

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ  
PRÁCE**

**2023**

**PETR  
ČERVENKA**

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta strojní  
Ústav materiálového inženýrství



Diplomová práce

KOROZNÍ VLASTNOSTI PALIVOVÉHO POKRYTÍ SE  
ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ VŮČI HAVARIJNÍM SITUACÍM

CORROSION PROPERTIES OF ACCIDENT-TOLERANT  
FUEL CLADDING MATERIALS

AUTOR: Petr Červenka  
STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní inženýrství  
VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.

PRAHA 2023

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Červenka** Jméno: **Petr** Osobní číslo: **465340**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Výrobní inženýrství**  
Specializace: **Bez specializace**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Korozní vlastnosti palivového pokrytí se zvýšenou odolností vůči havarijním situacím**

Název diplomové práce anglicky:

**Corrosion properties of Accident-Tolerant Fuel cladding materials**

Pokyny pro vypracování:

1. Seznámení se s problematikou koroze palivového pokrytí v běžných i havarijních podmínkách a rešerše na možné koncepty pokrytí se zvýšenou odolností (tzv. ATF). 2. Stanovení vhodné metodiky pro experimentální ověření degradace mechanických vlastností. 3. Příprava vzorků palivového pokrytí se zvýšenou odolností, zejména Zr slitin s Cr povlakem. 4. Experimentální ověření korozního chování pokrytí se zvýšenou odolností, srovnání výsledků s referenčními slitinami a výsledky dostupnými v literatuře pro již testované slitiny. 5. Diskuze výsledků, vliv degradačního mechanismu na mechanické vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

BISCHOFF, Jeremy, et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding. Nuclear Engineering and Technology, 2018, 50.2: 223-228.  
PASAMEHMETOGLU, Kemal, et al. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels. Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2018.  
KREJČÍ, Jakub, et al. Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance. Nuclear Engineering and Technology, 2020, 52.3: 597-609.  
OECD, NEA, Working Group on Fuel Safety, Nuclear Fuel Behavior in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions, State-of-the-art Report. NEA/CSNI, 2009.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS**

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

**Ing. Jakub Krejčí, Ph.D. UJP PRAHA a.s.**

Datum zadání diplomové práce: **21.04.2023** Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2023**

Platnost zadání diplomové práce: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne: .....

.....

Podpis

# Abstrakt

V reakci na havárii v jaderné elektrárně Fukušima vznikl požadavek na vývoj nových materiálů odolných jaderných paliv (ATF), které kromě zvýšení jaderné bezpečnosti umožňují zlepšit provozní efektivitu palivového cyklu. V evropském prostředí je vývoj dále hnán požadavky plynoucími z návrhu evropské taxonomie, kde je využití nových materiálů jednou z podmínek financování jaderných zdrojů.

V průběhu posledních deseti let vzniklo mnoho různých konceptů, které se nacházejí v různém stádiu vývoje. Tato práce se zabývá jak experimentálním ověřením vlastností stávajícího pokrytí s ochrannou vrstvou, které je považováno za slibné řešení v krátkodobém časovém horizontu, tak i analýzou pokročilých konceptů nacházejících se teprve v rané vývojové fázi.

## Klíčová slova

ATF; Pokrytí; Povlak, Koroze; Jaderná bezpečnost; Vysokoteplotní oxidace; LOCA.

# Abstract

In response to the accident at the Fukushima nuclear power plant, there has been a requirement to develop new materials for Accident Tolerant Fuels (ATF) that, in addition to improving nuclear safety, allow for improved fuel cycle operational efficiency. In the European environment, the development is further driven by the requirements arising from the draft European taxonomy, where the use of new materials is one of the conditions for nuclear funding.

Many different concepts have emerged over the last decade and are at different stages of development. This thesis deals with both the experimental verification of the properties of the Cr-coated Zr-alloys, which is considered a promising solution in the short term, and the analysis of advanced concepts still in the early development phase.

# Keywords

ATF; Cladding; Coating; Corrosion; Nuclear Safety; High-Temperature Oxidation; LOCA.

# Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval kolegům ze společnosti UJP PRAHA a.s., kde jsem v roce 2018 dostal příležitost přidat se do výzkumného týmu Zr-slitin pod vedením Jakuba Krejčího a Věry Vrtílkové a kde jsem naměřil většinu dat k této diplomové práci. Jakubovi Krejčímu bych dále rád poděkoval za lidský přístup a nespočet užitečných rad a přínosných konverzací, za které si ho velmi vážím.

Panu docentu Cvrčkovi bych rád poděkoval za pomoc s povlakováním. Poděkování za pomoc s měřením patří mým kolegům a přátelům Adéle Chalupové, Františku Manochovi a Vojtěchovi Rozkošnému. V neposlední řadě bych rád poděkoval Milanu Semmlerovi, který mi dal příležitost věnovat se výzkumné činnosti a otevřel mi dveře do světa jaderného inženýrství, a skupině ČEZ, které vděčím za pozvání na akci Letní univerzita, kde jsem se s jádrem mohl blíže seznámit.

Dovolte mi poděkovat i ČVUT za umožnění všech studijních výjezdů a panu proděkanovi Řezníčkovi za pomoc s jejich zařizováním. Rovněž bych rád poděkoval nadačním fondům *Nadání Josefa, Marie a Zdenky Hlávkových* a *The Scholar Foundation* za poskytnutí finanční podpory pro uskutečnění studijního výjezdu na The Hong Kong Polytechnic University, který mě obohatil nejen studijně, ale také mi pomohl otevřít dveře dále do světa. Martinovi Ševečkovi jsem vděčný za zprostředkování studijní stáže na Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Velmi si vážím vřelého a inspirativního prostředí ve výzkumném týmu profesora Koroushe Shirvana a Arunkumara Seshadriho. Děkuji za pozvání do Cambridge, MA a především děkuji svým kolegům za všechna školení, zácvik, podporu při provádění experimentů a cenné podněty k další výzkumné práci.

Závěrečné poděkování patří rodině a přátelům, kteří tolerují moje zahraniční nadšení a vždycky mě rádi uvítají zpátky doma.

# Obsah

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 1   | Úvod.....  | 15  |
| 2   | Teoretická část.....                                   | 16  |
| 2.1 | Úvod do problematiky palivového pokrytí.....           | 16  |
| 2.2 | Materiály palivového pokrytí.....                      | 17  |
| 2.3 | Podstatné jevy typické pro zirkoniové pokrytí.....     | 19  |
| 2.4 | Havárie se ztrátou chladiva.....                       | 26  |
| 2.5 | Paliva se zvýšenou odolností.....                      | 30  |
| 3   | Experimentální část.....                               | 45  |
| 3.1 | Příprava vzorků a depozice povlaku.....                | 46  |
| 3.2 | Dlouhodobé korozní experimenty v autoklávech.....      | 47  |
| 3.3 | Vysokoteplotní oxidace v páře.....                     | 48  |
| 3.4 | Vysokoteplotní creep.....                              | 50  |
| 3.5 | Sekundární hydridace.....                              | 55  |
| 3.6 | Koroze v dynamickém autoklávu.....                     | 57  |
| 3.7 | Tepelné zpracování.....                                | 58  |
| 4   | Výsledky experimentů a jejich diskuze.....             | 60  |
| 4.1 | Dlouhodobé korozní zkoušky.....                        | 60  |
| 4.2 | Vysokoteplotní oxidace – difuze, chemické profily..... | 60  |
| 4.3 | Zkoušky vnitřním přetlakem do roztržení.....           | 64  |
| 4.4 | Sekundární hydridace.....                              | 70  |
| 4.5 | Shrnutí první poloviny experimentální části.....       | 72  |
| 4.6 | Koroze v dynamickém autoklávu.....                     | 74  |
| 4.7 | Tepelné zpracování.....                                | 82  |
| 4.8 | Shrnutí druhé poloviny experimentální části.....       | 84  |
| 5   | Závěr.....   | 86  |
| 6   | Budoucí směřování výzkumu.....                         | 87  |
|     | Seznam použité literatury.....                         | 89  |
|     | Seznam výsledků výzkumné činnosti.....                 | 104 |



# Seznam použitých symbolů, značek a veličin

| Značka        | Veličina (jednotka)   |
|---------------|---|
| Q             | Aktivační energie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                      |
| t             | Čas (s)   |
| $\varepsilon$ | Deformace (% nebo -)  |
| L             | Délka (mm)  |
| n             | Exponent kinetiky oxidace   |
| m             | Hmotnost (kg)   |
| $\alpha$      | Koeficient lineární roztažnosti ( $\text{K}^{-1}$ )                       |
| R             | Molární plynová konstanta $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ |
| $\sigma$      | Napětí ve stěně vzorku (MPa)  |
| V             | Objem ( $\text{m}^3$ )  |
| S             | Plocha ( $\text{m}^2$ )   |
| r             | Poloměr (mm, resp. $\mu\text{m}$ )  |
| $\lambda$     | Tepelná vodivost ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )       |
| T             | Teplota ( $^{\circ}\text{C}$ nebo K)                                      |
| p             | Tlak (Pa nebo torr)   |
| D             | Tloušťka stěny vzorku (mm)  |
| OD            | Vnější průměr (mm)  |
| ID            | Vnitřní průměr (mm)   |
| $\sigma_a$    | Účinný průřez pro absorpci ( $\text{m}^2$ , barn)                         |

# Seznam použitých zkratek

| Zkratka | Popis  |
|---------|--|
| ATF     | Paliva se zvýšenou odolností („Accident Tolerant Fuels“)   |
| AZ      | Aktivní zóna   |
| BSE     | Zpětně odražené elektrony („Backscattered Electrons“)  |
| BWR     | Varný reaktor („Boiling Water Reactor“)  |
| CP      | Cathcart-Pawel, výpočtová korelace   |
| CVD     | Chemická depozice z plynné fáze („Chemical Vapor Deposition“)  |
| ČVUT    | České vysoké učení technické v Praze   |
| DOE     | Ministerstvo energetiky Spojených států amerických („Department of Energy“)                                    |
| E110    | Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb používané v reaktorech VVER  |
| E635    | Protikoroziční konstrukční slitina používaná v reaktorech VVER např. pro řídicí tyče                           |
| E-ATF   | Označení krátkodobě dosažitelného pokročilého paliva („Enhanced-Accident Tolerant Fuel“) společností Framatome |
| ECR     | Ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí („Equivalent Cladding Reacted“)                          |
| EDS     | Energiově disperzní spektroskopie („Energy Dispersive Spectroscopy“)   |
| EU      | Evropská unie  |
| FIB     | Fokuzovaný iontový svazek („Focused Ion Beam“)   |
| FJFI    | Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská   |
| FS      | Fakulta strojní  |
| GE      | General Electric   |
| GEH     | GE Hitachi Nuclear Energy (partnerství firem General Electric a Hitachi)                                       |
| HTR-PM  | Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor („High-Temperature Gas-Cooled Reactor“)                                 |
| IAEA    | Mezinárodní agentura pro atomovou energii („International Atomic Energy Agency“)                               |
| IGF     | Metoda stanovení obsahu vodíku fúzí v inertním plynu „Inert Gas Fusion“  |
| JE      | Jaderná elektrárna   |
| JZ      | Jaderné zařízení   |
| KIT     | Karlsruhe Institute of Technology  |
| LB-LOCA | Velká havárie se ztrátou chladiva („Large Break Loss of Coolant Accident“)                                     |
| LCVD    | Modifikovaný proces CVD („Laser Chemical Vapor Deposition“)  |
| LOCA    | Havárie se ztrátou chladiva („Loss of Coolant Accident“)   |
| LTA     | Testovací palivový soubor („Lead Test Assembly“)   |
| LTR     | Testovací palivová tyč („Lead Test Rod“)   |

|       |  |
|-------|--|
| M5    | Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb používané v reaktorech PWR   |
| MIT   | Massachusetts Institute of Technology  |
| MITR  | Výzkumný reaktor na Massachusetts Institute of Technology  |
| MIR   | Ruský výzkumný reaktor   |
| NRC   | Americká jaderná regulační komise („Nuclear Regulatory Commission“)  |
| PCI   | Souhrnné označení jevů vznikajících v důsledku interakcí mezi tabletami a pokrytím („Pellet Cladding Interaction“)                         |
| PCT   | Nejvyšší teplota palivového pokrytí dosahována při havárii LOCA („Peak Cladding Temperature“)  |
| PIE   | Klasifikace experimentů a měření na ozářených materiálech v důsledku omezené manipulace s takovými vzorky („Post Irradiation Examination“) |
| PVD   | Fyzikální depozice z plynné fáze („Physical Vapor Deposition“)   |
| PWR   | Tlakovodní reaktor východního typu („Pressurized Water Reactor“)   |
| RCT   | Prstýnková tlaková zkouška („Ring Compression Test“)   |
| SEM   | Skenovací elektronový mikroskop („Scanning Electron Microscope“)   |
| SÚJB  | Státní úřad pro jadernou bezpečnost  |
| TEM   | Transmisní elektronový mikroskop („Transmission Electron Microscope“)  |
| TRL   | Úroveň technologické připravenosti („Technology Readiness Level“)  |
| UJP   | Společnost UJP PRAHA a.s.  |
| ÚMI   | Ústav materiálového inženýrství  |
| USA   | Spojené státy americké   |
| VVER  | Tlakovodní reaktor východního typu („ <i>водо-водяной энергетический реактор</i> “)  |
| WDS   | Vlnově disperzní spektroskopie („Wavelength Dispersive Spectroscopy“)  |
| WEC   | Westinghouse Electric Company  |
| WG    | Hmotnostní přírůstek („Weight Gain“)   |
| XRD   | Rentgenová difrakční analýza („X-ray Diffraction“)   |
| ZIRLO | Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Sn-1%Nb-0.1%Fe, v pozdější optimalizované verzi zvané ZIRLO opt.  |
| Zry-2 | Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1.5%Sn-0.12%Fe-0.05%Ni-0.1%Cr, též Zircaloy-2   |
| Zry-4 | Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1.5%Sn-(0.2-0.3%)Fe,Cr, též Zircaloy-4  |
| 42XNM | Chrom-niklová slitina ruské výroby   |

# Seznam obrázků

|   |    |
|---|----|
| Obr. 1: Schéma palivového souboru reaktoru VVER-1000 [1], přeloženo. ....   | 16 |
| Obr. 2: Schématické znázornění koroze zirkoniových slitin za běžných provozních podmínek, patrná kubická kinetika s přechodem „breakaway“ [21], přeloženo. ....   | 20 |
| Obr. 3: Původní Zuzekův H-Zr diagram [25] doplněný o přehled krystalických mřížek a rozložení hydridů [26].....   | 22 |
| Obr. 4: Srovnání fázové transformace slitin s cínem Zircaloy-4 a niobem Zr-1%Nb [36].....   | 23 |
| Obr. 5: Závislost přechodu $\alpha$ -Zr fáze v $\beta$ -Zr fázi v závislosti na rychlosti a směru teplotní změny pro slitinu M5, model na základě kalorimetrického profilu (vlevo), experimentální ověření (vpravo) [37]. ....  | 24 |
| Obr. 6: Charakteristická mikrostruktura (vlevo) a koncentrace kyslíku (vpravo) v řezu stěnou palivového pokrytí [39].....   | 25 |
| Obr. 7: Typický průběh havárie se ztrátou chladiva LB-LOCA s vyznačenými jevy zmiňovanými v této práci. ....  | 27 |
| Obr. 8: Schématické zobrazení degradačních jevů vedoucích k selhání pokrytí při havárii se ztrátou chladiva [43]. ....  | 28 |
| Obr. 9: Teplotní průběh semi-integrálního testu [44] s možným působením zatížení (čárkovaně), přeloženo.....  | 29 |
| Obr. 10: Možné koncepty paliv se zvýšenou odolností [46].....   | 31 |
| Obr. 11: Shrnutí poznatků o chování FeCrAl s navrhovaným pásmem optimálního složení podle Chang et al. [87].....  | 37 |
| Obr. 12: SEM mikrostruktura a distribuce legujícího hliníku (světlo) v substrátu $U_3Si_2$ , koncentrace 1,8 % Al nahoře (a – mikrokystal. $U_3Si_2$ , b – nanokystal. $U_3Si_2$ ), 7,2 % Al dole (c – vyžháno, mikrokystal. $U_3Si_2$ , d – po sintrování, nanokystal. $U_3Si_2$ ) [108]. .... | 40 |
| Obr. 13: Schéma struktury „microcell“ pelety $UO_2$ [109]. ....   | 40 |
| Obr. 14: Plán ozařování konceptů ATF v komerčních JE [95]. ....   | 42 |
| Obr. 15: Teplota v „microcell“ peletách během ozařování v Haldenu [123]. ....   | 44 |
| Obr. 16: Rozdělení a zaměření experimentů prováděných v rámci této diplomové práce. ....  | 46 |
| Obr. 17: Stanovení tloušťky povlaku metodou kalotest (vlevo) a tvorba vrypu (vpravo)....  | 47 |
| Obr. 18: Experimentální rozmístění vzorků na stojanech pro dlouhodobé korozní experimenty v autoklávech. ....   | 48 |
| Obr. 19: Experimentální zařízení pro provádění zkoušek vysokoteplotní oxidace v páře; vlevo schéma , vpravo skutečné zařízení. ....   | 49 |
| Obr. 20: Schéma uzavření pomocí technologie Swagelok. ....  | 51 |
| Obr. 21: Vzorek uzavřený technologií „swagelok“ před vysokoteplotní expozicí. Přiložený termočlánek (vlevo), přiložený a přibodovaný termočlánek (vpravo). ....   | 52 |
| Obr. 22: Hlavní polohy pro stanovení deformace. ....  | 53 |
| Obr. 23: Měření plochy trhliny pomocí programu ImageJ. ....   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| Obr. 24: Lokalizace měření průměru ve vzdálenosti 10 mm a 20 mm od okraje prasknutí a ve vzdálenosti 30 mm a 40 mm od středu prasknutí vzorku. ....                         | 55 |
| Obr. 25: Schématické zobrazení sekundární hydridace. ....   | 56 |
| Obr. 26: Vysokoteplotní, vysokotlaká smyčka („CRUD loop“). ....   | 57 |
| Obr. 27: Umístění vzorků do dynamického autoklávu. ....   | 58 |
| Obr. 28: Výsledky dlouhodobých hmotnostních přírůstků pro referenční slitinu a slitinu s Cr povlakem, měření obsahu vodíku znázorněno křížky. ....                          | 60 |
| Obr. 29: Vzorek bez vrypu, 9 min oxidace, WDS profil kolmý k povrchu. ....  | 61 |
| Obr. 30: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil kolmý k povrchu (vryp). ....  | 62 |
| Obr. 31: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil kolmý k povrchu (mimo vryp). ....   | 63 |
| Obr. 32: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil rovnoběžný s povrchem (mimo vryp). ....   | 63 |
| Obr. 33: Popis ztráty ochranné funkce povlaku v průběhu vysokoteplotní oxidace podle Bracheta [137], autorem doplněno o příslušné mikroskopické snímky z databáze UJP. .... | 64 |
| Obr. 34: Závislost napětí na teplotě selhání. Referenční vzorky a vzorky s povlakem na bázi Cr v porovnání s modely NUREG-0630 a TRANSURANUS. ....                          | 65 |
| Obr. 35: Závislost maximální deformace na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo). ....   | 66 |
| Obr. 36: Závislost uniformní deformace na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo). ....   | 66 |
| Obr. 37: Závislost plochy prasknutí na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo). ....  | 67 |
| Obr. 38: Závislost napětí při selhání <i>σburst</i> a maximální deformace <i>εmax</i> na teplotě selhání ve srovnání s dostupnou literaturou pro slitinu M5 [37]. ....      | 68 |
| Obr. 39: Souhrnná závislost počtu trhlin na deformaci. ....   | 69 |
| Obr. 40: Počet trhlin v závislosti na velikosti deformace pro 4 různé polohy. ....  | 70 |
| Obr. 41: Analýza vzorku (světelná mikroskopie, stanovení obsahu vodíku) po sekundární hydridaci v dílčích segmentech. ....  | 71 |
| Obr. 42: Změna hmotnosti po 70 dnech expozice. ....   | 75 |
| Obr. 43: Analýza na průřezu vzorku Zircaloy-4 před expozicí. ....   | 75 |
| Obr. 44: Analýza na průřezu vzorku Zircaloy-4 po expozici. ....   | 76 |
| Obr. 45: Analýza na slitině ZIRLO s povlakem před expozicí. ....  | 77 |
| Obr. 46: Analýza na slitině ZIRLO s povlakem po expozici. ....  | 77 |
| Obr. 47: Analýza na CVI kompozitu SiC/SiC před expozicí. ....   | 78 |
| Obr. 48: Analýza na CVI kompozitu SiC/SiC po expozici. ....   | 79 |
| Obr. 49: Analýza na kompozitu SiC/SiC s Mo vyztuženým Cr povlakem před expozicí. ....   | 79 |
| Obr. 50: Analýza na kompozitu SiC/SiC s Mo vyztuženým Cr povlakem po expozici. ....   | 80 |
| Obr. 51: Analýza na kompozitu SiC/SiC s FeCrAl povlakem před expozicí. ....   | 81 |
| Obr. 52: Analýza na kompozitu SiC/SiC s FeCrAl povlakem po expozici. ....   | 82 |
| Obr. 53: Profily všech 8 vzorků z analýzy XRD, vyznačen odlišný profil pro vzorek ohříváný ve vakuu za teploty 900 °C. ....   | 83 |
| Obr. 54: Pawleyho fit, Rwp faktor <12, vzorek ohříváný ve vakuu za teploty 900 °C. ....   | 84 |

*„An academic reactor or reactor plant almost always has the following basic characteristics: (1) It is simple. (2) It is small. (3) It is cheap (4) It is light. (5) It can be built very quickly. (6) It is very flexible in purpose ('omnibus reactor'). (7) Very little development is required. It will use mostly off-the-shelf components. (8) The reactor is in the study phase. It is not being built now.*

*On the other hand, a practical reactor plant can be distinguished by the following characteristics: (1) It is being built now. (2) It is behind schedule. (3) It is requiring an immense amount of development on apparently trivial items. Corrosion, in particular, is a problem. (4) It is very expensive. (5) It takes a long time to build because of the engineering development problems. (6) It is large. (7) It is heavy. (8) It is complicated.“*

**Hyman G. Rickover, 5. června 1953**

Admirál námořnictva Spojených států amerických

Vedoucí programu jaderného pohonu v americkém námořnictvu stojící rovněž za rozvojem komerčního užití jaderné energie a výstavbou elektrárny Shippingport.

# 1 Úvod

V posledním desetiletí výrazně akceleroval výzkum nových materiálů jaderného paliva se zvýšenou odolností vůči havarijním situacím. Jedním z hybatelů výzkumu je evropské nařízení o taxonomii z ledna 2023, které využití nových odolných materiálů na jaderných elektrárnách přímo vyžaduje.

V prvotních letech výzkumu bylo představeno mnoho různých konceptů, které byly následně rozděleny na základě jejich technologické připravenosti na krátkodobě dosažitelné a dlouhodobé. Na základě prvotních dat se zdá, že krátkodobé koncepty přináší určité zlepšení proti současným materiálům, skokový pokrok však přináší až implementace nových materiálů.

Jaderný průmysl je založen v první řadě na bezpečnosti. Jakákoli materiálová změna tak musí projít komplexním procesem testování a licencování. Krátkodobé koncepty jsou založené na evoluci současných materiálů, proto je tento proces výrazně snazší. Za nejpokročilejší dosažitelný koncept se řadí využití Cr povlaku stávajícího pokrytí.

Novým materiálem může být nová slitina na bázi chromu (či niklu), případně využití zcela nového, kompozitního materiálu. U těchto nových konceptů lze očekávat skokový posun co se vlastností týče, škála nezodpovězených otázek je však mnohem širší – od hledání optimálního složení až po samotnou výrobní technologii.

Tématem této práce jsou v první části Cr povlaky Zr slitin s cílem sběru nezbytných dat pro využití tohoto konceptu v krátkodobém horizontu. Tato práce si dává za cíl experimentálně ověřit vlastnosti Zr pokrytí s Cr vrstvou v podmínkách dlouhodobé koroze za provozních podmínek. Dalším cílem je sledování materiálových změn v podmínkách hypotetické havárie se ztrátou chladiva za použití existujících metodik umožňujících srovnání se současnými materiály. Snahou práce je změřit deformační charakteristiky povlakovaného pokrytí, kvantifikovat míru rozpraskání povlaku a podrobně určit, jaké doprovodné jevy rozpraskání povlaku přináší.

Druhá část práce se věnuje pokročilejším konceptům pokrytí na bázi kompozitu SiC. Jedním z hlavních nedostatků tohoto pokrytí je jeho dekompozice ve vodném prostředí. Využití povlaků chromu, případně osahujících chrom, bývá navrhováno jako možné řešení. Práce si dává za cíl ověřit pokročilé koncepty (povlakovaného) kompozitního pokrytí v podmínkách reaktorové koroze.

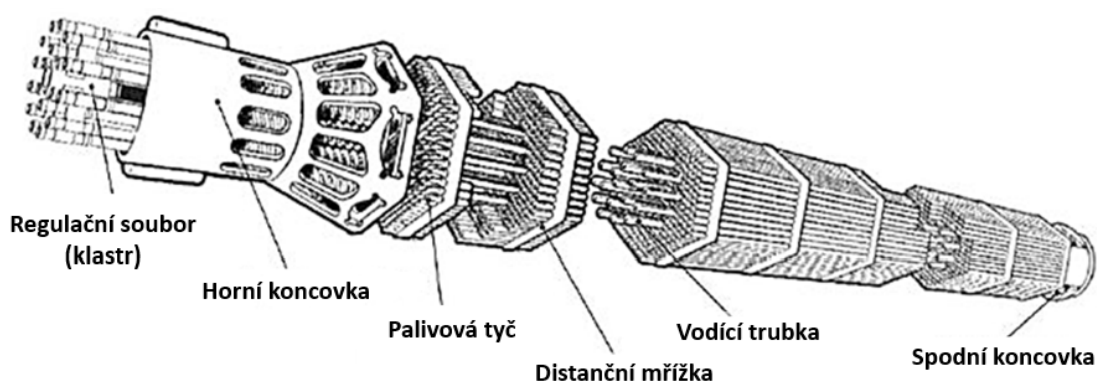
Cíle této práce jsou stanoveny tak, aby práce přinášela odpovědi důležité jak pro aktuálně stěžejní otázky jaderné energetiky, tak měla přínos i v oblasti dlouhodobého výzkumu.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Úvod do problematiky palivového pokrytí

Palivové pokrytí je nejdůležitější bezpečnostní bariérou štěpných jaderných reaktorů, jelikož zadržuje radioaktivní štěpné produkty. Zjednodušeně si jej můžeme představit jako vnější obalový materiál jaderného paliva, kterým jsou pelety  $UO_2$  nacházející se uvnitř těchto tyčí. V průběhu palivové kampaně dochází k rozpraskání těchto pelet a vzniku převážně plyných produktů štěpení, zachování integrity palivového pokrytí je tedy klíčové z hlediska jaderné bezpečnosti.

Otázka zachování integrity se tudíž netýká pouze období samotné palivové kampaně, avšak zahrnuje též období následného skladování vyhořelého paliva, bezpečnou manipulaci a případně i další přepracování. Právě degradace mechanických vlastností pokrytí patří mezi jedny z hlavních otázek na cestě k vyššímu vyhoření paliva.



Obr. 1: Schéma palivového souboru reaktoru VVER-1000 [1], přeloženo.

Palivová tyč je základem palivového elementu, příp. palivového souboru, viz Obr. 1. V něm se axiálně pohybují absorpční tyče, jejichž zasouváním se zvyšuje absorpce neutronů a snižuje se tak výkon reaktoru. Pohyb probíhá uvnitř vodících trubek. Správná geometrie palivového souboru je zajištěna distančními elementy, pružinami a koncovkami. Vzhledem k vysokému tlaku a proudu chladiva v aktivní zóně dochází v průběhu kampaně ke značnému mechanickému namáhání palivového pokrytí.

V českém prostředí se setkáváme s tlakovodními reaktory východního typu označovanými VVER (z ruštiny „Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor“). Spolu s reaktory západního typu PWR (z angl. „Pressurized Water Reactor“) čítají tlakovodní reaktory zhruba dvě třetiny všech přibližně 440 komerčně provozovaných reaktorů v roce 2023.

Třebaže historicky nalezneme jisté konstrukční odlišnosti mezi reaktory typu VVER a PWR, jmenuji např. horizontální parogenerátory a hexagonální palivové soubory,



standardně v této práci hovoříme souhrnně o tlakovodních reaktorech. Druhou nejzastoupenější skupinou jsou jednookruhové varné reaktory BWR (z angl. „Boiling Water Reactor“) vyvinuté v USA, odkud byly dále exportovány především do Švédska, Německa a Japonska.

## 2.2 Materiály palivového pokrytí

Hlavním a v současnosti jediným materiálem palivového pokrytí jsou zirkoniové slitiny tvořeny přibližně z 98 % zirkoniem vysoké čistoty a legujícími prvky (např. niob, cín, chrom, nikl...). Zirkonium se vyznačuje dobrým kompromisem vlastností, ze kterých jmenuji následující:

- **Nízký účinný průřez pro absorpci tepelných neutronů** (0,18 barn) zajišťující vhodné podmínky z pohledu reaktorové fyziky a efektivity provozu. Tato vlastnost byla dále podpořena snížením obsahu nežádoucího hafnia, jehož účinný průřez je zhruba 600krát vyšší (115 barn) [2].
- **Dobré materiálové vlastnosti**, především korozní odolnost, mechanická pevnost, houževnatost a odolnost vůči radioaktivnímu záření.
- **Vysoká tepelná vodivost** potřebná pro přenos tepla generovaného štěpnou reakcí uvnitř palivové tyče vnějšimu proudu chladiva.

Nevýhodou zirkonia je jeho náchylnost k absorpci vodíku a následnému vodíkovému zkřehnutí. To je rovněž jedním ze zásadních parametrů limitujícím současnou využitelnost paliva, jelikož jedním z klíčových požadavků na palivové pokrytí je zachování jeho tažnosti, která pomáhá zajišťovat jeho funkci jakožto primární bariéry úniku štěpných produktů do okolí. Druhou významnou nevýhodou je oxidace a produkce vodíku za vysokých teplot v případě vysoce nepravděpodobné havárie se ztrátou chladiva.

Konkrétně se jedná o silně exotermickou reakci, kdy povrch vzorku oxiduje, což samo o sobě vede k degradaci mechanických vlastností, vedlejším produktem je navíc expandující vodík, který může vést k havárii jako v případě elektrárny Fukushima Daiichi v roce 2011.

Zirkonium spolu s beryliem, hliníkem a korozivzdornými ocelmi bylo uvažováno jako potenciální materiál pro užití v jaderném průmyslu již v roce 1946. Prvotnímu rozvoji (minimálně na americké straně) bránila vysoká cena, omezené výrobní kapacity a vysoký záchyt neutronů naměřený v běžně vyskytované slitině s 2% obsahem hafnia [3].

V 50. letech bylo zirkonium zamýšleno pro užití v lodích a ponorkách a komerční reaktory v následující dekádě využívaly pokrytí z korozivzdorné austenitické oceli. Klesající

cena zirkonia a jeho nezbytného zpracování na požadovanou čistotu způsobily kompletní přechod k zirkoniovým slitinám v komerčních reaktorech v 70. letech minulého století.

Již v počátcích bylo provedeno několik zásadních chemických změn (snížení obsahu hafnia, přidání drobného obsahu železa a cínu) vedoucí k optimalizaci neutronových a mechanických vlastností [4]. Výsledkem těchto změn jsou ustálené slitiny Zircaloy-2 (BWR, konec 50. let) obsahující přibližně 1,5 % - 2 % cínu a malé množství dalších prvků jako je železo, chrom a nikl a Zircaloy-4 (PWR, počátek 60. let), která neobsahuje nikl a má mírně zvýšený obsah železa za účelem snížení absorpce vodíku [5].

Tyto slitiny i přes více než 60leté stáří dodnes představují referenci pro množství nově naměřených dat a stále nachází své uplatnění. Mezi jejich hlavní výhody patří provozní spolehlivost, zkušenosti s užíváním těchto slitin v průběhu mnoha desetiletí, kompatibilita se stávající infrastrukturou a schválení regulačními orgány.

V následujících dekádách docházelo k optimalizaci výrobního procesu, mírné modifikaci složení a snižování obsahu nečistot v reakci na provozní poznatky. V západním světě lze za nejvýznamnější modifikaci považovat přidání 1 % niobu proti starším slitinám Zircaloy zlepšující korozní odolnost za provozních teplot a mechanické vlastnosti po případném vysokoteplotním přechodu. Výsledkem je např. francouzská slitina M5 (Areva) [6] či americká slitina ZIRLO a její optimalizovaná verze ZIRLO opt. (Westinghouse) [7]. Ruské pokrytí v reaktorech VVER zvané E110 obsahovalo 1 % niobu již od počátku.

Vzhledem k podobnému složení lze na slitině E110 dobře demonstrovat vliv výrobního procesu. Vysoké čistoty lze dosáhnout energeticky náročným procesem termického rozkladu  $ZrI_4$  (Jodidový proces) [8], pro vysokou energetickou náročnost se však tato metoda nepoužívá. Tradiční výrobou slitiny E110 a modifikované E110M byl elektrolytický proces z roztavených solí  $K_2ZrF_6$ . Při elektrolytickém procesu v materiálu zůstávají nečistoty. Vliv nečistot vyšel najevo při srovnání elektrolytické slitiny E110 se slitinou M5 o podobném složení získanou Krollovým procesem [9, 10]. Nečistoty přítomné ve slitině E110 vedly k odlišné kinetice oxidace za vysokých teplot, zejména zvýšené absorpci vodíku za vysokých teplot.

V současnosti optimální složení a nízký obsah nečistot představuje slitina E110G (houba, z ruštiny „gubka“) [8, 11], která vzniká Krollovým procesem, kdy dochází k redukci  $ZrCl_4$  pomocí roztaveného hořčíku a výsledkem je porézní zirkoničitá houba (angl. „sponge“), která je následně rozdrčena a poté je připraven ingot. V literatuře se o takto připravené slitině hovoří jako o zirkoniu z houby.

Různí výrobci používají různé komerční názvy v závislosti na výrobním procesu a optimalizovaném složení, v následující tabulce (Tab. 1) jsou shrnuty nejvýznamnější používané slitiny. Pro úplnost jsou v tabulce obsaženy i slitiny používané pro další komponenty v AZ, např. řídicí tyče, jako je tomu v případě slitiny E635 [12].

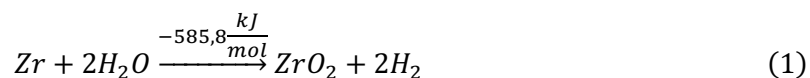
Tab. 1: Hmotnostní složení nejvýznamnějších slitin v jaderné energetice, obsah Zr do rovnováhy [5, 7, 11–14].

|                   | <i>Sn</i> | <i>Fe</i> | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> | <i>O</i> | <i>Hf</i> | <i>Nb</i> |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| <i>Zry-2</i>      | 1,2       | 0,07      | 0,05      | 0,03      | 0,09     | <0,01     |           |
|                   | 1,7       | 0,2       | 0,15      | 0,08      | 0,16     |           |           |
| <i>Zry-4</i>      | 1,4       | 0,18      | 0,07      |           | 0,09     | <0,005    |           |
|                   | 1,6       | 0,24      | 0,13      |           | 0,16     |           |           |
| <i>ZIRLO</i>      | 1         | 0,1       | 0,03      | 0,03      | 0,12     | 0,004     | 1,01      |
|                   |           |           | 0,14      | 0,14      |          |           |           |
| <i>ZIRLO opt.</i> | 0,67      | 0,11      |           |           | 0,12     |           | 1,04      |
| <i>M5</i>         |           | 0,05      | 0,015     |           | 0,11     |           | 1         |
| <i>E110</i>       |           | 0,05      |           |           | 0,07     | 0,004     | 1         |
| <i>E110M</i>      |           | 0,12      |           |           | 0,12     |           | 1         |
| <i>E635</i>       | 1,2       | 0,4       |           |           | 0,08     | 0,04      | 1         |

### 2.3 Podstatné jevy typické pro zirkoniové pokrytí

V následujících podkapitolách jsou uvedeny vybrané významné jevy související s degradací mechanických vlastností palivového pokrytí za běžných či havarijních podmínek. Důraz je kladen na jevy potřebné k pochopení experimentů prováděných v další části této práce, případně na jevy významné pro pochopení důležitosti vývoje paliv se zvýšenou odolností.

Jedním z největších nedostatků zirkonia je exotermická reakce (1) při kontaktu s vodou způsobující korozi za běžných podmínek a urychlující oxidaci v případě havarijních stavů. Intenzita reakce roste s teplotou a množstvím generovaného tepla v případě zvýšených teplot (havarijní stavy) je srovnatelné s produkovaným zbytkovým teplem.

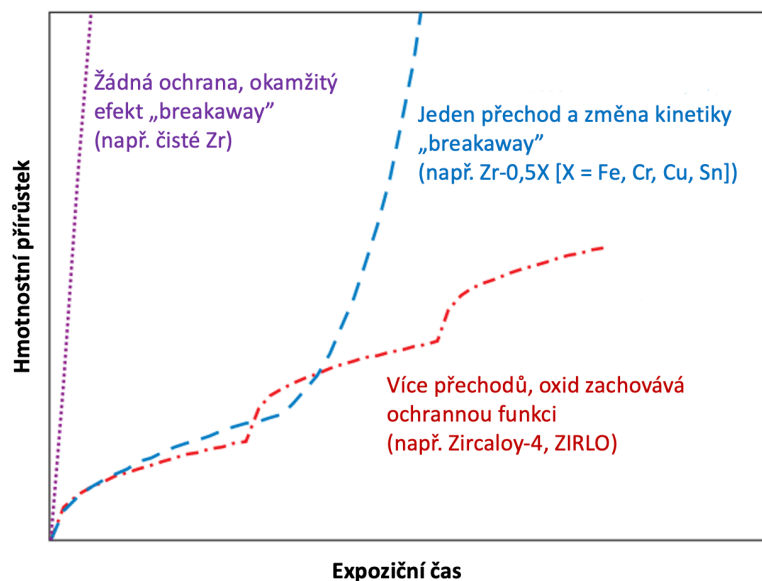


Vedlejším prvkem při této reakci je vodík, který částečně přechází do chladiva a částečně je absorbován do stěny palivového pokrytí. Množství takto absorbovaného atomárního vodíku za provozních podmínek odpovídá přibližně 10 až 25 %, většina přechází do vnějšího prostředí vody (příp. páry). Pro úplnost je vhodné dodat, že kompaktní vrstva vznikajícího oxidu  $\text{ZrO}_2$  působí brání difuzi vodíku z vnějšího prostředí do stěny pokrytí [15, 16].

### 2.3.1 Koroze a vliv kyslíku

Jednou z nevýhod zirkonia je jeho vysoká afinita ke kyslíku. S rostoucím obsahem kyslíku klesá tažnost materiálu. K absorpci kyslíku dochází během provozních podmínek a koroze je zpravidla charakterizována vznikem tenké rovnoměrné oxidické vrstvy  $ZrO_2$  na povrchu palivového pokrytí. Kinetika koroze za provozních teplot mívá kubický (příp. mocninný) charakter, viz Obr. 2, s hodnotou exponentu  $n \sim 0,33$  (či 0,35) pro slitiny s cínem, případně mírně vyšší hodnoty  $n \sim 0,4$  pro slitiny na bázi Zr-1%Nb [11, 17]. Snaha většiny legujících prvků a optimalizace složení slitiny, případně výrobního procesu, má za cíl způsobit stabilní, rovnoměrný a pomalý růst oxidu.

Nerovnoměrná koroze, nodulární koroze, či odlupování oxidu je nežádoucí, jelikož se hůře predikuje a vede k lokálnímu nárůstu korozní rychlosti a ztenčení stěny palivového pokrytí. Jedním z nejčastěji diskutovaných jevů je tzv. přechod „breakaway“, kdy dochází k změně kinetiky a výraznému nárůstu absorpce vodíku. Při tomto jevu někdy též dochází k odlupování oxidu [11, 18]. Třebaže je „breakaway“ efekt doprovázen zvýšenou kinetikou koroze (oxidace), zpravidla se tento jev posuzuje podle nárůstu absorpce vodíku [19, 20], a to především s ohledem na havarijní situace za vysokých teplot. Podrobněji se tomuto jevu věnuje např. Motta [18, 21, 22].



Obr. 2: Schématické znázornění koroze zirkoniových slitin za běžných provozních podmínek, patrná kubická kinetika s přechodem „breakaway“ [21], přeloženo.

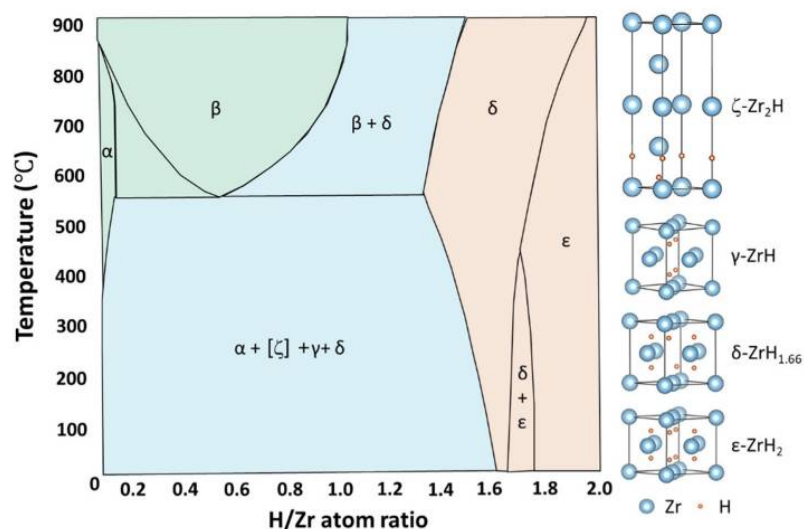
Pro úplnost je vhodné dodat, že na kinetiku koroze má vliv i samotné prostředí reaktoru. Ve varných reaktorech BWR dochází ke korozi rychleji v důsledku varu. Zatímco u vzorků exponovaných v PWR byl pozorován vznik rovnoměrného oxidu, v prostředí BWR docházelo k nerovnoměrné, nodulární korozi [23].

### 2.3.2 Absorpce vodíku, sekundární hydridace

Vodík je vedlejším produktem korozní reakce (1) zirkonia s vodou. I za běžného provozu tedy dochází k jeho tvorbě a výskytu v aktivní zóně. Část jej přechází v chladiivo a zbylá část je absorbována pokrytím. Standardně se jedná o stovky ppm během doby provozu (Zircaloy-4) [24], hodnoty však závisí na samotné slitině. Optimalizace složení zirkoniových slitin si dává za cíl absorpci vodíku snížit například přidáním niobu a např. pro české elektrárny (slitina E110) se jedná o cca 80-140 ppm na konci provozu paliva. Nové slitiny jako je ZIRLO, příp. ZIRLO opt. se rovněž vyznačují nižšími hodnotami proti Zry-4.

V malých koncentracích (jednotky ppm) se absorbovaný vodík v substrátu rozpouští, při větší koncentraci precipituje ve formě křehkých hydridů, které mají velmi vysokou pevnost a takřka nulovou houževnatost. Množství vodíku je důležité především s ohledem na zhoršení mechanických vlastností pokrytí, konkrétně snížení pevnosti v tahu a způsobení vodíkové křehkosti. Precipitované hydridy snižují tažnost a plasticitu materiálu a umožňují urychlené šíření trhliny.

Z fázového diagramu H-Zr (Obr. 3) je především důležitá oblast omezené rozpustnosti vodíku v  $\alpha$ -Zr za teplot okolo 550 °C, kdy dochází k tvorbě  $\gamma$  a  $\delta$  hydridů (modře). Při nižších teplotách (nad mezí precipitace) vodík precipituje ve formě hydridů, při vyšších teplotách (nad teplotou rozpustnosti) dochází k rozpouštění již precipitovaných hydridů. Hraniční teplota pro relevantní koncentrace vodíku je zhruba 550 °C, při teplotách vyšších se již hydridy nevyskytují. Pokud je teplota jen mírně vyšší než teplota potřebná k precipitaci, pak se vodík nachází v hysterezním pásmu, kdy nedochází ani k precipitaci, ani k rozpouštění.



Obr. 3: Původní Zuzekův H-Zr diagram [25] doplněný o přehled krystalických mřížek a rozložení hydridů [26].

Zvláště nebezpečné je shlukování hydridů v oblasti nižších teplot, případně jejich reorientace indukovaná působením napětí, v důsledku čehož zásadně klesá pevnost materiálu. Oba jevy a jejich vliv na ztrátu mechanických vlastností jsou podrobněji popsány např. v [26–29]. V konečném důsledku jsou tyto jevy limitující pro následnou bezpečnou manipulaci s palivem a jeho skladování. Absorpce vodíku je jedním z limitujících faktorů pro případné prodloužení palivové kampaně.

### Sekundární hydridace

V případě vysokých teplot při havárii LOCA při intenzivní reakci zirkonia s vodou (či vodní párou) (1) dochází k nadměrné tvorbě vodíku. Pokud navíc došlo k prasknutí pokrytí („burst“), může docházet k jevu zvanému sekundární hydridace, který vede lokálně k masivní absorpci vodíku v řádech tisíců ppm.

Pro úplnost je třeba dodat, že k podobnému scénáři může dojít i za provozu, např. pokud je palivo netěsné a dostane se dovnitř voda, případně v důsledku poškození cizím předmětem (tzv. „debris fretting“) či v kontaktu s distanční mřížkou (tzv. „grid-to-rod fretting“). Tvrdý povlak by měl tyto problémy eliminovat.

Sekundární hydridace, poprvé popsána začátkem 80. let [30], je způsobena nerovnovážnými tlakovými poměry na rozhraní kov (oxid) – vodní pára [31]. V důsledku prasknutí palivového pokrytí dochází k proudění páry do palivového pokrytí, přítomné pelety však redukuje tok páry uvnitř prasklé tyče. Povlakem nechráněná vnitřní stěna pokrytí rychle oxiduje a parciální tlak kyslíku klesá. S postupující vzdáleností roste/převažuje parciální tlak vodíku v páře a lokálně (typicky ve vzdálenosti několika cm od kraje trhliny) dochází k masivní absorpci vodíku [32, 33]. Vodík, stabilizátor  $\beta$ -Zr, difunduje do beta fáze [34].

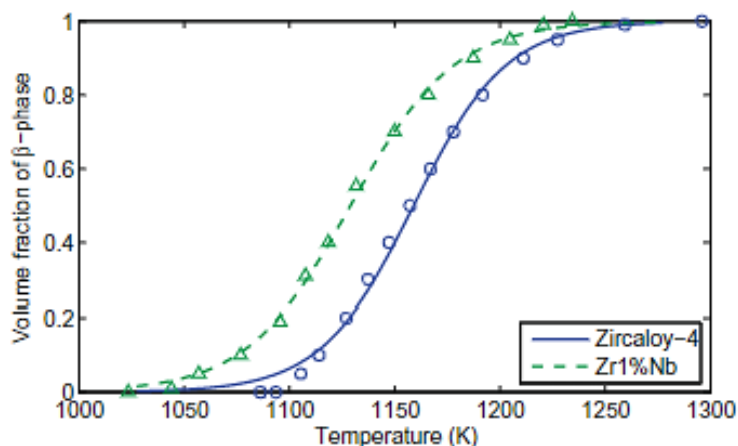
Brachet ve své studii [34] podotýká, že v důsledku vysoké koncentrace vodíku (3000 až 4000 ppm, odpovídající zhruba 1 hmot. %) dochází ke zvýšené absorpci kyslíku beta fází na úkor růstu alfa fáze. Po ochlazení a opětovné transformaci se původní beta fáze vyznačuje zvýšeným množstvím rozpuštěného kyslíku, což je přisuzováno zhoršení mechanických vlastností (růstu tvrdosti na úkor tažnosti a pevnosti).

Problematika sekundární hydridace je v literatuře intenzivně diskutována především v posledních letech a přesný mechanismus působení kyslíku a vodíku na ztrátu mechanických vlastností není dosud přesně popsán především z důvodu jeho obtížné kvantifikace ve stěně pokrytí.

### 2.3.3 Fázová přeměna Zr a změna mikrostruktury

Za provozních podmínek se palivové pokrytí nachází v  $\alpha$ -Zr fázi (hexagonální krystalická mřížka). S ohřevem zirkoniové slitiny souvisí fázová přeměna, konkrétně při ohřevu v oblasti teplot okolo 800-900 °C dochází k přeměně  $\alpha$ -Zr fáze na fázi  $\beta$ -Zr (kubická prostorově středěná mřížka) [35]. Zr ve fázi  $\beta$  má horší mechanické vlastnosti (především tažnost) a řádově rychlejší creep. V přechodové oblasti ( $\alpha+\beta$ )-Zr se Zr vyznačuje značnou plasticitou vedoucí ke zvýšené deformaci.

Legující prvky se projevují jako stabilizátory alfa či beta fáze. Cín stabilizuje  $\alpha$ -Zr a posouvá tedy křivku přeměny k vyšším teplotám. U slitin s cínem (např. Zircaloy-4) tedy dochází k fázové transformaci za vyšších teplot (viz Obr. 4), přibližně v oblasti 820 °C až 980 °C. Většina legujících prvků jako železo, niob, chrom či nikl stabilizují  $\beta$ -Zr (1). Slitiny Zr-1%Nb podstupují fázovou přeměnu za nižších teplot v rozmezí zhruba 770 °C až 940 °C.



Obr. 4: Srovnání fázové transformace slitin s cínem Zircaloy-4 a niobem Zr-1%Nb [36].

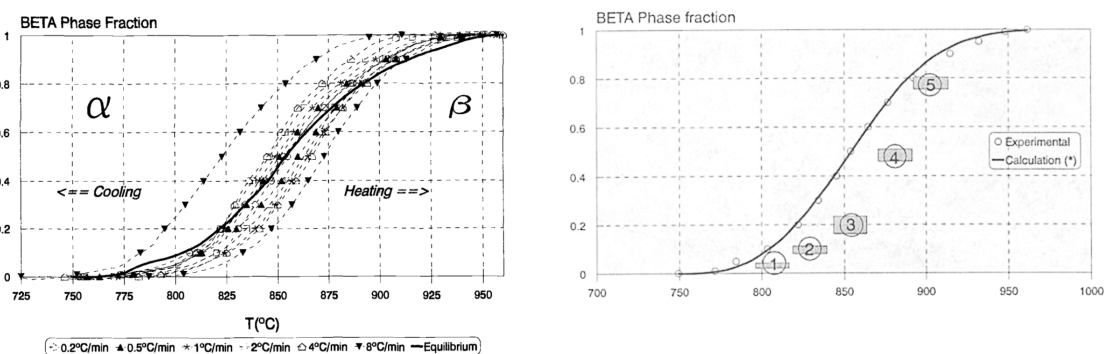
Fázová přeměna bývá dále posouvána v průběhu provozu v důsledku absorpce vodíku, který stabilizuje  $\beta$  fázi a posouvá křivky do nižších teplot [36], v případě nižších stovek ppm je vliv téměř zanedbatelný, pro hodnoty 500 až 1000 ppm již lze předpokládat

o posunutí křivek o 50 až 100 °C k nižším hodnotám. Souhrnný přehled rozdělení prvků na alfa/beta stabilizátory a související posun fázové transformace poskytuje Tab. 2.

Tab. 2: Rozdělení prvků na alfa/beta stabilizátory.

| Legující prvky | Alfa stabilizátory              | Beta stabilizátory |
|----------------|---------------------------------|--------------------|
|                | Prvky absorbované během provozu | Sn<br>O            |

Kromě stabilizátorů má vliv na teplotu fázové přeměny i rychlost ohřevu. V podrobném rozboru fázové transformace je patrné, že vliv má i směr ohřevu, resp. ochlazování materiálu, kdy při ohřevu dochází k transformaci za vyšších teplot, při ochlazování je naopak materiál třeba „podchladiť“, viz Obr. 5 [37]. Na základě experimentálního měření mikrostruktury na optickém mikroskopu po dvouhodinovém žhání (vpravo) však v rozporu s kalorimetrickým profilem nebyla pozorována plná transformace. Tento důkaz nedokonalé transformace i při dlouhém času expozice je důležitý pro experimentální část, kde jsou prováděny creepové experimenty a správná interpretace výsledků je závislá na fázové transformaci.



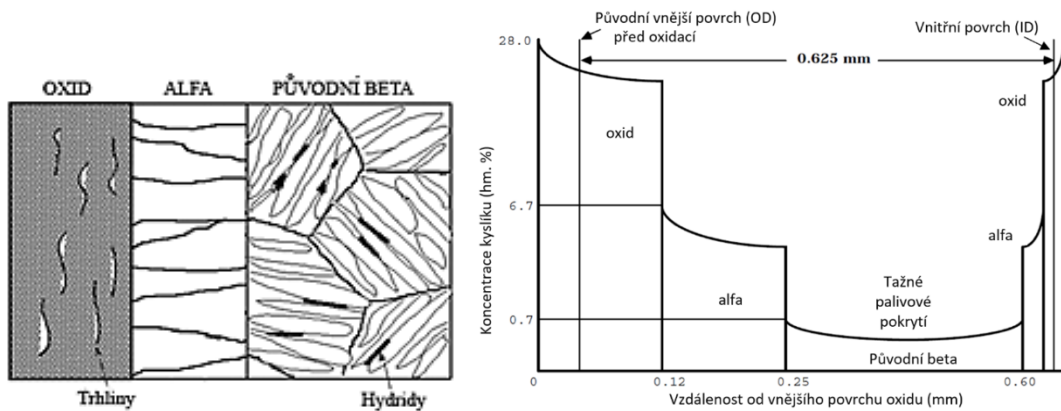
Obr. 5: Závislost přechodu  $\alpha$ -Zr fáze v  $\beta$ -Zr fázi v závislosti na rychlosti a směru teplotní změny pro slitinu M5, model na základě kalorimetrického profilu (vlevo), experimentální ověření (vpravo) [37].

Mikrostrukturní změny zirkoniové slitiny v průběhu vysokoteplotního přechodu jsou dále ovlivňovány difuzí kyslíku. Společný vliv fázové přeměny a vysokoteplotní oxidace na mikrostrukturu materiálu lze popsat na schématickém znázornění pokrytí v řezu, viz Obr. 6.

V důsledku reakce Zr s vodou (1) dochází k tvorbě  $ZrO_2$  na povrchu a difuzi kyslíku do stěny pokrytí. Po dosažení meze rozpustnosti kyslíku v beta fázi dochází k tvorbě kyslíkem stabilizované alfa fáze, tzv.  $\alpha$ -Zr(O), jejíž mechanické vlastnosti jsou nedostačující právě kvůli vysokému množství rozpuštěného kyslíku (jednotky procent). Tato vrstva v čase narůstá na úkor beta fáze, ve které je maximální rozpustnost kyslíku pro relevantní oblast



teplot 1000 až 1200 °C přibližně 0,3 – 0,6 hm. % [34, 38]. Na tomto místě je vhodné podotknout, že v případě vysoké koncentrace vodíku (~3000 ppm), např. v důsledku sekundární hydridace, viz kapitola 2.3.2, dochází ke zvýšení rozpustnosti na zhruba dvojnásobné hodnoty 1 – 1,2 hm. % [38].



Obr. 6: Charakteristická mikrostruktura (vlevo) a koncentrace kyslíku (vpravo) v řezu stěnou palivového pokrytí [39].

Při rychlém ochlazení v konečné fázi havárie LB-LOCA dochází k transformaci beta fáze zpět na alfa fázi, která se však vyznačuje typickými protáhlými zrny, tzv. Widmanstattenova struktura [35]. Tato fáze bývá označována jako původní beta („prior-β“) a v angličtině bývá označována jako „load-bearing metal“, jelikož právě tato zbývající část stěny pokrytí je klíčová pro zachování mechanických vlastností a celkové integrity. Pro úplnost je vhodné podotknout, že u slitin s niobem (E110, ZIRLO, M5...), který stabilizuje  $\alpha$ -Zr fázi, vzniká při vysokoteplotním přechodu mezivrstvy, kde se vyskytuje společně  $\alpha$ -Zr(O) i  $\beta$ -Zr, rozhraní zobrazené na Obr. 6 v takovém případě není rovnoměrné.

### 2.3.4 Tečení materiálu

Tečení (creep) je časově závislá plastická deformace vznikající za působení napětí pod mezí kluzu. Napětí ve stěně materiálu je způsobené plnicím tlakem helia (2,1 MPa), během provozu vznikajícími plynnými štěpnými produkty a z vnější strany je kompenzováno tlakem v primárním okruhu (na VVER 1000 15,7 MPa). Za provozních teplot, a především během následného skladování paliva, dochází k nízkoteplotnímu tečení.

V případě havárie se ztrátou chladiva dochází kromě odtlačování primárního okruhu rovněž k nárůstu teploty a u materiálu probíhá vysokoteplotní creep. Ten bývá standardně rozdělen na 3 oblasti. V primární fázi dochází ke zpevnování materiálu. Následuje sekundární fáze, která se vyznačuje zhruba lineárním průběhem v důsledku rovnováhy zpevňovacích a odpevňovacích procesů. V závěrečné terciární fázi dochází k urychlenému nárůstu deformace vedoucí k selhání materiálu.

Sekundární (stacionární) oblast creepu lze popsat Arrheniovou rovnicí (3)

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sigma^n \quad (3)$$

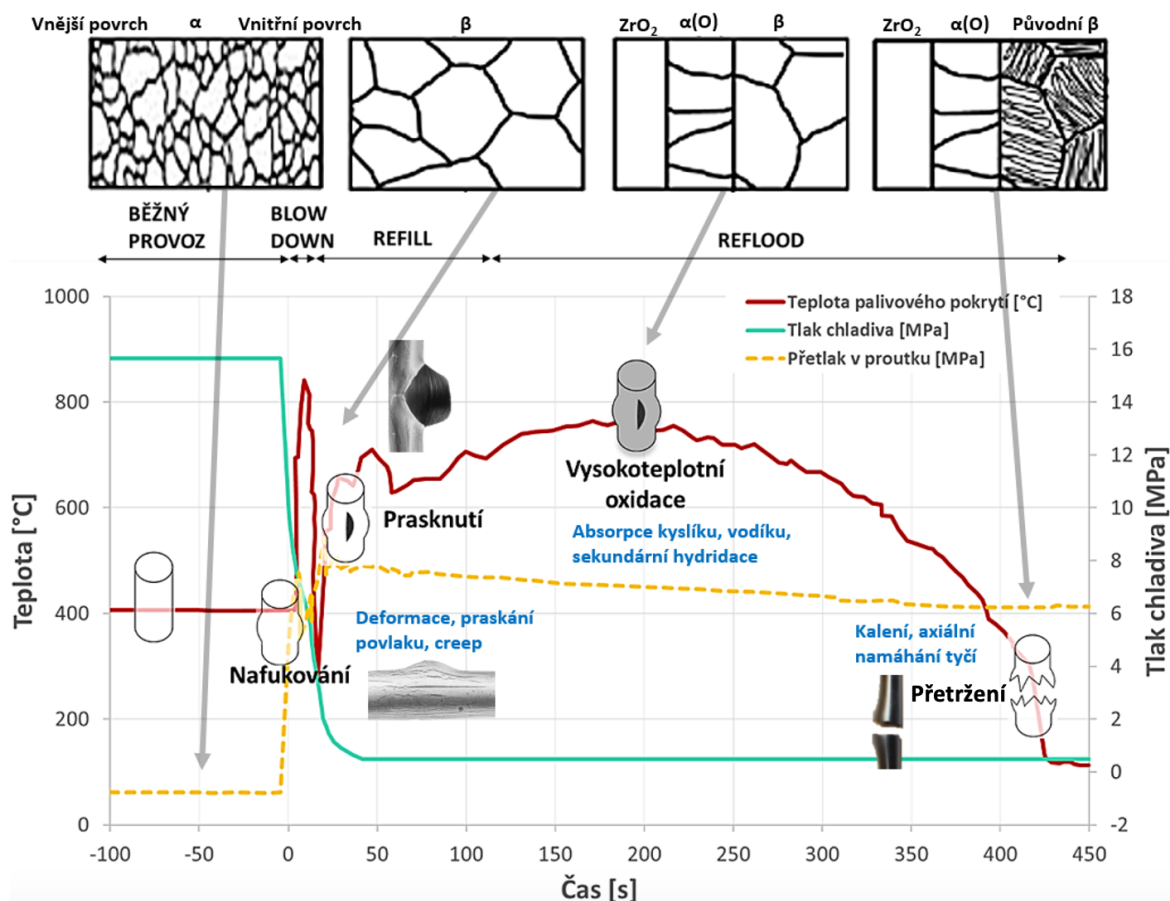
kde  $\dot{\epsilon}$  značí deformaci,  $R$  je univerzální plynová konstanta ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  teplota v kelvinech,  $Q$  aktivační energie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  a  $n$  jsou konstanty dané materiálovými parametry. Konkrétně v případě exponentu rychlosti  $n$  rozlišujeme difuzní creep ( $n \sim 1$ ) převažující při nízkých teplotách a napětí a dislokační creep ( $n \sim 3$  až  $8$ ) charakteristický pro zvyšující se teploty a napětí.

Z hlediska optimálního provozu paliva je vhodné jej držet v oblasti nízkých hodnot  $n \sim 1$ , neboli v oblasti difuzního creepu, který probíhá řádově pomaleji. Toho je zajištěno dostatečně nízkou teplotou skladování, v případě provozu ( $\sim 300$  °C/s) pak pouze omezeným napětím ve stěně. Pro vysokoteplotní creep v případě hypotetické havárie LOCA je v oblasti stabilních  $\alpha$ -Zr a  $\beta$ -Zr fázi předpokládán dislokační creep s převažujícím šplhem dislokací ( $n \sim 4$  až  $6$ ) a kluzem po hranicích zrn (doplňující mechanismus) se zvyšujícím se koeficientem s rostoucí teplotou [11, 40].

## 2.4 Havárie se ztrátou chladiva

Potenciálně nejzávažnějším projektovým scénářem je havárie se ztrátou chladiva LB-LOCA (z angl. „Large Break Loss-of-coolant Accident“). Typický průběh havárie s nejdůležitějšími doprovodnými jevy popisuje Obr. 7. Pro úplnost je v horní části zachycena změna mikrostruktury v průběhu vysokoteplotního přechodu.

### VÝVOJ MIKROSTRUKTURY V DŮSLEDKU FÁZOVÉ PŘEMĚNY ZIRKONIA A VYSOKOTEPLTNÍ OXIDACE



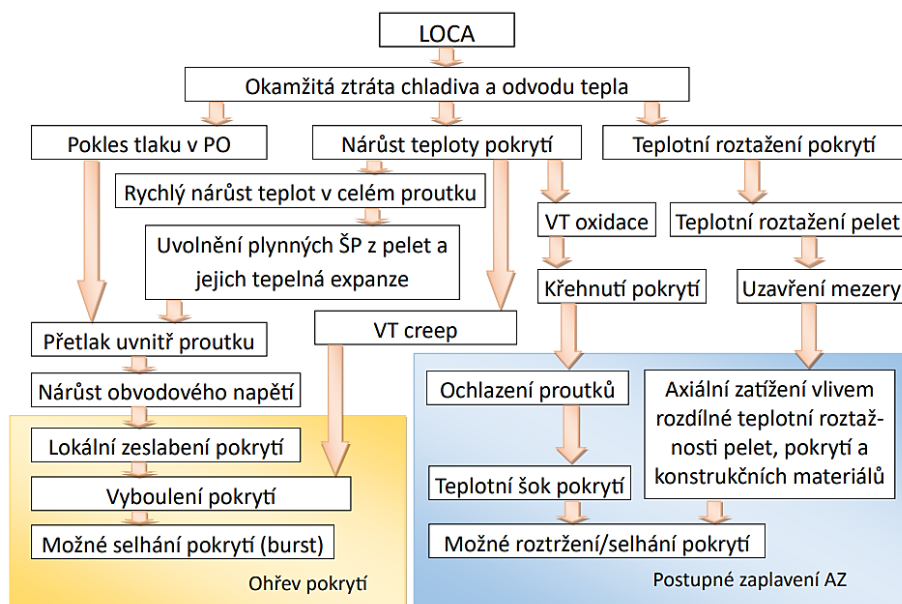
Obr. 7: Typický průběh havárie se ztrátou chladiva LB-LOCA s vyznačenými jevy zmiňovanými v této práci.

Schéma můžeme na časové ose rozdělit na čtyři základní části (2; 3):

- **Běžný provoz** – palivová tyč je natlakovaná heliem, v důsledku expanze štěpných produktů a bobtnání pelet  $\text{UO}_2$  dochází k nárůstu vnitřního tlaku, který je zhruba v rovnováze s vnějším tlakem chladiva, resp. s rostoucím vyhořením dochází k nárůstu vnitřního tlaku plynů a kompenzaci tlakového rozdílu. Doprovázeno standardní mírou koroze, tvorbou mikrovrstvy oxidu a absorpcí vodíku.
- **Nafukování („ballooning“)** a **prasknutí („burst“)** – v důsledku gilotinového prasknutí potrubí chladiva primárního okruhu dochází k prudkému poklesu tlaku („blow-down“) a nárůstu teploty v aktivní zóně, v důsledku čehož roste teplota palivového pokrytí a vnitřní přetlak způsobuje tečení materiálu (creep). Nafukování je doprovázeno rozpraskáním případného povlaku, přílišná deformace může vést k blokaci průtoku chladiva. Dochází k transformaci zirkonia z  $\alpha$  do  $\beta$  fáze.

- **Vysokoteplotní oxidace** – maximální teplota pokrytí (PCT, z angl. „Peak Cladding Temperature“) dosahuje dle projektových limitů hodnot až 1204 °C (2200 F) [41, 42]. Dochází k akcelerované oxidaci, na povrchu vzniká vrstva  $ZrO_2$ , směrem do stěny palivového pokrytí roste křehká vrstva  $\alpha$ -Zr(O). V případě předchozího prasknutí vzorku probíhá oxidace i na vnitřním povrchu, v oblasti dále od prasknutí stěny proutku dochází k lokální vysoké absorpci vodíku, tzv. „sekundární hydridace“. Až do okamžiku znovuzaplavení aktivní zóny („reflood“) je palivo chlazeno pouze proudící párou, poté dochází k poklesu teploty.
- **Prudké ochlazení** – v důsledku zásahu systému nouzového dochlazování dochází k prudkému poklesu teploty, materiál je vystaven teplotnímu šoku a v důsledku záporné teplotní roztažnosti dochází k axiálnímu namáhání materiálu, jehož tažnost a integritu již zajišťuje pouze tzv. původní  $\beta$ -Zr fáze. V případě nedostatečné tažnosti může dojít k přetržení palivové tyče („rupture“).

Havárie se ztrátou chladiva se skládá z mnoha vzájemně provázaných jevů a není v možnostech této práce důkladně popsat všechny. Tato práce si dává za cíl experimentálně ověřit alespoň část z jevů zvýrazněných výše a přinést tak představu o chování nových materiálů ve srovnání se současnými slitinami. Ucelenou představu o spolupůsobení různých degračních mechanismů při havárii LB-LOCA, které mohou vést ke ztrátě integrity pokrytí, schematicky zachycuje Kinkorová Obr. 8 [43].



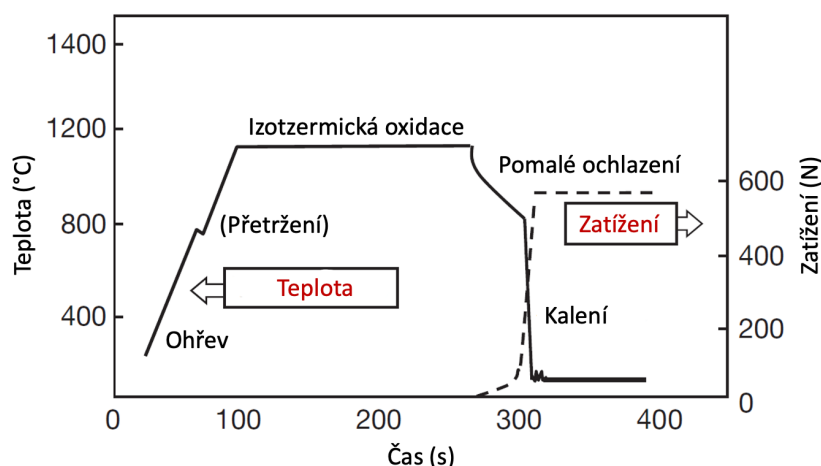
Obr. 8: Schematické zobrazení degračních jevů vedoucích k selhání pokrytí při havárii se ztrátou chladiva [43].

## Empirické ověření chování palivového pokrytí během havárie

Ověřování vlastností palivového pokrytí je vzhledem k délce palivové tyče, která přesahuje čtyři metry, logisticky i finančně náročná záležitost. Proces degradace mechanických vlastností se skládá z množství dílčích jevů, z nichž některé, jako např. vliv štěpných produktů, je obtížné měřit v laboratorních podmínkách.

Zpravidla se tedy neprovádí komplexní (integrální) zkoušky (angl. „integral“), ale ověřování vlastností probíhá pomocí dílčích experimentů (angl. „separate-effect“), které sledují vždy jeden konkrétní jev, případně jejich kombinaci. Typickou dílčí zkouškou je např. dále v práci diskutovaná vysokoteplotní oxidace v páře. Přechodem mezi dílčími a integrálními zkouškami jsou tzv. „semi-integral“ experimenty zaměřující se na více jevů současně.

Představu o teplotním průběhu semi-integrální zkoušky podává plná čára na Obr. 9. Vzorek je nejprve ohříván na teplotu izotermické oxidace v páře za teploty 800 až 1300 °C. Během ohřevu může dojít k přetržení vzorku („rupture“). Po vysokoteplotní oxidaci následuje ochlazovací fáze s kalením, během které může být vzorek podroben působení zatížení simulující tření palivové tyče s distanční mřížkou, na Obr. 9 znázorněno přerušovanou čarou.



Obr. 9: Teplotní průběh semi-integrálního testu [44] s možným působením zatížení (čárkovaně), přeloženo.

Zatímco u standardních slitin jsou degradační mechanismy dobře známy a víme, s jakou určitostí je můžeme suplovat dílčími experimenty, u nových materiálů dosud tyto poznatky nejsou zmapovány. Stávající experimenty slouží jako východisko pro ověření chování těchto materiálů, kdy postupným uvažováním a sledováním dílčích jevů můžeme postupně vytvořit plán komplexnějšího experimentu. Primární snahou je používat k mapování chování výpočetní kódy a empirická data použít k jejich validaci.

V případě ztráty mechanických vlastností vinou pro-oxidace stěny pokrytí se jedná o experiment vysokoteplotní oxidace. Ustálená metodika provedení experimentu umožňuje srovnání vzorků nezávisle na místě testování. Nevýhodou těchto zkoušek je, že nám poskytují

pouze omezenou představu o skutečném chování v průběhu případné havárie. Pokud se podíváme na průběh havárie LB-LOCA, je z něj patrné, že vinou odtlakování aktivní zóny dochází dále např. tečení způsobeném vnitřním přetlakem a nafukování vzorku. Především s ohledem na komplexnost nových navrhovaných materiálů je potřeba vzít součinnost těchto jevů v potaz a implementovat metodiku uvažující všechny jevy současně.

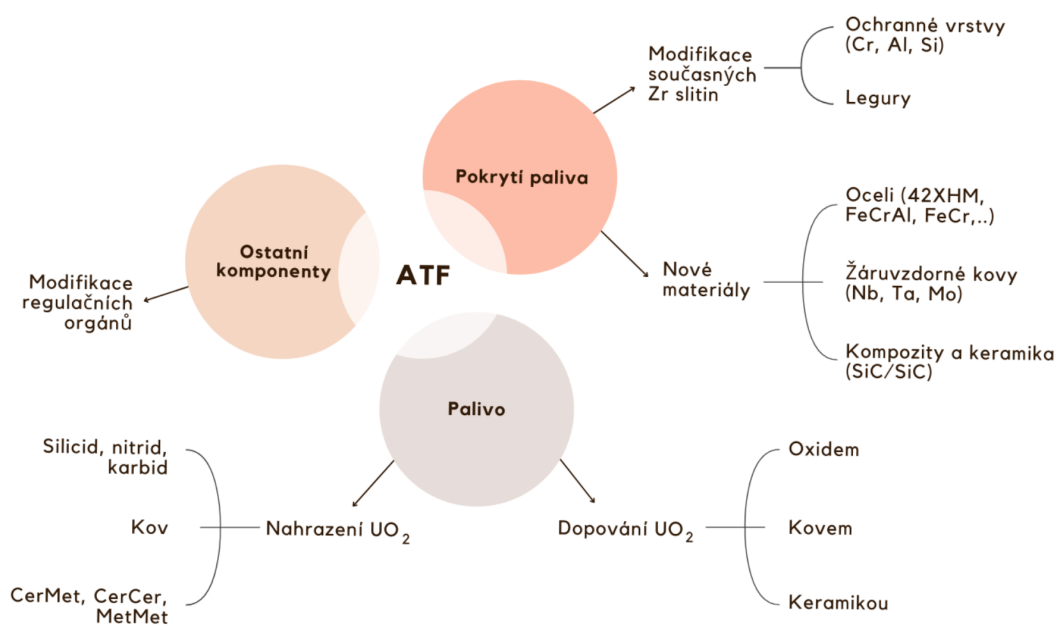
## 2.5 Paliva se zvýšenou odolností

V reakci na havárii JE Fukushima Daiichi byl akcelerován vývoj jaderných paliv se zvýšenou odolností, tzv. ATF (z angl. „Accident Tolerant Fuel“). Negativa zirkoniového pokrytí v podobě exotermické oxidické reakce a produkce vodíku byla dlouhodobě známa, bezpečnostní opatření však primárně směřovala směrem zvyšování pasivní bezpečnosti. Je důležité zmínit, že již dříve existovaly koncepty na alternativní materiály palivového pokrytí a probíhalo i relativně pokročilé testování, viz např. ozařování SiC na výzkumném reaktoru MIT (MITR) v roce 2006 [45].

Do popředí zájmu se však tyto koncepty dostaly až po havárii v JE Fukushima Daiichi, jelikož nabízejí aktivní řešení nedostatků stávajících pokrytí vedoucí ke zvýšení jaderné bezpečnosti a díky zlepšeným materiálovým vlastnostem umožňujícím prodloužení palivové kampaně přináší nesporné ekonomické výhody. Mezi hlavní cíle ATF lze zařadit zlepšení v následujících oblastech:

- **Bezpečnost.** Z pohledu bezpečnosti v případě havarijních situací přináší zlepšení v podobě omezení tvorby vodíku a prodloužení doby potřebné k provedení nezbytných opatření (tzv. „coping time“). Pokročilé (dlouhodobé) koncepty pak prakticky eliminují riziko úniku štěpných produktů.
- **Materiálové vlastnosti.** Z pohledu materiálového inženýrství mají ATF zajistit vyšší korozivzdornost, lepší odolnost vůči radiačnímu poškození a působení vysokých teplot. Klíčové je především zachování mechanických vlastností (především tažnosti a pevnosti), což je v současnosti jeden z hlavních limitů omezujících dobu palivového cyklu.
- **Ekonomika.** Ekonomicky a provozně mají umožnit vyšší vyhoření paliva ze současných cca 50 GWd/MTU k hodnotám až 80 GWd/MTU, což kromě delší provozní životnosti přináší i prodloužení doby mezi odstávkami zvyšující celkový kapacitní faktor reaktoru. Je vhodné podotknout, že v případě odolnějšího pokrytí je mnohdy další podmínkou zvýšení legislativního limitu pro obohacení paliva ze současných 5 % na zhruba dvojnásobek, záleží však na konkrétní neutronové bilanci daného systému – např. v případě SiC lze předpokládat pozitivní vliv na neutronovou bilanci.

Různé uvažované směry vývoje paliv se zvýšenou odolností dobře shrnuje následující diagram (Obr. 10).



Obr. 10: Možné koncepty paliv se zvýšenou odolností [46].

## 2.5.1 Nařízení evropské taxonomie

Taxonomie EU je hodnotící systém, který stanovuje seznam environmentálně udržitelných hospodářských činností a poskytuje firmám, investorům, bankám a regulačním orgánům přesné zadání, které ekonomické činnosti jsou považovány za environmentálně udržitelné. V posledních dvou letech proběhla intenzivní politická debata nad finálním návrhem evropské taxonomie, který na seznam čistých zdrojů energie přidává jádro, a tím jaderné energetice otevírá dveře k výhodným podmínkám financování.

Konkrétní návrh evropské taxonomie zmiňuje paliva se zvýšenou odolností ve třech následujících bodech (doslova převzato z českého oficiálního překladu [47]):

*„Pro jaderné elektrárny začalo být na trhu dostupné palivo odolné vůči nehodám, které poskytuje dodatečnou ochranu před nehodami způsobenými strukturálním poškozením paliva nebo částí reaktoru. Aby se zohlednil tento nový technologický vývoj, mělo by být používání tohoto druhu paliva stanoveno jako požadavek v technických screeningových kritériích, a to s ohledem na udělování licencí na toto palivo v rámci Unie.“*

### Výroba elektřiny ze stávajících zdrojů:

*„Modernizovaný projekt provádí veškerá přiměřeně proveditelná zlepšení bezpečnosti a od roku 2025 využívá paliva odolná vůči nehodám. Technologie je certifikována a schválena vnitrostátním bezpečnostním regulačním orgánem.“*

### Výstavba nových jaderných elektráren:

*„Projekt plně využívá nejlepší dostupnou technologii a od roku 2025 paliva odolná vůči nehodám. Technologie je certifikována a schválena vnitrostátním bezpečnostním regulačním orgánem.“*

Z dokumentu tedy vyplývá povinnost využití ATF od roku 2025 pro všechny stávající reaktory žádající o prodloužení provozu do roku 2040 a i pro všechny nové výstavby do roku 2045. Dokument rovněž předpokládá dostupnost ATF na trhu, tato technologie se však stále nachází ve vývojové fázi a teprve probíhá testování dílčích konceptů.

Proti návrhu se vyslovilo mnoho organizací včetně Evropské nukleární společnosti ENS adresující množství výtek jako například příliš ambiciózní požadavky na využití ATF [48]. Zároveň byl návrh taxonomie odmítnut ze strany zemí nepodporujících jadernou energetiku. V červenci 2022 byl v Bruselu definitivně zamítnut protinávrh. Taxonomie EU nabyla účinnosti 1. ledna 2023.

## 2.5.2 Možné koncepty ATF

Po více než deseti letech od událostí z JE Fukushima Daiichi lze zhodnotit současný stav vývoje a odhadnout blízké směřování těchto konceptů. V následujících řádcích bych rád shrnul nejvýznamnější koncepty a jejich dosavadní benefity a nedostatky na základě dosavadních publikovaných výsledků výzkumu. Z pohledu inovátorství a možné aplikace lze vývoj rozdělit na dvě hlavní větve:

- a) **Krátkodobě dosažitelná řešení** – nejčastěji ve formě určité modifikace stávajícího osvědčeného konceptu (povlak současného Zr palivového pokrytí, dopování existujících  $UO_2$  pelet...)
- b) **Dlouhodobě aplikovatelné, pokročilé technologie** – zahrnující implementaci zcela nových technologií, což vyžaduje množství vstupních dat, vytvoření nové testovací metodiky, v některých případech nejsou zcela zodpovězené všechny otázky např. ohledně zvládnutelnosti výrobního procesu...

Z pohledu budoucího směřování a rozvoje jaderné energetiky je zcela nezbytné věnovat dostatek pozornosti i těmto dlouhodobým konceptům, k jejichž implementaci v budoucnosti zcela jistě dojde (v některých případech), ale nelze s tím počítat v nejbližší dekádě. Dobrou nápovědou pro odhadnutí vývojové fáze je rovněž tzv. úroveň technologické připravenosti (TRL, z angl. „Technology Readiness Level“), což je stupnice hodnocení zralosti (připravenosti) umožňující srovnat proti sobě různé paralelně zkoumané koncepty. Pro zajímavost jsou na následujících stránkách uvedeny i některé méně často zmiňované koncepty.



### Dopované palivové pelety na bázi $\text{UO}_2$ (TRL 8)

Dopování pelet  $\text{UO}_2$  spočívá v modifikaci procesu spékání tablety (tzv. sintrování) s cílem zajištění lepší či výhodnější struktury. Toho lze dosáhnout buď změnou parametrů procesu (čas, teplota...), jako efektivnější se však jeví přidání drobného množství dopantu (nejčastěji uvažovány oxidy kovů  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ...), který podpoří růst  $\text{UO}_2$  [49].

Podrobnější studie vlivu konkrétních prvků na výslednou mikrostrukturu publikoval např. Cooper [50]. Výsledná struktura se vyznačuje větší hustotou a větší velikostí zrna. Větší palivová hustota znamená více izotopů  $\text{U}235$  umožňujících větší vyhoření palivového souboru [51]. Větší velikost zrna zvyšuje pravděpodobnost záchytu plyných štěpných produktů maticí paliva, jelikož se prodlužuje cesta potřebná k difuzi štěpných produktů k hranici zrn [52].

Podle studií z roku 2006 [53] a 2018 [54] roste zrno proti standardním 10-12  $\mu\text{m}$  na zhruba čtyřnásobek (42 až 56  $\mu\text{m}$  v závislosti na dopantu). Další výhodou je zvýšení plasticity pelety a celkové zlepšení interakce mezi tabletami a pokrytím PCI (z angl. „Pellet Cladding Interaction“).

Třebaže se o konceptu dopování pelet mluví ve spojitosti s ATF, je vhodné podotknout, že se nejedná o úplnou novinku, v USA byl produkt představen před 20 lety a v evropských BWR (Švédsko) se vyskytuje již více než 10 let. Framatome své dopované E-ATF (z angl. „Enhanced-ATF“) palivo na bázi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nazývá PROtect, americký Westinghouse svou kombinaci dopantu na bázi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nazývá ADOPT, viz kapitola 2.5.3.

### Povlaky standardních Zr slitin (TRL 6)

Nanesení tenké ochranné vrstvy na stávající palivové pokrytí je jedním z nejefektivnějších způsobů, jak potenciálně zlepšit vlastnosti pokrytí bez provedení výrazné modifikace, což výrazně urychluje jeho možné využití. Díky tomu byl tento koncept ATF paliva jako první testován na komerčních elektrárnách, viz kapitola 2.5.3. Podle složení ochranné vrstvy lze povlaky rozdělit do tří kategorií:

- a) Kovové vrstvy – Cr, Al, Ni, CrAl, FeCrAl...
- b) Keramické vrstvy – CrN, CrAlN, TiN, TiAlN, SiC,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ...
- c) Multivrstvy – Cr/CrN, Cr/CrAl, Ti/TiN, TiAlN/TiN...

V současnosti nejčastěji zmiňovaný koncept spočívá v opatření již dostupné zirkoniové slitiny vnější ochrannou vrstvou chromu, který omezuje negativní vlivy související s reakcí zirkonia s vodou. Díky tomu je predikována zvýšená korozní odolnost za běžných i havarijních stavů, povlak má navíc pozitivní vliv na creepové vlastnosti. Účinný průřez chromu pro záchyt tepelných neutronů je 3,05 barn [55], což je zhruba 15krát více než v případě zirkonia. Předpokládaný vliv na neutronovou bilanci je však minimální při tloušťce

povlaku zhruba 15  $\mu\text{m}$  [56, 57], konkrétní výpočty pro VVER-1200 uvažující vyhoření 60 MWd/kg predikují celkovou ztrátu 11 a 13 dní pro 20  $\mu\text{m}$  povlak Cr, respektive CrN povlak [57], v případě kampaně se tak jedná o zkrácení zhruba 2 dní. Mezi hlavní nevýhody Cr povlaků patří tvorba eutektika Cr-Zr za teploty 1333 °C [58].

Povlak vykazuje velmi dobré výsledky při testování v celistvém stavu. Nevýhodou povlaku je však jeho omezená plasticita. Zvýšení odolnosti za havarijních stavů je tak velmi diskutabilní, jelikož již v úvodu případné havárie LOCA dojde k rozpraskání povlaku při nafukování palivových proutků. V případě prasknutí pokrytí rovněž nedochází k ochraně vnitřní stěny, ve světě však existují koncepty oboustranného povlakování, které by tento problém řešily, momentálně však nejsou tak snadno dostupné jako vnější PVD povlakování. Ve Francii vznikl koncept povlakování vnitřní stěny karbidem chromu  $\text{CrC}_x$  pomocí metody DLI-MOCVD (z angl. „Direct Liquid Injection Metalorganic Chemical Vapor Deposition“), adheze povlaku byla vyhovující, tloušťka a z ní vycházející vlastnosti po délce 1 m dlouhé tyče však nebyly uniformní [32, 59].

Kromě využití chromu existuje mnoho odvozených konceptů, které si dávají za cíl zvýšit houževnatost povlaku, případně ještě více zlepšit korozní odolnost či ořezuvzdornost, která je zvláště důležitá vzhledem k intenzivnímu kontaktu tyčí s distanční mřížkou. Jedním z navrhovaných konceptů bylo využití keramické vrstvy CrN [60], dobré korozní vlastnosti jsou však limitovány omezenou kompatibilitou materiálových vlastností se základním Zr materiálem – typicky se tvrdé keramické povlaky vyznačují nižší tepelnou roztažností a na rozhraní vrstva/substrát dochází k hromadění napětí. Potíže s nedostatečnou adhezí tvrdého povlaku pak potenciálně zlepšuje postupný přechod skrze tenkou mezivrstvu Cr [61].

Další možné využití keramiky spočívá v ternárních karbidech a nitridech označovaných jako MAX fáze podle jejich obecného stechiometrického vzorce  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ , kde M je přechodový kov (typicky Ti, Cr či Zr), A je prvek z 13 až 15. skupiny v periodické tabulce prvků a X je uhlík (C) nebo dusík (N). Hodnota koeficientu n je typicky 1 až 3 [62]. Hlavní výhodou těchto vrstev je kombinace vlastností typických jak pro keramiky – vysoká pevnost a korozní odolnost díky schopnosti pasivace (především pokud je A prvkem hliník), tak pro kovy – tažnost, odolnosti vůči teplotnímu šoku [63].

Tab. 3: Teplotní roztažnost pro různé materiály v závislosti na teplotě [64–69].

|       | Koeficient teplotní roztažnosti $\alpha$ ( $\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | Teplotní spektrum ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-------|---|--|
| Zry-4 | 6 – 10,8  | 20 - 800                                 |
| Cr    | 5,3 – 10,3  | 20 - 700                                 |
| CrN   | 4,2 - 8   | 0 - 750                                  |
| TiN   | 6,4 - 10,2  | 0 - 750                                  |
| AlN   | 6,6 - 11,8  | 0 - 750                                  |

|               |           |           |
|---------------|-----------|-----------|
| <i>FeCrAl</i> | 11 - 15   | 20 - 1000 |
| <i>SiC</i>    | 3,4 - 4,7 | 0 - 1000  |

Ze studia dalších možných povlaků vyplynula dobrá korozní odolnost ochranné vrstvy  $Al_2O_3$ , vzniklé na FeCrAl povlaku, která se vyznačuje vyšší odolností proti oxidaci v páře za vysokých teplot než vrstva  $Cr_2O_3$  typická pro Cr povlaky. Tento povlak však neobstál kvůli tvorbě eutektických fází Fe-Zr za teplot 928  $^{\circ}C$  [70]. V Koreji však vznikl návrh obohacení chromu hliníkem bez obsahu železa [71], výsledný povlak CrAl je pak založen na přítomnosti vrstev oxidu hlinitého i železitého zvyšujících korozivzdornost [72]. Mezi další výhody patří nižší absorpce vodíku a podle dostupných dat se povlak vyznačuje dobrou otěruvzdorností [73].

Poznatky ze studia různých povlaků zamýšlených pro stávající Zr slitiny lze dále aplikovat jako východisko pro další pokročilé materiály. Ve světě již probíhá testování povlakovaného kompozitního SiC pokrytí (Cr, Cr/Mo, FeCrAl povlak...), dále se uvažuje využití povlaku FeCrAl pro rychlé reaktory [74].

#### **Pokrytí na bázi chrom-niklové slitiny (TRL 5)**

V tomto případě se nejedná o nový materiál, avšak koncept je založen na dobrých provozních výsledcích již existující chrom-niklové slitiny používané v ruských reaktorech jako konstrukční materiál. Chrom-niklová slitina 42XNM (42Cr-1Mo-67Ni, zapsáno v hmotnostních procentech [75]) byla používána jako konstrukční materiál absorpčních tyčí v reaktorech VVER-1000 a její vysoká korozní odolnost z ní vytvořily rychle aplikovatelného kandidáta na ATF [76].

Výhodou této slitiny je mimořádná korozní odolnost a creepová odolnost. Ve srovnání se Zr-slitinami má materiál řádově pomalejší oxidaci za provozních i zvýšených teplot. Za teplot nižších než  $\sim 1000$   $^{\circ}C$  dochází k minimální oxidaci, což je patrně dáno tvorbou ochranné vrstvy  $Cr_2O_3$  [76]. Při reakci s vodou (párou) pak nedochází k vývinu tepla a tvorbě vodíku. Materiál je též odolný vůči radiačnímu poškození a koroznímu praskání pod napětím. Slitina si zachovává dobré mechanické vlastnosti nejen za vysokých teplot, ale i po případném vysokoteplotním přechodu (vysoká zbytková tažnost). Z hlediska zpracování je výhodou slitiny její dobrá svařitelnost [77].

Nevýhodou je vysoká absorpce pro záchyt tepelných neutronů (4 barn), který je třeba kompenzovat buď zvýšením obohacení paliva (cca 8 %) nebo snížením tloušťky stěny. To však podle dostupných dat [78, 79] připadá v úvahu díky mimořádné korozní odolnosti a dobrým mechanickým vlastnostem. Další nevýhodou je radiační křehnutí v oblasti teplot převyšujících 500  $^{\circ}C$ , což je obecně vlastnost typická pro niklové superslitiny [77]. Další nevýhodou je relativně nízká teplota tavení cca 1345  $^{\circ}C$  [80].

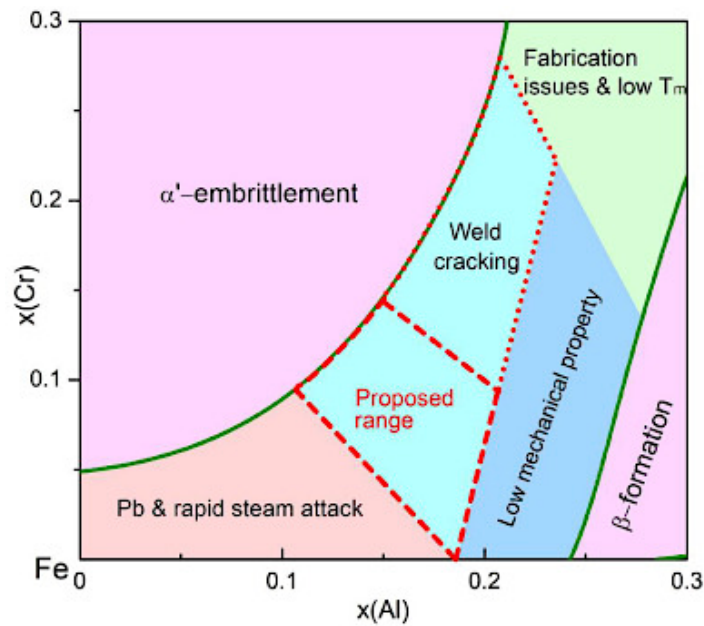
### Pokrytí na bázi slitiny FeCrAl (TRL 4)

Feritické vysokoteplotní slitiny se řadí mezi další uvažované ATF koncepty. Kombinace chromu (7-24 %) a hliníku (3-12 %) v kubické prostorově centrované mřížce (bcc) železa se vyznačuje mimořádnou teplotní odolností díky vzniku ochranných vrstev  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (převažuje za teplot pod 1000 °C) a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nad 1000 °C) bránící další oxidaci za zvýšených teplot v prostředí vzduchu i vodní páry [81] prakticky až do teplot tání (cca 1500-1550 °C). Pro zlepšení vlastností bývá mnohdy uvažováno přidání 1-2 % Mo, 0,05-0,5 % Si, Nb a Ta pro zpevnění matrice, případně <0,3 % Y pro zvýšení adheze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Rebak ve svých studiích [82, 83] poukazuje, že při reakci železa či chromu s vodíkem nedochází k tvorbě stabilních hydridů způsobujících zkřehnutí materiálu jako je tomu v případě zirkonia, proti tomu je třeba uvažovat s vyšší možností propustnosti vodíku (tritia) do chladiwa (primárního okruhu). Možné řešení nabízí tvorba tenké (<1  $\mu\text{m}$ ) nepropustné vrstvy hliníku.

Nevýhodou feritických slitin je vysoký účinný průřez železa a chromu, který je nutné kompenzovat ztenčením stěny pokrytí. Podle neutronové analýzy je potřeba redukovat tloušťku stěny na zhruba polovinu stávajícího Zr pokrytí [84]. Pro zachování mechanických vlastností bývá uvažováno zpevnění oxidovou disperzí, tzv FeCrAl-ODS.

Další nevýhodou je precipitace chromem obohacených  $\alpha'$  fází za teplot nižších než 475 °C, které vedou ke zkřehnutí materiálu [85]. S rostoucím obsahem chromu požadovaným pro vyšší korozivzdornost je tento efekt více patrný, původní návrhy zahrnující obsah chromu okolo 20 % proto byly redukovány. Možné řešení nabízí zvýšení koncentrace hliníku, který brání precipitaci  $\alpha'$  fází, avšak za cenu snížené zpracovatelnosti a svařitelnosti slitiny. S rostoucím obsahem hliníku rovněž dochází ke snížení plasticity a riziku vzniku mikrotrhlin. Kombinace těchto jevů výrazně omezuje vyrobiteľnost slitiny požadované kvality za použití dostupných metod několikanásobného válcování za tepla [86]. Celkové shrnutí poznatků o chování (Fe)CrAl systému v závislosti na složení je zobrazeno na Obr. 11 [87].



Obr. 11: Shrnutí poznatků o chování FeCrAl s navrhovaným pásmem optimálního složení podle Chang et al. [87].

### Kompozitní pokrytí SiC/SiC (TRL 2)

Výzkum kompozitních materiálů na bázi SiC/SiC (vlákna SiC vyztužená SiC maticí) pro jadernou energetiku probíhá již několik desetiletí a existuje obrovské množství konceptů, další možnosti pak rozšiřují nově dostupné a zlevňující výrobní technologie. Již v minulém století se s využitím SiC počítalo především pro plynem chlazené reaktory, a např. na výzkumném reaktoru MIT proběhlo ozařování již v roce 2006 [45]. Využití keramiky na bázi SiC se dále uvažuje např. pro vyztužení matrice paliva [88].

Mezi hlavní výhody SiC patří vysoká teplotní odolnost – materiál prakticky neoxiduje do teplot cca 1800 °C (za minimální produkce tepla a vodíku), nevykazuje creep a taví se až za teplot cca 2700 °C (proti  $T_{\text{tání}} \text{ Zr } 1850 \text{ °C}$ ) [89, 90]. Dalšími výhodami jsou odolnost vůči praskání pod napětím, minimální zachyt tepelných neutronů, vysoká radiační odolnost a pevnost za vysokých teplot [90]. Proti tomu se materiál vyznačuje nízkou houževnatostí. Další dosud nezodpovězené otázky spočívají v samotném aplikaci materiálu, jelikož kompozitní vlákna nelze svařovat a dosavadní pokusy o připojení koncovek a přechodek vykazují nedostatečné mechanické vlastnosti [91].

Potíže může rovněž způsobovat typická porézní struktura, kdy v případě tvorby a šíření mikrotrhlin (či delaminace) může dojít k úniku štěpných produktů, třebaže jako celek vykazuje vláknitá struktura mimořádnou odolnost proti prasknutí [92]. Nevýhody související s potenciální propustností pak potenciálně odstraňuje multivrstvý kompozit skládající se z klasické SiC/SiC struktury, která je z jedné či obou stran „obalena“ monolitickou nepropustnou odolnou vrstvou SiC, případně FeCrAl.

Dosavadní měření [93–98] pak poukazují na nízkou korozní odolnost a rozpouštění v chemickém prostředí primárního okruhu. Předpokládaným důvodem rozpouštění je reakce Si s vodou. Nejnovější studie se proto zaměřují na nanosení ochranné povrchové vrstvy, případně na tepelné zpracování, které by vedlo ke grafitizaci uhlíku na povrchu materiálu.

Vlastnosti výsledného kompozitu primárně závisí na dvou parametrech – vláknu a matici. Z pohledu vláken dochází k členění na generace, kdy první generace obsahovaly pouze cca 65 % SiC, 23 % tvořil SiO<sub>2</sub> a zbylých 11 % volný uhlík (přebytek uhlíku či kyslíku je typický pro nedokonalá vlákna). Současná třetí generace je již téměř stechiometrická (70 hm. % Si, 30 hm. % C) s přebytkem kyslíku <1 % (mnohdy ještě o řád nižší) a vysokým stupněm krystalinity [99].

Vysoké čistoty je dosahováno výrobní metodou LCVD (z angl. „Laser CVD“), kdy v komoře Si a C vzniká výsledné vlákno pomocí laseru. Díky tomu je dosahováno tloušťky vláken začínající na 5 μm. Takřka dominantní postavení na trhu mají japonské firmy, mezi nejčastěji zkoumaná vlákna patří Hi-Nicalon Type S (Nippon Carbon Co) a Tyranno SA3 (Ube Industries) [100].

Neméně důležitý je i proces samotné tvorby kompozitů, vlastnosti SiC/SiC jsou výrazně závislé na výrobní technologii. V průběhu let bylo experimentováno s nejrůznějšími metodami – sintrování Si/C, infiltrace polymeru s následnou pyrolýzou (PIP, z angl. „Polymer Infiltration and Pyrolysis“), infiltrace taveninou (RMI, z angl. „Reactive Melt Infiltration“) atp... Za nejperspektivnější metody pro dosažení optimálních vlastností, čisté a husté matrice se řadí metody CVI (z angl. „Chemical Vapor Infiltration“) a NITE (z angl. „Nano Infiltration and Transient Eutectic Phase“) [101].

CVI je považována za nejspolehlivější metodu k dosažení čisté matrice s vysokým stupněm krystalinity. Metoda vyžaduje rovnoměrnou distribuci tepla po celé délce tyče (přesahující 4 m), pro zamezení porozity je pak preferována co nejnižší depoziční rychlost. Logistická a finanční nákladnost jsou největší překážkou masovému rozšíření této technologie, dostupnou alternativu pro výzkumné účely poskytuje výroba dílčích segmentů [91, 101].

NITE je prozatím méně rozšířená metoda vyznačující se produkcí nepropustného SiC/SiC kompozitu bez nutnosti dalšího procesu (CVD povlakování apod.). Výroba spočívá v spékání SiC infiltrovaných suspenzí SiC prášku s nanočásticemi legujících prvků (Y, Al) pro zlepšení vlastností matrice (zahuštění mikstruktury, snížení pórovitosti) [102].

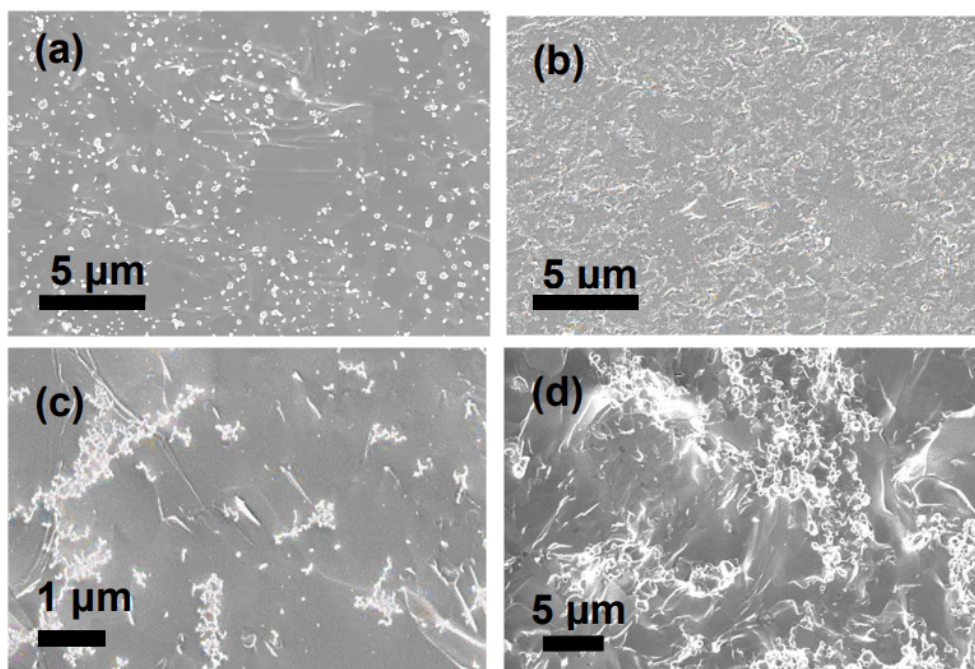
V posledních letech pak akceleroval vývoj aditivně vyráběných kompozitů (stereolitografie, selektivní spékání laserem – SLS, tryskání pojiva – „binder jetting“), probíhá testování nejen na samotných materiálech SiC pokrytí, ale aditivní technologie jsou zvažovány rovněž pro výrobu pokročilého paliva (U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) či strukturních komponentů reaktoru [103–105].

### Vysokohustotní palivo $U_3Si_2$

Jedná se o vysokohustotní palivo na bázi uranu uloženého v křemíkové matici. Mezi hlavní výhody patří prodloužení palivového cyklu bez nutnosti zvyšovat obohacení díky vyšší hustotě uranu o 17 % proti klasickým  $UO_2$  peletám [75]. Další výhody spočívají v optimální kombinaci fyzikálních vlastností žádoucích pro pelety – nízká tepelná kapacita a vysoká tepelná vodivost pomáhají snižovat maximální teplotu paliva za provozních podmínek (600 °C vs 1400 °C v případě  $UO_2$ ) a akumulaci tepelné energie v AZ [106]. V případě postulované havárie LB-LOCA je predikována teplota paliva 810 °C a pokrytí pouhých 500 °C, což jsou cca poloviční hodnoty proti současným  $UO_2$  peletám (1800 °C, resp. 1000 °C).

Mezi hlavní nevýhody patří nízká korozní odolnost ve vodě [75] a složitý výrobní proces, který nicméně za posledních 15 let prošel velkým zlepšením z hlediska dosahované čistoty [93, 94, 107]. Zlepšení korozních vlastností by mohlo přinést přidání hliníku. V současnosti je zkoumáno využití  $U_3Si_2$  jako součást kompozitní pelety, nejčastěji zmiňovaný koncept spočívá v přimíchání 1,8 atomových procent hliníku, který výrazně zvyšuje korozní odolnost ve vodném prostředí (provozní stavy) a zpomaluje kinetiku oxidace na vzduchu a v páře (havarijní stavy) [108].

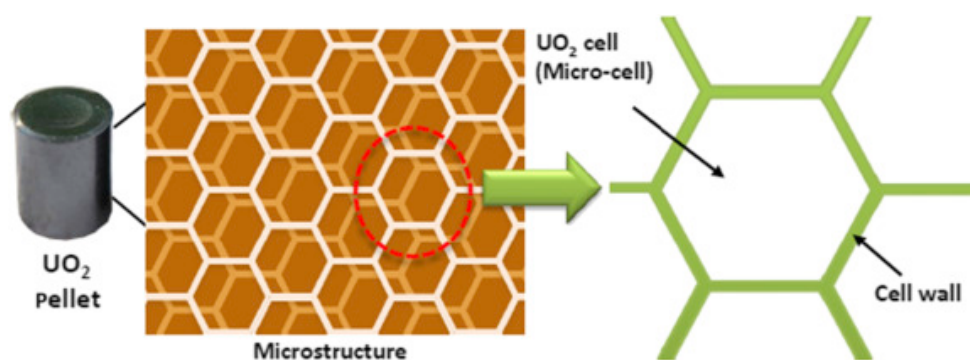
Z dosavadních dat (viz Obr. 12) je patrné shlukování částic hliníku do nežádoucích klastrů s jeho rostoucím obsahem (částečně předpokládané vzhledem k omezené maximální rozpustnosti Al) a lze předpokládat nižší korozní odolnost proti rovnoměrné mikrostruktuře. Proti původním slitinám připravovaným metodou tavení se však jedná o významný progres a prvotní zkoušky prokazují zlepšení mechanických vlastností [108].



Obr. 12: SEM mikrostruktura a distribuce legujícího hliníku (světle) v substrátu  $U_3Si_2$ , koncentrace 1,8 % Al nahoře (a – mikrokrystal.  $U_3Si_2$ , b – nanokrystal.  $U_3Si_2$ ), 7,2 % Al dole (c – vyžháno, mikrokrystal.  $U_3Si_2$ , d – po sintrování, nanokrystal.  $U_3Si_2$ ) [108].

### Modifikované „microcell“ pelety $UO_2$

Korejský koncept modifikace standardní palivové pelety spočívá v obalení veškerých  $UO_2$  zrn/granulí tenoučkým obalem (v angl. „wall“). Tato spojitá struktura (viz Obr. 13) má za úkol lépe odvádět tepelnou energii, a navíc má sloužit jako dodatečná bariéra bránící volnému pohybu štěpných produktů. Korejský institut pro výzkum atomové energie (KAERI) v současnosti pracuje na dvou variantách zapouzdřeného  $UO_2$  – jedna varianta spočívá v kovovém obalu z molybdenu či chromu, druhá ve využití keramiky [109].



Obr. 13: Schéma struktury „microcell“ pelety  $UO_2$  [109].

Kovové obaly mají primárně pomáhat odvodu tepla díky vysoké tepelné vodivosti, což má pozitivní vliv na případný vývoj havárie LB-LOCA. Právě kombinace vysoké tepelné vodivosti, tepelné stálosti a relativně nízký účinný průřez řadí molybden a chrom mezi potenciální kandidáty. Keramické obaly ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) mají též za úkol přispět ke zvýšení



bezpečnosti, ale primárním cílem keramiky je udržení štěpných produktů pohromadě a zabránění jejich rozšíření v důsledku nafukování a praskání pelety v průběhu palivové kampaně [109]. Zachování geometrie pomáhá dále snižovat napětí na stěnu palivového pokrytí.

### 2.5.3 Vývoj a testování ATF paliv

#### Stručný přehled celosvětového výzkumu

Stěžejní část výzkumu, vývoje a testování probíhá ve Spojených státech amerických, kde je rozsáhlá spolupracující síť národních laboratoří (Argonne, Idaho, Oak Ridge, Los Alamos...), univerzit (Michigan, MIT, Tennessee, Wisconsin...) a soukromých firem (Westinghouse Electric Company, GE Hitachi...).

Národní laboratoře propojují státní a soukromou sféru a poskytují klíčová data pro dozorující orgán zvaný NRC („Nuclear Regulatory Commission“) zodpovědný za bezpečný provoz celého odvětví. Metodiky a postupy vydávané NRC bývají mnohdy přejímány dále ve světě. Zajímavostí je, že národní laboratoře se neomezují pouze na testování dodaných produktů od distributorů, ale sami vyvíjejí a testují vlastní varianty produktů (nejen ATF), což dále pomáhá tvořit ověřená, relevantní data.

V Evropě je nejvýznamnějším hráčem francouzský Framatome (dříve Areva), dále zde operuje mnoho menších výzkumných týmů včetně české Řeži. Nejvýznamnější testovací kapacitou byl až do náhlého uzavření v roce 2018 reaktor v norském Haldenu [96, 110], po jeho odstavení probíhá část ozařování např. ve švýcarské elektrárně Gösgen [111]. Třebaže se nejedná o ATF, za zmínku stojí i zavezení šesti materiálových klastrů ze slitiny E110 do prvního bloku JE Temelín v roce 2014 [112].

V Asii jsou momentálně dva hlavní hráči na poli jaderné energetiky, a sice Čína a Korea. Obě země jsou zcela soběstačné na poli jaderného průmyslu a aktivně staví množství jaderných elektráren. Čína kromě vývoje ATF zaznamenala velký úspěch v podobě spuštění celosvětově prvních reaktorů čtvrté generace, konkrétně se jedná o elektrárnu Shidaowan (HTR-PM, Čína) se dvěma malými plynem chlazenými reaktory [113]. Japonsko po zemětřesení a havárii v roce 2011 v jednu chvíli dokonce plánovalo zcela upustit od jaderné energetiky, po dočasném odstavení všech reaktorů se jich do běžného provozu zatím vrátilo pouze 10 z celkového počtu 33 [114].

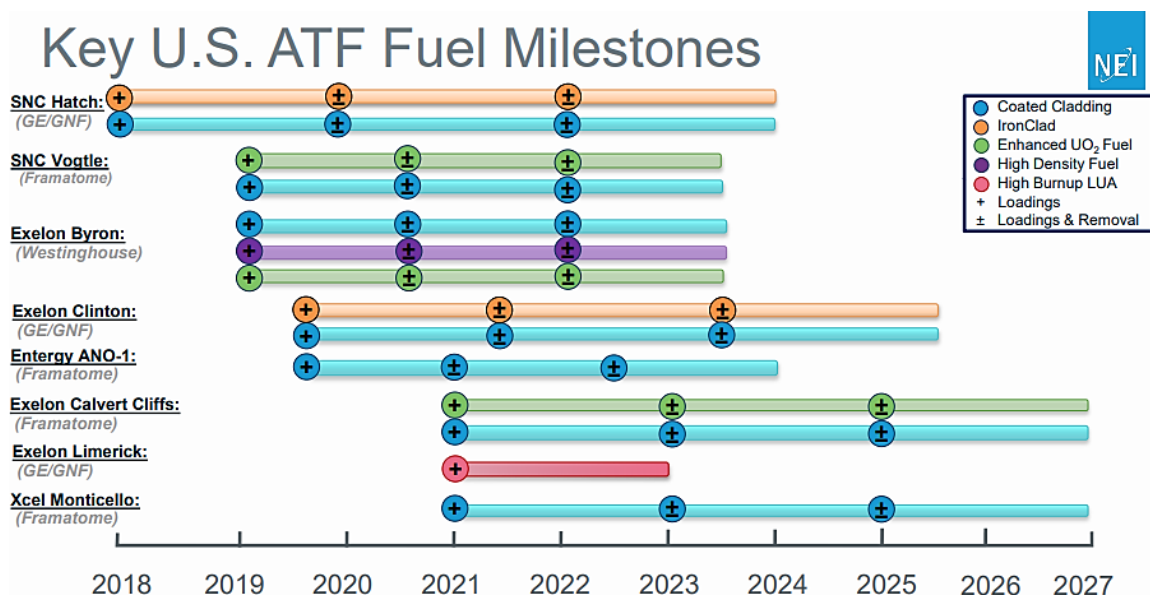
V Rusku i přes pokročilé znalosti a zkušenosti s jadernou energetikou a množstvím úspěchů a prvenství na tomto poli (viz jediné komerčně provozované rychlé reaktory chlazené sodíkem) byla přijata strategie omezit počáteční vývoj ATF na adaptaci existujících materiálů (niklové slitiny) a testování chromových povlaků [115, 116]. Vývoj ATF byl

akcelerován v druhé polovině minulého desetiletí a rychle bylo dosaženo dílčích úspěchů v podobě pokročilého testování vybraných konceptů.

### Experimenty, zavážení a ozařování konkrétních konceptů

V USA byl v roce 2012 spuštěn výzkumný plán s cílem zavést do roku 2022 testovací palivové soubory do komerčních reaktorů [117]. Tři hlavní společnosti zabývající se výzkumem ATF ve spolupráci s Ministerstvem energetiky Spojených států amerických („US Department of Energy“, zkráceně DOE) a jejich stěžejní koncepty jsou uvedeny v Tab. 4 na konci tohoto výčtu ozařovacích experimentů v USA.

Plán se podařilo naplnit o několik let dříve (viz Obr. 14) zavezením testovacího souboru (LTA, z angl. „Lead Test Assembly“) chromem povlakovaného zirkoniového pokrytí a chromem dopovaných pelet (GAIA) společnosti **Framatome** do reaktoru v JE Vogtle (PWR, Georgia). První analýzy publikované na jaře 2021 koncept hodnotí „úspěšně a naplňující očekávání“ [118].



Obr. 14: Plán ozařování konceptů ATF v komerčních JE [95].

Společnost **General Electric-Hitachi** (zkráceně GEH, případně společný podnik Global Nuclear Fuel [GNF] pod vedením GE) oznámila první testování na dílčích segmentech již v roce 2018 v JE Hatch (BWR, Georgia). Mezi koncepty GE/GNF patří slitina FeCrAl s obchodním názvem IronClad, vlastní koncept povlaku zvaný ARMOR (a jeho následné modifikace ARMOR 1.5 či ARMOR 2.0 [119]) a rovněž soubor obsahující dopované pelety UO<sub>2</sub>. Zavezení LTA do JE Vogtle proběhlo o rok později.

**Westinghouse** má vlastní koncept ATF zvaný EnCore skládající se z několika návrhů. Na jaře 2019 zavezl do druhého bloku na jaderné elektrárně Byron (PWR, Illinois) soubory na bázi chromového povlaku standardních slitin, pelet UO<sub>2</sub>

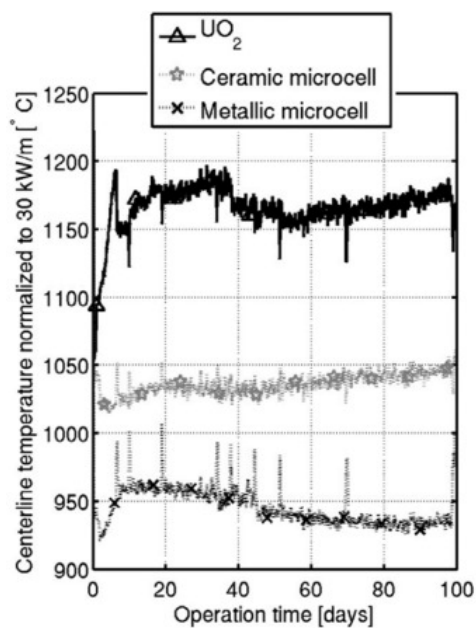
dopovaných chromem ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a hliníkem ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vyrobených technologií ADOPT [120, 121] a nový koncept pelet ze silicidu uranu  $\text{U}_3\text{Si}_2$  (4). Spolu s těmito významnými milníky proběhlo (a probíhá) další ozařování, jehož klíčové body zobrazuje Tab. 4 [95].

*Tab. 4: Přehled nejvýznamnějších společností zaměřujících se na výzkum ATF a jejich stěžejní koncepty ve fázi (blízké) ozařování v komerčních JE (převzato a přeloženo z [95] s doplněním autora).*

| <b>Framatome</b>  | <b>General Electric</b>  | <b>Westinghouse</b>   |
|---|--|---|
| Cr povlak M5 pokrytí (GAIA) deponovaný z plynné fáze („PVD sputtering“) | Povlakované Zr slitiny (ARMOR)   | Cr povlak ZIRLO pokrytí deponovaný metodou „cold spray“   |
| SiC kompozitní pokrytí  | FeCrAl pokrytí (IronClad)  | SiC kompozitní pokrytí  |
| Dopované $\text{UO}_2$ pelety (GAIA)                                    | Pokročilé ODS FeCrAl pokrytí (zpevněné oxidovou disperzí, z angl. „Oxide Dispersion-Strengthened“) | Cr, Al dopované pelety $\text{UO}_2$ (ADOPT)<br>Vysokohustotní palivo na bázi UN, $\text{U}_3\text{Si}_2$ |

Vývoj a testování probíhá i v jiných částech světa. V Číně začal vývoj ATF v roce 2015 a o čtyři roky později státní společnost **China General Nuclear** (CGN) oznámila první ozařování proutků 2SF PI-A na výzkumném reaktoru [122], o případném zavedení na komerční reaktory nejsou zatím dostupné informace.

V Koreji bylo podrobně rozpracováno několik unikátních konceptů, mezi které patří tzv. „microcell“ pelety (modifikace  $\text{UO}_2$ ), CrAl povlak Zr slitin či povrchová modifikace standardních Zr slitin [109]. Zatímco koncept CrAl povlaku je i v nejnovějších publikacích zmiňován v souvislosti s dynamickými autoklávovými experimenty, viz studie Kim et. al. s dobrými výsledky z roku 2023 [73], oba koncepty „microcell“ (kovová i keramická struktura) byly již v roce 2016 zavezeny do reaktoru v Haldenu [109], kde byly následně experimentálně potvrzeny předpoklady v podobě snížení maximální teploty (viz Obr. 15) a zlepšení v oblasti zachování integrity [123]. Přes množství dalších studií (viz např. [124, 125]) zaměřených především na metalickou variantu nebyly dosud publikovány žádné zprávy o zavedení do komerčního reaktoru.



Obr. 15: Teplota v „microcell“ peletách během ozařování v Haldenu [123].

V Evropě oficiálně začala kapitola testování ATF na komerčních elektrárnách v létě 2020 zavedením testovacích souborů (LTA) EnCore společnosti Westinghouse do čtvrtého bloku belgické jaderné elektrárny Doel (PWR, Belgie) [126]. Předcházející ozařování probíhalo např. na reaktoru v Haldenu či v rámci projektu IMAGO v reaktoru Gösigen v roce 2016, avšak bez přítomnosti paliva [6, 127].

V květnu 2021 ruská státní společnost **Rosatom** oznámila úspěšné dokončení druhého cyklu ozařování ATF palivových souborů na výzkumném reaktoru MIR. V palivových souborech byly kromě klasického konceptu na bázi Cr povlaku slitiny E110 testovány také pelety z uran-molybdenové slitiny (U-Mo) a protikorozní chrom-niklová slitina Ni-Cr-Mo (v literatuře zpravidla označována 42XNM, příp. 42XHM) [128].

Na podzim 2021 na druhém bloku komerční jaderné elektrárny Rostov (VVER, Rusko) došlo k prvnímu zavedení 12 ATF tyčí kombinujících povrchy z Cr-Ni slitiny (42XNM) a Cr povlak slitiny E110 k 18měsíčnímu cyklu [129]. Počátkem roku 2022 pak firma **TVEL** (spadající do holdingu Rosatom) zabývající se výrobou a distribucí paliva ve spolupráci s institutem Bochvar (VNIINM) oznámila dokončení výrobní technologie na výrobu paliva na bázi křemíku  $U_3Si_2$  [130].

## 3 Experimentální část

Pro úspěšnou implementaci palivového pokrytí je potřeba komplexní ověření jeho chování. Licencování nových materiálů je dlouhodobý proces a není v možnostech této práce provedení všech potřebných experimentů. Budiž tato kapitola výběrem a průřezem některými významnými zkouškami, jejichž provedení a vyhodnocení je nezbytným předpokladem k úspěšnému využití nových materiálů v jaderné energetice.

Na základě dříve diskutovaného rozdělení konceptů ATF materiálů byla experimentální část rozdělena na dvě stěžejní části:

**Krátkodobě dosažitelná řešení (Cr-Zr)** – první část se zaměřuje na koncepty blízké komerčnímu využití, tedy Cr povlaky standardních Zr slitin. Cílem těchto zkoušek je skutečné ověření provozních podmínek a srovnání chování těchto materiálů s referenčními slitinami pomocí standardně prováděných zkoušek.

**Dlouhodobě aplikovatelné, pokročilé technologie (SiC)** – druhá část se zaměřuje na materiály v méně pokročilé vývojové fázi, konkrétně na kompozitní pokrytí na bázi SiC. U těchto materiálů dosud nedochází k důkladnému studiu dlouhodobých provozních stavů, důraz je kladen na ověření vývojových konceptů, tzv. „proof of concept“. Namísto ustálených metodik se využívá experimentálního přístupu k ověření konkrétních jevů.

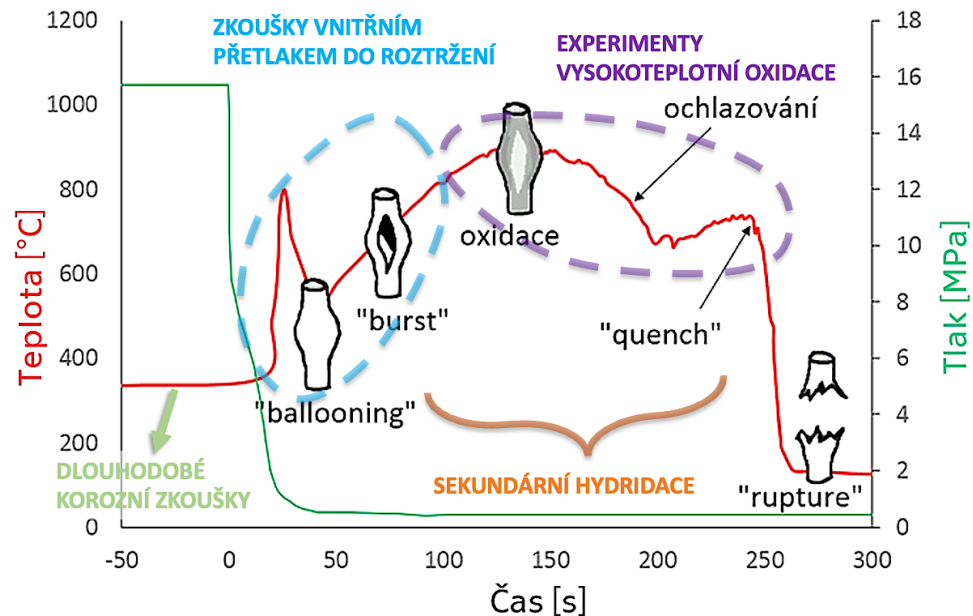
Experimenty prováděné v této části vychází z požadavků průmyslových partnerů, případně se jedná o hledání možného řešení, jak pružně reagovat na nové poznatky. Vzhledem k brzké vývojové fázi je u těchto materiálů důležité ověření v kritických situacích, kde lze teoreticky předpokládat selhání. V případě vyhovujících výsledků lze v budoucnu přejít k detailním studiím potřebným pro licencování těchto materiálů.

### A. Experimentální část – krátkodobá řešení v pokročilé vývojové fázi

Experimenty prováděné na Cr povlakovaných Zr slitinách můžeme rozdělit na dlouhodobé korozní zkoušky prováděné v autoklávech za podmínek simulujících běžné provozní stavy a na vysokoteplotní experimenty zaměřené na havarijní podmínky. Primárním cílem dlouhodobých zkoušek je skutečné ověření korozního chování v průběhu celé palivové kampaně, tato měření probíhají periodicky po dobu několika let, a kromě hmotnostních přírůstků se na vzorcích sleduje např. absorpce vodíku či růst oxidických vrstev.

Vysokoteplotní experimenty probíhají řádově kratší dobu (nejčastěji jednotky či desítky minut) a sleduje se při nich ztráta mechanických vlastností v důsledku působení

vysoké teploty, tlaku, oxidačního prostředí či teplotního šoku. V této práci byly konkrétně prováděny experimenty vysokoteplotní oxidace a tzv. burst testy neboli zkoušky nafukování palivového pokrytí vnitřním přetlakem až do prasknutí (angl. „burst“). Kombinací první a druhé zkoušky byl samostatně provedený experiment sledující sekundární hydridaci, ve kterém byl nejprve vzorek podroben burst testu a následně byl opatřen koncovkami a peletami pro specifické podmínky vysokoteplotní oxidace. Souhrnně lze experimenty prováděné v této práci shrnout na následující ilustraci (Obr. 16).

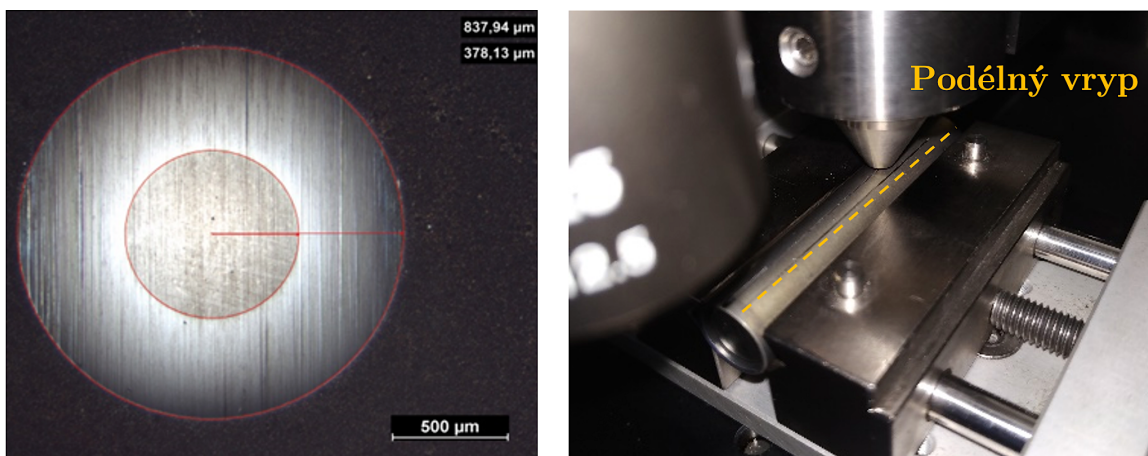


Obr. 16: Rozdělení a zaměření experimentů prováděných v rámci této diplomové práce.

### 3.1 Příprava vzorků a depozice povlaku

Pro účely práce byly připraveny vzorky ze standardních zirkoniových slitin (Zr-1%Nb a ZrSnNb) o průměru 9,1 mm a délkách 30 až 150 mm v závislosti na plánovaném experimentu. Na Ústavu materiálového inženýrství (ÚMI FS ČVUT) byly v zařízení Hauzer Flexicoat 850 nanášeny povlaky Cr metodou PVD („Physical Vapor Deposition“). Povlaky byly nanášeny z Cr terče o čistotě 99,8 %.

Před samotnou depozicí byly vzorky chemicky vyčištěny v ultrazvukové lázni v pořadí aceton, ethanol a demineralizovaná voda po dobu třikrát 15 minut. Před samotnou depozicí povlaku proběhla předúprava povrchu vzorků iontovým čištěním (angl. „ion etching“), při kterém je povrch vzorků bombardován kladnými ionty ionizovaného argonu a odstraní se z povrchu oxidy a organické nečistoty. Po depozici byla metodou kalotest určena tloušťka povlaku 18,6  $\mu\text{m}$  (Obr. 17).



Obr. 17: Stanovení tloušťky povlaku metodou kalotest (vlevo) a tvorba vrypu (vpravo).

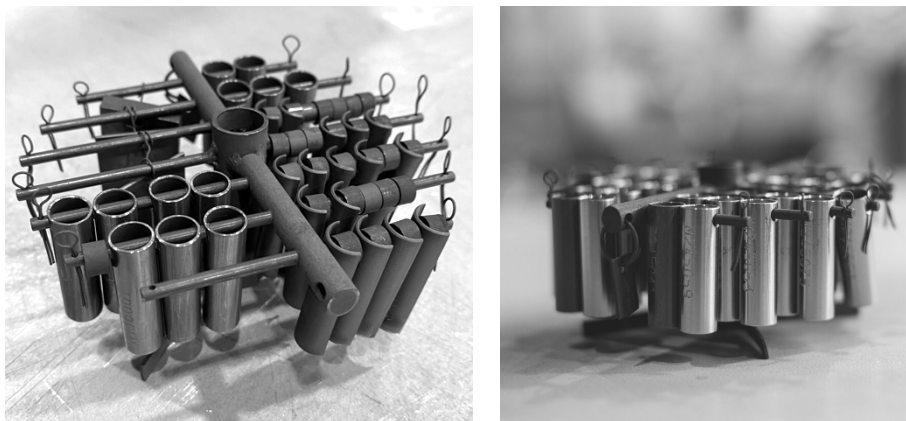
Na části vzorků opatřených Cr povlakem byly následně pomocí Rockwellova indentoru ( $r = 200 \mu\text{m}$ ) vytvořeny podélné vrypy simulující rozpraskání povlaku vinou nedostatečné elasticity. K tvorbě vrypů bylo využito zařízení Revetest Xpress (CSM Instrument) pro provádění vrypové zkoušky na ÚMI FS ČVUT.

V reakci na geometricky široké a nedostatečně homogenní vrypy vytvořené v rámci bakalářské práce byly rovněž v koordinaci s firmou Anton Paar a laboratořemi FJFI ČVUT vyzkoušeny vrypy tvořené ostřejšími hroty ( $r = 100 \mu\text{m}$  a  $r = 50 \mu\text{m}$ ), vzhledem k tloušťce povlaku však nedošlo k výraznému zlepšení, jelikož vrypy přesto částečně probíhaly kuželovou částí hrotu.

### 3.2 Dlouhodobé korozní experimenty v autoklávech

Pro ověření koroze v podmínkách reaktoru probíhají dlouhodobé korozní experimenty ve statických autoklávech za provozního tlaku  $18,6 \text{ MPa}$  a teploty  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při těchto experimentech jsou vzorky o délce  $30 \text{ mm}$  zavěšeny na stojany (viz Obr. 18) a umístěny do autoklávů o objemu  $4 \text{ dm}^3$ . Prostředí autoklávu odpovídá prostředí reaktoru VVER s koncentrací následujících prvků:  $1050 \text{ ppm}$  bor,  $16 \text{ ppm}$  draslík,  $1 \text{ ppm}$  lithium.

Konkrétně bylo testováno  $10$  vzorků z referenční slitiny  $\text{Zr-1\%Nb}$  a  $10$  vzorků s povlakem Cr. Koroze na nezavařených vzorcích probíhá oboustranně, resp. reaguje veškerý exponovaný povrch. Stávající technologie neumožňují povlakování vnitřních průměrů v požadované jakosti, vzorky s povlakem určeným pro tento experiment byly před povlakováním rozpůleny, viz Obr. 18 vlevo.



Obr. 18: Experimentální rozmístění vzorků na stojanech pro dlouhodobé korozní experimenty v autoklávech.

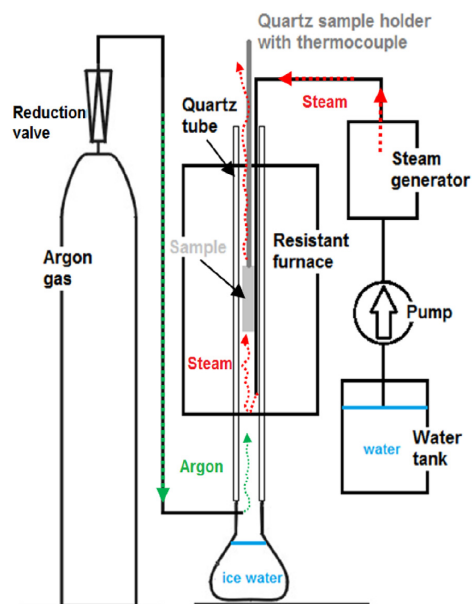
Standardní kapacita autoklávu je 5 stojanů o 44 vzorcích, celkem tedy pojme 220 vzorků. Měření probíhá periodicky se standardní délkou periody 21 dní s výjimkou první periody, při které měření pro detailnější popis kinetiky koroze probíhá po 1, 4, 7, 14 a 21 dnech celkové expozice. Typický průběh korozní křivky je kubický, proto stačí s výjimkou počátku provádět měření po 21denní periodě.

Při měření dojde k otevření autoklávu, oplachu vzorků v destilované vodě, usušení a zvážení všech vzorků s přesností na 5 desetinných míst pro sledování hmotnostního přírůstku. Dále probíhá vyjmutí požadovaných vzorků, případně jejich náhradě novými vzorky. Na vyjmutých vzorcích následně probíhá stanovení obsahu vodíku s přesností na jednotky ppm na přístroji G8 Galileo (Bruker) metodou fúze v inertním plynu (IGF, z angl. „Inert Gas Fusion“).

### 3.3 Vysokoteplotní oxidace v páře

Oxidace palivového pokrytí za nejvyšších teplot a následné prudké ochlazení v důsledku znovuzaplavení aktivní zóny probíhá v aparatuře znázorněné na Obr. 19. Vzorek zachycený skleněnou závlačkou je vytažen do pásma ( $\pm 3$  °C) elektrické odporové pece. V prostředí vodní páry následně probíhá vysokoteplotní oxidace za atmosférického tlaku. Po uplynutí požadované doby expozice je závlačka stržena a vzorek je zakalen do prostředí vody s ledem.





Obr. 19: Experimentální zařízení pro provádění zkoušek vysokoteplotní oxidace v páře; vlevo schéma, vpravo skutečné zařízení.

Pro úplnost je vhodné dodat, že zde popisovaná metodika spočívá v nejvíce konzervativním přístupu s největším teplotním gradientem. Další přístupy uvažují postupné ochlazení pokrytí v AZ (viz „quench“ na Obr. 16), proto např. v USA podle regulační komise NRC probíhají i jiné varianty, např. nejprve řízené ochlazování v proudu argonu rychlostí  $\sim 11$  °C/s a následné kalení z teploty 800 °C [131]. Rovněž případné další ověření mechanických vlastností (RCT, z angl. „Ring Compression Test“) probíhá za zvýšené teploty 135 °C.

Experimentálně byl ověřen pouze malý vliv těchto změn na měřené výsledky, pokud probíhá ochlazení rychle ( $\sim 10$  °C/s) a na vysokou teplotu (700 až 800 °C). V případě pomalého ochlazení či nižší teploty se začíná projevat opětovná fázová transformace zirkonia, případně při ochlazení pod  $\sim 500$  °C precipitace hydridů, a ztráta tažnosti je výrazná [132].

V případě 30 a 45 mm dlouhých referenčních vzorků a vzorků s ochranným povlakem Cr proběhly expozice 3; 4,5 a 9 minut za teploty 1200 °C. Za účelem sledování sekundární hydridace byl dále exponován jeden vzorek po absolvování zkoušky vnitřním přetlakem do roztržení, vysokoteplotní oxidace proběhla po dobu 5 minut.

### 3.3.1 Měření difuzních profilů na elektronovém mikroskopu

Ze vzorků s ochranným povlakem byly na pile IsoMet 5000 (Buehler) uříznuty segmenty v příčném řezu pro účely detailní analýzy difuzních mechanismů na skenovacím

elektronovém mikroskopu (SEM, z angl. „Scanning Electron Microscope“) Lyra 3 GMU (Tescan) s autoemisním zdrojem elektronů (FEG, z angl. „Field Emission Gun“).

Analýza chemických profilů proběhla na dvou vzorcích na celkem 4 lokalitách. Pro referenční hodnoty byl analyzován vzorek s neporušeným povlakem s nejdelším časem oxidace 9 minut. Na vzorku s vrypem byly následně změřeny profily v oblasti vrypu a mimo vryp v příčném i podélném směru.

K zobrazení kontrastu přítomných chemických fází bylo využito detektoru zpětně odražených elektronů (BSE, z angl. „Backscattered Electrons“). Ke stanovení liniově chemických profilů byla využita metoda WDS (z angl. „Wavelength Dispersion Spectroscopy“). Analýzy byly pořízeny při urychlovacím napětí 15 kV. Profily byly měřeny s krokem 2  $\mu\text{m}$  a následně sestaveny pomocí programu IncaWave.

### 3.4 Vysokoteplotní creep

Jedním ze základních požadavků na palivové pokrytí se zvýšenou odolností je minimalizace deformace a oddálení doby do selhání. Jednou ze zkoušek odolnosti materiálu při hypotetické havárii LB-LOCA je simulace prudkého ohřevu vzorku do roztržení (prasknutí, angl. „burst“). V důsledku ztráty tlaku a chladiva dochází k prudkému růstu teploty a tečení materiálu vinou vnitřního přetlaku, jelikož natlakovaný vzorek nyní není v rovnováze s odtlakovaným okolím. Při těchto zkouškách dochází ke dvěma důležitým jevům, a sice nafukování („ballooning“) a následnému prasknutí stěny vzorku („burst“). Aby byl sledován pouze vliv tečení a nikoli vysokoteplotní oxidace, experimenty probíhají v prostředí argonu a plnicím (tlakovacím) médiem je rovněž argon.

#### 3.4.1 Metodika provedení experimentů

V literatuře existuje několik variant provádění zkoušek vnitřním přetlakem do roztržení, které se vzájemně liší tím, jaké jevy a parametry chceme na vzorcích sledovat. V případě této diplomové práce bylo cílem ověřit vliv povlaku na teplotu selhání, deformační charakteristiky a srovnání těchto dat s referenčními slitinami. Proto byla zvolena metodika zkoušky s ohřevem natlakovaného vzorku konstantní rychlostí až do selhání.

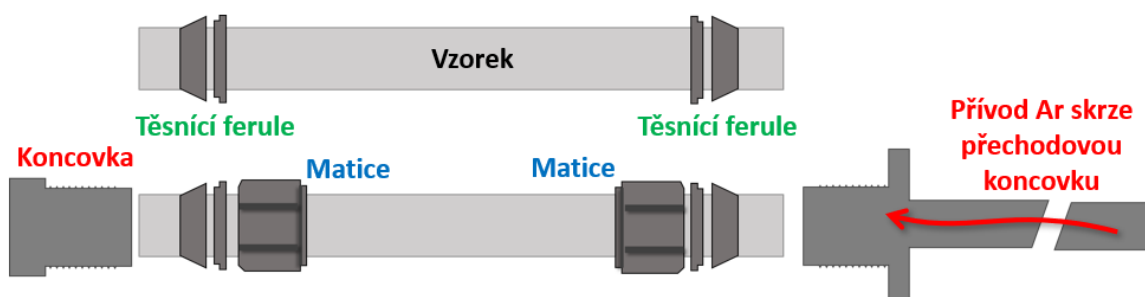
Samotný experiment probíhá podle následující procedury. Natlakovaný utěsněný vzorek je vložen do elektrické odporové pece o provozní teplotě 360 °C. Po ustálení teploty probíhá ohřev požadovanou rychlostí (tzv. RAMP, převzato z angl. „ramp rate“). Regulátorem lze nastavit přibližně konstantní rychlost ohřevu v rozmezí 0 až 9 °C/s, zkoušky typicky probíhají za rychlostí 0,7 °C/s (technologický experiment snížení vlivu fázové

transformace) a 7 °C/s (teplota postulovaná pro druhý pík LB-LOCA) a lze z nich určit velikost deformace a předpokládanou teplotu při selhání.

K selhání dochází typicky v  $\beta$ -Zr fázi, kdy má zirkonium horší mechanické vlastnosti (především tažnost) a řádově rychlejší creep, viz kapitola 2.3.3. Při srovnání různých slitin obsahujících různé legující prvky lze tedy předpokládat vliv fázové transformace na dosahované výsledky. Pro úplnost je vhodné podotknout, že pro konkrétní stanovení creepových rychlostí se používá modifikovaná varianta experimentu, kdy je vzorek nejprve odtlakovaný vzorek vložen do pece a po prohřátí na požadovanou teplotu je natlakován, čímž lze přesně určit moment, kdy začíná tečení materiálu.

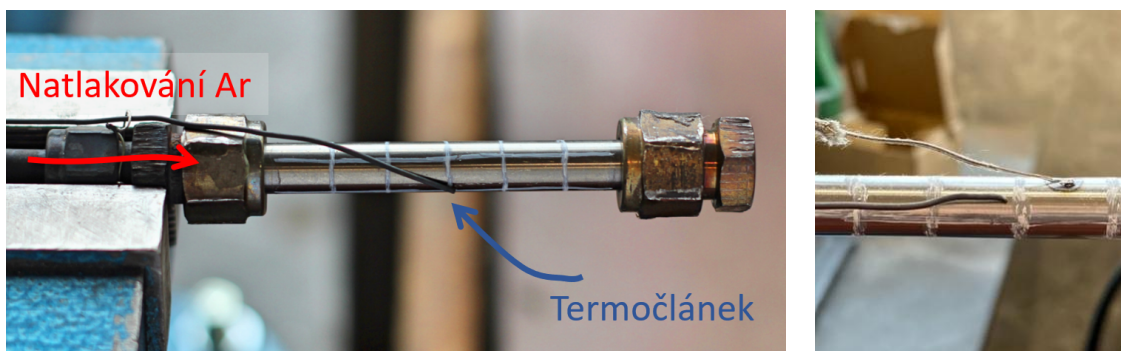
### 3.4.2 Příprava vzorků

Pro RAMP experimenty byly použity vzorky o délce 90 až 150 mm. Segmenty palivového pokrytí jsou nejprve uzavřeny technologií Swagelok (Obr. 20), která umožňuje natlakování vzorku argonem skrze přechodovou koncovku vedoucí k tlakové lahvi a zajišťuje udržení tlaku bez potřeby svařování apod. Výhodou této technologie je zajištění těsnosti a rozebíratelnosti daného spoje, který je založen na plastické deformaci těsnících ferulí vyvolaných působením matice na Swagelok koncovku. Po ukončení experimentu stačí vyměnit těsnící ferule a experiment lze opakovat.



Obr. 20: Schéma uzavření pomocí technologie Swagelok.

Následně jsou ke vzorku připevněny dva termočlánky, viz Obr. 21. Jeden je odporově přibodován k povrchu vzorku. Druhý je přiložen poblíž termočlátku do oblasti předpokládaného protržení. Jelikož se v peci šíří teplo především radiací, přiložený termočlánek přirozeně ukazuje vyšší teplotu. K ohřevu materiálu dochází s mírným zpožděním, přibodovaný termočlánek je tedy zejména důležitý při experimentech s požadovanou rychlostí ohřevu.



Obr. 21: Vzorek uzavřený technologií „swagelok“ před vysokoteplotní expozicí. Přiložený termočlánek (vlevo), přiložený a přibodovaný termočlánek (vpravo).

### 3.4.3 Vyhodnocování experimentů

Při vyhodnocování bývají sledovány zpravidla tyto tři veličiny – teplota (čas), napětí a deformace. Pro účely sledování rozpraskání ochranných vrstev bylo poté kvantifikováno množství trhlin v souvislosti s deformací, resp. vzdáleností od místa trhliny.

Teplota (čas) udává dobu do selhání palivového pokrytí. V případě ohřevu určitou rychlostí hovoříme o maximální dosažené teplotě při selhání, v případě natlakování již prohřátého vzorku udáváme časový úsek do selhání.

#### Napětí a deformace

Význam deformace souvisí s jedním ze základních požadavků na bezpečnost, a sice uchlazenosti aktivní zóny. Přílišná deformace může vést k blokaci průtoku chladiva a lokálnímu tavení.

Pro účely konverze plnicího tlaku na ním vyvolané napětí ve vzorku zavádíme veličinu inženýrské napětí ve stěně vzorku  $\sigma$ , která se stanovuje pomocí rovnice (2)

$$\sigma = \frac{p \cdot (OD - d)}{2d} \quad (2)$$

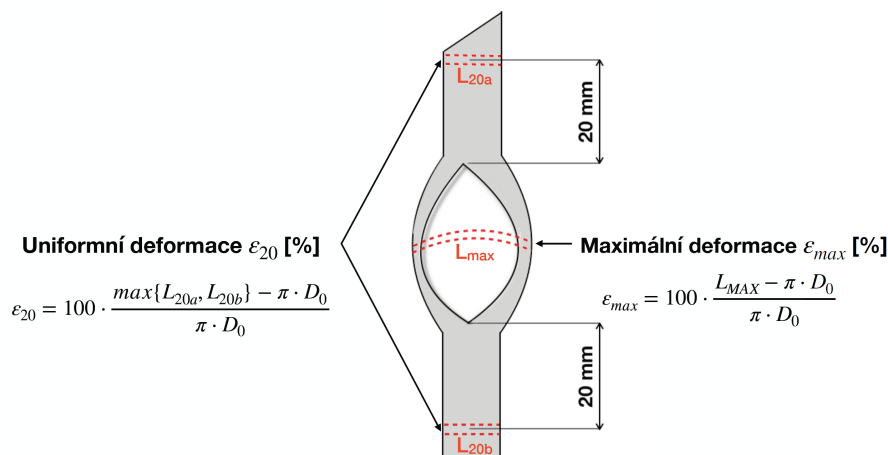
kde  $p$  značí vnitřní tlak ve vzorku,  $OD$  je vnější průměr vzorku a  $d$  je tloušťka stěny vzorku.

Vzhledem k plastické deformaci dochází ke změně parametrů, přesnou hodnotu napětí při selhání tedy stanovujeme až zpětně na základě změřené plastické deformace. Napětí ve vzorku při selhání  $\sigma_{burst}$  se stanovuje pomocí rovnice (3)

$$\sigma_{burst} = \sigma \left(1 + \frac{\varepsilon_{MAX}}{100}\right)^2 \quad (3)$$

kde  $\sigma$  značí inženýrské napětí ve stěně vzorku a  $\varepsilon_{MAX}$  je maximální hodnota plastické deformace.

Pro vyhodnocování deformace používáme dva způsoby – měření mikrometrem a měření páskou. Měření mikrometrem probíhá v pěti obvodových pozicích v rozmezí 0 ° až 90 ° a jedná se o standardní metodu popsanou v literatuře vhodnou především pro sledování maximální deformace a možné blokace průtoku chladiva. Měření páskou spočívá v měření skutečné deformace materiálu pomocí tenké pásky, což je přesnější způsob sledování creepového chování materiálu a tento údaj je tedy relevantnější pro stanovení  $\sigma_{burst}$ .



Obr. 22: Hlavní polohy pro stanovení deformace.

### Srovnání s výpočetními kódy

Jedním z požadavků pro zajištění bezpečného provozu JE je plnění řady bezpečnostních kritérií. Ty jsou prokazovány v rámci bezpečnostních analýz před i v průběhu provozu JZ. Bezpečnostní analýzy se provádí za pomoci standardizovaných, schválených výpočtových kódů. Jednou z aplikací výpočetních kódů je vyhodnocení stavu palivových tyčí (proutků), jinými slovy lze pomocí nich predikovat, zdali došlo k poškození proutku či nikoli. K tomu slouží tzv. kritéria porušení, což jsou výpočetní modely založené zpravidla na empirických datech. Ve světě existuje velké množství těchto kódů, které zpravidla vychází z dat pro slitinu Zircaloy-4.

Experimenty prováděné v této kapitole jsou uzpůsobeny tak, aby jejich výsledky byly vhodné pro implementaci do výpočtových kódů. Konkrétně dochází ke srovnání se třemi kódy:

- **NUREG-0630** – experimentálně založený model navržený pro slitinu Zry-4, teplotu selhání  $T_{burst}$  stanovuje podle rovnice (4)

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

kde  $\sigma$  značí obvodové napětí (MPa) a H je poměr rychlosti ohřevu k referenční hodnotě 28 K/s [133].

- **TRANSURANUS** – model navržený pro slitinu E110, v rámci kritéria plastické nestability stanovuje rychlost deformace  $\dot{\epsilon}$  a selhání proutku při překročení této hodnoty podle rovnice (4)

$$\dot{\epsilon} = \varphi_{\alpha} \cdot \sigma^{n_{\alpha}} \cdot k_{\alpha} \cdot e^{\left(\frac{-Q_{\alpha}}{RT} + b_{\alpha}(x)\right)} + (1 - \varphi_{\alpha}) \cdot \sigma^{n_{\beta}} \cdot k_{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Q_{\beta}}{RT} + b_{\beta}(x)\right)} \quad (4)$$

kde  $\sigma^n$  značí napětí (MPa),  $\varphi_{\alpha}$  je hmotnostní podíl  $\alpha$ -Zr fáze, T je teplota (K), R je molární plynová konstanta ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), Q je aktivační energie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a  $k, n$  jsou parametry Nortonovy creepové rovnice zvláště pro fázi  $\alpha$ -Zr a  $\beta$ -Zr, viz Tab. 5 [134].

Tab. 5: Nortonovy parametry pro příslušné teplotní intervaly [134].

| Fáze (Teplota[°C])     | Nortonovy parametry |                  |
|------------------------|---------------------|------------------|
| $\alpha$ -Zr (600-800) | $k_{\alpha}$        | $6,1 \cdot 10^6$ |
|                        | $Q_{\alpha}$        | $1,1 \cdot 10^4$ |
|                        | $n_{\alpha}$        | 0,34             |
| $\beta$ -Zr (900-1200) | $k_{\beta}$         | 1,4              |
|                        | $Q_{\beta}$         | $1,1 \cdot 10^4$ |
|                        | $n_{\beta}$         | 0,47             |

- **FRAPTRAN** – model obsažený v tomto kódu je rovněž založen na deformačním kritériu, selhání proutku jako funkci teploty T (K) předpokládá při překročení limitní hodnoty deformace stanovené dle rovnice (5) v rozsahu 940 až 1200 K a dle rovnice (6) v rozsahu 1200 až 1700 K [135].

$$\varepsilon_{selhání} = 1.85797 \times 10^{-9}T^4 - 6,692798 \times 10^{-6}T^3 + 1,053049 \times 10^{-2}T^2 - 7,331051T + 1906,22 \quad (5)$$

$$\varepsilon_{selhání} = -1,67939 \times 10^{-8}T^3 + 6,23050 \times 10^{-5}T^2 - 7,360497 \times 10^{-2}T + 28,1199 \quad (6)$$

Pro úplnost je vhodné zmínit, že česká legislativa v současnosti neumožňuje provoz reaktoru s poškozeným proutkem. Princip hloubkové ochrany však spočívá v aplikaci několikanásobné ochrany bránící úniku radioaktivity do okolí a limit množství radioaktivity v primárním okruhu lze splnit i s určitým množstvím porušených proutků.

### Velikost prasknutí vzorku

V programu ImageJ byla dále změřena plocha prasknutí, viz Obr. 23. Velikost (plocha) prasknutí je důležitá především s ohledem na možný únik štěpných produktů do aktivní zóny případně při následné manipulaci. Vzhledem k bobtnání („swelling“) a souvisejícímu rozpraskání pelet na bázi  $\text{UO}_2$  během kampaně je pravděpodobné, že i při

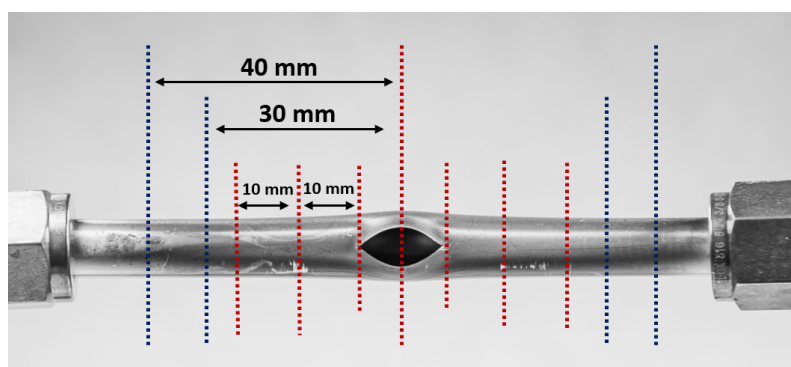
malém prasknutí může dojít k částečnému úniku drobných částic, i přesto zůstává snahou prasknutí minimalizovat a od ATF pokrytí se očekává zmírnění těchto efektů.



Obr. 23: Měření plochy trhliny pomocí programu ImageJ.

### Kvantifikace rozpraskání povlaku

Vzorky s ochranným povlakem byly následně vyfotografovány za rotace podél axiální osy s krokem  $15^\circ$  a pomocí programu ImageJ byl kvantifikován počet trhlin v různých lokalitách viz Obr. 24. Červeně vyznačené oblasti (střed a okraje prasknutí, 10 mm a 20 mm od okraje prasknutí) jsou měřitelné na všech vzorcích nezávisle na velikosti a axiální poloze prasknutí. Modře vyznačené oblasti 30 mm a 40 mm od středu prasknutí dávají širší pohled na šíření trhlin v axiálním směru, vzhledem k omezené délce vzorků však tyto oblasti nemusí být na všech vzorcích měřitelné. Zvláště byly hodnoceny trhliny v horizontálním i vertikálním směru, jelikož především v oblasti prasknutí vzorku je na první pohled patrný výrazný podíl vertikálních trhlin.



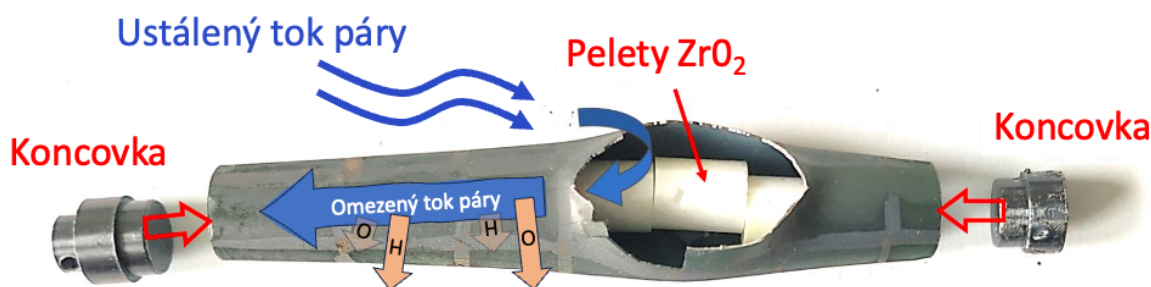
Obr. 24: Lokalizace měření průměru ve vzdálenosti 10 mm a 20 mm od okraje prasknutí a ve vzdálenosti 30 mm a 40 mm od středu prasknutí vzorku.

## 3.5 Sekundární hydridace

Jedním z předpokládaných degradačních mechanismů palivového pokrytí při havárii LOCA je sekundární hydridace, kdy v důsledku proudění páry do prasklého pokrytí a rozdílu

parciálních tlaků kyslíku a vodíku uvnitř stěny pokrytí dochází lokálně k výrazné absorpci vodíku, viz kapitoly 2.3.2 a 2.3.3.

Za účelem ověření tohoto jevu byl vzorek po absolvování zkouškou vnitřním přetlakem do roztržení (tzv. „ballooning“ a „burst“) naplněn peletami  $ZrO_2$  simulujícími pelety  $UO_2$  uvnitř palivového pokrytí. Od pelet  $ZrO_2$  se předpokládá inertní chování v průběhu experimentu – blokace proudu páry bez výrazných chemických změn. Následně byly k vzorku přibodovány koncovky (viz Obr. 25) pro zajištění nedostatečného průtoku páry skrze konce vzorku.



Obr. 25: Schématické zobrazení sekundární hydridace.

Vzorek byl poté v peci pro vysokoteplotní oxidaci v páře exponován po dobu 5 minut za teploty  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Metodika provedení tohoto experimentu a jeho dílčí rozdělení na dvě části („burst“ test a následná vysokoteplotní oxidace) poměrně věrně kopíruje předpokládaný scénář vysokoteplotního přechodu, kdy v první fázi dojde k rozpraskání ochranného povlaku a prasknutí pokrytí a následně vzorek oxiduje za vysokých teplot.

Po ukončení experimentu byl vzorek na pomaluběžné pile IsoMet (Buehler) rozřezán na 3 segmenty – uprostřed prasknutí a ve vzdálenosti 10 a 20 mm od okraje prasknutí vzorku. Z každého segmentu byl vytvořen metalografický výbrus pro pozorování na optickém mikroskopu a dílčí kus byl podroben destruktivnímu měření obsahu vodíku pomocí metody IGF (z angl. „Inert Gas Fusion“) na přístroji Galileo G8 (Bruker).

## B. Experimentální část – pokročilá, dlouhodobě aplikovatelná řešení v rané vývojové fázi

Tato část práce je zaměřena na nové materiály testované v rámci studijní stáže na Massachusetts Institute of Technology (MIT). Povaha zkoušek a měření prováděných v této části je čistě experimentální s důrazem na ověření vývojových konceptů, tzv. „proof of concept“.



### 3.6 Koroze v dynamickém autoklávu

Patrně nejzákladnějším stavem, kterému musí palivové pokrytí lehkovodních reaktorů čelit, je dlouhodobá koroze za běžných provozních podmínek. Takové scénář lze simulovat v tzv. dynamickém autoklávu neboli ve vysokoteplotní, vysokotlaké smyčce, viz Obr. 26.

Kromě působení požadovaného chemického prostředí a vysoké teploty zde rovněž dochází k proudění (proto dynamický autokláv), které může vést k usazování či erozi povrchu v důsledku přítomnosti kovových korozních produktů a nečistot v prostředí chladiva, tzv. „CRUD“ (z angl. „Chalk River Unidentified Deposits“). V praxi se nejčastěji jedná o oxidy niklu a železa. V případě usazování dochází k zhoršení přestupu tepla mezi pokrytím a chladivem, pro nové materiály (povlaky, kompozity) vyvstává rovněž otázka eroze materiálu pokrytí v důsledku působení proudu částic.



Obr. 26: Vysokoteplotní, vysokotlaká smyčka („CRUD loop“).

Zkouška probíhala po dobu 70 dní v prostředí odpovídajícím výzkumnému reaktoru MIT (MITR) – teplota 296 °C, tlak 10,3 MPa, hmotnostní tok 0,18 kg/s, pH 6,5 (za teploty 25 °C), koncentrace boru 1400 ppm a lithia 4,5 ppm, regulovaný obsah rozpuštěného vodíku cca 50 cm<sup>3</sup>/kg. Pro zkoušku v dynamickém autoklávu bylo vybráno 5 vzorků, viz Obr. 27:

- Zircaloy-4: referenční Zr slitina.
- ZIRLO + Cr: slitina ZIRLO od společnosti WEC povlakovaná chromem metodou PVD.
- SiC/SiC: referenční kompozitní pokrytí na bázi SiC získané metodou CVI s povrchovou monolitickou vrstvou.

- SiC/SiC + Cr povlak: Kompozitní pokrytí na bázi SiC od společnosti Rolls Royce povlakované chromem s přechodovou vrstvou Mo, metoda „Vacuum Plasma Spray“, povlak na povrchu pokrytí.
- SiC/SiC + FeCrAl povlak: Kompozitní pokrytí na bázi SiC od společnosti Rolls Royce povlakované slitinou FeCrAl ponořením do tavné lázně, tzv. „Slurry Melt Infiltration“, povlak na povrchu i mezi póry.

Vzorky byly vloženy do testovací oblasti smyčky (Obr. 26) s uchycením pomocí kónických vložek bez utěsnění (viz Obr. 27), k proudění o požadovaných parametrech tedy dochází z vnější strany vzorku, uvnitř je tok výrazně nižší.



Obr. 27: Umístění vzorků do dynamického autoklávu.

### Hodnocení vzorků

Pro účely měření na elektronovém mikroskopu byly od každého materiálu připraveny celkem 4 vzorky – průřez a povrch v původním a koncovém stavu. Pro analýzu povrchu byly vzorky uchyceny k SEM držáku pomocí vodivé pásky. K analyzování průřezu byly připraveny vzorky ve tvaru „prstýnku“. Řezání proběhlo na pomaluběžné pile IsoMet (Buehler). Následně byly vzorky za teploty 190 °C zalisovány do měděné formy (vodivý prášek) a vyleštěny pomocí brusných papírů P400 a P1000 s následným leštěním diamantovou suspenzí.

Pro úplnost je vhodné dodat, že prázdné místo uprostřed stěny SiC/SiC vzorků není skutečná trhlinka, jedná se o typickou delaminaci způsobenou při přípravě vzorku, pro předejití by bylo potřeba kompozitní materiál leptat, zde však proběhlo pro urychlení broušení na brusném papíru. Pro potřeby zde prováděných SEM analýz není leštění a leptání mikrostruktury stěžejní.

Samotné měření probíhalo na skenovacím elektronovém mikroskopu s vysokým rozlišením Merlin (Zeiss). K určení chemických map a příslušných profilů z vyzářeného rentgenového spektra bylo využito detektoru EDS („Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy“).

## 3.7 Tepelné zpracování

S ohledem na možné procesy, jak modifikovat vlastnosti SiC pokrytí, aby byla zajištěna jeho odolnost v provozních i havarijních stavech, bylo v rámci výzkumné činnosti navrženo možné řešení na úrovni modifikace samotných vláken. Jednou z výhod SiC

je jeho nízký účinný průřez pro absorpci neutronů, proti tomu povlaky z podstaty použitých materiálů přináší do systému určitou ztrátu. Ideální SiC pokrytí by tedy mělo zvládnout překonat stávající obtíže bez využití ochranného povlaku. V kapitole 2.5.2 je zmíněno, že výzkum probíhá na dvou úrovních – dosažení optimálních vlastností samotných vláken a tvorba kompozitu jako celku.

Jednou z modifikací vláken, která byla diskutována v literatuře [136], je provedení tepelného zpracování s cílem zlepšení odolnosti vláken ve vodném prostředí. V rámci této práce bylo připraveno 8 svazků ze stechiometrických komerčně dostupných SiC vláken Hi-Nicalon Type S (Nippon Carbon Co), které byly následně tepelně zpracovány v peci za teplot 600, 700, 800 a 900 °C po dobu 24 hodin v prostředí vzduchu a vakua  $p = 10^{-6} \text{ torr}$ .

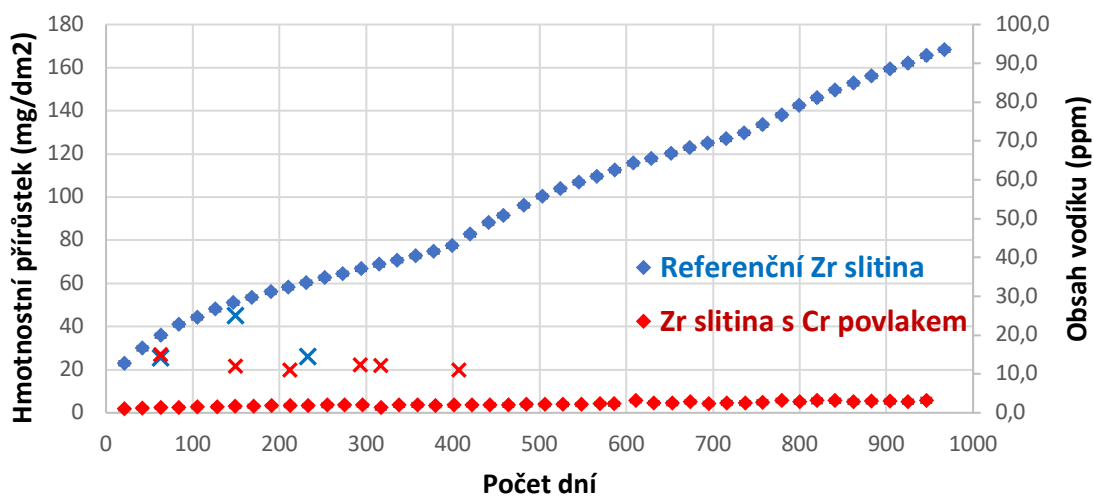
Vzorky byly následně rozdrceny a namlety na prášek pro hodnocení struktury pomocí metody rentgenové difrakční analýzy (XRD, z angl. „X-ray Diffraction“) v přístroji Empyrean (Malvern Panalytical) pomocí Mo zdroje. Samotné měření probíhalo pomocí „gonio“ skenu s výchozím krokem v rozsahu 4 až 70 stupňů (2 theta) s časem sběru dat 12 minut. Následné vyhodnocení profilů proběhlo v programu HighScore.

## 4 Výsledky experimentů a jejich diskuze

### 4.1 Dlouhodobé korozní zkoušky

Výsledky dlouhodobé koroze ve statickém autoklávu za teplot 360 °C a tlaku 18,6 MPa znázorňuje Obr. 28. Z výsledků je patrná dobrá korozní odolnost celistvého povlaku, pomocí vizuální inspekce nedocházelo k odlupování povlaku. Hmotnostní přírůstek po dosažení expozice trvající 967 dní byl  $WG_{Cr,907} = 5,8 \pm 1,2 \text{ mg/dm}^2$ , zatímco v případě referenční slitiny byla hodnota  $WG_{Ref,967} = 168,3 \pm 1,2 \text{ mg/dm}^2$ . Na vzorcích bez povlaku je patrná periodicky se vyskytující změna kinetiky koroze (s přechody po cca 380 a 750 dnech expozice) v důsledku hromadění napětí rostoucího oxidu, kdy po určité době dojde k jeho rozpraskání a rychlost koroze opět zrychluje. U vzorků s Cr povlakem prakticky došlo k ustálení nárůstu hmotnostního přírůstku po cca 100 dnech expozice  $\sim WG = 4 \text{ mg/dm}^2$ .

Na slitině s Cr povlakem nebyla pozorována zvýšená absorpce vodíku ani po dosažení 407 dní expozice ( $H_{Cr,407} = 10,94 \text{ ppm}$ ), hodnoty jsou mírně nižší než pro referenční slitinu bez povlaku, v případě obou sad vzorků (s povlakem a bez povlaku) se však jedná o velmi nízké hodnoty.



Obr. 28: Výsledky dlouhodobých hmotnostních přírůstků pro referenční slitinu a slitinu s Cr povlakem, měření obsahu vodíku znázorněno křížky.

### 4.2 Vysokoteplotní oxidace – difuze, chemické profily

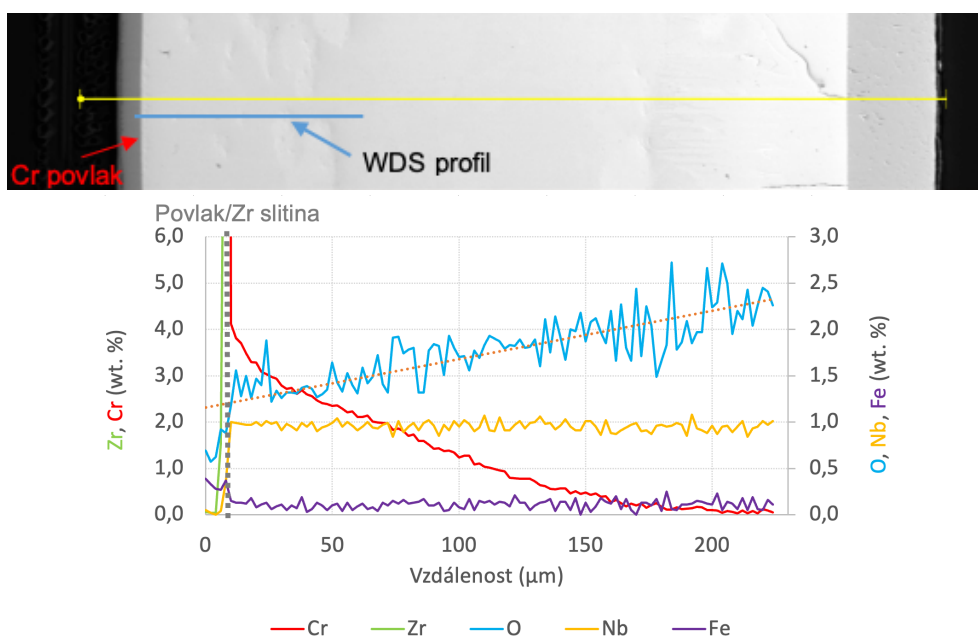
Pro správnou interpretaci dat je vhodné podotknout, že metoda WDS není nejvhodnější pro kvantifikaci obsahu lehkých prvků jako je kyslík, u kterých dochází k emisi

omezeného množství záření, které je snadno absorbováno. V případě kyslíku je rovněž potřeba brát v potaz možnou oxidaci vzorku po jeho přípravě.

### Vzorek s neporušeným povlakem

Na vzorku bez vrypu (Obr. 29) lze vidět referenční chování materiálu s neporušeným povlakem. Ochranný povlak představuje i při 9minutovém času expozice nepropustnou bariéru difuze kyslíku skrze vnější povrch. Tyto výsledky jsou v souladu s dosavadním výzkumem povlaků v celistvém stavu a potvrzují jeho ochrannou funkci i při dlouhých časech vysokoteplotní oxidace.

Kyslík do materiálu proniká skrze nechráněný vnitřní povrch, což je patrné na postupném gradientu koncentrace kyslíku směrem k vnitřnímu povrchu. Na vzorku je rovněž patrná difuze Cr do substrátu, na mikroskopickém snímku je viditelná oblast obohacená Cr, z WDS analýzy je patrný gradient koncentrace Cr s dosažením nulové koncentrace zhruba ve vzdálenosti 200  $\mu\text{m}$ . Na povrchu Cr povlaku je na mikroskopickém snímku patrná blíže nezkoumaná vrstva  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

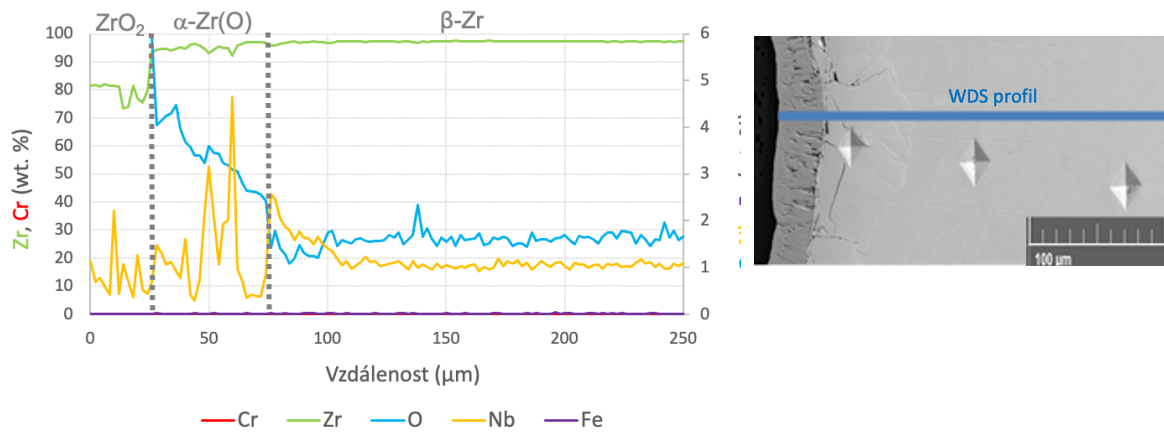


Obr. 29: Vzorek bez vrypu, 9 min oxidace, WDS profil kolmý k povrchu.

### Vzorek s poškozeným povlakem

Následně byl analyzován vzorek s vrypem po oxidaci trvající 4,5 minuty, viz Obr. 30 až Obr. 32. WDS profil v místě vrypu byl veden kolmo k povrchu vzorku, viz Obr. 30. Na výsledku je patrné kompletní odstranění Cr povlaku, proto na liniovém profilu není koncentrace Cr patrná. Charakteristika tohoto vzorku v podstatě odpovídá chování vzorku bez povlaku.

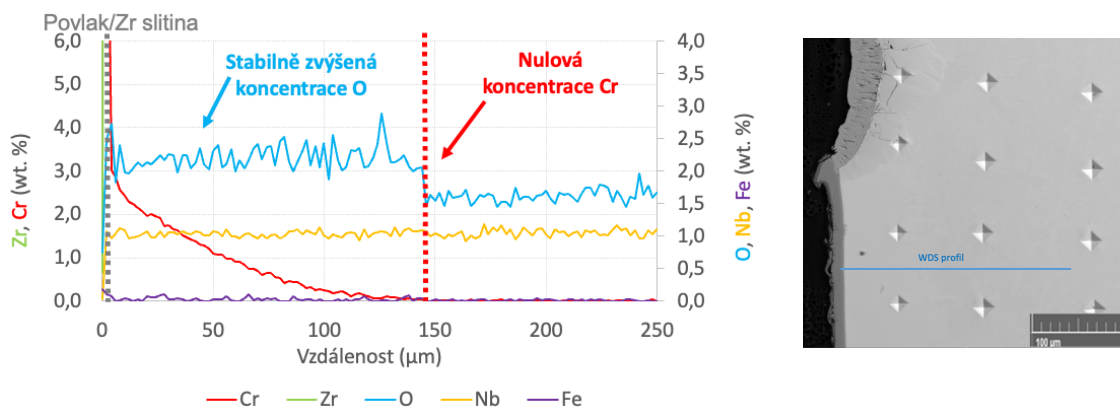
Na místě chybějícího povlaku dochází k růstu oxidu  $ZrO_2$ . Skrze vryp dochází k oxidaci vzorku a růstu kyslíkem stabilizované, křehké  $\alpha$ -Zr(O) fáze o tloušťce cca 40-50  $\mu m$ . Hluběji ve stěně vzorku pozorujeme tzv. původní  $\beta$ -Zr fázi s nižší koncentrací kyslíku.



Obr. 30: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil kolmý k povrchu (vryp).

Na stejném vzorku byl následně změřen profil vedený kolmo k povrchu v oblasti mimo defekt (Obr. 31). Směrem do stěny pokrytí je patrný gradientní profil difundovaného Cr sahající do hloubky cca 150  $\mu m$ . V místě dosažení nulové koncentrace Cr je patrný skokový pokles koncentrace kyslíku. To je překvapivé, jelikož v obou oblastech se jedná o původní  $\beta$ -Zr fázi. Přítomnost Cr tedy vede ke zvýšení rozpustnosti O, což může být nežádoucí s ohledem na mechanické vlastnosti povlaku, jelikož právě původní  $\beta$ -Zr fáze je zodpovědná za zachování mechanických vlastností a s vyšším obsahem absorbovaného kyslíku lze předpokládat možné zkrěhnutí.

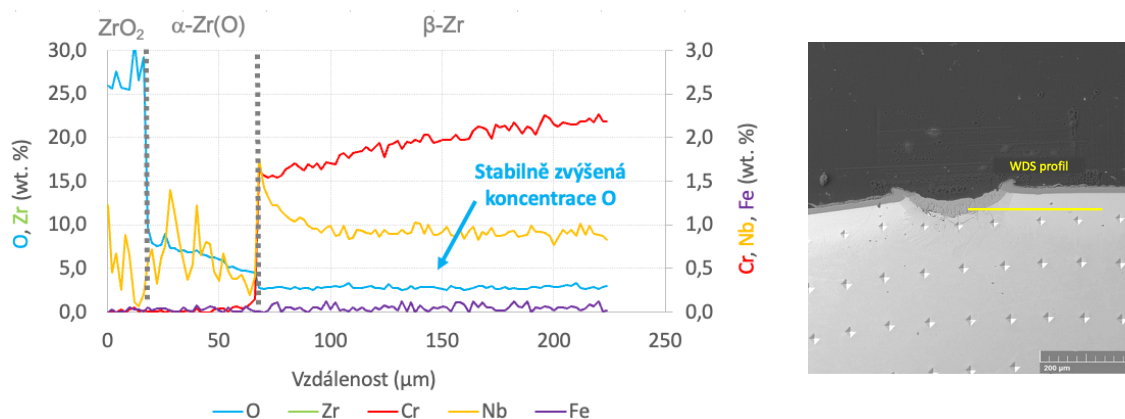
Koncentrace kyslíku v chromem obohacené oblasti je stabilní, z čehož lze usoudit dosažení rovnovážného stavu maximální meze rozpustnosti. Na výsledcích je patrné, že vliv přítomného Cr zůstává neměnný nezávisle na jeho koncentraci, a právě v okamžiku dosažení nulové hodnoty dochází k změně rozpustnosti. Z toho lze usoudit, že jakákoli přítomnost chromu v zirkoniové matici zvyšuje rozpustnost kyslíku.



Obr. 31: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil kolmý k povrchu (mimo vryp).

Tuto hypotézu dále potvrzuje měření v podélném směru (Obr. 32), kde je v oblasti mimo vryp patrný mírný gradient chromu, koncentrace kyslíku však zůstává neměnná. Jelikož je ochranná vrstva nepropustná (viz předchozí výsledky), k difuzi O dochází pouze skrze porušený povlak. Koncentrace kyslíku však zůstává neměnná nezávisle na vzdálenosti od vrypu, což je dáno násobně vyšším difuzním koeficientem kyslíku v  $\beta$ -Zr fázi.

V průběhu vysokoteplotního přechodu tedy dochází ke stabilizaci  $\beta$ -Zr fáze difundovaným Cr a následné akcelerované difuzi O vinou vyššího difuzního koeficientu. Přítomnost Cr navíc zvyšuje mez rozpustnosti O v  $\beta$ -Zr, což může mít negativní vliv na tažnost a křehkost materiálu.

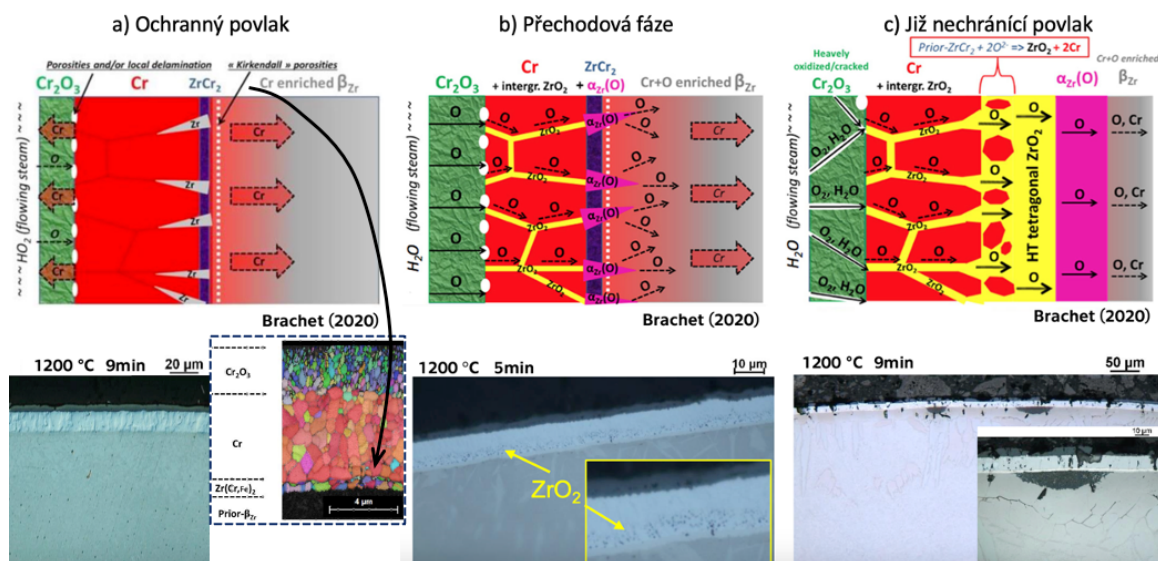


Obr. 32: Vzorek s vrypem; 4,5 min oxidace; WDS profil rovnoběžný s povrchem (mimo vryp).

Tato data byla následně porovnána s dostupnou literaturou. Brachet ve své studii [137] popisuje ztrátu protektivity povlaku jako časový efekt, ve kterém dochází k difuzním procesům chromu, zirkonia a následné absorpci kyslíku skrze „průchozí“ matici. Proces začíná tvorbou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na vnějším povrchu a difuzí a vznikem Cr obohacené  $\beta$ -fáze uvnitř materiálu (viz Obr. 33). Tyto změny mají za následek mírné ztenčování Cr vrstvy.

Na rozhraní Cr/Zr dochází k tvorbě kavit, tzv. „Kirkendallova porozita“, převážně jako důsledek difuze Cr a Nb podél hranic zrn směrem do povlaku [137, 138].

Přechodová fáze se vyznačuje hrubnutím Cr struktury v důsledku difuze Zr po hranicích zrn. Následně dochází k difuzi kyslíku do stěny povlaku provázené tvorbou  $ZrO_2$ , viditelné na prostředním mikroskopickém snímku na Obr. 33. Tato fáze se vyznačuje viditelným nárůstem hmotnostního přírůstku. V konečné fázi je vrstva Cr natolik propustná, že povlak ztrácí ochrannou funkci a dochází k značné absorpci kyslíku (a vodíku). Tenké rozhraní (mezivrstva) Cr/Zr se v důsledku přítomnosti kyslíku rozpadá na  $ZrO_2$  a Cr.



Obr. 33: Popis ztráty ochranné funkce povlaku v průběhu vysokoteplotní oxidace podle Bracheta [137], autorem doplněno o příslušné mikroskopické snímky z databáze UJP.

Částečně je tento efekt pozorován na vzorcích testovaných v rámci této práce. Je však důležité podotknout, že Brachet ve své studii předpokládá povlak v integrálním stavu. Časy, kdy dojde k masivní absorpci kyslíku jsou tedy výrazně vyšší. V případě porušeného povlaku dochází okamžitě k urychlené difuzi kyslíku do chromem obohacené, stabilizované  $\beta$ -Zr fáze. Tento jev probíhá řádově rychleji než popisovaná ztráta protektivity.

### 4.3 Zkoušky vnitřním přetlakem do roztržení

#### Vliv přítomnosti povlaku na deformační charakteristiky

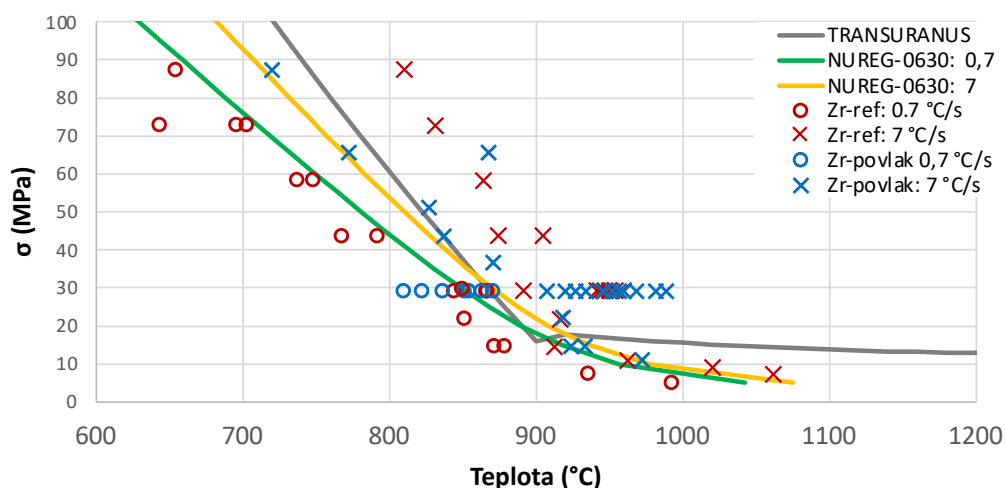
Výsledné závislosti napětí ve vzorku na teplotě selhání zachycuje Obr. 34. Na vzorcích s ochranným povlakem nebyl pozorován výrazný vliv přítomnosti povlaku na zvýšení teploty selhání. Příslušné teploty selhání se pohybují zhruba v podobném pásmu jako pro vzorky bez povlaku. Na vzorcích s nižší rychlostí ohřevu  $0,7 \text{ }^\circ\text{C/s}$  je patrné selhání při nižší teplotě, což je způsobené fázovou transformací, která probíhá opožděně proti ohřevu



vzorku. S pomalejším ohřevem se tedy blížíme rovnovážnému stavu materiálu, zatímco u rychlejšího ohřevu dochází k dokončení fázové transformace později, selhání je tedy doprovázeno vyšší teplotou.

Tuto skutečnost reflektuje i výpočetní kód NUREG-0630 [133], kdy pro teploty nižší než zhruba 900 °C/s dochází k lineárnímu průběhu s jiným sklonem pro odlišné rychlosti ohřevu (a souvisejícímu rozdílu v predikované teplotě selhání). Za vyšších teplot se vliv rychlosti ohřevu ztrácí, jelikož se předpokládá dokončení transformace do  $\beta$ -Zr a teplota selhání vzorku je funkcí vnitřního tlaku. Model TRANSURANUS [134] rychlost ohřevu neuvažuje, proti tomu je v něm implementována míra oxidace, která je však pro experimenty prováděné v argonu považována za nulovou.

Vzorky ohřívané rychlostí 7 °C/s vyhovují kritériu NUREG-0630, v případě pomalejšího ohřevu docházelo k selhání při teplotě mírně nižší. Model TRANSURANUS je bližší sadě vzorků s vyšší rychlostí ohřevu, přičemž většina vzorků s vyššími plnicími tlaky tomuto modelu vyhovuje, k rozdílu dochází až u nízkých plnicích tlaků a souvisejících vysokých teplot selhání.

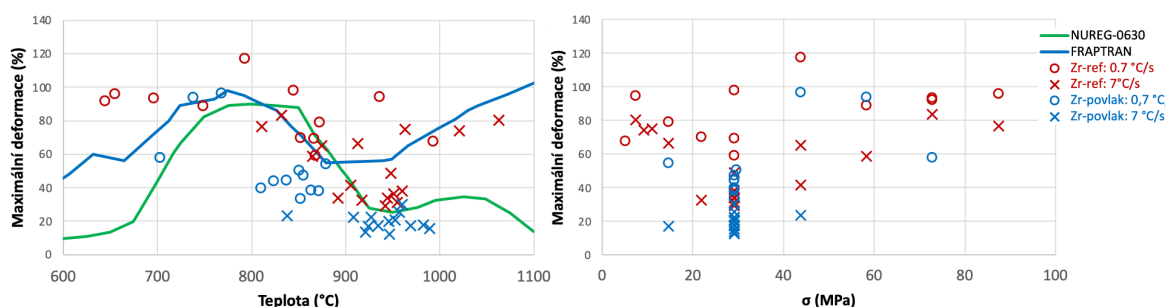


Obr. 34: Závislost napětí na teplotě selhání. Referenční vzorky a vzorky s povlakem na bázi Cr v porovnání s modely NUREG-0630 a TRANSURANUS.

Přítomnost ochranného povlaku má jednoznačně pozitivní vliv na měřenou maximální obvodovou deformaci, což je patrné z výsledků na Obr. 35. Prakticky všechny vzorky s ochranným povlakem vykazují menší hodnoty maximální deformace proti slitinám bez povlaku. Tyto výsledky lze zdůvodnit pevnostními vlastnostmi chromu, který brání výrazné plastické deformaci. Pro deformace za nižších teplot v oblasti  $\alpha$ -Zr je patrná velká deformace s následným rozptylem hodnot v oblasti transformace  $\alpha/\beta$ -Zr fáze.

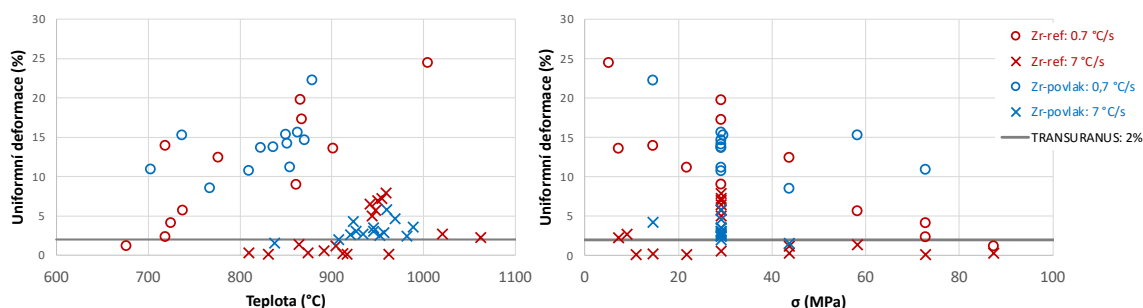
Oba modely NUREG-0630 i FRAPTRAN [135] předpokládají pokles maximální deformace v oblastech pod 750 °C. V případě experimentálních dat byl pokles pozorován pouze částečně a zdaleka ne v takové míře, jako predikují modely. Za vyšších teplot všechny

vzorky s povlakem vyhověly oběma kritériím, a především s rostoucí teplotou dochází k výraznému poklesu proti hodnotám z modelu FRAPTRAN, který je méně konzervativní a předpokládá opětovný nárůst v tažné  $\beta$ -Zr fázi, což bylo pozorováno pro referenční vzorky za teplot nad  $\sim 980$  °C.



Obr. 35: Závislost maximální deformace na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo).

Při pohledu na charakteristiky uniformní deformace (Obr. 36) je patrný pokles uniformní deformace s rostoucím napětím ve vzorku. Výpočtový kód TRANSURANUS obsahuje kritérium plastické nestability neboli předpokládá selhání proutku při překročení limitní hodnoty 2 %. U vzorků s rychlostí ohřevu dochází k plnění kritéria pouze v případě nízkých teplot  $< 700$  °C/s, dále dochází k nárůstu deformace s teplotou až do hodnot zhruba 20 až 25 %. V případě rychlejšího ohřevu 7 °C/s kritériu vyhovují vzorky do teplot zhruba 950 °C, za vyšších teplot dochází k deformaci 3 až 8 %.

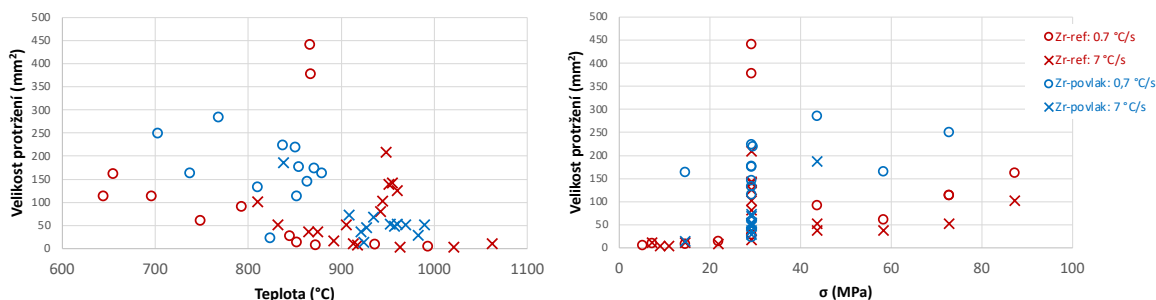


Obr. 36: Závislost uniformní deformace na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo).

Závislost velikosti protržení na teplotě, viz Obr. 37 (vpravo) vykazuje pro většinu vzorků klesající charakter s výjimkou přechodové oblasti  $\sim 850$  až  $950$  °C, kdy je u části vzorků pozorována rozsáhlá plocha prasknutí. U teplot nad  $\sim 950$  °C je protržení minimální. Při pohledu na příslušné napětí je patrný nárůst pozvolný nárůst napětí s výjimkou zmíněné přechodové oblasti, což patrně souvisí s výraznou plasticitou materiálu v této oblasti. V mnoha případech byla změřena větší plocha protržení pro vzorky s ochranným povlakem, to by patrně mohlo souviset s lokalizací napětí v důsledku přítomnosti zpevňujícího povlaku, kdy dojde k tvorbě rozsáhlé, rovnoměrné podélné trhliny.

Vzorky s pomalejším ohřevem obecně vykazují větší plochy prasknutí, což patrně souvisí s předchozími výsledky, kdy při pomalejším ohřevu dochází k větší deformaci.

Z pohledu prasknutí tedy patrně dochází k akumulaci většího množství energie, která je uvolněna v okamžiku prasknutí a výsledné protržení je tedy větší.



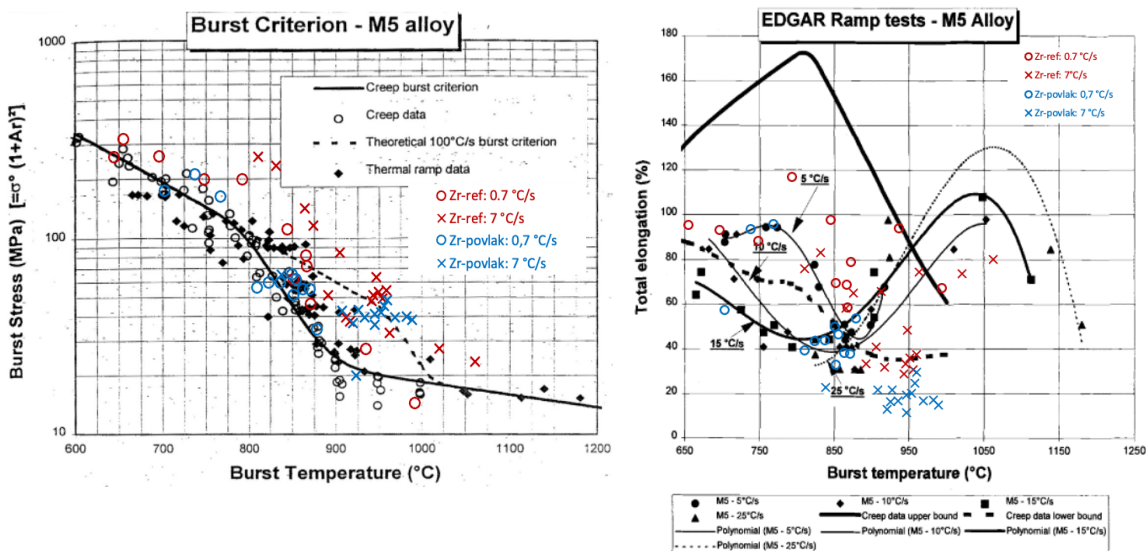
Obr. 37: Závislost plochy prasknutí na teplotě (vlevo) a napětí (vpravo).

### Srovnání s dostupnou literaturou

Výsledky napětí při selhání  $\sigma_{burst}$  a maximální deformace  $\epsilon_{MAX}$  byly dále srovnány s dostupnými daty v literatuře [37] pro francouzskou slitinu M5 s obdobným složením (Zr-1%Nb), viz Obr. 38. Zdrojová data byla prováděna na zařízení EDGAR-2 v prostředí páry, z čehož lze předpokládat mírný posun výsledků směrem k nižším hodnotám vzhledem k přítomné oxidaci.

V odvození kritéria selhání (vlevo – „Burst Criterion“) jsou pro nás relevantní tzv. „Thermal ramp data“ měřená za teplot ohřevu 5 a 25 °C/s (z toho pramenící rozptyl v oblasti fázové transformace). Naměřené hodnoty vykazují obdobný tvar křivky, jsou však především za vyšších teplot posunuté doprava, což lze patrně vysvětlit výrazněji se projevujícím vlivem oxidace na zdrojovém měření slitiny M5. Data naměřená za pomalé rychlosti ohřevu 0,7 °C/s se pak prakticky překrývají s dostupnými daty.

Při srovnání maximální deformace na vzorcích s ohřevem (vpravo – „EDGAR Ramp tests“) je patrná dobrá shoda dat na zdrojové sadě s referenční slitinou. Na datech pro slitinu M5 není patrný pokles maximální deformace v oblastech teplot <750 °C predikovaný v kódech NUREG-0630 a FRAPTRAN s výjimkou mírného poklesu u sady vzorků ohřívané rychlostí 5 °C/s. V oblastech selhání v  $\beta$ -Zr fázi dochází k selhání za nižších deformací, než je měřeno pro slitinu M5. Vzorky s povlakem vykazují výrazně menší maximální deformaci díky přítomnosti zpevňujícího chromu, a proto se nachází pod křivkami pro slitinu M5.

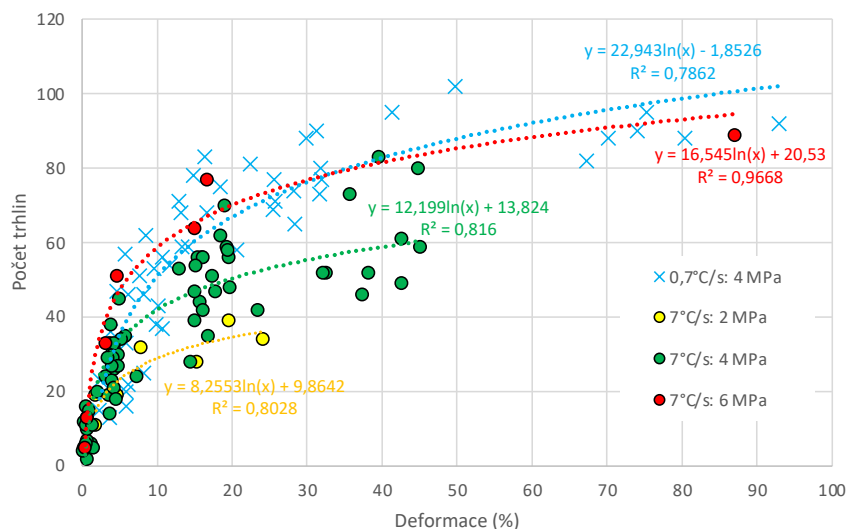


Obr. 38: Závislost napětí při selhání  $\sigma_{burst}$  a maximální deformace  $\epsilon_{max}$  na teplotě selhání ve srovnání s dostupnou literaturou pro slitinu M5 [37].

Celkově jsou data v dobré shodě s ohledem na odlišné provedení experimentů, resp. výsledky jsou v souladu s hypotézami pro odlišný scénář experimentu.

### Kvantifikace rozpraskání povlaku

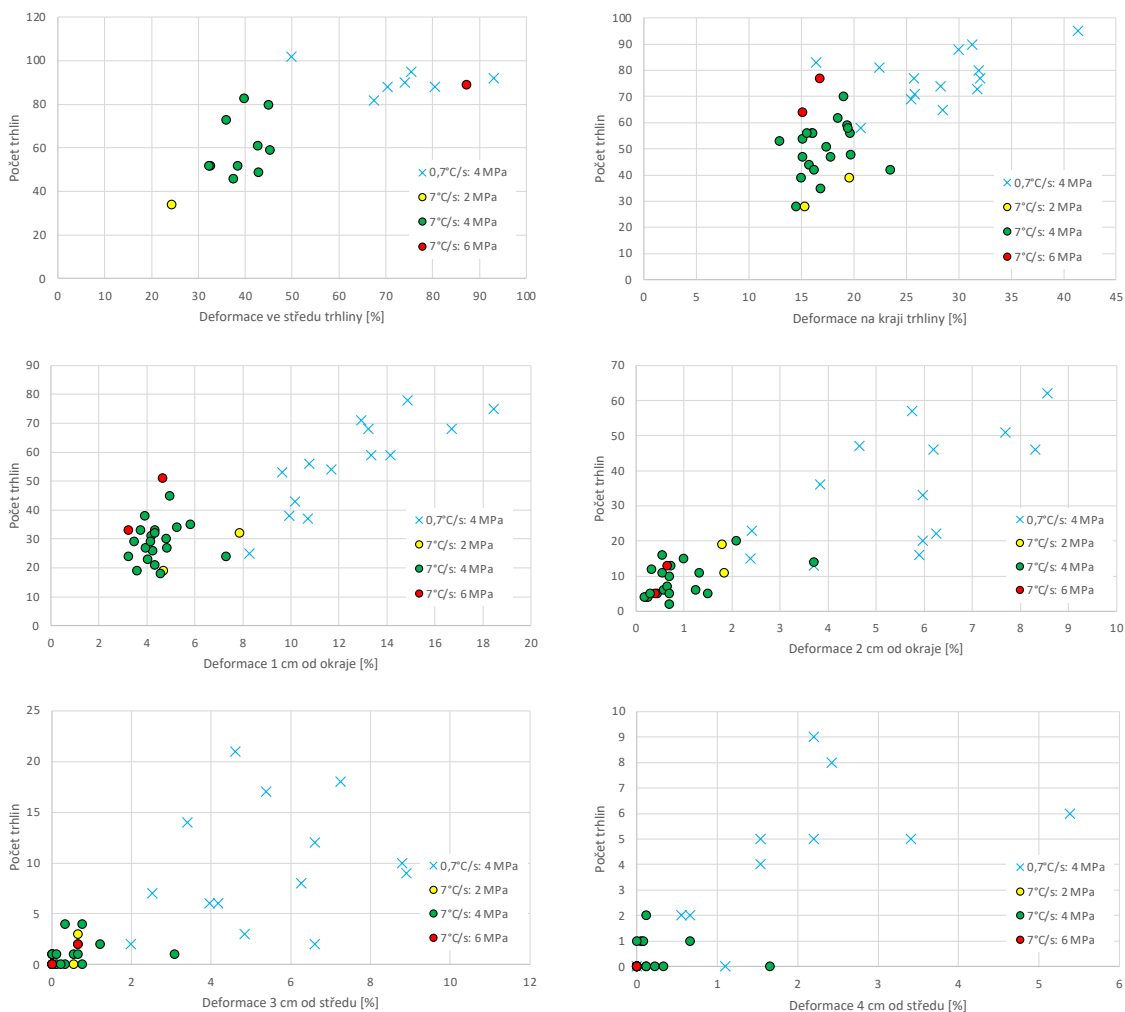
Vzorky z povlakované slitiny Zr-1%Nb s plnicím tlakem 2, 4 a 6 MPa byly následně analyzovány za účelem kvantifikace množství trhlin v povlaku. Celkový počet trhlin byl vždy stanoven jako součet horizontálních a vertikálních trhlin v dané lokalitě. Z celkových výsledků na Obr. 40 je patrná logaritmická závislost počtu trhlin na deformaci, největší množství trhlin se nachází v oblasti prasknutí vzorku, s klesající mírou deformace v podélném směru poté klesá i počet trhlin.



Obr. 39: Souhrnná závislost počtu trhlin na deformaci.

Největší rozpraskání vykazují vzorky s pomalým ohřevem o rychlosti 0,7 °C/s. Při pomalém ohřevu rovněž dochází k tvorbě nejdelších trhlin, viz výsledky měření ve vzdálenosti 3 a 4 cm od středu trhliny na Obr. 40. Při srovnání plnicího tlaku 4 MPa při dvou rychlostech ohřevu je zjevné výrazně vyšší množství trhlin při pomalém ohřevu. Jelikož množství trhlin souvisí s deformací, podmínky pomalého ohřevu vedou k vyšší deformaci a rovněž i většímu množství trhlin.

Na vzorcích s rychlostí ohřevu 7 °C/s je patrný rostoucí počet trhlin s větším plnicím tlakem, což lze rovněž vysvětlit větší deformací vzorků. U vzorků s vyšší rychlostí ohřevu se trhliny pouze ojediněle šíří dále v oblasti uniformní deformace (>20 mm od kraje prasknutí vzorku). Při predikovaném havarijním scénáři lze tedy předpokládat primární lokalizaci trhlin v oblasti prasknutí související s lokalizací maximální deformace, rozsáhlé šíření trhlin dále do vzorku je nepravděpodobné.

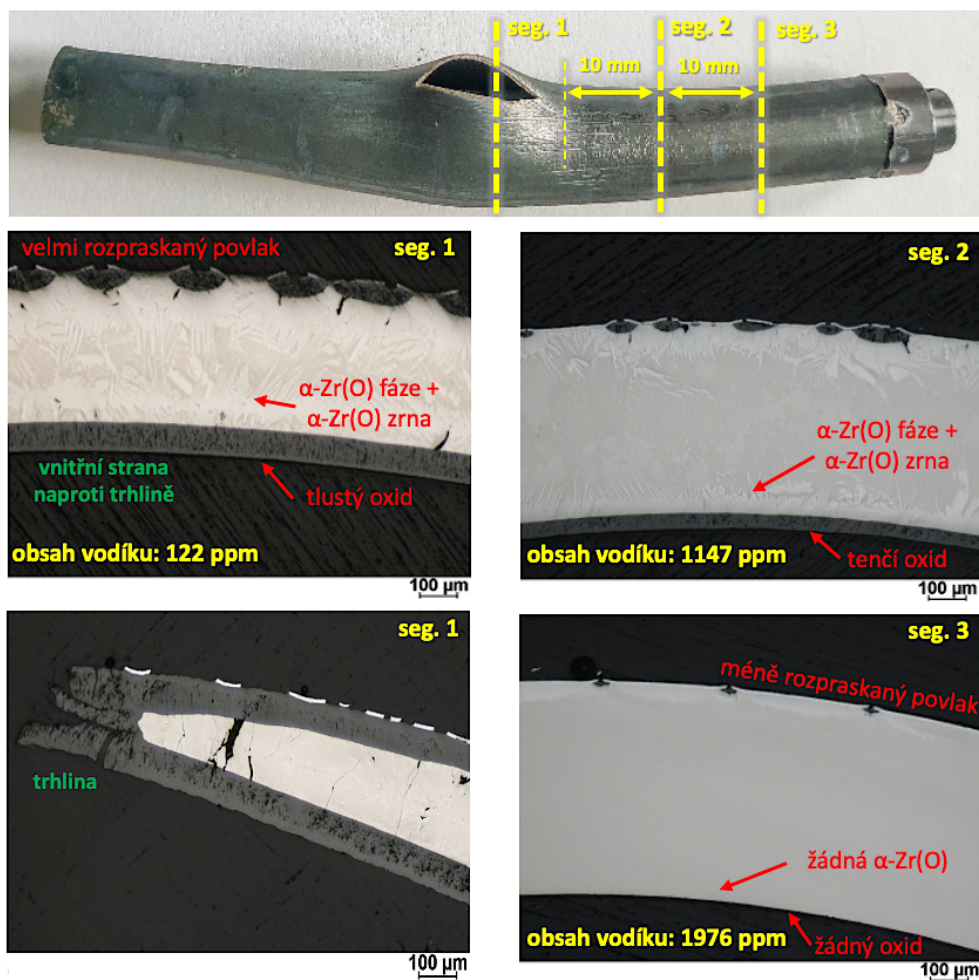


Obr. 40: Počet trhlin v závislosti na velikosti deformace pro 4 různé polohy.

## 4.4 Sekundární hydridace

Výsledky experimentu zaměřeného na pozorování sekundární hydridace znázorňuje Obr. 41. V důsledku omezeného proudu páry a změny parciálních tlaků uvnitř stěny palivového pokrytí je patrná ztenčující se tloušťka vnitřní vrstvy oxidu a rostoucí křehké vrstvy  $\alpha$ -Zr(O). Tloušťka oxidu ve vzdálenosti 10 mm od kraje prasknutí je zhruba poloviční proti oblasti prasknutí. V oblasti 20 mm od okraje prasknutí (segment 3) se již oxid prakticky nevyskytuje, proti tomu byla v této oblasti naměřena vysoká absorpce vodíku téměř 2000 ppm.

Tato skutečnost odpovídá předpokladům popsaným např. v [34], kdy je kyslík postupně absorbován (oxidace na vnitřním povrchu) a v oblasti dále od vzorku roste narůstá parciální tlak vodíku, který je následně lokálně absorbován v řádech tisíců ppm.



Obr. 41: Analýza vzorku (světelná mikroskopie, stanovení obsahu vodíku) po sekundární hydridaci v dílčích segmentech.

V oblasti maximální deformace (segment 1, oblast prasknutí vzorku) dochází k výraznému ztenčení stěny povrchu a výrazné redukci ochranného povlaku v důsledku maximální plastické deformace. V oblastech s menší plastickou deformací (segment 1 naproti samotnému protržení stěny vzorku, segment 2) dochází k praskání povlaku v menší míře a na segmentu 3 již pozorujeme menší množství rovnoměrných trhlin, což odpovídá předpokladu, že v této oblasti již dochází k uniformní plastické deformaci povlaku.

Z výsledků je patrné, že míra rozpraskání povlaku závisí na deformaci. S rostoucím rozpraskáním povlaku dochází k výraznější pro-oxidaci skrze defekty v povlaku – v segmentu 1 se prakticky nevyskytuje souvislá  $\beta$ -Zr fáze. V segmentu 2 je patrný souvislý nárůst  $\alpha$ -Zr(O) v oblasti vnější stěny povlaku a viditelná pro-oxidace i pod vrstvou povlaku, který je navíc plasticky deformován v důsledku růstu oxidu. V segmentu 3 již k deformaci téměř nedochází a oxidace skrze trhliny v povlaku je výrazně redukována, oblast „tažné“  $\beta$ -Zr fáze na mikroskopickém snímku odpovídá více než 90 % stěny povlaku.

Převažujícím mechanismem ztráty mechanických vlastností v segmentu 3 je tedy absorpce vodíku skrze vnitřní stěnu pokrytí, který následně zvyšuje rozpustnost kyslíku v  $\beta$ -Zr fázi, která je klíčová pro zachování mechanických vlastností.

V rámci práce byl úspěšně proveden experiment zaměřený na sekundární hydridaci. V rámci další studie by bylo vhodné kvantifikovat obsah vodíku ve stěně pokrytí a stanovit přesný vliv a rozsah vodíku napříč stěnou pokrytí pomocí některé z pokročilejších metod, např. APT („Atom Probe Tomography“). Z jednodušších metod pro kvalitativní měření by připadalo v úvahu měření tvrdosti za použití hypotézy, že v důsledku přítomnosti vodíku dojde ke stabilizování  $\beta$ -Zr fáze se zvýšenou rozpustností kyslíku, což se projeví růstem tvrdosti materiálu (viz Brachetova studie z roku 2021 [32]). Touto metodou však nelze rozlišit nárůst tvrdosti způsobený precipitací vodíku (sekundární hydridace) a absorpcí kyslíku (v průběhu působení vysoké teploty). V důsledku spolupůsobení absorbovaného vodíku a kyslíku lze předpokládat zhoršené vlastnosti  $\beta$ -Zr fáze klíčové pro zajištění mechanických vlastností.

## 4.5 Shrnutí první poloviny experimentální části

V rámci výzkumné činnosti ve společnosti UJP Praha a.s. bylo provedeno několik experimentů zaměřených na chování palivového pokrytí s Cr povlakem v podmínkách dlouhodobého provozu a za simulace havarijních stavů. Experimenty byly zvoleny tak, aby pokrývaly požadavky na sběr dat potřebných pro úspěšné licencování palivového pokrytí jako i rozšiřovaly obzor v oblastech, které dosud nejsou v dostupné literatuře zcela popsány.

Během dlouhodobých korozních zkoušek za teploty 360 °C a tlaku 18,6 MPa došlo ke sběru dat pokrývajících více než 900 dní. Na vzorcích bez povlaku docházelo k opakovanému kubickému průběhu koroze v důsledku (rozpraskání) rostoucího oxidu a hodnoty WG po 900 dnech expozice dosahovaly hodnot 160 mg/dm<sup>2</sup>. U vzorků s ochranným povlakem k oxidaci prakticky nedocházelo a hodnoty WG se po srovnatelné době koroze pohybovaly okolo 5 mg/dm<sup>2</sup>. U povlaku nebylo pozorováno jeho odlupování či rozpouštění.

Další část experimentů byla zaměřena na jevy související s vysokoteplotním přechodem při postulované havárii se ztrátou chladiva. Pomocí tzv. „separate-effect“ experimentů byl postupně simulován ohřev vzorků (nafukování, tzv. „ballooning“) a jejich prasknutí („burst“). Další experimenty se věnovaly vysokoteplotní oxidaci, a především následné EDs analýze difuze Cr a O v důsledku přítomného povlaku. Pomocí kombinace obou těchto experimentů byla na vzorku s ochranným povlakem pozorována sekundární hydridace.



Při zkouškách vnitřním přetlakem do protržení za konstantní rychlosti ohřevu byl prokázán pozitivní vliv Cr povlaku, který výrazně snižoval maximální míru deformace (důležité z hlediska možné blokáce průtoku chladiva) a mírně prodlužoval dosažené teploty při selhání. Z pohledu celkové deformace a velikosti protržení nebyl prokázán pozitivní vliv povlaku, ve většině případů naopak docházelo k mírnému zhoršení. Vzorky však v určitých oblastech vykazovaly velký rozptyl a pro přesné stanovení by bylo vhodné provést měření s více parametry.

V současné fázi bylo testování vzorků s povlakem zaměřeno na kvantifikaci rozpraskání povlaku, proto byly parametry (vnitřní tlak, rychlost ohřevu) zafixovány na nižší kombinaci hodnot. Měření množství trhlin prokázalo logaritmickou závislost množství trhlin v závislosti na deformaci. V oblastech dále než 20 mm od okraje prasknutí (kde bývá deformace považována za uniformní), se praskliny vyskytovaly pouze ojediněle. Prakticky nebylo pozorováno šíření trhlin v axiálním směru dále do nedeformované oblasti vzorku.

V případě vysokoteplotní oxidace byla pozorována difuze Cr do Zr substrátu. V důsledku přítomnosti jakéhokoli množství Cr v  $\beta$ -Zr dochází ke zvýšení meze rozpustnosti Cr v této fázi. Jelikož právě tažná  $\beta$ -Zr fáze je klíčová pro zachování mechanických vlastností pokrytí, zvýšení rozpustnosti O se jeví nežádoucí. Rovněž je nutné zmínit, že Cr je  $\beta$ -stabilizátor a difuze kyslíku v  $\beta$ -Zr probíhá řádově rychleji. V případě difuze tedy probíhá urychlená difuze kyslíku v oblastech Cr obohacené, stabilizované  $\beta$ -Zr fáze, přičemž maximální hodnota rozpustnosti je v důsledku přítomnosti Cr rovněž zvýšena.

Vzhledem k vyšší koncentraci kyslíku lze očekávat negativní vliv na mechanické vlastnosti, především na tažnost materiálu. Proto lze předpokládat, že v případě jakékoli trhliny v ochranném povlaku dojde k vlivu na mechanické vlastnosti i v oblastech pod celistvým povlakem, které podle dosavadních popsaných mechanismů mohou být považovány za takových podmínek za nedotčené.

Přítomnost povlaku má zcela jistě pozitivní vliv ve srovnání s žádným povlakem. Zatímco v případě žádného povlaku dochází za vysokých teplot k tvorbě křehké  $\alpha$ -Zr(O) fáze, díky povlaku je tento proces redukován. Vlastnosti  $\beta$ -Zr fáze však budou v důsledku vyšší koncentrace rozpuštěného kyslíku odlišné.

Vysokoteplotní oxidace v páře rovněž proběhla na jednom vzorku s povlakem po provedení ohřevu do prasknutí. Vzorek byl naplněn tabletami  $ZrO_2$ , utěsněn koncovkami a oxidován. V důsledku omezeného toku páry vnitřkem pokrytí došlo k změně parciálních tlaků a v oblastech cca 20 mm od kraje trhliny došlo k výrazné absorpci vodíku 2000 ppm. Tento jev se nazývá sekundární hydridace. V další části výzkumné práce by bylo vhodné tento jev zkusit blíže analyzovat, kvantifikovat množství vodíku napříč stěnou pokrytí a stanovit přesný vliv na mechanické vlastnosti.

## 4.6 Koroze v dynamickém autoklávu

Touto částí práce přechází v měření prováděné v rámci výzkumné stáže na Massachusetts Institute of Technology (MIT): Nuclear Science and Technology. Vyhodnocení probíhá především kvalitativně s ohledem na požadavky průmyslových partnerů a s ohledem na nové poznatky o chování zkoumaných materiálů.

### 4.6.1 Hmotnostní přírůstek

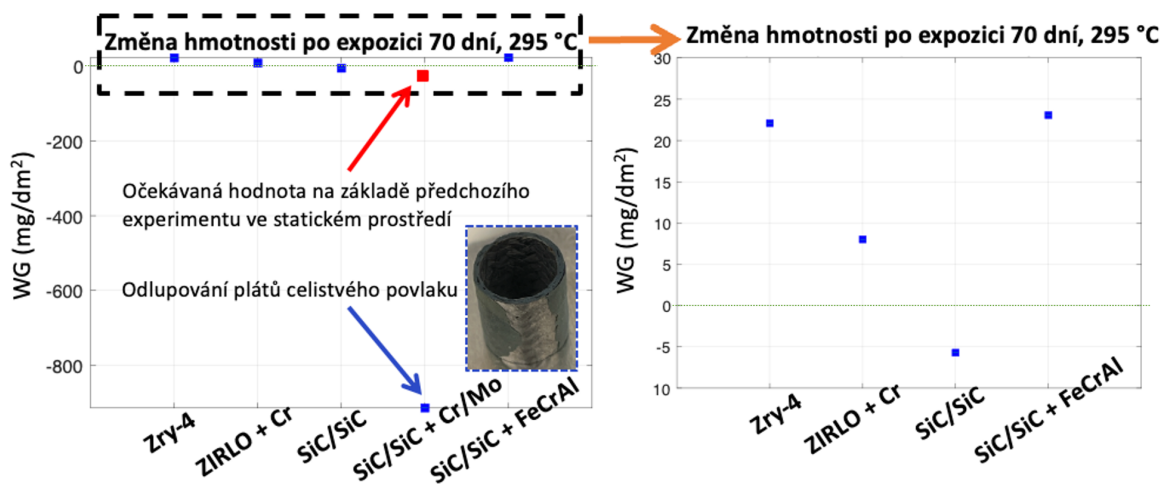
Pro stanovení změny hmotnosti byly vzorky zváženy před a po čištění v ultrazvukové lázni a acetonu z důvodu možného odpadnutí zachycených korozních částic, případného odlupování oxidu/povlaku... U žádného vzorku však nedošlo ke změně hmotnosti, z prvotních výsledků lze tedy usoudit, že k výrazné depozici nedošlo. Výsledky jsou zachyceny na Obr. 42.

V případě CVI kompozitu bez ochranného povlaku, avšak s monolitickou vrstvou na povrchu vzorku, lze konstatovat slibné výsledky s minimálním úbytkem hmotnosti v důsledku rozpouštění o hodnotě  $WG_{SiC/SiC} = -5,3 \text{ mg/dm}^2$ . Takto nízký úbytek hmotnosti se neprojevil na případné změně tloušťky stěny pokrytí.

U kompozitního SiC/SiC vzorku s Mo vyztuženým Cr povlakem došlo k odlupování plátů celistvého oxidu na zhruba polovině povrchu vzorku při počáteční manipulaci (sundávání vzorků z držáku). Z charakteristiky odlupování je patrné, že Cr povlak zůstává celistvý, není však zajištěna jeho adheze ke slitině.

U Zr slitin dochází k oxidaci vnitřního povrchu na slitině s povlakem, v případě nepovlakované slitiny Zircaloy-4 oxiduje celý povrch. Při pohledu na výsledky je patrná hodnota referenční, nepovlakované slitiny  $WG_{ref} = 21,7 \text{ mg/dm}^2$ , zatímco u slitiny s povlakem byl měřený hmotnostní přírůstek  $WG_{Cr} = 8,1 \text{ mg/dm}^2$ . Při zohlednění rozdílné geometrie (a předpokládané oxidující nepovlakované plochy) je patrný rozdíl cca 12 %. Ten lze částečně vysvětlit rozdílným složením slitin, novější slitina s niobem ZIRLO vykazuje mírně vyšší korozní odolnost. Pro úplnou kvantifikaci by bylo nezbytné provést experimenty na více vzorcích.

U ostatních vzorků se výsledky pohybují v očekávané míře s relativně zvýšenou hodnotou FeCrAl povlaku na kompozitním pokrytí ( $WG_{FeCrAl} = 23,6 \text{ mg/dm}^2$ ) proti Cr povlaku na slitině ZIRLO ( $WG_{Cr} = 8,1 \text{ mg/dm}^2$ ). Hodnota pro vzorek s FeCrAl povlakem je srovnatelná s oxidací nepovlakovaného Zr pokrytí. Na tyto jevy je vhodné se důkladněji zaměřit při analýze na elektronovém mikroskopu, zdali dochází k tvorbě  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vrstvy apod.



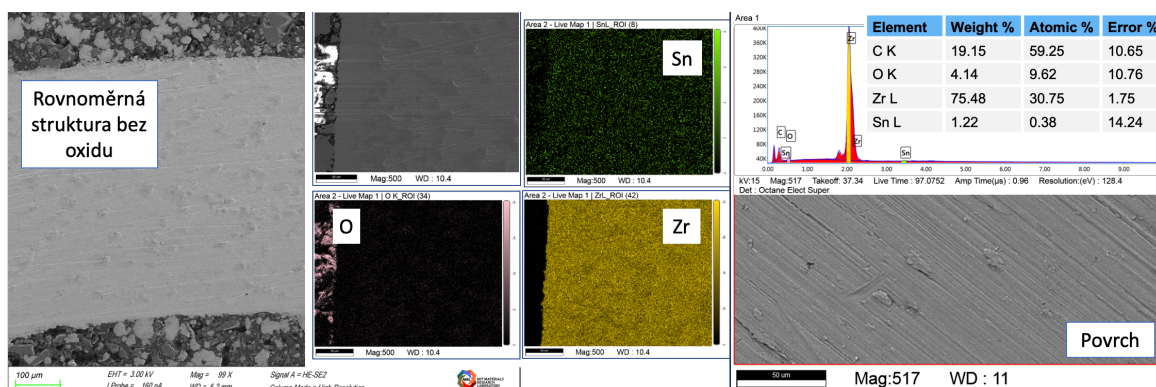
Obr. 42: Změna hmotnosti po 70 dnech expozice.

Pro úplnost je vhodné podotknout, že metoda hmotnostních přírůstků není vzhledem k daným experimentálním podmínkám nejvhodnější pro kvantifikaci koroze, jelikož podmínky dynamické smyčky splňuje pouze vnější povrch. Vnitřní povrch není zcela utěsněn, proud uvnitř vzorku je však vzhledem k jeho kónickému uchycení výrazně omezen a z vnitřní strany je tedy předpokládána koroze blízká podmínkám statického autoklávu o příslušném chemickém prostředí.

## 4.6.2 Elektronová mikroskopie

### Zircaloy-4

Na vzorku ze slitiny Zircaloy-4 před expozicí je viditelná rovnoměrná struktura (Zr, Sn) bez přítomného kyslíku, viz Obr. 43. Povrch vykazuje protáhlou strukturu v axiálním směru, která vznikla patrně v důsledku válcování při výrobním procesu. Na vzorku nejsou identifikovány žádné neočekávané prvky.

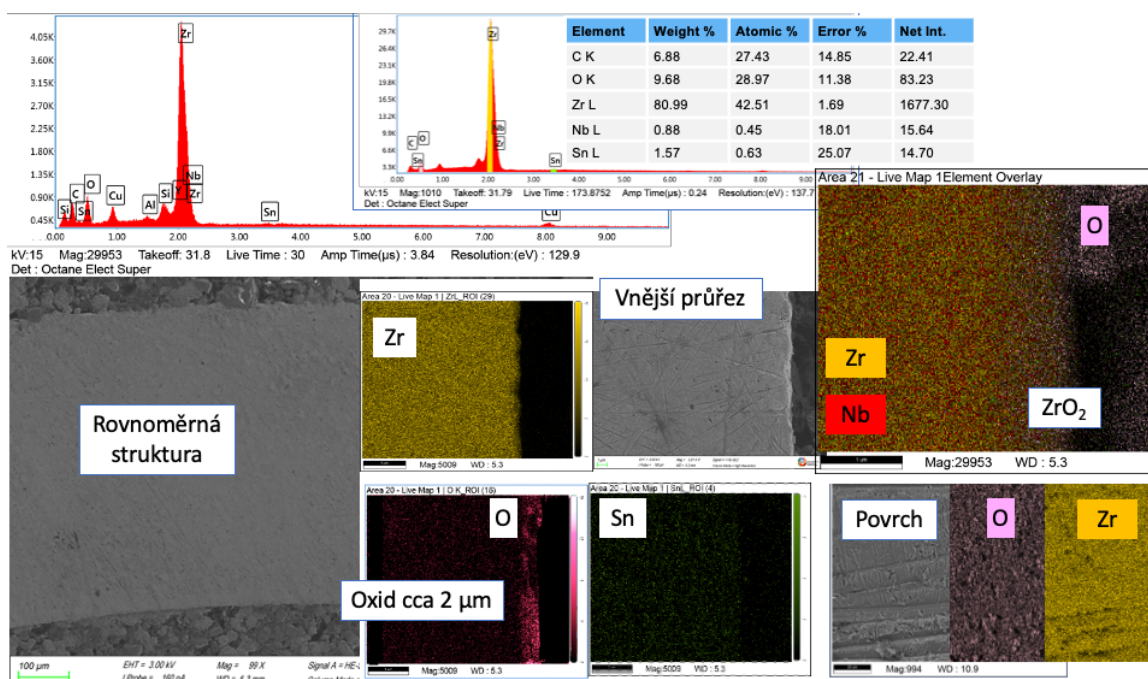


Obr. 43: Analýza na průřezu vzorku Zircaloy-4 před expozicí.

Během 70 dní expozice došlo k tvorbě oxidu, jeho tloušťka je však velmi rozdílná v závislosti na dané lokalitě a zpravidla se pohybuje v rozmezí 1 až 4 µm. Křehká

vrstva oxidu však viditelně opadává v průběhu přípravy vzorku a na některých místech není po leštění vůbec patrná. Chybějící uniformní část značně ztěžuje stanovení jeho tloušťky. Na vnitřním povrchu s výrazně omezeným průtokem je patrná pouze minimální vrstva oxidu <1 μm, z čehož lze usuzovat, že došlo rovněž k delaminaci.

Rozložení cínu ve stěně vzorku je rovnoměrné, k identifikaci jiných prvků nedochází. Není patrná depozice CRUD částic ani na povrchu vzorku. Nedochází k úbytku tloušťky stěny v průběhu expozice. Růst oxidu na povrchu vzorku probíhá bez ohledu na protáhlou strukturu výchozí slitiny. K záchytu CRUD částic na hladkém povrchu vzorku nedochází. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 44.

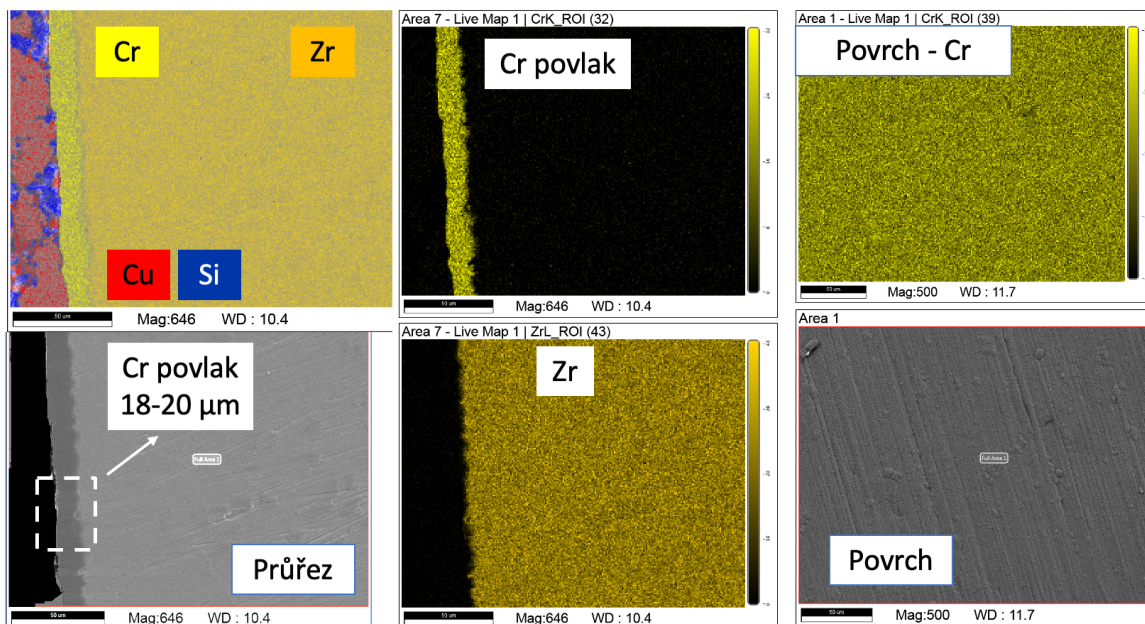


Obr. 44: Analýza na průřezu vzorku Zircaloy-4 po expozici.

### ZIRLO + Cr povlak

Na slitině ZIRLO s Cr povlakem (Obr. 46) před expozicí je v průřezu viditelná homogenní, rovnoměrná vrstva chromu o tloušťce 18 až 20 μm. Na snímku povrchu (vlevo) je patrné, že distribuce Cr je uniformní, vrstva nevykazuje přítomné defekty, v naměřeném profilu EDS nebyly patrné jiné prvky.

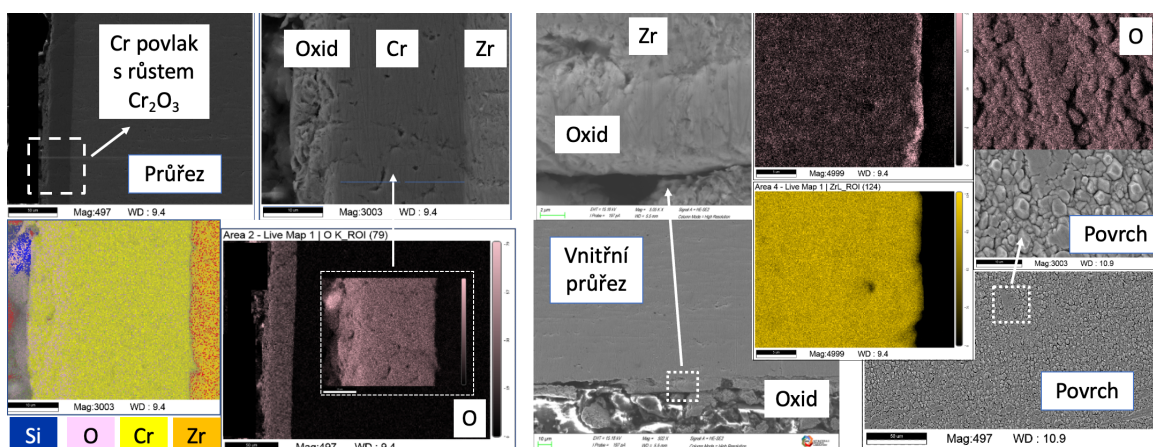
Při pohledu na povrch vzorku je patrná lamelární struktura vzniklá růstem Cr zrn kopírující výchozí strukturu slitiny, která je patrná i na předchozím vzorku (Zircaloy-4).



Obr. 45: Analýza na slitině ZIRLO s povlakem před expozicí.

Analýza po 70denní expozici ukazuje (Obr. 46), že vrstva Cr zůstává neprostupná difuzi kyslíku do základního materiálu, ke které nedochází. Naopak je patrná tvorba ochranné  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vrstvy na povrchu povlaku. S tím souvisí i patrná změna struktury povlaku při pohledu na povrch vzorku. Ke ztenčení povlaku nedochází, celková tloušťka nové vícevrstvy (Cr/oxid) dosahuje cca 21 až 26  $\mu\text{m}$ .

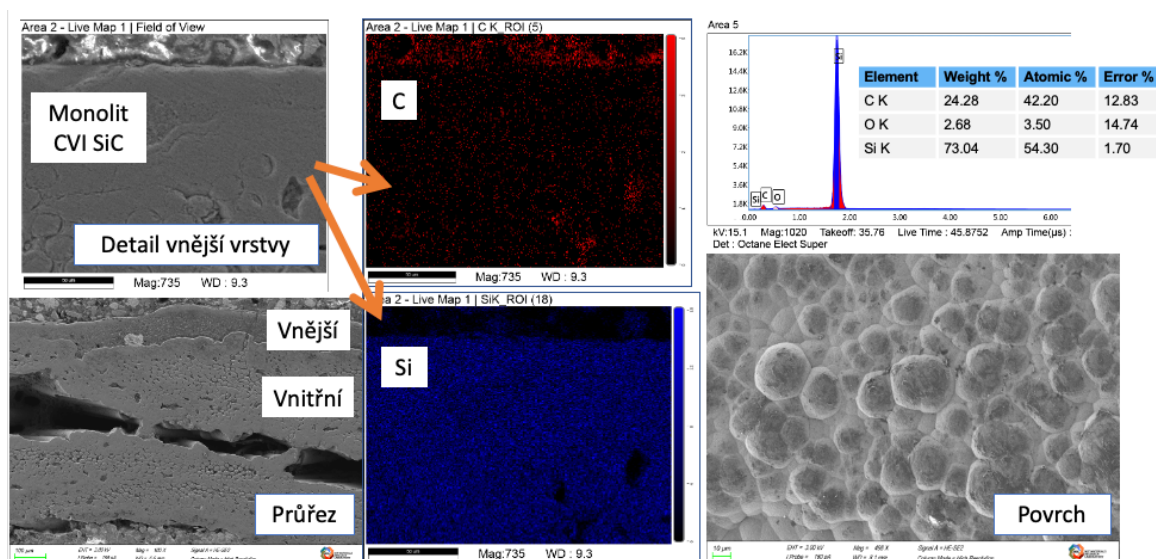
Na vnitřním nechráněném povrchu je patrná tvorba oxidu a jeho delaminace. V místě s nejtlustším oxidem je patrná tloušťka 5,5 až 7  $\mu\text{m}$ . Tato hodnota je dokonce vyšší než pozorovaná tloušťka oxidu na slitině Zircaloy-4. Vzhledem k podobnému složení slitin je takto rozdílný výsledek nepravděpodobný, lze tedy předpokládat, že u slitiny Zircaloy-4 došlo k výrazné delaminaci. Záchyt CRUD částic nebyl pozorován.



Obr. 46: Analýza na slitině ZIRLO s povlakem po expozici.

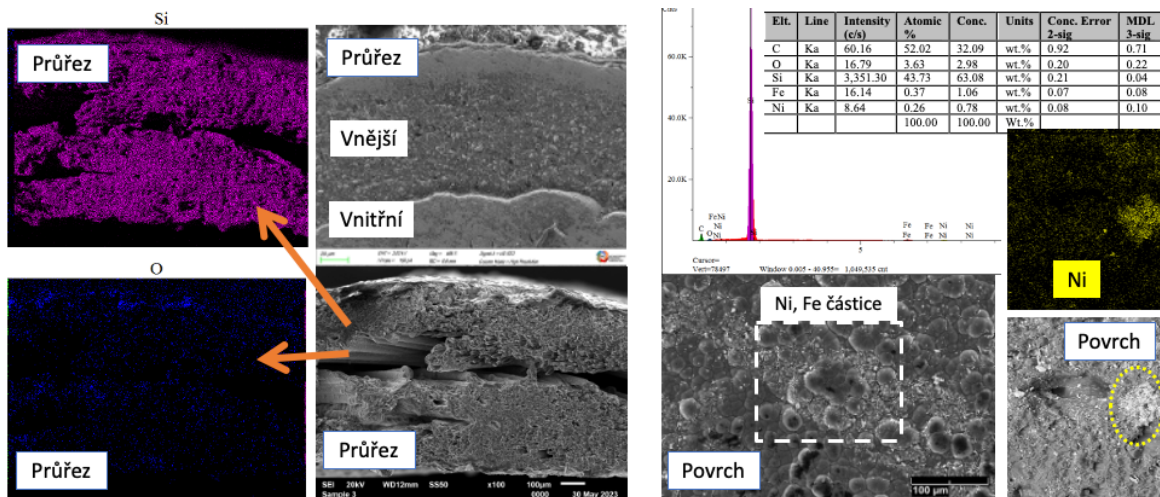
## SiC/SiC

Na průřezu nepovlakovaného vzorku SiC/SiC v původním stavu je patrná odlišná struktura v různých částech průřezu – zatímco uprostřed se jedná o vrstvu s vlákny o tloušťce zhruba 15  $\mu\text{m}$  zajišťujícími mechanické vlastnosti („vnitřní“, viz Obr. 48 – vlevo), směrem ke krajům vzorku (převážně vnějšímu) je patrná jemnější mikrostruktura pro zajištění hermetické těsnosti. Tato nepórovitá ochranná vrstva bývá označována jako monolitická CVI SiC.



Obr. 47: Analýza na CVI kompozitu SiC/SiC před expozicí.

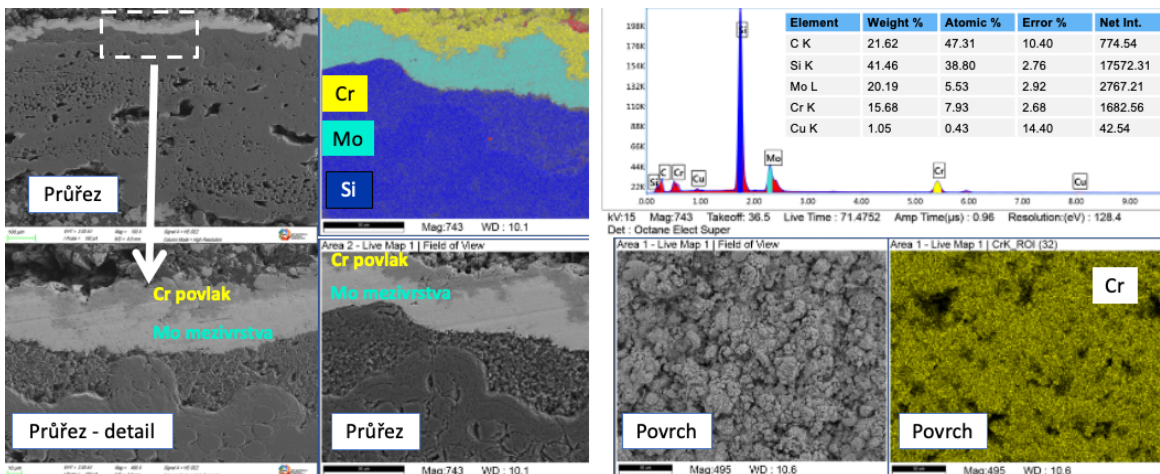
Po expozici (Obr. 48) není patrná oxidace, podle předpokladu za takto nízkých teplot k reakci nedochází. Na povrchu vzorku před ultrasonickým oplachem je však patrný záchyt CRUD částic niklu a železa, po 70 dnech však netvoří souvislou vrstvu. Částice nebyly pozorovány po oplachu, lze tedy předpokládat, že došlo pouze k usazování na hrubém povrchu vzorku, nikoli tvorbě chemické vazby se substrátem. Pro přesnou kvantifikaci by bylo třeba použití pokročilejší metody než EDS. S ohledem na ztrátu při oplachu by bylo vhodné provést experiment s delší expozicí, zdali postupně dojde k tvorbě souvislé vrstvy a její přichycení na povrch. K viditelným změnám ve vláknité ani v monolitické CVI vrstvě nedochází.



Obr. 48: Analýza na CVI kompozitu SiC/SiC po expozici.

### SiC/SiC + Cr/Mo povlak

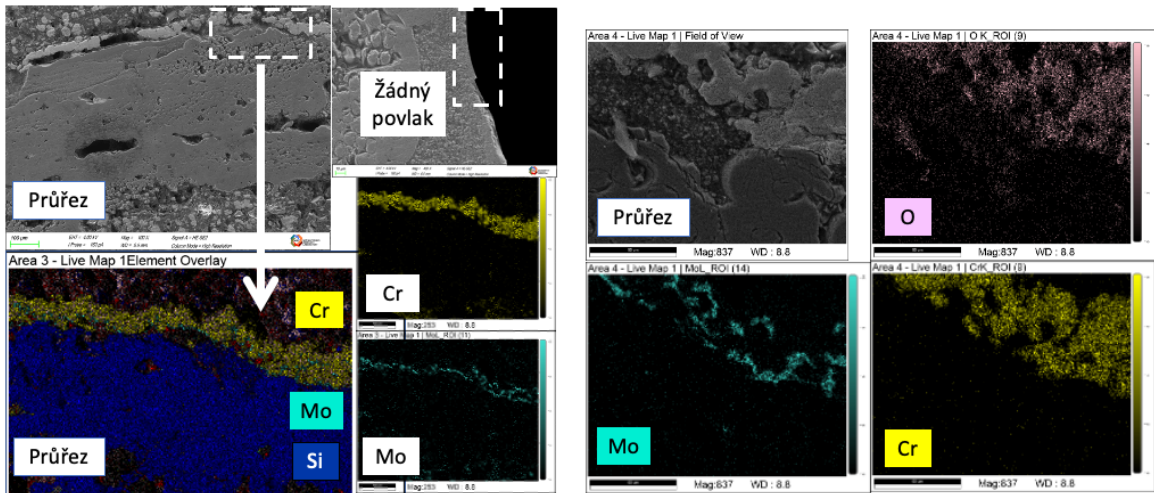
Na následujících snímcích je zachycen průřez analýzou Rolls Royce kompozitu SiC/SiC s Mo mezivrstvou a vnějším Cr povlakem naneseným metodou „Vacuum Plasma Spray“. Z EDS spektra průřezu vzorku před expozicí (Obr. 49 – vpravo nahoře) je patrné, že vzorek neobsahuje žádné nečistoty, veškeré píky odpovídají složení vzorku a jeho uchycení. Z detailního snímku povrchu je patrná drsná struktura, její možný vliv a kvantifikaci při pokračování experimentu by bylo vhodné přesněji stanovit pomocí profilometru.



Obr. 49: Analýza na kompozitu SiC/SiC s Mo vyztuženým Cr povlakem před expozicí.

Zatímco před expozicí je patrná zhruba srovnatelná, avšak neuniformní tloušťka obou vrstev (12  $\mu\text{m}$  Mo, 12  $\mu\text{m}$  Cr), během experimentu dochází k viditelnému úbytku Mo mezivrstvy (Obr. 50). Tím lze patrně vysvětlit rozsáhlou delaminaci povlaku jako i typické odpadávající pláty povlaku – na průřezu je patrná celistvá vrstva Cr i v místech, kde se Mo povlak vůbec nenachází. Patrně v důsledku proudu média dochází k porušení povlaku a následnému omílání (či rozpouštění) Mo vrstvy pod celistvým Cr povlakem.

Zbytky Mo vrstvy nejsou patrné ani v lokalitách, kde se žádný povlak viditelně nenachází, lze tedy usoudit, že adheze této vrstvy je nedostatečná. Vzhledem k nízkým teplotám však ani v těchto místech nedochází k oxidaci vzorku. Vrstva Cr je doprovázena zvýšenou koncentrací kyslíku, z čehož lze předpokládat tvorbu oxidu ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). K záchytu CRUD částic niklu a železa dochází pouze v minimální míře před oplachem, po oplachu nejsou částice patrné.

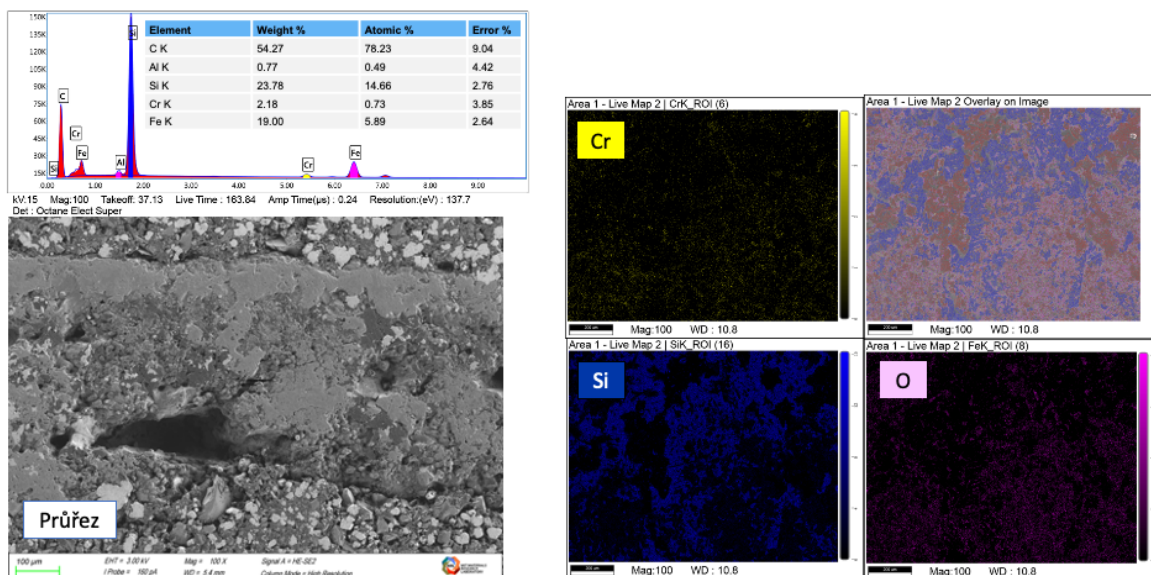


Obr. 50: Analýza na kompozitu SiC/SiC s Mo vyztuženým Cr povlakem po expozici.

### SiC/SiC + FeCrAl povlak

Posledním analyzovaným vzorkem bylo kompozitní pokrytí SiC/SiC (Rolls Royce) s ochrannou vrstvou FeCrAl nanosenou metodou infiltrace taveniny (ponořením do tavné lázně). Jelikož konce vzorku nejsou nijak utěsněné, tavenina při ponoru infiltruje kompozitní pokrytí i zevnitř. Povlak se tedy nachází i v pórech mezi jednotlivými vlákny, viz Obr. 51. Tloušťka povlaku závisí na konkrétní měřené lokalitě, již při vizuální inspekci vzorku je však patrné, že je povrch vzorku velmi drsný, pro přesnější stanovení by bylo třeba provést analýzu např. pomocí profilometru. Z analýzy je rovněž patrné, že dochází k vyplnění většiny porů v důsledku infiltrace taveniny, výskyt Fe a Cr na analýzách napříč stěnou pokrytí byl velmi vysoký.

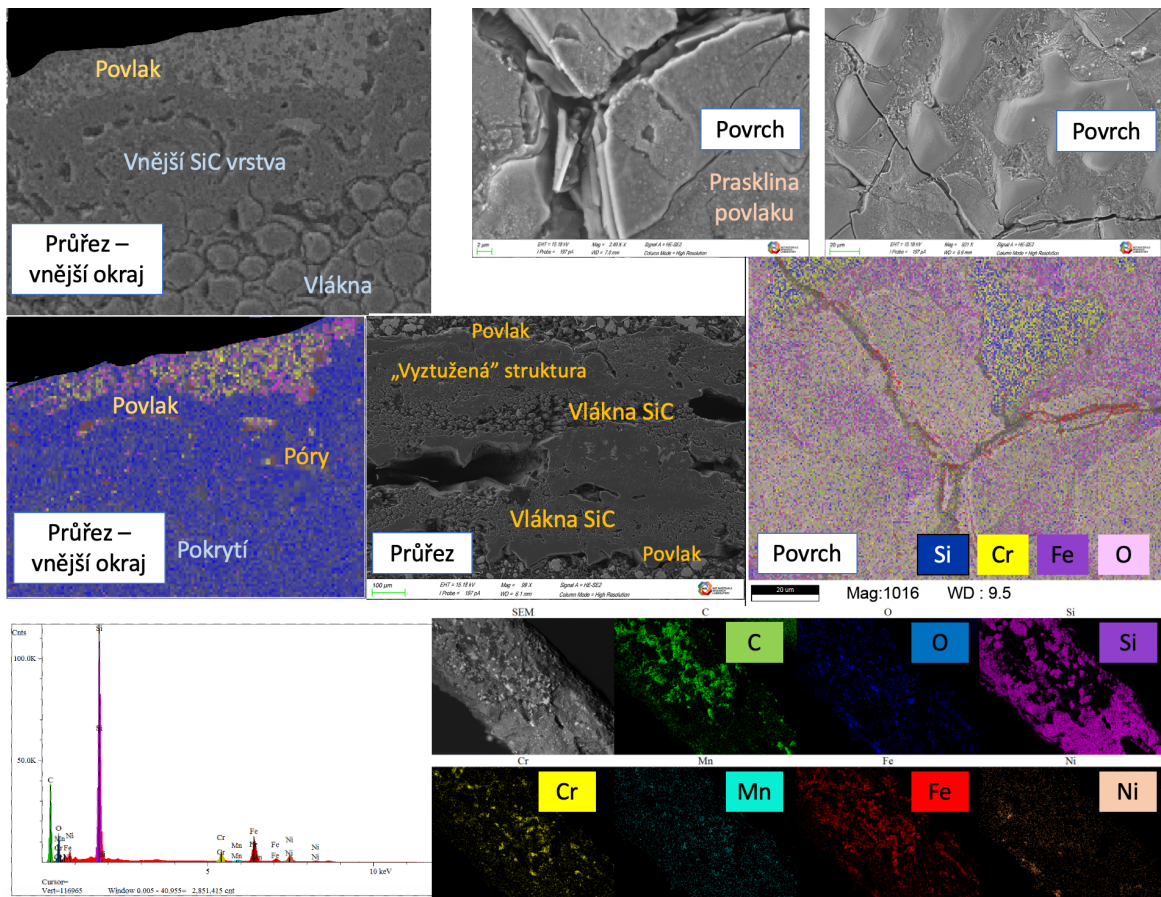




Obr. 51: Analýza na kompozitu SiC/SiC s FeCrAl povlakem před expozicí.

Z měření po expozici (Obr. 52) je patrné, že se povlak vyznačuje dobrou adhezí, nedochází k jeho úbytku či rozpouštění. Na druhou stranu je vidět, že se zdaleka nejedná o homogenní materiál a vzhledem k celkové rozsáhlosti takto naneseného povlaku (a výplně) by pro možné využití bylo potřeba zajistit jeho větší homogenitu s ohledem na rovnoměrnou distribuci tepla. Povlak se rovněž vyznačuje rozsáhlými prasklinami na povrchu, což může být způsobeno pnutím v místech s velkou tloušťkou.

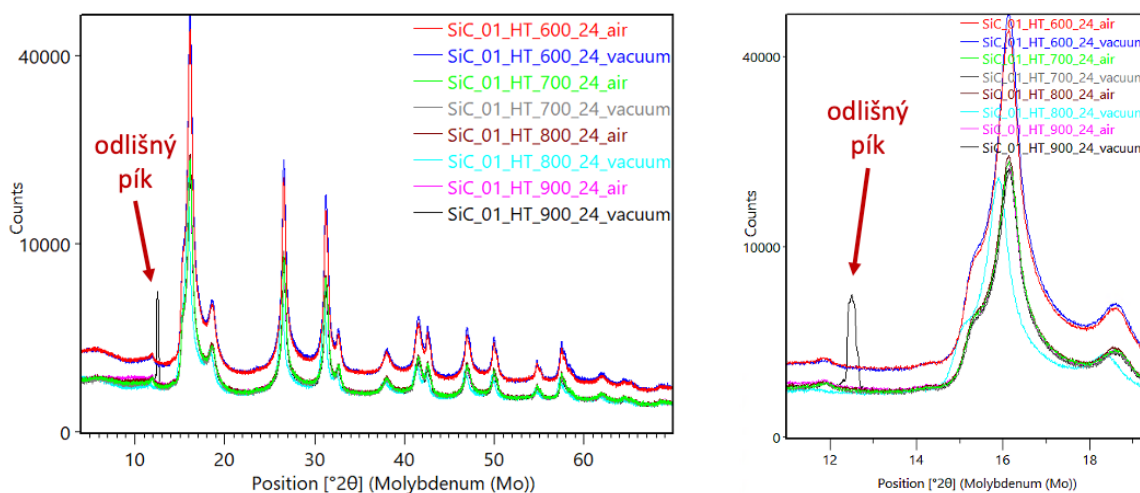
Vzhledem k překryvu FeCrAl pokrytí s Fe částicemi železa bylo stanovení CRUD částic na povrchu vzorku složitější, na základě přítomného niklu (se zřetelným píkem v EDS profilu) lze usuzovat, že k mírné depozici dochází, stejně jako v případě zbylých vzorků tento píček nebyl pozorován po oplachu v ultrazvuku.



Obr. 52: Analýza na kompozitu SiC/SiC s FeCrAl povlakem po expozici.

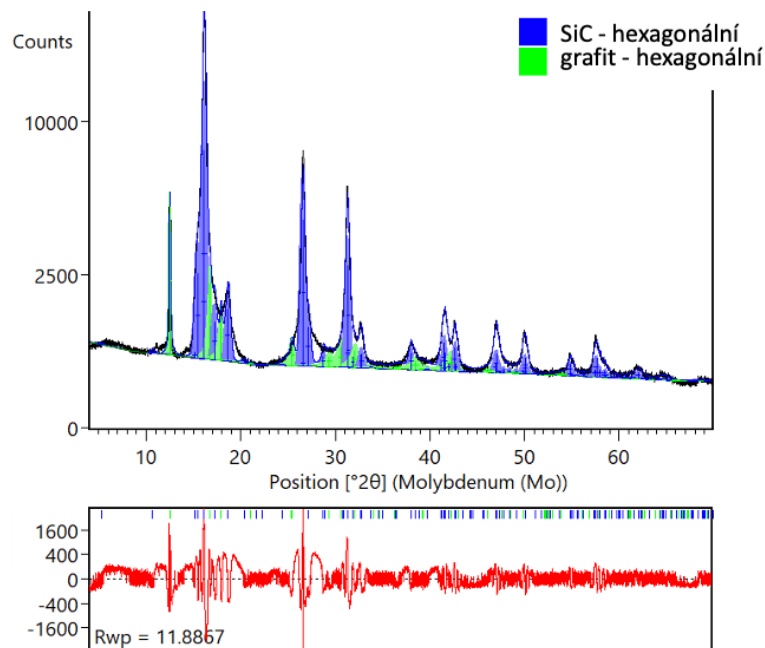
## 4.7 Tepelné zpracování

V programu HighScore bylo analyzováno všech 8 profilů vláken po 24hodinové expozici v prostředí vzduchu či vakua za teplot 600, 700, 800 a 900 °C. Výsledky všech vzorků jsou shodné (profily se překrývají, mají difrakční píky ve stejné poloze) s jednou výjimkou. Vzorek ohříváný na 900 °C v prostředí vakua vykazuje zřetelný pík v oblasti difrakčního úhlu 2theta 12-13 stupňů (černý profil na Obr. 53). Tento pík se na žádném z ostatních vzorků nevyskytuje.



Obr. 53: Profily všech 8 vzorků z analýzy XRD, vyznačen odlišný profil pro vzorek ohříváný ve vakuu za teploty 900 °C.

Pomocí vestavěné knihovny proběhla identifikace a s největší pravděpodobností se jedná o grafit (C – šesterečná krystalická mřížka), zatímco zbylé píky lze se ztotožňují s předpokládaným profilem hexagonální SiC struktury. Vzhledem k povaze měření (a přípravy vzorku) nebyla provedena důkladná kvantifikace, jelikož stacionární metoda bude zatížena anizotropií vlastností vláknité struktury. Za účelem stanovení množství grafitu bude nezbytné provést analýzu na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM). Přítomnost odlišné fáze odpovídající grafitu však byla potvrzena filtrováním pomocí Pawleyho metody s dostatečnou přesností (faktor  $R_{wp} < 12$ ), největší rozptyl byl pozorován v oblasti překryvu píků grafitu a SiC, viz Obr. 54. Průkazná přítomnost grafitu však vychází z maxima v oblasti 12-13 stupňů, které se na ostatních vzorcích nevyskytuje.



Obr. 54: Pawleyho fit,  $Rwp$  faktor  $<12$ , vzorek ohříváný ve vakuu za teploty  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Naměřené výsledky jsou příznivé pro další měření, jelikož prokazatelně pomocí tepelného zpracování ve vakuu za vysoké teploty ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dochází ke strukturní změně materiálu, která není pozorována u ostatních vzorků. Dosavadní hypotéza předpokládá povrchovou transformaci uhlíku na grafit, pomocí kterého vzniká ochranná vrstva zabraňující kontaktu Si s vodou, což podle dostupných dat způsobuje rozpouštění materiálu.

V následující fázi výzkumu bude třeba tuto hypotézu experimentálně ověřit pomocí korozního experimentu a následně z dílčího SiC vlákna extrahovat lamelu umožňující charakterizaci a kvantifikaci vrstev v průřezu vlákna. Vzhledem k tepelnému zpracování je rovněž nezbytné ověřit vliv těchto strukturních změn na mechanické vlastnosti, především tažnost a křehkost, kde lze očekávat změny proti původnímu vláknu.

## 4.8 Shrnutí druhé poloviny experimentální části

V laboratořích Massachusetts Institute of Technology bylo provedeno několik experimentů zaměřených především na pokročilé koncepty odolného palivového pokrytí. Z výsledků v dynamickém autoklávu, prostředí tzv. CRUD smyčky, je patrná dobrá odolnost krátkodobého konceptu na slitině ZIRLO s PVD povlakem Cr. Povlak zachoval ochrannou funkci a ani po 70 dnech nedošlo k jeho rozpouštění, erozi, případně absorpci kyslíku skrze povlak. Podle předpokladu došlo k tvorbě ochranné  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vrstvy. Tyto výsledky jsou jednoznačně příznivé s ohledem na využití takového konceptu v nejbližší době.

Dále byly testovány 3 kompozitní materiály na bázi SiC – bez povlaku, s Cr/Mo povlakem a s FeCrAl povlakem. SiC/SiC bez povlaku a s FeCrAl povlakem odolaly

působícímu prostředí bez viditelného úbytku materiálu (rozpuštění), což jsou dobré výsledky příznivé pro další testování.

V případě vzorku s Cr povlakem vyztuženým Mo mezivrstvou pro vyrovnání rozdílu teplotní roztažnosti SiC a Cr povlaku došlo k selhání konceptu. Tloušťka Mo vrstvy v průběhu experimentu byla výrazně redukována patrně v důsledku omílání vody (případně rozpuštění vrstvy či ztrátě adheze v důsledku špatné kvality nanášení). Na vzorku došlo v důsledku ztráty mezivrstvy k delaminaci většiny ochranného povlaku.

Na CVI vzorku SiC/SiC vyznačujícím se vícevrstvou strukturou (vláknitá uvnitř pro zajištění mechanických vlastností, monolitická na povrchu pro zajištění těsnosti) byl nejvíce patrný záchyt nečistot železa a niklu. Ani na jednom kompozitním materiálu však nedošlo k tvorbě souvislého povlaku (zhoršujícího odvod tepla apod.) a veškeré nečistoty byly odstraněny oplachem v ultrazvuku.

Vzorek s FeCrAl povlakem se vyznačoval velmi neuniformním povlakem v důsledku zvolené technologie nanášení, samotný povlak však obstál a nedošlo k jeho ztrátě. Na povrchu však bylo pozorováno značné množství trhlin, které patrně souvisí s přílišným napětím, které může vznikat v místech s přílišnou tloušťkou povlaku. Jako prvotní měření však lze tento koncept označit za vhodný pro další testování.

Další část se zaměřovala na vývoj optimálního SiC vlákna – jedním z důvodů vývoje povlakovaného SiC pokrytí je rozpouštění ve vodném prostředí. Toho lze potenciálně zamezit změnou struktury tepelným zpracováním, konkrétně modifikací povrchové vrstvy a její transformací na grafit, čímž by došlo k omezení kontaktu Si s vodou. Dosavadní prvotní část proběhla úspěšně a XRD profily na 8 vzorcích byly totožné s výjimkou expozice ve vakuu za teploty 900 °C, kdy byl pozorován difrakční pík grafitu, který nebyl přítomný na ostatních vzorcích.

V další části výzkumné stáže proběhne detailní analýza na transmisním elektronovém mikroskopu s cílem stanovit rozsah takto provedených změn. Tento koncept bude dále podroben korozi a vysokoteplotní oxidaci za účelem ověření této hypotézy.

## 5 Závěr

V práci bylo zkoumáno chování pokrytí na bázi Zr slitiny s Cr ochrannou vrstvou. Mezi nejdůležitější poznatky patří:

- Výrazné snížení koroze za provozních podmínek v důsledku přítomnosti Cr povlaku (a tvorbě  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) proti referenční Zr slitině.
- Dobrá odolnost povlaku při testování ve statickém i dynamickém prostředí v rozsahu provozních teplot.
- Snížení maximální deformace vinou vysokoteplotního creepu.
- Míra rozpraskání povlaku je závislá na přítomné deformaci, k šíření trhlin dále do vzorku téměř nedochází.
- V důsledku difuze Cr do Zr substrátu dochází ke stabilizaci  $\beta$ -Zr fáze a zvýšení rozpustnosti kyslíku v této oblasti.
- Nežádoucí zvýšená koncentrace kyslíku je patrná i v oblastech pod celistvým, nepropustným povlakem.

Výzkum pokročilejších konceptů kompozitního pokrytí SiC s povlaky obsahujícími chrom prokázal, které koncepty jsou vhodné k dalšímu testování. Nejvýznamnější poznatky lze shrnout do následujících bodů:

- Dobrá odolnost a nízká porozita u CVI kompozitu SiC/SiC s monolitickou vrstvou.
- Selhání Cr/Mo povlaku vinou ztráty mezivrstvy Mo.
- Dobrá odolnost a celková infiltrace FeCrAl povlaku nanášeného ponořením do taveniny, tloušťka stěny je však nerovnoměrná.

V závěru pak proběhl prvotní experiment navrhuující řešení, jak zamezit rozpouštění povlaku bez nutnosti přidání povlaku, pomocí modifikace struktury tepelným zpracováním.

- Změna XRD difrakčních píků u vzorku 900 °C vakuum (grafitizace).

S ohledem na provedené experimenty a dosažené výsledky lze konstatovat, že cíle vytyčené v úvodu práce byly splněny.

## 6 Budoucí směřování výzkumu

Přes množství provedených měření a analýz práce otevírá široké možnosti dalšímu studiu pokročilých materiálů palivového pokrytí. V oblasti krátkodobě dosažitelných konceptů odolného pokrytí zůstává předmětem zájmu spolupůsobení difuzních jevů (Cr do Zr substrátu, O do Cr obohacené Zr oblasti, H skrze vnitřní stěnu pokrytí v případě prasknutí...) a především ověření jejich vlivu na mechanické vlastnosti pomocí komplexnější (semi)-integrální zkoušky.

V oblasti vysokoteplotního přechodu při havárii LB-LOCA je patrný pozitivní vliv povlaku na charakteristiku selhání, rozpraskání povlaku je úměrné míře plastické deformace. S ohledem na licencování paliva je však třeba dále věnovat pozornost porušení povlaku za běžných podmínek, např. v důsledku kontaktu s distanční mřížkou apod... Proto již probíhá hledání a standardizování nové metodiky, jak efektivně poškodit ochranné vrstvy, aby mohl být tento efekt kvantifikován. V rámci příští ozařovací periody (podzim 2023) na MITR bude provedeno neutronové ozařování poškozeného povlaku.

V práci byl prokázán potenciál kompozitního pokrytí a modifikace jeho vlastností pomocí tepelného zpracování přináší velký příslib s ohledem na snížení míry koroze/rozpouštění. V rámci stáže na MIT již byl vyroben držák na uchycení těchto vláken do retorty oxidační pece i pro korozi v dlouhodobém statickém autoklávu. V rámci další analýzy bude metodou fokusovaného iontového svazku (FIB) připravena lamela pro měření na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) pro detailní studium (pod)povrchových vrstev. Ve spolupráci s Harvardovou univerzitou budou provedeny analýzy mechanických vlastností těchto vláken.

S ohledem na výzkumné trendy a požadavky výrobců paliva budou provedeny nové série testů na Cr povlaku s přídavkem hliníku (CrAl). Vzhledem k dosud neznámému optimálnímu složení probíhá příprava a měření na vrstvách o různém složení s cílem najít optimální vrstvu, která nebude příliš tvrdá v důsledku tvorby Lavesových fází a bude mít podobnou teplotní roztažnost jako Zr slitiny. Následně budou tyto vzorky podrobeny komplexním analýzám – ověření vlastností pomocí „separate-effect“ experimentů umožňující srovnání s Zr slitinami, korozní a oxidační vlastnosti za vysokých teplot a tlaků, neutronová ozařovací analýza na MITR a z těchto dat bude provedena kvantifikace chování tohoto materiálu v provozních i havarijních stavech.

V rámci pokračující spolupráce s průmyslovými partnery (Free Form Fibers LLC, Plasma Processes, General Electric...) budou provedeny další měření na kompozitních materiálech na bázi SiC a vzorcích ze slitiny (či povlaku) FeCrAl, jelikož dostupná korozní data ukazují slibné výsledky.

V oblasti ochranných povlaků stále dochází k rozvoji nových konceptů (především keramiky a modifikaci chromu), třebaže častý závěr je

- a) Licencovat chromový povlak pro jeho mírně zlepšující vlastnosti a výrazně menší časový horizont takové procedury.
- b) Skutečně přelomové termomechanické vlastnosti („coping time“ v řádu hodin...) přenechat SiC/SiC pokrytí, které ze své fyzikální podstaty přináší patrně největší potenciál.

Další testování chromového povlaku tedy proběhne s cílem sběru dat potřebných k licencování tohoto řešení, s ohledem na dostupné znalosti lze předpokládat důraz na ozařovací experimenty a následnou komplexní PIE („Post Irradiation Examination“) analýzu.



## Seznam použité literatury

- [1] CHUGUI, Yuri, Alexander VERKHOGLIAD, Vadim KALIKIN a Peter ZAV'YALOV. 3D optical measuring technologies for industrial applications. In: *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VII*. B.m.: SPIE, 2011, s. 632–644.
- [2] BERNSTEIN, S, L B BORST, C P STANFORD, T E STEPHENSON a J B DIAL. Slow Neutron Crystal Spectrometry: The Total Cross Sections of Co, Er, Hf, Ni 58, Ni 60, Ho, and Fission Sm. *Physical Review*. 1952, **87**(3), 487.
- [3] RICKOVER, Hyman George, Lawton D GEIGER a Benjamin LUSTMAN. *History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors*. B.m.: Energy Research and Development Administration, Washington, DC (USA). Div .... 1975.
- [4] WHITMARSH, C L. *Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 properties relevant to NS Savannah reactor design*. B.m.: Oak Ridge National Laboratory for the US Atomic Energy Commission, 1962.
- [5] TEODORO, Celso A, JOSE SILVA, LUIS A A TERREMOTO, Myrthes CASTANHEIRA, ANTONIO TEIXEIRA E SILVA, Georgi LUCKI a Margaret de A DAMY. Comparison on the mechanical properties and corrosion resistance of zircaloy and other zirconium alloys. In: . B.m.: Sao Paulo: ABEN, 2007, 2007. ISBN 978-85-99141-02-1.
- [6] BISCHOFF, Jeremy, Christine DELAFOY, Christine VAUGLIN, Pierre BARBERIS, Cédric ROUBEYRIE, Delphine PERCHE, Dominique DUTHOO, Frédéric SCHUSTER, Jean-Christophe BRACHET a Elmar W SCHWEITZER. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding. *Nuclear Engineering and Technology*. 2018, **50**(2), 223–228. ISSN 1738-5733.
- [7] ALAM, Tanweer, Mohd Kaleem KHAN, Manabendra PATHAK, K RAVI, Ritu SINGH a S K GUPTA. A review on the clad failure studies. *Nuclear Engineering and Design*. 2011, **241**(9), 3658–3677. ISSN 0029-5493.
- [8] NIKULIN, S A, A B ROZHNOV, V A BELOV, E V LI a V S GLAZKINA. Influence of chemical composition of zirconium alloy E110 on embrittlement under LOCA conditions—Part 1: Oxidation kinetics and macrocharacteristics of structure and fracture. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, **418**(1–3), 1–7. ISSN 0022-3115.
- [9] YEGOROVA, L, K LIOUTOV, V SMIRNOV, A GORYACHEV a V CHESANOV. LOCA Behavior of E110 Alloy. In: *Nuclear Safety Research Conference, Washington, DC*. 2003.

- [10] KIRÁLY, Márton, Zoltán HÓZER, M HORVÁTH, Tamás NOVOTNY, Erzsébet PEREZ-FERÓ a Nóra VÉR. Impact of thermal and chemical treatment on the mechanical properties of E110 and E110G cladding tubes. *Nuclear Engineering and Technology*. 2019, **51**(2), 518–525. ISSN 1738-5733.
- [11] KREJČÍ, Jakub. *Oxidace palivového povlaku v tepelně-chemických podmínkách jaderného reaktoru*. Praha, 2018. Disertační práce. České Vysoké Učení Technické v Praze.
- [12] MARKELOV, V, V NOVIKOV, A NIKULINA, V KONKOV, M SABLIN, A NOVOSELOV a J KOBYLYANSKY. Application of E635 alloy as structural components of WWER-1000 fuel assemblies. 2006.
- [13] TAKIISHI, Hidetoshi, J H DUVAIZEN, I M SATO, J L ROSSI, L A T PEREIRA a Luís Gallego MARTINEZ. Recycling of Zircaloy machining chips by VAR remelting and powder metallurgy techniques. In: *Materials Science Forum*. B.m.: Trans Tech Publ, 2012, s. 356–361. ISBN 1662-9752.
- [14] VINSON, Dennis, Ron KESTERSON a Adrian MENDEZ-TORRES. *Inventory and Description of Commercial Reactor Fuels within the United States*. B.m.: Savannah River Site (United States). Funding organisation: US Department of .... 2011.
- [15] MOTTA, Arthur T., Laurent CAPOLUNGO, Long Qing CHEN, Mahmut Nedim CINBIZ, Mark R. DAYMOND, Donald A. KOSS, Evrard LACROIX, Giovanni PASTORE, Pierre Clément A. SIMON, Michael R. TONKS, Brian D. WIRTH a Mohammed A. ZIKRY. Hydrogen in zirconium alloys: A review. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2019, **518**, 440–460 [vid. 2023-07-29]. ISSN 0022-3115. Dostupné z: doi:10.1016/J.JNUCMAT.2019.02.042
- [16] KASS, Stanley. Hydrogen Pickup in Various Zirconium Alloys during Corrosion Exposure in High-Temperature Water and Steam. *Journal of The Electrochemical Society*. 1960, **107**(7), 594. ISSN 1945-7111.
- [17] NI, N, S LOZANO-PEREZ, J M SYKES, G D W SMITH a C R M GROVENOR. Focussed ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurised water. *Corrosion Science*. 2011, **53**(12), 4073–4083. ISSN 0010-938X.
- [18] ENSOR, B, A T MOTTA, A LUCENTE, J R SEIDENSTICKER, J PARTEZANA a Z CAI. Investigation of breakaway corrosion observed during oxide growth in pure and low alloying element content Zr exposed in water at 360° C. *Journal of Nuclear Materials*. 2022, **558**, 153358. ISSN 0022-3115.

- [19] YAN, Yong, Benton E GARRISON, Mike HOWELL a Gary L BELL. High-temperature oxidation kinetics of sponge-based E110 cladding alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2018, **499**, 595–612. ISSN 0022-3115.
- [20] YAN, Y, T A BURTSEVA a M C BILLONE. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **393**(3), 433–448. ISSN 0022-3115.
- [21] MOTTA, Arthur T, Adrien COUET a Robert J COMSTOCK. Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding. *Annual Review of Materials Research*. 2015, **45**, 311–343. ISSN 1531-7331.
- [22] MOTTA, A, M Gomes DA SILVA, A YILMAZBAYHAN, R COMSTOCK, Z CAI a B LAI. Microstructural characterization of oxides formed on model Zr alloys using synchrotron radiation. *Journal of ASTM International*. 2008, **5**(3), 1–20. ISSN 1546-962X.
- [23] COX, B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear materials*. 2005, **336**(2–3), 331–368. ISSN 0022-3115.
- [24] PULS, Manfred P. *The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1447141954.
- [25] ZUZEK, E, J P ABRIATA, A SAN-MARTIN a F D MANCHESTER. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*. 1990, **11**(4), 385–395. ISSN 0197-0216.
- [26] JIA, Yu Jie a Wei Zhong HAN. Mechanisms of Hydride Nucleation, Growth, Reorientation, and Embrittlement in Zirconium: A Review. *Materials 2023, Vol. 16, Page 2419* [online]. 2023, **16**(6), 2419 [vid. 2023-07-26]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/MA16062419
- [27] LI, Jianghua, Mengqi LI, Bo GUAN, Yunchang XIN, Yuntao WU, Xiao LIU a Gang CHEN. Uncovering the hydride orientation-mediated hoop fatigue mechanism in a zirconium alloy cladding tube. *International Journal of Plasticity*. 2022, **159**, 103440. ISSN 0749-6419.
- [28] LI, Jianghua, Zhiyang WANG, Hao WU a Gang CHEN. Microstructural and crystallographic analysis of hydride reorientation in a zirconium alloy cladding tube. *Journal of Nuclear Materials*. 2020, **537**, 152232. ISSN 0022-3115.
- [29] DESQUINES, J, D DROUAN, M BILLONE, M P PULS, P MARCH, S FOURGEAUD, C GETREY, V ELBAZ a M PHILIPPE. Influence of temperature and

- hydrogen content on stress-induced radial hydride precipitation in Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, **453**(1–3), 131–150. ISSN 0022-3115.
- [30] UETSUKA, Hiroshi, Teruo FURUTA a Satoru KAWASAKI. Embrittlement of Zircaloy-4 due to oxidation in environment of stagnant steam. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1982, **19**(2), 158–165. ISSN 0022-3131.
- [31] VESHCHUNOV, M S a V E SHESTAK. Modeling of Zr alloy burst cladding internal oxidation and secondary hydriding under LOCA conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2015, **461**, 129–142. ISSN 0022-3115.
- [32] BRACHET, J C, S URVOY, E ROUESNE, G NONY, M DUMERVAL, Matthieu LE SAUX, F OTT, A MICHAU, F SCHUSTER a F MAURY. DLI-MOCVD CrxCy coating to prevent Zr-based cladding from inner oxidation and secondary hydriding upon LOCA conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, **550**, 152953. ISSN 0022-3115.
- [33] NAGASE, Fumihisa a Toyoshi FUKETA. Effect of pre-hydriding on thermal shock resistance of Zircaloy-4 cladding under simulated loss-of-coolant accident conditions. *Journal of nuclear science and technology*. 2004, **41**(7), 723–730. ISSN 0022-3131.
- [34] BRACHET, Jean Christophe, Didier HAMON, Matthieu LE SAUX, Valérie VANDENBERGHE, Caroline TOFFOLON-MASCLET, Elodie ROUESNE, Stéphane URVOY, Jean Luc BÉCHADE, Caroline RAEPSAET, Jean Luc LACOUR, Guy BAYON a Frédéric OTT. “Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro elastic recoil detection analysis and laser induced breakdown spectroscopy microprobe. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2017, **488**, 267–286 [vid. 2023-07-26]. ISSN 0022-3115. Dostupné z: doi:10.1016/J.JNUCMAT.2017.03.009
- [35] PETTERSSON, Kjell, Haijung CHUNG, Michael BILLONE, Toyoshi FUKETA, Fumihisa NAGASE, Claude GRANDJEAN, George HACHE, Joelle PAPIN, Lothar HEINS a Zoltan HOZER. Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-Coolant Accident (LOCA) Conditions. 2009.
- [36] MASSIH, Ali R. Transformation kinetics of zirconium alloys under non-isothermal conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **384**(3), 330–335. ISSN 0022-3115.
- [37] FORGERON, T, J C BRACHET, F BARCELO, A CASTAING, J HIVROZ, J P MARDON a C BERNAUDAT. Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions: Alpha-beta phase transformation kinetics and EDGAR methodology. *ASTM Special Technical Publication*. 2000, **1354**, 256–278. ISSN 0066-0558.

- [38] GUILBERT-BANTI, Séverine, Pauline LACOTE, Gaëlle TARAUD, Pascal BERGER, Jean DESQUINES a Christian DURIEZ. Influence of hydrogen on the oxygen solubility in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, **469**, 228–236. ISSN 0022-3115.
- [39] CHUNG, Hee M. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations. *Nuclear engineering and technology*. 2005, **37**(4), 327–362.
- [40] NAM, Cheol, Byoung-Kwon CHOI, Myung-Ho LEE a Yong-Hwan JEONG. Creep strength of Zircaloy-4 cladding depending on applied stress and annealing temperature. *Journal of nuclear materials*. 2002, **305**(1), 70–76. ISSN 0022-3115.
- [41] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Guidelines for accident analysis of WWER nuclear power plants. *Guidelines for accident analysis of WWER nuclear power plants. IAEA-EBP-WWER-01*. 1995.
- [42] SÚJB. *Koncepce posuzování nových typů jaderného paliva v České republice: Licenční požadavky na projekt paliva a aktivní zóny*. 2005
- [43] KINKOROVÁ, Tereza. *Hodnocení porušení palivového proutku při havarijních stavech*. B.m., 2021. Výzkumný úkol. České vysoké učení technické v Praze.
- [44] NAGASE, Fumihisa. Behavior of LWR fuel during loss-of-coolant accidents. 2020.
- [45] FEINROTH, Herbert, Matthew ALES, Eric BARRINGER, Gordon KOHSE, David CARPENTER a Roger JARAMILLO. Mechanical strength of CTP Triplex SiC fuel clad tubes after irradiation in MIT research reactor under PWR coolant conditions. *Ceramics in Nuclear Applications*. 2009, 47–55.
- [46] CHALUPOVÁ, Adéla. *Vysokoteplotní oxidace a creep nových konceptů palivového pokrytí*. B.m., 2022. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [47] *NARŘÍZENÍ KOMISE V PŘENESENÉ PRAVOMOCI (EU) 2022/1214*. 2022
- [48] ENS Proposes Modifications to the EU Taxonomy CDA. *ENS: European Nuclear Society* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.euronuclear.org/news/ens-proposes-modifications-eu-taxonomy-complementary-delegated-act/>
- [49] GREENQUIST, Ian, Michael TONKS, Michael COOPER, David ANDERSSON a Yongfeng ZHANG. Grand potential sintering simulations of doped UO<sub>2</sub> accident-tolerant fuel concepts. *Journal of Nuclear Materials*. 2020, **532**, 152052. ISSN 0022-3115.
- [50] COOPER, Michael William Donald, Christopher Richard STANEK a D A ANDERSSON. The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped UO<sub>2</sub>. *Acta Materialia*. 2018, **150**, 403–413. ISSN 1359-6454.

- [51] KANG, Ki Won, Jae Ho YANG, Jong Hun KIM, Young Woo RHEE, Dong Joo KIM, Keon Sik KIM a Kun Woo SONG. Effects of MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the grain growth and high-temperature deformation strain of UO<sub>2</sub> fuel pellets. *Journal of nuclear science and technology*. 2010, **47**(3), 304–307. ISSN 0022-3131.
- [52] HALL, Robert, Ryan SWEET, Randy BELLES a William A WIESELQUIST. *Extended Enrichment Accident Tolerant LWR Fuel Isotopic and Lattice Parameter Trends*. B.m.: Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States). 2021.
- [53] ARBORELIUS, Jakob, Karin BACKMAN, Lars HALLSTADIUS, Magnus LIMBÄCK, Jimmy NILSSON, Björn REBENDORFF, Gang ZHOU, Koji KITANO, Reidar LÖFSTRÖM a Gunnar RÖNNBERG. Advanced doped UO<sub>2</sub> pellets in LWR applications. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2006, **43**(9), 967–976. ISSN 0022-3131.
- [54] CHE, Yifeng, Giovanni PASTORE, Jason HALES a Koroush SHIRVAN. Modeling of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> as a near-term accident tolerant fuel for LWRs using the BISON code. *Nuclear Engineering and Design*. 2018, **337**, 271–278. ISSN 0029-5493.
- [55] KARPYUK, L A, V V NOVIKOV, V K ORLOV, G V KULAKOV, A V UGRYUMOV, D V KRYLOV, A B DOLGOV, A I ROMANOV, I E SIMANOVSKAYA a E V SHOLIN. Design, manufacturing and loading in the MIR reactor of experimental; fuel rods with accident tolerant fuel. nedatováno.
- [56] YANG, Jianqiao, Martin STEINBRÜCK, Chongchong TANG, Mirco GROSSE, Junkai LIU, Jinming ZHANG, Di YUN a Shuzhong WANG. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, **895**, 162450. ISSN 0925-8388.
- [57] FEJT, F, M SEVECEK, J FRYBORT a O NOVAK. Study on neutronics of VVER-1200 with accident tolerant fuel cladding. *Annals of Nuclear Energy*. 2019, **124**, 579–591. ISSN 0306-4549.
- [58] ZENG, Kejun, Marko HÄMÄLÄINEN a Rauno LUOMA. A thermodynamic assessment of the Cr-Zr system. *International Journal of Materials Research*. 1993, **84**(1), 23–28. ISSN 2195-8556.
- [59] ADDOU, F, A MICHAU, H MASKROT, Y GAZAL, F MAURY, T DUGUET, E MONSIFROT a F SCHUSTER. Two-sided protection for zirconium-based nuclear fuel cladding. In: *Proceedings of International Nuclear Fuel Cycle Conference TOP FUEL 2019*. 2020, s. 115–121.
- [60] JIANG, Jishen, Dekui ZHAN, Junnan LV, Xianfeng MA, Xiujie HE, Dongqing WANG, Yanying HU, Hailin ZHAI, Jiajun TU a Wenjie ZHANG. Comparative study on the

- tensile cracking behavior of CrN and Cr coatings for accident-tolerant fuel claddings. *Surface and Coatings Technology*. 2021, **409**, 126812. ISSN 0257-8972.
- [61] KREJČÍ, Jakub, Jitka KABÁTOVÁ, František MANOCH, Jan KOČÍ, Ladislav CVRČEK, Jaroslav MÁLEK, Stanislav KRUM, Pavel ŠUTTA, Petra BUBLÍKOVÁ a Patricie HALODOVÁ. Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020, **52**(3), 597–609. ISSN 1738-5733.
- [62] GROSSE, Mirco M, Koba VAN LOO, Erkka L FRANKBERG, Chonchong TANG, Konstantza LAMBRINO, F DI FONZO a Martin STEINBRÜCK. Investigation of corrosion and high temperature oxidation of promising ATF cladding materials in the framework of the Il trovatore project. *Top Fuel*. 2019, 22–27.
- [63] BOWDEN, David, J WARD, Simon MIDDLEBURGH, S DE MORAES SHUBEITA, E ZAPATA-SOLVAS, T LAPAUW, J VLEUGELS, K LAMBRINO, W E LEE a Michael PREUSS. The stability of irradiation-induced defects in Zr<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> and (Zr<sub>0.5</sub>, Ti<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase-based ceramics. *Acta Materialia*. 2020, **183**, 24–35. ISSN 1359-6454.
- [64] XU, Wei-Wei, Fangfang XIA, Lijie CHEN, Meng WU, Tieqiang GANG a Yongfang HUANG. High-temperature mechanical and thermodynamic properties of silicon carbide polytypes. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2018, **768**, 722–732. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.299>
- [65] SIDELEV, Dmitrii V, Maxim S SYRTANOV, Sergey E RUCHKIN, Alexey V PIROZHKOV a Egor B KASHKAROV. Protection of Zr alloy under high-temperature air oxidation: A multilayer coating approach. *Coatings*. 2021, **11**(2), 227. ISSN 2079-6412.
- [66] KANG, Jun-young, Tong Kyun KIM, Gi Cheol LEE, Moo Hwan KIM a Hyun Sun PARK. Quenching of candidate materials for accident tolerant fuel-cladding in LWRs. *Annals of Nuclear Energy*. 2018, **112**, 794–807. ISSN 0306-4549.
- [67] MEHAN, R L a G L CUTLER. *Thermal Expansion of Zircaloy-2 Between Room Temperature and 1000 C*. B.m.: Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, NY. 1958.
- [68] DUBROVINSKAIA, N A, L S DUBROVINSKY, S K SAXENA a B SUNDMAN. Thermal expansion of Chromium (Cr) to melting temperature. *Calphad* [online]. 1997, **21**(4), 497–508. ISSN 0364-5916. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(98\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(98)00007-8)
- [69] GRAENING, Tim, Peter A MOUCHE, Ryan SWEET, Padhraic L MULLIGAN, Kory LINTON a Andrew NELSON. *Development of Standardized Property Requirements*,

- Measurement Methods, and Reporting Guidance for Coatings*. B.m.: Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States). 2021.
- [70] ZENG, Song, Pengcheng LI, Junhua TIAN, Chen CHEN, Yan MENG, Chaowen ZHU, Huahai SHEN, Xiaochun HAN a Haibin ZHANG. Influence of Al content on the oxidation behavior of CrAl coating on Zry-4 alloys in 1200° C steam. *Corrosion Science*. 2022, **198**, 110115. ISSN 0010-938X.
- [71] KIM, Hyun-Gil, Il-Hyun KIM, Yang-Il JUNG, Dong-Jun PARK, Jae-Ho YANG a Yang-Hyun KOO. Development of surface modified Zr cladding by coating technology for ATF. *Proceedings of the Top Fuel*. 2016, 1157–1163.
- [72] PARK, Dong Jun, Yang Il JUNG, Jung Hwan PARK, Young Ho LEE, Byoung Kwon CHOI a Hyun Gil KIM. Microstructural characterization of accident tolerant fuel cladding with Cr–Al alloy coating layer after oxidation at 1200° C in a steam environment. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020, **52**(10), 2299–2305. ISSN 1738-5733.
- [73] KIM, Sung Eun, Dae Ho KIM, Jong Dae HONG, Jae-Yong KIM a Hyun-Gil KIM. Enhanced crud resistance of CrAl coated ATF claddings in simulated PWR conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2023, **578**, 154357. ISSN 0022-3115.
- [74] YUAN, Qian, Linjiang CHAI, Tao YANG, Hao WANG, Jing SHEN, Ning GUO, Xing YIN a Jun XIAO. Laser-clad FeCrAl/TiC composite coating on ferrite/martensitic steel: Significant grain refinement and wear resistance enhancement induced by adding TiC. *Surface and Coatings Technology*. 2023, **456**, 129272. ISSN 0257-8972.
- [75] SAVCHENKO, A M, L A KARPYUK, V V NOVIKOV a V K ORLOV. New ATF Concepts and Materials: Evaluation and Investigations. *Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water Cooled Reactors with Increased Accident Tolerance (ACTOF), IAEA-TECDOC-1921, Annex, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna*. 2020, 155–171.
- [76] CHALUPOVÁ, Adéla, Martin STEINBRÜCK, Mirco GROSSE, Jakub KREJČÍ a Martin ŠEVEČEK. High-Temperature Oxidation of Chrome-Nickel Alloy. *Acta Polytechnica CTU Proceedings*. 2020, **28**, 8–14. ISSN 2336-5382.
- [77] GUROVICH, B A, A S FROLOV a I V FEDOTOV. Improved evaluation of ring tensile test ductility applied to neutron irradiated 42XNM tubes in the temperature range of (500–1100)° C. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020, **52**(6), 1213–1221. ISSN 1738-5733.
- [78] KARPYUK, L A, V V NOVIKOV, G V KULAKOV, Yu V KONOVALOV, M V LEONT'EVA-SMIRNOVA, A A GOLUBNICHII, S I IVANOV, F V MAKAROV a A



- V GLEBOV. 42KhNM Alloy and Silicon Carbide as Material for Accident-Tolerant Fuel-Rod Cladding. *Atomic Energy*. 2021, 1–5. ISSN 1063-4258.
- [79] GUROVICH, B A, A S FROLOV a D A MALTSEV. Phase transformations in irradiated 42KhNM alloy after annealing at elevated temperatures as well as after rapid annealing simulating conditions of maximal design basic accident. In: *Abstr. 11th Conf. on Reactor Materials Science, Dimitrovgrad*. 2019, s. 30–33.
- [80] KULAKOV, G V, A V VATULIN, S A ERSHOV, L A KARPYUK, Yu V KONOVALOV, A O KOSAUROV, M V LEONTYEVA-SMIRNOVA, V N RECHITSKY a A A GOLUBNICHY. Prospects for using chromium-nickel alloy 42khnM in different types of reactors. *Atomic Energy*. 2021, **130**(1), 25–28. ISSN 1063-4258.
- [81] SAKAMOTO, K, Y MIURA, S UKAI, N H OONO, A KIMURA, A YAMAJI, K KUSAGAYA, S TAKANO, T KONDO a T IKEGAWA. Development of accident tolerant FeCrAl-ODS fuel cladding for BWRs in Japan. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, **557**, 153276. ISSN 0022-3115.
- [82] REBAK, Raul B a Young-Jin KIM. Hydrogen diffusion in FeCrAl alloys for light water reactors cladding applications. In: *Pressure Vessels and Piping Conference*. B.m.: American Society of Mechanical Engineers, 2016, s. V06BT06A010. ISBN 0791850439.
- [83] REBAK, Raul B, Kurt A TERRANI, William P GASSMANN, John B WILLIAMS a Kevin L LEDFORD. Improving nuclear power plant safety with FeCrAl alloy fuel cladding. *MRS Advances*. 2017, **2**, 1217–1224.
- [84] TAKANO, S, K KUSAGAYA, D GOTO, K SAKAMOTO a S YAMASHITA. Analytical study of the applicability of FeCrAl-ODS cladding for BWR. In: *Proceedings of 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting, Ramada Plaza Jeju, Jeju Island, Korea*. 2017.
- [85] MAJI, Bikas C, Shigeharu UKAI a Naoko OONO-HORI. Microstructural stability and intermetallic embrittlement in high Al containing FeCrAl-ODS alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2021, **807**, 140858. ISSN 0921-5093.
- [86] TUO, Jing-yi, Rui-qian ZHANG, Zhen-bing CAI, Pei-nan DU a Yan-qing YU. Effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of laves phase reinforced FeCrAl alloy thin-walled tubes. *Journal of Nuclear Materials*. 2022, **561**, 153561. ISSN 0022-3115.
- [87] CHANG, Keke, Fanping MENG, Fangfang GE, Gongshu ZHAO, Shiyu DU a Feng HUANG. Theory-guided bottom-up design of the FeCrAl alloys as accident tolerant

- fuel cladding materials. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, **516**, 63–72. ISSN 0022-3115.
- [88] OTT, Larry J, Kevin R ROBB a Dean WANG. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, **448**(1–3), 520–533. ISSN 0022-3115.
- [89] PHAM, Hai V, Masaki KURATA a Martin STEINBRUECK. Steam oxidation of silicon carbide at high temperatures for the application as accident tolerant fuel cladding, an overview. *Thermo*. 2021, **1**(2), 151–167. ISSN 2673-7264.
- [90] QIU, Bowen, Jun WANG, Yangbin DENG, Mingjun WANG, Yingwei WU a S Z QIU. A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> for ATF cladding. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020, **52**(1), 1–13. ISSN 1738-5733.
- [91] KIM, Weon-Ju, Daejong KIM a Ji Yeon PARK. Fabrication and material issues for the application of SiC composites to LWR fuel cladding. *Nuclear Engineering and Technology*. 2013, **45**(4), 565–572. ISSN 1738-5733.
- [92] ARREGUI-MENA, José David, Takaaki KOYANAGI, Ercan CAKMAK, Christian M PETRIE, Weon-Ju KIM, Daejong KIM, Christian P DECK, Cédric SAUDER, James BRAUN a Yutai KATOH. Qualitative and quantitative analysis of neutron irradiation effects in SiC/SiC composites using X-ray computed tomography. *Composites Part B: Engineering*. 2022, **238**, 109896. ISSN 1359-8368.
- [93] GAN, Jian, Dennis D KEISER JR, Brandon D MILLER, J-F JUE, Adam B ROBINSON, James W MADDEN, Pavel G MEDVEDEV a Dan M WACHS. Microstructure of the irradiated U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>/Al silicide dispersion fuel. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, **419**(1–3), 97–104. ISSN 0022-3115.
- [94] HARP, Jason M, Paul A LESSING a Rita E HOGGAN. Uranium silicide pellet fabrication by powder metallurgy for accident tolerant fuel evaluation and irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2015, **466**, 728–738. ISSN 0022-3115.
- [95] GOLDNER, Frank J, W MCCAUGHEY, Daniel M WACHS, D KAMERMAN, Colby JENSEN, Steve L HAYES, Andrew NELSON, Jason HARP, Nathan CAPPS, Kory LINTON, Christian PETRIE, Tarik A SALEH a Joshua T WHITE. The U.S. Accident Tolerant Fuels Program — Update on a National Initiative. In: *TopFuel 2021 Proceedings* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.osti.gov/biblio/1873835>

- [96] DEHART, Mark D. *Capabilities of the Halden Reactor and ATR Modifications to Partially Support Halden's Former Capabilities*. B.m.: Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States). 2021.
- [97] SESHADRI, Arunkumar. *Understanding the Impact of Nuclear Environment on the Hydrothermal Corrosion in SiC* [online]. B.m., 2022. Doctoral thesis. Massachusetts Institute of Technology (MIT). Dostupné z: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/143134>
- [98] SESHADRI, Arunkumar a Koroush SHIRVAN. Development of hydrothermal corrosion model and BWR metal coating for CVD SiC in light water reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2023, **576**, 154252. ISSN 0022-3115.
- [99] WANG, Pengren, Fengqi LIU, Hao WANG, Hao LI a Yanzi GOU. A review of third generation SiC fibers and SiCf/SiC composites. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019, **35**(12), 2743–2750. ISSN 1005-0302.
- [100] KATOH, Yutai, Kazumi OZAWA, Chunghao SHIH, Takashi NOZAWA, Robert J SHINAVSKI, Akira HASEGAWA a Lance L SNEAD. Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, **448**(1–3), 448–476. ISSN 0022-3115.
- [101] KOYANAGI, Takaaki, Y KATOH, G SINGH a Mary SNEAD. SiC/SiC cladding materials properties handbook. *ORNL*. 2017, 385.
- [102] SHIMODA, K, J S PARK, T HINOKI a A KOHYAMA. Microstructural optimization of high-temperature SiC/SiC composites by NITE process. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **386**, 634–638. ISSN 0022-3115.
- [103] CRAMER, Corson L, Emanuel IONESCU, Magdalena GRACZYK-ZAJAC, Andrew T NELSON, Yutai KATOH, Jeffery J HASLAM, Lothar WONDRACZEK, Trevor G AGUIRRE, Saniya LEBLANC a Hsin WANG. Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: Road map and opportunities. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, **42**(7), 3049–3088. ISSN 0955-2219.
- [104] PETRIE, Christian M, Adrian M SCHRELL, Donovan N LEONARD, Ying YANG, Brian C JOLLY a Kurt A TERRANI. Embedded sensors in additively manufactured silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, **552**, 153012. ISSN 0022-3115.
- [105] KOYANAGI, Takaaki, Kurt TERRANI, Shay HARRISON, Jian LIU a Yutai KATOH. Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, **543**, 152577. ISSN 0022-3115.

- [106] Rusko nezaostává a vyvíjí své vlastní pokročilé odolné jaderné palivo. *oEnergetice.cz* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/rusko-nezaostava-vyviji-sve-vlastni-pokrocile-odolne-jaderne-palivo>
- [107] DURAZZO, M, E F Urano DE CARVALHO, A M Saliba SILVA, J A B SOUZA a H G RIELLA. Current status of U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> fuel elements fabrication in Brazil. In: *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors–RERTR2007, Prague*. 2007, s. 23–27.
- [108] MOHAMAD, Afiqa, Tiankai YAO, Bowen GONG, Jason HARP, Adrian R WAGNER, Andrew T NELSON a Jie LIAN. Aluminum-doped U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> composite fuels with enhanced oxidation resistance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, **853**, 157319. ISSN 0925-8388.
- [109] KIM, Hyun-Gil, Jae-Ho YANG, Weon-Ju KIM a Yang-Hyun KOO. Development status of accident-tolerant fuel for light water reactors in Korea. *Nuclear Engineering and Technology*. 2016, **48**(1), 1–15. ISSN 1738-5733.
- [110] JENSEN, C, D WACHS, N WOOLSTENHULME, S HAYES, G POVIRK a K RICHARDSON. *Post-halden reactor ATF irradiation testing assessment and recommendations*. B.m.: Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States). 2018.
- [111] CARUSO, Stefano a Npp GÖSGEN. Plans for Advanced Nuclear Fuels including ATFs in Switzerland and Related Management of Resulting Spent Nuclear Fuel NWTRB Spring 2021 Board Virtual Meeting. 2021.
- [112] LINHART, Stanislav, Josef BĚLÁČ, Martin ŠEVEČEK, Radomír ŘEHÁČEK a Vladislav STARÝ. Temelin Irradiated Cladding Project–TIRCLAD. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. B.m.: IOP Publishing, 2021, s. 012041. ISBN 1757-899X.
- [113] China Starts Up First Fourth-Generation Nuclear Reactor. *Powermag* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.powermag.com/china-starts-up-first-fourth-generation-nuclear-reactor/>
- [114] Nuclear power revival reaches Japan, home of the last meltdown. *The Japan Times* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.japantimes.co.jp/news/2023/03/06/national/nuclear-power-revival/>
- [115] SAVCHENKO, A M, M V LEONTIEVA-SMIRNOVA, G V KULAKOV, V N RECHITSKY, Y V KONOVALOV a A A NIKITINA. Peculiarities of stainless steels application as ATF in VVER'S. In: *TopFuel-2018 Conf., Prague, Czech Republic*. 2018.

- [116] HEIKINHEIMO, Janne, Caitlin HUOTILAINEN, Rami POHJA, Mykola IVANCHENKO a Henri LOUKUSA. Advanced Cladding Materials for Accident Tolerant Fuels. In: *Nuclear Science and Technology Symposium, NST 2019*. B.m.: Finnish Nuclear Society, 2019.
- [117] DONOGHUE, Joe, Scot GREENLEE, Richard AUGI, Andrew GRIFFITH a Didier JACQUEMAIN. *Accident Tolerant Fuel Readiness: Regulatory Information Conference Session W11* [online]. B.m.: U.S. Nuclear Regulatory Commission. 2022 [vid. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://www.nrc.gov/docs/ML2214/ML22140A316.pdf>
- [118] Framatome declares ATF test at Vogtle a success. *ANS / Nuclear Newswire* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.ans.org/news/article-2611/framatome-declares-atf-test-at-vogtle-a-success/>
- [119] KING, Phyllis L. *AFC Newsletter (January 2022)*. B.m.: Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States). 2022.
- [120] XU, P. *Development of Accident Tolerant Fuel (ATF) for LWRs* [online]. 2020. Dostupné z: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:51083379](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:51083379)
- [121] Speciální odolnější jaderné palivo společnosti Westinghouse míří ke komercializaci. *oEnergetice.cz* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/rychle-zpravy/specialni-odolnejsi-jaderne-palivo-spolecnosti-westinghouse-miri-ke-komercializaci>
- [122] Chinese-developed ATF undergoing irradiation tests. *World Nuclear News* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Chinese-developed-ATF-undergoing-irradiation-tests>
- [123] KOO, Yang-Hyun, Chang-Hwan SHIN, Sang-Chae JEON, Dong-Seok KIM, Keon-Sik KIM, Dong-Joo KIM, Kun-Woo SONG, Dong-Hak KOOK, Hyun-Gil KIM a Yang-Il JUNG. Fission gas release in the micro-cell fuel pellet under normal operating conditions: A simplified approach based on UO<sub>2</sub> pellet experience. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, **527**, 151801. ISSN 0022-3115.
- [124] HO YANG, Jae, Dong SEOK KIM, Sang-Chae JEON, Dong-Joo KIM, Keon-Sik KIM, Jong-Hun KIM, Ji-Hae YOON a Chang-Hwan SHIN. Modeling of Effective Thermal Conductivity for the ATF Pellets of Micro-cell UO<sub>2</sub>. *Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Goyang*. 2019.
- [125] KIM, Dong-Joo, Dong Seok KIM, Jae Ho YANG, Keon Sik KIM, Jong Hun KIM, Ji-Hae YOON a Hyun-Gil KIM. Development of Enhanced Thermal Conductive UO<sub>2</sub> Pellet as Accident Tolerant Fuel. *Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Goyang*. 2019.

- [126] EnCore Fuel Loaded At Doel-4 Nuclear Station. *NucNet / The Independent Nuclear News Agency* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.nucnet.org/news/encore-fuel-loaded-at-doel-4-nuclear-station-9-4-2020>
- [127] GIRARDIN, G, R MEIER, F JATUFF, J BISCHOFF, C DELAFOY a E SCHWEITZER. Inspection Capabilities and In-pile Experience with Innovative and Enhanced Accident Tolerant Fuel Materials at KKG. *Proceedings of TopFuel*. 2018.
- [128] Rosatom enters next stage of ATF development. *World Nuclear News* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Rosatom-marks-next-milestone-with-accident-toleran>
- [129] Accident tolerant fuel tests begin in Russia. *Nuclear Engineering International* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://www.neimagazine.com/news/newsaccident-tolerant-fuel-tests-begin-in-russia-9722939>
- [130] TVEL develops accident-tolerant fuel pellets. *World Nuclear News* [online]. [vid. 2023-07-26]. Dostupné z: <https://world-nuclear-news.org/Articles/TVEL-develops-accident-tolerant-fuel-pellets>
- [131] BALES, M. *Establishing analytical limits for zirconium-alloy cladding material. US NRC Regulatory Guide 1.224-preliminary Draft DG-1263, US-NRC web*. 2014
- [132] VANDENBERGHEA, V, J C BRACHETA, M LE SAUXA, D GILBONB, M BILLONEC, D HAMONA, J P MARDOND a B HAFIDIE. Influence of the Cooling Scenario on the Post-Quench Mechanical Properties of Pre-Hydrided Zircaloy-4 Fuel Claddings after high Temperature Steam Oxidation (LOCA Conditions). *Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM*. 2010.
- [133] POWERS, Dale A a Ralph O MEYER. *Cladding swelling and rupture models for LOCA analysis. Technical report*. B.m.: Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Systems Safety. 1980.
- [134] DI MARCELLO, Valentino, Arndt SCHUBERT, Jacques VAN DE LAAR a Paul VAN UFFELEN. The TRANSURANUS mechanical model for large strain analysis. *Nuclear Engineering and Design*. 2014, **276**, 19–29. ISSN 0029-5493.
- [135] SHESTOPALOV, A, K LIOUTOV a Larisa Alexandrovna YEGOROVA. *Adaptation of USNRC's FRAPTRAN and IRSN's SCANAIR Transient Codes and Updating of MATPRO Package for Modeling of LOCA and RIA Validation Cases with Zr-1% Nb (VVER Type) Cladding*. B.m.: US Nuclear Regulatory Commission, 2003.
- [136] SESHADRI, Arunkumar, Bren PHILIPS, Akshay J DAVE, Shay HARRISON, Joseph PEGNA a Koroush SHIRVAN. Hydrothermal corrosion of laser printed SiC fibers

- under extreme environment. *Journal of Nuclear Materials*. 2021, **548**, 152805. ISSN 0022-3115.
- [137] BRACHET, Jean-Christophe, Elodie ROUESNE, Joël RIBIS, Thomas GUILBERT, Stéphane URVOY, Guillaume NONY, Caroline TOFFOLON-MASCLET, Matthieu LE SAUX, Nihed CHAABANE a Hervé PALANCHER. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process. *Corrosion Science*. 2020, **167**, 108537. ISSN 0010-938X.
- [138] KLAISNEROVÁ, Jitka, Leoš KŘIVSKÝ, Petra GÁVELOVÁ a Jakub KREJČÍ. ATF Claddings after High-Temperature Steam Oxidation: WDS and Nanoindentation Studies to Characterize in-depth Material Changes. <http://journalmt.com/doi/10.21062/mft.2022.078.html> [online]. 2023, **22**(6), 703–708 [vid. 2023-07-27]. ISSN 12132489. Dostupné z: doi:10.21062/MFT.2022.078

# Seznam výsledků výzkumné činnosti

## Publikace

- [1] **CERVENKA, Petr**, Jakub KREJCI, Frantisek MANOCH, Adela CHALUPOVA, Patricie HALODOVA and Petra GAVELOVA. Degradation of Cr-coated cladding under simulated loss-of-coolant accident phenomena. Acta Polytechnica CTU Proceedings, 37, 16–23. <https://doi.org/10.14311/APP.2022.37.0016>
- [2] **CERVENKA, Petr**, Jakub KREJCI, Adela CHALUPOVA, Ladislav CVRCEK, Petra GAVELOVA and Martin SEVECEK. Mechanical properties degradation of Cr-coated cladding under the loss-of-coolant accident conditions. In: QWS26 Proceedings.
- [3] CHALUPOVA, A., J. KREJCI, F. MANOCH, **P. CERVENKA**, L. CVRCEK, M. SEVECEK, P. HALODOVA and P. GAVELOVA. Corrosion Resistance and High-temperature Behaviour of Zr-based Cladding Materials with Chromium-based PVD Coatings. TopFuel2021 Proceedings. ISBN: 978-92-95064-35-5.
- [4] **CERVENKA, Petr**, Jakub KREJCI, Ladislav CVRCEK, Vojtech ROZKOSNY, Frantisek MANOCH, David RADA and Jitka KABATOVA. Experimental study of damaged Cr-coated fuel cladding in post-accident conditions. Acta Polytechnica CTU Proceedings, 28, 1–7. <https://doi.org/10.14311/APP.2020.28.0001>

## Odborné zprávy

- [5] J. Krejčí, A. Chalupová, **P. Červenka**, V. Vrtílková: Termomechanické vlastnosti povlakové trubky ze Zr-slitin po vysokoteplotních přechodech II, Zpráva UJP 2056, závěrečná zpráva, 2022.
- [6] J. Krejčí, F. Manoch, J. Kočí, J. Kabátová, V. Rozkošný, A. Chalupová, **P. Červenka**, V. Vrtílková: 3rd stage of corrosion experiment, Technical report UJP 2097, progress report, 2022.