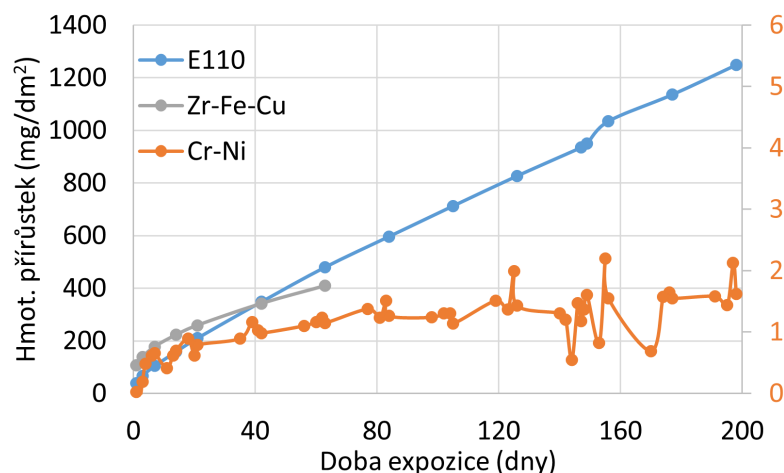
Obrázek 3.14: Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Zr-Fe-Cu a Cr-Ni vystavené teplotě 400 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.



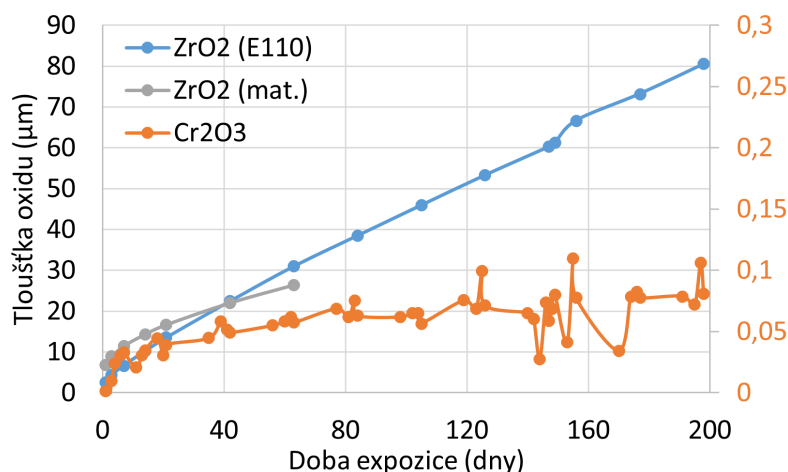
Obrázek 3.15: Závislosti teoretických tloušťek oxidů Cr_2O_3 a ZrO_2 s původem ve slitinách E110 i Zr-Fe-Cu na dobách expozice pro vzorky vystavené teplotě 400 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.

3.2.4 Korozní hodnocení experimentu Pára 500

Obr. 3.16 zobrazuje průběh závislostí hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Cr-Ni a Zr-Fe-Cu použité při experimentu Pára 500. Z hlediska korozní odolnosti dosahuje znovu Cr-Ni slitina výrazně lepších výsledků v porovnání se zirkoniovými slitinami. Obr. 3.15 představuje srovnání vývoje teoretických tloušťek vznikajících oxidů ZrO_2 a Cr_2O_3 v čase. Tloušťky oxidů zirkoniových slitin jsou mnohonásobně větší než pro případ Cr-Ni slitiny. K sestavení průběhů koroze slitin E110 a Cr-Ni byly využity dodatečné údaje z databáze KOROZE UJP PRAHA a.s.



Obrázek 3.16: Závislosti hmotnostních přírůstků na dobách expozice pro vzorky ze slitin E110, Zr-Fe-Cu a Cr-Ni vystavené teplotě 500 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.



Obrázek 3.17: Závislosti teoretických tloušťek oxidů Cr_2O_3 a ZrO_2 s původem ve slitinách E110 i Zr-Fe-Cu na dobách expozice pro vzorky vystavené teplotě 500 °C a tlaku 10,7 MPa v prostředí páry.

3.2.5 Koncentrace vodíku po korozních experimentech

Tab. 3.6 zobrazuje koncentrace vodíku ve slitinách E110, Cr-Ni a Zr-Fe-Cu po dlouhodobých korozních experimentech za různých provozních podmínek. Přesto je možné pozorovat výrazně nižší množství absorbovaného vodíku v Cr-Ni slitině oproti zirkoniové slitině typu E110. Matricová zirkoniová slitina Zr-Fe-Cu absorbovala z uvedených slitin vodíku nejvíce a dosahované hodnoty jsou skutečně vysoké. Např. za normálních provozních podmínek limity koncentrace vodíku v palivovém pokrytí u západních reaktorů při vyvážení dosahují hodnot 500 - 600 ppm [35], v případě reaktorů VVER se limitní hodnoty pohybují okolo 400 - 450 ppm [35] a u slitiny E110 byla při vyhoření 70 - 75 MWd/kg pozorována koncentrace 100 - 150 ppm [36]. Naměřená koncentrace vodíku u slitiny E110 za čtyřicet dva dní při teplotě 425 °C činila 60 ppm a pro případ teploty 500 °C dosahovala hodnoty 500 ppm. Nicméně, jak již bylo zmíněno dříve, slitina Zr-Fe-Cu se nachází uvnitř palivového pokrytí a do kontaktu s párou či chladivem primárního okruhu by se tak mohla dostat pouze v případě porušení samotného palivového pokrytí, k čemuž za normálních provozních podmínek nedochází.

Tabulka 3.6: Koncentrace vodíku ve slitinách E110, Cr-Ni a Zr-Fe-Cu po korozních experimentech VVER 360, Pára 400 a Pára 500.

Slitina	Experiment	T (°C)	τ (dny)	Koncentrace H (ppm)
E110	VVER 360	360	737	75,53
E110	Pára 400	425	42	60,0
E110	Pára 500	500	42	500,0
Cr-Ni	VVER 360	360	548	7,95
Zr-Fe-Cu	Pára 400	400	42	487,52
Zr-Fe-Cu	Pára 500	500	42	968,58

3.3 Hodnocení vzorku při podmínkách LOCA

Pro účely hodnocení vzorku při podmínkách LOCA byl připraven vzorek č. 2 také z granulí čistého uranu, matriční slitiny Zr-Fe-Cu a palivového pokrytí typu E110 podle postupu popsaného v předchozí kapitole. Vzorek byl vystaven vysokoteplotnímu ohřevu, jehož průběh byl popsán v části 2.3.2. Poté byl vzorek zvážen, přeměřen a rozřezán na několik segmentů, ze kterých se připravily metalografické výbrusy, jež se následně analyzovaly prostřednictvím mikroskopů.

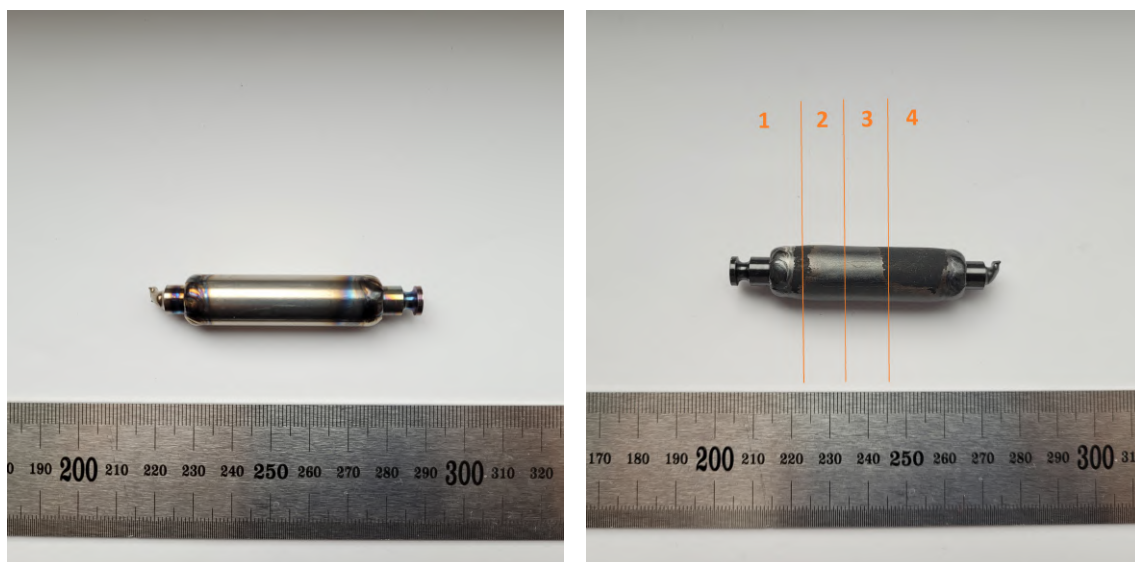
3.3.1 Vizuální hodnocení vzorku po LOCA

Obrázek 3.18 zobrazuje výchozí stav vzorku před procesem impregnace a jeho stav po ukončení experimentu simulujícího podmínky LOCA. Viditelná je výrazná změna barvy pokrytí a ztráta lesku způsobená jeho zoxidováním. Zároveň jsou přítomny dvě

oblasti, kde došlo k odloupenutí části oxidu, což nastalo nejspíše následkem shození vzorku z centrální části pece do nádoby s vodou a ledem. V průběhu experimentu zároveň došlo k nafouknutí palivové pokrytí, které mimo jiné obsahovalo argon a bylo zpočátku natlačováno na hodnotu 0,2 MPa. K úplnému roztržení pokrytí nedošlo. Rozměry zvětšeného palivového pokrytí byly změřeny pomocí mikrometrického šroubu. Vypočítané velikosti relativních deformací podle vztahu (2.2) jsou uvedeny v tab. 3.7. Nejvíce nafouklá byla druhá oblast vzorku, kde se zároveň nacházelo nejvíce paliva a matrice. Čtvrtou oblast již tvořil pouze keramický výplňový váleček.

Tabulka 3.7: Vypočítané relativní deformace v jednotlivých úsecích palivového pokrytí po experimentu simulujícím podmínky LOCA.

Sekce	1	2	3	4
Rel. def. (%)	9,5	10,3	8,6	9,0



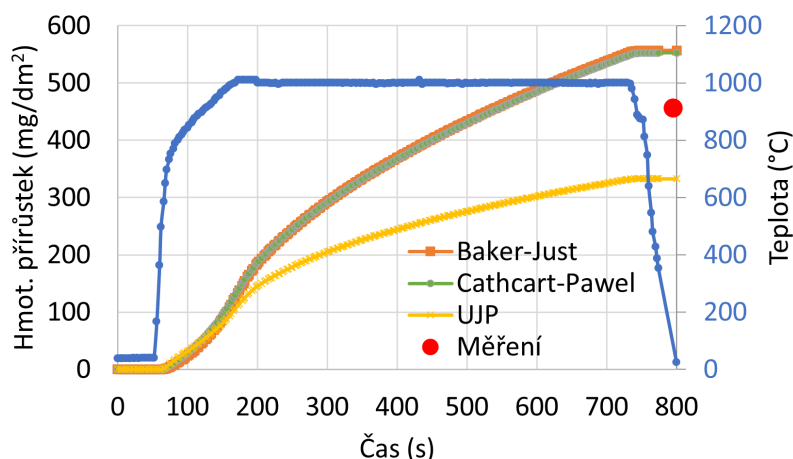
Obrázek 3.18: Vizuální hodnocení vzorku č. 2 před (vlevo) a po (vpravo) vysoko-
teplotním přechodu - impregnace vzorku následovaná expozicí po dobu 10 min při
teplotě 1000 °C.

3.3.2 Hmotnostní přírůstek vzorku po LOCA

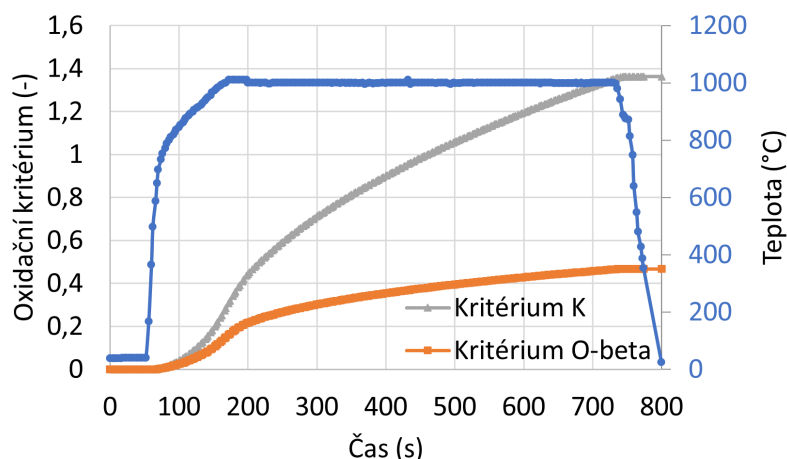
Před procesem hodnocení mikrostruktury byl vzorek spolu s opadáním oxidem zvážen pomocí digitální váhy. Ze znalosti velikosti plochy vzorku a rozdílu jeho hmotností před a po experimentu bylo možné stanovit hmotnostní přírůstek podle vztahu (2.1). Obr. 3.19 zobrazuje srovnání naměřeného hmotnostního přírůstku s vypočtenými hodnotami hmotnostních přírůstků pomocí korelací Baker - Just, Cathcart - Pawel a UJP, které byly popsány v části 1.3.

Dále byla spočítána pro parametry experimentu simulujícího podmínky LOCA, tj. teplotu 1000 °C a dobu expozice 10 min, oxidační kritéria K a O_β (viz obr. 3.20) podle vztahů z části 1.3. Kritérium O_β vyšlo menší než jedna, a tudíž podle něj

je pokrytí stále tažné. Naopak výsledná hodnota konzervativnějšího kritéria K byla vyšší než jedna, což značí možnou ztrátu tažnosti pokrytí.



Obrázek 3.19: Srovnání změřeného hmotnostního přírůstku s vypočtenými hodnotami hmotnostních přírůstků pomocí korelací Baker-Just, Cathcart-Pawel a UJP pro vzorek č. 2 po experimentu simulujícím podmínky havárie LOCA.



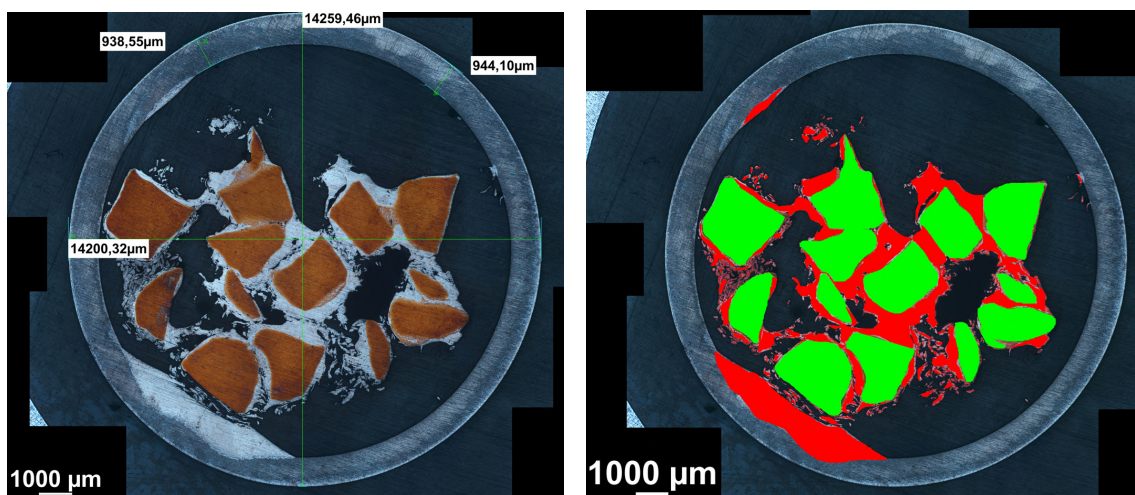
Obrázek 3.20: Vypočtená oxidační kritéria K a O_β pro vzorek č. 2 po experimentu simulujícím podmínky havárie LOCA.

3.3.3 Objemové zastoupení komponent po LOCA

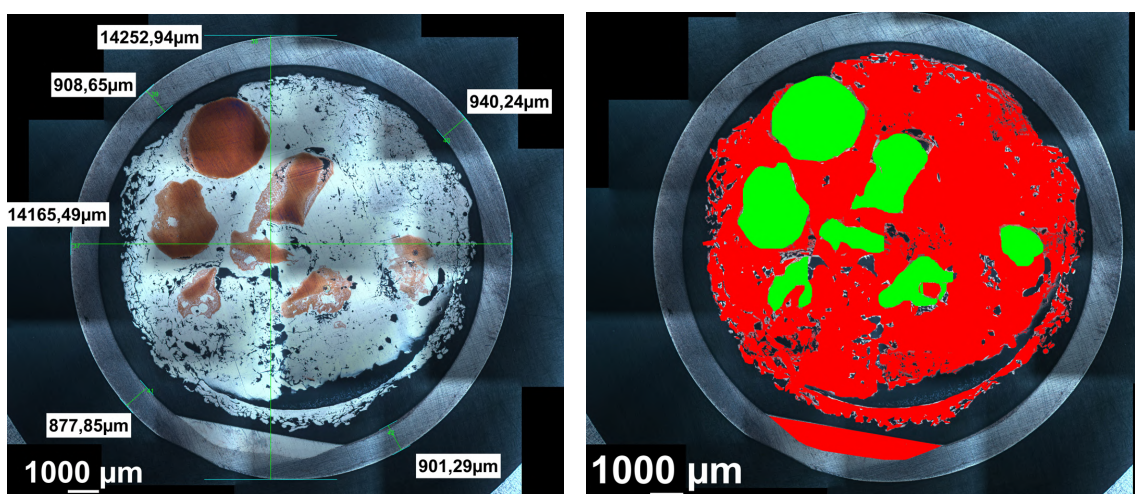
V rámci analýzy mikrostruktury výbrusů bylo možné provést znovu stanovení lokálního objemového zastoupení vnitřních komponent. Na obr. 3.21, 3.22 a 3.23 se opět projevuje citlivost této metody na místo volby řezu. Ve srovnání s tab. 3.1, kde bylo určeno objemové zastoupení komponent vztažené na celý vzorek, dosahuje v těchto řezech zastoupení paliva polovičních hodnot (viz tab. 3.8). Snížené hodnoty zastoupení komponent jsou také důsledkem nafouknutí pokrytí, ke kterému došlo v průběhu teplotního přechodu, čímž se vlivem deformace zvětšil vnitřní obsah řezu palivovým



Obrázek 3.21: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve vrchní části vzorku č. 2 (2.1) po experimentu simulujícím LOCA.



Obrázek 3.22: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve střední části vzorku č. 2 (2.2) po experimentu simulujícím LOCA.



Obrázek 3.23: Analýza zastoupení komponent palivo/matrice pomocí optického mikroskopu ve spodní části vzorku č. 2 (2.3) po experimentu simulujícím LOCA.

pokrytím. Velmi významné je zjištění, že velké množství slitiny v průběhu impregnace nebo samotného teplotního přechodu steklo do dolní části vzorku.

Tabulka 3.8: Lokální objemové zastoupení komponent ve vzorku po LOCA experimentu stanovené pomocí elektronového mikroskopu a stereomikroskopu.

Vzorek	Palivo (%)	Matrice (%)	Póry (%)
2.1	22,8	9,2	68,0
2.2	24,9	13,7	61,4
2.3	13,8	54,6	31,6

3.3.4 Hodnocení mikrostruktury výbrusů po LOCA

Pro účely stanovení chemického složení struktur viditelných prostřednictvím mikroskopu byly provedeny další chemické analýzy metodou EDS. Tab. 3.9, 3.10 a 3.11 obsahují zastoupení prvků Fe, Cu, Zr a U v oblastech tří řezů vzorkem č. 2.

Na obr. 3.24 je možné pozorovat palivo (2a - 6, 2a - 5), pokrytí (2a - 3) a matici obsahující uran (2a - 4), která s palivovým pokrytím interaguje v oblastech 2a - 1 a 2a - 2. Touto interakcí vzniká vodivé spojení (most) mezi palivovým pokrytím a vrstvou matrice obalující palivovou granuli. Zároveň dochází ke ztenčení vrstvy palivového pokrytí o více než polovinu, jak je z obr. 3.24 vlevo patrné. Vodivé spojení mezi palivovým pokrytím a palivem se navíc přelomilo, což však mohlo nastat v důsledku řezání vzorku v průběhu přípravy metalografického výbrusu. Na obr. 3.25 se nachází mezi dvěma palivovými granulami (2b - 2, 2b - 4) oblast tvořená matriční slitinou obsahující opět uran (2b - 1, 2b - 3).

K rozsáhlému ztenčení vrstvy palivového pokrytí (2c - 3, 2c - 4), místy o více než polovinu původní tloušťky, v důsledku jeho interakce s matriční slitinou obsahující uran (2c - 1, 2c - 2) došlo i na obr. 3.26. Palivová granule (2c - 5) se od vodivého spojení odlomila. Detail oblasti 2c - 6 je zobrazen na obr. 3.27, zde se znovu nachází dvě palivové granule (2d - 3, 2d - 4), mezi nimiž je přítomna matriční slitina obsahující uran (2b - 1, 2b - 3).

Obr. 3.28 zobrazuje řez vedený dolní částí vzorku, kam stekla v průběhu vysoko-teplotního ohřevu převážná část matriční slitiny. I zde je možné pozorovat místo ztenčení tloušťky palivového pokrytí, jehož detail je zobrazen na obr. 3.29 vlevo. Chemické složení této oblasti odpovídá struktuře vodivých spojení pozorovaných na předchozích výbrusech. Přestože zde nejsou viditelné palivové granule, slitina uran opět obsahuje. Obr. 3.29 vpravo představuje podrobné složení matriční slitiny s uranem. Oblasti 2f - 1, 2f - 2 a 2f - 3 jsou struktury složené převážně z uran a oblast 2f - 4 tvoří slitina z mědi a zirkonia.

Výrazné společné rysy těchto řezů zahrnují ztenčování palivového pokrytí v důsledku interakce s matriční slitinou a přítomnost uranu v této slitině, kde jeho zastoupení dosahuje hodnot 20-30 %. Pozoruhodná je také nízká přítomnost železa, jehož hodnoty nepřesahují 4 %, přestože v původní matriční slitině jeho zastoupení tvořilo 8 %. Formování oxidů zirkonia na žádném výbrusu pozorováno nebylo.

Tabulka 3.9: Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech a) a b).

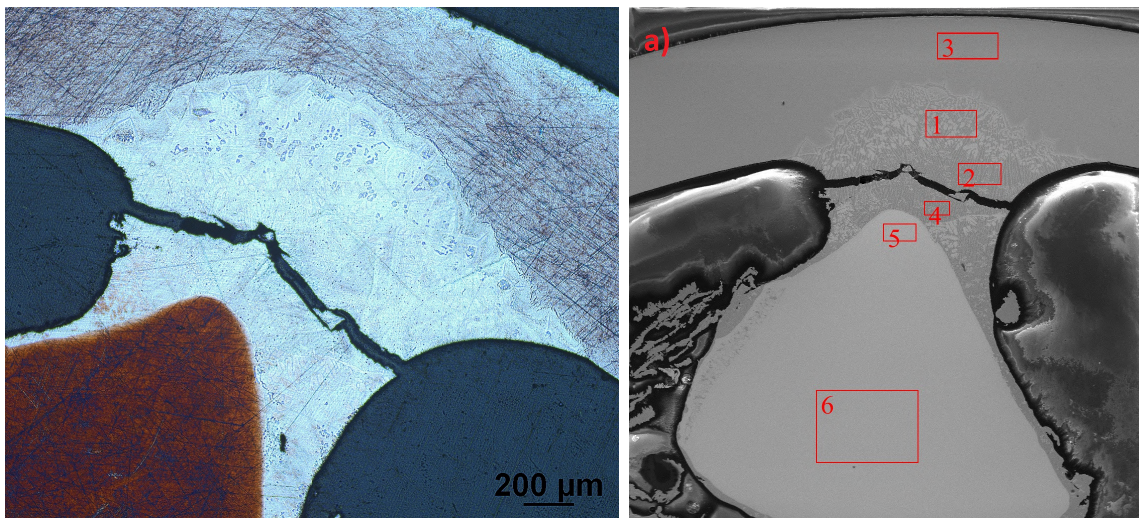
Oblast	Komponenta	Fe	Cu	Zr	U
2a - 1	Pokrytí/matrice	1,89	8,96	59,17	29,98
2a - 2	Pokrytí/matrice	3,13	12,31	60,78	23,78
2a - 3	Pokrytí	0,32	0,40	98,93	0,35
2a - 4	Matrice	2,80	12,6	61,29	23,31
2a - 5	Palivo	0,56	0,13	2,59	96,72
2a - 6	Palivo	0,29	0,34	1,91	97,47
2b - 1	Matrice	2,99	22,97	55,18	18,85
2b - 2	Palivo	0,88	0,66	2,39	96,07
2b - 3	Matrice	3,18	14,06	57,70	25,06
2b - 4	Palivo	0,29	0,42	2,61	96,68

Tabulka 3.10: Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech c) a d).

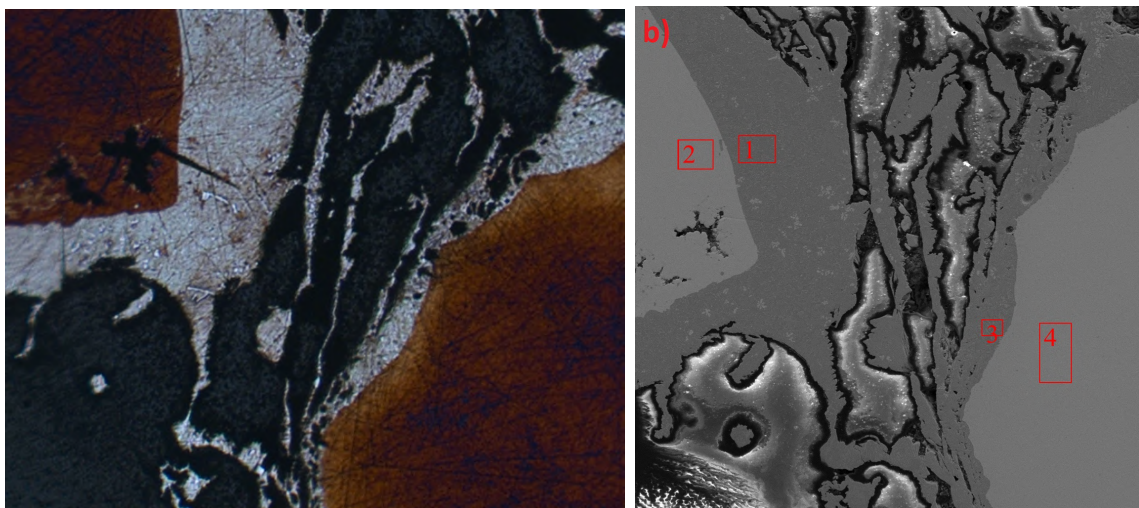
Oblast	Komponenta	Fe	Cu	Zr	U
2c - 1	Pokrytí/matrice	2,85	12,72	60,15	24,28
2c - 2	Pokrytí/matrice	2,54	12,23	61,61	23,62
2c - 3	Pokrytí	0,75	0,46	98,42	0,37
2c - 4	Pokrytí	0,69	0,33	98,65	0,34
2c - 5	Palivo	0,20	0,20	1,91	97,68
2c - 6	Matrice	3,03	17,07	56,90	23,00
2d - 1	Matrice	3,66	17,79	56,56	21,99
2d - 2	Matrice	3,40	16,39	56,95	23,26
2d - 3	Palivo	0,57	0,54	3,36	95,53
2d - 4	Palivo	0,40	0,78	1,63	97,19

Tabulka 3.11: Chemická analýza metodou EDS vzorku č. 2 po simulaci LOCA, hmotnostní koncentrace (hm. %) prvků Fe, Cu, Zr a U ve vybraných oblastech e) a f).

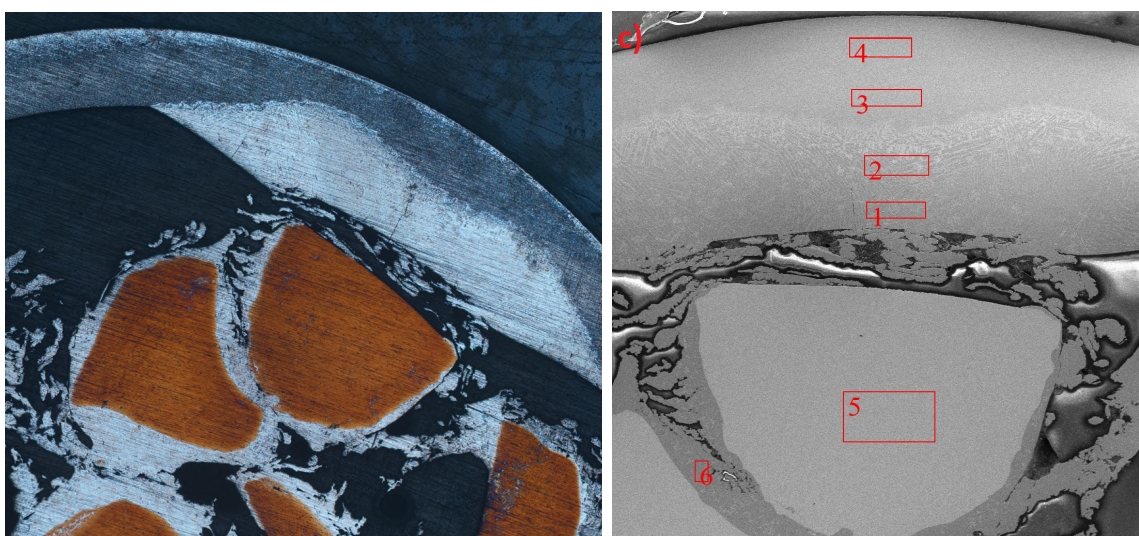
Oblast	Komponenta	Fe	Cu	Zr	U
2e - 1	Pokrytí/matrice	2,80	14,01	59,17	24,02
2e - 2	Pokrytí/matrice	3,11	13,22	60,59	23,08
2e - 3	Pokrytí/matrice	2,59	12,88	58,35	26,17
2e - 4	Pokrytí/matrice	2,55	11,21	58,85	27,39
2e - 5	Pokrytí	0,43	0,31	98,96	0,30
2e - 6	Pokrytí	0,59	0,65	98,47	0,29
2f - 1	Pokrytí/matrice	0,47	1,54	31,14	66,85
2f - 2	Pokrytí/matrice	0,74	0,87	26,70	71,70
2f - 3	Pokrytí/matrice	9,78	3,18	32,50	54,54
2f - 3	Pokrytí/matrice	0,41	19,62	78,55	1,42



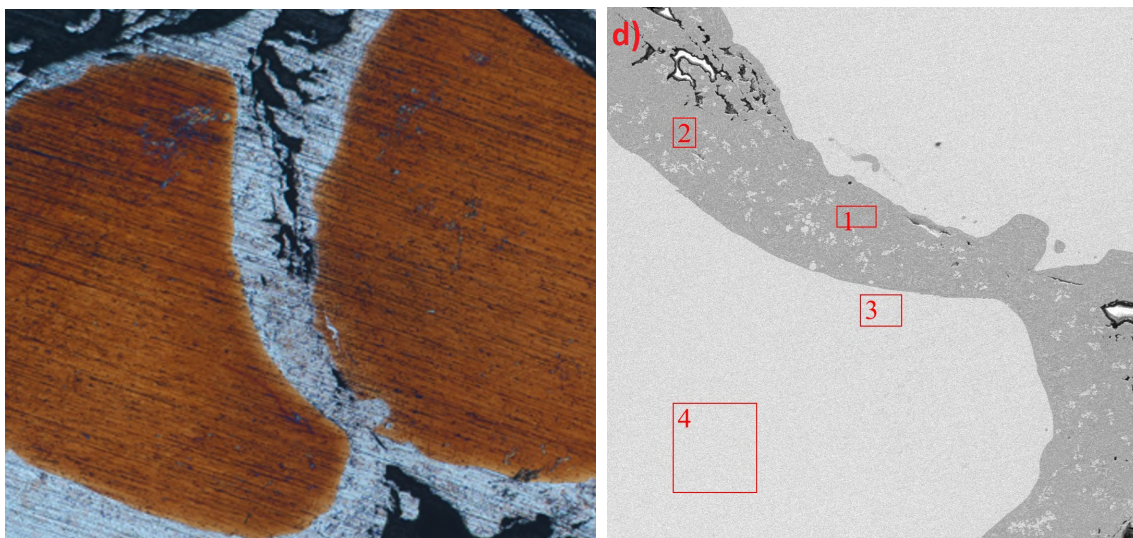
Obrázek 3.24: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 1 (a).



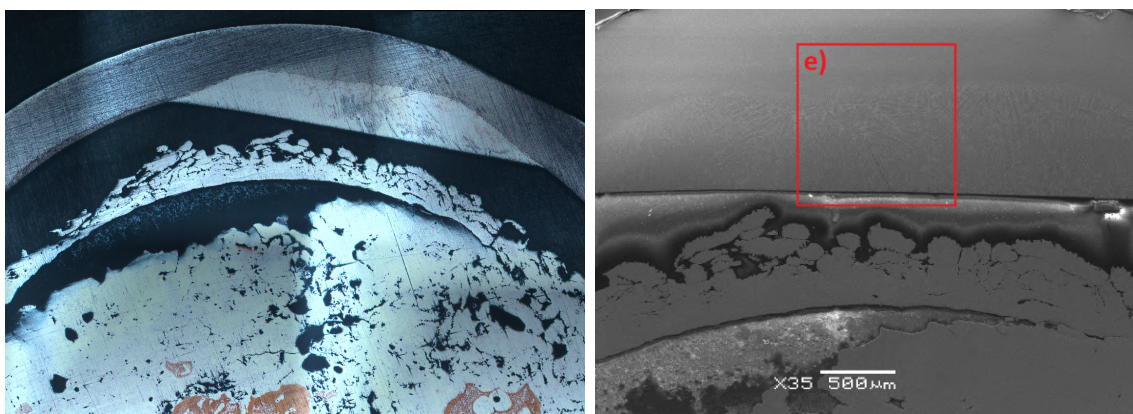
Obrázek 3.25: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 1 (b).



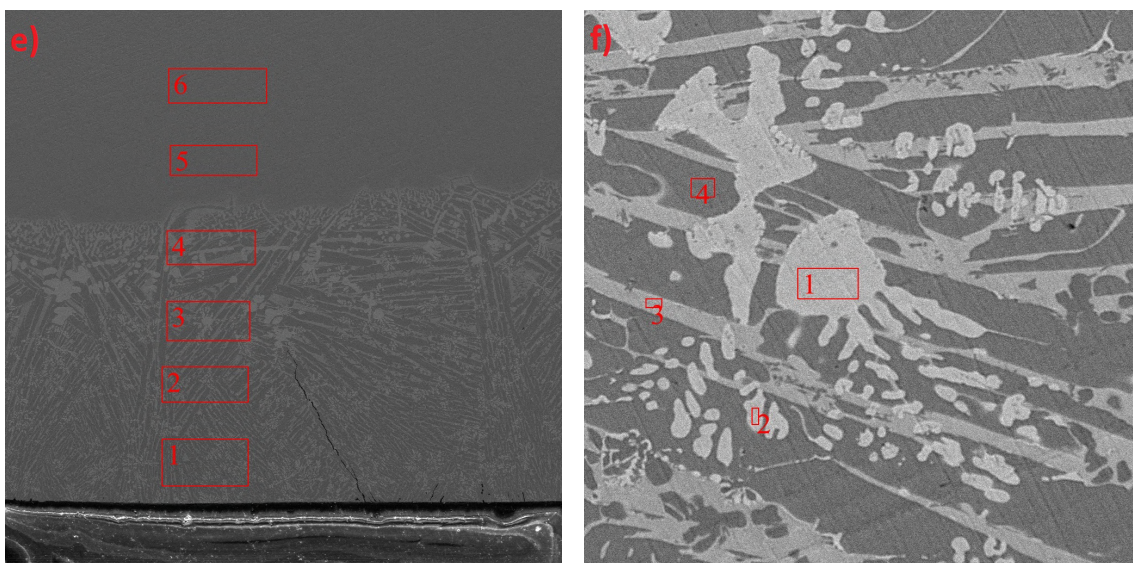
Obrázek 3.26: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 2. (c).



Obrázek 3.27: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 2 (d).



Obrázek 3.28: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 3 (e).



Obrázek 3.29: Analýza mikrostruktury vzorku č. 2 po LOCA v řezu 3 (f).

3.4 Diskuze experimentálních výsledků

Významným nálezem na metalografických výbrusech byla přítomnost uranu v matriční slitině již po procesu impregnace, kde jeho koncentrace dosahovala hodnot 20 - 30 %. Uvnitř matriční slitiny tak vznikl systém Zr-Fe-Cu-U a na jejích okrajích se zkoncentrovalo zirkonium. Z důvodu nízkého objemového zastoupení matriční slitiny ve vzorku zároveň nedošlo k obalení palivových granulí na všech místech, čímž by teplo z povrchu granulí nebylo odváděno rovnoměrně a docházelo by ke zvýšenému lokálnímu namáhání. Uran zároveň není chráněn ani před kontaktem s vodou nebo párou v případě porušení palivového pokrytí. Dále bylo při chemických analýzách pozorováno výrazné snížení koncentrace železa, avšak příčina úbytku nalezena nebyla.

Na metalografických výbrusech bylo možné dále pozorovat, že velká část matriční slitiny stekla do dolní části vzorku. To se negativně projeví na tepelně vodivých vlastnostech celého vzorku a zvýšeném lokálním materiálovém namáhání míst, kde se převážná část slitiny usadila. Stečení slitiny může být zapříčiněno přítomností slabých kapilárních sil během procesu impregnace z důvodu velkého volného objemu ve vzorku. V práci [17] bylo množství pórů přibližně poloviční ve srovnání s experimentálními vzorky popsány zde, což znamená menší kanálky mezi vnitřními komponenty, a to by tudíž vedlo k větším kapilárním silám, neboť zde platí nepřímá úměra mezi výškou kapilární elevace a velikostí kapiláry. Jako druhá možnost se nabízí úvaha, že ke stečení matriční slitiny došlo až po impregnaci vzorku v průběhu vysokoteplotního ohřevu simulujícího podmínky LOCA. Tuto myšlenku rozporuje tvrzení, že: „při vysokých teplotách, nad teplotou tavení slitiny zirkoniové matrice, dochází ke změnám v jejím složení v důsledku vnosu zirkonia z palivového pokrytí, čímž se změní charakter tohoto hluboce ternárního eutektika a dojde k výraznému nárůstu teploty tavení, což vede k jeho tuhnutí“. ([17], překlad vlastní) Nicméně významnou část koncentrace ve slitině stečené do dolní oblasti tvořil uran, přestože téměř žádné granule na řezu přítomné nebyly. Bylo by tudíž možné se domnívat, že uran se do matriční slitiny dostal již v průběhu procesu impregnace, jak bylo na metalografických výbrusech pozorováno, a při následném vysokoteplotním ohřevu nedošlo k nárůstu teploty tavení, neboť se již nejednalo o původní ternární eutektikum, ale o systém Zr-Fe-Cu-U. Tato teorie by navíc znamenala problémy z hlediska interakce matriční slitiny s palivovým pokrytím, kdy se předpokládá za vysokých teplot nárůst teploty tavení systému a následné zastavení interakce. V případě interakce systému Zr-Fe-Cu-U s palivovým pokrytím by tomu totiž tak již být nemuselo a tavení by se mohlo dále rozvíjet. Zabránit interakci systému Zr-Fe-Cu-U s palivovým pokrytím by bylo potenciálně možné přidáním procesu impregnace vnitřní stěny palivového pokrytí ještě před vlastním plněním vzorku palivovými granulemi a matriční slitinou.

Na matriční slitině Zr-Fe-Cu byla dále pozorována vrstva oxidu při hodnocení mikrostruktury vzorku ve stavu před LOCA, avšak na mikrostrukturu reprezentující stav po LOCA již tento oxid pozorován nebyl. Lze proto usuzovat, že výrobní proces vzorku č. 2 byl lepší oproti prvnímu díky přidání kroku navíc. V případě výroby vzorku č. 1 došlo k zavaření druhé zátky a poté okamžitě k impregnaci vzorku,

u vzorku č. 2 se mezi zavařením vzorku a jeho impregnací provedlo odsátí kyslíku z vnitřního objemu a následně jeho plnění argonem a natlakování na hodnotu 0,2 MPa.

Hlavním úskalím zvoleného výrobního procesu byla příprava palivových granulí mechanickým lámáním a v případě palivových špon obráběcími procesy, které jsou pro tyto účely náročné a neumožní dosahovat dostatečně malých rozměrů pro získání většího objemového zastoupení paliva v experimentálním vzorku. Velké rozdíly ve velikostech mezi palivovými granulemi a šponami z matriční slitiny také způsobují, že při procesu vibračního plnění menší a lehčí špony podemlívají uranové granule a vytlačují je ven ze vzorku. Vnitřní komponenty proto musí být i v průběhu vibrování stlačovány vnější silou, která však zhoršuje proces rovnoměrného mísení. Lepší metodou pro případnou budoucí přípravu palivových granulí je proto metoda odstředivé atomizace, která umožňuje volbou rychlosti otáčení rotačního disku měnit průměr vznikajících kulových částic. Touto metodou lze dosáhnout granulí o průměru desetin milimetrů. Při následné impregnaci musí být zároveň odstraněn veškerý vzduch jak z vnitřního objemu vzorku, tak z prostředí odporové pece, ve které ohřev probíhá. Je nutné tudíž využít vakuovou, popřípadě inertní impregnaci, která zabrání zoxidování vnitřních komponent, jak bylo demonstrováno.

V porovnání s UO_2 zůstává tento palivový systém výhodnější z pohledu vyššího obsahu uranu a vyšší tepelné vodivosti, která se projeví na nižší provozní teplotě paliva. Dalšími výhodami jsou provozuschopnost během přechodových stavů a potenciálně dosahování delší palivové kampaně v důsledku vyšší odolnosti vůči efektům ozáření. Jako problematické se naopak jeví zejména interakce paliva s chladičem v případě porušení palivového pokrytí, neboť matriční slitina nemusí granule tvořené např. kovovým uranem obalit na všech místech, nebo výrazné ztenčování palivového pokrytí při teplotách dosahujících již 1000 °C v důsledku interakce systému Zr-Fe-Cu-U s pokrytím.

Závěr

Hlavním cílem této práce byla výroba vysokohustotního disperzního palivového systému, na kterém se následně provedla sada experimentálních měření zaměřených na zkoumání jeho vlastností a chování při podmínkách havárie LOCA. Práce byla rozčleněna na tři kapitoly. První kapitola obsahovala teoretické uvedení do problematiky vysokohustotních paliv, korozního chování slitin při provozu a vysokoteplotní oxidace. Zbylé dvě kapitoly se zaměřovaly na popis výroby experimentálních vzorků, provedení experimentů a vyhodnocení obdržných výsledků.

Na začátku první kapitoly byly uvedeny cíle koncepce paliv odolných vůči haváriím (ATF), z nichž se pozornost věnovala právě vysokohustotním palivům. Popsána byla nitridová, křemíková, karbidová a kovová vysokohustotní paliva, jejich charakteristické vlastnosti a srovnání s UO_2 . Dále byla provedena rešerše postupů výroby všech těchto typů paliv. Zbytek kapitoly zahrnoval úvod do korozního chování slitin a fenomenologický popis havárie LOCA.

Druhá kapitola obsahovala seznam a charakteristiku použitých materiálů k přípravě experimentálních vzorků disperzního paliva. Vzorek byl složen z granulí čistého uranu a špon z matriční slitiny Zr-Fe-Cu, které se společně umístily do palivového pokrytí ze zirkoniové slitiny E110. Následně byl popsán postup výroby palivového segmentu, který se skládal z fáze vibračního plnění a impregnace vzorku při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$. Závěr kapitoly se věnoval metodice experimentů zaměřených na korozní chování palivových slitin a chování vzorku při vysokoteplotní oxidaci. Postexperimentální hodnocení vzorků se provádělo vizuálně, stanovením hmotnostního přírůstku a absorpce vodíku, dále určením délkové roztažnosti vzorku či deformace palivového pokrytí. Pomocí optické metalografie a chemické analýzy metodou EDS se hodnotily mikrostruktury na výbrusech vzorků.

Závěrečná třetí kapitola obsahovala výsledky experimentálních měření a jejich vyhodnocení již uvedenými metodami. V rámci korozních experimentů byla srovnána chování zirkoniových slitin E110 a Zr-Fe-Cu se slitinou Cr-Ni v podmínkách reprezentujících prostředí chladiva primárního okruhu JE a v páře. Cr-Ni slitina dosahovala jednoznačně nejnižších hodnot hmotnostních přírůstků a teoretických tloušťek oxidů. Vyroběný palivový segment byl hodnocen ve výchozím stavu, tj. po jeho přípravě zahrnující i proces impregnace, a po provedení vysokoteplotního ohřevu s teplotou $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Kombinací analýzy struktur metalografických výbrusů pomocí optického a elektronového mikroskopu a chemickou analýzou metodou EDS bylo dosaženo výsledků neobsažených a nediskutovaných v původní ruské práci [17], ze které koncept palivového segmentu pochází. Oproti zmiňované práci bylo pozoro-

váno zmenšování tloušťky původního palivového pokrytí místy o více než polovinu v důsledku jeho interakce s matriční slitinou, která po impregnaci vzorku obsahovala uran, o jehož přítomnosti se ruská práce nezmiňovala. Na mnoha místech bylo pozorováno pronikání uranu do matriční slitiny. Vznikl tak systém Zr-Fe-Cu-U, jehož chování by vyžadovalo další studium. Při postexperimentálním hodnocení byl navíc pozorován výrazný úbytek koncentrace železa přítomného v matriční slitině. Rozdíly experimentálního vzorku od ruského návrhu, které by potenciálně mohly zapříčinit tyto odlišné výsledky, byly diskutovány. Zvolený postup přípravy experimentálního vzorku v UJP PRAHA a.s. byl vyhodnocen místy jako nevhodný a byly navrženy alternativní možnosti výroby palivového segmentu.

V případě dalšího studia disperzního palivového systému sestaveného podle návrhu popsaného v této práci by bylo v první řadě potřeba zlepšit proces přípravy palivových granulí a matriční slitiny tak, aby jednotlivé součásti obou komponent dosahovaly co nejmenších rozměrů, což by vedlo ke zvýšení jejich objemového zastoupení ve vzorku. Vhodné se pro tuto potřebu jeví využití např. procesu rotační atomizace. Zvýšenou pozornost si zaslouží také další studium zmiňovaného systému Zr-Fe-Cu-U a dopady interakce tohoto systému s palivovým pokrytím na mechanickou i chemickou stabilitu pokrytí.

Literatura

- [1] European Commission. Commission Delegated Regulation (EU) Amending Delegated Regulation (EU) 2021/2139 as Regards Economic Activities in Certain Energy Sectors and Delegated Regulation (EU) 2021/2178 as Regards Specific Public Disclosures for those Economic Activities, 2022.
- [2] Nuclear Energy Agency Organisation for Economic CoOperation and Development. State of the Art Report on Light Water Reactor Accident Tolerant Fuels. NEA No. 7317, 2018.
- [3] J. Wallenius. Nitride Fuels. In *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 88–101. Elsevier, Oxford, second edition, 2020.
- [4] C. Ekberg, D. R. Costa, M. Hedberg, and M. Jolkkonen. Nitride Fuel for Gen IV Nuclear Power Systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, pages 1713–1725, 2018.
- [5] M. Streit and F. Ingold. Nitrides as a Nuclear Fuel Option. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12):2687–2692, 2005.
- [6] B. Y. Charles, G. W. C. Silva, G. S. Cerefice, K. R. Czerwinski, T. Hartmann, A. K. Burrell, and A. P. Sattelberger. Oxidative Ammonolysis of Uranium(IV) Fluorides to Uranium(VI) Nitride. *Journal of Nuclear Materials*, 374(1):75–78, 2008.
- [7] P. Malkki, M. Jolkkonen, T. Hollmer, and J. Wallenius. Manufacture of Fully Dense Uranium Nitride Pellets Using Hydride Derived Powders with Spark Plasma Sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1):548–551, 2014.
- [8] R. B. Matthews, K.M. Chidester, C.W. Hoth, R.E. Mason, and R.L. Petty. Fabrication and Testing of Uranium Nitride Fuel for Space Power Reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 151(3), 1988.
- [9] K. A. L. Gamble, J. D. Hales, T. Barani, D. Pizzocri, and G. Pastore. Behavior of U₃Si₂ Fuel and FeCrAl Cladding under Normal Operating and Accident Reactor Conditions. 2016.
- [10] A. Leenaers, J. Wight, S. Van den Berghe, H. Ryu, and J. F. Valery. U-Si Based Fuel System. In *Comprehensive Nuclear Materials*, volume 5, pages 485–498. Elsevier, Netherlands, second edition, 2020.

- [11] C. K. Kim, J. M. Park, and H. J. Ryu. Use of a Centrifugal Atomization Process in the Development of Research Reactor Fuel. *Nuclear Engineering and Technology*, 39(5):617–626, 2007.
- [12] S. C. Chandar, C.N. Venkiteswaran, R. Divakar, D. Sivayya, A. Sengupta, R. Agarwal, and H.S. Kamath. Carbide Fuel. In *Comprehensive Nuclear Materials*,, pages 102–138. Elsevier, Oxford, second edition, 2020.
- [13] N. Oi, S. Hirayama, I. Tanabe, A. Muramatsu, and T. Kawada. Preparation of High Density Uranium Nitride and Uranium Carbonitride Fuel Pellets. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 9(9):521–527, 1972.
- [14] G. Vasudevamurthy and T. W. Knight. Production of High-Density Uranium Carbide Compacts for Use in Composite Nuclear Fuels. *Nuclear Technology*, 163(2):321–327, 2008.
- [15] A. Leenaers, J. Wight, S. Van den Berghe, H. Ryu, and J. Valery. U-Mo Based Fuel System. In *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 499–530. Elsevier, Oxford, second edition, 2020.
- [16] C. R. Clark, G. A. Moore, J. F. Jue, B. H. Park, N. P. Hallinan, D. M. Wachs, and D. E. Burkes. Update on US High Density Fuel Fabrication Development. 2007.
- [17] A. Savchenko, I. Konovalov, A. Vatulin, A. Morozov, V. Orlov, O. Uferov, S. Ershov, A. Laushkin, G. Kulakov, S. Maranchak, and Z. Petrova. Dispersion Type Zirconium Matrix Fuels Fabricated by Capillary Impregnation Method. *Journal of Nuclear Materials*, 362(2):356–363, 2007.
- [18] A. M. Savchenko, A. V. Vatulin, G. V. Kulakov, K. Lipkina, V. Sorokin, A. V. Morozov, S. A. Ershov, O. I. Uferov, E. V. Mainikov, and A. Kozlov. Peculiarities of Fuel Cycle with Advanced Composite Fuel for Thermal Reactors. *Progress in Nuclear Energy*, 72:119–125, 2014.
- [19] A. M. Savchenko, A. V. Vatulin, A. V. Morozov, G. V. Kulakov, S. A. Ershov, A. V. Laushkin, S. V. Maranchak, Y. V. Konovalov, and E. K. Malamanova. Zirconium Alloys Matrix as Innovative Material for Composite Fuel. *Progress in Nuclear Energy*, 57:138–144, 2012.
- [20] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, and W. W. Scott. *Binary Alloy Phase Diagrams*, volume 1. American society for metals Metals Park, OH, 1986.
- [21] J. Krejčí. Oxidace palivového pokrytí v tepelně-chemických podmínkách jaderného reaktoru. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2018.
- [22] NETZSCH-Gerätebau GmbH. *Thermal Properties of Alloys*, 2011.
- [23] B. Heřmanský. *Bezpečnost jaderných elektráren III*. Praha, 2011.

- [24] Nuclear Energy Agency Organisation for Economic CoOperation and Development. Nuclear Fuel Behaviour in Loss of Coolant Accident (LOCA) Conditions. NEA No. 6846, 2009.
- [25] M. Bales. Regulatory Guide 1.223. U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2014.
- [26] V. Vrtílková, L. Novotný, V. Hamouz, R. Doucha, I. Tinka, J. Macek, and F. Lahovský. Practical Illustration of the Traditional vers. Alternative LOCA Embrittlement Criteria. In Nuclear Energy for New Europe 2005. Bled, Slovenia, 2005.
- [27] M. Négyesi, V. Klouček, J. Lorinčík, L. Novotný, J. Kabátová, S. Linhart, J. Adámek, J. Siegl, and V. Vrtílková. Proposal of New O_{β} Oxidation Criterion for New Types of the Zr1Nb Alloy of Fuel Claddings. Nuclear Engineering and Design, 261:260–268, 2013.
- [28] P. Van Uffelen, C. Gyóri, A. Schubert, J. van de Laar, Z. Hózer, and G. Spykman. Extending the Application Range of a Fuel Performance Code from Normal Operating to Design Basis Accident Conditions. Journal of Nuclear Materials, 383(1):137–143, 2008.
- [29] L. Baker and L. C. Just. Studies of Metal-Water Reactions at High Temperatures. III. Experimental and Theoretical Studies of the Zirconium Water Reaction. 1962.
- [30] J. V. Cathcart. Quarterly Progress Report on the Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics Program Sponsored by the NRC Division of Reactor Safety Research. 1976.
- [31] J. Krejčí, V. Vrtílková, P. Gajdoš, and D. Rada. Proposal of New Oxidation Kinetics for Sponge Base E110 Cladding Tubes Material. EPJ Nuclear Sciences & Technologies, 3:18, 2017.
- [32] Jakub Krejčí. UJP PRAHA a.s. - oddělení Zr slitin (prezentace), 2022.
- [33] R. B. Fricioni and L. Essig. Inert Gas Fusion. In Materials Characterization. ASM International, 1986.
- [34] J. Bergström. Experimental Characterization Techniques. In Mechanics of Solid Polymers, pages 19–114. William Andrew Publishing, 2015.
- [35] F. Pazdera and J. Běláč. Safety Criteria and Their Comparison between WWER and PWR, 2003.
- [36] D. V. Markov, E. A. Zvir, V. S. Polenok, V. A. Zhitelev, A. V. Strozhuik, and I. N. Volkova. State of Fuel Spent in the VVER-1000 Reactor up to a Fuel Burnup of 75 MW.day/kgU, 2011.