

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**VYUŽITÍ TENKÝCH POVLAKŮ PALIVOVÉHO POKRYTÍ JADERNÝCH
ELEKTRÁREN PRO ZVÝŠENÍ JEHO ODOLNOSTI PŘI HAVARIJNÍCH SITUACÍCH
COATINGS APPLICATION FOR ENHANCEMENT OF NUCLEAR FUEL CLADDING
BEHAVIOR DURING ACCIDENTAL CONDITIONS**

AUTOR: Petr Červenka
STUDIJNÍ PROGRAM: Technologie, materiály a ekonomika strojírenství
VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.

PRAHA 2020

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Červenka** Jméno: **Petr** Osobní číslo: **465340**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Využití tenkých povlaků palivového pokrytí jaderných elektráren pro zvýšení jeho odolnosti při havarijních situacích

Název bakalářské práce anglicky:

Coatings application for enhancement of nuclear fuel cladding behavior during accidental conditions

Pokyny pro vypracování:

1. Seznámení se s problematikou havárie se ztrátou chladiva (LOCA) a povrchových úprav palivového pokrytí, které se používají pro zvýšení odolnosti vůči haváriím.
2. Rešerše na používaná oxidační kritéria.
3. Příprava několika vzorků s poškozeným povlakem, které budou využity při následujících experimentech.
4. Provedení několika experimentů vysokoteplotní oxidace v páře na segmentech palivového pokrytí (referenční Zr-slitina, Zr-slitina s povlakem, Zr-slitina s poškozeným povlakem).
5. Diskuze rozdílů výsledků zejména mechanických vlastností po vysokoteplotním přechodu.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Heřmanský B.: Bezpečnost jaderných elektráren I., II., III., IV., Učební texty KJR-FJFI-ČVUT, Praha, 2011.
- [2] OECD-NEA: Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions, State-of-the-art Report, NEA No. 6846, ISBN 978-92-64-99091-3, 2009.
- [3] OECD-NEA: State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels, State-of-the-art Report, NEA No. 7317, 2018.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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


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

Ing. Martin Ševeček, Ph.D., FJFI ČVUT

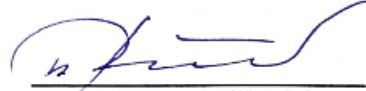
Datum zadání bakalářské práce: **30.04.2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


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


prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

7.5.2020
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:30.7.2020.....

..........
Podpis

Abstrakt

Vývoj jaderného paliva se zvýšenou odolností vůči havarijním situacím je celosvětově jedním z hlavních cílů jaderného výzkumu. Bakalářská práce se zabývá experimentálním testováním zirkoniového palivového pokrytí s povrchovou vrstvou chromu v podmínkách vysokoteplotního přechodu během havárie se ztrátou chladiva LB-LOCA.

Metodika použitá v této práci se primárně zaměřuje na vysokoteplotně oxidované vzorky s vrypy v nanesené povrchové vrstvě. Vrypy simulují rozpraskání ochranné vrstvy palivového pokrytí, ke kterému dochází při nafukování palivových proutků v první fázi havárie LB-LOCA. Bylo zjištěno, že praskliny ochranné vrstvy lokálně vedou ke zvýšené degradaci palivového pokrytí, které může v konečném důsledku vést až k přetržení palivových proutků. Po provedení experimentů byly vzorky podrobeny analýzám na optickém mikroskopu, měření mikrotvrdosti, prstýnkové tlakové zkoušce a stanovení obsahu vodíku.

Stanovením vlivu vrypu na celkové vlastnosti palivového pokrytí je možné efektivně vyhodnotit prodloužení času potřebného k vyřešení havárie.

Klíčová slova

Palivové pokrytí; ATF; LOCA; povlak; oxidace; zkřehnutí pokrytí

Abstract

The development of nuclear fuels with enhanced accident tolerance is one of the main current objectives of researchers around the world. This bachelor thesis deals with experimental testing of zirconium-based nuclear fuel cladding with a chromium coating within the high-temperature transient during the LB-LOCA accident.

The experimental methodology used in this contribution mainly focuses on high-temperature oxidized specimens after scratch-test to simulate cracks of coating appearing due to the ballooning process occurring in the first stage of the LB-LOCA accident. It was observed, that coating defects locally lead to accelerated degradation of fuel cladding which might result in a rupture. After performing experiments, the specimens were tested using optical microscopy, microhardness, ring compression test, and evaluated hydrogen content.

By determining the effect of scratches on the overall properties of the cladding the extension of the coping time in the accidental conditions can be effectively evaluated.

Keywords

Nuclear Fuel Cladding; ATF; LOCA; Coating; Oxidation; Cladding Embrittlement

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce, panu doc. Ing. Ladislavu Cvrčkovi, Ph.D. za nanesení povrchové vrstvy chromu, asistenci při tvorbě vrypů a také za cenné rady při tvorbě bakalářské práce.

Ohromné poděkování patří kolegům z týmu Zr-slitiny v UJP Praha za pomoc s přípravou vzorků a jejich následným zpracováním. Jmenovitě patří poděkování Bc. Vojtěchovi Rozkošnému za pomoc s přípravou metalografických výbrusů, Františku Manochovi za provedení vodíkové analýzy, Davidu Radovi za asistenci při provádění experimentů vysokoteplotní oxidace a Ing. Jitce Kabátové za provedení tlakových zkoušek RCT. Děkuji též Ing. Milanu Semmlerovi za umožnění této výzvy, díky které jsem se mohl stát vědeckým pracovníkem.

Závěrečné poděkování patří rodině a přátelům, kteří mě provázeli po celý rok, byli mi oporou při tvorbě bakalářské práce a sdíleli se mnou všechny radosti i obtíže s ní související.

Obsah

Seznam použitých zkratk	7
Seznam obrázků	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část	11
2.1 Jaderný reaktor	11
2.2 Havárie se ztrátou chladiva (LOCA)	13
2.3 Vysokoteplotní oxidace	16
2.4 Oxidační kritéria	19
2.5 Paliva se zvýšenou odolností (ATF)	22
3 Experimentální část	26
3.1 Příprava vzorků a depozice povlaku	26
3.2 Před-oxidace	28
3.3 Tvorba vrypů	29
3.4 Vysokoteplotní oxidace	30
3.5 Hodnocení vzorků po vysokoteplotní oxidaci	32
4 Výsledky experimentů a jejich diskuze	40
4.1 Kalotest	40
4.2 Před-oxidace	40
4.3 Ekvivalentní časy vysokoteplotní oxidace	41
4.4 Hmotnostní přírůstky	42
4.5 Zbytková tažnost	44
4.6 Vyhodnocení obsahu vodíku	46
4.7 Mikrotvrdost	46
5 Závěr	54
6 Motivace další práce	55
Seznam použité literatury	56
Příloha: Dokumentace experimentální části	60

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Popis
ATF	Paliva se zvýšenou odolností („Accident Tolerant Fuels“)
AZ	Aktivní zóna
BWR	Varný reaktor („Boiling Water Reactor“)
CP	Cathcart-Pawel, výpočtová korelace
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
E110	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb používané v reaktorech VVER
ECR	Ekvivalentní množství zreagovaného palivového pokrytí („Equivalent Cladding Reacted“)
FS	Fakulta strojní
IAEA	Mezinárodní agentura pro atomovou energii („International Atomic Energy Agency“)
LB-LOCA	Velká havárie se ztrátou chladiva („Large Break Loss of Coolant Accident“)
LOCA	Havárie se ztrátou chladiva („Loss of Coolant Accident“)
M5	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Nb používané v reaktorech PWR
PCT	Nejvyšší teplota palivového pokrytí dosahována při havárii LOCA („Peak Cladding Temperature“)
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze („Physical Vapour Deposition“)
PWR	Tlakovodní reaktor východního typu („Pressurized Water Reactor“)
RCT	Prstýnková tlaková zkouška („Ring Compression Test“)
SÚJB	Státní úřad pro jadernou bezpečnost
UJP	společnost UJP PRAHA a.s.
UMI	Ústav materiálového inženýrství
VVER	Tlakovodní reaktor východního typu („ <i>водо-водяной</i> энергетический реактор“)
WG	Hmotnostní přírůstek („Weight Gain“)
ZIRLO	Palivové pokrytí ze slitiny Zr-1%Sn-1%Nb-0.1%Fe
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-(1,5-1,3%)Sn-(0,2-0,3%)Fe,Cr, též Zircaloy-4

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma tlakovodního reaktoru PWR [3]	11
Obrázek 2: Schématický průřez palivovou tyčí [4]	12
Obrázek 3: Průběh havárie LB-LOCA [10], zeleně tlak chladiva, červeně teplota pokrytí.....	13
Obrázek 4: Rozložení kyslíku napříč průřezem palivovým pokrytím [8]	17
Obrázek 5: Grafické zobrazení kritéria [26]	21
Obrázek 6: Závislost axiálního zatížení na způsobeném (ne)přetržení palivového pokrytí [31]	21
Obrázek 7: Možné koncepty paliv se zvýšenou odolností [33]	23
Obrázek 8: Uvažované vláknité struktury SiC/SiC [37].....	25
Obrázek 9: Příklad Hauzer Flexicoat 850	27
Obrázek 10: Vzorky v přístroji před nanášením povlaku	27
Obrázek 11: Vzorky s již nanášeným Cr povlakem.....	27
Obrázek 12: Zkušební zařízení Calotest CSM Compact.....	27
Obrázek 13: Autokláv	29
Obrázek 14: Před-oxidované vzorky po vytažení z autoklávu	29
Obrázek 15: Schéma aparatury použité k vysokoteplotní oxidaci [33].....	30
Obrázek 16: Odporová pec	30
Obrázek 17: Schéma teplotního pásma	31
Obrázek 18: Uchycení vzorku skleněnou závlačkou	32
Obrázek 19: Teplotní průběh vysokoteplotní oxidace vzorku ACr5-2007 s dobou expozice 4,5 min	33
Obrázek 20: Pila Buehler IsoMet 5000.....	34
Obrázek 21: Příklad Buehler AutoMet 250	35
Obrázek 22: Řez jednostranně zoxidovaným palivovým pokrytím s porušenou ochrannou vrstvou	36
Obrázek 23: Rovnoměrný vryp	37
Obrázek 24: Částečný vryp	38
Obrázek 25: Vryp zamačkávací povlak	38
Obrázek 26: Zkušební zařízení Buehler Micromet 5114	39
Obrázek 27: Série 10 vpichů v různých hladinách, vzorek ACr5-2008	39
Obrázek 28: Snímek použitý k vyhodnocování	40
Obrázek 29: Vyznačené poloměry s příslušnými hodnotami	40
Obrázek 30: Vyhodnocení vysokoteplotní oxidace.....	42
Obrázek 31: Srovnání hmotnostních přírůstků vzorků s povlakem a bez povlaku	42
Obrázek 32: Srovnání experimentální a vypočtené hodnoty hmotnostních přírůstků.....	43
Obrázek 33: Vliv přítomnosti vrypu na měřený hmotnostní přírůstek	43
Obrázek 34: Pracovní diagram průběhu zkoušky ze zkušebního zařízení	44
Obrázek 35: Možné další průběhy pracovního diagramu	44
Obrázek 36: Závislost zbytkové tažnosti na ekvivalentním času vysokoteplotní oxidace pro vzorky s vrypem a bez vrypu.....	45
Obrázek 37: Závislost zbytkové tažnosti na ekvivalentním času oxidace (opakované měření)	45
Obrázek 38: Závislost obsahu vodíku na ekvivalentním času oxidace	46
Obrázek 39: Srovnání růstu tvrdosti vzorku s povlakem a bez povlaku.....	47
Obrázek 40: Prostorové mapy tvrdosti pro vzorek s vrypem (vlevo) a bez vrypu (vpravo)	48

Obrázek 41: Porovnání vrstevnicových map tvrdosti pro vzorky bez vrypu	48
Obrázek 42: Porovnání vrstevnicových map tvrdosti pro vzorky s vrypem	49
Obrázek 43: Hladiny vpichů použité při podélném hodnocení	49
Obrázek 44: Podélné hodnocení, 3 min, linie střed	50
Obrázek 45: Podélné hodnocení, 3 min, vnější linie	50
Obrázek 46: Podélné hodnocení, 9 min, linie střed	51
Obrázek 47: Podélné hodnocení, 9 min, vnější linie	51
Obrázek 48: Oblast vpichů použita při příčném hodnocení	51
Obrázek 49: Příčné hodnocení mikrotvrdosti pro vzorky oxidované 3 min (vlevo) a 9 min (vpravo)	52
Obrázek 50: Srovnání závislosti zbytkové tažnosti na mikrotvrdosti, měřené hodnoty (červeně, žlutě), v literatuře [10] dostupné výsledky (modře)	53

1 Úvod

Palivové pokrytí představuje první bariéru mezi radioaktivními produkty a okolím. Pro bezpečný průběh provozu reaktoru je důležité zachování integrity pokrytí.

Za účelem zvýšení bezpečnosti byly vytvořeny různé koncepty paliva se zvýšenou odolností při havarijních a provozních situacích. Nanesení tenké ochranné vrstvy chromu na současné zirkoniové palivové pokrytí je nejdostupnějším řešením blízkým průmyslovému užití. Testovací provoz paliva s chromovým povlakem probíhá na elektrárnách ve Švýcarsku a USA [1].

Havárie se ztrátou chladiva je maximální projektovou havárií, ke které může v jaderné elektrárně dojít. Při růstu teploty v první fázi havárie může dojít k porušení povrchové vrstvy. Důvodem je nafukování palivových proutků vlivem vnitřního přetlaku. Je zřejmé, že lokálně, skrze porušený povlak, dojde k degradaci vlastností palivového pokrytí. Během havárie se ztrátou chladiva je palivo v aktivní zóně po dobu desítek až stovek sekund vystaveno vysokoteplotní oxidaci, která může být příčinou ztráty tažnosti pokrytí.

Cílem práce je experimentální ověření stavu palivového pokrytí s poškozeným povlakem po havárii LOCA. Konkrétně stanovení obsahu vodíku, měření zbytkové tažnosti prstýnkovou zkouškou v tlaku, stanovení hmotnostního přírůstku a měření mikrotvrdosti za použití dostupných metodik.

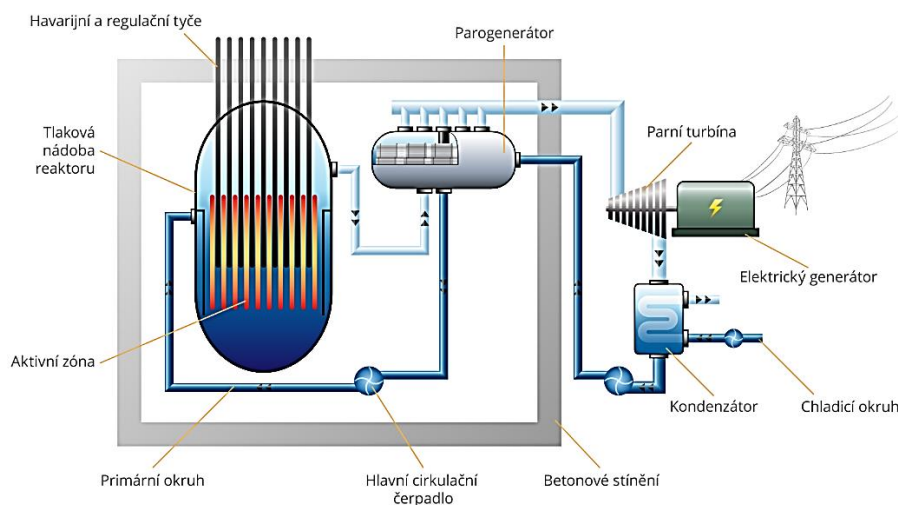
2 Teoretická část

2.1 Jaderný reaktor

Jaderný reaktor je zařízení, ve kterém na základě fyzikálních principů probíhá kontrolovaná štěpná řetězová reakce, při které se vylučuje energie ve formě tepla. Jaderné reaktory jsou srdcem jaderných elektráren, ve kterých se z uvolněné tepelné energie získává energie elektrická. Jaderné reaktory však mají i další využití, např. k pohonu jaderných ponorek.

Princip jaderného reaktoru

Podstata jaderného reaktoru spočívá v řízení štěpné řetězové reakce, ke které dochází v aktivní zóně reaktoru. Právě zde dochází ke štěpení těžkých jader, které je doprovázeno uvolněním energie ve formě tepla. Při štěpení se uvolňují i další neutrony, které pokračují ve štěpné řetězové reakci. K regulaci výkonu slouží absorpční tyče, typicky zhotovené z boru či kadmia. Teplo vyvinuté štěpnou reakcí je z aktivní zóny odváděno uzavřenou smyčkou, tzv. primárním okruhem. Horká větev primárního okruhu vede teplo z aktivní zóny do parogenerátoru, přívod chladiva zpět do aktivní zóny probíhá prostřednictvím studené větve. Na té jsou umístěny hlavní cirkulační čerpadla zajišťující tok chladiva [2]. Tepelný výměník, tzv. parogenerátor, předává teplo do sekundárního okruhu, kde pak probíhá výroba elektrické energie pomocí turbíny. Tříokruhové uspořádání je typické pro tlakovodní reaktory, viz obrázek 1, které jsou nejrozšířenější.

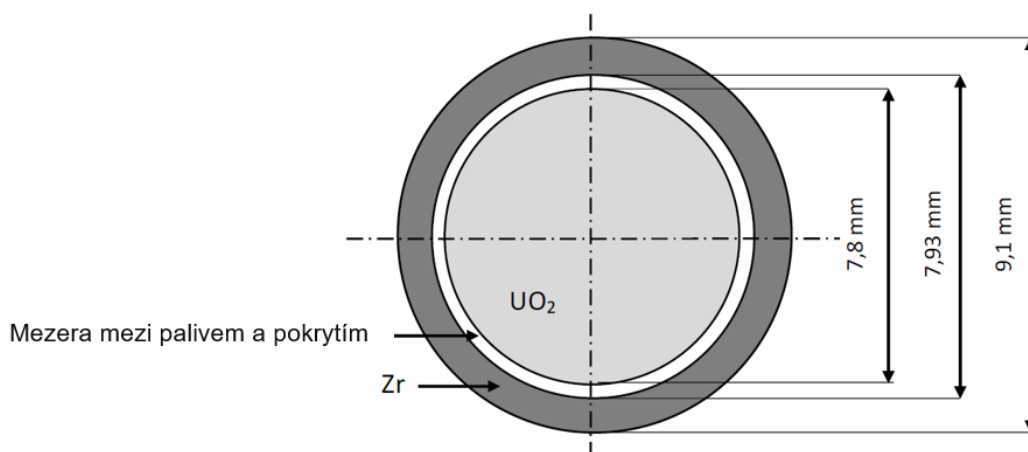


Obrázek 1: Schéma tlakovodního reaktoru PWR [3]

Jaderné palivo

Palivové tyče jsou tvořeny palivovým pokrytím na bázi zirkoniové slitiny, uvnitř které se nachází pružinou stlačené palivové tablety UO_2 . Tablety jsou v rozmezí 2 až 5 % obohaceny izotopem uranu 235.

Palivo je v palivové tyči hermeticky uzavřeno v palivovém pokrytí a tlakováno heliem. Za běžného provozu se palivové tablety rozpínají, popraskají a v mezeře mezi palivem a pokrytím roste tlak a mezera se postupně uzavírá. Průřez palivovou tyčí je na obrázku 2. Palivová tyč je základem palivového souboru.



Obrázek 2: Schématický průřez palivovou tyčí [4]

Základem všech palivových pokrytí v tlakovodních reaktorech je zirkonium se sníženým obsahem hafnia, jenž má až 600x větší účinný průřez pro absorpci neutronů. Právě kvůli této fyzikální charakteristice je nevýhodné použít např. oceli, jelikož by v reaktoru neprobíhala efektivní štěpná reakce, naopak by docházelo k záchytu neutronů. Pro představu, dle knihovny účinných průřezů JANIS [5], zirkonium se typicky vyznačuje účinným průřezem v řádu $1 \cdot 10^{-3}$ barn (v závislosti na konkrétním izotopu), chrom má účinný průřez 0,5 barn, železo 2 barn a nikl 3 barn.

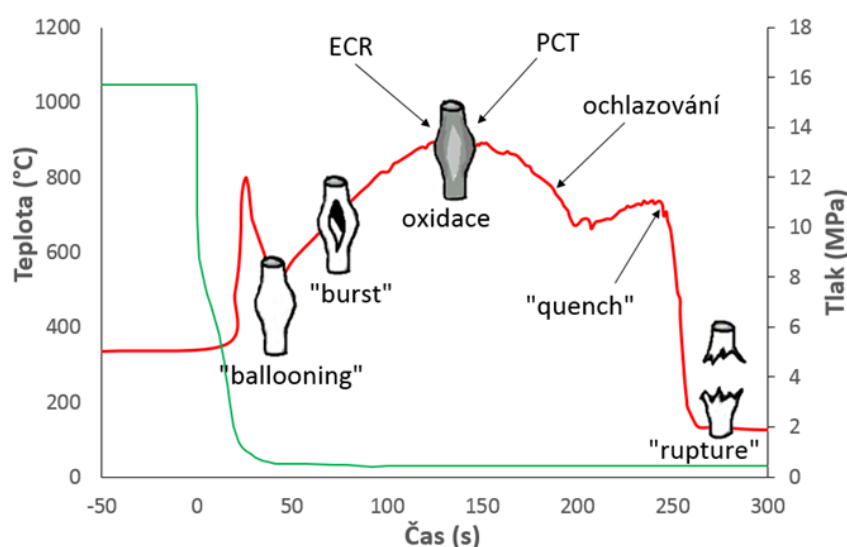
V tlakovodních reaktorech západního typu (PWR) se dříve používala slitina zirkonia s obsahem cínu Zry-4 (Zr1,2%Sn0,2%Fe0,1%Cr), v současnosti se používají slitiny obsahující niob. Jmenovitě slitina M5 (Zr1%Nb) či slitina s niobem a cínem ZIRLO (Zr1%Nb1%Sn) [6]. V reaktorech východního typu (VVER) se po celou dobu používá slitina s obsahem niobu E110 (Zr1%Nb) [7].

2.2 Havárie se ztrátou chladiva (LOCA)

Jedním z nejzávažnějších scénářů je havárie se ztrátou chladiva, zkráceně LOCA, anglicky „Loss of Coolant Accident“. Maximální projektovou havárií tlakovodního reaktoru je poté LB-LOCA („Large Break LOCA“), při které dochází k selhání primárního napájecího potrubí [8].

Průběh havárie LB-LOCA

Při havárii LB-LOCA dochází k úplnému prasknutí primárního potrubí (gilotinový řez) na studené straně smyčky, v důsledku čehož chladivo vytéká z obou konců a tlak v primárním okruhu prudce klesá [9]. Jelikož je štěpná reakce podmíněna přítomností moderátoru v podobě vody, proto je při jejím úniku prakticky okamžitě zastavena. Nebezpečí spočívá až ve zbytkovém vývinu tepla. Omezením chladicí schopnosti dochází k nárůstu teploty aktivní zóny. Na schématu průběhu havárie, viz obrázek 3, je znázorněn předpokládaný průběh havárie LB-LOCA.



Obrázek 3: Průběh havárie LB-LOCA [10], zeleně tlak chladiva, červeně teplota pokrytí

Poznatky a hypotézy týkající se jevů, ke kterým v průběhu havárie LB-LOCA dochází, lze shrnout následovně [9]:

V první fázi havárie („blowdown“) dochází vinou prasknutí k okamžitému odtlakování primárního okruhu. Pokles tlaku je nejprve v prvních setinách havárie strmý, následně dojde k jeho zpomalení (viz obrázek 3, zelená lomená čára). Chladivo unikající z potrubí se totiž nachází nejprve na teplotě pod mezí sytosti. Až po poklesnutí tlaku v horní

komoře reaktoru na úroveň odpovídající tlaku sytosti teploty vody dojde ke vzkypění vody [9]. Vzniklá dvoufázová směs vody a páry poté uniká z potrubí již menší rychlostí. Za několik desítek sekund dojde k ustálení tlaku, což je znázorněno vodorovnou částí zelené křivky na obrázku 3.

Následné znovuzaplavování AZ vede k dočasnému snížení teploty pokrytí (proces nouzového dochlazování), nicméně omezený průtok chladiva způsobuje nedostatečné chlazení, v jehož důsledku teplota palivového pokrytí nadále roste a probíhá vysokoteplotní oxidace v páře [13].

Dostatečný odvod zbytkového tepla z palivových článků je zajištěn až v momentě, kdy tlak v AZ klesne pod hodnotu tlaku ve výtaku nízkotlakých čerpadel. Poté dojde k značnému nárůstu množství dodávané vody [9]. Znovuzaplavení AZ výrazně zvýší chladicí výkon a v momentě, kdy je opět dosaženo smáčení povrchu kapalinou, teplota prudce klesá, viz „quench“ na obrázku 3. Následuje fáze dlouhodobého nouzového dochlazování nízkotlakým systémem, která postupně přechází v režim přirozené cirkulace [9].

Jak plyne z výše uvedeného značně zjednodušeného popisu, havárie LOCA je komplexní scénář mnoha dějů. Rozhodující pro ztrátu nebo zachování tažnosti je vysokoteplotní oxidace, proto se práce zaměřuje konkrétně na část druhého teplotního píku (oxidace) a mechanické vlastnosti pokrytí paliva po zchlazení.

Integrita paliva je klíčovým prvkem k zajištění bezpečného provozu jaderného zařízení, včetně bezpečného exportu vyhořelého paliva z prostoru reaktoru. Ačkoli se o ztrátě tažnosti vinou vysokoteplotní oxidace vědělo už dříve v 70. letech [11], až v reakci na havárii jaderné elektrárny Three Miles Island v roce 1979 byla vypracována komplexní bezpečnostní kritéria, podle kterých lze posuzovat havárii, zdali splňuje podmínky projektu nebo se jedná o havárii nadprojektovou [12].

Chování palivového pokrytí během havárie

Pokrytí palivových proutků je během havárie LOCA vystaveno extrémním podmínkám, které ovlivňují jeho mechanické vlastnosti. Vlivem vysoké teploty v obnažené aktivní zóně dochází k vysokoteplotní oxidaci v páře, jež podporuje mnohé procesy degradace. Patrně nejvýznamnější změnou je ztráta tažnosti v důsledku zkřehnutí materiálu, která vzniká v důsledku absorpce kyslíku a vodíku.

V materiálu při provozních podmínkách rovněž vzniká poškození vlivem radiačního ozáření, nicméně bylo zjištěno, že v úvodu havárie LOCA, při růstu teploty, dojde k vymizení radiačního poškození [13; 14]. Díky tomu můžeme provádět zkoušky mechanických vlastností na neozářeném materiálu.

V první fázi LOCA havárie dochází k nafukování proutků neboli „ballooningu“. Po určité době dojde ke vzniku trhliny palivového pokrytí, tzv. „burst“. V takovém případě pak dochází k oboustranné oxidaci.

Již nafukování, případně poté i prasknutí materiálu, potenciálně může vést ke zhoršení odvodu tepla, jelikož je průtok chladiva blokován a omezen. Důsledkem jsou ještě nepříznivější podmínky vysokoteplotní oxidace.

Až účinné obnovení chladicího výkonu vede k zastavení vysokoteplotní oxidace. Prudké ochlazení neboli „quench“ se však projeví teplotním šokem a axiálním zatížením v důsledku kontaktu s konstrukčními materiály palivového souboru, v nejhorším případě vedoucím až k přetržení palivového proutku tzv. „rupture“.

Legislativa a projektové limity

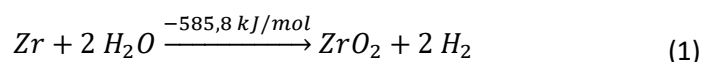
Původní vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 195/1999 Sb. a z ní přímo vycházející bezpečnostní návod mimo jiné konkrétně specifikují požadavky k zajištění uchlazenosti aktivní zóny [15; 16].

- Teplota pokrytí paliva nesmí v žádném místě překročit teplotu 1200 °C, při vyšších teplotách se velmi výrazně projevuje exotermická reakce, viz kapitola 2.3.
- Pro-oxidace stěny trubky (ECR = z angličtiny „Equivalent Cladding Reacted“) nesmí být větší než limitní hodnota, aby nedošlo k jejímu zkřehnutí.
- Z celého množství Zr v AZ nesmí zreagovat více než 1 % [16], jelikož se při příslušné reakci uvolňuje vodík, který by mohl vést k výbuchu.
- Nesmí dojít k zablokování kanálů určených k průchodu chladiva, aby nedošlo k výraznému omezení odvodu tepla.
- Nesmí dojít k tavení paliva, ani lokálnímu, aby plynné produkty vznikající při štěpné reakci zůstaly zadrženy v matrici paliva.

Tato všeobecně rozšířená kritéria přijatelnosti byla v posledních letech upravena. Aktuální požadavky jak SÚJB [17], tak celosvětově, požadují stanovení zbytkové tažnosti ve vztahu k obsahu vodíku v palivovém pokrytí. V kapitole 2.4 je přehled relevantních oxidačních kritérií.

2.3 Vysokoteplotní oxidace

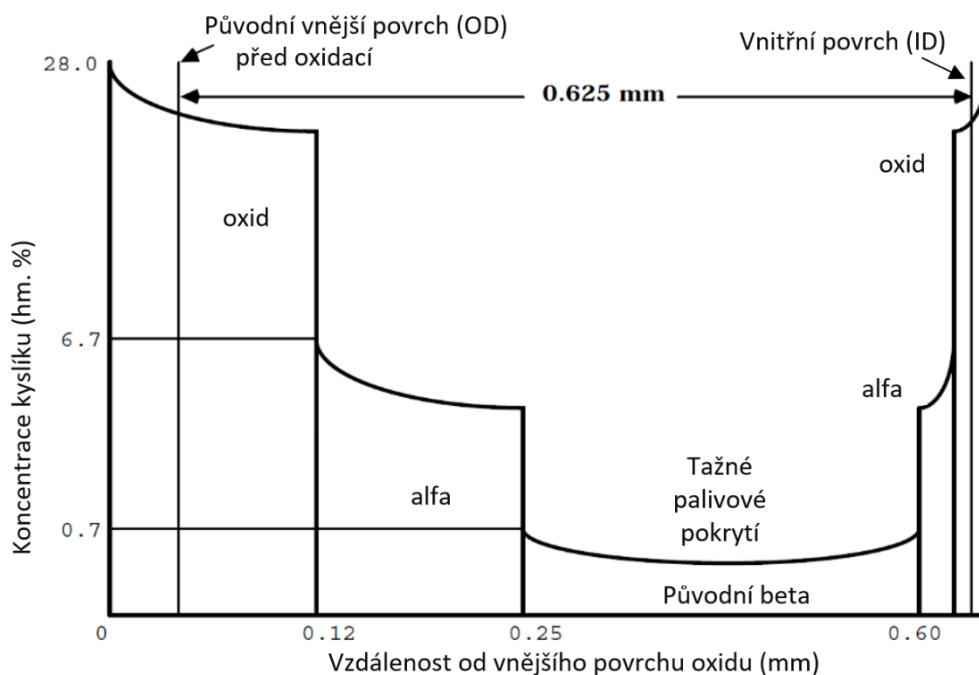
Za běžných provozních podmínek reaktoru se zirkonium vyznačuje vynikající odolností vůči působení vody. Rychlost oxidace však výrazně roste s teplotou. Od doby dekomprese primárního okruhu teplota v AZ roste. Právě za těchto teplot se vysokoteplotní oxidace začíná významně projevovat a degradují mechanické vlastnosti pokrytí. Dochází k exotermické reakci na povrchu palivového pokrytí, kde začíná vznikat vrstva oxidu ZrO_2 , viz rovnice (1). Za normálního provozu není třeba toto uvolněné teplo uvažovat, projeví se až za havarijních podmínek. Dokonce za velmi vysokých teplot, kdy probíhá oxidace vysokou rychlostí, může být toto generované teplo srovnatelné se zbytkovým teplem uvolňovaným v palivu.



Vliv kyslíku

Absorbovaný kyslík je nejvýznamnějším činitelem vedoucím ke zkřehnutí palivového pokrytí. Obecně lze říct, že s rostoucím podílem rozpuštěného kyslíku klesá tažnost materiálu.

Růst oxidu probíhá skrz difuzi kyslíku. Kyslík je však zároveň stabilizátor α -Zr fáze, čímž vzniká nová, kyslíkem stabilizovaná vrstva označovaná jako α -Zr(O) fáze. Část kyslíku se pak rozpouští v β -Zr fázi. Při ochlazování dochází k transformaci této původní β -Zr fáze na α -Zr fázi. Pokud došlo k přílišnému rozpuštění kyslíku, materiál ztrácí tažnost. Následující obrázek 4 zachycuje rozložení kyslíku ve stěně po jednostranné vysokoteplotní oxidaci při teplotě blízké 1200 °C na slitině Zircaloy-4.



Obrázek 4: Rozložení kyslíku napříč průřezem palivovým pokrytím [8]

Pro stanovení hmotnostního přírůstku kyslíku při vysokoteplotní oxidaci, resp. predikci rychlosti oxidace se používají různé metody výpočtu. Postupem let vznikaly pro různé materiály různé modely platné v různých teplotních pásmech, viz [10]. Pro účely této práce jsou zmíněny dvě nejvýznamnější korelace, a to Baker-Just a Cathcart-Pawel.

Starší model Baker-Just pochází z 60. let a výpočet probíhá podle vztahu (2), kde WG [g/cm^2] označuje hmotnostní přírůstek na plochu a τ [s] je délka expozice:

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

Druhou metodou výpočtu a v současnosti nepoužívanějším vztahem je korelace Cathcart-Pawel. Model pochází ze 70. let a ve srovnání s modelem Baker-Just je méně konzervativní. Výpočet probíhá podle vztahu (3), kde WG [g/cm^2] značí hmotnostní přírůstek na plochu a τ [s] je délka expozice:

$$\frac{d^2WG}{d\tau} = 2 \cdot 0,1811 \exp\left(-\frac{39940}{RT}\right) \quad (3)$$

Pro-oxidace stěny pokrytí (ECR) značí procentuálně vyjádřenou tloušťku zoxidovaného pokrytí, pokud by veškerý kyslík absorbovaný pokrytím a difundovaný do

materiálu byl spotřebován na tvorbu stechiometrického ZrO_2 . Procentuální vyjádření se vyjadřuje ve vztahu k počáteční tloušťce palivového pokrytí [18].

Samotná hodnota ECR se podle metodiky americké regulační komise NRC stanoví dle rovnic (4) a (5), kde WG [g/cm^2] značí hmotnostní přírůstek na plochu, h je tloušťka stěny [cm] a D_{out} je vnější průměr palivového pokrytí v cm. Rovnice (4) platí pro jednostrannou oxidaci, v případě oboustranné oxidace pak výpočet probíhá dle rovnice (5) [10].

$$ECR_{jednostranná} = 43,91 \frac{\frac{WG}{h}}{1 - \left(\frac{h}{D_{out}}\right)} \quad (4)$$

$$ECR_{oboustranná} = 87,8 \frac{WG}{h} \quad (5)$$

Vliv vodíku

Dalším důležitým prvkem ovlivňujícím mechanické vlastnosti je vodík vyskytující se ve slitině ve formě hydridů či rozpuštěný. Vodík v prostředí reaktoru vzniká automaticky na rozhraní oxid-kov dle rovnice (1). Část tohoto vodíku poté difunduje do palivového pokrytí.

Obzvláště nebezpečný je zde vodík precipitující ve formě hydridů, které obdobně jako kyslík zhoršují mechanické vlastnosti, konkrétně urychlují šíření trhliny při mechanickém namáhání. To může vést v dlouhodobém časovém horizontu až k praskání palivového pokrytí. Rozpuštěný vodík rovněž přináší negativní vliv po havárii LOCA tím, že zvyšuje rozpustnost kyslíku v β -Zr fázi [19].

Fázový diagram lze dohledat např. v [20] nebo [21]. Komplexní pojetí ternární soustavy Zr-O-H způsobující degradaci mechanických vlastností palivového pokrytí popisuje [22].

Během dlouhodobého provozu reaktoru při teplotách do $360\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k absorpci vodíku, řádově v desítkách až stovkách ppm dle použité slitiny palivového pokrytí [10]. Zatímco v malém obsahu (zhruba do 70 ppm) nemá vodík žádný vliv, ve vyšší koncentraci se již může podílet na ztrátě tažnosti. Za běžného provozu absorbovaný vodík tedy potenciálně zhoršuje důsledky havárie LOCA, resp. mechanické vlastnosti palivového pokrytí. Naopak při teplotách a časech dosahovaných při havárii LOCA k absorpci vodíku v podstatě nedochází [10].

2.4 Oxidační kritéria

Skutečnost, že nedojde ke ztrátě tažnosti palivového pokrytí, je jedním z klíčových předpokladů pro úspěšné zvládnutí havárie LOCA. V opačném případě hrozí přetržení palivového proutku při znovuzaplavování aktivní zóny, tzv. „rupture“. Palivo s nedostatečnou tažností je rovněž náchylné na selhání při manipulaci, případně může dojít k jeho selhání i vlivem vnějších vlivů, např. v případě zemětřesení.

Oxidační kritéria slouží ke stanovení míry oxidace, při které dochází ke ztrátě tažnosti vlivem křehkého lomu („ductile-brittle transition“). Na základě experimentálních dat bylo vyvinuto mnoho kritérií, viz např. [23; 24; 25].

Pro pochopení principu stanovování oxidačních kritérií je důležité podotknout, že každý vyvíjený model praktikuje jiné postupy a také jiné způsoby vyhodnocování. Ačkoli se zjednodušeně jedná o ohřev, výdrž na teplotě, zakalení a následné stanovení, zdali je vzorek křehký či tažný, v různých zemích se používají různé přístupy ve snaze co nejlépe modelovat skutečný průběh chování palivového svazku.

Ve Spojených státech se expozice neukončuje přímým zakalením, ale kalí se z nižší teploty po řízeném ochlazení na 800 °C. Mechanická zkouška na zakalených vzorcích často probíhá za zvýšené teploty 135 °C, která lépe odpovídá skutečnosti, přestože konzervativnější přístup by spočíval ve vyhodnocování za pokojové teploty [26]. Kritéria se mohou rovněž lišit pro různé materiály a pro různý obsah vodíku v nich obsažený.

Kritérium „K“

V České republice státním dozorem (SÚJB) schválené a používané kritérium pro rozhodování, zdali je vzorek tažný nebo křehký, je kritérium „K“, kde K značí parametr tažnosti. Toto kritérium bylo vyvinuto v UJP pro slitiny E110, je však aplikovatelné rovněž na slitiny Zircaloy-4 a ZIRLO a je platné v teplotním rozsahu 800 až 1200 °C pro vzorky s obsahem vodíku do 600 ppm (lokálně až do 1000 ppm) [10].

Po zakalení do vody s ledem byly vzorky vyhodnocovány konzervativně za teploty 20 °C [27]. Výpočet zohledňuje teplotu T [K] a dobu expozice τ [s]. Vztah pro výpočet:

$$K = 3800 \exp\left(\frac{-14170}{T}\right) \sqrt{\tau} \quad (6)$$

Výsledek lze interpretovat tak, že pokud $K < 1$, je pokrytí zaručeně tažné. V případě, že $K = 1$, zbytková tažnost je nenulová, zároveň není vyšší než 1 % a pokud $K > 1$, pokrytí může být křehké [27].

Kritérium „ O_β “

Toto kritérium bylo rovněž vytvořeno v UJP, přičemž je aplikovatelné na slitiny E110G. Proti kritériu „ K “ je méně konzervativní, protože předpokládá lepší provozní vlastnosti slitiny E110, která za běžného provozu neabsorbuje tolik vodíku. Klíčovým parametrem je zde obsah kyslíku v původní beta fázi. Bylo stanoveno, že kritická koncentrace je 0,38 hm. %. Při vyšším obsahu kyslíku již může být pokrytí křehké. Kritérium platí v rozsahu teplot 950 až 1200 °C a lze použít pouze pro vzorky s obsahem vodíku do ~200 ppm. Výpočet zohledňuje teplotu T [K] a dobu expozice τ [s]. Vztah pro výpočet:

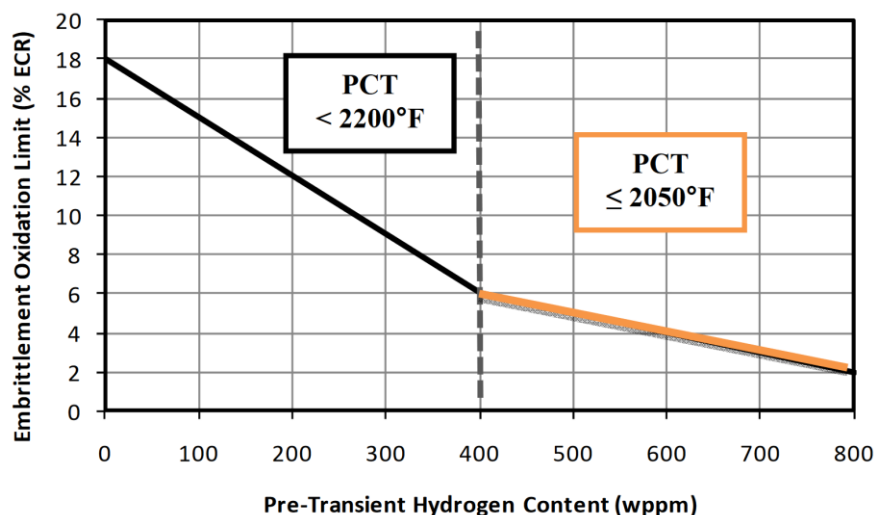
$$O_\beta = 388 \exp(-10875/T) \sqrt[3]{\tau} \quad (7)$$

V případě, že $O_\beta < 1$, pak je palivové pokrytí zaručeně tažné, pokud $O_\beta > 1$, pokrytí může být křehké [28].

Modifikované kritérium ECR

Americká regulační komise NRC podrobila slitiny Zry-2, Zry-4, ZIRLO a M5 experimentálnímu zkoumání ve snaze stanovit zkřehnutí paliva jako funkci obsahu vodíku. Podrobné výstupy těchto experimentů jsou obsaženy v [29]. Experimenty proběhly podle doporučení americké regulační komise NRC [26]. Po vysokoteplotní oxidaci byly vzorky ochlazeny rychlostí 11 °C/s na teplotu 800 °C, ze které byly následně zakaleny. Vyhodnocování mechanických vlastností proběhlo za teploty 135 °C. Přístup je proto méně konzervativní než výše zmíněná kritéria používaná v České republice.

Modifikované kritérium ECR uvažuje závislost na vodíku. S narůstajícím podílem vodíku povolená limitní hodnota pro-oxidace klesá, viz obrázek 5 [26]. V případě nízké hodnoty 100 ppm vodíku je hranice pro zkřehnutí rovna 15 % ECR, v případě 400 ppm již pouze 6 %. Změna směrnice grafu při 400 ppm vodíku je rovněž hranicí pro maximální teplotu pokrytí PCT, která v levé části grafu nesmí převýšit 1204 °C (2200 °F) a v pravé části grafu je limitní hodnotou 1121 °C (2050 °F). Hodnoty ECR jsou vypočteny užitím modelu Cathcart-Pawel, viz kapitola 2.3, rovnice (3).

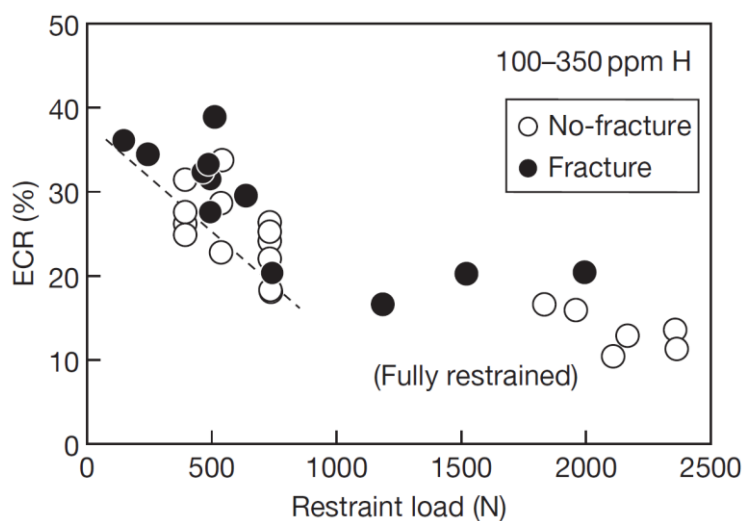


Obrázek 5: Grafické zobrazení kritéria [26]

Kritérium jako výsledek semi-integrálního testu

Toto kritérium je od ostatních odlišné, uvažuje totiž vliv axiální síly vznikající v důsledku sevření palivové tyče distanční mřížkou v reaktoru. Semi-integrální test spočívá v komplexním hodnocení jevů, ke kterým při havárii LOCA dochází, tj. nafukování proutků, jejich prasknutí, následná oboustranná oxidace, sekundární hydridace, teplotní šok v důsledku prudkého ochlazení a možné kompletní přetržení proutku [30]. Tím se tento test liší od testování malých „small-scale“ vzorků zkoumaných výhradně po vysokoteplotní oxidaci. Podrobně je kritérium popsáno v [31].

Kritérium na základě provedených experimentů na slitině Zircaloy-4 s absorbovaným množstvím vodíku 100 až 350 ppm je znázorněno na obrázku 6. Stanovení ECR probíhá podle korelace Baker-Just, viz kapitola 2.3, rovnice (2).



Obrázek 6: Závislost axiálního zatížení na způsobeném (ne)přetržení palivového pokrytí [31]

2.5 Paliva se zvýšenou odolností (ATF)

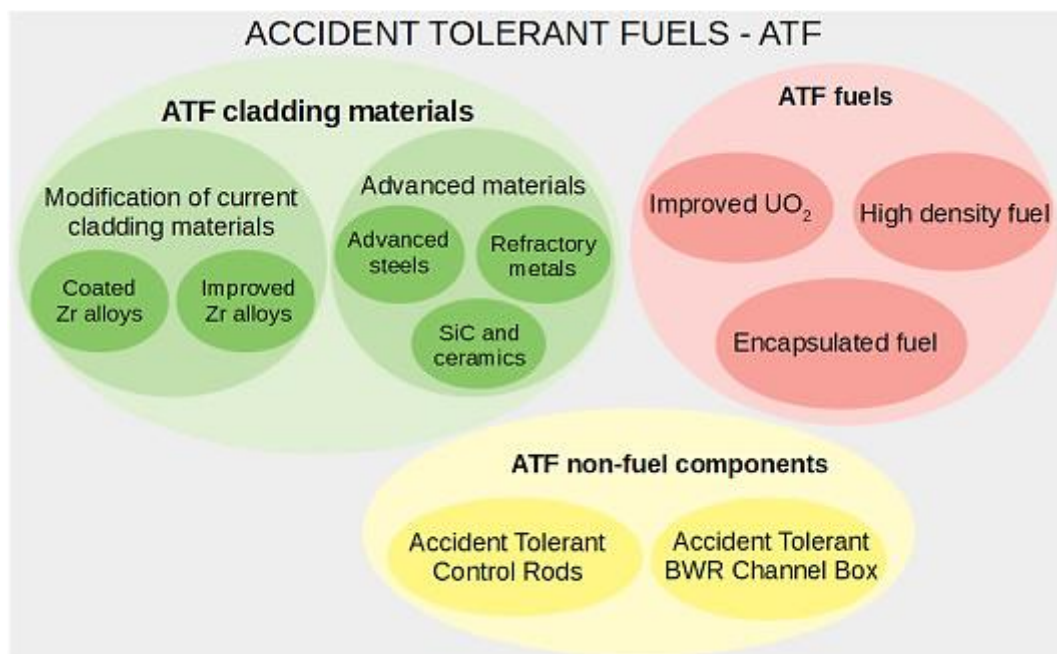
Současný vývoj se zaměřuje na paliva s větší odolností vůči havarijním situacím, zkráceně označovaných jako ATF (z angl. „Accident Tollerant Fuels“). Hlavním impulzem tohoto vývoje byla nehoda v elektrárně Fukušima Daiči v roce 2011. Za prioritu pro zvýšení bezpečnosti lehkovodních reaktorů bylo stanoveno prodloužení času na vyřešení nehody. Toho lze dosáhnout různými koncepty, ať už úpravou současně používaných materiálů nebo zcela novými technologiemi.

Jelikož materiály palivového pokrytí jsou charakterizovány účinným průřezem, používá se v dnešní době primárně zirkonium s hodnotou účinného průřezu 0,18 barn. Dostatečně tenká povrchová vrstva může značně zlepšit termomechanické vlastnosti, aniž by došlo k výraznému zvýšení účinného průřezu, které by vedlo k nutnosti většího obohacení uranového paliva za účelem zachování tepelného výkonu reaktoru. V případě havarijní situace pak menší náchylnost k oxidaci přímo vede k zvýšení bezpečnosti, jelikož se prodlužuje doba (tzv. „coping time“) potřebná k plnému spuštění havarijních chladicích systémů, resp. zásahu operátorů elektrárny.

Mezi nové technologie patří například použití odolnějších komponent reaktoru, typicky regulačních tyčí [32]. Modifikovat lze i palivo, ať už vývojem zcela nových typů paliv, což zahrnuje modifikaci UO_2 , jiné koncepty navrhují použití paliva o zvýšené hustotě či zapouzdřeného paliva. ATF palivové pokrytí lze vytvořit zlepšením současných Zr slitin či přidáním jedné či více vrstev povlaku. Kromě kovových ochranných vrstev připadá v úvahu též nanesení keramického povlaku. Méně konvenční je pak návrh použití zcela nových slitin. Dalším možným řešením je použití kompozitních materiálů na bázi karbidu křemíku SiC. Komplexní představu o uvažovaných konceptech poskytuje obrázek 7 [33].

Kromě již zmíněné výhody v podobě prodloužení času potřebného k zajištění účinného chlazení v případě LOCA havárie mohou paliva se zvýšenou odolností přinášet i další výhody v post-havarijním stavu. Zvýšení odolnosti proti hydridaci přináší lepší tažnost, jinými slovy zmenšuje riziko ztráty hermetičnosti. Částečně negativním vlivem může být velikost trhliny vznikající v důsledku nafukování. Podle dosavadních experimentů prováděných v UJP, viz [34], v některých případech ATF pokrytí odolávají vyšším teplotám po delší dobu, následně vznikající trhlina je však větších rozměrů a hrozí únik paliva do

primárního okruhu. Obecně je třeba uvažovat nejen havarijní stav, ale též manipulaci s palivem při/po vyvezení z reaktoru.



Obrázek 7: Možné koncepty paliv se zvýšenou odolností [33]

2.5.1 Současná pokrytí s povlakem

Nejsnazší a z časového hlediska nejdostupnější řešení v tuto chvíli poskytují palivová pokrytí s naneseným povlakem. Ten může být jedno či vícevrstvý. Povrchová vrstva chrání materiál jednak před korozí za běžných či havarijních podmínek reaktoru, rovněž může chránit palivové pokrytí při kontaktu s distanční mřížkou. Neméně důležité je současné zachování vlastností za běžných provozních podmínek, zejména pak nízký účinný průřez.

Nevýhodou povrchové vrstvy jsou její odlišné vlastnosti proti základnímu materiálu. Při teplotních šocích je vrstva náchylná na rozpraskání, čímž okamžitě ztrácí své ochranné vlastnosti. Rovněž je třeba uvažovat vzájemné působení použitých prvků, především pak s ohledem na možnou difuzi prvků povlaku do základního materiálu. Předmětem uvažování je rovněž tloušťka povrchové vrstvy. Ideální povlak by měl poskytnout trvanlivou a odolnou ochranu za provozních i havarijních podmínek.

V současnosti již používané je palivové pokrytí s vrstvou chromu. Možným vylepšením je použití CrN povlaku, případně vícevrstvého Cr + CrN povlaku. Nevýhodou povrchových vrstev na bázi chromu je vznik eutektika Cr + Zr při teplotě 1333 °C, kdy dojde k roztavení vrstvy a následnému skokovému urychlení oxidace, což v důsledku vede

ke zhoršení mechanických vlastností. Známým problémem veškerých těchto povlaků je pak zhoršená tažnost, resp. křehkost povlaků při tepelně mechanickém namáhání. Jako další potenciální povlaky lze zmínit třeba CrAlN, TiN. Ty jsou však teprve ve fázi výzkumu.

2.5.2 Nové materiály

Vývoj zirkoniových slitin probíhal po několik desetiletí a zdá se, že dalším přidáváním legur již nelze dosáhnout výrazného zlepšení odolnosti proti havarijní situaci za současného zachování dobrých provozních vlastností. Proto se v současnosti ubírá pozornost směrem k novým konstrukčním slitinám, jako jsou například nerezové oceli. Výhodou proti Zr slitinám s povrchovými úpravami je homogenita materiálu, při tepelně mechanickém namáhání nehrozí rozpraskání povlaku, nicméně účinný průřez může být podstatně vyšší, což zvyšuje nároky na obohacení paliva.

Možnými novými materiály by mohly být vylepšené konstrukční slitiny či žárovzdorné kovy, které disponují značnou odolností proti oxidaci za běžných i havarijních podmínek a současně nabízí srovnatelné či lepší mechanické vlastnosti [4].

FeCrAl

Potenciálním novým materiálem palivových povlaků se zvýšenou odolností by mohla být feritická slitina železa, chrómu a hliníku FeCrAl. Takové palivové povlaky vykazují velmi dobré mechanické vlastnosti, proti austenitickým nerezavějícím ocelím nabízí až stonásobně lepší korozní odolnost. Dobrá pevnost a tažnost je rovněž doprovázena vysokou odolností proti oxidaci v páře až do teplot blízkých se bodu tání 1500 °C [35]. Možnou aplikací je také aplikace FeCrAl v podobě povlaku na stávající palivová povlaky.

Nevýhodou je vysoká hodnota účinného průřezu pro absorpci neutronů. Další nevýhodou je náchylnost k absorpci vodíku. Rovněž je zde bezpečnostní riziko kontaminace primárního okruhu, proti klasickým povlakům na bázi Zr se totiž FeCrAl slitina vyznačuje zvýšenou propustností tritia. Možným řešením, nacházejícím se však stále ve fázi výzkumu, je přirozená tvorba oxidu hliníku Al_2O_3 na vnitřní straně palivového povlaku vznikající v důsledku reakce paliva se stěnou povlaku [36].

SiC/SiC

Kompozitní materiál na bázi karbidu křemíku se skládá ze SiC matrice vyztužené vlákny SiC. Často proto bývá označován též SiC/SiC. Ukázka možné vláknité struktury na obrázku 8. Díky výborným vlastnostem našel materiál využití v náročných aplikacích v letectví a kosmonautice. Snaha o využití v jaderné energetice přetrvává již po mnoho desetiletí, rozšíření však brání stále nedostatečné znalosti chování materiálu v prostředí jaderného reaktoru [37].



Obrázek 8: Uvažované vláknité struktury SiC/SiC [37]

Materiál se vyznačuje vynikající odolností proti (vysokoteplotní) oxidaci a vysokou pevností při působení vysokých teplot. V tomto směru vysoce převyšuje vlastnosti klasických Zr slitin, příp. Zr slitin s Cr povlakem, rovněž překonává i FeCrAl. Palivové pokrytí SiC má také velmi nízký účinný průřez pro absorpci neutronů.

Palivové pokrytí SiC má dvě velké nevýhody. První je nebezpečí selhání pokrytí vlivem mikrotrhlin za běžných provozních podmínek reaktoru. Nejedná se o selhání ve smyslu prasknutí palivového pokrytí, riziko spočívá ve formě mikrotrhlin, skrz které hrozí únik radionuklidů do prostoru chladiva a s tím související kontaminace primárního okruhu [38].

Druhou nevýhodou je náchylnost k hydrotermální korozi v prostředí vysokoteplotní vysokotlaké vody. Konkrétně proces začíná oxidací Si v SiC za vzniku oxidu křemičitého SiO_2 , naproti tomu dochází k odpařování uhlíku ve formě CO_2 , CO nebo CH_4 . Nově vzniklý oxid křemičitý se rozpouští ve vodném prostředí na kyselinu křemičitou, přičemž rychlost rozpouštění oxidu je mnohem vyšší než rychlost jeho tvorby. Tím je také omezena celková rychlost korozního procesu [38].

3 Experimentální část

3.1 Příprava vzorků a depozice povlaku

Pro účely experimentů byly připraveny vzorky o délce 45 mm, vnějším průměru 9,129 mm, vnitřním průměru 7,956 mm. Na jednom konci byl do vzorků vyvrtán otvor o průměru 3 mm. Vzorky byly postupně odmaštěny v acetonu, ethanolu a destilované vodě ponořením příslušné lázně do ultrazvuku na dobu 10 minut. Proces je zachycen v příloze na obrázku P1. Následně byly vzorky usušeny a zavěšeny do povlakovacího zařízení Hauzer Flexicoat 850 na UMI FS ČVUT, kde byl metodou magnetronového naprašování nanesen Cr povlak o tloušťce nepřevyšující 20 μm .

Zařízení Hauzer Flexicoat 850, viz obrázek 9, umožňuje nanášet vícevrstvé povlaky v závislosti na použitých terčích. Pro účely této práce byl použit 99,6 % Cr terč. Depoziční teplota byla 250 °C, tedy ještě nižší než běžná pracovní teplota v aktivní zóně reaktoru, nedošlo tedy k žádným negativním jevům ovlivňujícím vlastnosti Zr slitiny. Komora zařízení byla před nanášením vyčištěna. Následný proces depozice probíhal v argonové atmosféře za tlaku 0,2 Pa.

Umístění vzorků na dvouosé rotaci v povlakovacím zařízení, viz obrázek 10, zajistilo homogenní pokrytí povrchu vzorku. Vnitřek vzorků byl zakryt proti nežádoucímu nanesení coatingu z vnitřní strany. Samotný proces nanášení trval 16 hodin, poté byly vzorky vyndány. Vzorky s naneseným povlakem jsou zachyceny na obrázku 11.



Obrázek 9: Přístroj Hauzer Flexicoat 850



Obrázek 10: Vzorky v přístroji před nanesením povlaku



Obrázek 11: Vzorky s již naneseným Cr povlakem

Po nanášení byla ověřena tloušťka povlaku na testovacím tělísku metodou kalotest pomocí zařízení CSM Instruments Calotest Compact, viz obrázek 12. Při kalotestu bylo testovací tělísko upnuto do čelistí a pomocí koule o průměru 30 mm byla vytvořena kalota. Průběh kalotestu zachycen v příloze na obrázku P2. Na optickém mikroskopu byl poté změřen průměr jednotlivých vrstevnic. Tloušťka povlaku Z [μm] byla vypočítána podle rovnice (8), kde $r_{1,2}$ [μm] značí příslušné poloměry a ϕ je průměr koule v μm .

$$Z = \sqrt{R^2 - r_2^2} - \sqrt{R^2 - r_1^2} \quad (8)$$



Obrázek 12: Zkušební zařízení Calotest CSM Compact

3.2 Před-oxidace

Při zkušebních experimentech vysokoteplotní oxidace bylo zjištěno, že jsou vzorky z vnitřní strany náchylné na tvorbu bílého odlupujícího se oxidu. Princip a postup vysokoteplotní oxidace bude podrobně vysvětlen v kapitole 3.4. Skrze místa s odloupeným oxidem došlo k nodulární korozi. Na takto zoxidovaných vzorcích nelze relevantně provést zkoušky mechanických vlastností, resp. výsledky by byly zkreslené zvýšeným obsahem vodíku, proto je třeba se nodulární korozi vyhnout.

Na základě předchozích obdobných experimentů provedených v UJP lze tento jev přisoudit nedostatečnému průtoku páry vnitřkem vzorku, jelikož na obdobně testovaných vzorcích o délce 30 mm se oxid odlupoval méně. Jev lze přisoudit průchodu páry vzorkem, kdy na vstupu je vzorek obklopen prostředím páry, postupně však dochází k absorpci kyslíku a v horní části vzorku je již vyšší parciální tlak vodíku, proto dochází k jeho absorpci. Zkrácení testovaných vzorků na vyzkoušenou délku 30 mm by jevu zamezilo, vzhledem ke snaze provést na vzorcích mechanické zkoušky v dostatečném rozsahu je však vhodné ponechat současnou délku 45 mm.

Pro relevantní testování bylo navrženo vzorky nejprve před-oxidovat, aby došlo k vytvoření oxidu na vnitřním povrchu vzorku, který zabraňuje absorpci vodíku v počáteční fázi vysokoteplotní oxidace. Vnější povrch zůstává před oxidací chráněn povlakem. Navrhnutá tloušťka, která zabrání absorpci vodíku při vysokoteplotní oxidaci, byla 3 μm . Z předchozích experimentů provedených v UJP je známo, že za teploty 425 °C by před-oxidace probíhala 63 dnů. Při zvýšení teploty na 450 °C dojde ke zkrácení doby na 21 dnů a za teploty 500 °C je reakce již velmi urychlena a navrhnutá doba je za takových podmínek 20 až 24 hodin [39].

Před-oxidace byla provedena v autoklávu v prostředí páry za teploty 500 °C při tlaku 11 MPa. Testovací autokláv je zachycen na obrázku 13. Vzorky byly v autoklávu po dobu 20 hodin, následně byly pomalu ochlazeny uvnitř autoklávu. Po otevření autoklávu byly vzorky usušeny, změřeny a zváženy pro stanovení hmotnostního přírůstku. Vzorky na stojanu po otevření autoklávu zachycuje obrázek 14. Na vzorcích s naneseným povlakem jsou viditelné skvrny z důvodu odlišné drsnosti povrchu. Povrch s povlakem má větší drsnost, snáze a déle se na něm proto drží vlhké kapky vznikající při vypnutí autoklávu za poklesu teploty a tlaku. Při osychání poté dochází k tvorbě skvrn.



Obrázek 13: Autokláv



Obrázek 14: Před-oxidované vzorky po vytažení z autoklávu

3.3 Tvorba vrypů

Samotné rozpraskání povlaku vinou nafukování proutků v průběhu LOCA havárie je simulováno pomocí série vrypů. Na UMI FS ČVUT byly na před-oxidovaných vzorcích vytvořeny vrypy pomocí „scratch testeru“ CSM Instruments Revetest Xpress, viz příloha, obrázek P3.

Nejprve bylo třeba stanovit parametry „scratch testu“. Na testovacím tělísku byly provedeny zkušební vrypy pro určení optimální rychlosti posuvu hrotu a zátěžné síly. Pokud by použitá síla byla příliš velká, mohla by do vzorků vnášet zbytečnou deformaci. Nízká zátěžná síla pak nezaručuje dostatečnou hloubku vrypu zasahující až do základního materiálu na bázi Zr slitiny. Tenký oxid o tloušťce řádově stovky nanometrů vytvořený na povrchu vzorků během před-oxidace, jenž se na zkušebním tělese nevyskytuje, nemá na zátěžnou sílu vliv, jelikož je křehký a tvrdý.

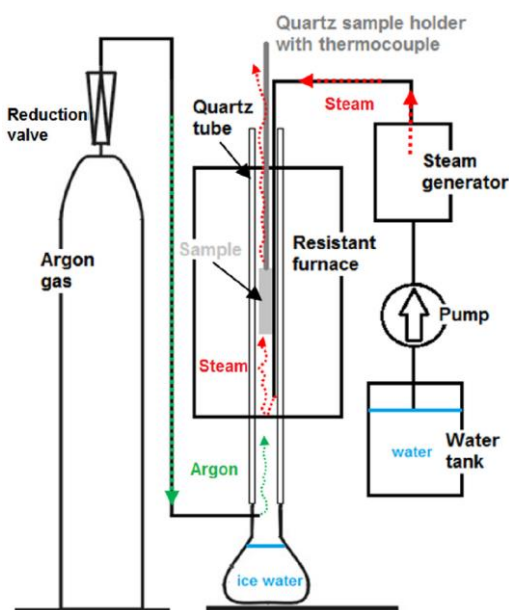
Experimentálně byla stanovena vhodná zátěžná síla 50 N. Mikroskopicky bylo ověřeno, že skutečně dochází k tvorbě vrypu až do základního materiálu. Rychlost posuvu neměla na výsledný vryp velký vliv, došlo tudíž k jejímu zvýšení z výchozí hodnoty 10 mm/min na 20 mm/min.

Vzorky byly do čelistí testovacího zařízení uchyceny přes vrstvu papíru nejen za účelem zvýšení adheze, rovněž kvůli zabránění otisknutí čelistí do povrchu vzorku. Vzorky

však neprokluzovaly a uchycení probíhalo bezproblémově, proto od toho bylo v průběhu testování upuštěno. Průběh tvorby vrypů zaznamenán v příloze na obrázcích P4 a P5.

3.4 Vysokoteplotní oxidace

Dobu od zahřátí paliva po účinné zahájení ochlazování aktivní zóny při havárii LOCA simuluje vysokoteplotní oxidace. Experimenty byly prováděny v odporové peci v prostředí argonu a páry při atmosférickém tlaku. Schéma aparatury je na obrázku 15, odporová pec na obrázku 16.

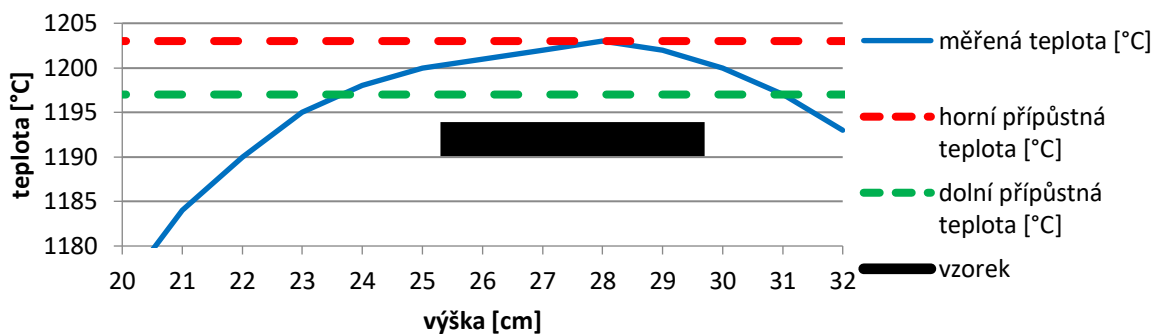


Obrázek 15: Schéma aparatury použité k vysokoteplotní oxidaci [33]



Obrázek 16: Odporová pec

Na začátku experimentu byl do vzorku uchycen termočlánek pro snímání teploty, viz příloha, Obrázek P6. Termočlánek umístěný uvnitř vzorku přesněji zaznamenává dosahovanou teplotu ve srovnání s termočlánekem umístěným vně vzorku. Jelikož je teplota konstantní jen v určitém teplotním pásmu pece dlouhém 6-7 cm, viz obrázek 17. Pro co nejpřesnější záznam teploty byl termočlánek umístěn přesně v polovině délky vzorku. Vzorky byly následně uchyceny skleněnou závlačkou, viz obrázek 18, k pohyblivému držáku a celá aparatura byla zespodu utěsněna baňkou s kalící lázní, v tomto případě vodou s ledem za účelem udržení lázně na konstantní teplotě.



Obrázek 17: Schéma teplotního pásma

Následně byla pec proplachována 5 minut pomocí argonu, aby byl vytlačen veškerý vzduch. Poté byla spolu s argonem do pece vháněna pára po dobu 5 minut, aby došlo k ustálení průtoku. Do připraveného prostředí pece byl poté vytažen vzorek, viz obrázek P7 v příloze. Vzorek se pohyboval uvnitř retorty z křemenného skla o vnitřním průměru 24 mm. Teplota v peci před vytažením vzorku byla o něco nižší než požadovaných 1200 °C, jelikož okamžitě po vytažení vzorku došlo k exotermické reakci a teplota skokově vzrostla. Cílem vysokoteplotní oxidace je udržet teplotu konstantní v rozmezí 1200 ± 3 °C.

Po počátečním výrazném vývinu tepla došlo ke zpomalení exotermické reakce, manuálně proto byla zvýšena teplota topných těles uvnitř pece, aby nedošlo k poklesu teploty v peci. Po uplynutí doby expozice byly vzorky zakaleny. Prudkým zatažením pohyblivého držáku vzorku proti strhovacímu držáku uvnitř pece došlo k přelomení skleněné závlačky a okamžitému pádu vzorku do kalící lázně. Vzorky byly v kalící lázni zachyceny včetně možného odlupujícího se oxidu a poté byly umístěny do pece k usušení, které proběhlo za atmosférického tlaku při teplotě 90 °C.



*Obrázek 18: Uchycení vzorku
skleněnou závlačkou*

3.5 Hodnocení vzorků po vysokoteplotní oxidaci

Usušené vzorky po vysokoteplotní oxidaci byly nejprve podrobeny nedestruktivnímu hodnocení, viz kapitoly 3.5.1 a 3.5.2. Následně byly vzorky nařezány na menší segmenty a podrobeny dalšímu hodnocení, viz kapitoly 3.5.4 až 3.5.8.

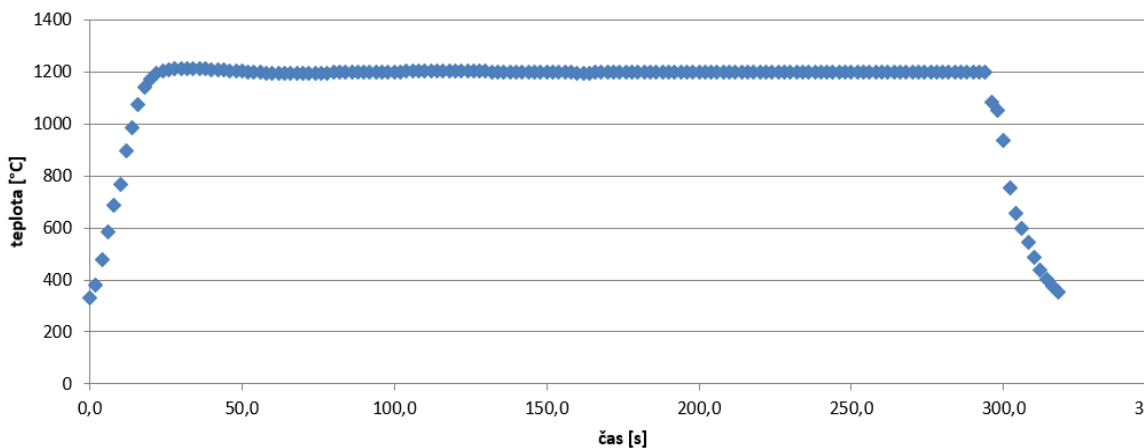
3.5.1 Hmotnostní přírůstek

Experimentální hodnota hmotnostního přírůstku $\Delta WG\text{-exp}$ [mg/dm^2] byla stanovena na základě vážení vzorků před a po vysokoteplotním přechodu. Pro tyto účely byly vzorky váženy na vahách Mettler Toledo XS105 s citlivostí 0,01 mg. Vzorky byly váženy včetně případného odlupujícího se oxidu.

3.5.2 Hodnocení teplotního průběhu

Ačkoli je snaha provádět experimenty za konstantních podmínek, jednotlivé průběhy teplot nejsou zcela shodné. Vinou manuální regulace určitých částí experimentu, typicky rychlost vytažení vzorku do pece či následná regulace teploty na topných tělesech, teplota v peci lehce kolísá. Proto je vhodné dobu expozice přepočítat na ekvivalentní čas, který odpovídá expozici, při které by byla teplota po celou dobu konstantní, tedy 1200 °C. Konkrétní průběh teploty 4,5 min trvající vysokoteplotní oxidace při teplotě 1200 °C vzorku ACr5-2007 je na obrázku 19.

Po dobu od vytažení vzorku do pece po jeho účinné zchlazení byl ve dvouvteřinových intervalech zaznamenáván průběh teploty, viz obrázek 19, na jehož základě lze stanovit hmotnostní přírůstek $\Delta WG-CP$ [mg/dm²] vrstvy oxidu vytvořené na povrchu pokrytí podle vztahu Cathcart-Pawel.



Obrázek 19: Teplotní průběh vysokoteplotní oxidace vzorku ACr5-2007 s dobou expozice 4,5 min

Výpočet ekvivalentního času τ_{eq} [s], který odpovídá ekvivalentní teplotě T_{eq} [K], uvádí rovnice (9), podrobněji popsána v [40]. Celkovou délku oxidace značí τ_{ox} [s], $T(\tau)$ [K] je experimentální teplota v čase. $A(T)$ a $n(T)$ jsou náležité koeficienty oxidace relevantní pro danou teplotu, jelikož oxidace probíhá v různých teplotních pásmech odlišně, viz [10].

$$\tau_{eq} = \frac{\int_0^{\tau_{ox}} A(T(\tau)) \tau^{n(T(\tau))} d\tau}{A(T_{eq}) \tau^{n(T_{eq})}} \quad (9)$$

Samotný výpočet probíhal pomocí funkce „hledání řešení“ v programu Microsoft Excel, vstupním parametrem je celkový hmotnostní přírůstek pro danou vysokoteplotní oxidaci, výstupem je příslušný ekvivalentní čas. Výsledky byly následně převedeny do grafické podoby, kdy na ose y je „požadovaná“ délka expozice a na ose x hodnota ekvivalentního času.

3.5.3 Řezání vzorků

Za účelem provedení dalších experimentů byly zoxidované vzorky nařezány lineární pilou Buehler IsoMet 5000, viz obrázek 20, na menší segmenty. Z každého vzorku byl zhotoven jeden prstýnek o délce 7 mm na zalití pro účely optické metalografie, dále 4 vzorky o délce 7 mm pro provedení tlakových zkoušek a 1 vzorek o délce 1 mm pro zjištění obsahu vodíku. Proces řezání zachycen v příloze na obrázku P8.



Obrázek 20: Pila Buehler IsoMet 5000

3.5.4 Tlaková zkouška

Ke zkoušce mechanických vlastností byly vzorky podrobeny prstýnkové zkoušce v tlaku (RCT, z angl. „Ring Compression Test“). Zkušebním zařízením byl trhací stroj Instron 1185 disponující max. zatížením 100 kN. Vzorky byly za teploty 135 ± 1 °C stlačovány čelistmi přístroje rychlostí 1 mm/min. Průběh měření byl zaznamenáván v podobě pracovního diagramu závislosti síly na posunutí čelistí.

Zkouška byla ukončena v okamžiku porušení vzorku, příp. jeho celkového prasknutí na dvě části. Pokud byly vzorky dostatečně tažné, tzn. ani po uplynutí 2 minut a posunu čelistí o 2 mm nedošlo k porušení vzorku, byla zkouška rovněž ukončena, jelikož o takovém vzorku již lze s jistotou říct, že je tažný.

Segmenty po absolvovaných tlakových zkouškách zachyceny v příloze na obrázku P9.

3.5.5 Stanovení obsahu vodíku

Stanovení obsahu vodíku proběhlo metodou IGF („Inert Gas Fusion“) na přístroji G8 Galileo Brucker. Při zkoušce je tenký segment vzorku ve formě prstýnku o délce 1 mm vložen do grafitového kalíšku, ve kterém je vložen do vakuové pece. V peci probíhá ohřev na teplotu 1300 °C. Při zkoušce se v proudu inertního plynu měří teplotní vodivost plynů unikajících z měřeného prstýnku. Jelikož je vodivost vodíku řádově větší proti vodivosti ostatních plynů, které se uvolňují, lze ostatní plyny při měření zanedbat.

Změřená vodivost je pak přímo úměrná množství vodíku, které je vázáno uvnitř vzorku. Měřený segment je před měřením zvážen, proto se množství vodíku vztahuje k jeho počáteční hmotnosti a udává se v jednotkách ppm.

3.5.6 Příprava metalografických výbrusů

Pro účely metalografického hodnocení byly rovněž vzorky zality do pryskyřice EpoFix Hardener. K nutné identifikaci konkrétních segmentů byly vzorky náležitě označeny. Proces zalévání vzorků zachycen v příloze na obrázku P10. Následně z nich byly na poloautomatické brusce s leštičkou Buehler AutoMet 250 vytvořeny metalografické výbrusy. Bruska/leštička značky Buehler zachycena na obrázku 21.

Výbrusy byly nejprve broušeny brusnými papíry se zrnitostí od P600 až po P4000. Pracovní prostor byl během broušení chlazen vodou, která rovněž zajistila potřebný oplach. Na závěr proběhlo leštění leštícím kotoučem potaženým sametem, tentokrát za přítomnosti leštící emulze. Procesy broušení a leštění zachyceny v příloze na obrázcích P11 a P12.



Obrázek 21: Příklad přístroje Buehler AutoMet 250

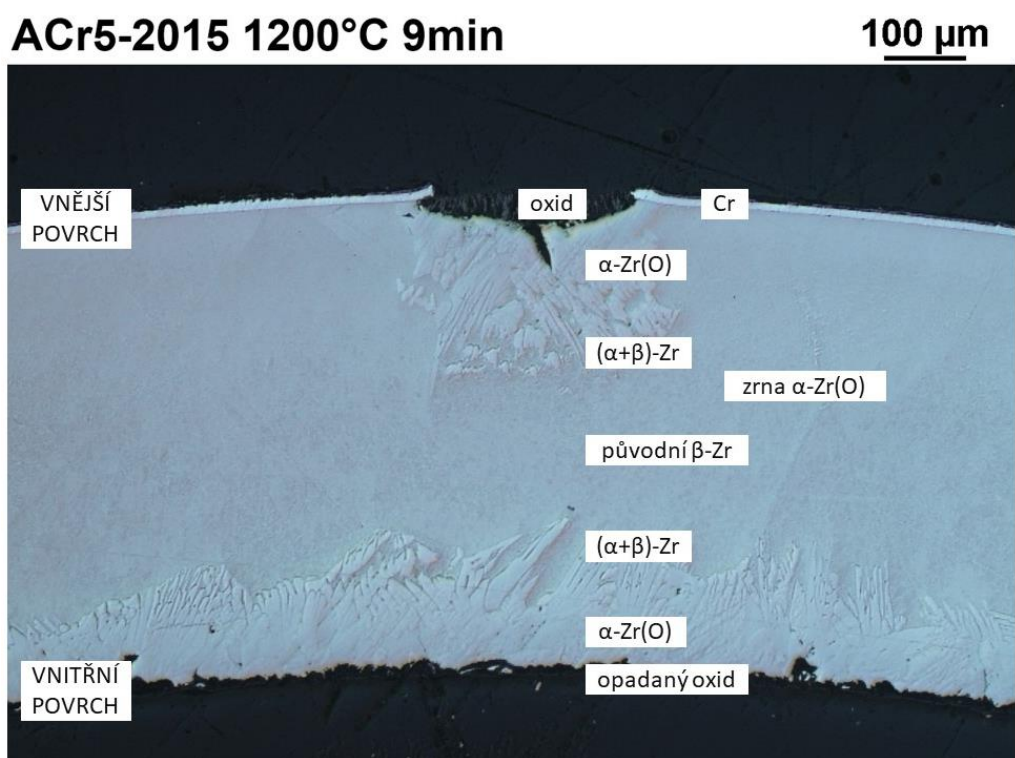
3.5.7 Hodnocení metalografických výbrusů

Struktura typická pro vysokoteplotní oxidaci Zr slitiny je zachycena na obrázku 22. Konkrétně se jedná o vzorek ACr5-2015 vystavený teplotě 1200 °C po dobu 9 minut. Vnější povrch je vůči oxidaci chráněn povrchovou vrstvou Cr a oxiduje zcela minimálně.

Na vnitřním povrchu vzorku dochází k tvorbě oxidu ZrO_2 , který má 1,5x větší objem než původní zirkonium.

Pod vrstvou oxidu se rovněž nachází kyslíkem stabilizovaná vrstva α -Zr(O) fáze, známá též jako „pravá“ alfa. Ve směru do středu palivového pokrytí dále rostou zrna α -Zr(O) fáze, v důsledku čehož lze v pokrytí pozorovat vrstvu, kde se současně vyskytují jak zrna α -Zr(O), tak zrna β -Zr, viz kapitola 2.3. Uvnitř stěny pokrytí se pak nachází původní β -Zr fáze, která je tažná a houževnatá. Právě tato část pokrytí nejvíce zachovává původní vlastnosti a má za úkol odolávat působícímu napětí.

Pokud vryp prochází skrz vrstvu chromu, je i vnější povrch vzorku lokálně náchylný k oxidaci a v okolí vrypu lze pozorovat strukturu srovnatelnou s vnitřním zoxidovaným povrchem.



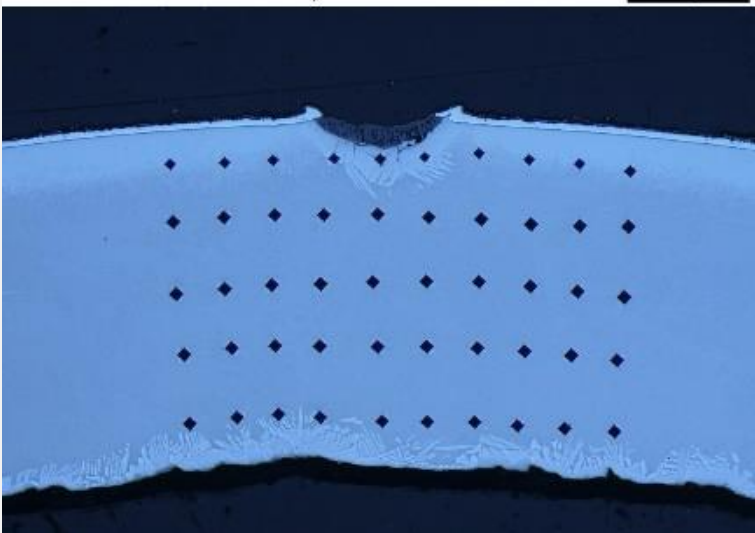
Obrázek 22: Řez jednostranně zoxidovaným palivovým pokrytím s porušenou ochrannou vrstvou

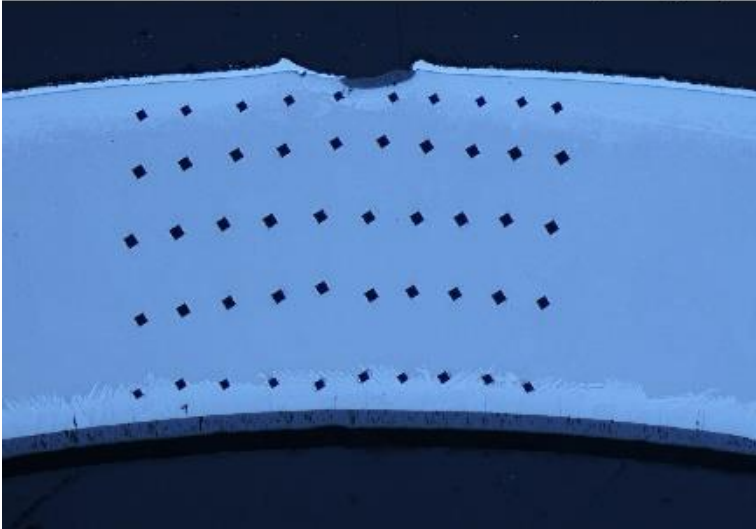
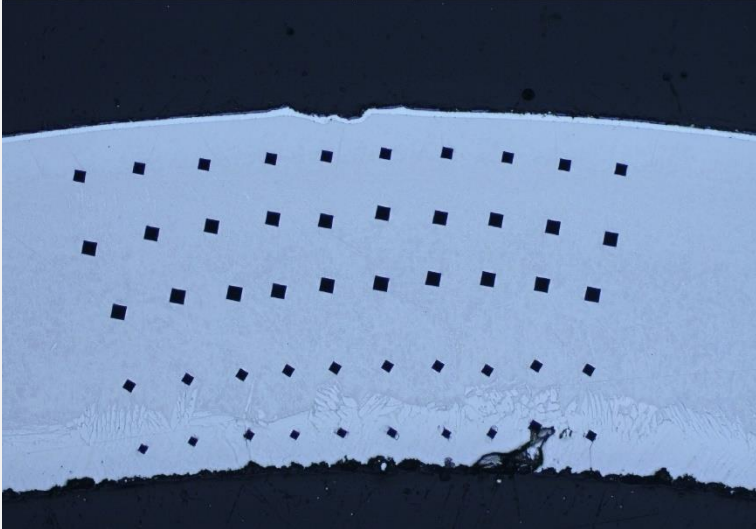
Při mikroskopickém pozorování výbrusů bylo zjištěno, že vytvořené vrypy nejsou konstantní. Zatímco některé vrypy, viz obrázek 22 výše, jsou přesně dle očekávání, v jiných případech dochází pouze k částečnému poškození povlaku, případně dokonce jen jeho zmáčknutí.

K relevantnímu porovnání jednotlivých vzorků tak byla vytvořena nová metodika hodnocení. Všechny vrypy byly zhlédnuty na optickém mikroskopu a následně byly číselně zařazeny do příslušné kategorie odpovídající charakteristice porušení. V tabulce 1 jsou uvedeny příslušné kategorie vzorků sloužící jako etalon při vyhodnocování, vždy jsou uvedeny také příslušné fotografie. Na tomto místě je třeba zmínit, že v tabulce přiložené fotografie byly pořízeny až po provedení následného měření mikrotvrdoti, tudíž jsou na vzorcích již patrné vpichy.

Pro stanovení korelací mezi poškozením povlaku a výsledky zkoušek mechanických vlastností je klíčový růst zrn α -Zr(O) fáze. Z mikroskopického pozorování plyne, že rozsah růstu křehké alfa fáze je přímo úměrný rozsahu vrypu.

Tabulka 1: Metodika hodnocení vrypů

Číselné označení	Popis poškození	Fotografie
1	Rovnoměrný vryp jdoucí zcela skrze povlak Fáze α -Zr(O) roste zcela	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> ACr5-2008 1200 °C 4,5 min 200 μm </div>  <p style="text-align: center;">Obrázek 23: Rovnoměrný vryp</p>

Číselné označení	Popis poškození	Fotografie
2	<p>Nerovnoměrný vryp zasahující jen lokálně skrze povlak</p> <p>Fáze α-Zr(O) roste částečně</p>	<p>ACr5-2005 1200 °C 3 min <u>200 μm</u></p>  <p style="text-align: center;">Obrázek 24: Částečný vryp</p>
3	<p>Vryp pouze zamačkává povlak, nemá vliv na základní materiál</p> <p>Fáze α-Zr(O) neroste</p>	<p>ACr5-2015 1200 °C 9 min <u>200 μm</u></p>  <p style="text-align: center;">Obrázek 25: Vryp zamačkávací povlak</p>

3.5.8 Měření mikrotvrlosti

Vzhledem k nehomogenitě struktury materiálu (různé fáze s odlišnou tvrdostí) byla pro zkoušku tvrdosti zvolena metoda dle Vickerse vhodná pro svoji vysokou univerzálnost. Metalografické výbrusy byly podrobeny zkoušce mikrotvrlosti na přístroji Buehler Micromet 5114, viz obrázek 26. Zařízení se skládá z optického mikroskopu, definovaného indentoru konkrétních rozměrů a sady čoček pro různá zvětšení. Indentorem je podle

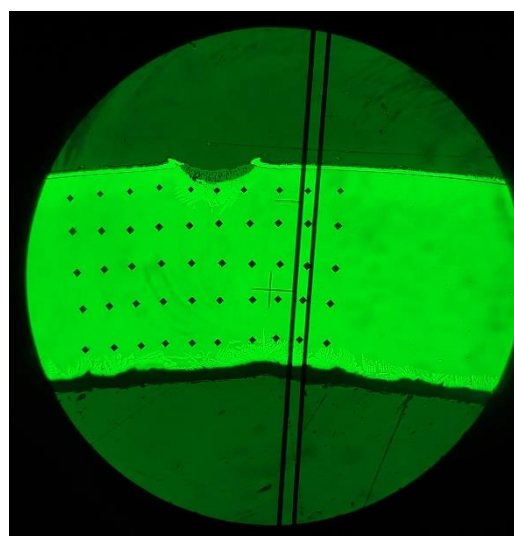
normy ČSN EN ISO 6507-1 pro zkoušku dle Vickerse pravidelný čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136° zhotovený z diamantu.

Po provedení vpichů byly manuálně změřeny délky obou vtisklých úhlopříček, viz obrázek P13 v příloze. Na základě jejich délky je pak na počítači automaticky vypočítána výsledná tvrdost dle vzorce (10), kde HV 0,1 značí tvrdost dle Vickerse při zkušební zatížení 0,1 kg, F je zatěžovací síla [N] a $d_{1,2}$ jsou délky obou úhlopříček [mm].

$$HV_{0,1} = 0,1891 \frac{F}{(d_1 + d_2)^2} \quad (10)$$



Obrázek 26: Zkušební zařízení Buehler Micromet 5114



Obrázek 27: Série 10 vpichů v různých hladinách, vzorek ACr5-2008

Vzorky s naneseným povlakem a případnými vrypy byly specificky testovány za účelem stanovení konkrétního chování vzorku v okolí vrypu. Napříč stěnou vzorku tak byly provedeny série 10 horizontálních vpichů v 5 různých vertikálních hladinách, viz obrázek 27. Následně byly vzorky vyfoceny na optickém mikroskopu a pomocí softwaru GetData Graph Digitizer byly stanoveny konkrétní souřadnice jednotlivých vpichů.

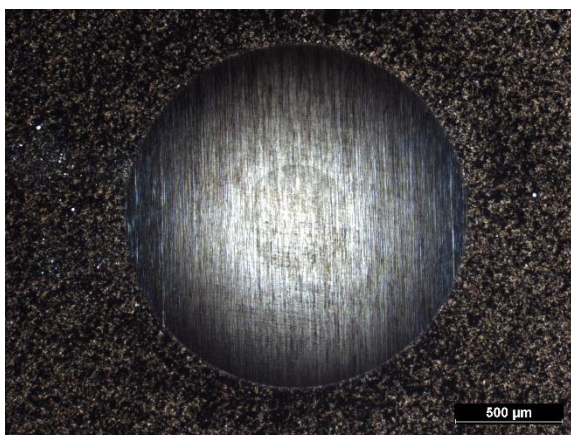
Výsledkem byla mapa tvrdosti přesně zachycující zvýšenou tvrdost v důsledku strukturálních změn souvisejících s vysokoteplotním přechodem. Vyřazeny byly vpichy změřené prokazatelně s chybou, typicky v důsledku přítomnosti trhliny po broušení v oblasti vrypu koncentrujícího napětí.

4 Výsledky experimentů a jejich diskuze

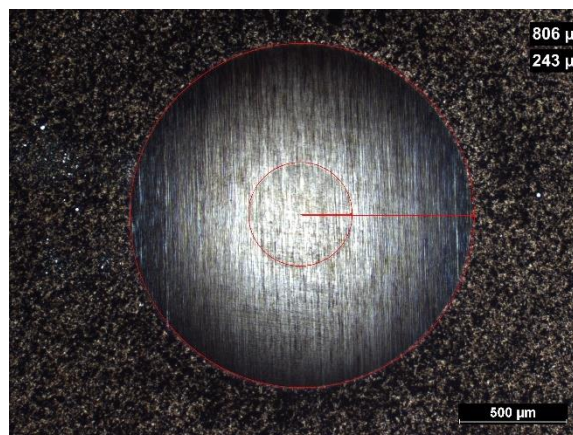
4.1 Kalotest

Po nanesení Cr povlaku pomocí metody magnetronového nanášení došlo ke kontrolnímu měření tloušťky vrstvy kalotestem. Omílání zkušebního tělíska probíhalo zhruba 5 minut, během kterých bylo těleso opakovaně vizuálně kontrolováno, zdali již není kalota dostatečně hluboká, aby zasáhla i základní materiál.

Poloměry pro stanovení tloušťky vrstvy byly odečteny na mikroskopu ve specializovaném softwaru NIS-Elements, viz obrázky 28 a 29. Na závěr byly tyto hodnoty vloženy do databáze měření a z délkových rozměrů byla automaticky stanovena tloušťka vrstvy. Opakovaným měřením byla stanovena tloušťka vrstvy 19,6 μm .



Obrázek 28: Snímek použitý k vyhodnocování



Obrázek 29: Vyznačené poloměry s příslušnými hodnotami

4.2 Před-oxidace

První představu o rozsahu naneseného povlaku přináší již před-oxidace. Povrch, na kterém je nanesen ochranný Cr povlak, by v autoklávu při 500 °C neměl oxidovat. Pokud tedy srovnáme standardní hmotnostní přírůstky vztažené na povrch vzorků bez povlaku, měly by odpovídat hmotnostním přírůstkům na (částečně) zacpaných vzorcích vztaženým na povrch zmenšený o část, na které je nanesen povlak.

Vinou nedostatečného zacpání vzorků byl povlak částečně nanesen i z vnitřní části vzorku, konkrétně v krajích po délce několika mm. Za účelem stanovení rozsahu oxidující části vzorku, neboli povrchu bez povlaku, byla povrchová vrstva chromu z vnitřní strany

vzorků změřena posuvným měřidlem. Následně byla vypočítána plocha vzorku, na které se skutečně nachází povlak, tedy celý vnější povrch a část zaběhlého povlaku zevnitř. Hmotnostní přírůstek před-oxidovaného vzorku byl poté vztažen pouze na oxidující povrch.

Hmotnostní přírůstky vztažené na plochu by měly vyjít napříč všemi vzorky shodně. Před-oxidované vzorky bez povlaku tudíž mohou posloužit jako etalon, jelikož oxidují po celém povrchu shodně. Pokud vzorky s povlakem vykazují srovnatelné hmotnostní přírůstky na plochu, je patrné, že nanesený povlak efektivně brání oxidaci.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 2. První čtyři vzorky označené A2120xx jsou referenční slitiny bez povlaku oxidující po celém změřeném povrchu. Následuje 5 slitin ACr5-20xx.

Tabulka 2: Hmotnostní přírůstky vztažené na plochu

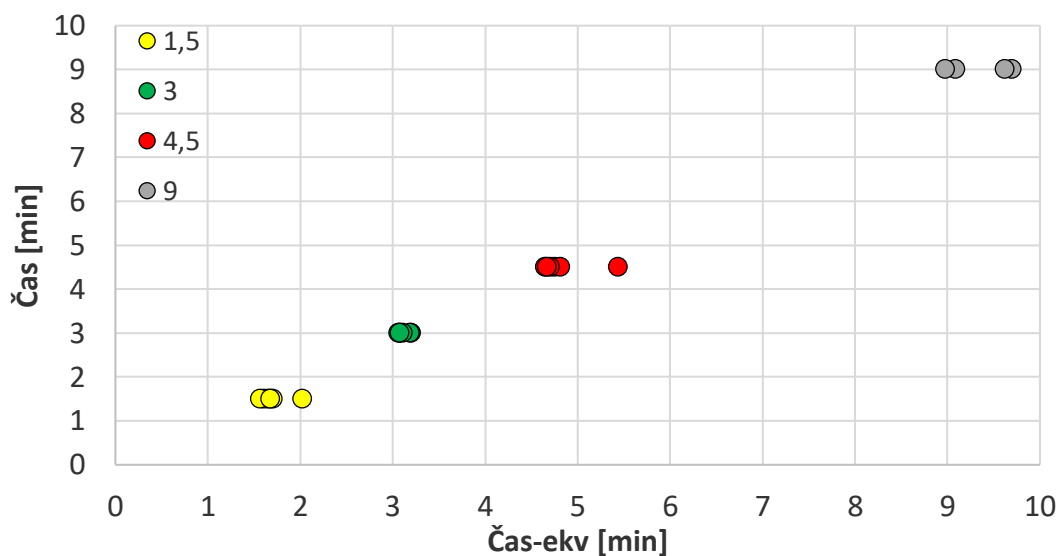
Vzorek	Původní hmotnost G_0 [g]	Hmotnost po expozici G_1 [g]	Celkový povrch vzorku S_0 [dm ²]	Zoxidovaný povrch S [dm ²]	$\Delta G/S$ [mg/dm ²]	Průměr [mg/dm ²]	Směr. odch. [mg/dm ²]
A212018	4,42953	4,43901	0,24121	0,24121	39,301	40,43	0,96
A212019	4,45366	4,46334	0,24163	0,24163	40,062		
A212020	4,40796	4,41765	0,23964	0,23964	40,435		
A212021	4,42512	4,43524	0,24130	0,24130	41,939		
ACr5-2002	4,56471	4,56843	0,24323	0,08821	42,174	39,93	1,67
ACr5-2026	4,54627	4,54966	0,24268	0,08363	40,535		
ACr5-2036	4,57454	4,5783	0,24352	0,09540	39,411		
ACr5-2050	4,59806	4,60163	0,24354	0,09498	37,587		
ACr5-2051	4,59576	4,59938	0,24333	0,09685	37,376		

Z výsledků je patrné, že povlak efektivně brání oxidaci, jelikož hmotnostní přírůstky vztažené na skutečně oxidující povrch vzorku jsou napříč všemi vzorky srovnatelné. Pro referenční slitinu bez povlaku vyšly průměrné hodnoty $40,43 \pm 0,96$ mg/dm² a pro vzorky s povlakem $39,93 \pm 1,67$ mg/dm².

4.3 Ekvivalentní časy vysokoteplotní oxidace

Grafické znázornění plánovaného času vysokoteplotní oxidace na jeho skutečném ekvivalentním přepočtu poskytuje obrázek 30. Celkem bylo vysokoteplotně oxidováno 22 vzorků, jejichž teplotní průběhy byly vyhodnoceny dle rovnice (9) z kapitoly 3.5.2. Z grafického znázornění je patrné, že u 3 vzorků byl přepočtený čas mírně vyšší, primárně z důvodu pomalejšího dosažení požadované teploty. Konkrétně jde o vzorky ACr5-2001,

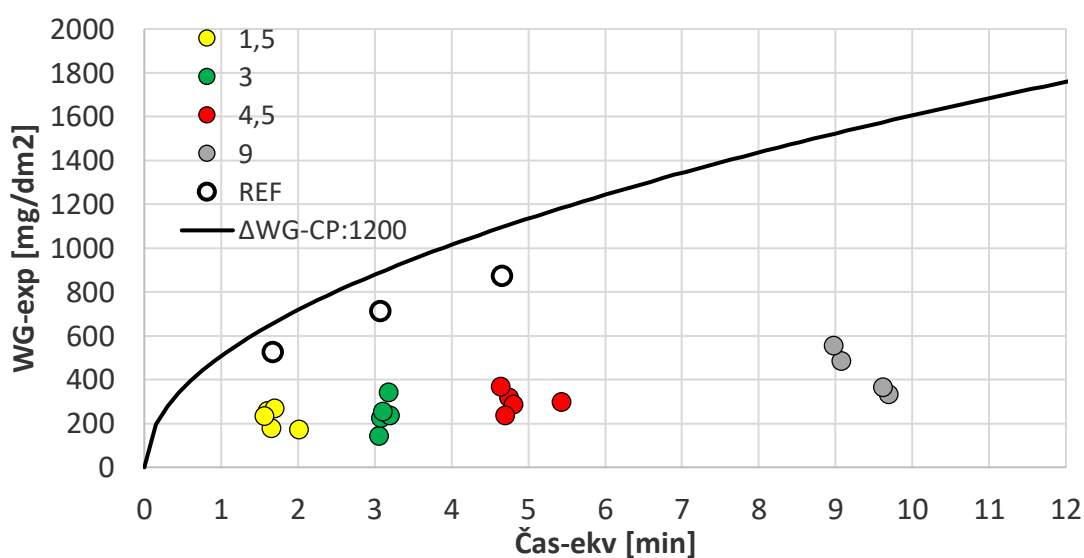
který odpovídá 5,4 minut dlouhé izotermické oxidaci, ACr5-2014 a ACr5-2015, pro které experiment odpovídal ekvivalentnímu času 9,6 minut.



Obrázek 30: Vyhodnocení vysokoteplotní oxidace

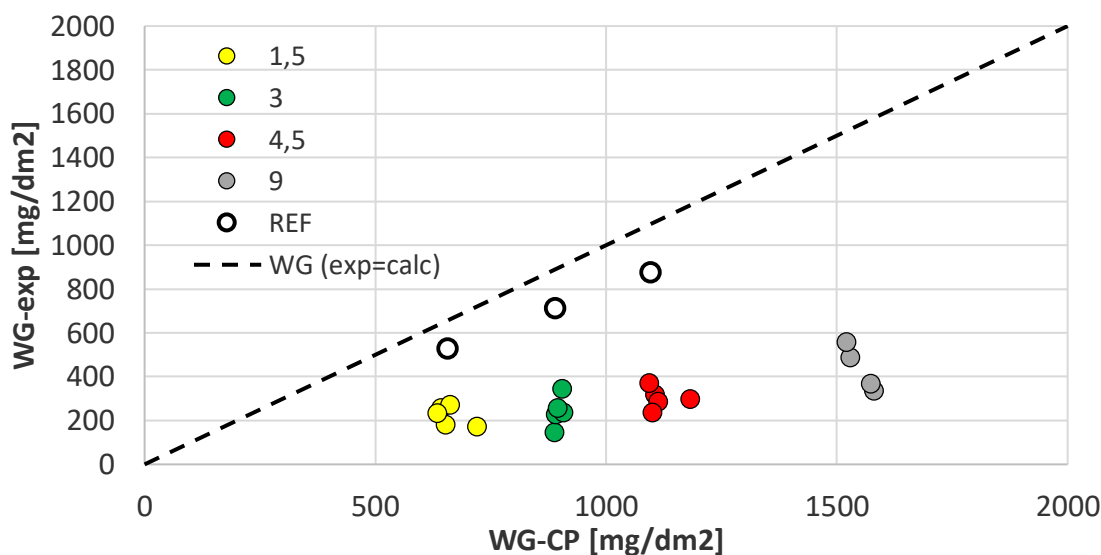
4.4 Hmotnostní přírůstky

Na obrázku 31 je grafické srovnání hmotnostních přírůstků vzorků s povlakem (barevně) a bez povlaku (REF) pro příslušné časy vysokoteplotní oxidace. Plnou čarou je v grafu vynesena vypočtený hmotnostní přírůstek pro teplotu 1200 °C podle vztahu Cathcart-Pawel. Z rozložení je zjevné, že vzorky bez povlaku vykazují mnohem vyšší hmotnostní přírůstky.



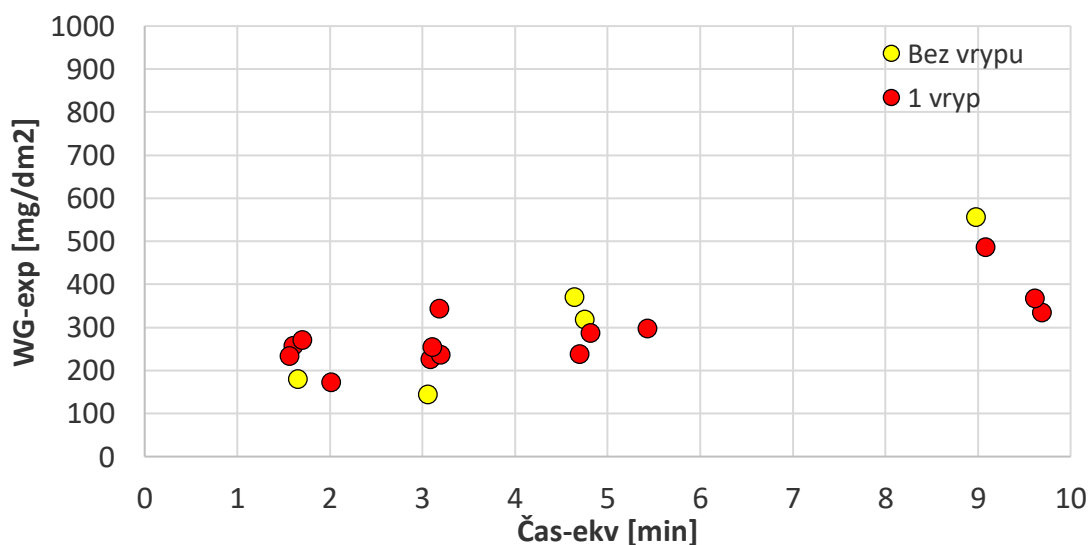
Obrázek 31: Srovnání hmotnostních přírůstků vzorků s povlakem a bez povlaku

Na obrázku 32 níže je obdobné srovnání. Na ose y jsou vyneseny experimentálně zjištěné hodnoty a na ose x předpokládané dosahované hodnoty získané výpočtem na základě korelace Cathcart-Pawel. Rovnovážný stav, při kterém je experimentální hodnota rovna vypočtené, znázorňuje čárkovaná čára. Z vyhodnocení lze konstatovat, že vzorky bez ochranného povlaku vykazují nárůst experimentálně zjištěného hmotnostního přírůstku v souladu s výpočtem podle korelace Cathcart-Pawel.



Obrázek 32: Srovnání experimentální a vypočtené hodnoty hmotnostních přírůstků

Následně byl hodnocen vliv přítomnosti vrypu na naměřené hmotnostní přírůstky. Srovnání vzorků s vrypem a bez něj poskytuje obrázek 33. Z výsledků je zřejmé, že přítomnost vrypu nemá měřitelný vliv na hodnotu hmotnostního přírůstku.

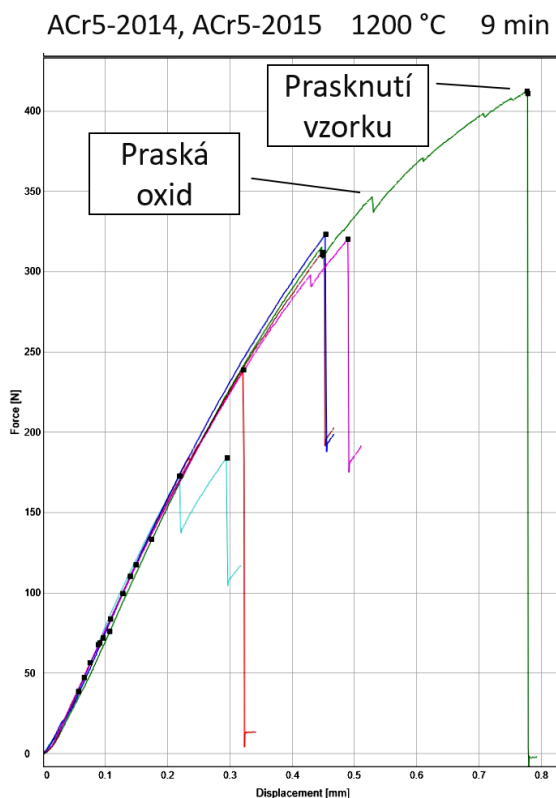


Obrázek 33: Vliv přítomnosti vrypu na měřený hmotnostní přírůstek

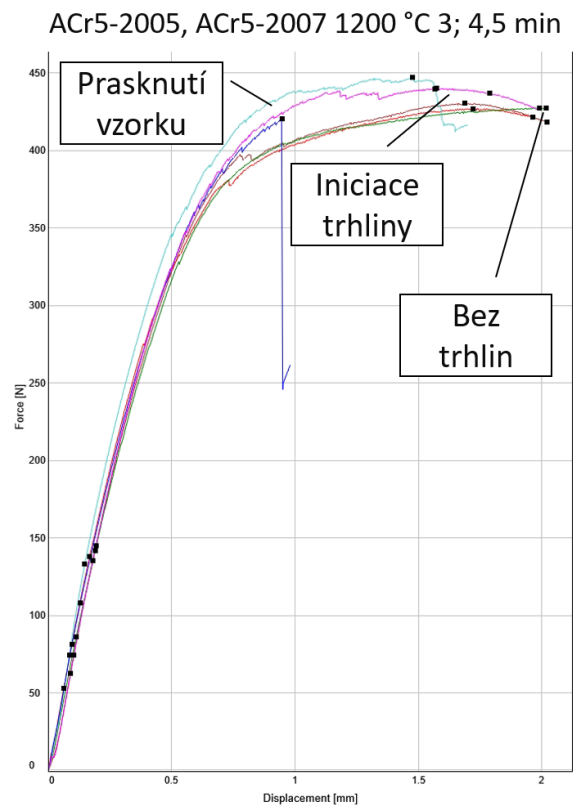
4.5 Zbytková tažnost

U vzorku po vysokoteplotním přechodu se stanovuje zbytková tažnost. Za mezní hodnotu pro určení, zdali je vzorek tažný nebo křehký, se berou 2 %. Celkem byla tažnost změřena na 56 vzorcích.

Typický průběh pracovního diagramu pro provedené tlakové zkoušky je zobrazen na obrázku 34. Pokud nedošlo k prasknutí vzorku a byla pouze iniciována trhлина, takový moment je na průběhu zachycen poklesem síly, viz obrázek 35. U některých vzorků nedošlo k poklesu síly ani při posunu 2 mm, zkouška byla tedy ukončena a za zbytkovou tažnost bylo zapsáno „větší než maximální naměřená hodnota“.

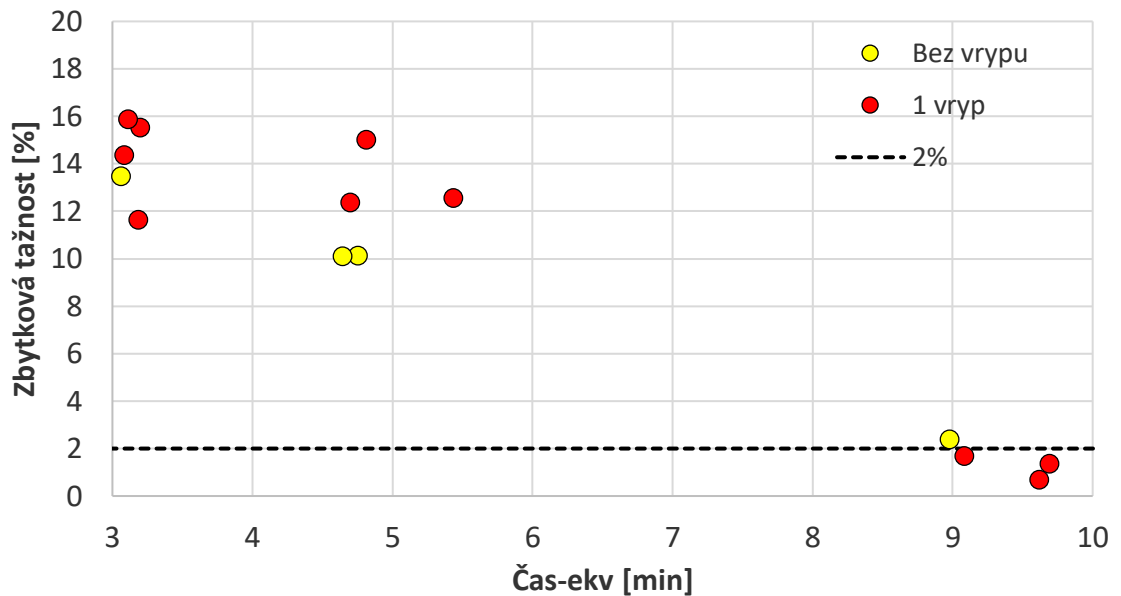


Obrázek 34: Pracovní diagram průběhu zkoušky ze zkušebního zařízení



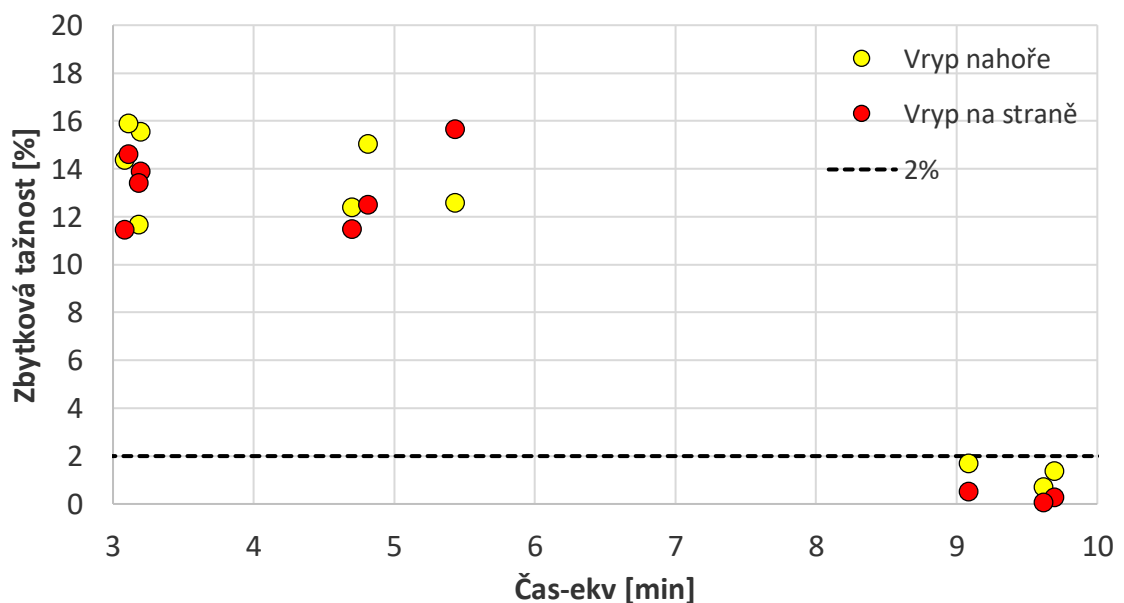
Obrázek 35: Možné další průběhy pracovního diagramu

V první fázi měření byly vzorky umísťovány do čelistí zkušebního zařízení s vrypem mířícím nahoru. Tlakové zkoušky nebyly provedeny na vzorcích s vysokoteplotní oxidací trvající 1,5 minuty, jelikož naměřená tažnost by byla ve všech případech velmi vysoká, zcela určitě ležící mimo pásmo relevantní pro hodnocení případné ztráty tažnosti. Následně bylo provedeno vyhodnocení. Naměřené hodnoty ve vztahu k ekvivalentnímu času vysokoteplotní oxidace jsou zobrazeny na obrázku 36.



Obrázek 36: Závislost zbytkové tažnosti na ekvivalentním času vysokoteplotní oxidace pro vzorky s vrypem a bez vrypu

Z výsledků není patrný vliv vrypu na ztrátu tažnosti. Všechny vzorky však při zkoušce vykazovaly stejnou charakteristiku, a sice praskaly vždy na straně, v místech nejvíce vzdáleným čelistem zkušebního zařízení. Proto bylo provedeno opakované měření, během kterého byl vzorek natočen tak, aby byl vryp vždy na straně. Takové zkoušky lze považovat za konzervativnější. Porovnání zbytkové tažnosti pro vzorky s vrypem mířícím nahoru a vrypem natočeným o 90° zobrazeno na obrázku 37.

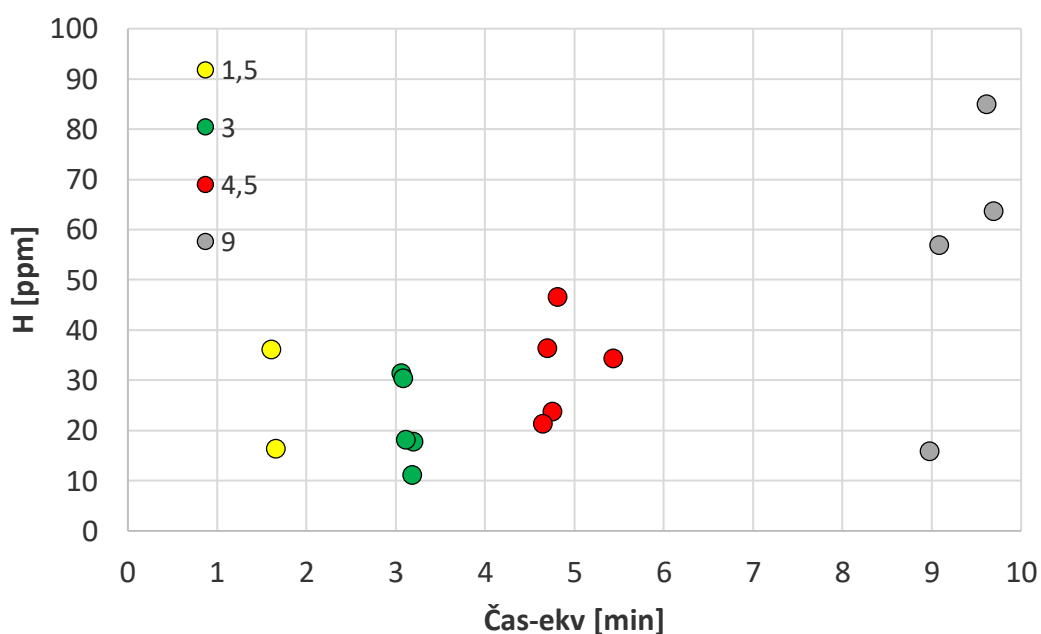


Obrázek 37: Závislost zbytkové tažnosti na ekvivalentním času oxidace (opakované měření)

Ani opakovaným měřením nebyl prokázán negativní vliv vrypu, nedošlo k urychlení času potřebnému pro ztrátu tažnosti. Z výsledků je patrné, že přítomnost vrypu nemá významný vliv na měřenou zbytkovou tažnost. Vzorky se stávaly křehkými až při časech okolo 9 minut.

4.6 Vyhodnocení obsahu vodíku

Z výsledků zkoušek je patrné, že ochranná povrchová vrstva chromu brání zvýšené absorpci vodíku. Po dobu krátkých expozic (1,5; 3 a 4,5 minuty) téměř nedochází k absorpci vodíku, respektive je jeho obsah prakticky zanedbatelný. K nárůstu měřeného obsahu vodíku nad hodnotu 50 ppm došlo až u většiny 9 minut oxidovaných vzorků. Naměřené hodnoty ve vztahu k ekvivalentnímu času vysokoteplotní oxidace zobrazeny na obrázku 38.



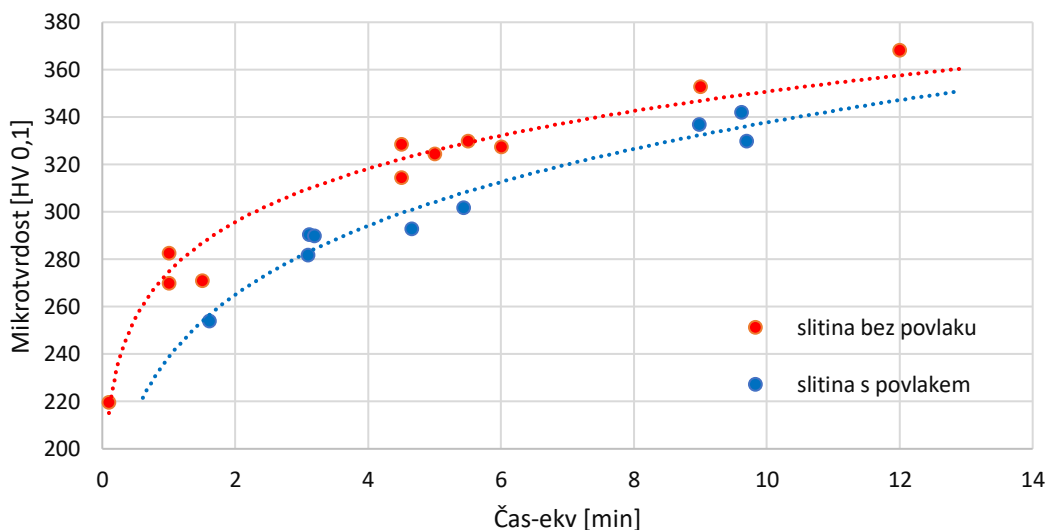
Obrázek 38: Závislost obsahu vodíku na ekvivalentním času oxidace

4.7 Mikrotvrдость

Význam povlaku a vliv případného vrypu byl nejlépe patrný z měření mikrotvrlosti. Vzhledem k ustáleným postupům při měření mikrotvrlosti byla zajištěna porovnatelnost s rozsáhlou databází vzorků na UJP. Při vyhodnocování pak bylo využito možné srovnání s dalšími vzorky, které nebyly připravovány v rámci této práce. Celkem bylo vyhodnoceno více než 700 vpichů na 10 vzorcích.

4.7.1 Srovnání jednostranné a oboustranné vysokoteplotní oxidace

Pro stanovení dosahované tvrdosti v čase byl použit průměr z 10 vpichů umístěných podélně uprostřed stěny neporušeného palivového povlaku. Na jedné slitině byl nanesen nepoškozený povlak, oxidovala tedy jednostranně. Druhá slitina bez naneseného povlaku oxidovala oboustranně. Grafická závislost měřené tvrdosti v čase pro obě slitiny na obrázku 39.

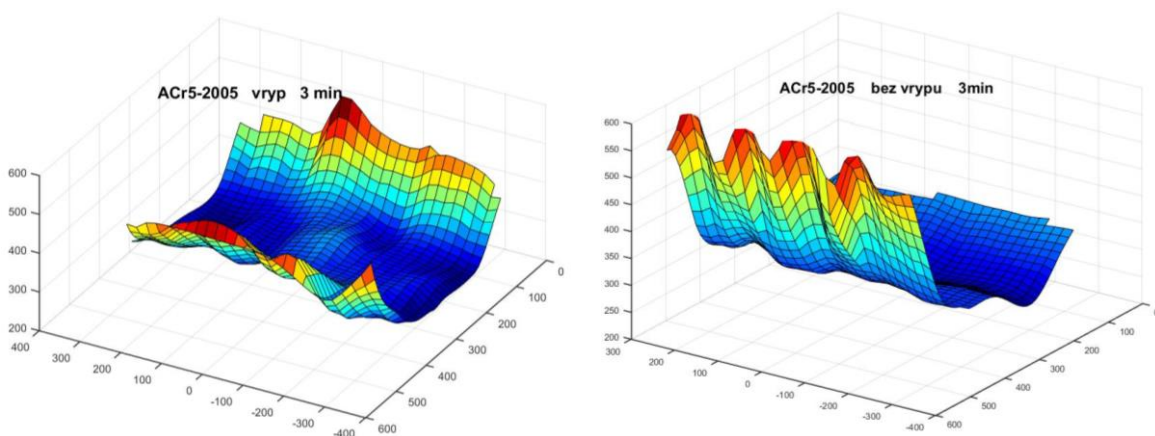


Obrázek 39: Srovnání růstu tvrdosti vzorku s povlakem a bez povlaku

Při srovnání průběhu růstu tvrdosti je patrné, že v obou případech dochází s rostoucím časem ke zpomalení růstu měřené tvrdosti. Koncentrace kyslíku v původní β -Zr fázi se postupně blíží bodu nasycení a rozdíl mezi měřenými hodnotami se při dlouhých časech ztrácí. Po dosažení hodnot zhruba 350 HV_{0,1} lze pozorovat již jen nepatrný nárůst tvrdosti související spíše s možným lokálním vlivem rostoucích zrn tvrdé α -Zr(O) fáze. Je patrný pozitivní vliv ochranné vrstvy, tvrdost slitiny s povlakem roste pomaleji.

4.7.2 Mapy mikrotvrdosti

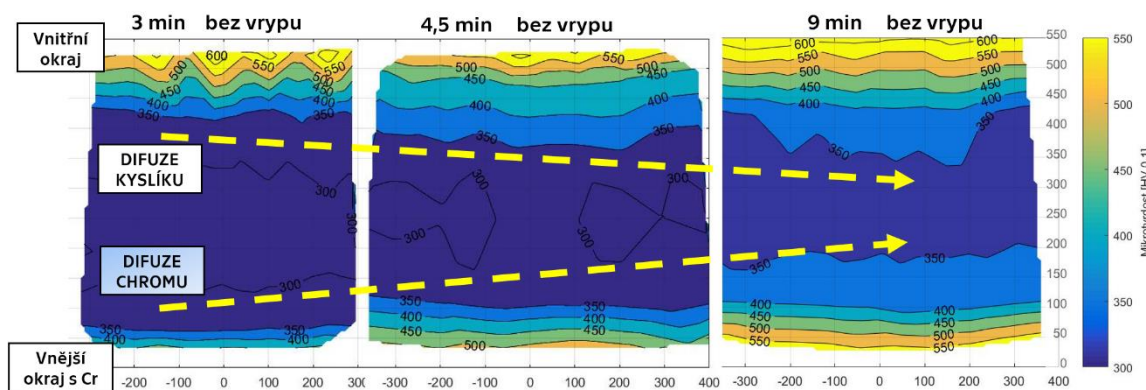
Vykreslení mapy tvrdosti proběhlo v programu Matlab pomocí lineární interpolace. Plocha byla složena z „x-y“ souřadnic jednotlivých vpichů, na ose „z“ jim následně byla přiřazena hodnota odpovídající příslušné mikrotvrdosti. Příklad prostorové mapy tvrdosti na obrázku 40.



Obrázek 40: Prostorové mapy tvrdosti pro vzorek s vrypem (vlevo) a bez vrypu (vpravo)

Vzhledem k relativně velkému rozpětí měřených dat byly prostorové mapy převedeny na vrstevnicové grafy poskytující rychlý přehled o rozsahu zasažené oblasti v okolí deficitu povrchové vrstvy. Pro účely vrstevnicových map byly použity veškeré dostupné souřadnice měřených tvrdostí pro příslušné časy vysokoteplotní oxidace, tzn. v rámci více vzorků či provedení více vpichů v různých oblastech vzorku byl výsledný graf sestaven proložení všech dostupných hodnot. Mapy byly vykresleny do neomezené sítě bodů, číselné hodnoty odpovídají vzdálenostem v μm .

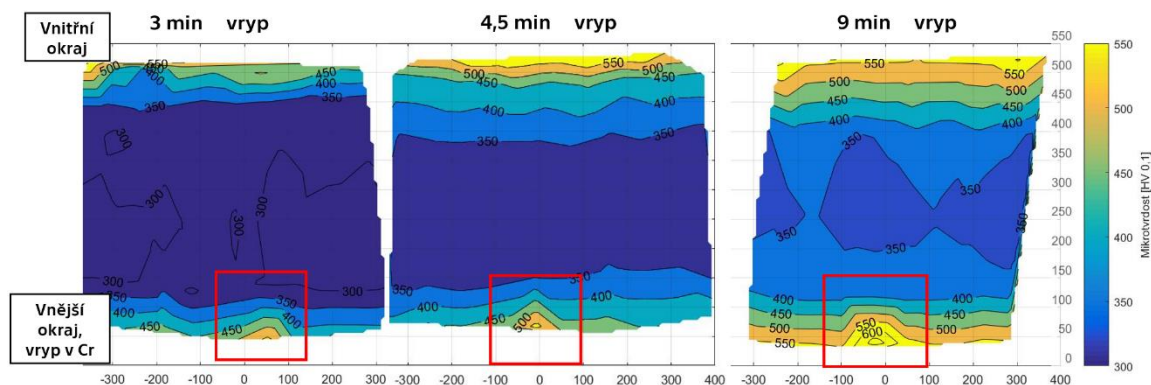
Na obrázku 41 je porovnání výsledných vrstevnicových map tvrdosti pro odlišné časy vysokoteplotní oxidace vzorků bez vrypu. Je viditelný vliv difuze kyslíku přímo závislý na čase vysokoteplotní oxidace. Rovněž je z obrázku patrný vliv difuze Cr, který způsobuje růst tvrdosti z vnějšího okraje vzorku. S rostoucím časem vysokoteplotní oxidace se zužuje oblast tažné původní β -Zr fáze.



Obrázek 41: Porovnání vrstevnicových map tvrdosti pro vzorky bez vrypu

Porovnání vrstevnicových map tvrdosti pro 3 odlišné časy vysokoteplotní oxidace vzorků s vrypem poskytuje obrázek 42. Zatímco z vnější strany probíhá oxidace obdobně,

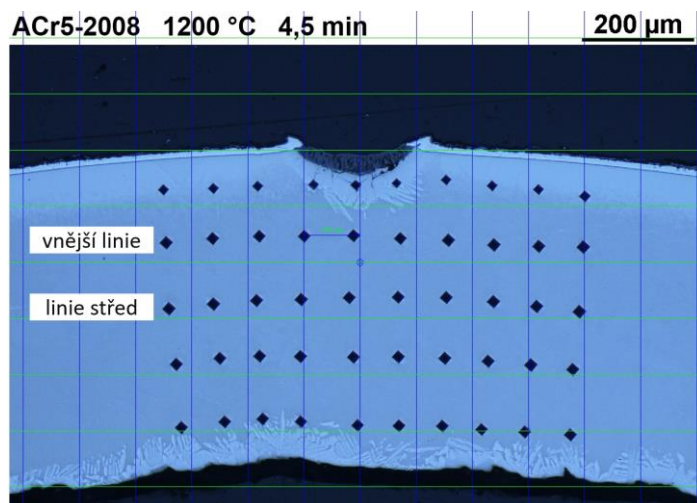
z vnitřní strany je zřetelné lokální působení vrypu. V blízké oblasti vrypu dochází k prudkému nárůstu tvrdosti. Co se velikosti zasažené oblasti týče, vliv vrypu na celkové zvýšení tvrdosti není patrný.



Obrázek 42: Porovnání vrstevnicových map tvrdosti pro vzorky s vrypem

4.7.3 Podélné hodnocení mikrotvrdosti

Při podélném hodnocení mikrotvrdosti bylo vyhodnocováno 10 vpichů v linii uprostřed stěny palivového pokrytí a v linii bližší vnějšímu okraji, viz obrázek 43. Při vyhodnocování byly vždy dílčí hodnoty znázorněny částečně průhledně, tučně pak byla vyznačena průměrná hodnota. V odstínech červené byly vykresleny hodnoty pro vzorky s vrypem, modrou barvou byly zobrazeny výsledky vzorků bez porušeného povlaku.

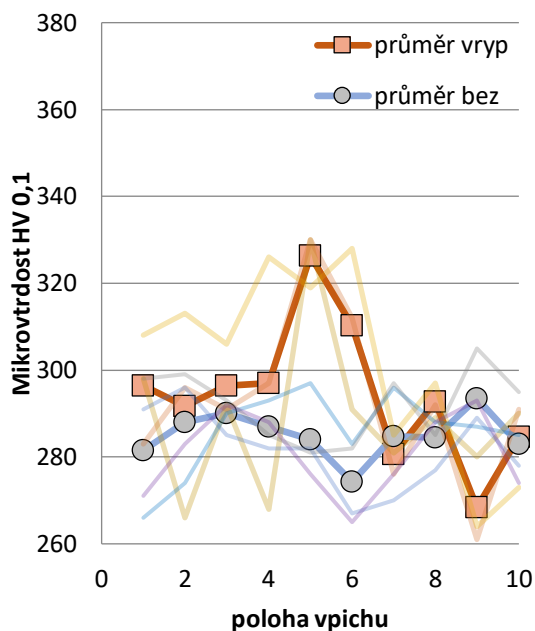


Obrázek 43: Hladiny vpichů použité při podélném hodnocení

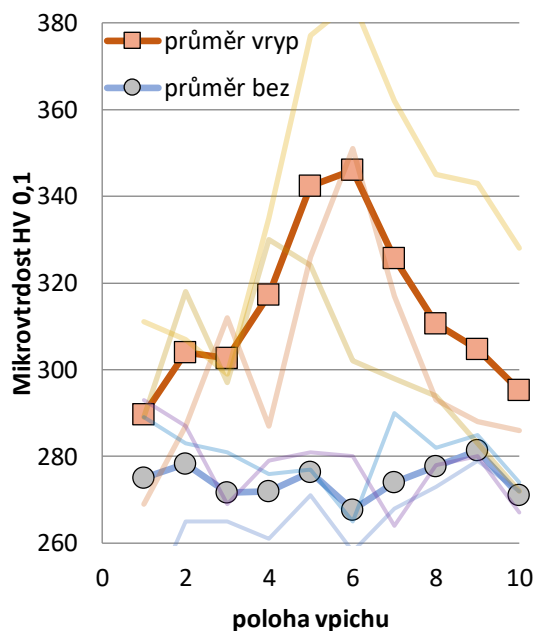
Při čase 3 min lze pozorovat vliv vrypu na výslednou mikrotvrdost, viz obrázek 44. Na vzorcích s vrypem je patrný vliv difuze kyslíku skrze poškozený povlak a lokální zvýšení tvrdosti pod vrypem, tzn. v prostředních polohách vpichů. Na obrázku 45 je zasažená oblast

se zvýšenou tvrdostí větší, což je důsledkem toho, že kyslík blíže vrypu podélně zasáhl širší oblast.

Na vzorcích bez vrypu je patrný postupný pokles tvrdosti ve směru od vnitřního okraje související s klesajícím obsahem kyslíku, tzn. vzorky ve vnější linii vykazují průměrně menší tvrdost.



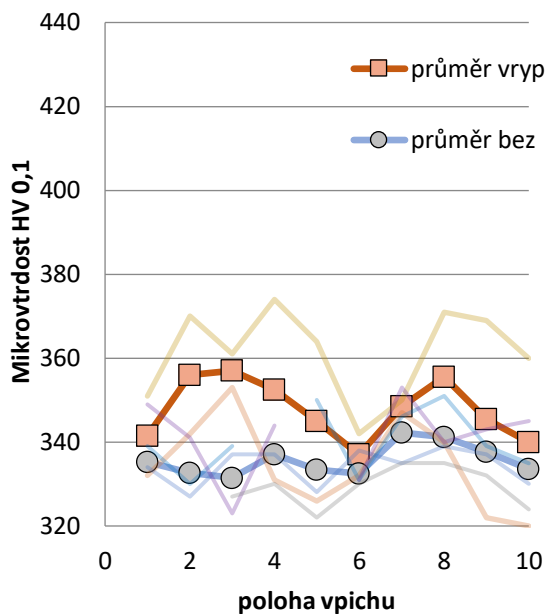
Obrázek 44: Podélné hodnocení, 3 min, linie střed



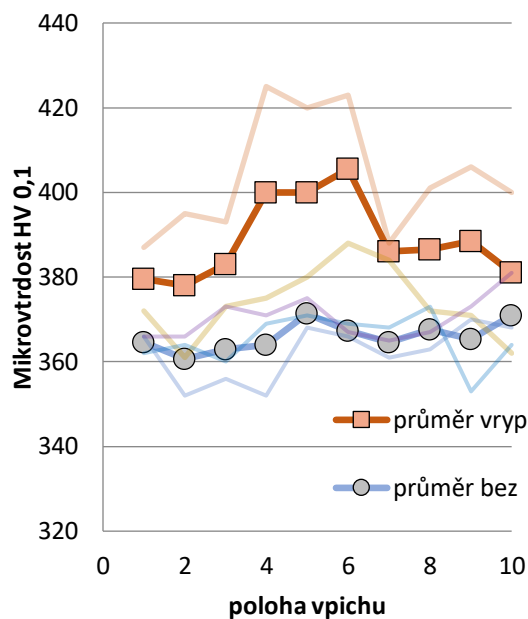
Obrázek 45: Podélné hodnocení, 3 min, vnější linie

Při 9 min dlouhém čase vysokoteplotní oxidace vzorky nevykazovaly velké výkyvy měřené tvrdosti, tzn. koncentrace kyslíku se již příliš nezvyšuje ani při oboustranné koncentraci, viz srovnání v kapitole 4.7.1. V oblasti uprostřed stěny palivového pokrytí, viz obrázek 46, jsou křivky ustálené okolo hodnot 350 HV_{0,1}.

Obdobné výsledky jsou patrné i při měření oblasti blíže vnějšímu okraji, viz obrázek 47. Výkyv je patrný pouze u vzorku s vrypem, u kterých již došlo k ovlivnění výsledků rostoucími tvrdými zrny fáze α -Zr(O) z vnější strany skrze vryp v povlaku.



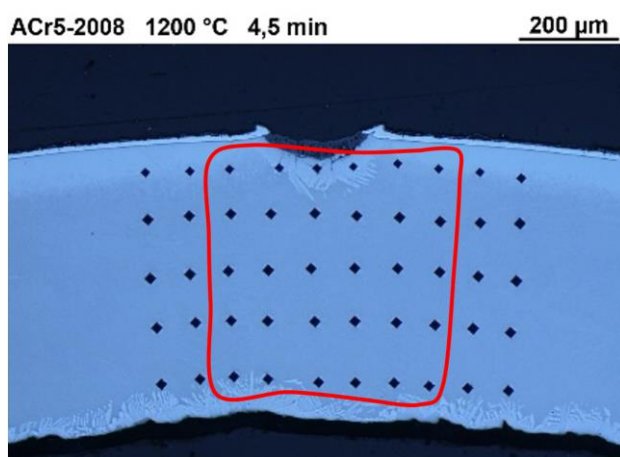
Obrázek 46: Podélné hodnocení, 9 min, linie střed



Obrázek 47: Podélné hodnocení, 9 min, vnější linie

4.7.4 Příčné hodnocení mikrotvrdosti

Při příčném hodnocení byly stanoveny průměry z prostředních 6 vpichů v každé linii napříč stěnou palivového pokrytí, viz obrázek 48. Výsledné křivky pro časy vysokoteplotní oxidace 3 min a 9 min zobrazuje obrázek 49. Poloha vpichů na ose x je počítána od vnitřního okraje vzorku.

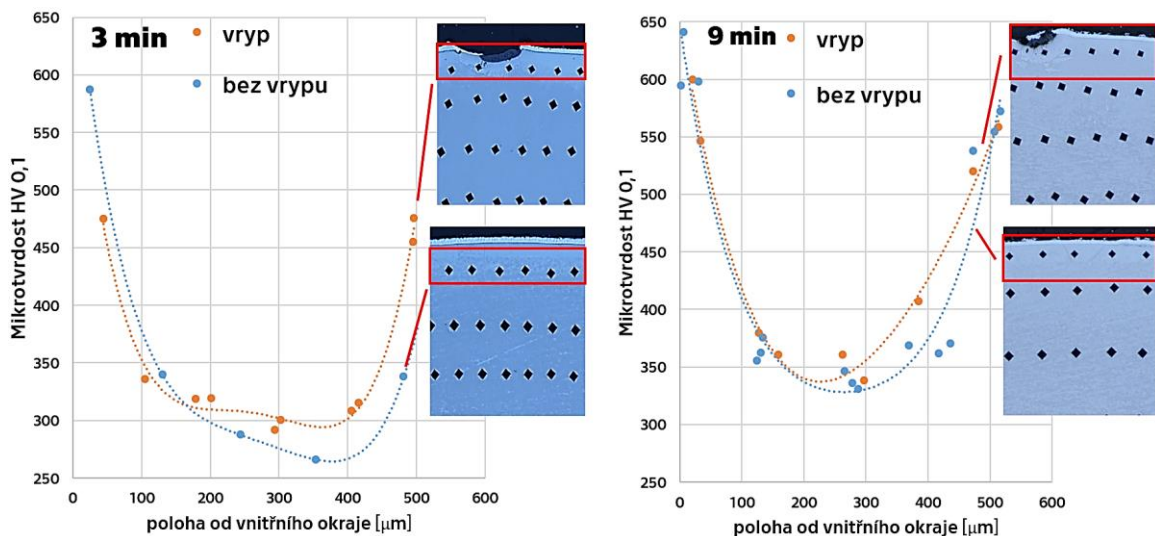


Obrázek 48: Oblast vpichů použita při příčném hodnocení

Měřením mikrotvrdosti v blízkosti vnějšího povrchu vzorku byla potvrzena hypotéza, že dochází k difuzi chromu z deponované povrchové vrstvy do stěny pokrytí. U vzorků bez vrypu by mělo docházet k postupnému poklesu měřené tvrdosti směrem od

vnitřního oxidujícího okraje vzorku. To je důkazem klesající koncentrace kyslíku napříč stěnou palivového pokrytí. U vnějšího okraje však dochází k opětovnému nárůstu tvrdosti, což je důsledkem difuze Cr. Při 9 minut trvající vysokoteplotní oxidaci je zvýšená tvrdost patrná uprostřed stěny palivového pokrytí.

Na vzorcích s vrypem je pak viditelný vliv společného působení difundujícího chromu a kyslíku. Křivky tvrdosti jsou vyšší vinou difuze kyslíku skrz narušený povlak. Měřená tvrdost je však vyšší napříč celým palivovým pokrytím, což je patrně důsledkem urychlené difuze kyslíku v místech se zvýšeným obsahem chromu.

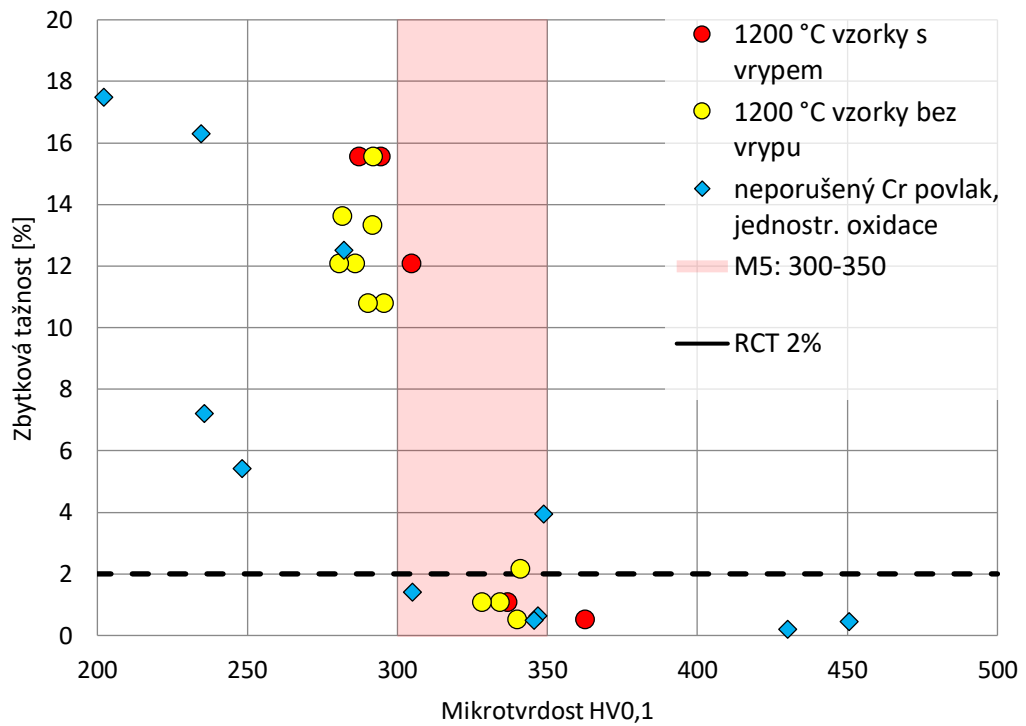


Obrázek 49: Příčné hodnocení mikrotvrdosti pro vzorky oxidované 3 min (vlevo) a 9 min (vpravo)

4.7.5 Závislost zbytkové tažnosti na tvrdosti

Na závěr byl sestrojen graf závislosti zbytkové tažnosti na měřené tvrdosti v linii uprostřed stěny palivového pokrytí, viz obrázek 50. Obdobně jako v dostupné literatuře [10; 41], stávající odhad kritické mikrotvrdosti [42] je v souladu s dosaženými výsledky. Vzorky se stávaly křehkými bez ohledu na přítomnost vrypu při měřené mikrotvrdosti ležící v pásmu 300 až 350 HV_{0,1}.

Ze srovnání s dostupnými výsledky pro jednostrannou oxidaci vzorků s neporušeným Cr povlakem za teplot 1000-1300 °C (v grafu modře) lze konstatovat, že výsledky měření odpovídají předchozím obdobným experimentům a získané výsledky jsou tedy pro použité metodiky relevantní.



Obrázek 50: Srovnání závislosti zbytkové tažnosti na mikrotvrdosti, měřené hodnoty (červeně, žlutě), v literatuře [10] dostupné výsledky (modře)

5 Závěr

Práce podrobně zkoumá zhoršení mechanických vlastností palivového pokrytí s poškozeným ochranným povlakem v potenciálně nejnepříznivějších podmínkách maximální projektové havárie jaderné elektrárny se ztrátou chladiva. V experimentální části práce bylo provedeno více než 20 expozičních vzorků simulujících tuto havárii. Postup a hodnocení byly provedeny podle standardně používaných metodik pro vzorky bez povlaku.

U všech zkoušek byl patrný pozitivní vliv naneseného ochranného povlaku ve srovnání s výsledky vzorků bez povlaku. K oxidaci skrze neporušený povlak v podstatě nedocházelo. Vzorky byly následně analyzovány za účelem stanovení obsahu vodíku, nebyla pozorována jeho zvýšená absorpce. I přes opakovaná měření nebyl pozorován průkazný vliv vytvořených vrypů v povlaku na měřenou zbytkovou tažnost při zkoušce RCT. Všechny vzorky se shodně stávaly křehkými při časech vysokoteplotní oxidace 9 minut.

Vliv vytvořených vrypů byl pozorován při analýze mikrostruktury a měření mikrotvrdosti. Rostoucí tvrdost je důsledkem difuze kyslíku. Zatímco neporušený povlak je pro kyslík nepropustný, skrze vryp dochází lokálně k oxidaci. Pro komplexní představu o chování palivového pokrytí byly vytvořeny mapy tvrdosti. Z nich bylo patrné, že kromě difuze kyslíku došlo rovněž k difuzi naneseného Cr do substrátu. To mělo rovněž za následek zvýšení tvrdosti lokálně, a to v oblasti vnějšího okraje. S rostoucím časem vysokoteplotní oxidace byla zasažena větší oblast.

Ačkoli je Cr povlak ve světě prezentován svými dobrými vlastnostmi a bylo již zahájeno jeho testování při provozu na komerčních elektrárnách [1; 43], z práce jednoznačně plyne možný negativní vliv interakce Cr povlaku se substrátem, a to především při delších časech a limitních teplotách. Tuto problematiku je třeba podrobit dalšímu zkoumání.

6 Motivace další práce

Společné působení chromu a kyslíku je předmětem dalšího výzkumu. Z výsledků se difundovaný Cr jeví jako stabilizátor původní β -Zr fáze. To by vysvětlovalo spíše lokální vliv vrypu, kdy kyslík difunduje primárně směrem do středu palivového pokrytí. Pokud se tato hypotéza potvrdí, bude to znamenat, že nedochází k vzájemnému ovlivňování vzdálených vrypů.

V další fázi bude práce rozšířena o další časy vysokoteplotní oxidace, které by mohly doplnit představu o vlivu vrypu na měřenou zbytkovou tažnost při zkoušce RCT. V Centru výzkumu Řež jsou v současnosti vzorky podrobovány analýze na elektronovém mikroskopu pro stanovení lokálního obsahu kyslíku a chromu. Další představu o lokalizaci oblasti zasažené vrypem by měly přinést zkoušky nanotvrdosti.

V delším časovém horizontu bude práce soustředěna na testování dalších ochranných vrstev (CrN, TiN, dvouvrstvý CrN + Cr) palivového pokrytí se zvýšenou odolností, za účelem stanovení souhrnné metodiky, jak hodnotit vlastnosti vylepšeného palivového pokrytí v havarijních stavech.

Seznam použité literatury

- [1] REBEYROLLE, V., N. VIOUJARD a A.C. SCHOLER. FRAMATOME, FUEL. *PROtect Fuel: The Leading E-ATF Solution Delivered by Framatome*. TOP FUEL Conference, Seattle Washington USA, 2019.
- [2] HEŘMANSKÝ, B. *Jaderné reaktory I.: Reaktory 2. generace*. Praha, 2017.. Podklad k autorově přednášce „Jaderné reaktory“ pro 3. ročník specializace TTJR a pro další zájemce.
- [3] ČEZ. Tlakovodní reaktor PWR. In: ČEZ. *Svět energie: Typy reaktorů* [online]. 2016 [cit. 2020-03-19]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/elektrarny/jaderne-elektrarny/typy-reaktoru>
- [4] CHALUPOVÁ, A. *Chování palivového pokrytí s ochrannou vrstvou v podmínkách vysokoteplotního přechodu*. Praha, 2019.. Bakalářská práce. České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
- [5] SOPPERA, N., E. DUPONT, M. BOSSANT a M. FLEMING. OECD NEA DATA BANK. *JANIS Book of neutron-induced cross-sections*. 2018.
- [6] SABOL, G.P. a E.R. BRADLEY. *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium: ASTM special technical publication*. ASTM, 2006. ISBN 9780803124066. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=sXPKcq5vhUMC>
- [7] KIRÁLY, M., Z. HÓZER, M. HORVÁTH, T. NOVOTNY, E. PEREZ-FERÓ a N. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2018.11.002>. ISSN 1738-5733. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573318306399>
- [8] OECD-NEA. *Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions: State-of-the-art Report*. Paris, 2009. ISBN 978-92-64-99091-3. NEA No. 6846.
- [9] HEŘMANSKÝ, Bedřich. *Bezpečnost jaderných elektráren III.: LOCA a těžké havárie*. Praha, 2009.
- [10] KREJČÍ, J. *Oxidace palivového povlaku v tepelně-chemických podmínkách jaderného reaktoru*. Praha, 2018, 130 s.. Disertační práce. České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
- [11] 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*. Taylor & Francis, 1982, **19**(2), 158-165. DOI: 10.1080/18811248.1982.9734128. ISSN 0022-3131. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/18811248.1982.9734128>
- [12] VRTÍLKOVÁ, V., L. NOVOTNÝ a S. LINHART. *Zpráva UJP č.1212: Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA*. Praha, 2006.

- [13] OZAWA, M., T. TAKAHASHI, T. HOMMA a K. GOTO. Behavior of irradiated Zircaloy-4 fuel cladding under simulated LOCA conditions. *ASTM Special Technical Publication*. 2000, , 279-299.
- [14] LOWRY, L.M., A.J. MARKWORTH, J.S. PERRIN a M.P. LANDOW. *Evaluating strength and ductility of irradiated Zircaloy, Task 5 Quarterly progress*. United States, 1980, (--1392), 41 s. Dostupné také z: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:12613062; NTIS., PC A03/MF A01
- [15] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Guidelines for accident analysis of WWER nuclear power plants*. IAEA-EBP-WWER No. 1, Vienna, IAEA, 1995. ISSN 1025-2762. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/047/28047164.pdf
- [16] SÚJB. *Jaderná bezpečnost (bezpečnostní návod): Koncepce posuzování nových typů jaderného paliva v České republice: Licenční požadavky na projekt paliva a aktivní zóny*. Praha, 2005. Dostupné z: <https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/dokumenty/publikace/Palivo.pdf>
- [17] SÚJB. *Projekt aktivní zóny tlakovodního reaktoru: jaderná bezpečnost*. 2017. BN-JB-3.2 (Rev. 0.1). Dostupné z: https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/dokumenty/publikace/BN-JB-3-2_rev-0-1.pdf
- [18] BRACHET, J.C., M. LE SAUX, J. BISCHOFF et al. Evaluation of Equivalent Cladding Reacted parameters of Cr-coated claddings oxidized in steam at 1200 °C in relation with oxygen diffusion/partitioning and post-quench ductility. *Journal of Nuclear Materials*. 2020, **533**, 152106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152106>. ISSN 0022-3115. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311519314667>
- [19] BRACHET, Jean-Christophe, Didier HAMON, Matthieu LE SAUX et al. "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*. 2017, **488**, 267-286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.03.009>. ISSN 0022-3115. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311516308960>
- [20] BECK, R.L. ZIRCONIUM-HYDROGEN PHASE SYSTEM. *American Society for Metals*. 1962. Dostupné z: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4769693>
- [21] ZUZEK, E., J. ABRIATA, A. SAN-MARTIN a F. MANCHESTER. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* [online]. 1990, **11**(4), 385-395 [cit. 2020-01-04]. DOI: 10.1007/BF02843318. ISSN 0197-0216. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02843318>
- [22] SETOYAMA, Daigo a Shinsuke YAMANAKA. Phase diagram of Zr–O–H ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, **370**(1), 144-148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.013>. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803009198>

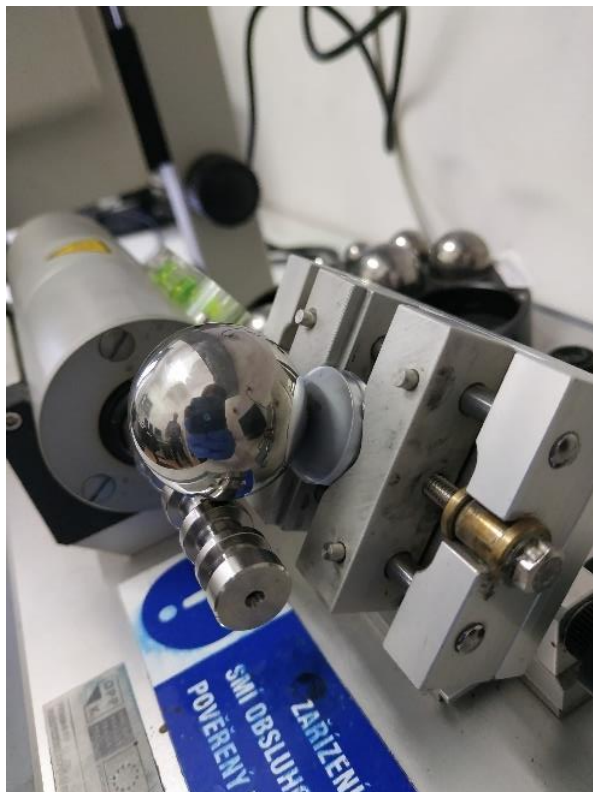
- [23] HACHE, G. a H.M. CHUNG. *The history of LOCA embrittlement criteria*. United States, 2001, (-102703), v. Dostupné z: <https://www.osti.gov/servlets/purl/791155-mOQo0u/native/>
- [24] CHUNG, H.M. a TF KASSNER. *Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in light-water reactors. Summary report*. Argonne National Lab., IL (USA), 1980.
- [25] VAN UFFELEN, P., C. GYŐRI, A. SCHUBERT, J. VAN DE LAAR, Z. HÓZER a G. SPYKMAN. Extending the application range of a fuel performance code from normal operating to design basis accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, **383**(1), 137-143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.043>. ISSN 0022-3115. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311508004893>
- [26] BALES, M. *REGULATORY GUIDE 1.224: (Draft was issued as DG-1263, dated March 2014)*. U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION.
- [27] VRTILKOVA, V., L. NOVOTNY, V. HAMOUZ, R. DOUCHA, I. TINKA, J. MACEK a F. LAHOVSKY. Practical illustration of the traditional vers alternative LOCA embrittlement criteria. In: *Proceedings of the International Conference Nuclear Energy for New Europe 2005*. Slovenia: Nuclear Society of Slovenia, 2005, 114Megabytes. ISBN 961-6207-25-3. Dostupné z: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:37104752
- [28] NÉGYESI, M., V. KLOUČEK, J. LORINČÍK et al. Proposal of new O β oxidation criterion for new types of the Zr1Nb alloy of fuel claddings. *Nuclear Engineering and Design*. 2013, **261**, 260-268. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2012.09.033>. ISSN 0029-5493. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549312005353>
- [29] *Audit Report: Applicability of 50.46c Post Quench Ductility Analytical Limits to Westinghouse Optimized ZIRLO Cladding Material: Memorandum from P. M. Clifford to T. J. McGinty*. U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2015.. Accession No. ML15209A314.
- [30] NAGASE, Fumihisa a Toyoshi FUKETA. Fracture Behavior of Irradiated Zircaloy-4 Cladding under Simulated LOCA Conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*. Taylor & Francis, 2006, **43**(9), 1114-1119. DOI: 10.1080/18811248.2006.9711202. ISSN 0022-3131. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2006.9711202>
- [31] NAGASE, F. *Behavior of LWR Fuel During Loss-of-Coolant Accidents*. Oxford: Elsevier, 2012, s. 595-608. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00045-8>. ISBN 978-0-08-056033-5. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080560335000458>
- [32] OECD-NEA. *State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels*. 2018. NEA No. 7317.
- [33] KREJČÍ, Jakub. Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance. *Nuclear Engineering and Technology*. 2019.
- [34] CHALUPOVÁ, Adéla, Jakub KREJCI, Ladislav CVRČEK, Martin SEVECEK, Vojtěch ROZKOŠNÝ, Antonín PŘIBYL, Patricie HALODOVA a Petra GÁVELOVÁ. COATED CLADDING BEHAVIOR DURING HIGH-TEMPERATURE TRANSIENTS. *Acta Polytechnica CTU Proceedings*. 2019, **24**. DOI: 10.14311/APP.2019.24.0009.

- [35] TERRANI, K.A., B.A. PINT, Y.-J. KIM, K.A. UNOCIC, Y. YANG, C.M. SILVA, H.M. MEYER a R.B. REBAK. Uniform corrosion of FeCrAl alloys in LWR coolant environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, **479**, 36-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.06.047>. ISSN 0022-3115. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311516303014>
- [36] HU, Xunxiang, Kurt A. TERRANI, Brian D. WIRTH a Lance L. SNEAD. Hydrogen permeation in FeCrAl alloys for LWR cladding application. *Journal of Nuclear Materials*. 2015, **461**, 282-291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.040>. ISSN 0022-3115. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231151500135X>
- [37] SNEAD, MARY A. [BROOKHAVEN NATIONAL LAB. (BNL), UPTON, NY (United States)], TN (United States)] KATOH, YUTAI [OAK RIDGE NATIONAL LAB. (ORNL), OAK RIDGE, TN (United States)] KOYANAGI, TAKAAKI [OAK RIDGE NATIONAL LAB. (ORNL), OAK RIDGE a TN (United States)] SINGH, GYANENDER P. [OAK RIDGE NATIONAL LAB. (ORNL), OAK RIDGE. *SiC/SiC Cladding Materials Properties Handbook*. United States: -, 2017. DOI: 10.2172/1399957. Dostupné také z: <https://www.osti.gov/biblio/1399957>
- [38] TERRANI, Kurt A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges: Promise, status, and challenges. *Journal of Nuclear Materials*. 2018, **501**, 13-30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.043>. ISSN 0022-3115. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311517316227>
- [39] VRTÍLKOVÁ, V. 2020. Osobní konzultace, předoxidace v prostředí páry.
- [40] YEGOROVA, L., K. LIOUTOV, N. JOURAVKOVA, A. KONOBEV, V. SMIRNOV, V. CHESANOV a A. GORYACHEV. *Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions* [online]. U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Washington, DC [cit. 2020-03-31]. NUREG/IA-0211, IRSN 2005-194. Dostupné z: <https://www.nrc.gov/docs/ML0511/ML051100343.pdf>
- [41] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water Cooled Reactors with Increased Accident Tolerance (ACTOF)*, IAEA-TECDOC-1921. IAEA, Vienna, 2020.
- [42] BRACHET, Jean-Christophe, V. VANDENBERGHE, L. PORTIER, D. GILBON, A. LESBROS, N. WAECKEL a J.-P. MARDON. Hydrogen content, preoxidation, and cooling scenario effects on post-quench microstructure and mechanical properties of zircaloy-4 and m5[®] alloys in loca conditions. *ASTM Special Technical Publication*. 2009, **1505**, 91-118.
- [43] LYONS, John. L., Jonna PARTEZANA, W. A. BYERS, Guoqiang WANG a Arash PARSI. WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC, CHURCHILL. *Westinghouse Chromium-Coated Zirconium Alloy Cladding Development and Testing*. TOP FUEL Conference, Seattle Washington USA, 2019.

Příloha: Dokumentace experimentální části



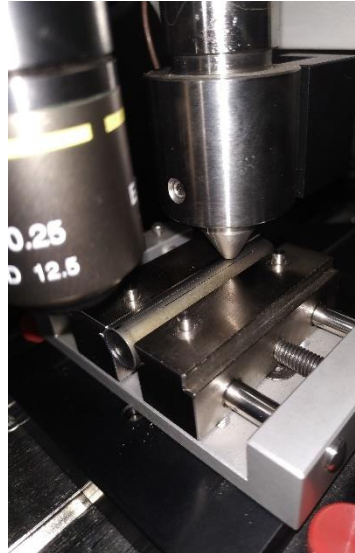
Obrázek P1: Proces odmaštění vzorků v ultrazvuku



Obrázek P2: Průběh kalotestu



*Obrázek P3: Přístroj
Revetest Xpress*



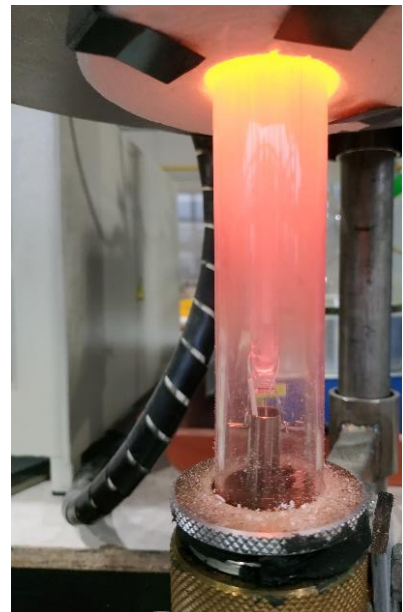
*Obrázek P4: Průběh tvorby
vrypu*



Obrázek P5: Vzorek s vrypem



Obrázek P6: Termočlánek



*Obrázek P7: Vytažení vzorku do
pece*



Obrázek P8: Proces řezání vzorků



Obrázek P9: Vzorky po tlakových zkouškách



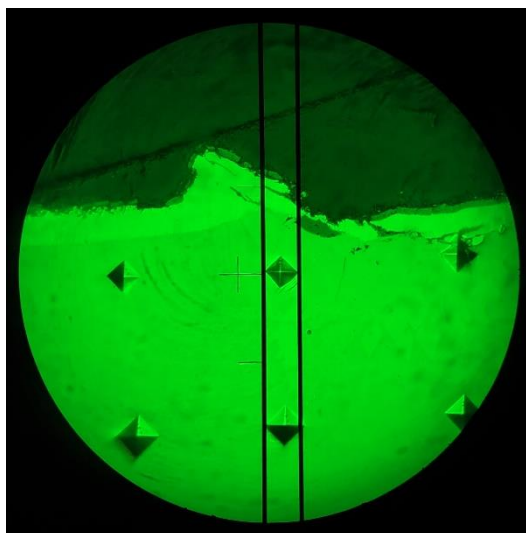
Obrázek P10: Zalévání vzorků do pryskyřice



Obrázek P11: Proces broušení



Obrázek P12: Proces leštění



Obrázek P13: Manuální měření délky úhlopříček