



# PŘÍPRAVA A HODNOCENÍ PLAZMATICKY NANÁŠENÝCH VYSOKOTEPLOTNÍCH VRSTEV PRO VYUŽITÍ V JADERNÉ ENERGETICE

## Diplomová práce

*Studijní program:* N2301 – Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály  
*Autor práce:* **Martin Horák**  
*Vedoucí práce:* prof. Ing. Petr Louda, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechanical Engineering ■

# MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF PLASMA DEPOSITED HIGH-TEMPERATURE FILMS FOR USE IN NUCLEAR POWER

Diploma thesis

*Study programme:* N2301 – Mechanical Engineering  
*Study branch:* 2301T048 – Engineering Technology a Materials  
*Author:* **Martin Horák**  
*Supervisor:* prof. Ing. Petr Louda, CSc.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Horák**  
Osobní číslo: **S13000439**  
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**  
Název tématu: **Příprava a hodnocení plazmaticky nanášených vysokoteplotních vrstev pro využití v jaderné energetice**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte rešerši k problematice využití tenkých vrstev v jaderné energetice.
2. Navrhňte vhodné tenké vrstvy a substráty.
3. Deponujte tenké vrstvy na substrát.
4. Hodnoťte vybrané vlastnosti deponovaných vrstev a posudte vhodnost zkoumaných systémů substrát - tenká vrstva pro využití v jaderné energetice.
5. Diskutujte výsledky a vyvodte závěry.

Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: 40 - 50 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:

- [1] DAĐOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: skripta TUL,2007.
- [2] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*, Praha: Ediční středisko ČVUT, 1992.
- [3] LOUDA,M., Z.ROZEK, P.LOUDA and S.HOREJS. Properties of superhard Ti-B-C-N coatings prepared by PACVD techniques for industrial applications. In: *NANOSMAT - USA Conference*, Tampa (USA),27-30 March 2012.
- [4] LOUDA,P. a kol. *Pohybové konstrukční součásti spalovacího motoru opatřené na povrchu tenkou vrstvou pro snížení třecích sil...*, Užiténý vzor č. 2010-23717 ze dne 29.12.2010

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
Katedra materiálu  
Konzultant diplomové práce: Ing. Totka Bakalová, Ph.D.  
Ostatní konzultanti: Ing. Lukáš Voleský

Datum zadání diplomové práce: 14. listopadu 2014  
Termín odevzdání diplomové práce: 15. května 2015

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan



prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. listopadu 2014

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## **Poděkování**

*Tímto bych velice rád poděkoval panu prof. Ing. Petrovi Loudovi, CSc. za odborné vedení v průběhu diplomové práce. Děkuji paní Ing. Totce Bakalové, Ph.D. a panu Ing. Lukáši Voleskému za pomoc a užitečné rady při realizaci diplomové práce, depozičních a měřících procesů. Poděkovat bych chtěl panu doc. Ing. Karlovi Daďourkovi, CSc. za konzultace a cenné poznámky v průběhu psaní diplomové práce. Rád bych směřoval své poděkování panu Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D. za provedené analýzy na skenovacím elektronovém mikroskopu a panu Ing. Davidovi Pospíšilovi za výpomoc při přípravě vzorků.*

*Velké poděkování patří především dámám Ing. Fosce Di Gabriele, Ph.D. a Dr. Anně Hojně z Centra výzkumu v Řeži, s.r.o., které mi věnovaly svůj drahocenný čas pro konzultace, přiblížily mi problematiku týkající se interakce materiálu s tekutým olovem a zejména mi umožnily výzkum vzorků v experimentálním zařízení s kapalným olovem.*

## ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu a hodnocení deponovaných tenkých vysokoteplotních  $ZrO_2$  vrstev metodou PVD reaktivním magnetronovým naprašováním pro aplikaci na palivové proutky uvnitř jaderného reaktoru chlazeným kapalným olovem. Zde by měly plnit funkci ochranné bariéry mezi palivovým proutkem a agresivním prostředím chladiva. V teoretické části je stručně popsán přehled generací jaderných reaktorů včetně olovem chlazeného reaktoru. Dále je popsána interakce mezi materiálem a tekutým olovem. Pro pokrytí jaderného paliva jsou navrženy substráty a tenké vysokoteplotní vrstvy. V další kapitole je pojednáno o technologii depozice tenkých vrstev. Praktická část se zabývá depozicí tenkých vrstev  $ZrO_2$  a porovnáním výsledků pozorování změn vlastností tenkých vrstev na dvou typech ocelových substrátů bez a po expozici v kapalném olovu po dobu 300 hodin. Z experimentálních metod se ověřila vhodnost depozice tenkých vrstev v porovnání se samotnými substráty.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** jaderný reaktor, olovo, vysokoteplotní vrstvy

## ABSTRACT

This diploma thesis focused on manufacturing and characterization of thin high-temperature films  $ZrO_2$  produced by PVD method of reactive magnetron sputtering for fuel pins application inside lead-cooled nuclear reactor. The thin films should perform as a protective barrier between fuel pin and aggressive coolant medium. In research is concisely described summary of generation nuclear power plants including lead cooled reactor. Further is described the interaction between the material and liquid lead. There are appropriately proposed substrates and thin high-temperature films for cladding of nuclear fuel. Thin film depositions characteristics are given in the next chapter. The experimental part deals with deposition of thin  $ZrO_2$  films and comparison of observed results of thin films different properties with two different substrates, before and after the exposition in lead for 300 hours. With this experimental method it was validated the suitability of the deposition technique and thin films in comparison with the substrates.

**KEY WORDS:** nuclear reactor, lead, high-temperature films

## Seznam použitých symbolů a zkratek

AE	<i>ang. Acoustic Emission</i>	Akustická emise
ALFRED	<i>ang. Advanced Lead-cooled Fast Reactor European Demonstrator</i>	Evropský pokročilý olovem chlazený rychlý zkušební reaktor
BF	<i>ang. Bright Field</i>	Světlé pole
BWR	<i>ang. Boiling Water Reactor</i>	Varný reaktor
COF	<i>ang. Coefficient Of Friction</i>	Koeficient tření
CVD	<i>ang. Chemical Vapor Deposition</i>	Chemická depozice z par
DC	<i>ang. Direct Current</i>	Stejnoseměrný proud
DIC	<i>ang. Differential Interference Contrast</i>	Diferenční interferenční kontrast
EDX	<i>ang. Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>	Energiově disperzní spektroskopie paprsků X
EPR	<i>ang. European Pressurized Reactor</i>	Evropský tlakovodní reaktor
F-M steel	<i>ang. Ferritic-Martensitic steel</i>	Feriticko-martenzitická ocel
GCR	<i>ang. Gas Cooled Reactor</i>	Plynem chlazený reaktor
GFR	<i>ang. Gas-Cooled Fast Reactor</i>	Plynem chlazený rychlý reaktor
GIF	<i>ang. Generation IV International Forum</i>	Mezinárodní fórum generace IV
GIV	<i>ang. Generation IV</i>	Generace IV
HVOF	<i>ang. High Velocity Oxygen Fuel</i>	Vysokorychlostní plazmový nástřik s pomocí okysličeného paliva
HT	<i>ang. High Temperature</i>	Vysokoteplotní
LBE	<i>ang. Lead Bismuth Eutectic</i>	Eutektikum olovo-bismut
LFR	<i>ang. Lead-Cooled Fast Reactor</i>	Olovem chlazený rychlý reaktor
LME	<i>ang. Liquid Metal Embrittlement</i>	Křehnutí vlivem tekutých kovů
LOM	<i>ang. Light Optical Microscope</i>	Světelný optický mikroskop
LPPS	<i>ang. Low Pressure Plasma Spraying</i>	Nízkotlaký plazmový nástřik



LT	<i>ang. Low Temperature</i>	Nízkoteplotní
MOX	<i>ang. Mixed Oxide Fuel</i>	Směs oxidického paliva
MSR	<i>ang. Molten Salt Reactor</i>	Tekutými solemi chlazený reaktor
ODS	<i>ang. Oxide Dispersion strengthened Steel</i>	Ocel zpevněná disperzí oxidických částic
PA-CVD	<i>ang. Plasma Assisted – CVD</i>	Plazmou aktivovaná CVD
PVD	<i>ang. Physical Vapor Deposition</i>	Fyzikální depozice z par
PWR	<i>ang. Pressurized Water Reactor</i>	Tlakovodní reaktor
RF	<i>ang. Radio Frequency</i>	Radiofrekvenční
sccm	<i>ang. Standard Cubic Centimeters per Minute</i>	Standardní kubický centimetr za minutu
SCWR	<i>ang. Super Critical Water Reactor</i>	Superkritický lehkovodní reaktor
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscope</i>	Skenovací elektronový mikroskop
SFR	<i>ang. Sodium-cooled Fast Reactor</i>	Sodíkem chlazený rychlý reaktor
SX		Austenitická ocel legovaná křemíkem
VHTR	<i>ang. Very High Temperature Reactor</i>	Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor
VVER	<i>rus. Vodo-Vodjannyj Energetičeskij Reaktor</i>	Tlakovodní reaktor

## **OBSAH:**

1. ÚVOD .....	11
2. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA JADERNÝCH REAKTORŮ .....	13
2.1 Generace I .....	13
2.2 Generace II .....	14
2.3 Generace III .....	15
2.4 Generace III + .....	15
2.5 Generace IV .....	16
3. UVAŽOVANÉ MATERIÁLY PRO JADERNÝ REAKTOR LFR .....	20
3.1 Interakce tekutého kovu s materiálem .....	21
3.1.1 Rozpouštění .....	22
3.1.2 Oxidace .....	25
3.1.3 Eroze .....	26
3.1.4 Křehnutí vlivem tekutých kovů (LME – Liquid Metal Embrittlement) .....	27
3.2 Pokrytí jaderného paliva reaktoru LFR .....	28
3.2.1 Návrh vhodných materiálů pro pokrytí jaderného paliva .....	31
3.2.1.1 Ocel T91 .....	31
3.2.1.2 Ocel 15 – 15 Ti .....	31
3.2.1.3 Ocel A316Ti .....	32
3.2.2 Návrh vhodných tenkých vrstev pro pokrytí jaderného paliva .....	32
3.2.2.1 Vrstvy oxidu zirkoničitého $ZrO_2$ .....	33
3.2.2.2 Vrstvy na bázi FeCrAlY .....	35
3.2.2.3 Vrstvy oxidu hlinitého $Al_2O_3$ .....	36
4. DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV .....	38
4.1 Metoda PVD (Physical Vapor Deposition) .....	39
4.1.1 Napařování .....	40
4.1.2 Naprašování .....	40
4.1.2.1 Magnetronové naprašování .....	41
4.2 Metoda CVD (Chemical Vapor Deposition) .....	43
4.3 Metoda PA-CVD (Plasma Assisted – Chemical Vapor Deposition) .....	45

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	46
5.1 Příprava substrátů a metalografických výbrusů .....	46
5.2 Depozice tenkých vrstev ZrO <sub>2</sub> .....	48
5.3 Expozice vzorků ve smyčce s kapalným olovem.....	51
5.4 Zkoumání struktury povrchu na světelném optickém mikroskopu (LOM) .....	53
5.4.1 Analýza tenkých vrstev bez ovlivnění na LOM .....	53
5.4.2 Analýza tenkých vrstev po expozici na LOM .....	54
5.4.3 Analýza substrátů na LOM.....	55
5.5 Analýza struktury, prvkového složení a tloušťky vrstev na SEM s EDX .....	56
5.5.1 Analýza tenkých vrstev bez ovlivnění na SEM s EDX.....	57
5.5.2 Analýza tenkých vrstev po expozici na SEM s EDX.....	63
5.5.3 Analýza substrátů na SEM s EDX .....	68
5.6 Měření tvrdosti .....	70
5.6.1 Měření nanotvrdosti tenkých vrstev bez a po ovlivnění .....	70
5.6.2 Měření mikrotvrdosti substrátů bez a po ovlivnění .....	73
5.7 Měření adheze tenkých vrstev bez a po ovlivnění .....	74
6. DISKUZE A HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ .....	77
6.1 Hodnocení vrstev s ohledem na depozici .....	77
6.2 Hodnocení vrstev s ohledem na substrát .....	78
6.3 Porovnání substrátů oproti tenkým vrstvám .....	78
6.4 Shrnutí.....	79
7. ZÁVĚR .....	80
8. LITERAURA.....	82

## 1. ÚVOD

Pro každodenní činnost moderní civilizace je využití elektrické energie zcela všední záležitost. Se zvyšující se populací na planetě Zemi extrémně rychle narůstá spotřeba energie a tím i počet energetických zdrojů a nároky na ně. Provoz energetických zdrojů za současného dopadu na životní prostředí a ekonomické náklady dostávají do popředí způsob výroby energie v jaderných elektrárnách.

Fosilní paliva, která vyrábí dosud nejvíce energie na světě v tepelných elektrárnách, by se měla na mnoha místech vyčerpat ještě do konce 21. století. Jaderného paliva se spotřebuje zanedbatelné množství oproti milionům tunám hnědého uhlí v tepelných elektrárnách. Štěpením atomů v jaderných reaktorech lze získat o mnoho řádů více energie. Lidstvo prozatím nezná lepší způsob výroby elektrické energie, který by dokázal vyrobit takové množství energie s ohledem na životní prostředí a dosažení ekonomicky přijatelných nákladů.

Prudký rozvoj jaderné energetiky v 70. letech v poslední době přibrzdily největší jaderné havárie na Three Mile Islands v Pensylvánii v roce 1979, v Černobyli roku 1986 a naposledy ve Fukušimě v roce 2011, které vytvořily nedůvěru lidstva v získávání energie tímto způsobem. Pokud se však vyřeší problematika, která bezpodmínečně zamezí haváriím způsobeným v minulosti, získá si svůj perspektivní význam zpět. Jaderné reaktory generace IV, s jejichž nasazením do provozu se počítá v horizontu 20 až 30 let, by k tomu měly dopomoci. Měly by navazovat na své předchůdce, ale s podstatnou změnou výroby energie z jádra oproti současným jaderným elektrárnám.

Ke správnému chodu jaderné elektrárny je nutná její náležitá konstrukce s použitím vhodných materiálů. Na jednotlivé komponenty jsou kladeny odlišné jaderné vlastnosti, které charakterizují materiál při působení záření. Pro tyto skutečnosti se využívá specifických materiálů na exponované díly jaderných elektráren. Oproti konvenčním jaderným elektrárnám je v jaderných reaktorech a okruzích generace IV potřeba počítat s vyššími provozními teplotami a agresivnějším prostředím. Dalším důležitým aspektem je delší doba životnosti, vyšší účinnost a nižší ekonomické nároky na stavbu a provoz. Vzhledem k vysokým nárokům na materiály je velmi nákladný vývoj nových materiálů, a proto se naskytuje aplikace vhodně navržených tenkých vysokoteplotních vrstev, které

jsou nanášeny na povrch základního materiálu. Použitím technologie depozice tenkých vrstev by jaderné vlastnosti vrstvy korespondovaly s vlastnostmi substrátu nebo je současně i zlepšily a prodloužily by také životnost dané součásti.

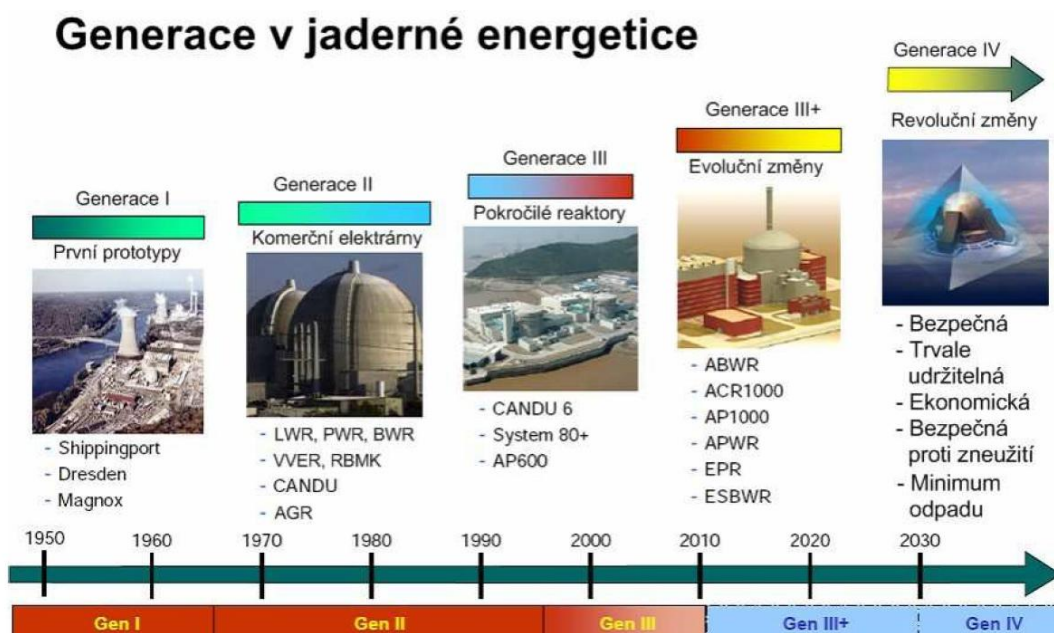
Testování materiálů pro IV. generaci jaderných reaktorů je teprve v počátku. Nicméně nyní již existují experimentální zařízení na bázi budoucích reaktorů, na kterých se provádí první pokusy. Jedno zařízení provozuje Centrum výzkumu Řež, s.r.o., kde je sestavena vysokoteplotní smyčka přirozeně proudícího olova uvažovaného jako jedna z možností chlazení reaktorového systému a kde byly vzorky této diplomové práce testovány. Tato práce je zaměřena na výzkum vysokoteplotních vrstev na bázi houževnaté oxidické keramiky  $ZrO_2$  na substrátech ocelí T91 a A316Ti, které by se mohly stát vhodnými kandidáty pro pokrytí jaderného paliva (palivových proutků) IV. generace reaktorů LFR (Lead Fast Reactor) v prostředí proudícího kapalného olova. Tenké vrstvy byly připraveny metodou PVD reaktivním magnetronovým naprašováním. Příprava a hodnocení vrstev byly provedeny v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI) na Technické univerzitě v Liberci.

Cílem předkládané diplomové práce je porovnání vlastností vytvořených tenkých vrstev, společně s leštěnými substráty, před a po expozici v proudícím kapalném olovu po dobu 300 hodin a na bázi získaných výsledků vyvodit závěry.

## 2. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA JADERNÝCH REAKTORŮ

Každá jaderná elektrárna se v konstrukci liší více či méně od ostatních. Jedno však mají společné všechny, a to je zařízení, ve kterém probíhá štěpení těžkých palivových jader. Toto zařízení se nazývá jaderný reaktor, v jehož hlavní části se uvolňuje obrovské množství tepelné energie pomocí samovolně udržované štěpné řetězové reakce. Reaktor se skládá ze štěpných, moderujících, chladících a konstrukčních materiálů.

Jaderné reaktory můžeme dělit dle více hledisek. Podle hlavního způsobu využití na školní, pro výzkum a výrobu radioizotopů, transportní zařízení, stacionární energetické reaktory a pro chemické a speciální účely. Hlavním úkolem stacionárního energetického jaderného reaktoru je výroba energie na určitém neměnném místě. Tyto monolitické konstrukce vyrábí mnoho elektrické energie pro potřeby nebo záměry lidstva. Podle technologického vývoje dělíme jaderné reaktory na generace I až IV (viz obr. 1). [1, 2]



Obr. 1 Generace jaderných reaktorů v energetice [3]

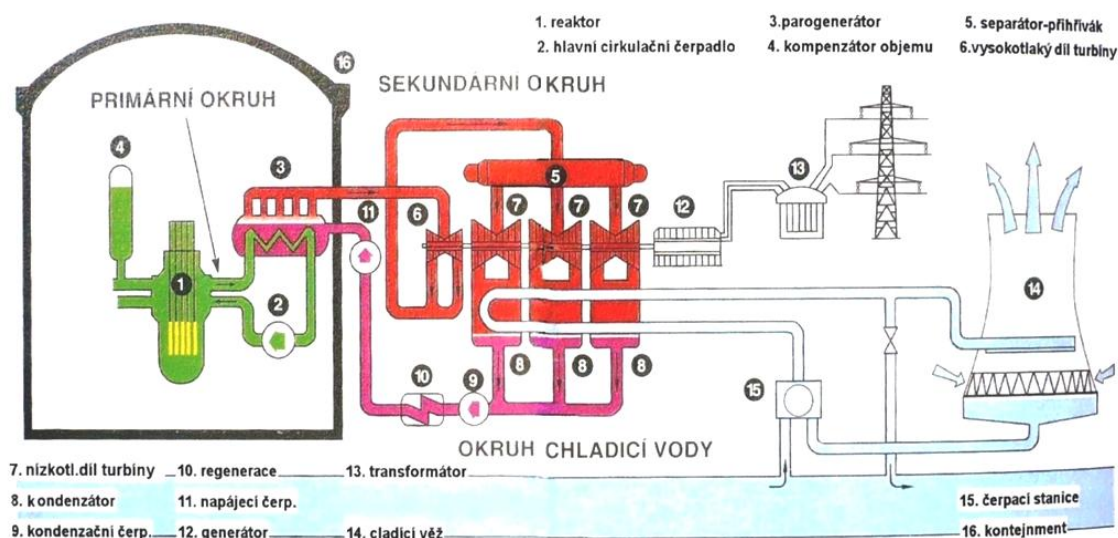
### 2.1 Generace I

Mezi průkopníky jaderné energetiky patří jaderné reaktory generace I, které byly postaveny k ověření, zda mohou být vůbec použity k výrobě elektrické energie. Dnes již

žádný z nich není v provozu. Jednalo se o reaktory moderované grafitem, chlazené oxidem uhličitým a používající jako palivo přírodní uran ve formě tyčí. Patří sem jaderný reaktor Magnox GCR (Gas Cooled Reactor), jehož energii využívaly v první řadě ve Velké Británii a Japonsku. [4, 5]

## 2.2 Generace II

V současné době nejvíce energie z jádra vyrábí jaderné reaktory generace II, které svou koncepcí navazují na své předchůdce. Mezi nejrozšířenější patří lehkovodní tlakové jaderné reaktory značené v západní Evropě PWR (Pressurized Water Reactor) resp. VVER (Vodo-Vodjannyj Energetičeskij Reaktor) v zemích východní Evropy (viz obr. 2).



Obr. 2 Schéma jaderné elektrárny s reaktorem PWR (VVER) [1]

Jedná se o reaktor moderovaný a chlazený obyčejnou vodou, který jako palivo používá oxid urančitý  $UO_2$  naskládaný do palivových proutků. Proutky tvoří palivové kazety, které tvoří aktivní zónu jaderného reaktoru, mezi nimiž se ohřívá a proudí voda pod vysokým tlakem (cca 15,7 MPa). Voda o vysoké teplotě (cca 320 °C) je přivedena do parogenerátoru, kde předává teplo vodě v sekundárním okruhu za vzniku páry, která pohání turbínu s generátorem elektrického proudu. Tento typ reaktoru je úspěšně používán také u nás v jaderných elektrárnách Dukovany a Temelín. V Dukovanech jsou

v provozu čtyři reaktory a v Temelíně reaktory dva, přičemž se uvažuje o dostavbě 3. a 4. bloku.

Druhým nejčastějším typem jsou lehkovodní varné reaktory BWR (Boiling Water Reactor), kde pára vzniká přímo v tlakové nádobě reaktoru. Radioaktivní pára zbavená vlhkosti pak proudí na turbínu s generátorem elektrického proudu. Elektrárny s reaktory BWR jsou tzv. jednookruhové. Využívány jsou například v USA, Japonsku a Švédsku. [1, 4 a 5]

### **2.3 Generace III**

Do této kategorie patří pokročilé reaktory navazující na předchozí generaci II. Jejich odlišnost tkví zejména ve vyšší bezpečnosti a lepších užitkových vlastnostech. Další základní výhodou oproti starším reaktorům je delší životnost, která by se měla pohybovat kolem 60 let. Konstrukce elektrárny je jednodušší a robustnější, a to snižuje možnost chybného zásahu lidského personálu. Umožňují intenzivnější využití paliva a prodloužit dobu mezi jeho výměnami. [4, 5]

### **2.4 Generace III +**

Mezi generací III a III + není dána pevná hranice. Na vyšší úroveň generace III + se řadí reaktory, které mají vylepšené prvky pasivní bezpečnosti a nižší ekonomické kritérium. Mají vylepšené prvky pasivní bezpečnosti tak, že při nenadálé situaci se reaktor dostane do bezpečného stavu automaticky bez účinku aktivních částí systému. Systémy vysoce eliminují možnost lidské chyby a havarijním situacím zabraňují na základě přírodních zákonů, jako je gravitace, přirozené proudění, odolnost proti tlakům nebo teplotám. Podstatnou výhodou je využití jaderného odpadu z přepracovacího závodu. Kontejnment včetně konstrukce budov zajišťuje odolnost proti pádu letadla a dalším vnějším nepříznivým vlivům. Reaktory postavené do roku 2030 by měly být této generace. Řadíme sem například tlakovodní reaktor typu EPR (European Pressurized Reactor) vycházejícího z koncepce PWR, který se staví na území Finska, Francie a Číny. [4, 5]



## 2.5 Generace IV

Navazuje na generaci III+ v bezpečnosti provozu, mezi něž patří prvky pasivní bezpečnosti založené na jednoduchých fyzikálních zákonech nebo pevná konstrukce budovy a kontejnmentu odolná proti pádu letadla, útoku rakety či jiného zbraňového systému. Zde ale nastává výrazná změna v konstrukci oproti modifikacím reaktorů v předchozích generacích. Jaderné reaktory generace IV budou pracovat s mnohem vyššími teplotami na výstupu chladicího média, čímž se docílí větší účinnosti při přeměně tepelné energie v mechanickou, resp. elektrickou, a možnost přidružené výroby vodíku, s kterým se v budoucnu počítá jako s náhradou fosilních paliv v dopravě. Dále je možné využívat teplo nebo produkovat pitnou vodu. Ve vyspělé civilizaci se v současnosti zdá být dostatek pitné vody, avšak v budoucnu při stále stoupající populaci lidstva na celém světě, může být silně nedostačující. Výroba se může dít pouze za velmi vysokých teplot, kterým by dnešní konstrukce jaderných reaktorů v žádném případě nemohly vzdorovat. Budou pracovat se stejnými nebo vyššími dávkami záření. Tato generace musí splňovat požadavek na zvyšování účinnosti reaktorů z hlediska využití jaderného paliva (vyhoření) a přeměny energie. Z těchto důvodů je zřejmá razantní změna konstrukce celé jaderné elektrárny oproti svým předchůdcům.

Velmi důležitým aspektem, který ovlivňuje ekonomiku využití jaderných elektráren je životnost jaderného reaktoru, především pak reaktorové nádoby, kterou nelze vyměnit ani renovovat. Je zapotřebí hledat levný a výdělečný zdroj energie. Životnost nádoby lze ovlivnit buď zmenšením intenzity neutronového pole směrem ke stěně nádoby reaktoru vhodným uspořádáním, nebo kvalitou materiálu reaktorové nádoby. Předpokládaná životnost reaktorů IV. generace by měla dosahovat šedesáti let. Důležitá je také ekonomika provozu ve vztahu k ostatním zdrojům energie, která musí být výhodnější oproti konkurenci. Standardizace modelů by měla snížit náklady a dobu výstavby.

Většina současných reaktorů v provozu pracuje v otevřeném palivovém cyklu, tj. vyhořelé palivo se nerecykluje. Rychlé reaktory (nezpomalené neutrony - nemají moderátor) generace IV by měly efektivně využít izotop uranu 238 v přeměnu na štěpný izotop plutonia 239 a intenzivnější recyklací dosáhnout uzavřeného palivového cyklu.

Tím by se mnohonásobně zvýšily zásoby jaderného paliva a nedošlo by k růstu cen energie z jádra.

Cíle projektu generace IV jsou zaměřeny na oblasti dlouhodobé udržitelnosti, ekonomičnosti, bezpečnosti, spolehlivosti a vyloučení zneužití jaderného materiálu (k šíření jaderných zbraní či zacházení s materiálem teroristickými organizacemi). Udržitelnost je definována jako schopnost vyhovět zvyšujícím se požadavkům nynější generace a zároveň neohrozit potřeby generací příštích. Hlavní cíle udržitelnosti zahrnují lepší nakládání s radioaktivním odpadem, minimální ekologický dopad, účinné využití paliva a vývoj nových energetických produktů, které posunují jadernou energetiku dále, než jen k výrobě elektřiny.

Ze zhruba sta možností provedení jaderného reaktoru budoucnosti byla vybrána odborníky z Mezinárodního fóra GIF (Generation IV International Forum) šestice vážných uchazečů (viz tab. 1). Mezi typy chladiva jsou zastoupeny: voda, plyn (helium, vzduch), tekutý kov (sodík, olovo) a roztavené soli. Elektrárny od malých útvarů až po velké monolitické konstrukce. Všechny typy pracují s mnohem vyššími teplotami než dnešní reaktory. Zatímco u dnešních lehkovodních reaktorů dosahuje provozní teplota maximálně 330 °C, u reaktorů nové generace se nachází v rozmezí od 510 °C až do 1000 °C při běžném provozu. Tato šestice systémů by měla být prototypově ověřena, testována v provozu kolem roku 2020 a poté následně i průmyslově využita. [3, 5 a 6]

Tab. 1 Rozdělení reaktorových systémů IV. generace [6]

Reaktorový systém	Neutrony	Palivový oběh	Rozměr	Aplikace	Věda/Výzkum/Objevy	Chladivo	Výstupní teplota
Plynem chlazený rychlý reaktor GFR	Rychlé	Uzavřený	Střední	Elektřina, aktinoidové hosp., H <sub>2</sub>	Palivo, materiály, bezpečnost	plynné helium	~ 850 °C
Olovo-bismutem chlazený reaktor LFR	Rychlé	Uzavřený	Malý střední velký	Elektřina, aktinoidové hosp., H <sub>2</sub>	Palivo, materiálová kompatibilita (Slučitelnost)	tekuté Pb (Pb-Bi)	550 až 800 °C
Tekutými solmi chlazený rychlý reaktor MSR	Tepelné	Uzavřený	Velký	Aktinoidové hosp., H <sub>2</sub>	Palivo, materiály, bezpečnost, spolehlivost	tekuté soli (fluoridy)	až 850 °C
Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR	Rychlé	Uzavřený	Střední Velký	Elektřina, aktinoidové hosp.	Zdokonalení recyklace, pasivní bezpečnost, hraniční stavy	tekutý sodík	~ 550 °C
Superkritický lehkovodní reaktor SCWR	Tepelné Rychlé	Otevřený Uzavřený	Velký	Elektřina	Vysokoteplotní materiály, kompozity, keramika	voda v superkritické fázi	~ 510 °C
Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR	Tepelné	Otevřený	Střední	Elektřina, H <sub>2</sub> , odpadní teplo	Palivo, materiály, produkce vodíku	plynné helium	> 1000 °C

Komerční využití se vzhledem k neprobádané problematice posouvá v čase a dnes se spíše předpokládá až v druhé polovině tohoto století. Podrobněji je o reaktorových systémech IV. generace pojednáno v přílohách 1 až 5 mimo systému LFR, který je uveden v kapitole 2.5.1.

### **2.5.1 Olovem chlazený rychlý reaktor LFR (Lead-Cooled Fast Reactor)**

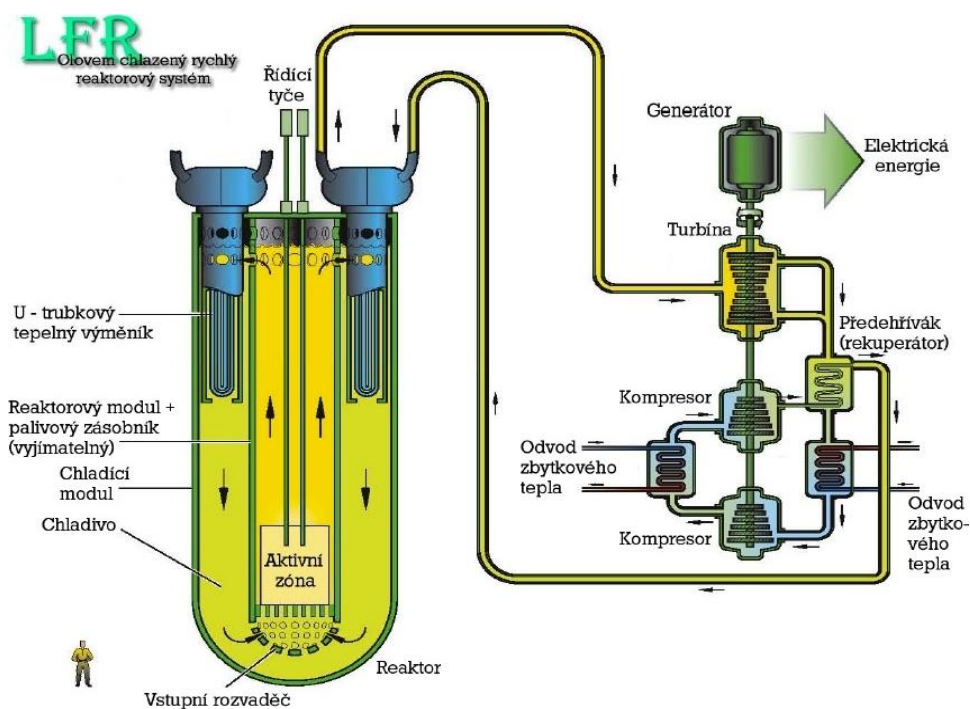
Jeden z reaktorů IV. generace bude chlazen přirozeným prouděním eutektické slitiny olovo – bismut nebo pouze olovem s běžnou pracovní teplotou na výstupu okolo 550 °C. Vzhledem k vysoké teplotě varu olova (cca 1750 °C) je zaručen nízký provozní tlak (cca 0,1 MPa). Olovo má nízkou teplotu tání (cca 327 °C) a málo absorbuje neutrony. Chladivo tedy nefunguje jako moderátor a reaktor je nazýván rychlým. Jejich výhodou je schopnost převést v přírodě se více vyskytující  $U^{238}$  na štěpný produkt tak, že se ho více vyrobí, než spotřebuje na provoz samotného reaktoru. Pro větší jednotky se předpokládá nucená cirkulace chladiva. Bude se jednat o uzavřený palivový cyklus. V sekundárním okruhu bude cirkulovat voda v podobě přehřáté páry.

S tímto druhem chladiva jsou získány zkušenosti hlavně z ruských a amerických jaderných ponorek, kde je tento proces využíván. Reaktory by se měly nabízet v několika velikostech: od malých jednotek až po velké soustavy. Nejmenší z nich budou určeny pro malé elektrické sítě a rozvojové země. Výměna paliva se odhaduje až na 15 - 20 let. V myšlenkách odborníků utkvěla představa tovární výroby jaderných reaktorů, která by neumožnila přístup nikomu (dokonce ani provozovateli) k jadernému palivu. Systém LFR (viz obr. 3) je určen k výrobě elektřiny a v dlouhodobém horizontu, po vyřešení problematiky se zvýšením teploty na výstupu na hodnotu 800 °C s ohledem na vývoj speciálních materiálů, se počítá s využitím ve vodíkovém cyklu a k výrobě pitné vody.

Elektrický výkon závisí na velikosti jaderné jednotky. Měl by však být od 50 MW pro „bateriový“ systém a do 1200 MW pro monolitické elektrárny. Účinnost se předpokládá pro „bateriový“ systém okolo 40 % a pro monolitické elektrárny přibližně 33 %. S vyšším elektrickým výkonem by měla účinnost mírně klesat. Olovo má velmi nízkou reaktivitu se vzduchem a vodou, avšak je třeba dořešit otázku týkající se jeho

toxicity a korozních účinků. LFR neprodukuje nebezpečné štěpné prvky možné ke zneužití v jaderných zbraních. V interakci s ozářením a vysokými teplotami může dojít k nežádoucímu porušení konstrukčních materiálů a k ohrožení provozu. Vnitřek reaktoru by měl být pokryt materiálem slučitelným jednak s chladivem, a také se směsí nitridů uranu a plutonia jako palivem (MOX), v závislosti na životnosti reaktoru. Odolnost pokrytí paliva vůči radiaci by měla být minimálně do příští výměny paliva. Feritická ocel pro nízkoteplotní alternativu je uspokojivá stejně tak jako současné korozivzdorné oceli, zatímco u varianty vysokoteplotní se nabízí SiC nebo ZrN kompozity anebo keramické povlaky. Cílem je vysoká životnost a levná výroba.

Mezi největší přednosti LFR systému se zařazuje udržitelnost, a to z důvodu uzavřeného palivového cyklu a použití vsázky s dlouhou dobou života. Brání zneužití jaderného odpadu a je kladně ekonomicky hodnocen. O tento systém převažuje zájem především v USA a Rusku. Stále však zbývá dořešit mnoho otázek jako vnitřní uchycení reaktoru a technika výměny paliva, jelikož vnitřní prostor reaktoru a paliva bude zanořen v hustém chladivu. V současnosti se odborníci spíše přiklání k variantě LFR kolem teploty 550 °C, jako je tomu v případě navrhované stavby prototypového reaktoru v Rumunsku. [3, 5 – 7]



Obr. 3 Olovem chlazený rychlý reaktorový systém LFR [6]

### 3. UVAŽOVANÉ MATERIÁLY PRO JADERNÝ REAKTOR LFR

Materiály jaderných reaktorů generace IV budou odlišného složení oproti svým předchůdcům, aby se zaručila dlouhodobá bezpečnost provozu budoucího reaktoru. Tyto konstrukční materiály budou muset vydržet mnohem vyšší teploty, vyšší neutronové dávky a nesmírně korozivní prostředí, které jsou mimo zkušenosti stávajících jaderných elektráren. Vlastnosti materiálu závisí na specifických provozních podmínkách. Proto materiál vhodný pro jeden reaktorový systém GIV nemusí být použitelný u jiného provedení (viz tab. 2).

Tab. 2 Přehled různých kandidátů konstrukčních materiálů pro reaktory GIV [15]

Reactor system	F-M steel	Austenitic S.S.	ODS steel	Ni-base alloys	Graphite	Refractory alloys	Ceramics
GFR	P	P	P	P	–	P	P
Pb-LFR	P	P	S	–	–	S	S
MSR	–	–	–	P	P	S	S
SFR	P	P	P	–	–	–	–
SCWR	P	P	S	S	–	–	–
VHTR	S	–	–	P	P	S	P

P = primary option, S = secondary option.

Na počátku 50. let byla spuštěna první jaderná elektrárna v SSSR. Starší literatura věnovaná mechanickým vlastnostem ocelí o vysokém obsahu chromu v kontaktu s olovem a jeho slitinami je v podstatě ruského původu, nicméně složitý výzkum interakce materiál – tekuté olovo či Pb-Bi (LBE), trvajícím již od dob ruských jaderných ponorek v 50. letech minulého století, bude ještě náročný.

Odborníci na problematiku reaktorů LFR navrhli dva druhy ocelí, které by měly být využity. Jedná se o feriticko-martenzitickou ocel (T91) a austenitickou korozivzdornou ocel (A316L). S těmito ocelmi jsou získány velké zkušenosti jak v energetice, tak i mimo ní. Proto se předpokládají příznivé jaderné vlastnosti i v interakci s tekutým olovem (či LBE), jako například nízká smáčivost, křehnutí vlivem tekutých kovů (LME) a bobtnání, stabilita mechanických vlastností a tečení aj. (viz kap. 3.1). V projektu s rozpočtem 5,7 milionů eur na území Rumunska se uvažuje o zkušebním

reaktoru LFR pod názvem ALFRED (Advanced Lead-cooled Fast Reactor European Demonstrator). Reaktor bude mít palivo pokryto ocelí T91 nebo ocelí 15-15Ti navržené do maximální teploty 550 °C. Hlavní reaktorová nádoba je projektována z austenitické korozivzdorné oceli A316L a materiálem absorpčních tyčí by měl být B<sub>4</sub>C. Chemické složení ocelí T91, 15–15 Ti a A316L je uvedeno v tabulce 3. [10, 15 - 17]

Tab. 3 Chemické složení prvků v oceli v hmotnostních procentech [15, 21]

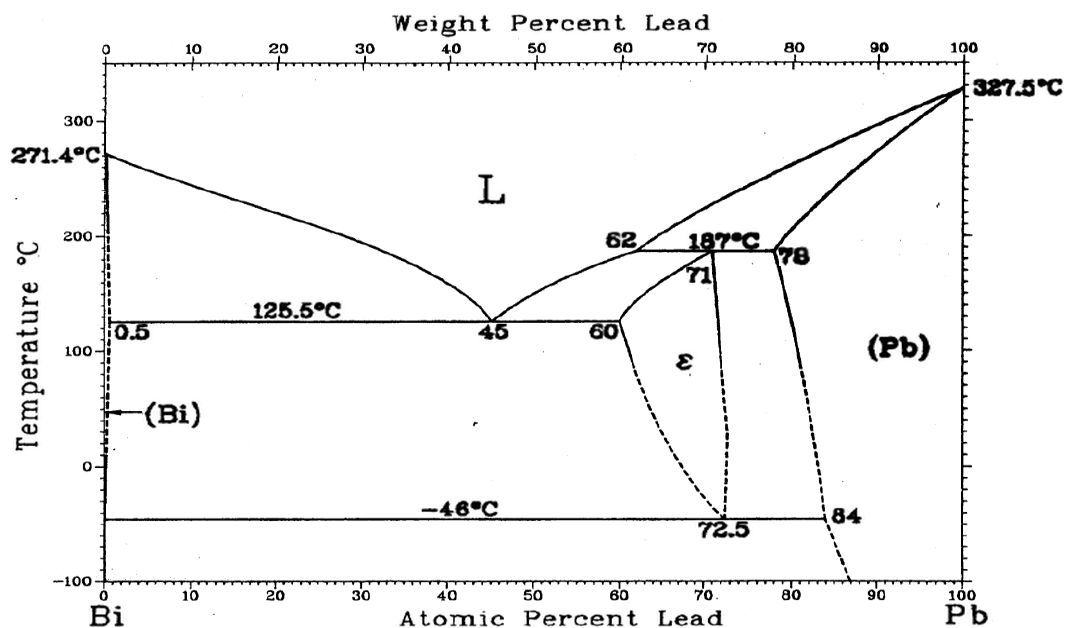
Ocel	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ti	V	W	Al	Nb	N
<b>T91</b>	bal.	0,10	8,90	0,10	0,90	0,40	0,20	0,06	0,01	0,20	0,01	0,01	0,06	0,04
<b>15-15Ti</b>	bal.	0,10	15,95	15,40	1,20	1,49	0,52	0,03	0,44	0,04	0,01	0,02	-	0,01
<b>A316L</b>	bal.	0,02	16,73	9,97	2,05	1,81	0,67	0,23	0,01	0,07	0,02	0,02	-	0,03

### 3.1 Interakce tekutého kovu s materiálem

V oblasti interakce tekutého kovu s konstrukčním materiálem, jako je tomu v případě chlazení tekutým olovem v reaktorovém systému LFR, je zapotřebí brát v úvahu základní mechanické, fyzikální, korozní a technologické vlastnosti konstrukčních materiálů pro danou aplikaci s přihlédnutím k radiačnímu a teplotnímu prostředí v provozu.

Chemické složení olova nebo tekutého kovu obecně je důležité pro provozní podmínky jaderného systému. V důsledku ozáření může dojít ke kontaminaci konstrukčních materiálů, což může mít vliv na fyzikální parametry reaktoru. Obsah některých prvků může mít vliv na řízení jaderného procesu nebo vést k ulpívání na povrchu součástí. Mezi hlavní zdroje nečistot těžkých tekutých kovů patří nečistoty způsobené rafinací, produkty koroze a eroze způsobené interakcí s konstrukčním materiálem, interakcí s plynem v jaderném okruhu nebo produkty z jaderného štěpení.

Eutektické složení LBE vykazuje vysoké rozpouštění prvků konstrukčních ocelí a má značné korozní vlastnosti, než se předpokládá u olova. Výhodou však je mnohem nižší teplota tání eutektika, která při 45 at.% Pb činí jen 125,5 °C (viz obr. 4) oproti teplotě tání olova 327,4 °C.



Obr. 4 Fázový diagram Pb – Bi [10]

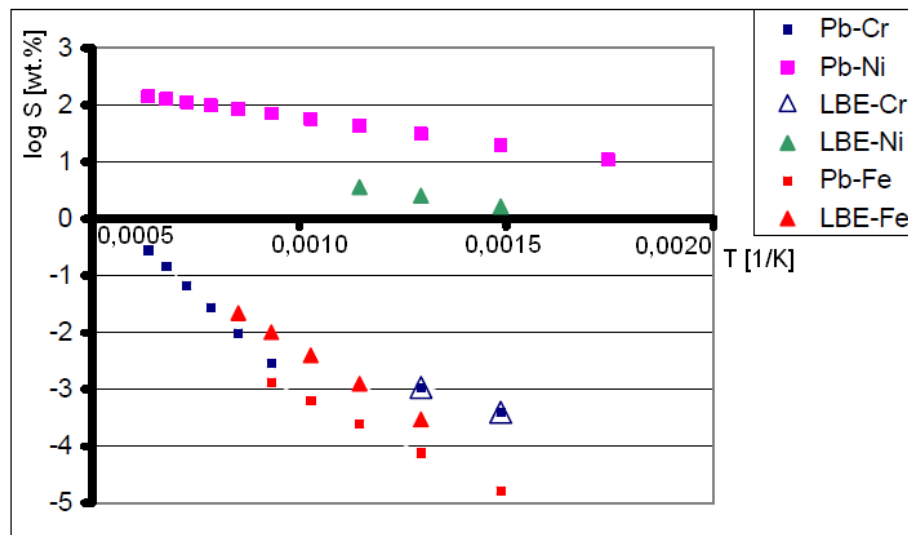
Kompatibilita konstrukčních materiálů kladena v prostředí těžkých tekutých kovů zahrnuje mechanickou a korozní (rozpuštění, oxidace, eroze) odolnost se současným vlivem radiace. Obecně účinkem radiace dochází v materiálu ke změnám vlastností, které závisí na samotném ozařovaném materiálu (chemické složení, vnitřní struktura, vazba mezi atomy) a vlastnostech záření (druh a energie záření) závislé na teplotě a době procesu. Vzniká velké množství bodových poruch vakance – intersticiál, což vede ke změnám vlastností materiálu a urychlení tečení a růstu dutin (swelling – bobtnání). Například dojde ke zvýšení tvrdosti, pevnosti, poměru  $R_e/R_m$  a přechodové teploty a naopak ke snížení tažnosti a houževnatosti.

Musí se ještě vyřešit mnoho problémů, se kterými se teprve odborníci seznamují a ze kterých vyvozují závěry. Veřejně je známo opravdu málo odborných znalostí ohledně interakce materiál – tekutý kov utajovaných v Rusku a proto je nezbytný další výzkum. [1, 8 a 10]

### 3.1.1 Rozpuštění

Při interakci mezi konstrukčním materiálem a chladivem může dojít k chemické reakci nebo výměně nečistot (například kyslík, dusík, uhlík), které mohou způsobit

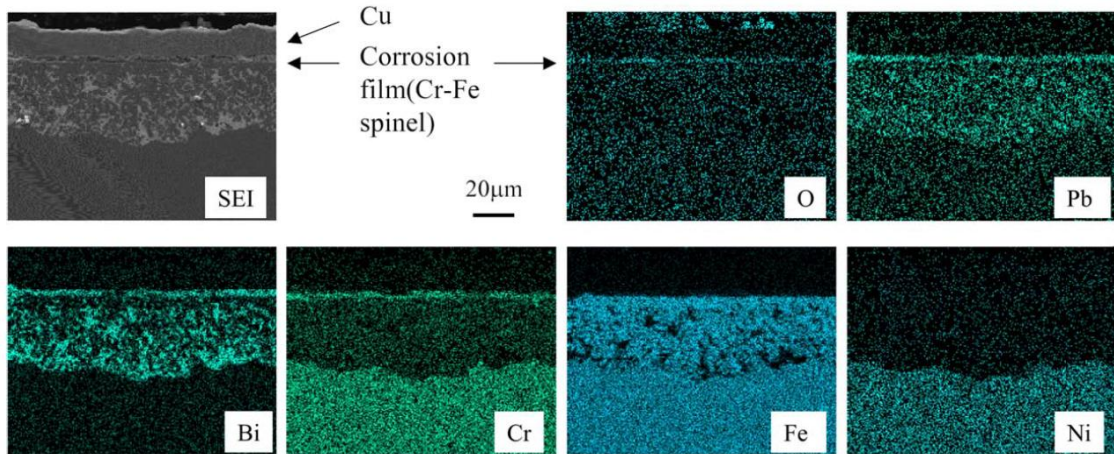
problémy. Jde o korozi, při níž dochází k rozpouštění prvků v materiálu, jako v případě niklu u austenitické korozivzdorné oceli. Rychlost rozpouštění klesá s časem až do bodu nasycení. Lze tedy omezit korozní hodnotu volbou vhodného materiálu s prvky o nízké rozpustnosti nebo nasycením tekutého kovu ještě před kontaktem s konstrukčním materiálem. Rozpustnost prvků v hmotnostních procentech (wt.%) v kapalném olovu v závislosti na teplotě pro chrom, nikl a železo ukazuje obrázek 5. Austenitické oceli jsou náchylné k rozpouštění niklu, před chromem a železem. Rozpustnost železa v kapalném olovu je menší než v eutektiku LBE. Se vzrůstající teplotou roste rozpustnost prvků v oceli, ale také difuzivita.



Obr. 5 Rozpustnost chromu, niklu a železa v kapalném olovu a eutektiku Pb-Bi v závislosti na teplotě [10]

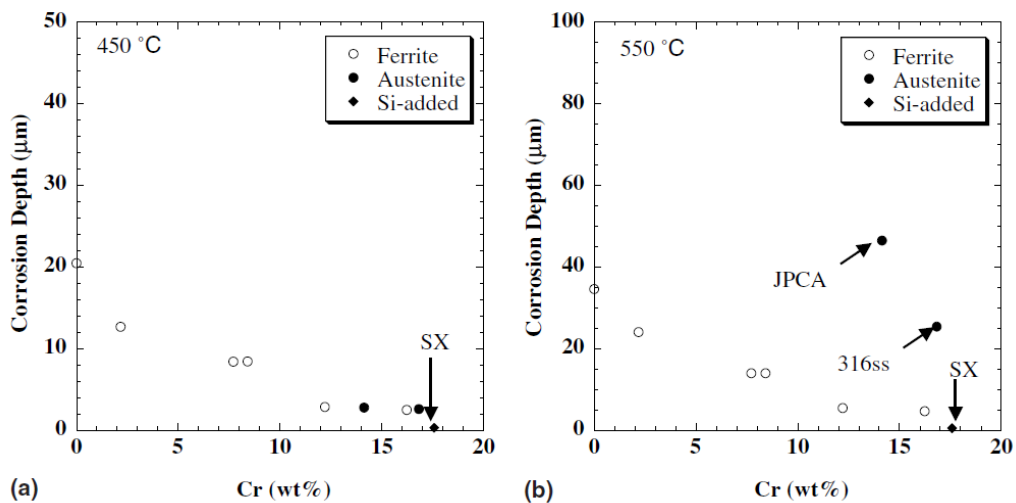
Na obr. 6 je znázorněna EDX analýza austenitické korozivzdorné oceli JPCA (14Cr- 16Ni- 2Mo) v LBE při teplotě 550 °C po dobu 3000 h, která byla pokryta mědí pro ochranu před korozi při leštění. Bylo zjištěno rozpouštění niklu do taveniny a tvorba tenké oxidické korozní vrstvy obohacené chromem, železem a kyslíkem na povrchu materiálu. V niklem ochuzené oblasti došlo k feritizaci materiálu, kde došlo k proniknutí olova a bismutu do oceli.





Obr. 6 EDX analýza průřezu austenitické korozivzdorné oceli JPCA po expozici ve statické kapalině Pb-Bi při 550 °C po 3000 h [11]

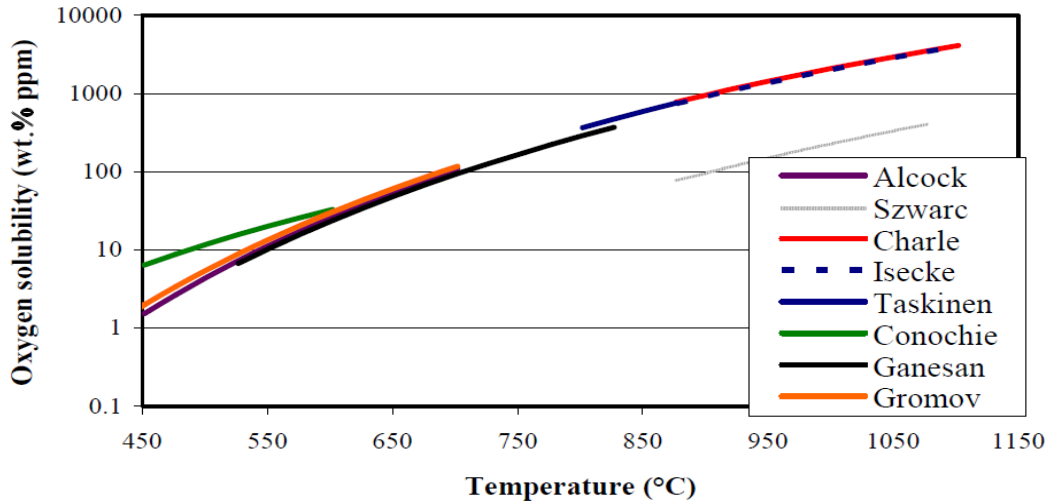
U austenitických a feriticko-martenzitických (F-M) ocelí se hloubka koroze snižuje s rostoucím obsahem chromu v oceli do 450 °C. Toto platí u F-M ocelí i do teploty 550 °C, nikoliv však pro austenitické oceli, u kterých dochází k feritizaci. Hloubka koroze feritické, austenitické a austenitické oceli legované křemíkem (SX) v závislosti na obsahu chromu a teplotě je na obrázku 7. Bylo prokázáno, že se na oceli SX s přidavkem 4,8 % křemíku, tvoří tenké oxidické vrstvy SiO<sub>2</sub>, které brání rozpouštění niklu do kapalného olova a feritizaci austenitické oceli. [10 – 12]



Obr. 7 Vztah mezi hloubkou koroze a obsahem chromu v oceli v kapalném LBE při 450 °C (a) a při 550 °C (b) [11]

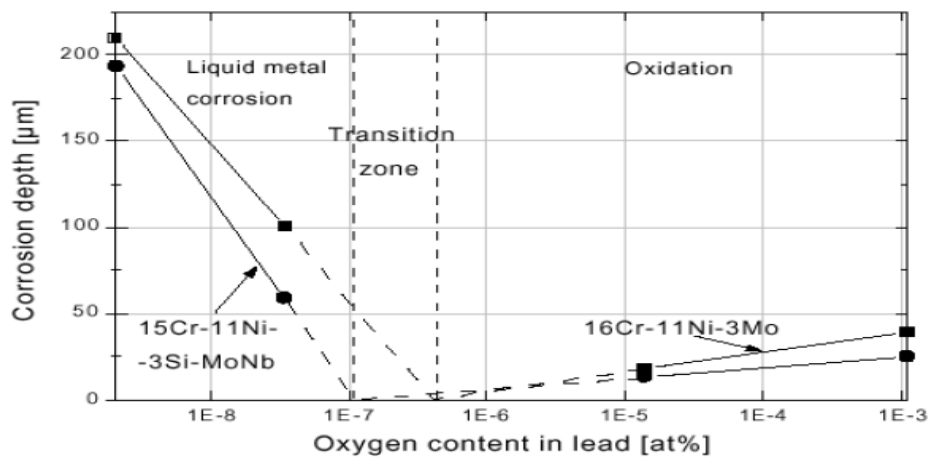
### 3.1.2 Oxidace

Koncentrace kyslíku v tekutých slitinách olova je klíčovým parametrem pro korozi konstrukčních materiálů. Vyhodnocená data od různých autorů ukazují, že se vzrůstající teplotou kapalného olova vzrůstá rozpustnost kyslíku v olověné lázni (viz obr. 8).



Obr. 8 Rozpustnost kyslíku v kapalném olovu v závislosti na teplotě [10]

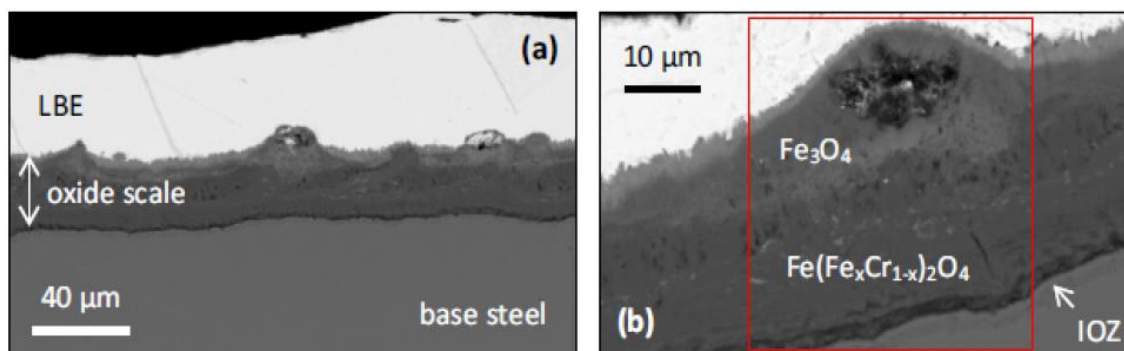
Kyslík v chladivu podporuje vznik oxidů na povrchu materiálů, jež působí jako ochranná bariéra proti rozpouštění a penetraci taveniny do materiálu. Na obr. 9 jsou křivky dvou austenitických ocelí při 550 °C po dobu 3000h při různých koncentracích kyslíku v kapalině olova.



Obr. 9 Rozpouštění/oxidace dvou korozivzdorných ocelí v olovu při teplotě 550 °C po dobu 3000 h [10]

Do koncentrace kyslíku cca  $10^{-7}$  až  $10^{-6}$  wt.% dochází ke koroznímu rozpouštění oceli a pronikání olova do materiálu. Při koncentracích vyšší pak nastává oxidace oceli a s ní roste tloušťka vrstvy s časem. Vhodná koncentrace kyslíku v tekutém olovu přispívá ke vzniku ochranné bariéry z oxidických vrstev bránící rozpouštění oceli. Nejvhodnější je taková koncentrace, kdy dochází ke vzniku oxidů na povrchu materiálu, ale zamezuje vzniku oxidů olova. Austenitické oceli jsou obecně náchylnější k rozpouštění.

Nižší obsah kyslíku v tavenině se zapříčiní o rozpouštění niklu a chromu z oceli a o penetraci LBE do materiálu. Za vhodných podmínek (koncentrace kyslíku, teplota, materiál, hydrodynamika kapaliny) dojde ke vzniku dvou až tří vrstev oxidů, především při vyšších koncentracích kyslíku (viz obr. 10). [10, 12]



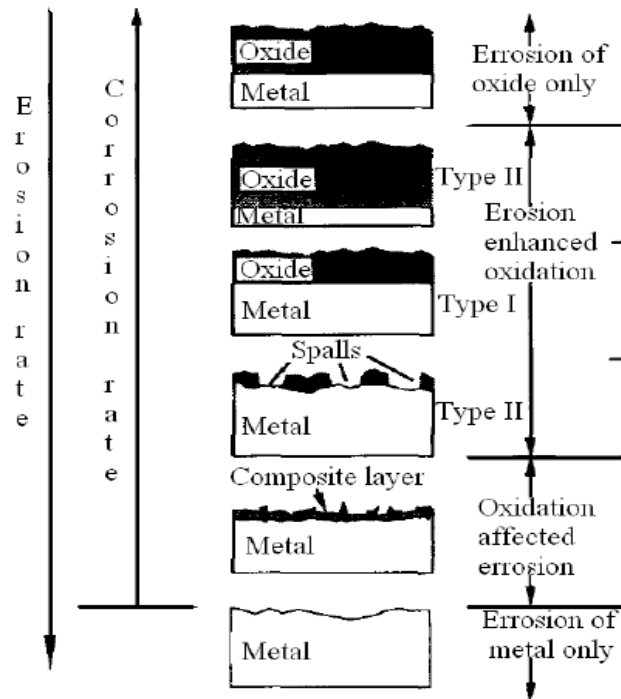
Obr. 10 Oxidická vrstva na oceli T91 tvořena magnetitem, Fe-Cr spinelem a vnitřní oxidickou zónou (IOZ) po expozici ve statickém LBE při 490 °C po 5016 h [12]

### 3.1.3 Eroze

Tam, kde dochází k velkým změnám toku taveniny, vzniká eroze. Jedná se především o ohybová místa, změny tvarů a rozměrů, zábrany atd. Proudící olovo atakuje vytvořenou ochranou oxidickou vrstvou na povrchu materiálu a vyšším smykovým napětím může dojít k jejímu strhnutí. Dojde k další oxidaci a k rychlejší degradaci materiálu. Při vyšší rychlosti toku chladiva a nižší koncentraci kyslíku dochází k erozi v důsledku výskytu částic povrchu materiálu, které jsou unášeny

kapalinou o vysokém tlaku. Erozně – oxidační jevy mohou být rozděleny do čtyř kategorií (viz obr. 11):

- 1) pouze eroze oxidu
- 2) eroze zvýšená oxidací
- 3) oxidace ovlivněna erozí
- 4) pouze eroze materiálu. [10, 12]



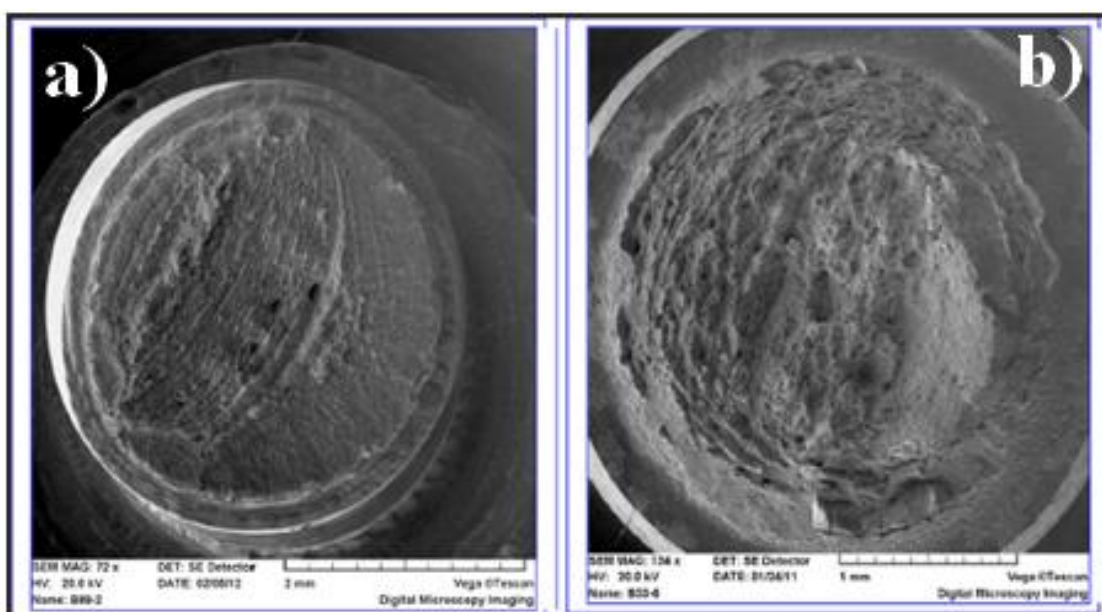
Obr. 11 Erozně – oxidační interakční pochody [10]

### 3.1.4 Křehnutí vlivem tekutých kovů (LME – Liquid Metal Embrittlement)

Křehnutí vlivem tekutých kovů (LME) je definováno jako snížení tažnosti a pevnosti, které může nastat u běžně tvárných kovů při účinku napětí v přímém kontaktu s tekutým kovem. Je to speciální případ křehkého interkrystalického a transkrystalického lomu. Dochází k nukleaci trhlin na povrchu smáčeného materiálu účinkem kapalného kovu a k šíření trhlin směrem do objemu až k prasknutí materiálu.

Předpokladem k LME je: přímý kontakt na atomární úrovni mezi pevnou a kapalnou fází kovů, aplikace zatížení do plastické deformace konstrukčního materiálu

(může být i nižší než je jeho mez kluzu) a existence koncentrátorů napětí. Náchylnost k LME je obvykle nejvyšší v blízkosti teploty tání tekutého kovu a snižuje se se vzrůstající teplotou kapaliny. Na obr. 12a) je patrný křehký lom pokrývající většinu z průřezu lomové plochy při teplotě 350 °C tekutého olova na rozdíl od obr. 12b), kde se křehký lom vyskytuje pouze na okraji lomové plochy při teplotě tekutého olova 400 °C. Vyšší stupeň LME podporuje větší velikost zrna a zejména úplnou absenci oxidické vrstvy na povrchu materiálu. Důležitost koncentrátorů napětí je pro výzkum velmi důležitá, jelikož není možné vyrobit velké součásti s úplně hladkým povrchem. [10, 13]



*Obr. 12 Lomové plochy vzorků oceli T91 se zářezy testovány v kapalině olova při  
a) 350 °C a b) 400 °C [13]*

### **3.2 Pokrytí jaderného paliva reaktoru LFR**

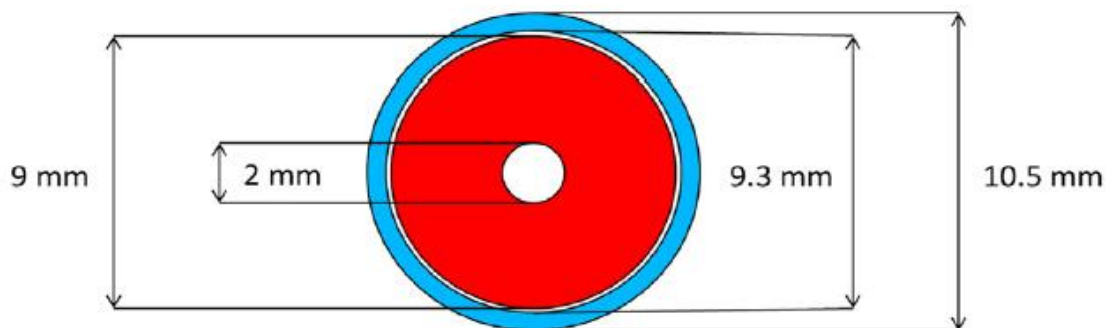
Jedním z hlavních problémů, které mohou nastat při provozu, je porušení palivových proutků, které chrání palivo před stykem s pracovním prostředím. Mohlo by dojít ke kontaminaci kapalného olova jaderným palivem nebo štěpnými produkty, následně k neplánovanému opotřebování, změně vlastností a struktury, a k destrukci ostatních komponent jaderného reaktoru související s neočekávanými havarijními stavy při provozu elektrárny. K dobré korozní odolnosti v daném prostředí musí materiál

palivového pokrytí také splňovat dobrou odolnost proti tečení. Jako součást palivového článku musí mít nízký absorpční průřez, aby nedocházelo ke snížení reaktivity. Vysokou tepelnou vodivost pro odvod tepla z vnitřku palivového proutku. Musí mít vysokou pevnost, rozměrovou stabilitu a dostatečnou životnost.

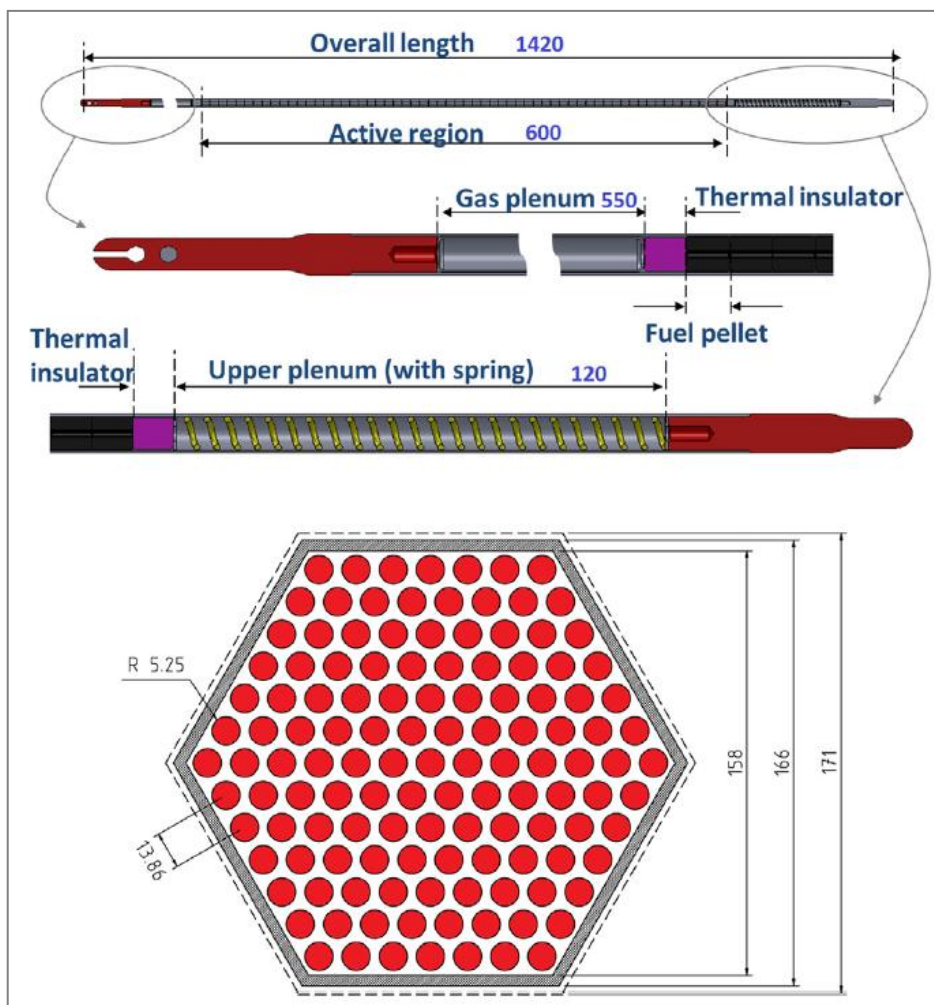
Pro pokrytí jaderného paliva se v dosavadních jaderných reaktorech používají slitiny zirkonia, hliníku, hořčíku, beryllia a v rychlých reaktorech austenitické oceli. Zirkonium má nízký absorpční průřez, dostatečnou plasticitu (žíhané až 50 %) a vysokou korozní odolnost, proto jsou jeho slitiny předurčeny k účelům pokrytí jaderného paliva. Mezi jeho značně používané slitiny patří Zircaloy-2 (1,5Sn- 0,15Fe- 0,1Cr- 0,05Ni) a Zircaloy-4 (1,5Sn- 0,2Fe- 0,1Cr). Jsou hojně používané v reaktorech PWR a BWR. Pro srovnání je v příloze 6 uvedena tabulka parametrů a materiálů včetně pokrytí jaderného paliva (cladding) v současnosti nejvíce provozovaných lehkovodních reaktorů a budoucích reaktorů generace IV.

U PWR reaktorů je palivo  $UO_2$  naskládáno v podobě pelet do palivových proutků ze slitin zirkonia, které jsou seskupeny do palivových kazet. Například palivový proutek v JE Dukovany má vnější průměr 9,1 mm a délku necelé 3 m. Tyto rozměry jsou pro každý jaderný reaktor jiné a specifické. K výměně paliva dochází přibližně jednou za 1 až 1,5 roku, kdy je vyměněna čtvrtina až třetina palivových kazet.

U LFR reaktoru ALFRED se počítá s palivem typu MOX (Mixed Oxide Fuel – směs oxidů uranu a plutonia) naskládáno do výšky 600 mm, uzavřeno v pokrytí z oceli T91 (v některých studiích s hliníkovým povlakem nebo z oceli 15–15 Ti). Celkem 127 palivových proutků o vnějším průměru 10,5 mm (viz obr. 13) a délce 1420 mm by měly tvořit palivovou kazetu (viz obr. 14).



Obr. 13 Průřez palivovým proutkem reaktoru ALFRED [17]



Obr. 14 Schéma palivového proutku (nahore) a průřez palivovou kazetou (dole) reaktoru ALFRED s rozměry danými v mm [17]

Teplota palivového proutku by se v prostředí olova měla pohybovat mezi 400 až 550 °C, přičemž teplota paliva uprostřed proutku se bude blížit až ke 2000 °C. Životnost palivového proutku (kazety) musí být delší než vyhoření paliva před výměnou. Poškození materiálu pokrytí paliva neutronovou dávkou se předpokládá až 100 dpa (displacements per atom), tj. každý atom bude ze své mřížkové polohy 100x vyražen do jiné (zirkoniové slitiny pro pokrytí paliva PWR reaktorů odolávají dávkám okolo 80 dpa). Původní projekty počítaly s výměnou paliva za 15 až 20 let, prozatím se ale předpokládá palivový cyklus na 1,25 let s výměnou čtvrtiny paliva. [2, 17 – 19]

### 3.2.1 Návrh vhodných materiálů pro pokrytí jaderného paliva

Jak již bylo zmíněno, jako vhodný materiál pro pokrytí jaderného paliva reaktorů LFR se jeví F-M ocel T91 nebo austenitická korozivzdorná ocel 15–15 Ti.

#### 3.2.1.1 Ocel T91

Ocel T91 (viz příloha 7) je určena pro energetické účely. Její chemické složení je uvedené v tabulce 4. Dle normy DIN WNr. se označuje 1.4903. Ocel má následující tepelné zpracování: normalizační žíhání na teplotu 1050 °C a výdrž na této teplotě po dobu 15 minut (1 mm/ min), chlazení ve vodě na pokojovou teplotu, dále popouštění na teplotu 770 °C po dobu 45 minut (1 mm/ 3 min) a pomalé chlazení na vzduchu. Typická mikrostruktura vyvolaná tepelným zpracováním se skládá z popouštěných lamel martenzitu a feritu o průměrné velikosti zrna 20 μm. Předpokládá se vysoká odolnost proti tečení v důsledku výskytu martenzitické struktury a částic karbidonitridů vanadu a niobu. Při teplotě 600 °C vykazuje mez pevnosti v tahu 330 MPa a tažnost 30 %. Mikrotvrdość oceli je okolo 200 HV. Ocel T91 má vysokou žárupevnost a nízkou plasticitu při tepelném namáhání, vysokou tepelnou vodivost, nízkou teplotní roztažnost (do teploty 550 °C okolo  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), dobré technologické vlastnosti a dobrou svařitelnost. Cena oceli je relativně nízká. [13, 20]

Tab. 4 Chemické složení oceli T91 v hmotnostních procentech [21]

Ocel	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ti	V	W	Al	Nb	N
T91	bal.	0,10	8,90	0,10	0,90	0,40	0,20	0,06	0,01	0,20	0,01	0,01	0,06	0,04

#### 3.2.1.2 Ocel 15 – 15 Ti

Druhým kandidátem materiálu pro palivové proutky je austenitická ocel 15–15 Ti (viz tab. 5). Dle normy DIN WNr. nese označení 1.4970. Její mikrostruktura je austenitická se zbytky feritu. Titan tvoří precipitáty především uvnitř zrn, které stabilizují ocel a zvyšují odolnost vůči swellingu. [12]



Tab. 5 Chemické složení oceli 15–15 Ti v hmotnostních procentech [21]

Ocel	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ti	V	W	Al	Nb	N
15-15Ti	bal.	0,10	15,95	15,40	1,20	1,49	0,52	0,03	0,44	0,04	0,01	0,02	-	0,01

### 3.2.1.3 Ocel A316Ti

Vedle slitiny T91 se pro opláštění jaderného paliva pro rychlé reaktory uvažuje o austenitických korozivzdorných ocelích modifikovaných titanem, jako je 15 – 15 Ti, kde titan hraje důležitou roli při odolnosti proti swellingu. Nanočástice titanu vykazují dobrou rozměrovou stabilitu při ozařování. V této práci je navržena jako vhodný kandidát pro pokrytí jaderného paliva ocel A316Ti (viz tab. 6 a příloha 8) dle normy ASTM. Norma DIN WNr. označuje tuto ocel 1.4571. Ocel má dobré zpracovatelské vlastnosti, zaručenou svařitelnost, výbornou korozní odolnost a mechanické vlastnosti i za zvýšených teplot. Teplotní roztažnost oceli do teploty 550 °C je  $18,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ocel je vhodná pro použití v agresivních prostředích. Nachází rozsáhlé použití v chemickém, energetickém, papírenském a potravinářském průmyslu jako materiál pro hřídele, ucpávky, regulační ventily aj. Jedná se o běžně dostupnou ocel s relativně nízkou cenou. [14, 22]

Tab. 6 Chemické složení oceli A316Ti v hmotnostních procentech [22]

Ocel	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ti	V	Co
A316Ti	bal.	0,02	17,13	10,58	1,90	2,02	0,46	0,49	0,16	0,10	0,08

### 3.2.2 Návrh vhodných tenkých vrstev pro pokrytí jaderného paliva

Vzhledem k náročnému a časově dlouhému vývoje nových slitin je vhodnější aplikace vhodných vysokoteplotních vrstev, které vytvoří bariéru mezi kapalným kovem a konstrukčním materiálem při zachování vlastností základního materiálu.

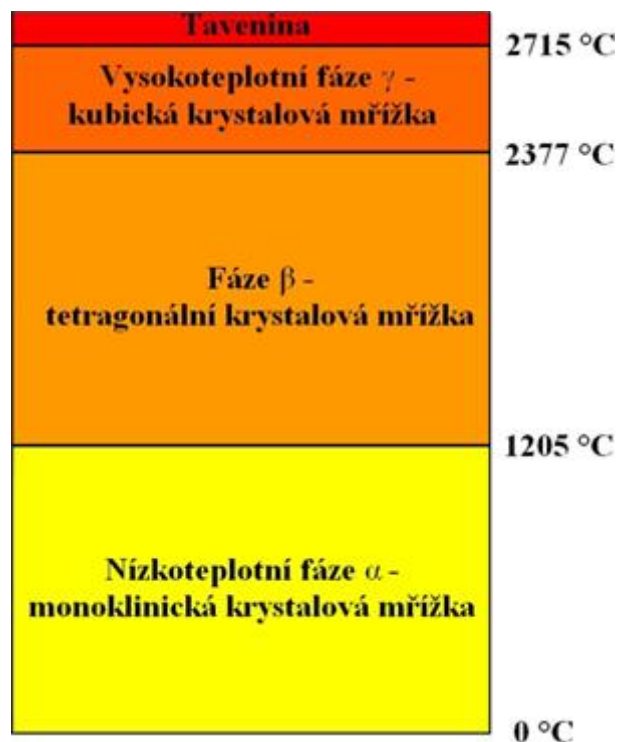
V této kapitole jsou uvedeny základní vlastnosti vysokoteplotních tenkých vrstev, které mohou nalézt využití na povrchu materiálu určeného pro pokrytí jaderného paliva. Depozice vhodných tenkých vrstev může prodloužit životnost palivových proutků při vzájemném působení s kapalným olovem bez znatelného snížení štěpné reakce. Mělo by se jednat o tenké vrstvy, které v kontaktu s kapalným kovem tvoří stabilní oxidy bránící rozpouštění prvků z konstrukčního materiálu.

### 3.2.2.1 Vrstvy oxidu zirkoničitého $ZrO_2$

Zirkonium je tvrdý, stříbřitě lesklý kov extrémně odolný proti korozi (louhům a kyselinám s výjimkou HF) v důsledku tvorby stabilní oxidické vrstvy na povrchu. Oxid zirkoničitý vyniká především svou vysokou teplotou tání, která se pohybuje kolem 2715 °C. Vyskytuje se ve 3 modifikacích, což značně zneprůjemňuje jeho využití. Nízkoteplotní stabilní  $\alpha$  fáze s monoklinickou krystalovou mřížkou se mění v  $\beta$  fázi s tetragonální krystalovou mřížkou při teplotě 1205 °C. Z nestabilní fáze  $\beta$  do vysokoteplotní fáze  $\gamma$  s krychlovou krystalickou mřížkou přechází  $ZrO_2$  při teplotě 2377 °C. Problémem vysokoteplotního chování je změna hustoty jednotlivých fází, přičemž nejvyšší hustotu (kolem 6,1 g/cm<sup>3</sup>) má vysokoteplotní kubická fáze  $\gamma$ . Překročením přechodové teploty dojde k fázové přeměně a k porušení materiálu v podobě prasklin vlivem difference hustot jednotlivých fází. Aby se zabránilo těmto nesnázím, stabilizuje se vysokoteplotní fáze  $\gamma$  prostřednictvím 3 až 5 % oxidu yttritického ( $Y_2O_3$ ), kdy fáze  $\gamma$  zůstává stabilizovaná až do pokojové teploty.

Keramika oxidu zirkoničitého má vynikající odolnost proti atmosférické korozi i korozi v kyselinách, dobrou houževnatost a chemickou stabilitu. Jako konstrukční keramika se vyznačuje vysokou pevností v ohybu a tvrdostí okolo 1300 HV. Nízká tepelná vodivost okolo 2 W/m·K dělá z této keramiky v podstatě tepelný izolátor. Teplotní roztažnost do teploty 550 °C v hodnotě  $10 - 12,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  je důležitá vzhledem k diferencí mezi vrstvou a substrátem při tepelné expozici. Špatná odolnost tepelným šokům komplikuje její využití. Značnou nevýhodou zirkoniové keramiky je polymorfismus v závislosti na teplotě, který se ve většině případů potlačuje právě stabilizací  $Y_2O_3$  (viz obr. 15).

Zirkoniová keramika a obecně zirkonium nachází uplatnění v jaderném průmyslu. Slitiny zirkonia jsou využívány k pokrytí jaderného paliva (viz kap. 3.2). Uplatnění nachází v konstrukci proudových motorů, v chemickém průmyslu, mikroelektronice a optice. Transparentnosti kubické fáze  $ZrO_2$  je využito jako náhražky diamantu ve šperkařství.



Obr. 15 Fázové přeměny oxidu zirkoničitého v závislosti na teplotě

Značný důraz je věnován samotné přípravě a způsobu depozice tenkých vrstev  $ZrO_2$ , jelikož má na výsledné vlastnosti největší vliv. Byly provedeny různé studie v závislosti na parametrech depozičního procesu. Jednou z nich byla závislost na teplotě substrátu při radiofrekvenčním (RF) magnetronovém naprašování v reaktivní atmosféře a použití zirkoniového terče. Zjistilo se, že vrstvy při teplotě substrátu do 250 °C byly amorfní. Za to při teplotě 550 °C byly vrstvy monoklinické s menším množstvím tetragonální fáze.

Další experiment vedl k zjištění, že při magnetronovém naprašování DC zdrojem, teplotě depozice do 100 °C, pracovním tlaku 10 Pa, vzdálenosti terč – substrát 40 mm, hustotě výkonu na terči 1,0 – 1,5  $W/cm^2$  a obsahu kyslíku 40 % dochází k tvorbě monoklinické a tetragonální (nebo kubické) fáze. Při jiných koncentracích kyslíku jsou tenké vrstvy monoklinické. Velikost krystalů klesá s rostoucím obsahem kyslíku v depoziční aparatuře.

Jiná práce ukazuje na skutečnost, že větší vzdálenost terč – substrát, při DC reaktivním naprašování, vede k menší drsnosti a menší velikosti krystalů, což přispívá k lepší biokompatibilitě povrchu  $ZrO_2$  s apatitem.

Jednou z teoretických možností bylo zkoumání přídavku inhibitorů zirkonia do olověné lázně, ve které se zirkonium rozpouští a tvoří na konstrukčním materiálu ochrannou vrstvu. Tato varianta se však prozatím neukázala jako prospěšná. [23 – 25]

### 3.2.2.2 Vrstvy na bázi FeCrAlY

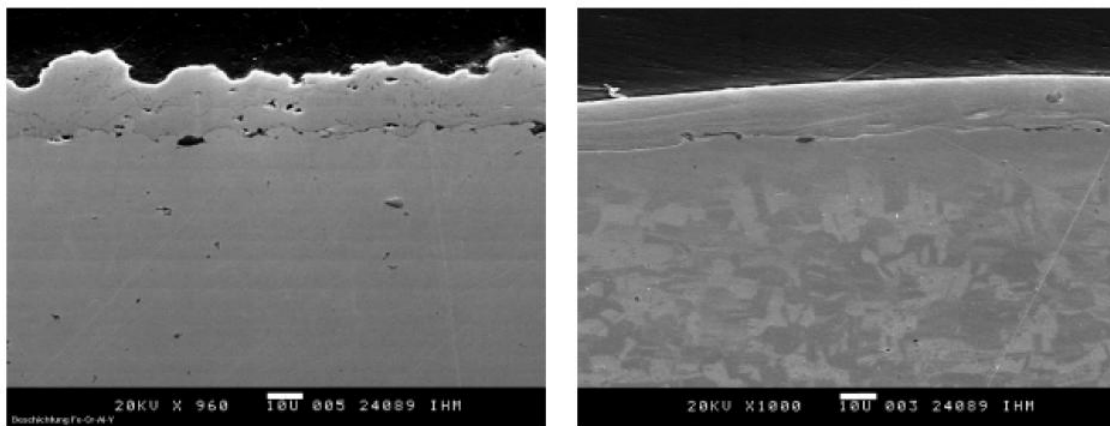
FeCrAlY tvoří stabilní oxidickou vrstvu na povrchu v podobě  $Al_2O_3$ . Musí však mít dobrou přilnavost k povrchu oceli, které není dosaženo snadno. Chrom způsobuje zvýšení tepelné odolnosti a houževnatosti. Částice yttria vykazují dobrou stabilitu při ozařování, zvyšují oxidační a korozní odolnost a snižují zbytkové napětí ve vrstvě.

Povlaky se vyrábí především plazmovým nástřikem vysokou rychlostí s pomocí okysličeného paliva (High Velocity Oxygen Fuel – HVOF). Touto metodou však vzniká velké množství nežádoucích pórů, které snižují tepelnou vodivost vrstvy. Vylepšená technologie zahrnuje nejprve LPPS proces (Low Pressure Plasma Spraying) a poté přetavování povlaku laserem (tzv. GESA proces) v komoře s inertní atmosférou za účelem homogenizace mikrostruktury povlaku, odstranění pórovitosti, snížení tloušťky povlaku (z přibližně 300  $\mu m$  na 50-70  $\mu m$ ) a vytvoření silnější adheze přetavené vrstvy s částečně přetaveným substrátem. Povrch povlaku tvoří dvě oblasti. První oblast je tvořena oxidy Al a Y, druhou oblastí je kovová oblast Fe a Cr. Nepříznivým vlivem je tepelné ovlivnění základního materiálu. Plazmové nástřiky FeCrAlY povlaků (viz obr. 16) se běžně používají pro lopatky turbín a tepelné izolace. V automobilovém průmyslu se na bázi křemíku uplatňují pro zvýšení odolnosti proti opotřebení a korozi.

První testy povlaků FeCrAlY v proudícím kapalném olovu při 700 °C po 13 000 hodinách nevykazovaly žádné viditelné porušení. Dále například po 1000 h expozici při 600 °C vznikla na povrchu vhodná a silná oxidická vrstva tvořena  $Al_2O_3$  (již po přetavení laserem), vrstvy oxidů  $Fe_3O_4$  a spinelem Fe-Cr-Al. Chemické složení prášku v wt.% před nástřikem bylo: bal. Fe - 15,50Cr - 7,60Al – 0,44Y – 0,04Ni – 0,01Co.

V současnosti se povlaky FeCrAlY nanáší metodou plazmového nástřiku, která je velmi drahá a neperspektivní. Vrstvy by však mohly být připravovány metodou PVD magnetronovým naprašováním o více magnetronech, kterou by se zajistila vyšší adheze, menší tloušťka vrstvy a vyšší kompaktnost vrstev bez tepelného ovlivnění substrátu.

Technologie by vyžadovala speciálně upravené magnetrony vzhledem k feromagnetickému terči v podobě železa či slitiny Fe-Cr. [10, 26]



*Obr. 16 Povlak FeCrAlY na korozivzdorné oceli po plazmatickém LPPS nástřiku vlevo a po LPPS + GESA procesu vpravo [10]*

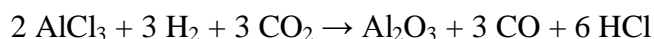
### 3.2.2.3 Vrstvy oxidu hlinitého $Al_2O_3$

Povrch hliníku se samovolně pasivuje na vzduchu tenkou vrstvou na bázi oxidické keramiky  $Al_2O_3$ , která zamezuje korozi materiálu. Totéž platí při zvýšených teplotách v prostředí tekutého olova. Vysoká tepelná a chemická stabilita včetně výborných mechanických vlastností by mohla být předpokladem k použití v jaderných reaktorech typu LFR. V reaktoru ALFRED se uvažuje o povrchové úpravě palivových proutků hliníkováním za vzniku právě  $Al_2O_3$  vrstvy.

Nejvýznamnější je nízkoteplotní stabilní fáze  $\alpha$ , která vyniká vysokou chemickou a oxidickou odolností, a také odolností proti abrazi a erozi. Má vysoký bod tání při 2015 °C a hustotu blížící se 4 g/cm<sup>3</sup>. Tvrdost si udržuje i za vysokých teplot, přičemž za pokojové teploty je nad hranicí 2000 HV. Youngův modul pružnosti 378 GPa korundové keramiky převyšuje mnohé oceli. Tepelné vlastnosti jako žáruvzdornost, vysoká tepelná vodivost a odolnost proti tepelným šokům jsou velmi žádoucí pro navrhovanou aplikaci. Teplotní roztažnost  $Al_2O_3$  je přibližně  $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . [23, 32 a 34]

Výborné odolnosti a vysoké otěruvzdornosti se využívá k depozici tenkých vrstev na nástroje z řezné keramiky nebo jako brusný materiál. Dále se  $Al_2O_3$  využívá jako abraziva a k účelům biokeramiky nebo elektroniky.

Tenké vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obvykle připravují metodou CVD vyjádřenou rovnicí:



při optimální teplotě  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  a nízkém tlaku cca  $100\text{ Pa}$ . Aby se zamezilo ovlivnění substrátu účinkem vysokých teplot, lze připravovat tenké vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  způsoby PVD reaktivním magnetronovým napařováním nebo napařováním. Ukázalo se jako vhodné přidávat stabilizační prvek v podobě chromu ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), který spolu s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vytváří krystalickou fázi. Vlastnosti výsledné směsné vrstvy jsou podobné čistému krystalickému  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (viz obr. 17). Dalším výrazným hlediskem je nízký pracovní tlak, který vede ke zvýšení energie částic dopadajících na substrát. Depoziční rychlosti nízkoteplotní  $\alpha$  fáze jsou velmi nízké pro průmyslové využití a proto se neustále pracuje na vyladění depozičního procesu. [32 – 34]



*Obr. 17 Porovnání vzhledu povrchu směsné vrstvy  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  s různým podílem Cr [33]*

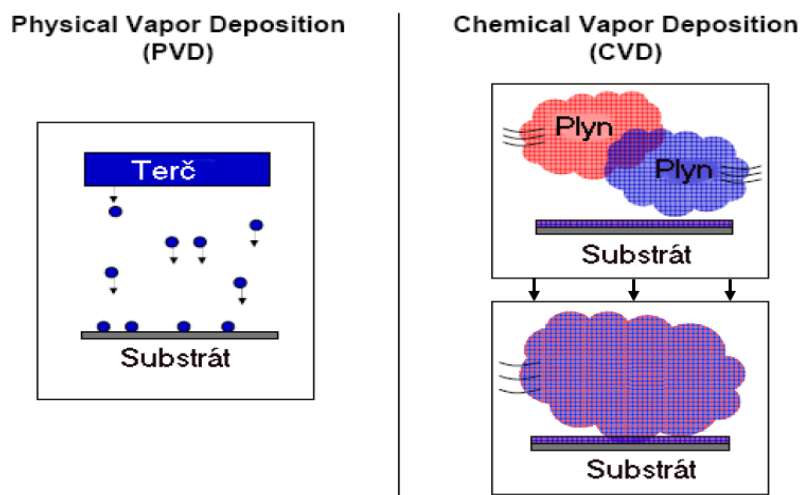
## 4. DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV

Značně ovlivňujícím faktorem užitečných vlastností materiálů je dán stavem jejich povrchu. Povrch tvoří rozhraní mezi materiálem a okolním prostředím. Je důležitý z hlediska šíření trhlin, odolnosti proti korozi, tření, opotřebení, vzhledu atd. To vše se odráží na konstrukci, spolehlivosti, životnosti a ceně dané součástky, na kterou jsou kladeny specifické vlastnosti. Mnohdy není možné získat žádanou komponentu z objemového materiálu s předem definovanými vlastnostmi, rozměry a tvary za přijatelných ekonomických podmínek. Lze však vytvořit součást kombinací různých vlastností základního materiálu a jeho povrchu. V této práci se tím konkrétně myslí zvolený základní materiál (substrát) s vhodně nanesenou tenkou vrstvou jiného materiálu. Při výběru vhodné depoziční techniky a volbě náležitých depozičních parametrů lze připravit tenké vrstvy i pro jaderné průmyslové aplikace. Je však zapotřebí brát v úvahu mnoho faktorů co se týče povrchu substrátu, chemického složení, odlišných vlastností vrstvy a základního materiálu, adheze, tloušťky vrstvy apod. Připravené vrstvy se však musí ještě dále zkoumat na experimentálních zařízeních, zda splní svůj účel pro potřeby dané aplikace či nikoliv.

Vrstva je dána chemickým složením, vlastnostmi, homogenitou a tloušťkou. Výsledné vlastnosti vrstvy jsou určeny druhem depozice a jeho parametry a také přípravou základního materiálu, která je velmi důležitá před samotným nanášením. Jedná se o přípravu základního materiálu tak, aby vznikla úplná adheze vrstvy k základnímu materiálu a nedocházelo tak k degradaci systému. Příprava zahrnuje úpravy povrchu a hran, chemické a iontové čištění substrátu.

Charakteristická tloušťka tenkých vrstev se pohybuje v řádu několika  $\mu\text{m}$  (1 až 100  $\mu\text{m}$ ). Vrstvy je možné připravit jedno či vícevrstvé, gradientní nebo kompozitní. Procesy vytváření tenkých vrstev se dělí na fyzikální (PVD), chemickou (CVD) a plazmou podporovanou chemickou (PA-CVD) depozici z par (viz obr. 18).

Tenké vrstvy nacházejí své uplatnění v nejrůznějších odvětvích, především v elektronice, elektrotechnice, strojírenství, optice, dekoraci a lékařství. [27, 28]



Obr. 18 Depozice vrstev metodou PVD a CVD [28]

#### 4.1 Metoda PVD (Physical Vapor Deposition)

Proces depozice tenkých vrstev metodou PVD je založen na fyzikálním principu kondenzace nebo naprašování atomů na povrch substrátu odpařovacím nebo odprašovacím způsobem z terče. Během procesu je zapotřebí převést deponovanou látku do plynné fáze, dopravit atomy k substrátu a vytvořit na jeho povrchu vrstvu. Aby se vše uskutečnilo, musí se pracovat při velmi nízkých tlacích (0,1 až 1,0 Pa), zejména vysokého vakua. Vzhledem k nižším pracovním teplotám (150 až 500 °C) se rozšiřuje možnost využití materiálů pro nanášení bez tepelného ovlivnění, a to pro rychlořezné oceli, hliník a jeho slitiny, plasty, ale dokonce i na pouze několik mikrometrů silné fólie. Depozice nalézá použití na řezných nástrojích, dekorativních předmětech, v optice a dalších aplikacích.

U metody PVD se nepracuje s toxickými látkami, tudíž je ekologicky šetrnější než chemická depozice z par. Mohou se deponovat i ostré hrany s poloměrem zaoblení pod 20 μm a možnost nanášení více vrstev různých druhů s odlišnými vlastnostmi. Výhodou je krátká doba procesu a děj za nižších teplot, kdy nedochází k tepelnému ovlivnění materiálů. Vrstvy mají nízký koeficient tření.

Značnou nevýhodou je nutnost vytvoření vysokého vakua a pohybu deponovaným předmětem, aby se docílilo rovnoměrného rozložení vrstvy. Vrstva má horší adhezi k základnímu materiálu, proto se musí substrát přehřívat.

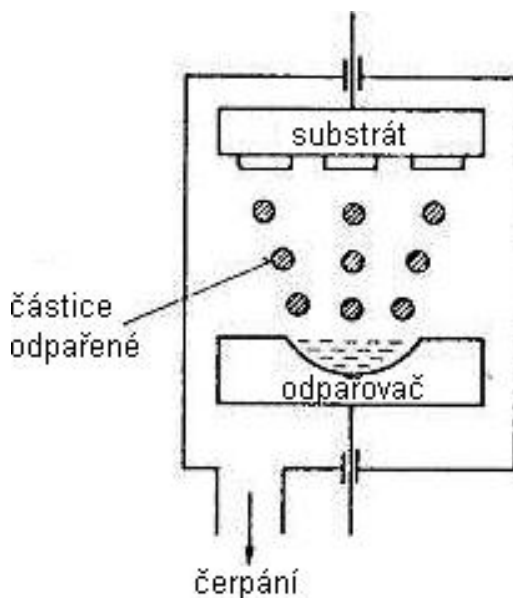


Existují 2 druhy PVD procesu:

1. Napařování,
2. Naprašování. [28, 29]

#### 4.1.1 Napařování

Princip napařování je založen na kondenzaci par odpařeného materiálu (terče v kapalně nebo plynné fázi) na povrchu substrátu pomocí inertních nebo reaktivních plynů ve vakuové komoře (viz obr. 19). Pro vznik par kovu z terče se používá elektrický oblouk, svazek elektronů, laser nebo odporový ohřev. Celý proces probíhá ve vysokém vakuu, čímž se zvýší rychlost vypařování, potlačí oxidace a značně sníží teplota sublimace. [27 – 30]



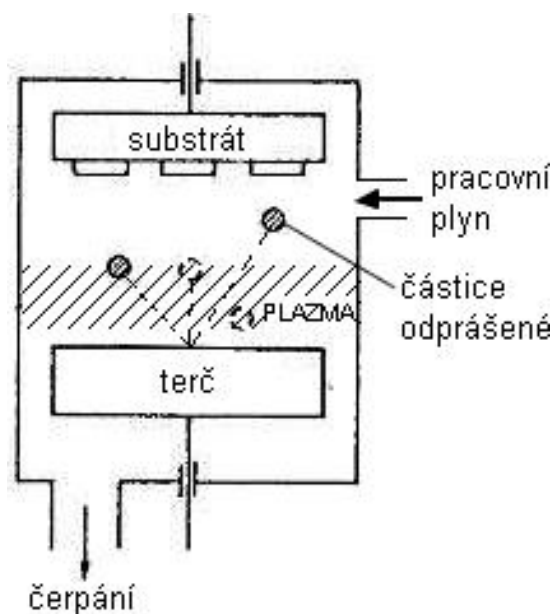
Obr. 19 Schéma napařování metodou PVD [30]

#### 4.1.2 Naprašování

Princip metody naprašování spočívá v bombardování povrchu terče kladnými ionty pracovního plynu (Ar), které svou kinetickou energií rozprašují záporně nabitý terč (katodu). Odprášené částice terče se průchodem ionizovaným plynem samy ionizují a usazují na povrchu substrátu (viz obr. 20). Používá se vysoké napětí ve stovkách až tisících voltech a nízké tlaky plynů (do 0,7 Pa). Procesem PVD naprašování lze vytvářet

tenké vrstvy z těžkovitelných materiálů bez ohřívání terče na vysokou teplotu, velmi tvrdé vrstvy pro nástroje a strojní součásti, dekorativní vrstvy a jiné.

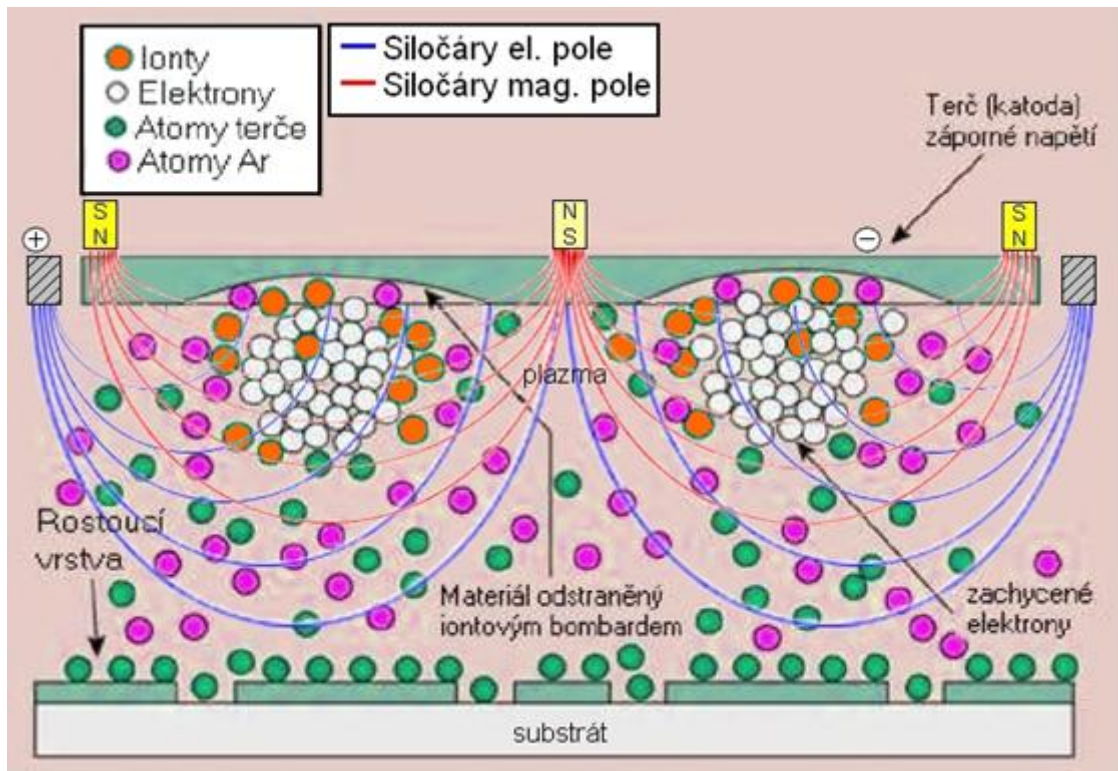
Rozeznáváme čtyři základní metody naprašování, a to doutnavým výbojem rovinné diody, magnetronové, radiofrekvenční a iontovým paprskem. Rozprašování může probíhat v atmosféře inertního plynu, který nereaguje s odprášenými částicemi, anebo ve směsi inertního a reaktivního plynu, při které dochází ke změně chemického složení vrstev oproti terči. [28, 29]



Obr. 20 Schéma naprašování metodou PVD [30]

#### 4.1.2.1 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je založeno na rozprašování pevného terče zapojeným jako katoda. Nejprve dochází k ionizaci plynu a urychlení iontů (kationtů) elektrickým polem. Účinkem siločar magnetického pole se prodlužují dráhy elektronů v plazmatu a počet kolíží kationtů s neutrálními atomy pracovního plynu (argonu). Vytváří se husté plazma s větším počtem kationtů dopadajících na terč (viz obr. 21). Poté kationty vyrazí atomy z terče, čímž dojde k disperzi částic v komoře (anoda) a k jejich ulpívání na povrchu substrátu, který se nachází přímo proti terči se záporným předpětím.



Obr. 21 Schéma magnetronového naprašování [31]

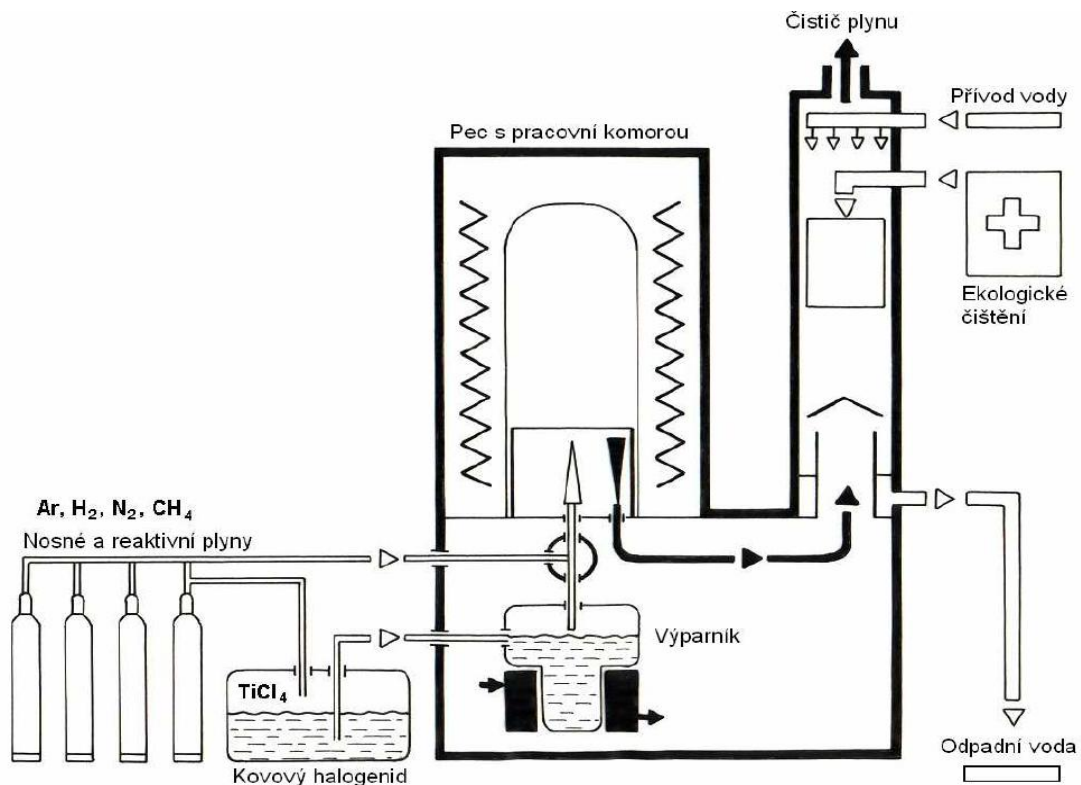
Tímto způsobem naprašování lze naprašovat prakticky libovolné materiály včetně nevodících. Při odprašování nevodících se na místo stejnosměrného výboje musí použít pulzní nebo vysokofrekvenční magnetronový výboj. Mezi další výhody patří neexistence makročásteček a vysoká kompaktnost vrstev. Vysoká účinnost procesu umožňuje provozování i při nízkých tlacích. Lze také dosáhnout gradientních vrstev nebo vícevrstevného složení. Vrstvy mají menší adhezi k základnímu materiálu.

Při použití směsi inertního a reaktivního plynu dojde ke změně chemického složení vrstvy oproti terči. Se současným použitím magnetronů se tento proces označuje jako reaktivní magnetronové naprašování. Tímto způsobem lze vytvářet vrstvy TiN, TiCN, ZrO<sub>2</sub>, TiC, CrN atd. Například pro vytvoření vrstev ZrO<sub>2</sub> může být použito jako terče čisté zirkonium, který je odprašován kationty inertního plynu argonu. Reaktivní plyn v podobě kyslíku slouží k reakci s odprašenými atomy zirkonia, které tvoří oxidy na povrchu substrátu. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím obsahem kyslíku (nad 73 %) v komoře, se snižuje rozprašovací výtěžek a tloušťka vrstvy [24, 29, 31]

## 4.2 Metoda CVD (Chemical Vapor Deposition)

Technologie depozice tenkých vrstev metodou CVD patří mezi nejstarší. Vrstvy se vytvářejí chemicky z plynné fáze na povrchu substrátu, kdy dochází k chemické reakci mezi reaktivními plyny za velmi vysokých teplot. Teplota depozičního procesu se nejčastěji pohybuje v rozmezí 700 až 1000 °C, ale i vyšší, při tlaku plynů v komoře 1 až 100 kPa.

Podmínkou vytvoření tenké vrstvy je výskyt stabilní sloučeniny v plynu (halogenidu kovu), která by se po přivedení energie (ohřevem, plazmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládala. Další podmínkou k požadované reakci je obsah nekovového reaktivního plynu ( $N_2$ ,  $NH_4$ ,  $CH_4$ ) a menší podíl nosného plynu ( $Ar$ ,  $H_2$ ), který zaručuje dopravu plynné směsi k povrchu deponovaného materiálu, ovlivňuje rychlost tvoření vrstvy a adhezi k substrátu. Rychlost růstu vznikající tenké vrstvy se pohybuje od 3 do 10  $\mu m/hod$ . Tloušťky vrstev dosahují až 20  $\mu m$ . Nežádoucí vedlejší produkty chemických reakcí musí být odčerpány vakuem nebo přetlakem plynu. Schéma depozičního zařízení je zobrazeno na obrázku 22.



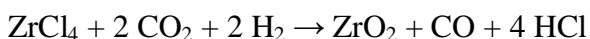
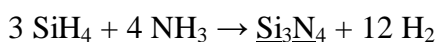
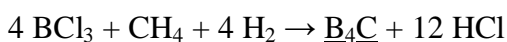
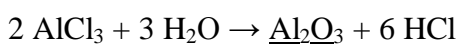
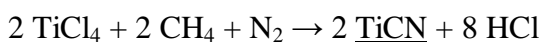
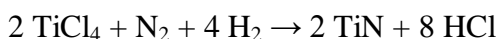
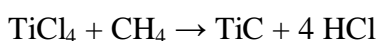
Obr. 22 Schéma zařízení pro nanášení metodou CVD [29]

Mezi výhody metody CVD patří především vynikající adheze k substrátu a kompaktnost vrstvy. Dále odolnost vůči opotřebení, teplotní stabilita, vysoká tvrdost, homogenita a rovnoměrná tloušťka, možnost dobře řídit stechiometrický poměr v širokých mezích a schopnost deponovat těžko přípustné dutiny.

Mezi hlavní nevýhody se řadí z hlediska ekologie nevyhovující plynné směsi, které jsou toxické (chlorovodík nebo oxid uhelnatý) a je třeba zabránit jejich úniku do ovzduší. Proces probíhá v celém objemu vakuového systému, kde chlorovodík silně leptá materiál. Nevýhodou je též vysoká energetická náročnost vzhledem k dlouhému pracovnímu cyklu a vysokým pracovním teplotám, které mají nepříznivý vliv na vlastnosti deponovaného materiálu a vrstvy. Omezují tím použitelnost materiálů pro tuto metodu. Jedním z problémů je zaoblení hran vrstvy z důvodu větší tloušťky a tahových napětí způsobených rozdílným koeficientem tepelné roztažnosti při chlazení.

Vysoké teploty depozice omezují použití metody CVD pouze pro materiály z keramiky, slinutých karbidů a rychlořezné oceli. Pro nanášení tenkých vrstev se používají především vysokotavitelné sloučeniny karbidů, nitridů a oxidů. Patří sem například tenké vrstvy TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> atd. pro účely v elektronice a optice, pro řezné a tvářecí nástroje. Metodou CVD lze deponovat i vrstvy ZrO<sub>2</sub>, většinou pouze na experimentální úrovni reakcí halogenidu zirkonia s oxidem uhličitým a vodíkem při teplotě 900 až 1200 °C. [27 – 29, 32]

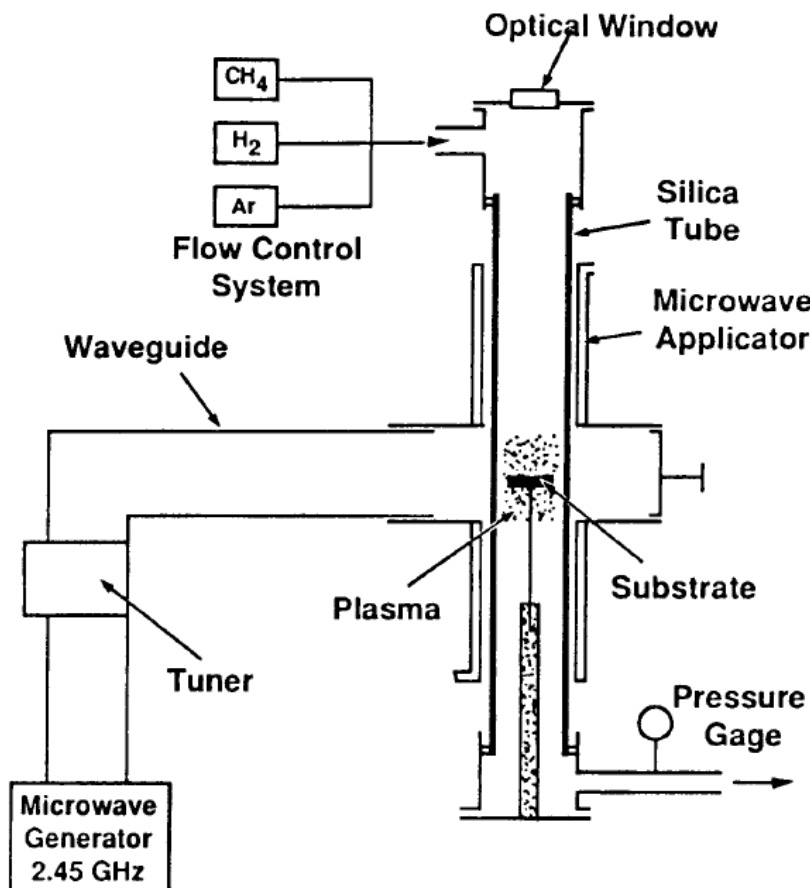
### **Příklady chemických reakcí při tvorbě vrstev [29, 32]**



### 4.3 Metoda PA-CVD (Plasma Assisted – Chemical Vapor Deposition)

Modifikací chemické depozice z par je plazmaticky aktivovaná CVD metoda označovaná jako PA-CVD. Její princip (viz obr. 23) závisí na plazmochemických reakcích probíhajících v plazmatu hořícího výboje v plynné fázi, nejčastěji ve směsi dvou plynů. Dochází ke srážkám vysokoenergetických elektronů s molekulami plynu, které umožňují nižší teploty procesu než u CVD. Následné reakce vedou k vytvoření vrstvy na povrchu substrátu.

Metodou PA-CVD se deponují vrstvy DLC na bázi uhlíku s nízkým koeficientem tření. Dále  $\text{SiO}_2$ , TiC, TiN a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Výhodou jsou nižší teploty depozice běžně v intervalu 250 až 500 °C, nanášení vrstev na součásti složitých tvarů s dutinami a dobrá adheze vrstev k substrátu. Je možné vytvářet multivrstvy bránící šíření trhlin. Nedostatkem je špatné řízení stechiometrického složení vrstev a možné nežádoucí vměstky ve vrstvě. [29, 30 a 32]



Obr. 23 Schéma metody PA-CVD pro nanášení DLC vrstev [32]

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K získání praktických informací o dění v materiálu při interakci s kapalným kovem je nutné tyto podmínky vytvořit a napodobit je. Experimentální část této práce se zabývá přípravou a zkoumáním vysokoteplotních vrstev na bázi houževnaté oxidické keramiky  $ZrO_2$  na substrátech z feriticko-martenzitické oceli T91 (viz příloha 7), která se uvažuje k pokrytí jaderného paliva jaderných reaktorů LFR a austenitické oceli A316Ti (viz příloha 8) stabilizovanou titanem, která je navržena autorem této práce jako další vhodný kandidát pro palivové proutky v prostředí proudícího kapalného olova. Tenké vrstvy byly nanášeny metodou PVD reaktivním magnetronovým naprašováním na povrchu vyleštěných substrátů. Příprava a hodnocení vrstev byly provedeny v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI) v Liberci. Vzorky byly po depozici rozříznuty na dvě části. První polovina vzorků byla před analýzami podrobena expozici v přirozeně proudícím kapalném olovu při 500 a 550 °C po dobu 300 hodin v experimentálním zařízení COLONRI II v Centru výzkumu Řež, s.r.o. Druhá polovina analyzována přímo na optickém světelném mikroskopu (LOM) a skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) s energiově disperzním analytickým systémem (EDX), zkouškám tvrdosti a adheze. Cílem experimentu je porovnání vlastností vytvořených tenkých vrstev z jedné strany vzorků, společně s leštěnými povrchy substrátů z druhé strany vzorků, před a po expozici v proudícím kapalném olovu.

### 5.1 Příprava substrátů a metalografických výbrusů

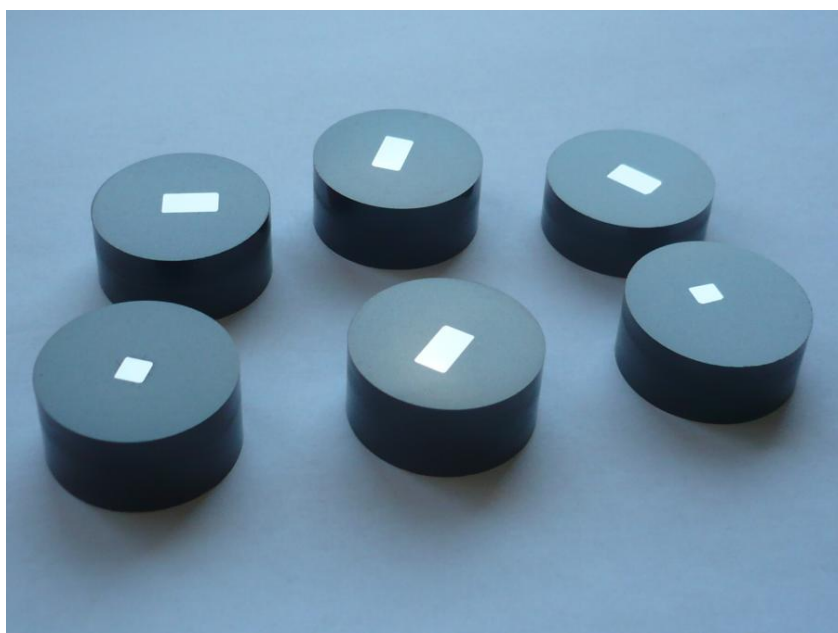
Substráty byly připraveny nařezáním tyče z oceli T91 o obdélníkovém průřezu 20 x 15 mm a z oceli A316Ti s průměrem 20 mm na rozbrušovací pile Buehler Delta s SiC kotoučem. Výška připravených vzorků byla okolo 5 mm. Planparalelnost vzorků byla zajištěna na brusce BPH20NA s brousícími korundovými kotouči postupné zrnitosti 60, 240 a 600. Hrany byly zarovnány na kotoučové brusce s  $Al_2O_3$  brusivem a elastickým pojivem. Leštění bylo provedeno na ruční metalografické brusce na sametovém kotouči s diamantovou pastou o velikosti zrna 3 až 5  $\mu m$ .

Pro experiment bylo použito 6 ks oceli T91 a stejný počet z A316Ti (viz obr. 24). Vzorky byly označeny dle čísla depozičního procesu číslicemi od 9 do 14 (předchozí byly použity pro vyladění depozičního procesu) s písmenem před číslicí značící materiál substrátu. Písmeno A udávající ocel A316Ti a písmeno T označující ocel T91.



*Obr. 24 Vyleštěné ocelové substráty: vlevo T91, vpravo A316Ti*

Tloušťky tenkých vrstev a EDX liniová analýza tloušťky vrstev byly pozorovány a měřeny z metalografických výbrusů (viz obr. 25) připravených a zalisovaných do vodivé pryskyřice s uhlíkovým plnivem na automatickém elektro-hydraulickém lisu Struers CitoPress-1.



*Obr. 25 Metalografické výbrusy*



Metalografické výbrusy byly vyleštěny do zrcadlového lesku na preparačním systému Struers Tegramin-25 (viz obr. 26) pomocí magneticky upnutých diamantových brousících kotoučů Struers MD-system postupně od nejhrubší až po nejjemnější zrnitost – Primo 220 a Piano 500, 1200, 2000 a 4000. Výbrusy byly vyleštěny na leštících suknech MP-Dac, Mp-Mol a MP-Nap s dávkováním diamantového brusiva postupně o velikosti 3, 1 a 0,25  $\mu\text{m}$ .



*Obr. 26 Automatická leštička Struers Tegramin-25*

## **5.2 Depozice tenkých vrstev $\text{ZrO}_2$**

V první řadě došlo k předdepoziční přípravě substrátů. Vyleštěné substráty byly chemicky očištěny v ultrazvukové myčce s kapalným acetonem po dobu 4 minut. Po osušení se očištěné substráty vložily do vakuové komory. Zde byly vzorky podrobeny iontovému čištění (bombardu) pomocí inertního plynu argonu, který byl napouštěn konstantním průtokem 10 sccm. Iontové čištění probíhalo po dobu 10 minut při záporném předpětí na substrátu -600 V a tlaku v komoře 4 Pa. Pro depoziční proces byly vždy do komory vkládány vzorky v počtu 1x A316Ti, 1x T91 a 1x křemíkový substrát (pro předběžné zjištění tloušťky vrstev na profilometru).

Depozice tenkých vrstev byla provedena na zařízení firmy PREVAC (viz obr. 27) metodou PVD reaktivním magnetronovým naprašováním s pulsním zdrojem. Plazmatický výboj byl vytvořen RF generátorem elektrické energie.



Obr. 27 Depoziční zařízení PREVAC

Uvnitř komory byla vytvořena atmosféra směsného reaktivního plynu Ar + O<sub>2</sub>, kdy byl průtok kyslíku 4 sccm anebo se poté v intervalu po 30 vteřinách připouštěl po 1 sccm až na konečnou hodnotu (viz tab. 7) z důvodu udržení nízkého tlaku v komoře. Průtok argonu byl během depozice konstantní. Jako terče bylo použito zirkonia o jakosti 702 od firmy Kurt J. Lesker s chemickým složením uvedené v příloze 9.

Parametry depozice vrstev ZrO<sub>2</sub> jsou uvedeny v tabulce 7. U depozice 9 byla vzdálenost substrátů od magnetronu cca 130 mm. Při depozici vzorků 10 až 14 bylo použito přípravku k menší vzdálenosti mezi magnetronem a substrátem na cca 100 mm, čímž zároveň došlo ke zvýšení teploty substrátu.

Tab. 7 Parametry depozice tenkých vrstev ZrO<sub>2</sub>

ZrO <sub>2</sub>							
číslo	-Ub [V]	p [Pa]	Ar [sccm]	O [sccm]	Pm [W]	t [min]	Vzdálenost substrát-magnetron [mm]
9	200	0,5	12	7	800	80	130
10							
11							
12	50	0,6	16	4	500	120	100
13							
14							

Ub [V].....záporné předpětí na substrátu

p [Pa].....pracovní tlak v komoře

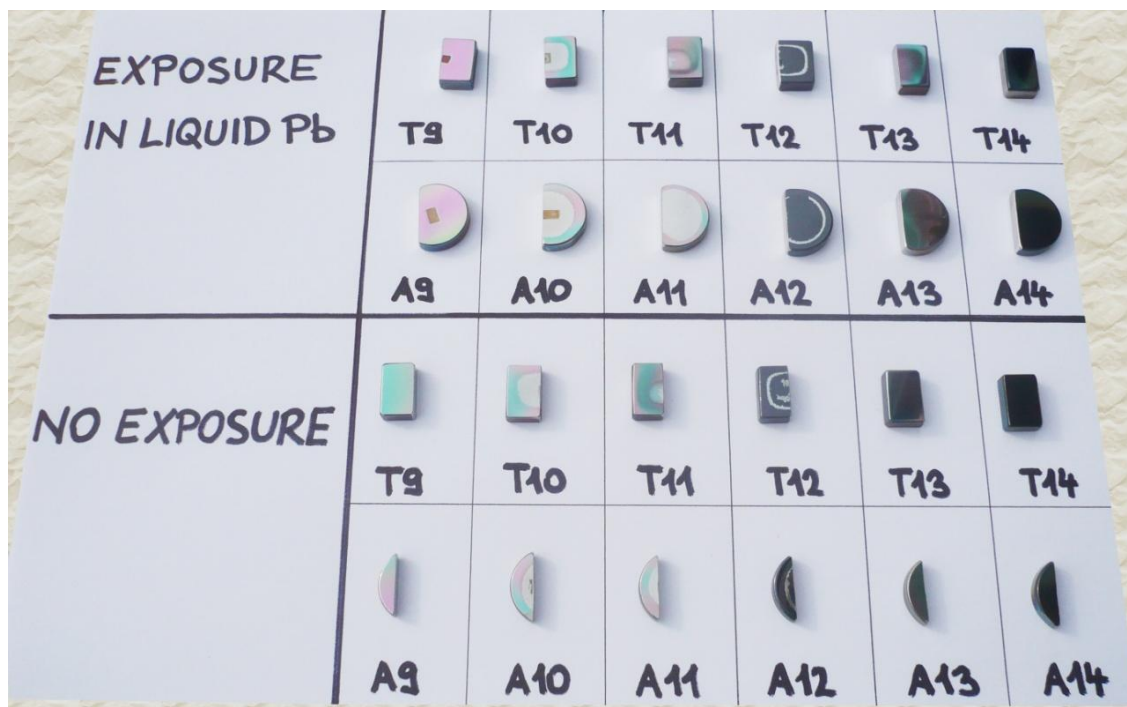
Ar [sccm].....průtok argonu

O [sccm].....průtok kyslíku

Pm [W].....výkon magnetronu

t [min].....čas depozice

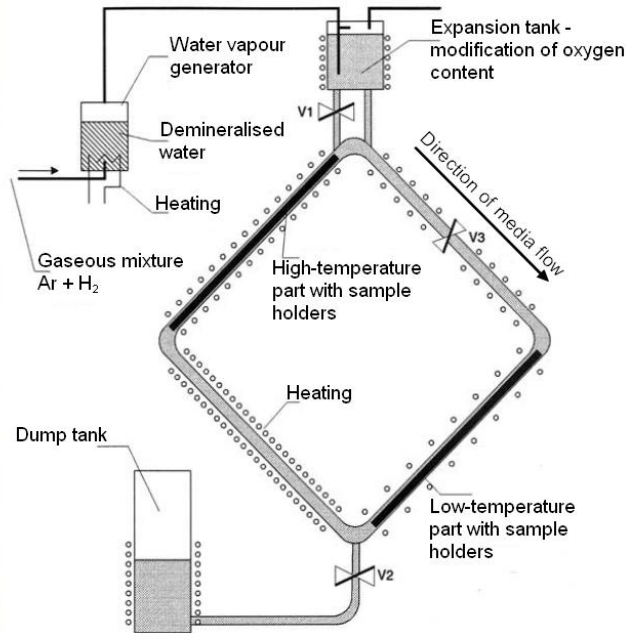
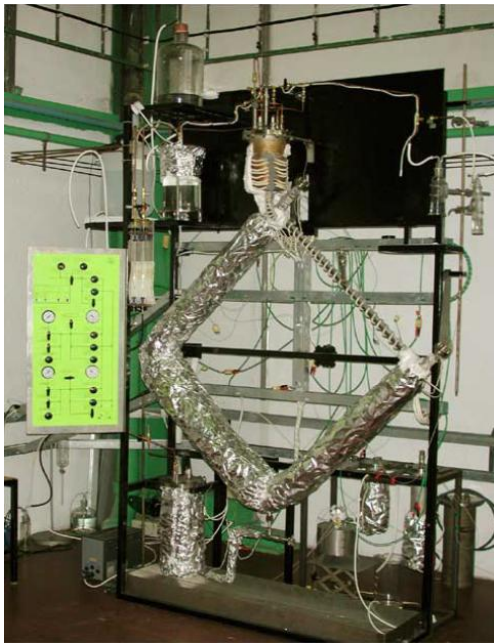
Z makroskopického pohledu byla patrná odlišná barevnost vrstev a u vzorků 12 odlupování již po depozici. Po depozici tenkých vrstev byly vzorky rozříznuty na dvě části na přesné pile Struers Secotom-50 s korundovým kotoučem, aby se daly umístit do držáku vzorků ve smyčce s proudícím tekutým olovem a zbylé k analýze bez ovlivnění (viz obr. 28).



Obr. 28 Vzorky po depozici vrstev neovlivněné a připravené k expozici v tekutém olovu

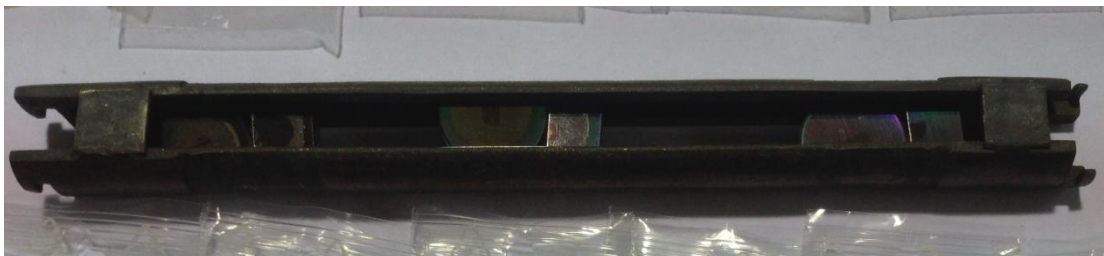
### 5.3 Expozice vzorků ve smyčce s kapalným olovem

Polovina připravených vzorků byla umístěna do experimentálního zařízení COLONRI II s přirozeně proudícím kapalným olovem v Centru výzkumu Řež, s.r.o. (viz obr. 29), který napodobuje podmínky LFR reaktoru, především co se týče interakce materiálu s tekutým chladivem.



Obr. 29 Experimentální zařízení COLONRI II s přirozeně cirkulujícím olovem v Centru výzkumu Řež, s.r.o. [35]

Hlavní část olovené smyčky je tvořena vysokoteplotní a nízkoteplotní částí s držáky vzorečků (viz obr. 30) a teplým a studeným ramenem. V horní části smyčky je umístěna expanzní nádrž, která je probublávána směsí plynů Ar + H<sub>2</sub>, jež reguluje množství kyslíku ve smyčce. Parametry pracovního procesu jsou uvedeny v tabulce 8.



Obr. 30 Držák vzorků určený pro expozici v olovené smyčce

Tab. 8 Parametry expozice vzorků v kapalném olovu

Nízkoteplotní část	500 °C
Vysokoteplotní část	550 °C
Rychlost proudění olova	1,6 cm/s
Obsah kyslíku	$> 10^{-6}$ wt. %

Na základě prvních analýz a pozorování na LOM, SEM, EDX a profilometru bylo rozhodnuto o umístění vzorků č. 9, 10 a 12 do nízkoteplotní části experimentálního zařízení s připojeným označením LT (low temperature) a vzorků č. 11, 13 a 14 do vysokoteplotní části olovené smyčky doplněné označením HT (high temperature).

Vzorky byly vloženy do smyčky COLONRI II, která byla nejprve přehřátá argonovým plynem na teplotu 400 °C a poté zalita tekutým olovem o stejné teplotě. Poté došlo k nabíhání na provozní teplotu olova, která byla v nízkoteplotní části 500 °C a ve vysokoteplotní části 550 °C. Po expozici bylo vypuštěno olovo ze smyčky, napuštěn argon o teplotě 400 °C a smyčka pozvolna chlazená na teplotu okolí, při které byly vzorky vyjmuty ze zařízení (viz obr. 31).



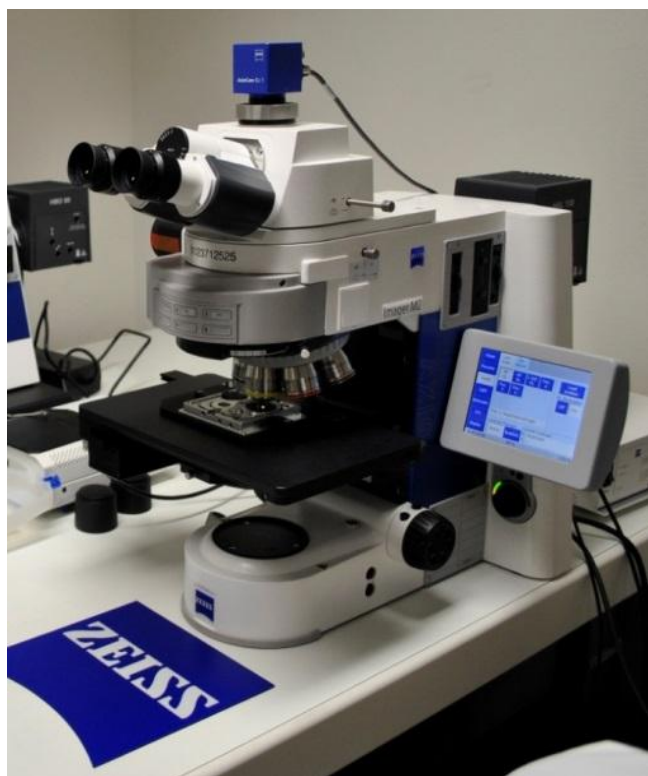
Obr. 31 Vzorky vrstev po expozici v kapalném olovu

Na vzorku A9-LT nebyl pozorován zřetelný výskyt a vliv olova na povrch vrstvy a výraznější změna barvy v porovnání s neovlivněným vzorkem A9. U vzorků A13-HT a A14-HT byla vrstva výrazněji ovlivněna. Zbylé vrstvy A10-LT, A11-HT a A12-LT

zdegradovaly až na malou oblast po okraji vzorků. Tenké vrstvy na oceli T91 byly po expozici zcela znehodnoceny.

#### **5.4 Zkoumání struktury povrchu na světelném optickém mikroskopu (LOM)**

Struktura povrchu tenkých vrstev vzorků byla zkoumána na optickém mikroskopu Carl Zeiss Axio Imager.M2 (viz obr. 32) při různém zvětšení 50x, 100x, 200x, 500x nebo 1000x. Pozorování bylo uskutečněno na mikroskopu buď ve světlém poli (Bright Field - BF) nebo v diferenčním interferenčním kontrastu (Differential Interference Contrast - DIC).

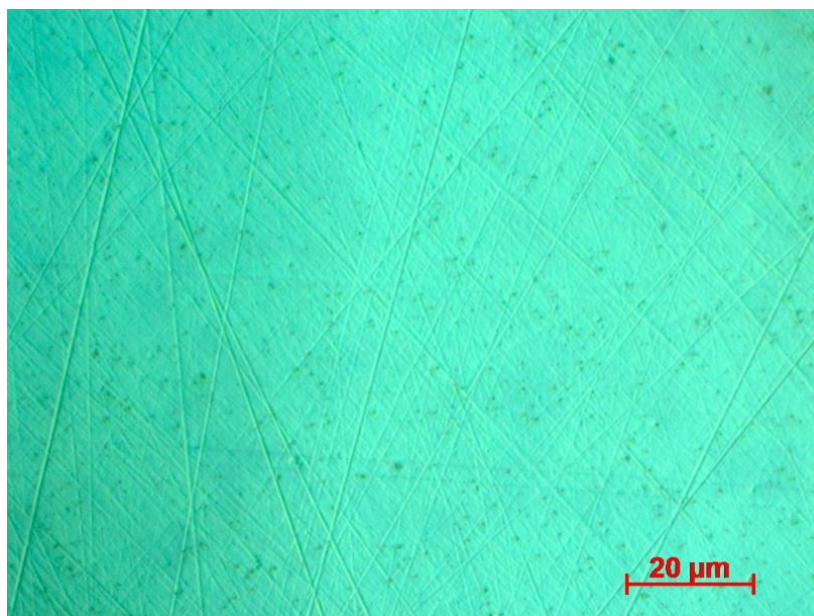


*Obr. 32 Světelný optický mikroskop Carl Zeiss Axio Imager.M2*

##### **5.4.1 Analýza tenkých vrstev bez ovlivnění na LOM**

Z pozorování vzorků na světelném optickém mikroskopu je zřejmé, že neovlivněné vrstvy depozičního procesu 9 (viz obr. 33) se zdají být homogenní a celistvé, zatímco

vzorky číslo 10 mají uprostřed přechodové pásmo nejspíše s částečně vytrhanou strukturou. Z pozorování neovlivněných vzorků 11 určených pro vysokoteplotní část je patrné, že při depozičním procesu se vytvořila ucelená vrstva s přechodem uprostřed. Vzorky 12 mají na povrchu mírně odloupanou vrstvu a zároveň úplně vytrhanou oblast vrstvy až na substrát. Vzorky 13 jsou kompaktní bez větších změn na povrchu vrstev. Depozice 14 vytvořila na povrchu vzorků jednotnou vrstvu s menšími póry.

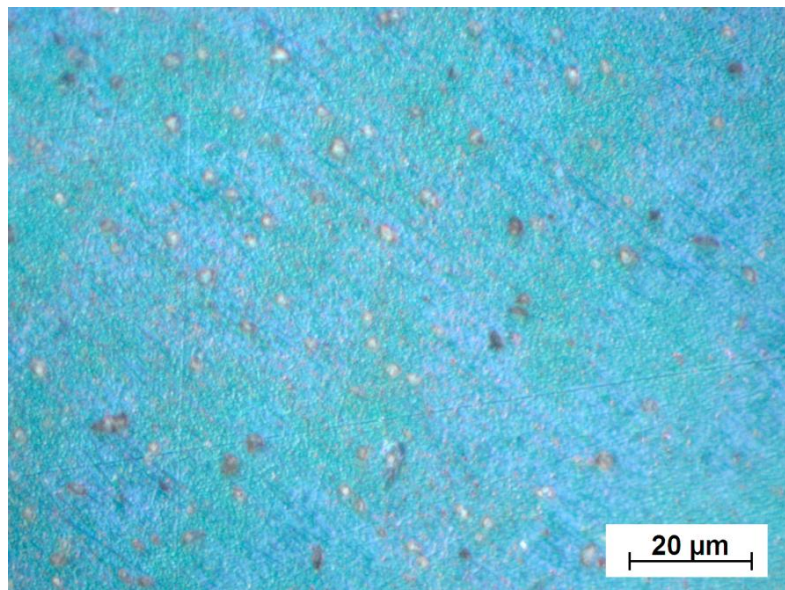


Obr. 33 Snímek z LOM – DIC neovlivněného vzorku A9 při zvětšení 1000x

#### 5.4.2 Analýza tenkých vrstev po expozici na LOM

Po expozici vrstev při 500 °C zůstal povrch vzorku A9-LT (viz obr. 34) zachován a nijak nezměněn až na malé množství přilnutých kapiček olova. Na vzorcích A10-LT a A12-LT byly pozorovány zbytky zdegradovaných vrstev. Vrstva vzorku A11-HT byla expozicí zcela zničena. Vrstvy A13-HT a A14-HT byly pozorovány, ale nenávratně poškozeny.

Olovem ovlivněné tenké vrstvy na substrátech oceli T91 byly zdegradované. Jen na vzorku T10-LT byla pouze na okraji vzorku zjištěna značně poničená vrstva s velkými shluky olova. Porovnání snímků všech vrstev před a po expozici je zobrazeno v přílohách 10-17.

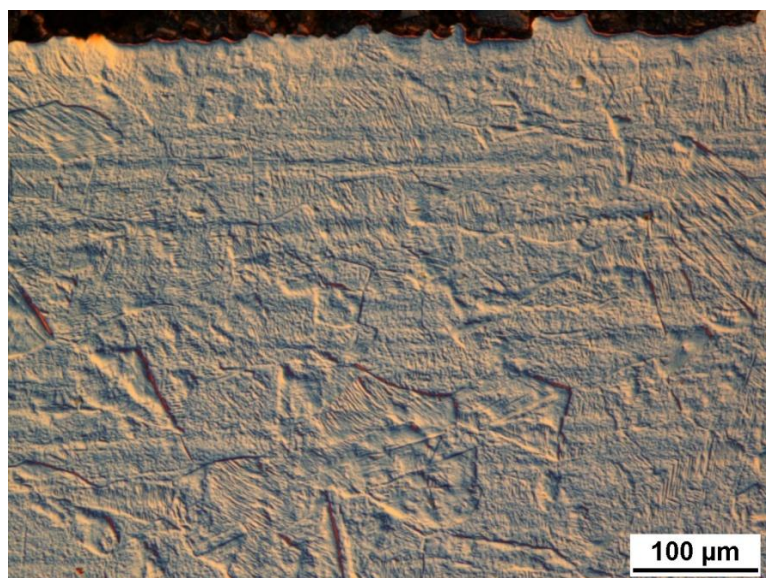


*Obr. 34 Snímek z LOM – DIC vzorku A9-LT při zvětšení 1000x*

### **5.4.3 Analýza substrátů na LOM**

Pozorování příčného řezu substrátů bylo uskutečněno z výbrusů po leptání oxidickou leštící suspenzí OP-S s chemickým činidlem značky Struers. Leptáním byla struktura naleptána do značné hloubky.

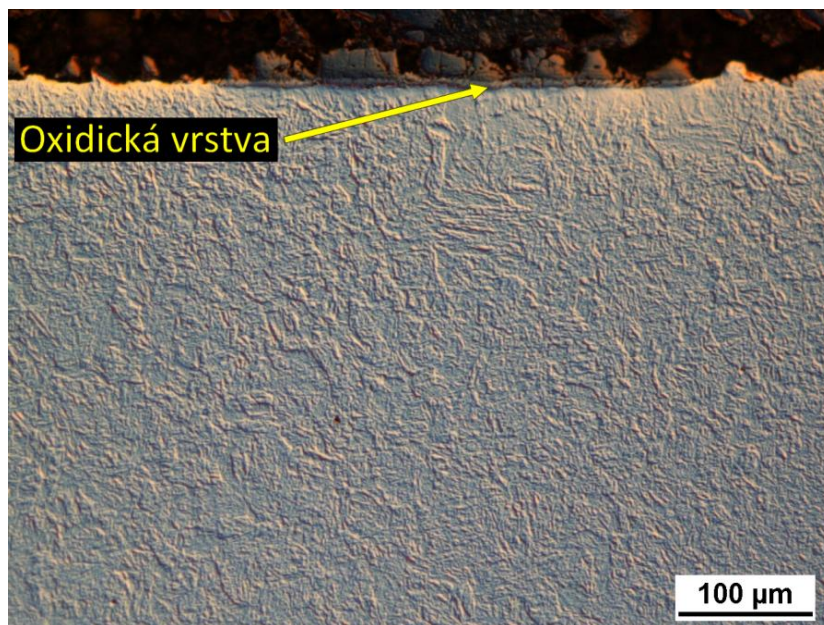
Při pozorování substrátů nebyla na oceli A316Ti viditelná změna austenitické struktury materiálu mezi neovlivněným a ovlivněným vzorkem (viz obr. 35).



*Obr. 35 Snímek z LOM – BF vnitřní struktury oceli A316Ti-HT po leptání*



Mikrostruktura oceli T91 je charakteristická feriticko-martenzitickou strukturou. Rozdíl mezi neovlivněnou a ovlivněnou ocelí T91 tekutým olovem tkvěl ve vytvoření silné odlupující se oxidické vrstvy železa a chromu, která se s vyšší teplotou expozice zvětšila. Po 500 °C byla tloušťka oxidů okolo 11 μm a po vysokoteplotní expozici (viz obr. 36) dosahovala v některých místech až 20 μm. Snímky neovlivněných substrátů A316Ti a T91 jsou uvedeny v příloze 18.



Obr. 36 Snímek z LOM – BF vnitřní struktury oceli T91-HT po leptání

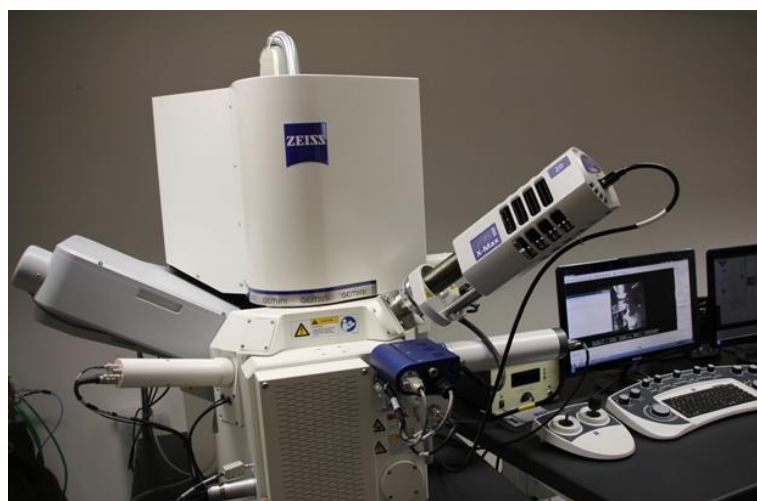
### 5.5 Analýza struktury, prvkového složení a tloušťky vrstev na SEM s EDX

Vzorky byly podrobeny analýze vnitřních struktur, tloušťky tenkých vrstev a prvkových složení za pomoci skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus s mikroanalytickým EDX systémem OXFORD Instruments (viz obr. 37 a 38) a softwarem AZtec.

Snímky byly pořízeny v chemickém kontrastu pomocí zpětně odražených elektronů při urychlovacím napětí 10 kV. Sběrná plocha chemického složení struktury povrchu u všech vzorků odpovídala rozměru 230 x 170 μm při zvětšení 500x.



*Obr. 37 Pracoviště skenovacího elektronového mikroskopu*



*Obr. 38 Skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus s EDX systémem*

### **5.5.1 Analýza tenkých vrstev bez ovlivnění na SEM s EDX**

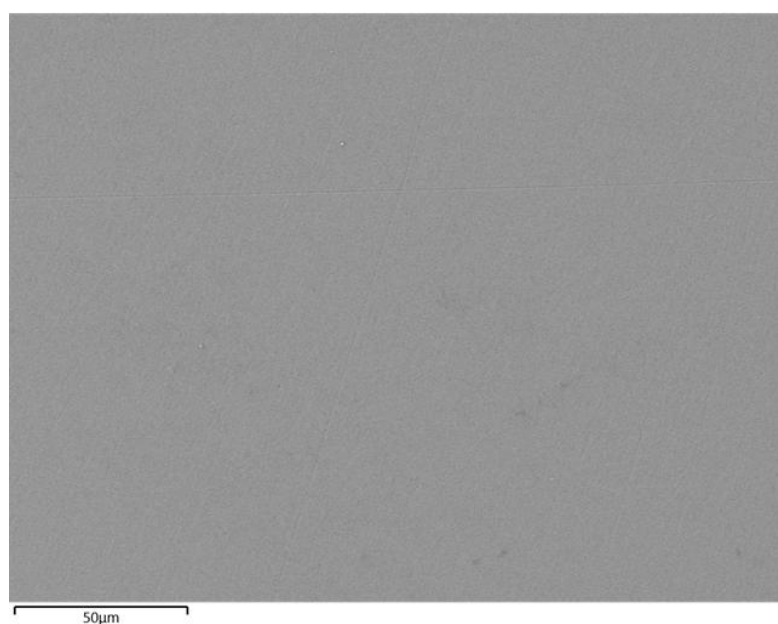
Analýza prvkového složení struktury povrchu tenkých vrstev bez ovlivnění je shrnuta v tabulce 9. Dále jsou uvedeny snímky ze SEM, EDX liniové analýzy a tloušťky tenkých vrstev.

Neovlivněné vrstvy vykazovaly téměř stechiometrické složení  $ZrO_2$ . Hafnium se do vrstvy dostalo při depozici vrstev, a to ze zirkoniového terče, který tento prvek

obsahoval (viz příloha 9). Železo a chrom byly zjištěny vzhledem k širší interakční oblasti elektronového svazku zasahujícího až do substrátu.

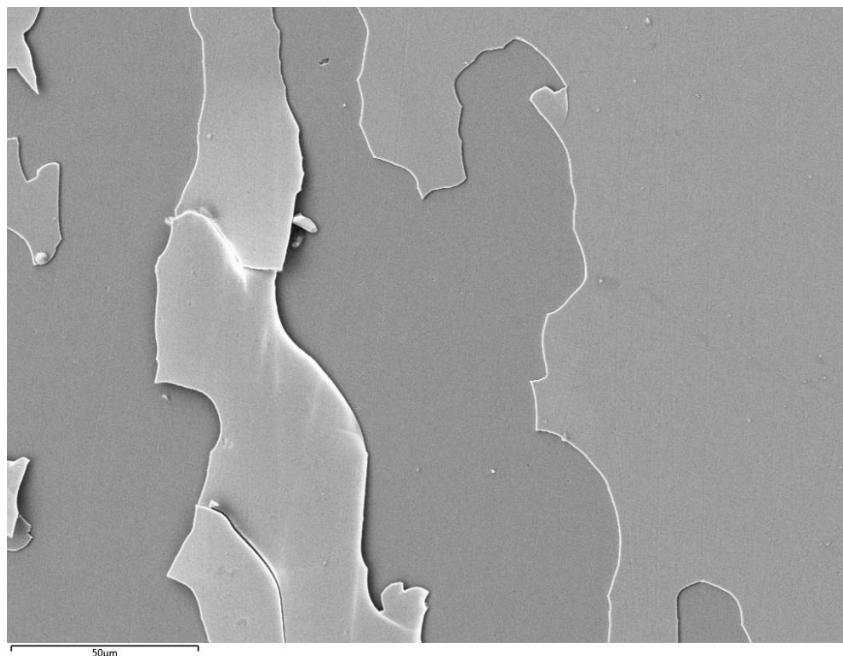
Tab. 9 Prvková složení povrchu tenkých vrstev bez ovlivnění [at. %]

Vrstvy na oceli A316Ti						
[at.%]	Zr	O	Fe	Cr	Hf	Celkem
A9	31,93	62,64	3,42	1,49	0,52	100
A10	34,10	61,65	2,31	1,02	0,92	100
A11	35,39	61,69	1,54	0,46	0,92	100
A12	35,61	61,37	0,63	1,88	0,51	100
A13	33,93	62,61	1,96	0,91	0,59	100
A14	35,62	61,49	1,55	0,51	0,83	100
Vrstvy na oceli T91						
[at.%]	Zr	O	Fe	Cr	Hf	Celkem
T9	30,8	62,14	5,46	0,95	0,65	100
T10	34,96	61,75	2,32	0,34	0,63	100
T11	35,90	61,56	1,97	0,21	0,36	100
T12	35,84	60,83	0,8	2,08	0,45	100
T13	34,70	61,26	3,04	0,46	0,54	100
T14	35,32	61,65	1,99	0,41	0,63	100

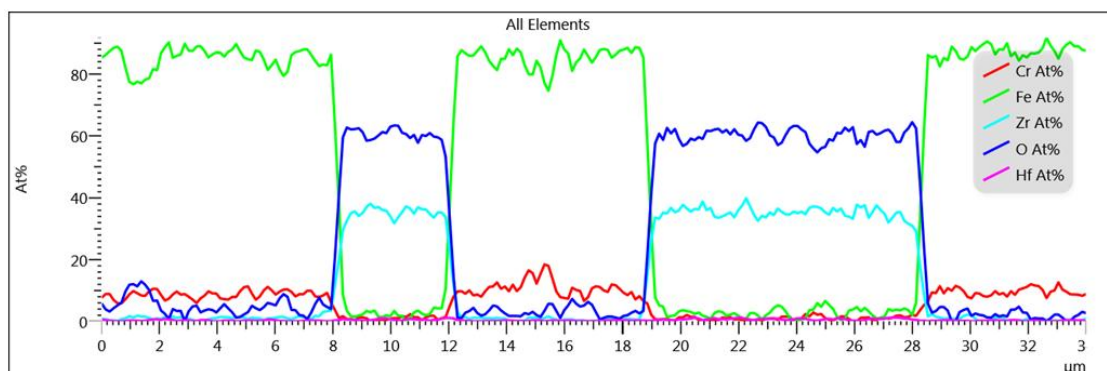
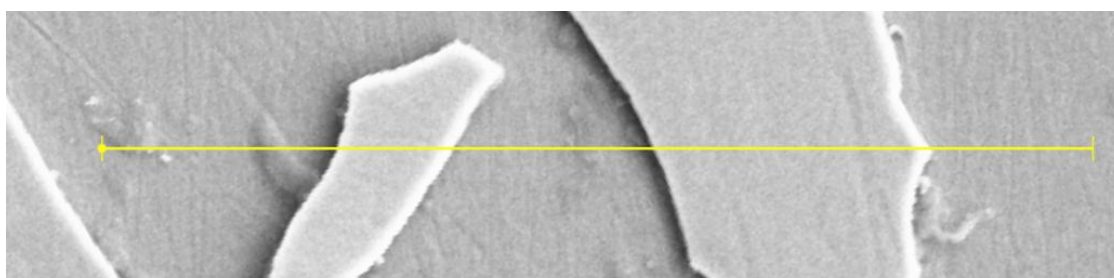


Obr. 39 Struktura povrchu neovlivněného vzorku A9 při zvětšení 500x na SEM

Z pozorování na SEM jsou vzorky depozice č. 9 kompaktní (viz obr. 39). Předpoklady potvrdily vytrhanou vrstvu uprostřed vzorků číslo 10 a 11, kde EDX analýza zjistila povrch substrátu (viz obr. 40 a 41).

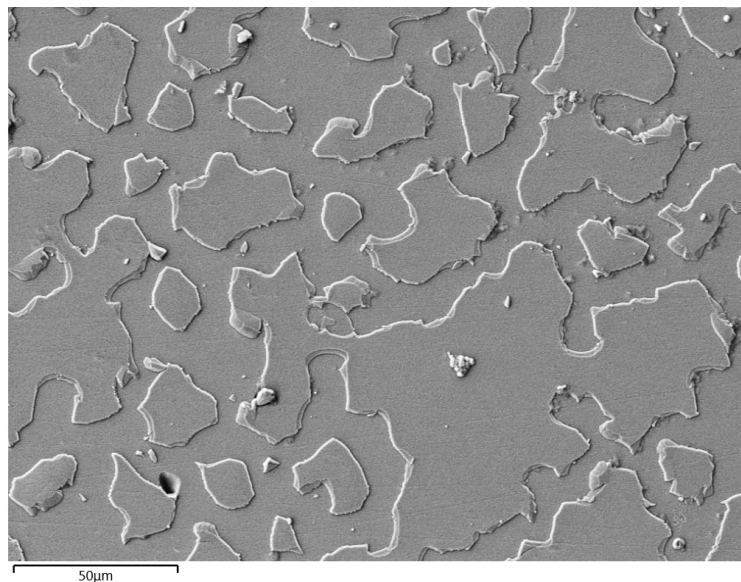


Obr. 40 Struktura povrchu neovlivněného vzorku T10 při zvětšení 500x na SEM

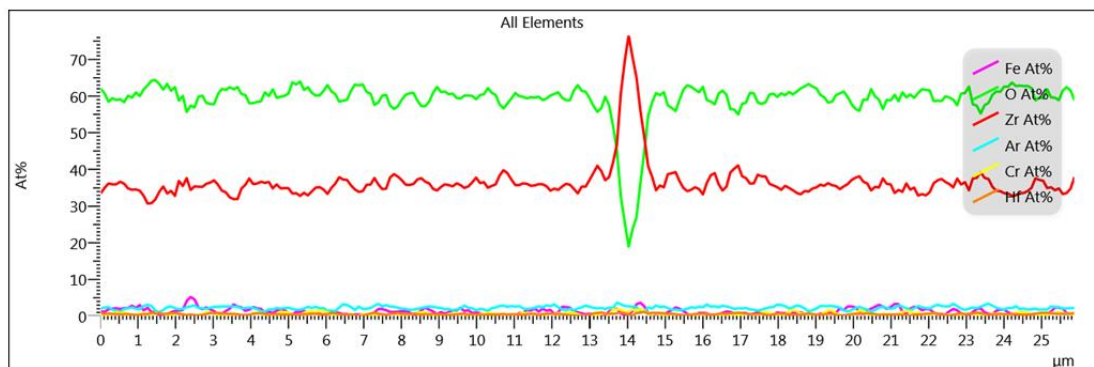
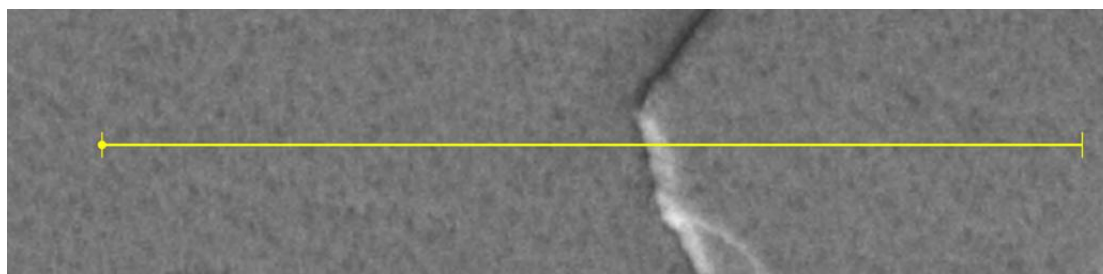


Obr. 41 EDX liniová analýza povrchu neovlivněného vzorku T10 na SEM

Dále z pozorování struktury povrchu stojí za zmínku uvést postupné odlupování povrchu vrstev č. 12, které bylo zkoumáno EDX liniíovou analýzou. Byl prokázán výskyt vrstvy  $Zr_xO_y$  s vyšším výskytem zirkonia oproti kyslíku na přechodovém rozhraní (viz obr. 42 a 43). Jako v případě vzorků 10 a 11 byla také pozorována úplně vytrhaná oblast vrstvy až na substrát.



Obr. 42 Struktura povrchu neovlivněného vzorku A12 při zvětšení 500x na SEM

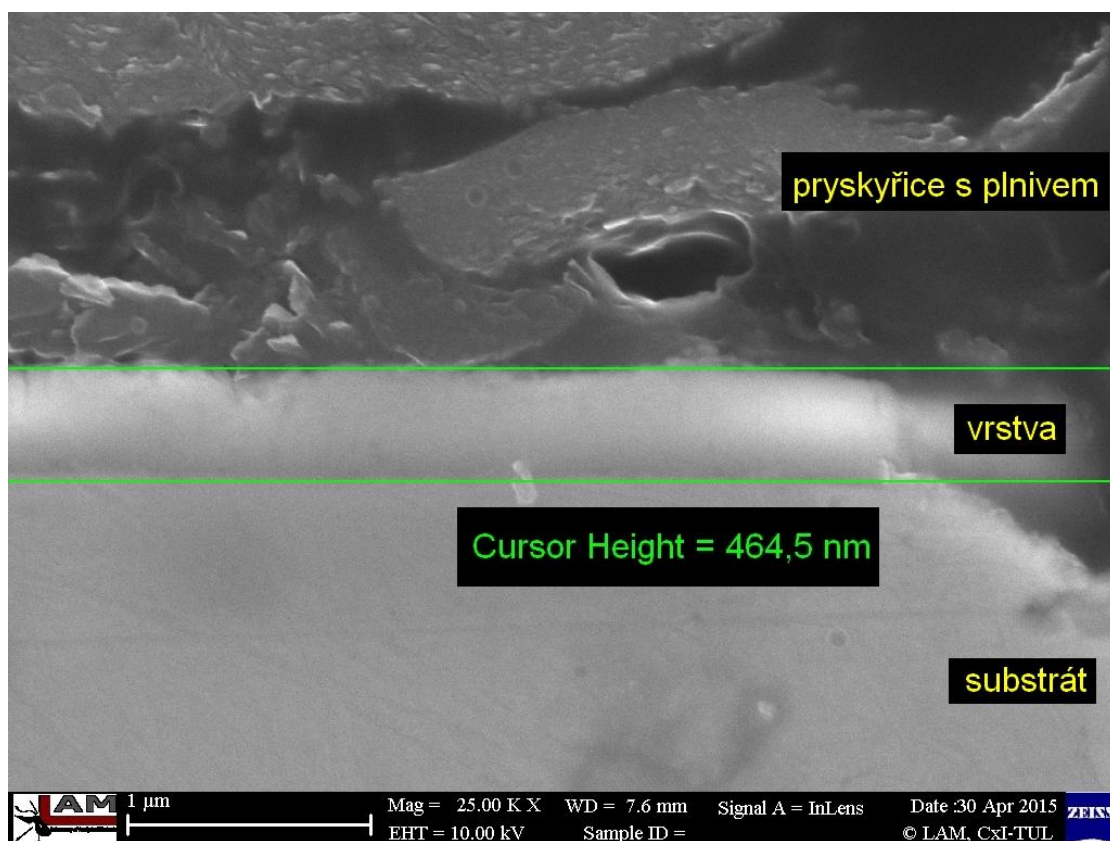


Obr. 43 EDX liniová analýza povrchu neovlivněného vzorku A12 na SEM

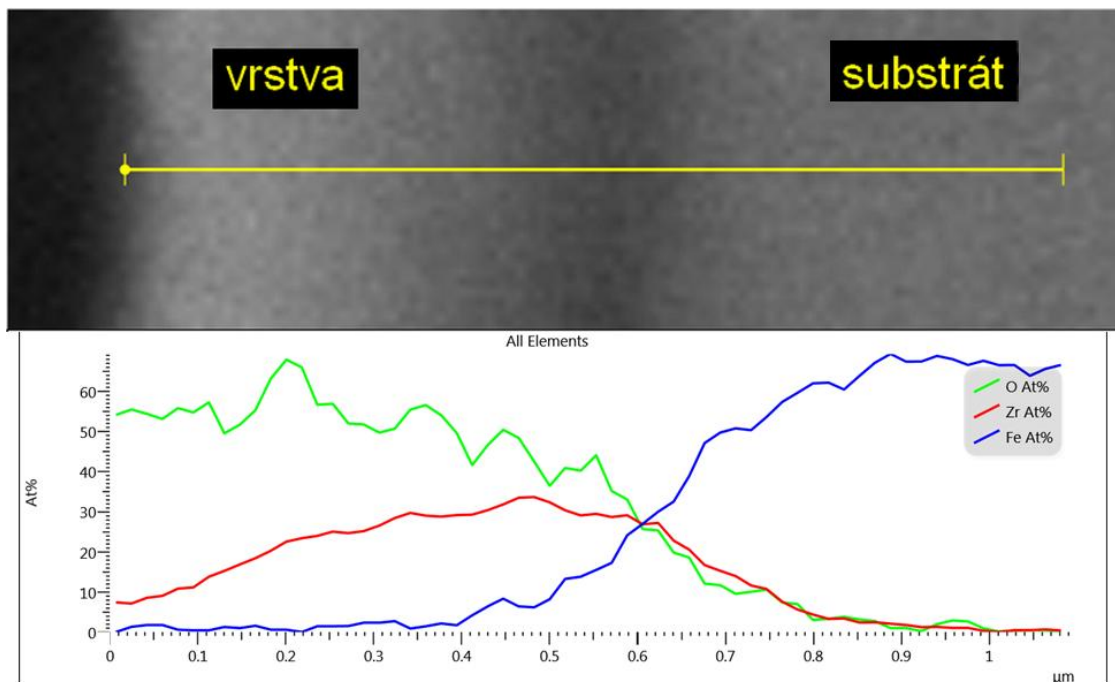
Na povrchu vzorků 13 byla rozšířená zrnitost vrstvy, která však neznamenal výrazný rozdíl v chemickém složení (viz příloha 19). U vzorků 14 byla pozorována struktura s malými částicemi, které nevykazovaly výraznou změnu chemického složení (viz příloha 20).

### **Tloušťky tenkých vrstev**

Pozorování tloušťky vrstev a jejich liniová analýza byly uskutečněny na metalografických výbrusech. Ukázkový snímek tloušťky tenké vrstvy neovlivněného vzorku A9 a jeho liniová analýza jsou na obrázcích 44 a 45. Vzorek T9 je pro porovnání uveden v příloze 21. V tabulce 10 jsou uvedeny tloušťky všech tenkých vrstev bez ovlivnění.



Obr. 44 Tloušťka tenké vrstvy neovlivněného vzorku A9 při zvětšení 25 000x na SEM



Obr. 45 EDX liniová analýza tenké vrstvy neovlivněného vzorku A9 na SEM

Tab. 10 Tloušťky tenkých vrstev bez ovlivnění

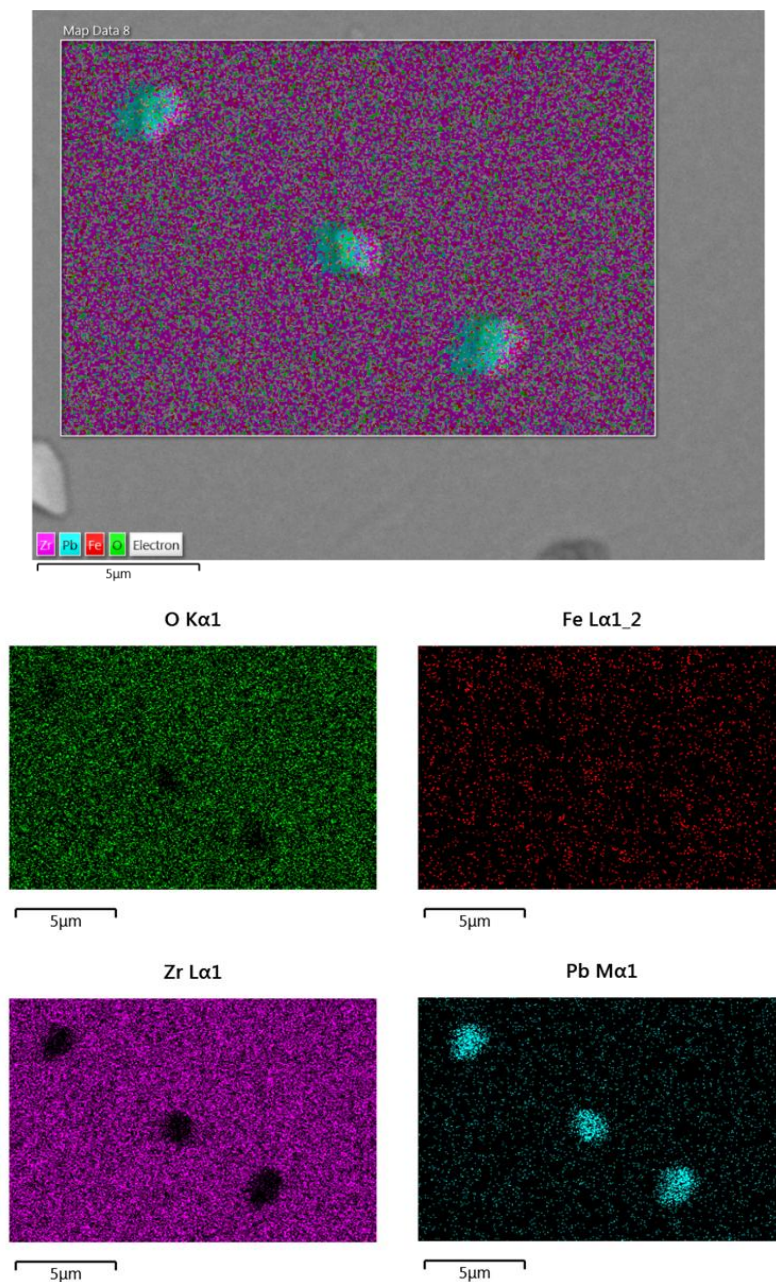
Vrstvy na oceli A316Ti		Vrstvy na oceli T91	
Vzorek	Tloušťka vrstvy [nm]	Vzorek	Tloušťka vrstvy [nm]
A9	470 ± 10	T9	520 ± 30
A10	380 ± 180	T10	530 ± 250
A11	400 ± 210	T11	700 ± 110
A12	3360 ± 80	T12	3590 ± 450
A13	550 ± 60	T13	600 ± 40
A14	930 ± 50	T14	1190 ± 220

U všech neovlivněných tenkých vrstev bylo z liniové analýzy zjištěno, že koncentrace zirkonia a kyslíku jsou nerovnoměrně rozloženy k rozhraní vrstva – substrát. Se zvyšující se tloušťkou vrstvy postupně stoupá atomový podíl kyslíku a mírně klesá podíl zirkonia. To je zapříčiněno postupným připouštěním reaktivního kyslíku při depozici. Z tohoto důvodu jsou tenké ZrO<sub>2</sub> vrstvy gradientní. Jak ukázala následná pozorování, vrstvy byly rozříznutím vzorků poškozeny v okolí řezu. Z metalografických výbrusů byly pozorovány pouze zbytky popraskané vrstvy. Největší

tloušťka vrstev u vzorků 12 (viz příloha 22) prokazuje znatelné popraskání kolmo na povrch vlivem vysokého zbytkového tepelného pnutí ve vrstvě.

### 5.5.2 Analýza tenkých vrstev po expozici na SEM s EDX

Po nízkoteplotní expozici v kapalném olovu si povrch vzorku A9-LT uchovával chemickou stálost (viz obr. 46 a tab. 11).



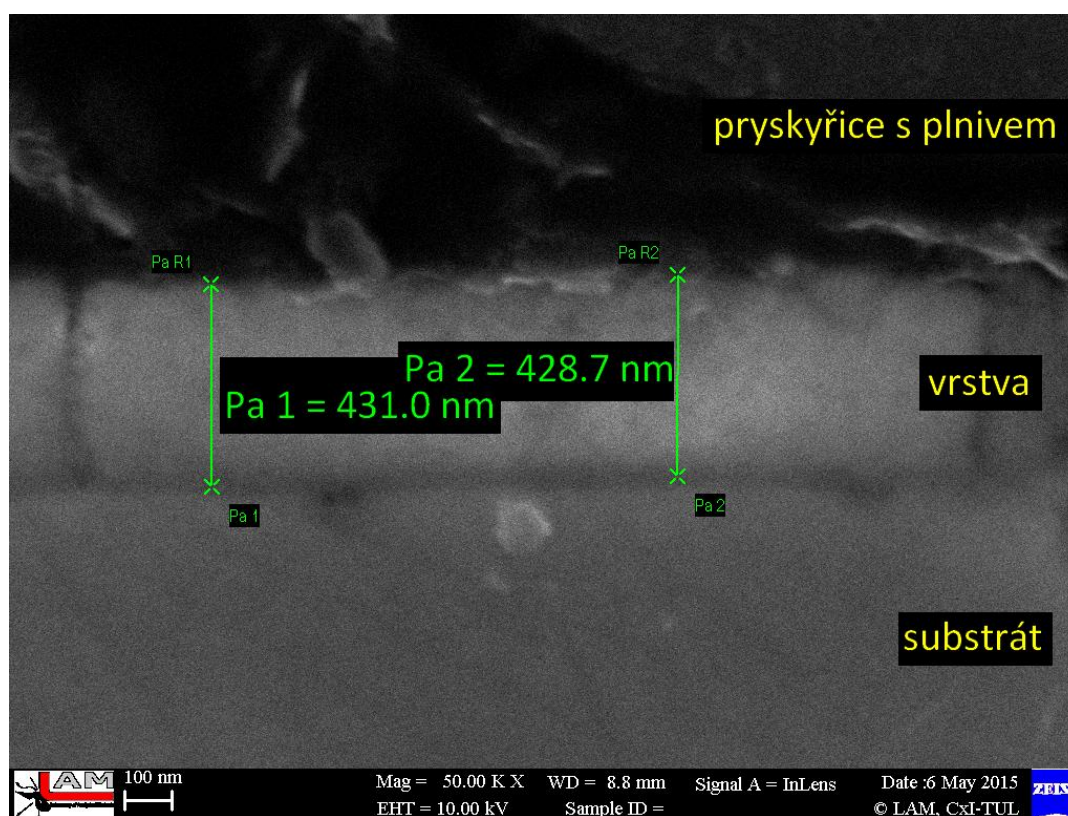
Obr. 46 Snímek SEM + EDX mapa distribuce jednotlivých prvků vrstvy A9-LT



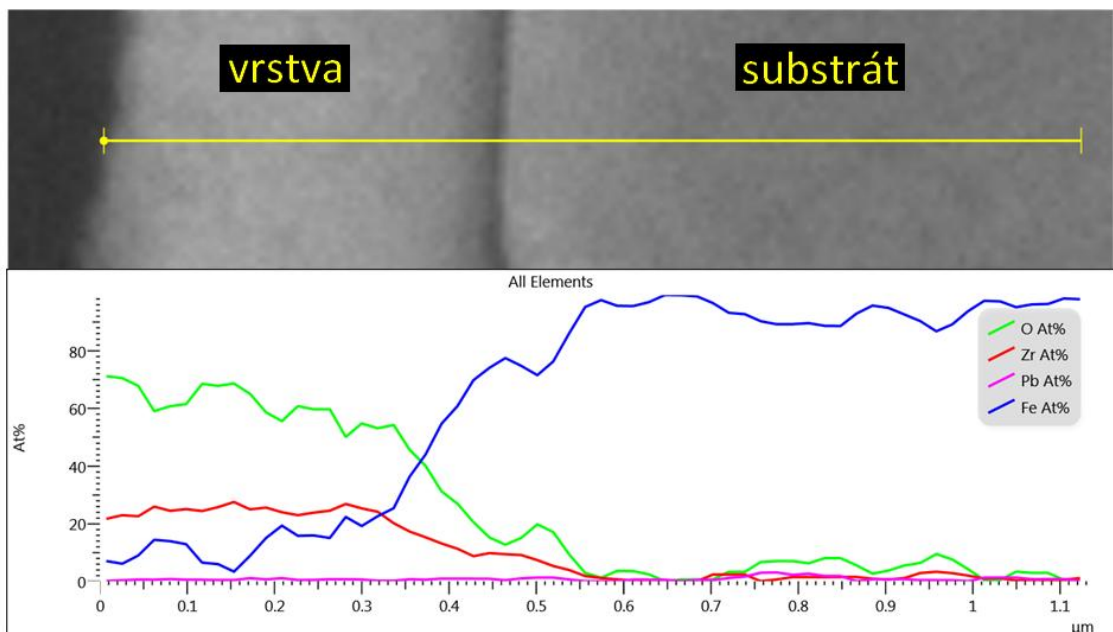
Na povrchu A9-LT byl zjištěn pouze malý výskyt částic olova o rozměru 1 až 2  $\mu\text{m}$  přilnutých na povrchu vrstvy. Tloušťka tenké vrstvy A9-LT zůstala po expozici nezměněna (viz obr. 47) včetně jejího chemického složení a koncentrace prvků (viz výsledky liniové analýzy uvedené na obr. 48). Pomocí EDX analýzy se zjistilo, že expozice zapříčinila úplnou degradaci vrstev A10-LT, A11-HT a A12-LT, které vykazovaly pouze zanedbatelné stopy chemického složení vrstev a nárůst chromu, železa a manganu. Dále bylo na povrchu vzorků A13-HT a A14-HT (viz obr. 49) zjištěno snížení obsahu zirkonia a kyslíku a zvýšení obsahu železa, chromu a manganu. Na povrchu byly též identifikovány částice olova.

Tab. 11 Chemické složení povrchu tenké vrstvy A9 a A9-LT [at. %]

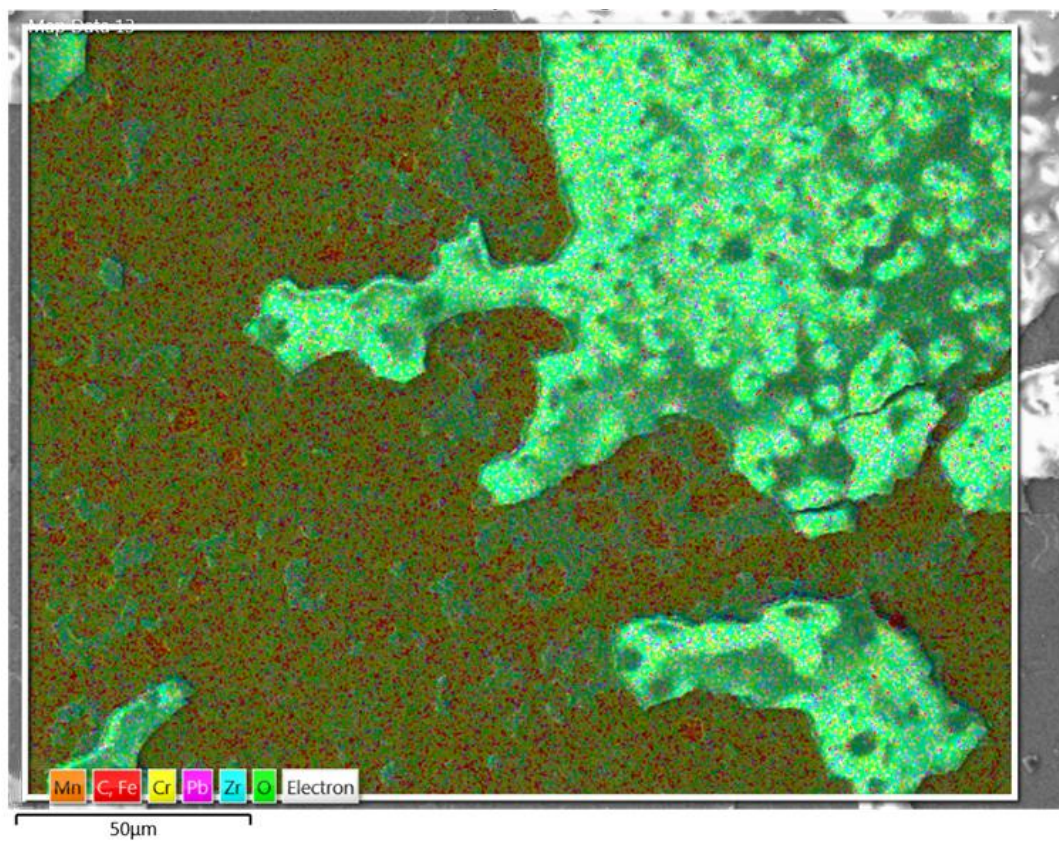
[at.%]	Zr	O	Fe	Cr	Hf	Pb	Celkem
A9	31,93	62,64	3,42	1,49	0,52	-	100
A9-LT	33,17	61,18	0,29	4,16	0,55	0,65	100



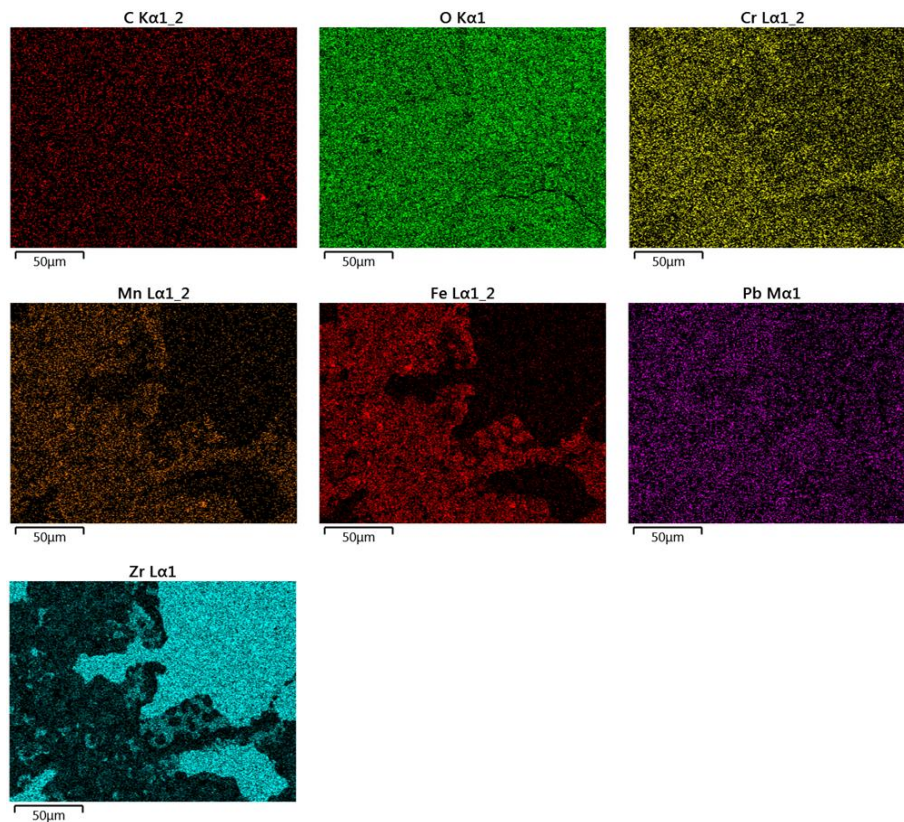
Obr. 47 Tloušťka tenké vrstvy vzorku A9-LT při zvětšení 50 000x na SEM



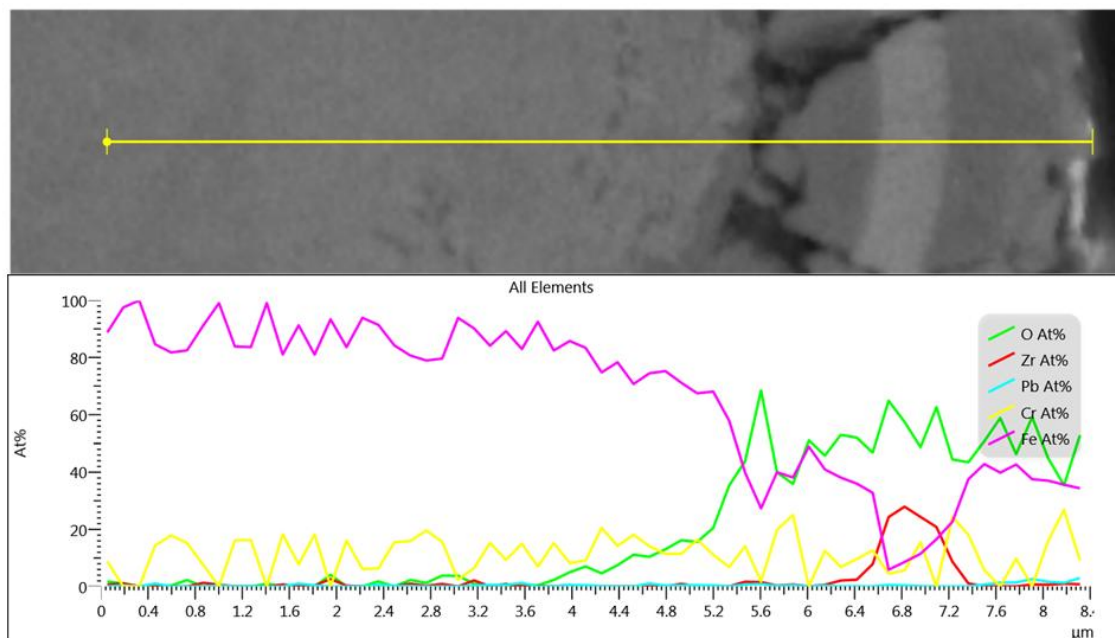
Obr. 48 EDX liniová analýza tenké vrstvy vzorku A9-LT na SEM



Obr. 49a) Snímek SEM + EDX mapa distribuce jednotlivých prvků vrstvy A14-HT

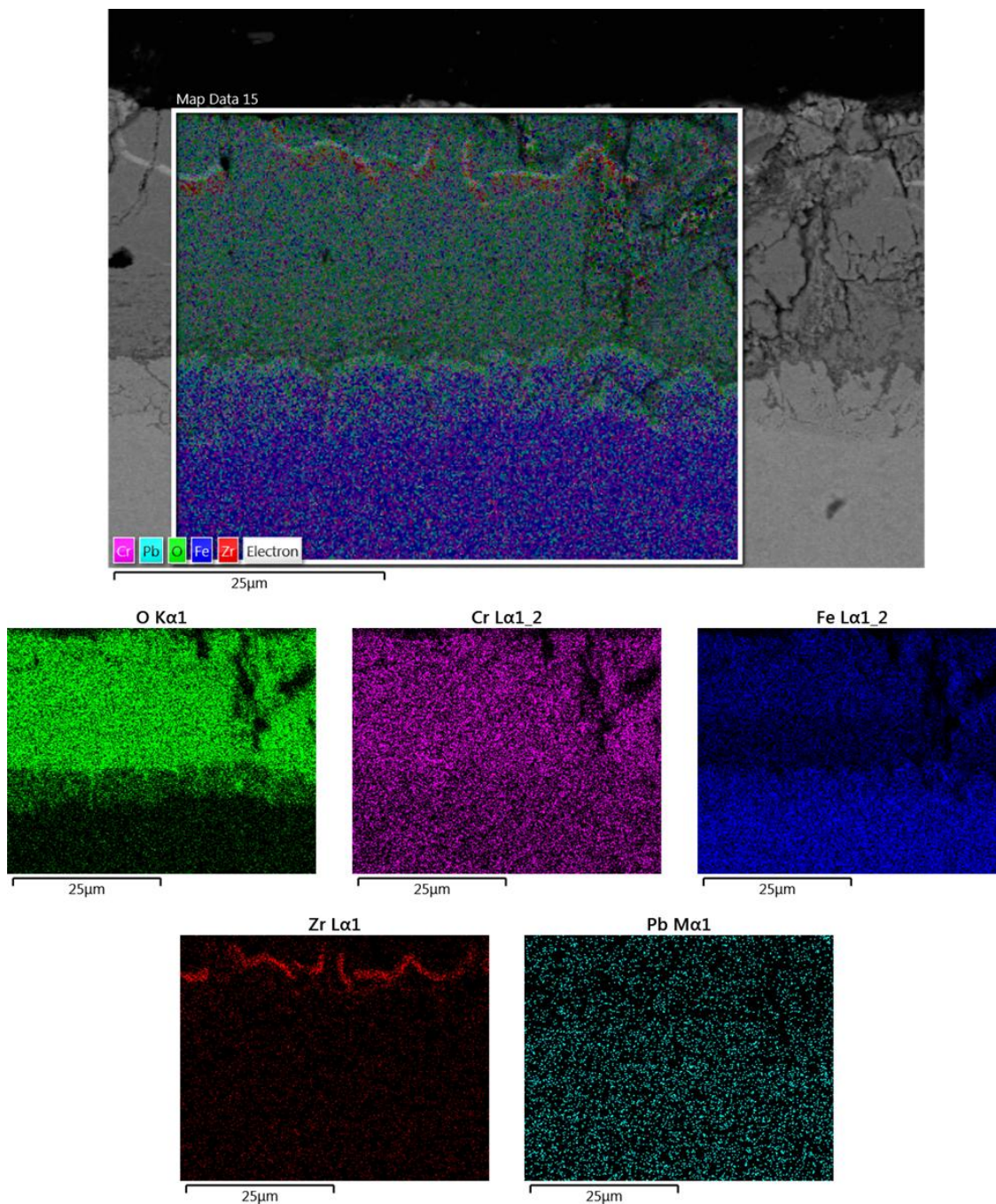


Obr. 49b) Snímek SEM + EDX mapa distribuce jednotlivých prvků vrstvy A14-HT



Obr. 50 EDX liniová analýza tenké vrstvy vzorku T10-LT na SEM

Ovlivněné vrstvy T9-LT, T10-LT a T11-HT byly zcela poškozeny a to způsobem, kdy fragmenty vrstvy  $ZrO_2$  byly zjištěny v silné oxidické vrstvě železa a chromu (T9-LT viz příloha 23 a T10-LT viz obr. 50). Vrstva T12-HT byla zcela zdegradovaná. Malé fragmenty vrstvy T13-HT a T14-HT (viz obr. 51) byly pozorovány na povrchu oceli, avšak ve 23  $\mu m$  silné vrstvě oxidů železa a chromu, kterým nedokázaly zabránit.



Obr. 51 Snímek SEM + EDX mapa distribuce jednotlivých prvků vrstvy T14-HT

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že expozici odolala pouze vrstva A9-LT. Ostatní vrstvy na oceli A316Ti byly buď značně popraskané či zcela zničené. Vrstvy deponované na oceli T91 byly buď úplně zničeny anebo pozorovány pouze fragmenty vrstvy ZrO<sub>2</sub> uvnitř silné oxidické vrstvy železa a chromu.

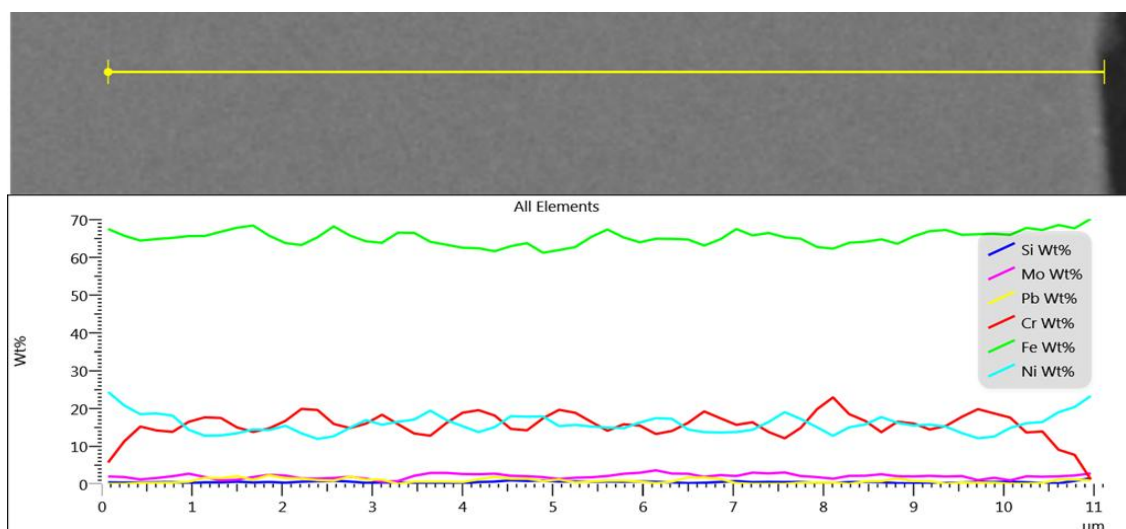
### 5.5.3 Analýza substrátů na SEM s EDX

Zde je zkoumán vliv kapalného olova na samotný substrát z důvodu porovnání se vzorky s tenkými vrstvami. Pozorování bylo uskutečněno na metalografických výbrusech. Před expozicí nebyla prokázána difference rozložení prvků a struktury v oceli. Prvková složení substrátů bez ovlivnění jsou uvedena v tabulce 12.

Tab. 12 Prvková složení neovlivněných substrátů [wt. %]

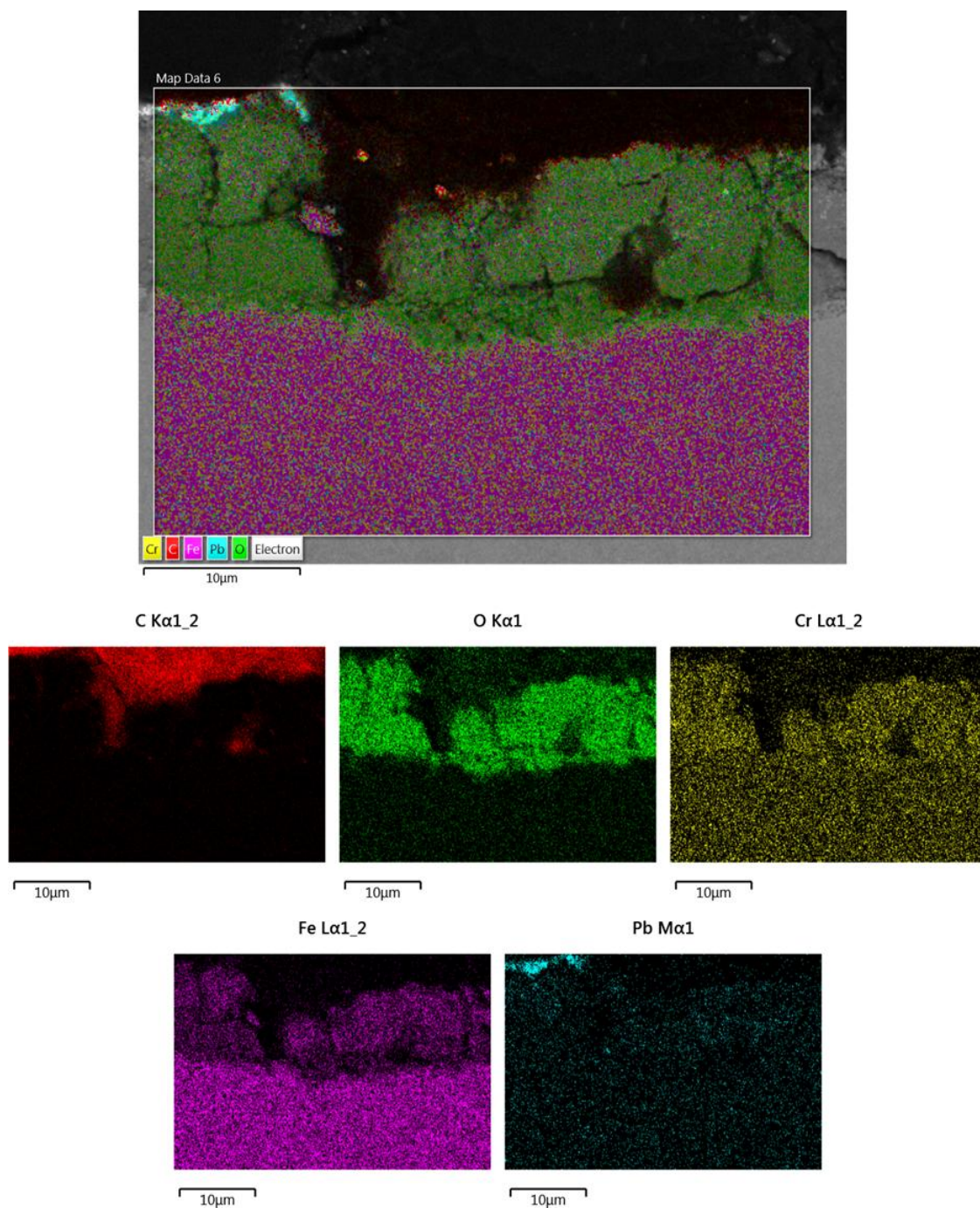
[wt.%]	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Cu	Si	Σ
<b>A316Ti</b>	65,90	16,32	12,31	2,01	2,33	0,21	0,37	0,55	100
[wt.%]	Fe	Cr	Mo	Mn	Si	V	Nb		Σ
<b>T91</b>	89,24	9,00	0,74	0,52	0,19	0,18	0,13		100

Po expozici oceli A316Ti v tekutém olovu nebyla zjištěna změna nominálního chemického složení směrem od leštěného povrchu do hloubky substrátu (viz obr. 52). Materiál zůstal neovlivněný v obou případech teplotní expozice.



Obr. 52 EDX liniová analýza substrátu A316-HT na SEM

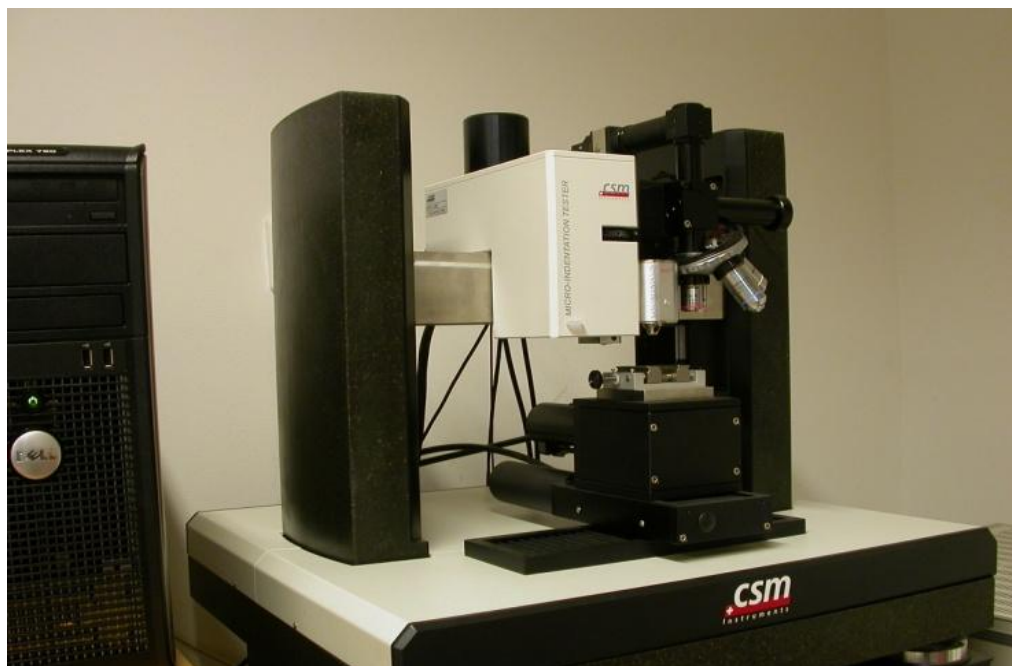
Na leštěném povrchu oceli T91 se po expozici tvořily především oxidy chromu a železa, které u vzorků LT (viz obr. 53) dosahovaly tloušťky kolem 7 až 11  $\mu\text{m}$  a u vzorků HT přes 20  $\mu\text{m}$ . Na povrchu ulpívaly částice olova.



Obr. 53 Snímek SEM + EDX mapa distribuce jednotlivých prvků substrátu T91-LT

## 5.6 Měření tvrdosti

V této kapitole je porovnání naměřených nanotvrdostí jednotlivých tenkých vrstev bez ovlivnění a po expozici včetně vlivu kapalného olova na mikrotvrdost substrátů. Měření bylo provedeno na přístroji CSM (viz obr. 54), který umožňuje měřit v rozsahu zatížení 1 až 500 mN pro nanomodul a do zatížení 10 N pro mikromodul.



*Obr. 54 Přístroj CSM pro měření mikro a nanotvrdosti*

### 5.6.1 Měření nanotvrdosti tenkých vrstev bez a po ovlivnění

Indentorem byl diamantový pravidelný trojboký jehlan typu Berkovich. Zatížení se volilo v závislosti na tloušťce vrstvy, tj. vždy byla nastavena maximální hloubka průniku vnikacího tělíska do 10% z tloušťky vrstvy, aby nedocházelo k ovlivnění tvrdosti vrstvy vlivem substrátu. Na každém vzorku bylo provedeno 12 indentací z celé plochy tenké vrstvy, z nichž se statisticky vyhodnotila nanotvrdost a Youngův modul pružnosti (viz tab. 13).

Tab. 13 Měření nanotvrdosti a Youngova modulu pružnosti tenkých vrstev

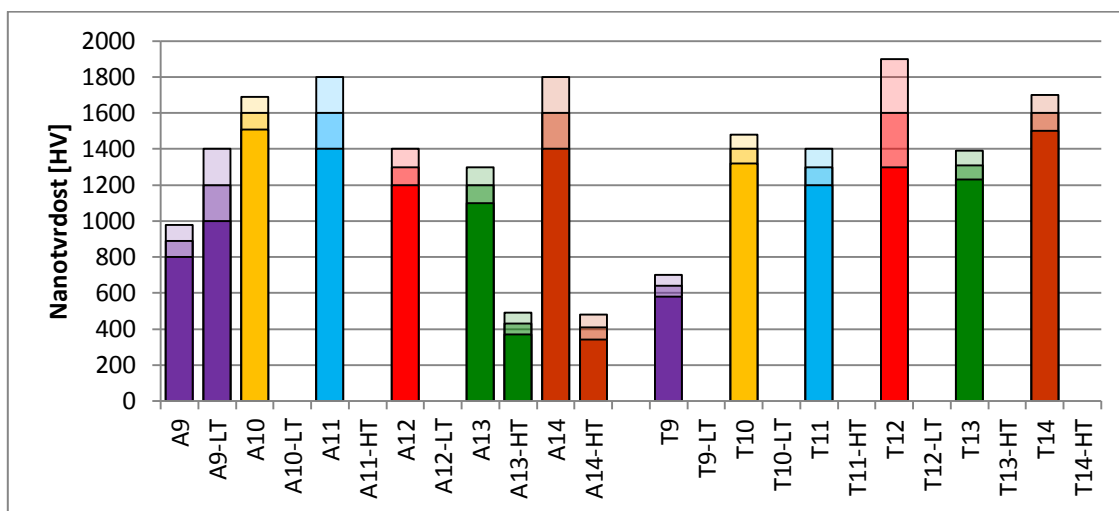
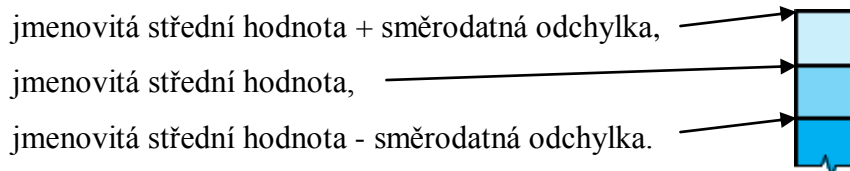
Vrstvy na oceli A316Ti			Vrstvy na oceli T91		
Vzorek	Nanotvrdost HV	E [GPa]	Vzorek	Nanotvrdost HV	E [GPa]
A9	890 ± 90	130 ± 20	T9	640 ± 60	120 ± 20
A9-LT	1200 ± 200	180 ± 30	T9-LT	-	-
A10	1600 ± 90	170 ± 20	T10	1400 ± 80	200 ± 10
A10-LT	-	-	T10-LT	-	-
A11	1600 ± 200	210 ± 40	T11	1300 ± 100	180 ± 20
A11-HT	-	-	T11-HT	-	-
A12	1300 ± 100	200 ± 10	T12	1600 ± 300	210 ± 30
A12-LT	-	-	T12-LT	-	-
A13	1200 ± 100	170 ± 20	T13	1310 ± 80	210 ± 20
A13-HT	430 ± 60	140 ± 50	T13-HT	-	-
A14	1600 ± 200	190 ± 20	T14	1600 ± 100	210 ± 10
A14-HT	410 ± 70	150 ± 50	T14-HT	-	-

Celistvé vrstvy na vzorcích 9 mají nejnižší tvrdost i Youngův modul pružnosti v neovlivněném stavu. Nanotvrdost ostatních vrstev dosahuje kolem hodnot 1200 HV a vyšší, přičemž nejvyšší nanotvrdost neovlivněného vzorku lze odhadovat na vzorcích depozice 14. Youngův modul pružnosti, mimo vzorky 9, mají ostatní vrstvy nad hodnotou 150 GPa. Vzorová ukázka měření nanotvrdosti vzorku A12 je uvedena v příloze 24.

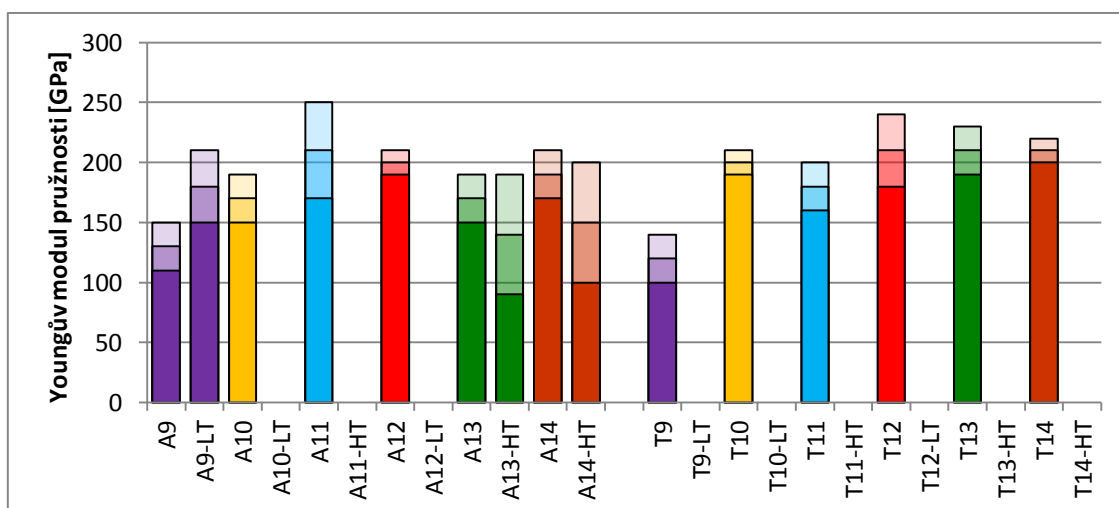
Po expozici vzorků se měřila nanotvrdost a Youngův modul pouze na těch vzorcích, kde byly ve větší míře zjištěny tenké vrstvy na povrchu vzorků, tj. A9-LT, A13-HT a A14-HT. Měření zdegradovaných vrstev nebyla provedena. Na vzorku A9-LT bylo patrné mírné zvýšení mikrotvrdosti a Youngova modulu pružnosti po expozici. Důvodem by mohlo být zvýšení vnitřního pnutí ve vrstvě nebo ovlivnění měření vlivem mírné změny chemického složení vrstvy či substrátu. Snížení obsahu zirkonia a kyslíku v tenkých vrstvách A13-HT a A14-HT vedlo ke znatelnému snížení mechanických hodnot.



Porovnání nanotvrdomosti a Youngova modulu vrstev bez/po ovlivnění je uvedeno na obrázcích 55, resp. 56, kde každý sloupec je definován jmenovitou střední hodnotou a její  $\pm$  směrodatnou odchylkou. V pořadí ze shora je sloupec postupně barevně ztmaven:



Obr. 55 Přehled nanotvrdomosti vrstev bez ovlivnění a po expozici



Obr. 56 Přehled Youngova modulu pružnosti vrstev bez ovlivnění a po expozici

### 5.6.2 Měření mikrotvrdomosti substrátů bez a po ovlivnění

Pro měření bylo použito diamantového pravidelného čtyřbokého jehlanu typu Vickers. Pro měření bylo voleno zatížení 10 N. Na každém druhu substrátu bylo provedeno 7 indentací z celé plochy leštěného povrchu, přičemž výsledná mikrotvrdomost a Youngův modul byly statisticky vyhodnoceny (viz tab. 14). Výsledný gradient mikrotvrdomosti ovlivněných substrátů směrem od povrchu do hloubky je uveden v tabulce 15, kdy bylo provedeno 5 indentací postupně v kroku po 0,2 mm až do hloubky 1 mm.

Tab. 14 Měření mikrotvrdomosti povrchu substrátů

Vzorek	Mikrotvrdomost HV10
A316Ti	300 ± 10
A316Ti-LT	237 ± 2
A316Ti-HT	234 ± 6
T91	250 ± 4
T91-LT	310 ± 10
T91-HT	400 ± 20

Tab. 15 Gradient mikrotvrdomosti ovlivněných substrátů při zatížení 10 N

Mikrotvrdomost HV10	Hloubka od povrchu [mm]				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
A316Ti-LT	226 ± 9	280 ± 4	281 ± 6	285 ± 7	292 ± 7
A316Ti-HT	242 ± 3	264 ± 4	273 ± 4	270 ± 3	272 ± 6
T91-LT	205 ± 2	233 ± 4	242 ± 1	244 ± 2	250 ± 2
T91-HT	218 ± 2	240 ± 3	241 ± 2	241 ± 1	244 ± 2

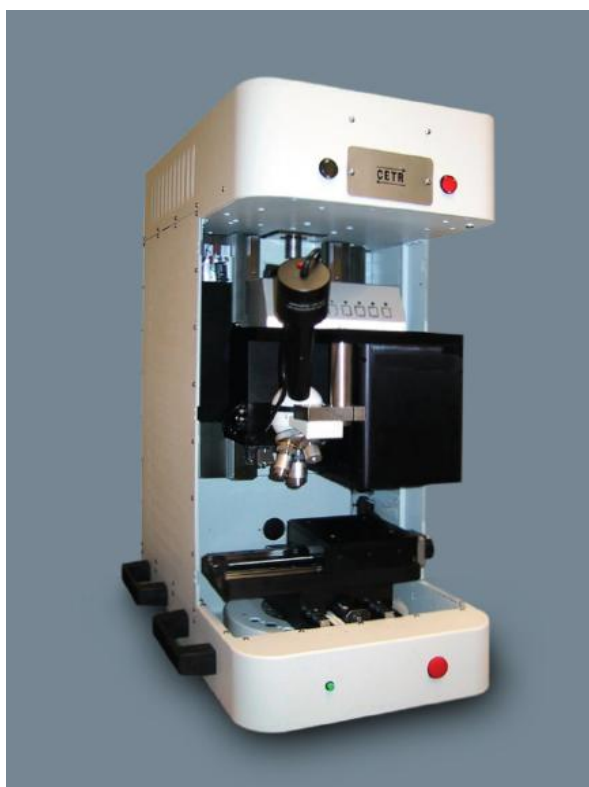
Ovlivněné vzorky austenitické oceli A316Ti vykazovaly po ovlivnění nižší hodnoty mikrotvrdomosti povrchu než vzorky neovlivněné. Z měření metalografických výbrusů bylo naměřeno snižování mikrotvrdomosti směrem k povrchu vzorku. Důvodem těchto změn bylo oduhličení v oblasti povrchové vrstvy oceli.

Naopak tvrdost povrchu vzorků T91 se po expozici zvýšila. Příčinou tohoto jevu bylo vytvoření tvrdší oxidické vrstvy železa a chromu, která se během expozice na povrchu oceli vytvořila. Gradient mikrotvrdomosti z oblasti pod oxidickou vrstvou směrem do hloubky substrátu postupně narůstal na původní hodnotu základního substrátu.

## 5.7 Měření adheze tenkých vrstev bez a po ovlivnění

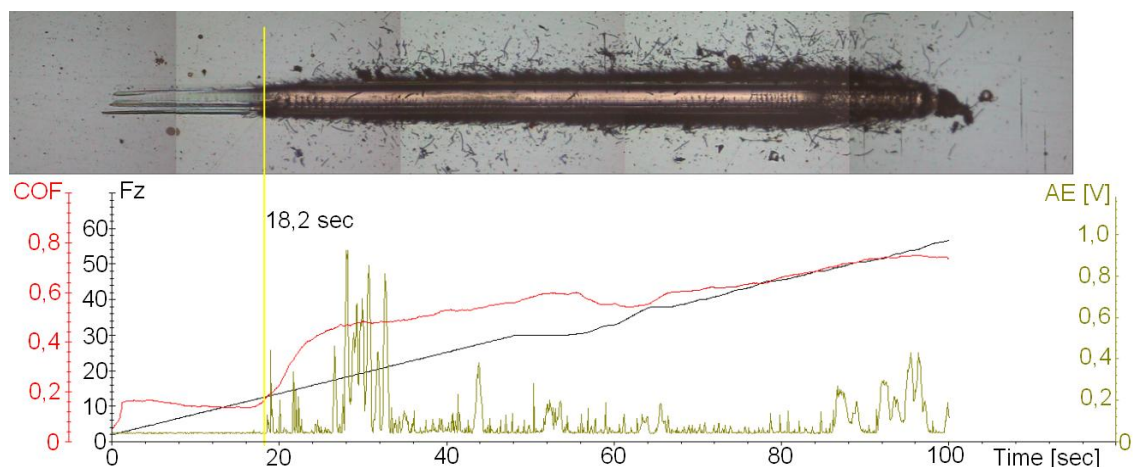
Zkouška ke zjištění adheze vrstvy k substrátu patří mezi základní zkoušky určující parametry kvality a odolnosti vrstev. Měření bylo provedeno na zařízení Bruker pracující na principu metody scratch test. Vyhodnocení měření se provedlo v softwaru UTM Test Viewer na základě sledování na optickém mikroskopu, snímače akustické emise a změny koeficientu tření.

Zařízení Bruker (viz obr. 57) pracuje v rozsahu zatížení od 5 mN do 200 N. Pro vytvoření vrypu bylo použito zkušebního diamantového Rockwellova kuželu zatíženým silou, která se s časem lineárně zvětšovala od předzatížení 2 N do pracovního zatížení 60 N a to kolmo na rovnoměrně se pohybující stolek se vzorkem. Délka vrypu byla nastavena na 3 mm a rychlost posuvného stolu na 0,2 mm/s.



*Obr. 57 Scratch tester Bruker*

Pro názornost je na obrázku 58 zpracován graf neovlivněného vzorku T10, kdy došlo k porušení vazby vrstva – substrát v čase 18,2 sekundy, kdy zatěžující síla  $F_z$  udávající míru adheze měla velikost 12,4 N.

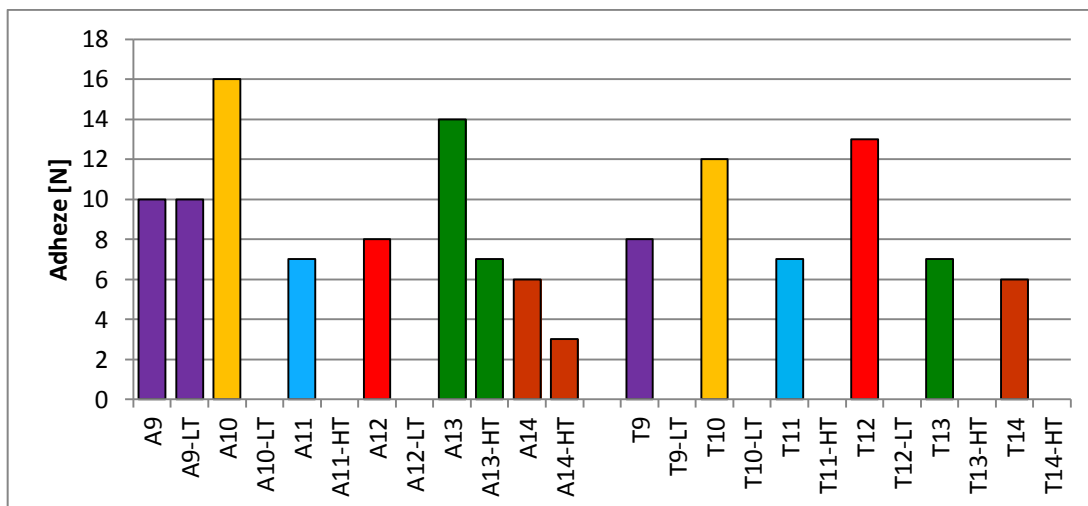


Obr. 58 Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase pro neovlivněný vzorek T10

Výsledná data jsou uvedena v tabulce 16, kde je uvedena vždy nejnižší hodnota adheze vrstvy ze 3 až 5 měření z celé plochy provedené na každém vzorku, která je pro průmyslové odvětví nejdůležitější a kritická. Porovnávací graf adheze vrstev je zobrazen na obrázku 59. Výsledky zdegradovaných vrstev po expozici nejsou uváděny.

Tab. 16 Měření adheze tenkých vrstev metodou scratch test

Vrstvy na oceli A316Ti		Vrstvy na oceli T91	
Vzorek	Adheze [N]	Vzorek	Adheze [N]
A9	10	T9	8
A9-LT	10	T9-LT	-
A10	16	T10	12
A10-LT	-	T10-LT	-
A11	7	T11	7
A11-HT	-	T11-HT	-
A12	8	T12	13
A12-LT	-	T12-LT	-
A13	14	T13	7
A13-HT	7	T13-HT	-
A14	6	T14	6
A14-HT	3	T14-HT	-



*Obr. 59 Přehled adheze vrstev bez ovlivnění a po expozici*

Adheze všech neovlivněných vzorků je velmi nízká. Nejlepší výsledky vykazovaly vrstvy depozice 10. Po expozici zůstala adheze vrstvy A9-LT zachována. U vzorku A13-HT se adheze vrstev výrazněji snížila a u tenké vrstvy A14-HT došlo po expozici také ke snížení již tak nízké adheze vrstvy k substrátu.

## 6. DISKUZE A HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Výzkum a hodnocení vzorků pro možnou aplikaci depozice palivových proutků jaderného reaktoru LFR byl proveden v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI) v Liberci, kde byly také vytvořeny vysokoteplotní tenké vrstvy  $ZrO_2$  na substrátech ocelí A316Ti a T91. Vzorky byly následně ovlivněny ve smyčce s kapalným olovem v Centru výzkumu Řež, s.r.o. a následně zkoušeny a měřeny opět na CxI. Byly porovnávány jednak vlastnosti tenkých vrstev bez a po ovlivnění a také vrstvy oproti samotným substrátům. Na CxI autor této práce prováděl všechna měření sám nebo pod dohledem odborných asistentů. Expozice vzorků byla uskutečněna a udržována pod dohledem Centra výzkumu Řež, s.r.o.

Povrchy substrátů byly připraveny ručním broušením a leštěním, na kterých byla realizována depozice. Deponované vrstvy jsou doposud méně probádanou oblastí, a proto se ladily depoziční parametry procesu PVD reaktivního magnetronového naprašování, přičemž pro hodnocení jich bylo vybráno šest (číselně 9 až 14) vždy po jednom substrátu od každé oceli. Vzorky určené pro expozici byly upnuté v držácích a zatížené kapalným olovem o teplotě 500 °C (LT) nebo 550 °C (HT) po dobu 300 hodin a následně porovnávány s neovlivněnými vzorky.

### 6.1 Hodnocení vrstev s ohledem na depozici

Gradientní vrstvy různé tloušťky vykazovaly téměř stechiometrické složení  $ZrO_2$  na povrchu, přičemž směrem k substrátu se obsah kyslíku snižoval. Příčinou bylo postupné napouštění kyslíku při depozici z důvodu udržování tlaku v komoře. Struktura povrchu tenké vrstvy po depozici byla vždy podobná na obou substrátech. Vrstva 9 byla celistvá a kompaktní. Vrstvy depozice 10 a 11 se odlupovaly již po nanášení, kdy na povrchu byly zjištěny prvky substrátu a nerovnoměrná tloušťka vrstev. Vrstvy číslo 12 měly sice největší tloušťku, ale byl u nich také zjištěn postupně se odlupující povrch vrstvy a úplně vytrhaná oblast až na substrát již po depozici. U depozice číslo 13 a 14 byla zjištěna menší zrnitost povrchu bez výraznějšího efektu na kompaktnost vrstev. Při analýze výbrusů byly zjištěny pouze fragmenty vrstev na velmi hrubém povrchu u všech vzorků. Důvodem byla příliš nízká adheze vrstev a zásah řezacího kotouče, který okraj vrstev porušil. Nízká adheze mohla být způsobena ruční přípravou vzorků,

nevhodnými parametry depozičního procesu nebo iontového bombardování substrátů, který příliš rozrušil leštěný povrch substrátů.

## **6.2 Hodnocení vrstev s ohledem na substrát**

Pozorování na LOM a SEM s EDX analýzou neodhalily změnu na povrchu ani v příčném řezu vrstvy A9-LT (po expozici) na oceli A316Ti. Vrstva si po expozici zachovala svoji adhezi. Nanotvrdost a Youngův modul pružnosti se nepatrně zvýšily. Důvodem by mohlo být zvýšení vnitřního pnutí ve vrstvě nebo ovlivnění měření vlivem velmi mírné změny chemického složení vrstvy či substrátu. Částečně odolaly expozici vrstvy A13 a A14 na austenitické oceli (po expozici A13-HT a A14-HT). Na těchto vysokoteplotně ovlivněných vzorcích bylo patrné popraskání včetně odlupování. Stechiometrické složení povrchu vrstev kleslo z původních hodnot, přičemž byly zřetelně zaznamenány prvky substrátu. Nanotvrdost, Youngův modul pružnosti i adheze vrstev po expozici taktéž klesla z důvodu narušení vrstvy vlivem expozice. Ostatní vrstvy na oceli A316Ti byly výrazně poškozeny nebo zdegradovány.

Větší tloušťka tenkých  $ZrO_2$  vrstev byla po depoziaci pozorována na oceli T91, na které se tenká vrstva tvořila o něco rychleji. Po expozici byly tenké vrstvy na oceli T91 zcela zničeny vlivem oxidace substrátu, kdy došlo k vytvoření silné oxidické vrstvy železa a chromu uvnitř které byly pozorovány úlomky zničené vrstvy  $ZrO_2$ . Vrstva T12-HT nebyla na povrchu substrátu po expozici zjištěna vůbec. Z tohoto důvodu nebylo uskutečněno měření adheze a nanotvrdosti vrstev na oceli T91 po expozici.

## **6.3 Porovnání substrátů oproti tenkým vrstvám**

Z celkového hlediska lze říci, že na austenitické oceli A316Ti byl pozorován menší vliv olova než na oceli T91, kde byly viditelné velké shluky usazených částic olova. Na povrchu tenké vrstvy A9-LT byl pozorován vůbec nejmenší vliv olova ze všech vzorků. O něco více byly olovem znečištěny vrstvy A13-HT a A14-HT. Vrstvy a leštěný povrch oceli T91 nebyly mimo EDX analýzu po vytvoření oxidických vrstev a usazení částic olova z obou stran vzorků k rozeznání.

Jelikož nedošlo k chemické reakci substrátu austenitické oceli v prostředí olova, odolala vrstva A9-LT i po expozici bez známek degradace. Vrstvy A13-HT a A14-HT

vykazovaly známky porušení v důsledku špatné adheze a především kvůli výskytu nanočástic  $ZrO_2$  ve struktuře povrchu vrstev po depozici, na kterých docházelo k postupnému rozrušování. Vrstvy na oceli T91 nevykazovaly účel bariéry mezi substrátem a tekutým olovem. Povrch zoxidoval z povlečené i leštěné strany vzorku z důvodu velké afinity železa a chromu ke kyslíku, jež byl obsažen v olověné lázni.

Dle předpokladů austenitická korozivzdorná ocel odolala agresivnímu prostředí olova a její struktura se nijak nezměnila. Byl zaznamenán pouze menší pokles mikrotvrlosti v oblasti povrchové vrstvy, kde došlo k oduhličení oceli A316Ti. Na povrchu oceli T91 se tvořila ochranná korozní oxidická vrstva, jejíž tloušťka se s rostoucí teplotou expozice zvyšovala, jelikož rozpustnost kyslíku v olovu se se zvyšující teplotou zvětšuje. Tvorba tvrdé oxidické vrstvy železa a chromu během expozice byla příčinou zvýšení mikrotvrlosti povrchu oceli T91. Gradient mikrotvrlosti z oblasti pod oxidickou vrstvou směrem do hloubky substrátu narůstal na původní hodnotu základního materiálu.

## 6.4 Shrnutí

Z pozorování a zkoušení vlastností lze usuzovat, že jako jediná expozici odolala vrstva depozičního procesu 9 na oceli A316Ti, která měla bez ovlivnění tloušťku vrstvy  $470 \pm 10$  nm, která lépe snesla rozdíl v teplotní roztažnosti substrátu a vrstvy. Hodnota nanotvrlosti byla po depozici pouze  $890 \pm 90$  HV. Gradientní vrstva  $ZrO_2$  byla po celé ploše vzorku celistvá a kompaktní. Chemické složení se po expozici nezměnilo v příčném řezu vrstvy ani na jejím povrchu, až na malé usazené částice olova. Během expozice nedošlo k difúzi olova do vrstvy ani k žádné jiné chemické reakci. Rozdíl oproti ostatním vzorkům byl především ve větší vzdálenosti substrátu od magnetronu při depozici vrstvy, kdy došlo k rovnoměrnému rozložení nanášené vrstvy. Ostatní vzorky byly zdegradovány vlivem přechodové nebo nehomogenní struktury povrchu způsobené odlupováním vrstvy již po depozici či vlivem vložených koncentrátorů napětí v podobě nanočástic  $ZrO_2$  v tenké vrstvě.

Po expozici se jako vhodnější substrát pro depozici vrstev jeví ocel A316Ti, která má větší odolnost vůči oxidaci na úkor oceli T91, na které se i přes tenkou vrstvu  $ZrO_2$  velmi rychle tvoří ochranná oxidická bariéra, jež degraduje tenkou vrstvu.



## 7. ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na seznámení se s tématem jaderného reaktoru IV. generace chlazeným tekutým olovem a interakcí materiálů v prostředí tekutého média. V práci je dále pojednáno o depozici a návrhu vhodných tenkých vrstev a substrátů, které byly vybrány po konzultaci s odborníky na materiály budoucího LFR jaderného reaktoru z Centra výzkumu Řež, s.r.o. Experimentální část obsahuje přípravu vzorků a výsledky zkoušek na substrátech s atraktivními tenkými  $ZrO_2$  vrstvami, s jejich depozicí nejsou prozatím velké zkušenosti, provedené v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI).

Až na vzorky depozice číslo 9 se nepodařilo připravit celistvé a homogenní bariérní vrstvy, které by dokázaly vzdorovat expozici v kapalném olovu. Vrstva však odolala pouze na substrátu austenitické oceli A316Ti, která na rozdíl od oceli T91 během expozice neoxidovala. Vzorek A9-LT nejevil známky ovlivnění po expozici, což bylo prokázáno pozorováním a na všech zdokumentovaných měřicích zařízeních. Vysokoteplotně ovlivněné vrstvy A13-HT a A14-HT byly během expozice významně ovlivněny a jejich vlastnosti se výrazněji změnily. Po delší době expozice by došlo k úplné degradaci. Všechny ostatní vrstvy na oceli A316Ti a T91 byly zcela zdegradovány.

Po optimalizaci depozičního procesu by mohly vrstvy najít uplatnění pro aplikaci na palivové proutky v jaderném reaktoru chlazeným tekutým olovem. Cesta k optimální variantě depozičních parametrů vede přes správný stechiometrický poměr zirkonia a kyslíku, který byl splněn. Jak ukázal experiment, je třeba optimalizovat depoziční proces tak, aby došlo k vytvoření homogenní kompaktní vrstvy po celém povrchu vzorku s ideální tloušťkou vrstvy a vyšší adhezí k substrátu. Ta by mohla být zajištěna mezivrstvou titanu. Vyšší adheze by se taktéž dalo docílit vytvořením multivrstvy  $ZrO_2$  a právě titanu nebo depozicí gradientní vrstvy s vyšším obsahem titanu na povrchu substrátu a stoupajícím podílem  $ZrO_2$  směrem k povrchu vrstvy.

Z výsledků lze vyvodit mnohé závěry, ale široké rozmezí zkušebních podmínek při dlouhodobém použití činí problémy. Prozatím nic nenasvědčuje tomu, že by se tyto vrstvy daly aplikovat na ocel T91, jejíž povrch oxiduje i přesto. Na oceli A316Ti by tenké vrstvy  $ZrO_2$  mohly nalézt uplatnění, jelikož při delší době expozice se

předpokládá rozpouštění niklu, chromu a železa z austenitické oceli. Pro další výzkum je třeba především optimalizovat depoziční podmínky a samotnou přípravu substrátů tak, aby došlo k vytvoření celistvých a homogenních vrstev pokud možno bez jakéhokoliv dalšího porušení vlivem řezu či jiného vneseného napětí do vrstvy. Za zmínku stojí pokusit se o depozici vrstev ze všech stran vzorku, kterou by se docílilo bližších a reálnějších zkušebních podmínek.

## 8. LITERAURA

- [1] KLOBOUČEK, J. *Jaderná energetika*. TU v Liberci, 2010. 94 p. ISBN 978-80-7372-686-7
- [2] BEČVÁŘ, J., et al. *Jaderné elektrárny*. Praha : SNTL, 1978. 634 p.
- [3] WAGNER, V. *Reaktory IV generace* [online]. **2008**, [cit. 2015-02-26]. Dostupné z WWW: <<http://www.osel.cz/index.php?clanek=3568>>
- [4] WAGNER, V. *Reaktory III. generace* [online]. **2008**, [cit. 2015-02-26]. Dostupné z WWW: <<http://www.osel.cz/index.php?clanek=3531>>
- [5] KATZER, M. *Jaderné reaktory 4. generace : bakalářská práce*. VUT v Brně, 2011. 43 p.
- [6] VESECKÝ, R. *Jaderné reaktory IV. generace : diplomová práce..* ČVUT v Praze, 2006. 88 p.
- [7] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. *Generation IV Nuclear Reactors* [online]. **2014**, [cit. 2015-03-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Power-Reactors/Generation-IV-Nuclear-Reactors/>>
- [8] PLUHAŘ, J., et al. *Nauka o materiálech*. Praha : SNTL, 1989. 552 p.
- [9] *Radiační poškození*. ČVUT v Praze, [cit. 2015-03-04]. Dostupné z WWW: <[http://umi.fs.cvut.cz/files/radiacni\\_poskozovani.pdf](http://umi.fs.cvut.cz/files/radiacni_poskozovani.pdf)>
- [10] OECD. *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*. France, 2007. 693 p. ISBN 978-92-64-99002-9.
- [11] KURATA, Y. *Comparison of the corrosion behavior of austenitic and ferritic/martensitic steels exposed to static liquid Pb–Bi at 450 and 550 °C*. Japan, 2005 [cit. 2015-03-04]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311505001686?np=y>>
- [12] HAVLÍKOVÁ, K. *Zlepšování odolnosti ocelí v prostředí tekutého olova použitím povlakovaných vrstev : bakalářská práce*. ČVUT v Praze, 2014. 32 p.

- [13] KLEČKA, J.; DI GABRIELE, F.; HOJNÁ, A. *Mechanical properties of the steel T91 in contact with lead*. CVŘ, 2014 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549314005615>>
- [14] ZINKLE, S.J.; WAS, G.S. *Materials challenges in nuclear energy*. USA, 2008 [cit. 2015-03-04]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412007987>>
- [15] MURTY, K.L.; CHARIT, I. *Structural materials for Gen-IV nuclear reactors : Challenges and opportunities*. USA, 2008 [cit. 2015-03-04]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311508004960#>>
- [16] DAMIANI, L.; MONTECUCCO, M.; PINI PRATO, A. *Conceptual design of a bayonet-tube steam generator for the ALFRED lead-cooled reactor*. Italy, 2013 [cit. 2015-03-24]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549313004688>>
- [17] GRASSO, G., et al. *The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead-cooled reactors*. Italy, 2014 [cit. 2015-03-24]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549314004361>>
- [18] KUSALA, J. *Miniencyklopedie : Jaderná energetika* [online]. **2004**, [cit. 2015-03-25]. Dostupné z WWW: <<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/nuklearni/k35.htm>>
- [19] TARANTINO, M.; CINOTTI, L.; ROZZIA, D. *Lead-cooled fast reactor (LFR) development gaps*. Italy, 2012 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z WWW: <[https://www.iaea.org/NuclearPower/Downloadable/Meetings/2012/2012-02-29-03-02-TM-FR/11a\\_Tarantino-Cinotti.pdf](https://www.iaea.org/NuclearPower/Downloadable/Meetings/2012/2012-02-29-03-02-TM-FR/11a_Tarantino-Cinotti.pdf)>
- [20] JANDA, Z. *Studie problematiky frézování feriticko-martenzitické oceli P91 : disertační práce*. ZČU v Plzni, 2012. 104 p.
- [21] TSISAR, V., et al. *Corrosion behavior of austenitic steels 1.4970, 316L and 1.4571 in flowing LBE at 450 and 550 °C with 10<sup>-7</sup> mass% dissolved oxygen*. Germany, 2014 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311514005522>>

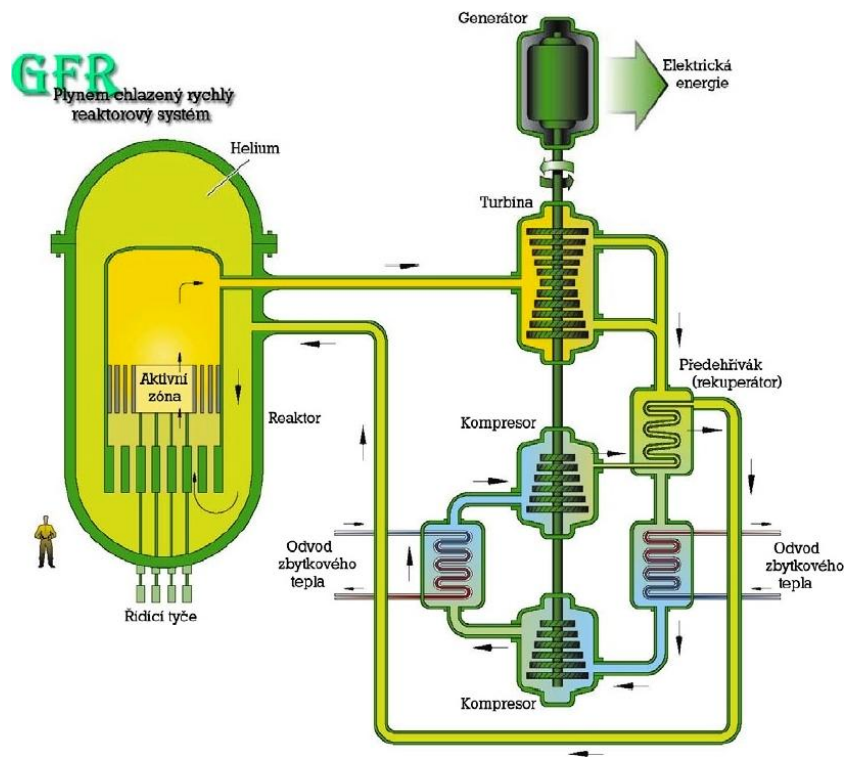
- [22] KONEFAL, K., et al. *Improved corrosion resistance of stainless steel X6CrNiMoTi17-12-2 by slide diamond burnishing*. Poland, 2013 [cit. 2015-03-30]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013613001775>>
- [23] DAĐOUREK, K. *Keramika a prášková metalurgie*. TU v Liberci, [cit. 2013-02-18]. Dostupné z WWW: <<http://kardad.ic.cz/mi/keramika-PM.pdf>>
- [24] REZEK, J. *Vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová depozice vrstev oxidů a oxynitridů tantalu a zirkonia : disertační práce*. ZČU v Plzni, 2013. 91 p.
- [25] GOODFELLOW. *Zirconium sputtering target – Material information* [online]. **2015**, [cit. 2015-03-13]. Dostupné z WWW: <<http://www.goodfellow.com/E/Zirconium-Sputtering-Target.html>>
- [26] DI GABRIELE, F., et al. *Degradace konstrukčních materiálů v prostředí tekutých kovů a jejich ochrana*. ÚJV Řež, a.s., 2010. 41 p.
- [27] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. ČVUT v Praze, 1992. 176 p. ISBN 80-01-00799-5.
- [28] *Přednáška : Tenké vrstvy*. ZČU, [cit. 2015-04-03]. Dostupné z WWW: <[http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)>
- [29] FOLTÝN, M. *Povlakované slinuté karbidy : bakalářská práce*. VUT v Brně, 2008. 45 p.
- [30] MUSIL, J.; VYSKOČIL, J. *Tenké vrstvy nitridu titanu*. Praha : ČSAV, 1989. 184 p. ISBN 80-200-0183-2.
- [31] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů : bakalářská práce*. VUT v Brně, 2010. 42 p.
- [32] PIERSON, H.O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) : Principles, Technology, and Applications*. 2nd ed. New York : William Andrew Publishing, LLC, 1999. 506 p. ISBN 0-8155-1432-8.
- [33] ŠÍMA, M.; JÍLEK, M.; HOLUBÁŘ, P. *PVD povlaky na bázi oxidů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [online]. **2012**, [cit. 2015-04-03]. Dostupné z WWW: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/pvd-povlaky-na-bazi-oxidu-al2o3.html>>
- [34] ŠAŠEK, M. *Magnetronová depozice oxidových a nitridových vrstev s vysokou teplotní stabilitou : disertační práce*. ZČU v Plzni, 2012. 138 p.

- [35]ILINČEV, G., et al. *The impact of the composition of structural steels on their corrosion stability in liquid Pb -Bi at 500 and 400 °C with different oxygen concentrations*. NRI Řež, a.s., 2004.
- [36]DAŘOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. TU v Liberci, 2007. 117 p. ISBN 978-80-7372-168-8.

## PŘÍLOHA 1 – Plynem chlazený rychlý reaktor GFR (Gas-Cooled Fast Reactor)

Ke chlazení aktivní zóny tohoto typu jaderného reaktoru je využito plynu – helia. Jedná se o uzavřený palivový cyklus s efektivní přeměnou a řízení paliva. Vysoká výstupní teplota helia umožňuje výrobu elektřiny, vodíku a tepla. Princip spočívá v ohřátí helia v jaderném reaktoru z teploty 490 °C na teplotu 850 °C a přivedeného na heliovou turbínu. U reaktoru GFR je potřeba dořešit otázky odolnosti materiálu zejména v částech okruhu, kde působí vysoké teploty. Při ojedinělých situacích musí odolat teplotám blízcím se 1600 °C. Mezi ideální materiály odolávající těmto teplotám patří keramika. Především karbidy SiC, ZrC, TiC, NbC, nitridy ZrN, TiN a oxidy MgO, ZrO<sub>2</sub>, YO<sub>2</sub>.

Systém GFR má dlouhodobou udržitelnost díky uzavřenému palivovému cyklu. Zařízení je smontováno přímo na území elektrárny, a tak jsou kladeny minimální nároky na transport radioaktivního materiálu. Dobré hodnocení získal také v bezpečnosti, ekonomice, nešíření jaderného materiálu a za odolnost komplexu. Reaktory typu GFR by měly sloužit v první řadě k výrobě elektřiny a řízení aktinoidů. [3, 5 – 7]

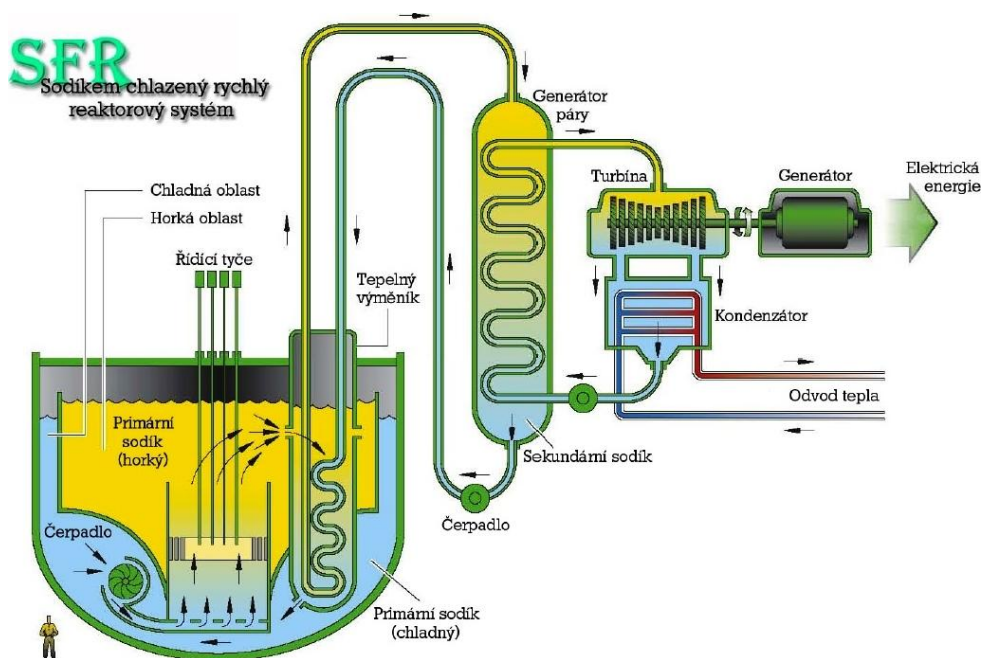


*Plynem chlazený rychlý reaktor GFR [6]*

## PŘÍLOHA 2 – Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR (Sodium-Cooled Fast Reactor)

Reaktorový systém SFR pracuje v uzavřeném palivovém cyklu, jehož chladivem je tekutý sodík. Pracovní teplota na výstupu se předpokládá mezi 530 až 550 °C při provozním atmosférickém tlaku. Kovy v tekutém stavu jsou vysoce tepelně vodivé a většinou méně korozivní než voda. Neprůhlednost kapalných kovů ztěžuje kontrolu a údržbu jednotlivých zařízení. Jelikož radioaktivní sodík reaguje s vodou a vzduchem, musel být přidán druhý sodíkový okruh, který izoluje primární sodíkové chladivo v aktivní zóně reaktoru od vody v parním systému, která vyrábí elektřinu. Reaktor dokáže využít většinu energie z přírodního uranu. Reaktor typu SFR je určen především k výrobě elektřiny.

Sodíkem chlazený reaktor je vzhledem k více jak padesátileté zkušenosti nejvyvinutější ze všech šesti systémů IV. generace. Základní problematiku otázku řeší odborníci jak snížit náklady, například vlivem dvoustupňového přenosu tepla mezi aktivní zónou a turbínou, na konkurenceschopnou úroveň. Systém SFR je nejlépe hodnocen z hlediska udržitelnosti a bezpečnosti, trochu hůře v oblasti nemožnosti zneužití vyhořelého paliva. Systém SFR je první systém generace IV, který by měl být využit v krátkodobém horizontu po roce 2020. [3, 5 – 7]



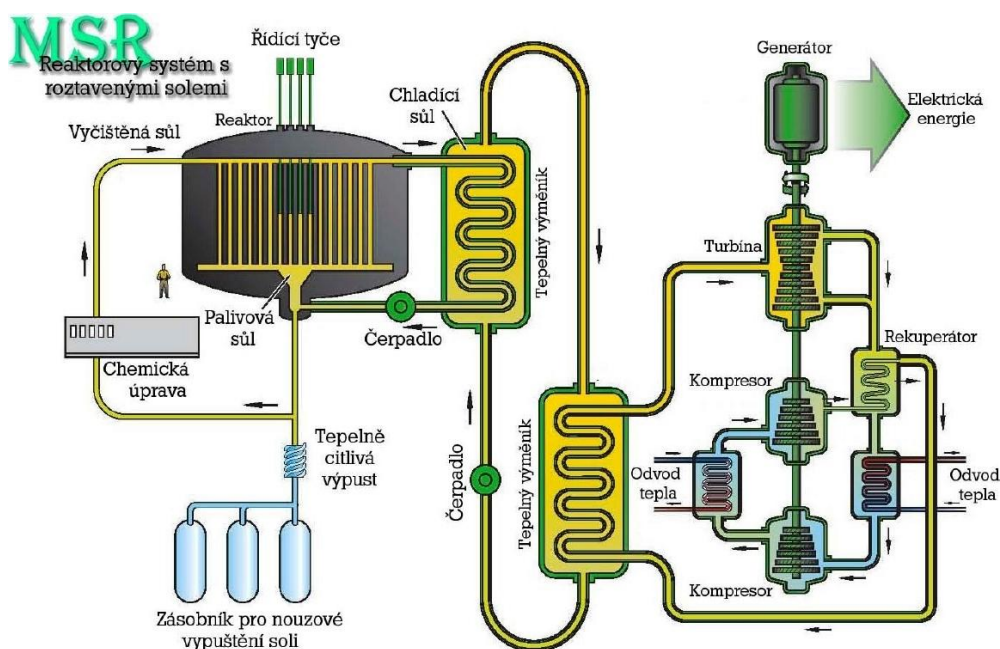
*Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR [6]*



### PŘÍLOHA 3 – Tekutými solemi chlazený reaktor MSR (Molten Salt Reactor)

Další představitel jaderných reaktorů generace IV je tekutými solemi chlazený reaktor MSR. Uzavřený cyklus podporuje efektivní využití plutonia. Tento systém jako jediný využívá palivo v roztavené formě, které slouží zároveň jako chladivo. Moderaci neutronů zajišťuje grafit. Používané soli na bázi fluoridů pracují při teplotách asi 565 až 700 °C a atmosférickém tlaku. S jadernými reaktory MSR se počítá pro výrobu elektřiny a spalování odpadů. Vzhledem k vysoké pracovní teplotě se případně uvažuje o produkci vodíku (při 850 °C). Soli aktivně nereagují se vzduchem ani vodou a mají velkou odolnost proti korozi. Jejich účinkům mohou odolávat značně korozi odolné materiály, především slitiny na bázi niklu nebo slitin niob-titanu.

Systém MSR opět vyniká ve výborné udržitelnosti, díky uzavřenému palivovému cyklu a výbornému výkonu ve spalování odpadů. Dobře je hodnocen také v bezpečnosti, nešíření jaderných materiálů a fyzické ochraně. Tento typ je značně složitým a náročným reaktorem generace IV. Vzhledem k velkému počtu subsystémů se ekonomicky prozatím nedokáže vyrovnat s konkurencí. Ačkoliv vzbuzují naději vydání se správnou cestou, bude tato cesta k fungující a ekonomické variantě ještě značně dlouhá a komplikovaná. [3, 5 – 7]



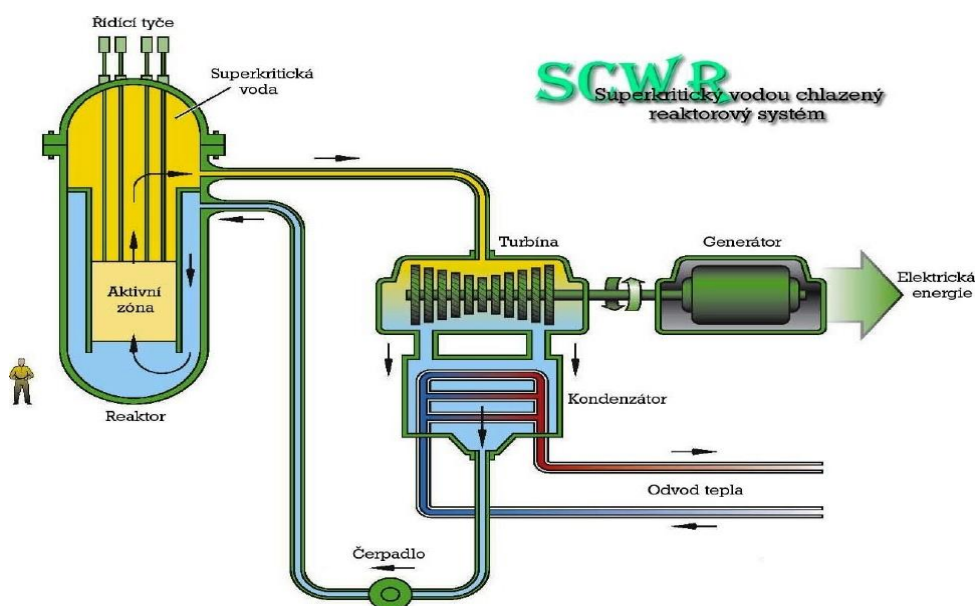
*Tekutými solemi chlazený reaktor MSR [6]*

## PŘÍLOHA 4 – Superkritický lehkovodní reaktor SCWR (Super Critical Water Reactor)

SCWR je pokračováním reaktorů PWR, ale jako moderátor i chladicí medium je použito vody v superkritické fázi za vysokého tlaku i teploty. Musí být překročen superkritický bod fázového diagramu vody, který je dán teplotou 374 °C a tlakem 22,1 MPa. To znamená, že voda má částečně vlastnosti kapaliny i plynu. V superkritickou tekutinu se mění voda v reaktoru, odkud je přímo vedena na turbínu jako v případě již fungujících varných reaktorů BWR. Tyto změny mají za následek mnohem vyšší účinnost, která se zvýší z 33 % na hodnotu až 45 %. Teplota vody by se měla pohybovat na vstupu okolo 280 °C a na výstupu 510 °C při standardním provozním tlaku 25 MPa. Palivem reaktoru by se měl stát odzkoušený oxid uranu.

Značnou výhodou tohoto typu reaktorů je zkušenost s právě provozovanými dvěma reaktory PWR a BWR, které patří k nejpoužívanějším typům. Hlavním cílem reaktoru SCWR (viz obr. 7) by měla být levná a účelná produkce elektrické energie. Velkou nevýhodou tohoto systému je zvýšená korozivita a superkritické podmínky chladicího média, s čímž souvisí zvýšené nároky na materiály a jejich vlastnosti.

Největší předností reaktorového systému SCWR je ekonomické hledisko, vzhledem k vysoké účinnosti elektrárny. Vysoce je hodnocen v udržitelnosti a dalších cílech projektu generace IV. [3, 5 – 7]

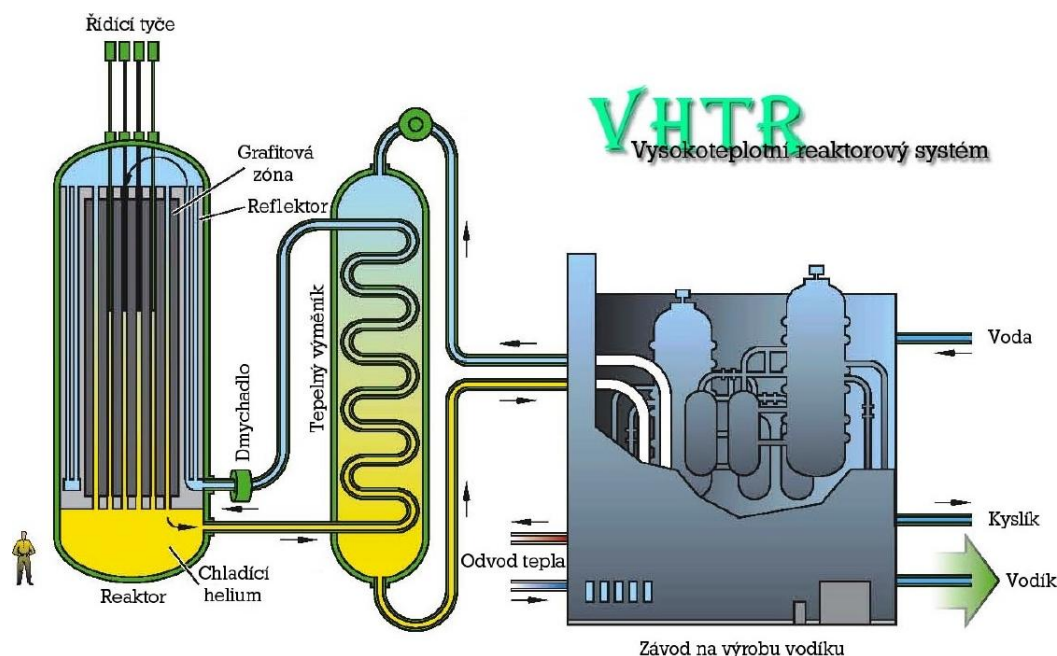


Superkritický lehkovodní reaktor SCWR [6]

## PŘÍLOHA 5 – Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR (Very High Temperature Reactor)

U reaktorů VHTR bude chladivem vysokoteplotní plynné médium helia v otevřeném palivovém cyklu. Při jeho konstrukci lze vycházet ze zkušeností získaných provozováním britských plynem (oxid uhličitý) chlazených reaktorů s grafitovým moderátorem Magnox GCR a AGR. Požadované velmi vysoké teploty, přesahující 1000 °C na výstupu, by umožnily využít tento druh reaktoru k výrobě vodíku za současné výroby elektřiny a tepla. Dal by se rovněž využít v rafinériích, metalurgii a v dalších procesech závislých na vysokých teplotách. Běžný reaktor tohoto typu by měl denně vyrobit 2 miliony krychlových metrů vodíku. Palivo by mohlo mít pokrytí z karbidu zirkonia nebo karbidu křemíku ve tvaru koule. Pokrytí částí systému by měly obstarat slitiny na bázi Ni - Cr - W. Vnitřek reaktoru bude vyroben z grafitu. Velmi vysoké teploty však zadělávají odborníkům problémy v požadavcích na technologie a použitelnost materiálů.

Největší přednosti systému VHTR spočívají v ekonomičnosti díky vysoce efektivní produkci čistého vodíku a dále v bezpečnosti a spolehlivosti. Dobře je hodnocen ve fyzické ochraně a nešíření jaderného materiálu. Systém pracující v otevřeném palivovém cyklu získal průměrné hodnocení v udržitelnosti. [3, 5 – 7]



*Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR [6]*

## PŘÍLOHA 6 – Parametry a materiály pro lehkovodní reaktory a pokročilé koncepce reaktorů generace IV [14]

System	Coolant	Pressure (MPa)	$T_{in}/T_{out}$ (°C)	Neutron spectrum, maximum dose (dpa)	Fuel	Cladding	Structural materials	
							In-core	Out-of-core
Pressurized water reactor – PWR	Water – single phase	16	290/320	Thermal, ~80	UO <sub>2</sub> (or MOX)	Zirconium alloy	Stainless steels, nickel-based alloys	Stainless steels, nickel-based alloys
Boiling water reactor – BWR	Water – two phase	7	280/288	Thermal, ~7	UO <sub>2</sub> (or MOX)	Zircaloy	Stainless steels, nickel-based alloys	Stainless steels, nickel-based alloys
Supercritical water cooled reactor – SCWR	Supercritical water	25	290/600	Thermal, ~30, fast, ~70	UO <sub>2</sub>	F-M (12Cr, 9Cr, etc.) (Fe-35Ni-25Cr-0.3Ti), Incoloy 800, ODS, Inconel 690, 625, and 718 SiC or ZrC coating and surrounding graphite	Same as cladding options, plus low swelling stainless steels	F-M, low-alloy steels
Very high temperature reactor – VHTR	Helium	7	600/1000	Thermal, <20	UO <sub>2</sub> , UCO		Graphites, PyC, SiC, ZrC, vessel: F-M	Ni-based superalloys, 32Ni-25Cr-20Fe-12.5W-0.05C, Ni-23Cr-18W-0.2C, F-M w/thermal barriers, low-alloy steels
Gas fast reactor – GFR	Helium, supercritical CO <sub>2</sub>	7	450/850	Fast, 80	MC	Ceramic	Refractory metals and alloys, Ceramics, ODS, vessel: F-M	Ni-based superalloys, 32Ni-25Cr-20Fe-12.5W-0.05C, Ni-23Cr-18W-0.2C, F-M w/therm barriers
Sodium fast reactor – SFR	Sodium	0.1	370/550	Fast, 200	MOX or U-Pu-Zr or MC or MN	F-M or F-M ODS	F-M ducts, 316SS grid plate	Ferritics, austenitics
Lead fast reactor – LFR	Lead or lead-bismuth	0.1	600/800	Fast, 150		High-Si F-M, ODS, ceramics, or refractory alloys		High-Si austenitics, ceramics, or refractory alloys
Molten salt reactor – MSR	Molten salt, for example: FLiNaK	0.1	700/1000	Thermal, 200	Salt	Not applicable	Ceramics, refractory metals, Mo, Ni-alloys, (e.g., INOR-8), graphite, Hastelloy N	High-Mo, Ni-based alloys (e.g., INOR-8)

*Abbreviations:* F-M, Ferritic-martensitic stainless steels (typically 9–12 wt.% Cr); ODS, oxide dispersion-strengthened steels (typically ferritic-martensitic); MC, mixed carbide (U,Pu)C; MN, mixed nitride (U,Pu)N; MOX, mixed oxide (U,Pu)O<sub>2</sub>.

## PŘÍLOHA 7 – Materiálový list oceli T91

Číslo		Plechý pro tlakové nádoby z Cr-Mo legované oceli									Norma ASTM Značka Grade 91	
A387/A387M-99 <sup>1)</sup>												
Chemické složení [hm. %] – tavební vzorek												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Cb(Nb)	N	Al	
0,08– –0,12	0,20– –0,50	0,30– –0,60	max 0,020	max 0,010	8,00– –9,50	0,85– –1,05	max 0,40	0,18– –0,25	0,06– –0,10	0,030– –0,070	max 0,04	
Označení podle dalších norem USA												
SAE AISI UNS: K90901 S50460												
Mechanické vlastnosti												
Class						2						
Stav						normalizačně žháný a popouštěný						
Mez kluzu R <sub>e</sub> [MPa] min						415						
Mez pevnosti R <sub>m</sub> [MPa]						585–760						
Tažnost A <sub>50</sub> [%] min						18						
Tažnost A <sub>200</sub> [%] min						–						
Kontrakce Z [%]						–						
Nárazová práce [J]						–						
Tvrdość HB						–						
Tepelné zpracování												
normalizační žhání				1040–1095 °C								
popouštění				min 730 °C								
Použití												
Svařované kotle a tlakové nádoby pracující za zvýšených teplot.												
Porovnání se zahraničními materiály												
ISO			EURO				Česká republika					
–	–	–	X10CrMoVNb9-1	EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	ČSN EN 10222/2-01						
Francie			Velká Británie				Rusko					
X10CrMoVNb9-1	NF EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	BS EN 10222/2-99	–	–	–						
USA			Japonsko				Německo					
–	–	–	–	–	X10CrMoVNb9-1	DIN EN 10222/2-99						
Itálie			Rakousko				Švédsko					
X10CrMoVNb9-1	UNI EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	ÖNORM EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	SS EN 10222/2-99	–						
Polsko			Maďarsko				Norsko					
–	–	–	–	–	X10CrMoVNb9-1	NS EN 10222/2-99						
Finsko			Švýcarsko				Španělsko					
X10CrMoVNb9-1	SFS EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	UNE EN 10222/2-99	–						
Austrálie			Belgie				Bulharsko					
–	–	X10CrMoVNb9-1	NBN EN 10222/2-99	–	–	–						
Poznámky												
1) redakční opravy byly provedeny v červnu 2001												

## PŘÍLOHA 8 – Materiálový list oceli A316Ti

ČSN 41 7348		Korozivzdorná Cr-Ni-Mo-Ti ocel						OCEL	
STN 41 7348								17 348	
<b>Chemické složení [hm. %]</b>									
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	P	S	
max 0,10	max 2,0	max 1,0	16,5-18,5	11,0-14,0	2,00-2,50	min 5 × %C	max 0,045	max 0,030	
<b>Polotovary</b>									
[1] tyče				[4] trubky bezešvé					
[2] tyče broušené				[5] tlusté plechy					
[3] plechy									
<b>Mechanické vlastnosti</b>									
Polotovar	[1]			[2]	[3]		[4]		
Rozměr t, d [mm]	do 60	60-100	100-150	do 50	do 10	10-30	d ≤ 89	t ≤ 20	
Stav	.4								
Mez kluzu R <sub>p</sub> 0,2 [MPa] min.	225		215	225	225	215	225		
Mez pevnosti R <sub>m</sub> [MPa]	500-750			500-750	500-750		500-750		
Tažnost A <sub>5</sub> [%]	40	35		40	30	26	35		
Vrbová houževnatost min KCU 3 [J . cm <sup>-2</sup> ]	podél 120		podél 120 napříč 80	podél 120	-		podél 120 napříč 80	-	
Modul pružnosti E [GPa] za zvýšených teplot	20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C			
	200	194	186	179	172	165			
Mez kluzu R <sub>p</sub> 0,2 [MPa] min. za zvýšených teplot pro t do 100 mm	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	500 °C
	205	190	176	165	155	145	140	135	129
<b>Fyzikální vlastnosti</b>									
Hustota ρ [kg . m <sup>-3</sup> ]	Měrná tepelná kapacita c <sub>p</sub> [J . kg <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]		Teplotní součinitel roztáhnutí α [K <sup>-1</sup> ]		Tepelná vodivost λ <sub>t</sub> [W . m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]		Rezistivita ρ [Ω . m]		
8 000	440		16,5 . 10 <sup>-6</sup>		13,5		-		
<b>Odolnost proti degradačním procesům</b>									
ODOLNOST PROTI KOROZI									
odolnost proti plošné korozi									
ocel odolává lépe agresivním korozním prostředím než ocel 17 347; je odolnější zejména proti kyselině sírové, fosforečné a dalším neoxidujícím anorganickým kyselinám									
odolnost proti mezikrystalové korozi									
zaručená podle ČSN 03 8169; ocel odolává při dlouhodobé expozici v agresivních prostředích v celém rozsahu kritických teplot									
odolnost proti bodové korozi									
ocel odolává v korozním prostředí vyvolávajícím bodovou korozi lépe než ocel 17 347									
<b>Technologické údaje</b>									
TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ									
rozpuštěcí žhánání	1 020-1 080 °C		15 - 30 min. na teplotě, ochlazovat na vzduchu						
žhánání ke snížení pnutí	850- 950 °C		10 - 15 min. na teplotě, ochlazovat na vzduchu						
TVÁŘITELNOST									
teploty tváření	1 130 - 850 °C		ochlazovat na vzduchu						
SVAŘITELNOST									
zaručená									
OBROBITELNOST									
[1] [2] [3] [5]	stav .4 R <sub>m</sub> max = 750 MPa		soustružení, hoblování		frézování, vrtání				
			8b		8b				
<b>Použití</b>									
Svařitelná austenitická Cr-Ni-Mo ocel stabilizovaná titanem, odolná proti mezikrystalové korozi v celém rozsahu kritických teplot. Ocel je vhodná pro stavbu chemických zařízení (včetně tlakových nádob), požaduje-li se vyšší korozní odolnost v aktivním stavu a méně legovaná ocel 17 347 již nevyhovuje. Vhodná pro svařované komponenty, které nelze po svaření žhánat a kde není požadována leštitelnost na vysoký lesk zejména v chemickém, textilním a papírenském průmyslu pro vyšší provozní teploty.									
<b>Ostatní vlastnosti</b>									
Druh oceli podle způsobu výroby			Barevné značení podle ČSN 42 0010			Třída odpadu podle ČSN 42 0030			
elektroocel			červená - světlemodrá - fialová			032			
<b>Porovnání se zahraničními materiály</b>									
ISO		EURO			Německo				
21	ISO 683/13-86	X6CrNiMoTi17-12-2	EN 10088-95	X6CrNiMoTi17-12-2	EN 10028-96	X6CrNiMoTi17-12-2	DIN 17440-85	X6CrNiMoTi17-12-2	DIN 17441-85
		X6CrNiMoTi17-12-2				X6CrNiMoTi17-12-2	DIN 17455-85 až 8-85	X6CrNiMoTi17-12-2	DIN EN 10088-95
Francie		Velká Británie			Rusko				
Z6CNDT17-12	NF A35-574-90	321S12	BS 970/4-70	10Ch17N13M2T	GOST 5632-72	Z6CNDT17-12	NF A36-209-90	320S17	BS 1501/3-73
Z6CNDT17-12	NF A36-607-84	320S31	BS 970/1-96	08Ch17N13M2T	GOST 5632-72	Z6CNDT17-12	NF EN 10088-95	X6CrNiMoTi17-12-2	BS EN 10088-95
X6CrNiMoTi17-12-2		X6CrNiMoTi17-12-2							
USA		Japonsko			Kanada				
316Ti	ASTM A276	SUS316Ti	JIS G4305-91	-	-	-	-	-	-

## PŘÍLOHA 9 – Materiálový certifikát zirkoniového terče

**Kurt J. Lesker**  
Company

P.O. Box 10 1925 Route 51  
Clairton, PA 15025-3681 USA  
www.lesker.com

SALES: (800) 245-1656  
(412) 387-9200 Fax: (412) 384-2745

### Material Certification

<b>Material Type:</b> Zirconium, Zr, Grade 702		<b>Analysis Type:</b> Typical,% by Wt.	
<b>Description:</b> 2.00" Diameter x .250" Thick; Density 6.57g/cc <b>Purity:</b> Grade 702			
<b>KJLC Part Number:</b> EJTZRXX272A4		<b>Lot Number:</b> NR12-2941 / VPU097164	
Ag:	Cu:	N: <=0.025	Si:
Al:	F:	Na:	Sm:
Ar:	Fe + Cr: <=0.2	Nb:	Sn:
As:	Ga:	Ne:	Sr:
At:	Ge:	Ni:	Ta:
Au:	H: <=0.005	O: <=0.16	Tb:
B:	He:	Os:	Te:
Ba:	Hf: <=4.5	P:	Th:
Be:	Hg:	Pb:	Ti:
Bi:	I:	Pd:	U:
Br:	In:	Pt:	V:
C: <=0.05	Ir:	Re:	W:
Ca:	K:	Rh:	Y:
Cd:	Kr:	Rn:	Zn:
Ce:	La:	Ru:	Zr:
Cl:	Li:	S:	:
Co:	Mg:	Sb:	:
Cr:	Mn:	Sc:	:
Cs:	Mo:	Se:	:

**Materials Technician:** Laura Philburn

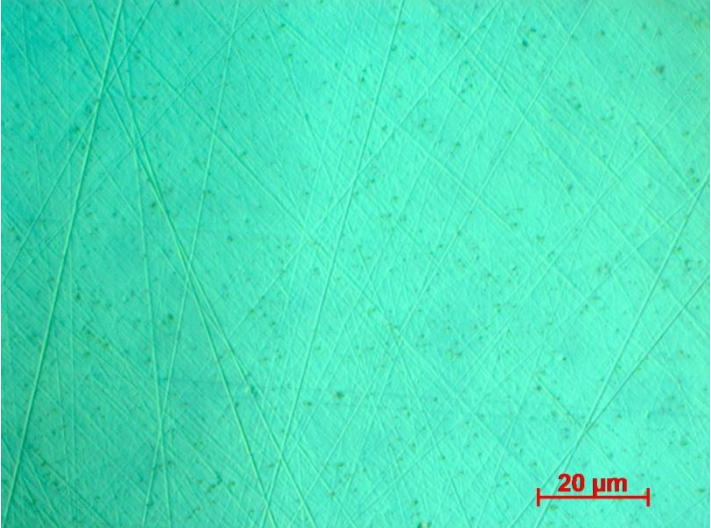
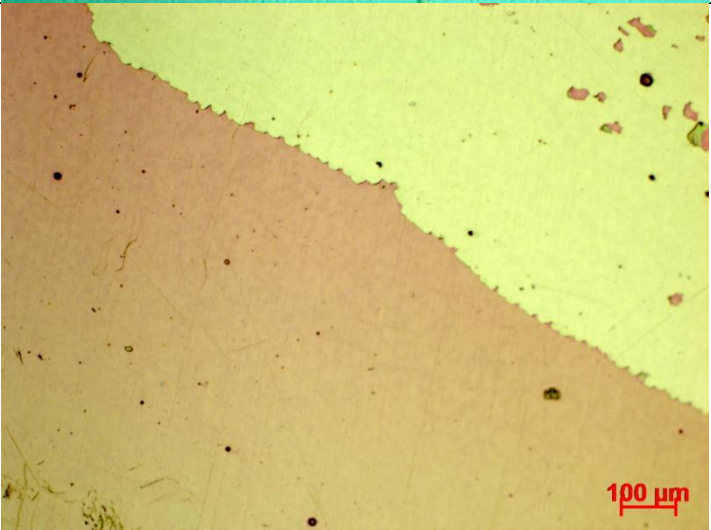
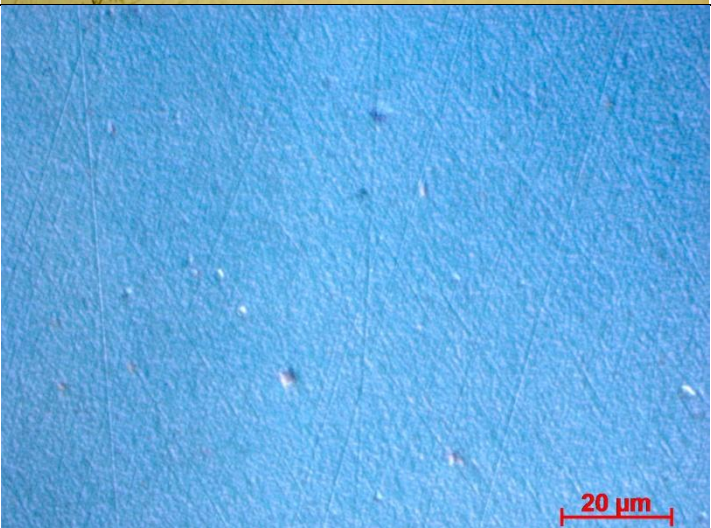
**Date:** 12/3/2012

"... vacuum science is our business"

Distributors & Manufacturers of Ultra-High and High Vacuum Equipment and Supplies

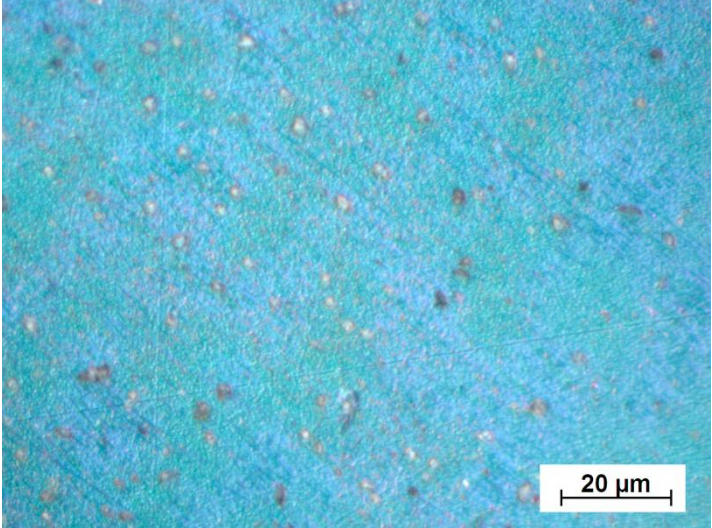
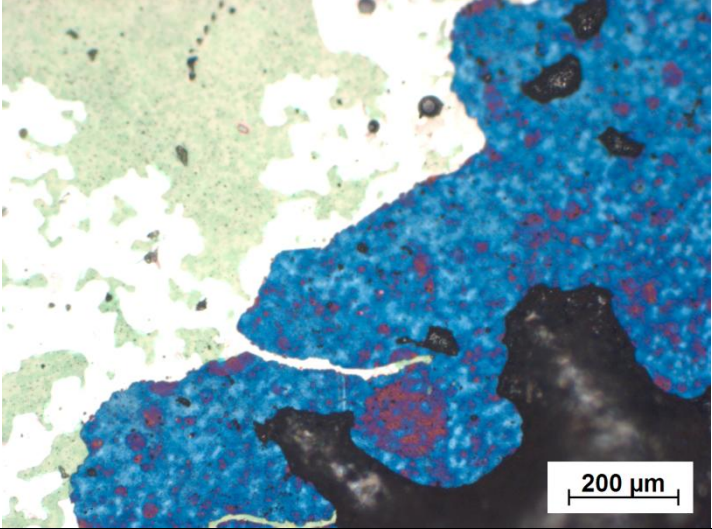
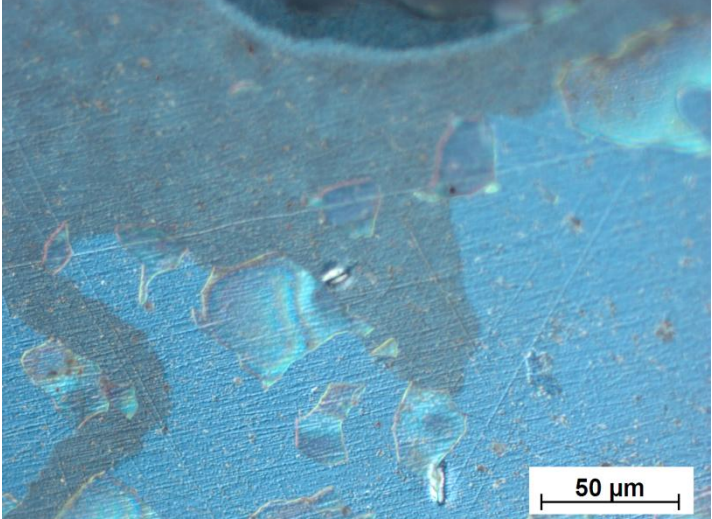
MLF-210

## PŘÍLOHA 10 – Neovlivněné vzorky A9, A10 a A11

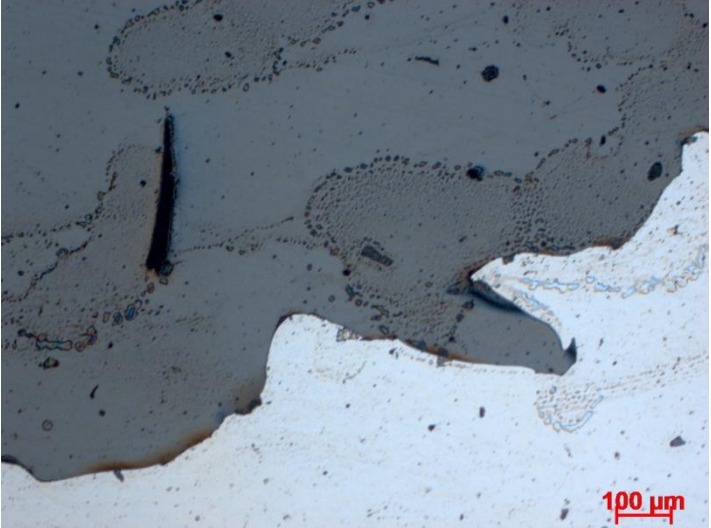
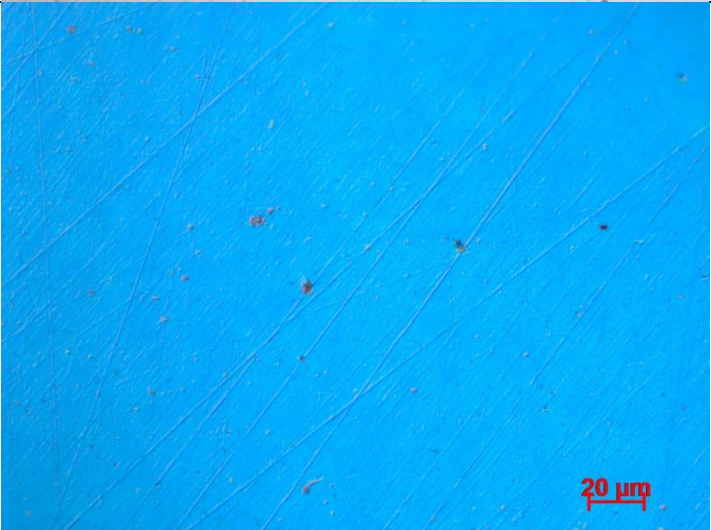
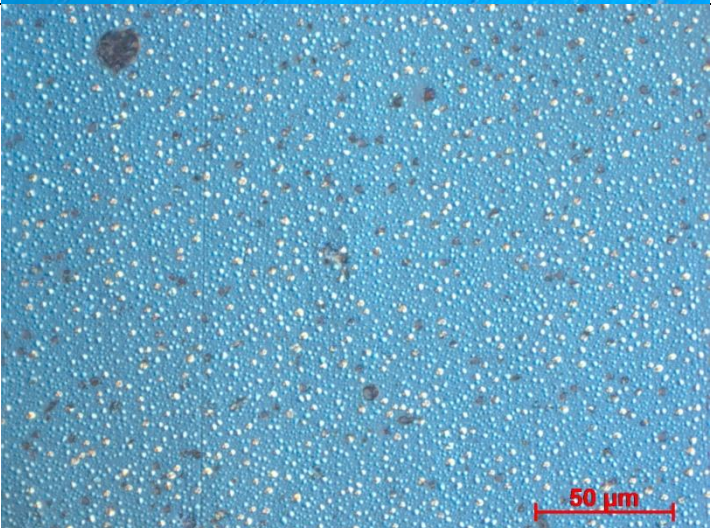
Vzorek	Zvětšení	Neovlivněné
A9	1000x DIC	
A10	100x BF	
A11	1000x DIC	



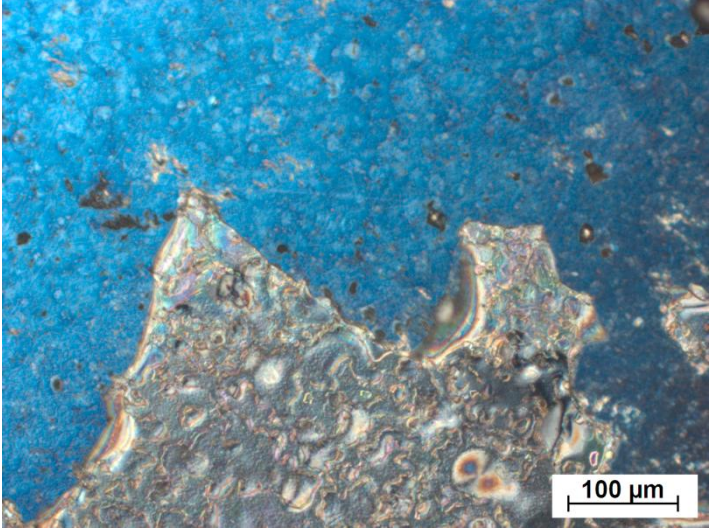
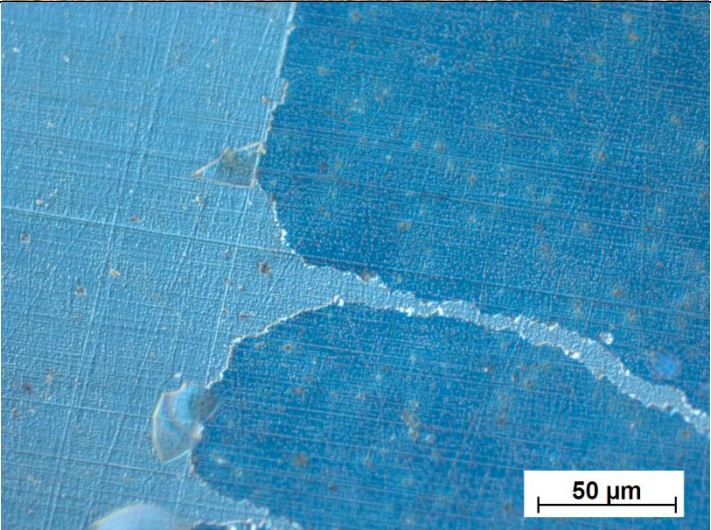
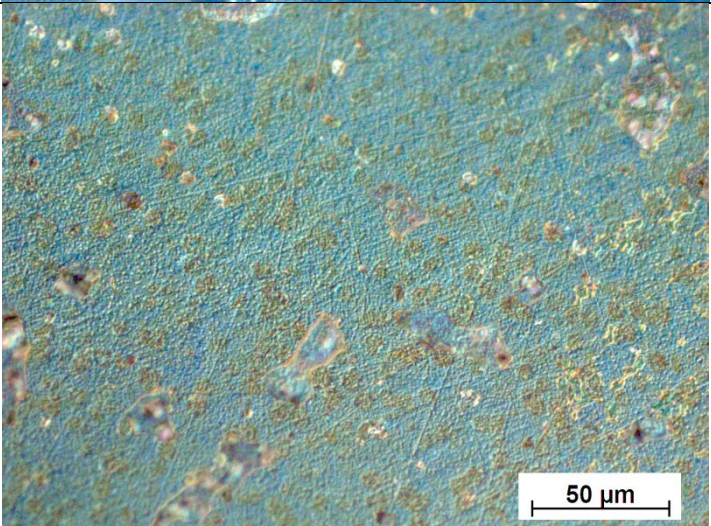
### PŘÍLOHA 11 – Vzorky A9-LT, A10-LT a A11-HT po expozici

Vzorek	Zvětšení	Po expozici v kapalném olovu při 500 °C
A9-LT	1000x DIC	
A10-LT	100x BF	
A11-HT	1000x DIC	


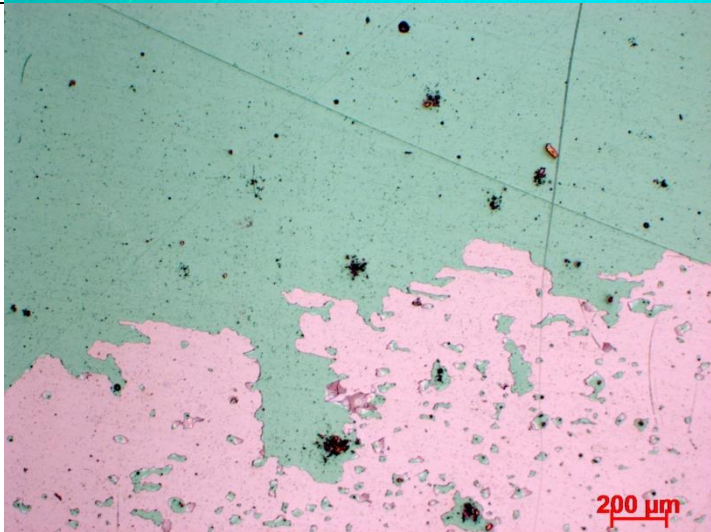
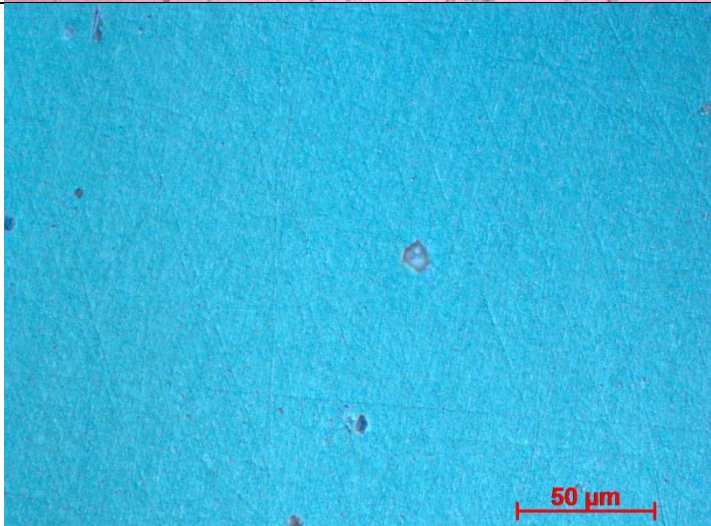
## PŘÍLOHA 12 – Neovlivněné vzorky A12, A13 a A14

Vzorek	Zvětšení	Neovlivněné
A12	100x BF	
A13	500x DIC	
A14	500x DIC	

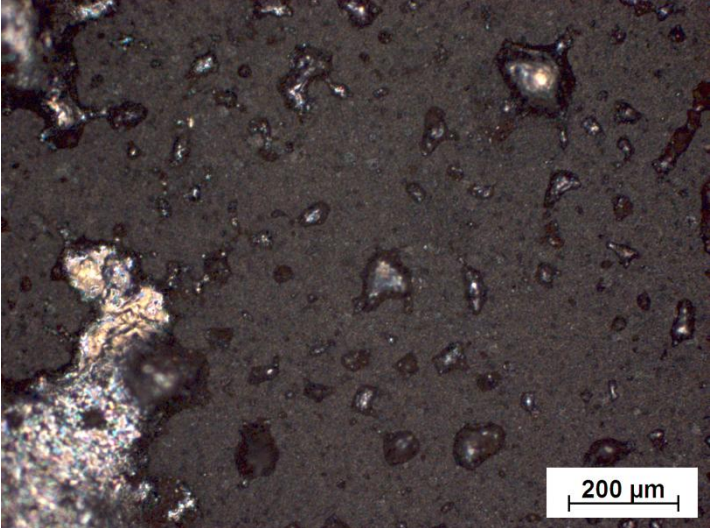
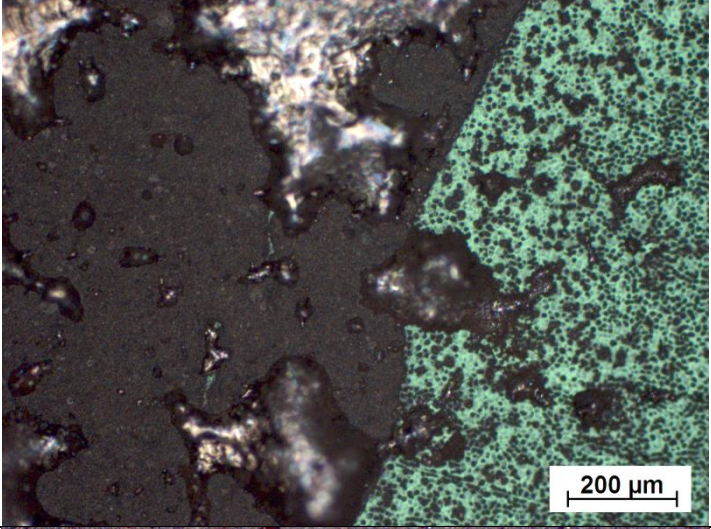
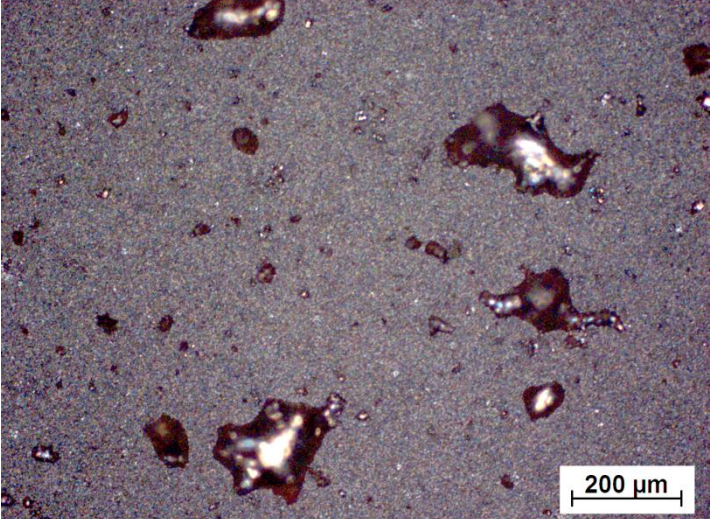
### PŘÍLOHA 13 – Vzorky A12-LT, A13-HT a A14-HT po expozici

Vzorek	Zvětšení	Po expozici v kapalném olovu při 550 °C
A12-LT	200x DIC	
A13-HT	500x DIC	
A14-HT	500x DIC	

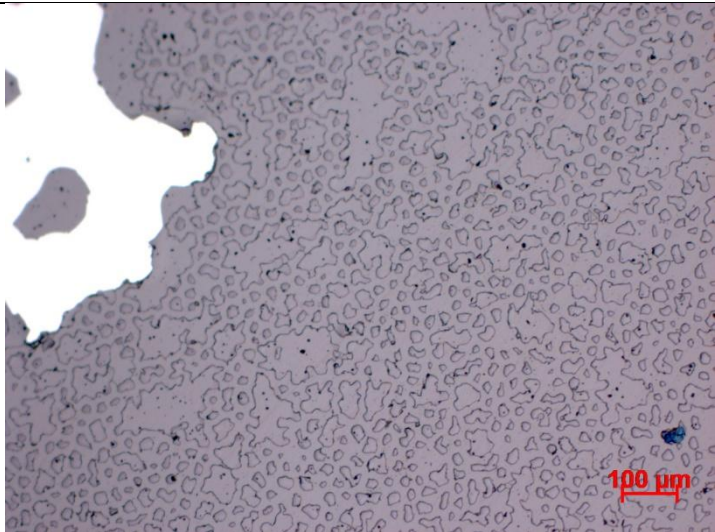
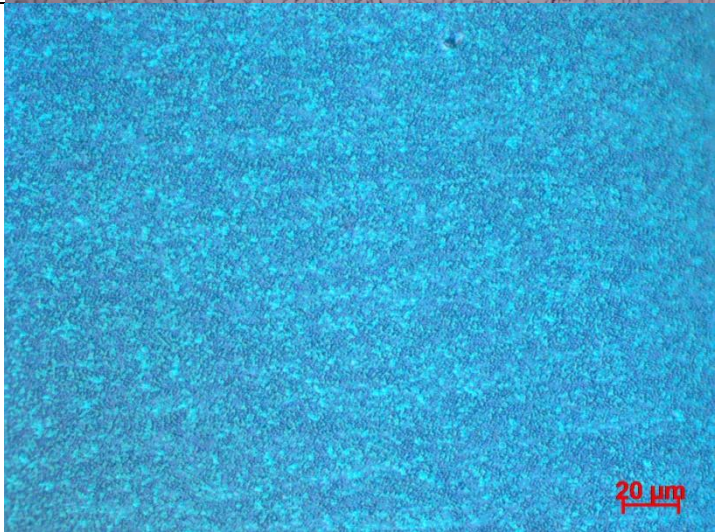
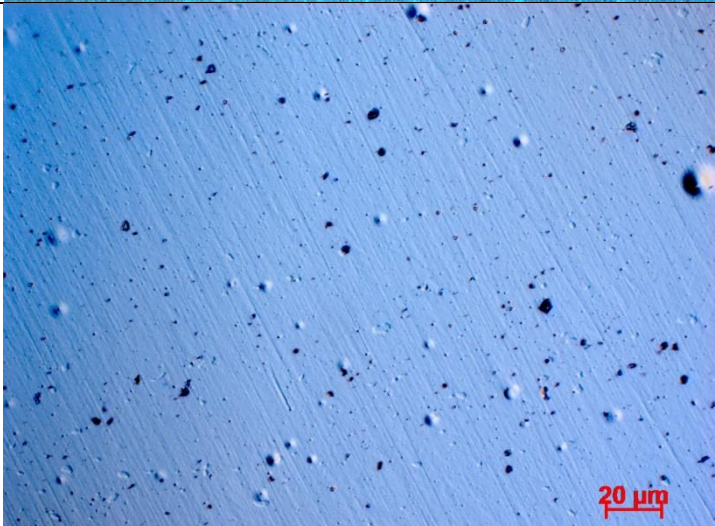
## PŘÍLOHA 14 – Neovlivněné vzorky T9, T10 a T11

Vzorek	Zvětšení	Neovlivněné
T9	1000x DIC	 <p>10 <math>\mu\text{m}</math></p>
T10	50x DIC	 <p>200 <math>\mu\text{m}</math></p>
T11	500x DIC	 <p>50 <math>\mu\text{m}</math></p>

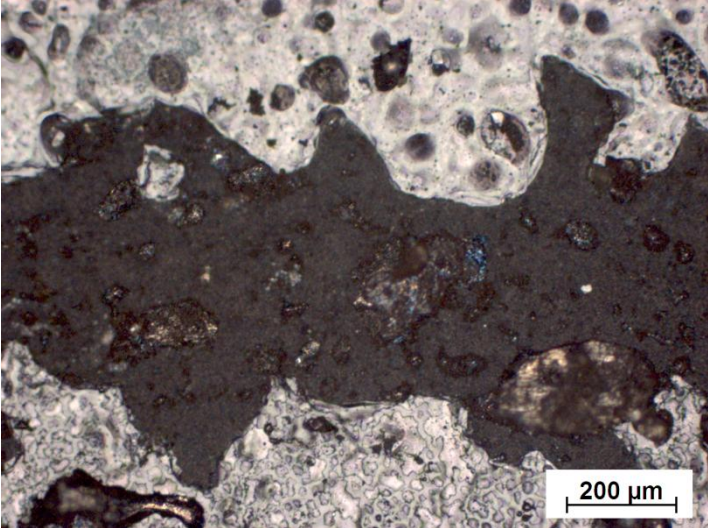
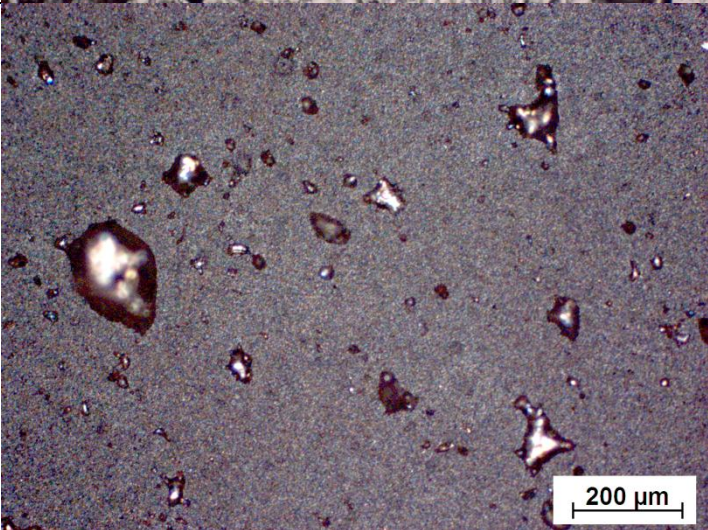
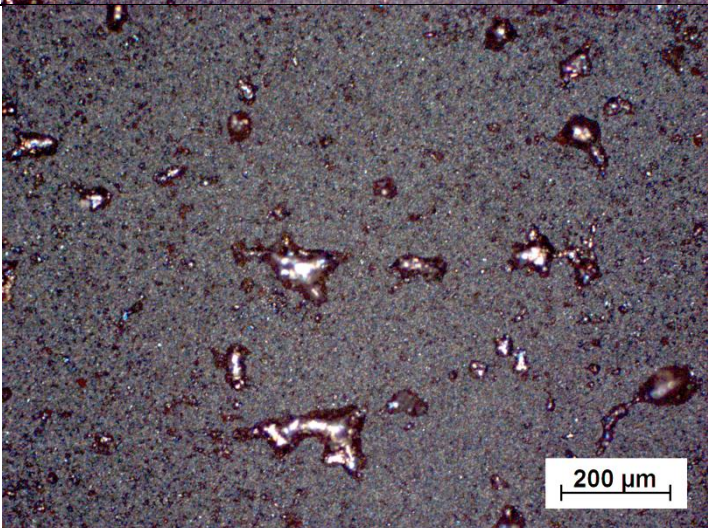
### PŘÍLOHA 15 – Vzorky T9-LT, T10-LT a T11-HT po expozici

Vzorek	Zvětšení	Po expozici v kapalném olovu při 500 °C
T9-LT	100x BF	
T10-LT	100x BF	
T11-HT	100x BF	

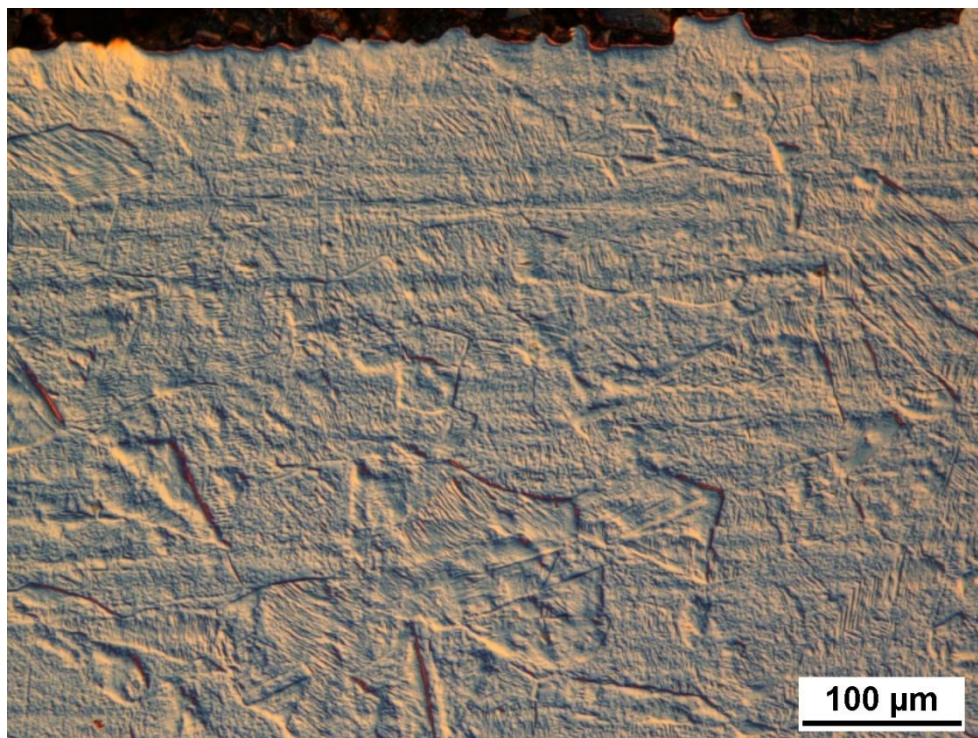
## PŘÍLOHA 16 – Neovlivněné vzorky T12, T13 a T14

Vzorek	Zvětšení	Neovlivněné
T12	100x BF	
T13	500x DIC	
T14	500x DIC	

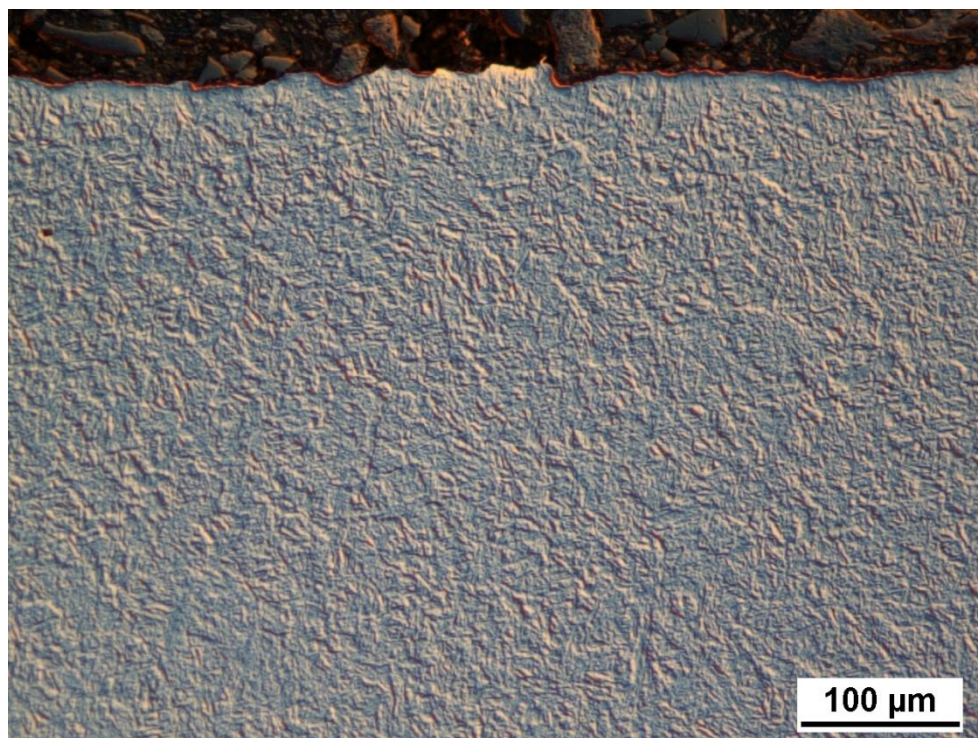
**PŘÍLOHA 17 – Vzorčky T12-LT, T13-HT a T14-HT po expozici**

Vzorek	Zvětšení	Po expozici v kapalném olovu při 550 °C
T12-LT	100x BF	
T13-HT	100x BF	
T14-HT	100x BF	

**PŘÍLOHA 18 – Snímky neovlivněných substrátů A316Ti a T91**



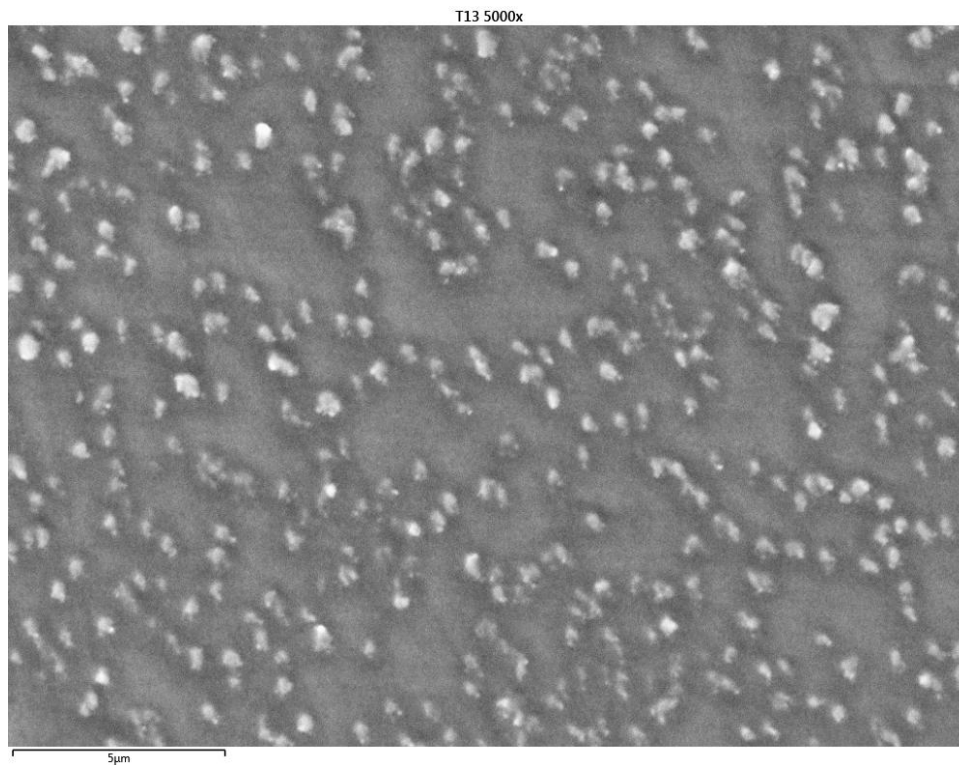
*Snímek neovlivněného substrátu A316Ti*



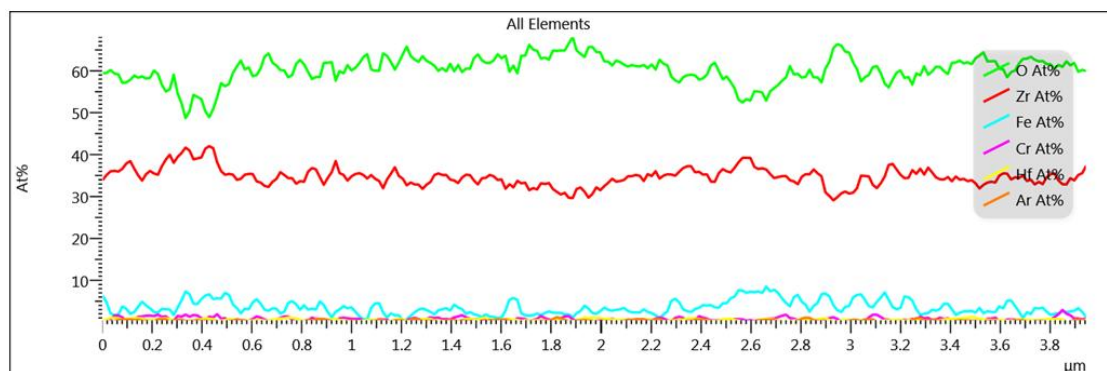
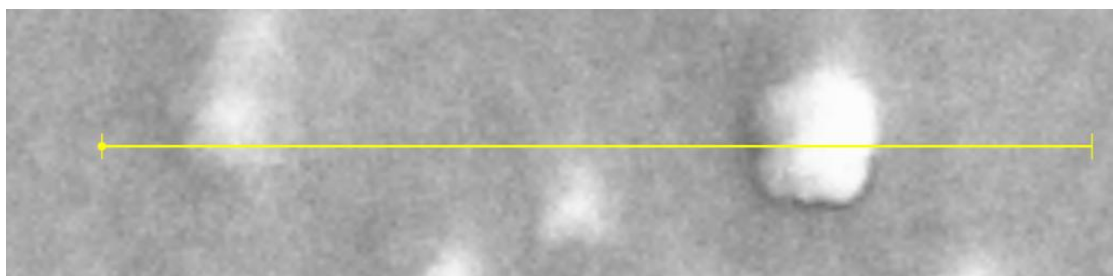
*Snímek neovlivněného substrátu T91*



## PŘÍLOHA 19 – Struktura povrchu vzorku T13 bez ovlivnění

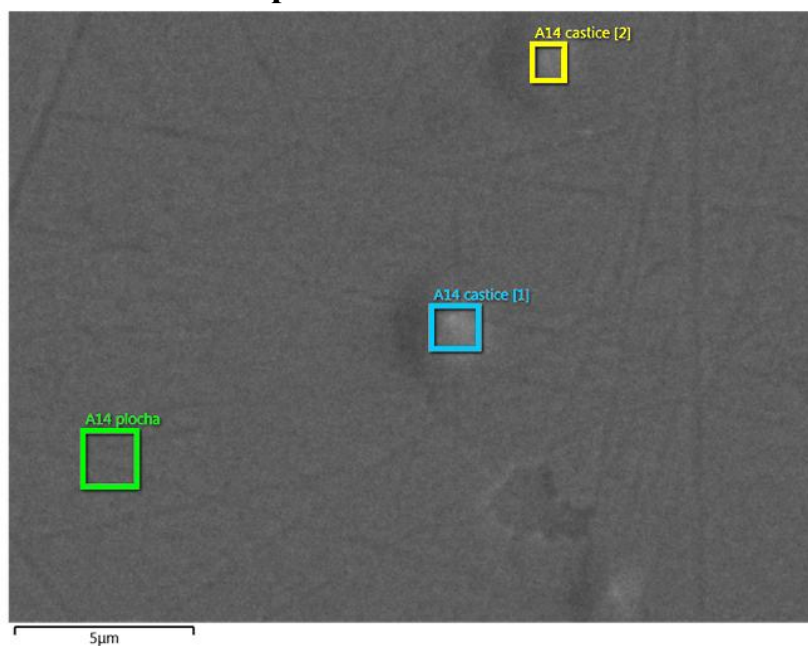


*Struktura povrchu neovlivněného vzorku T13 při zvětšení 5000x*



*EDX liniová analýza povrchu neovlivněného vzorku T13*

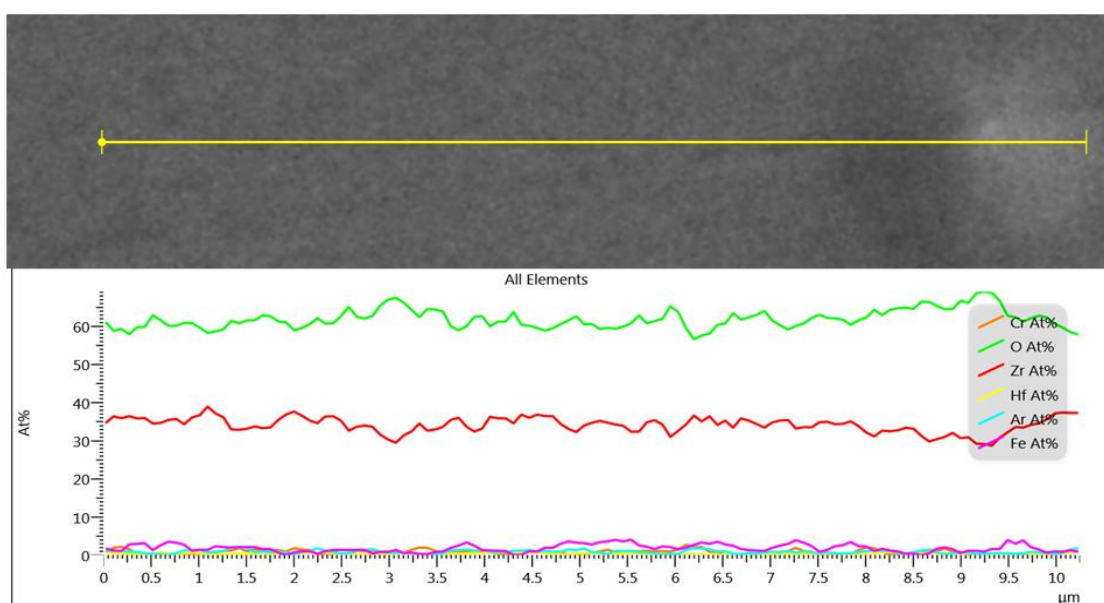
## PŘÍLOHA 20 – Struktura povrchu vzorku A14 bez ovlivnění



Struktura povrchu neovlivněného vzorku A14 při zvětšení 5000x

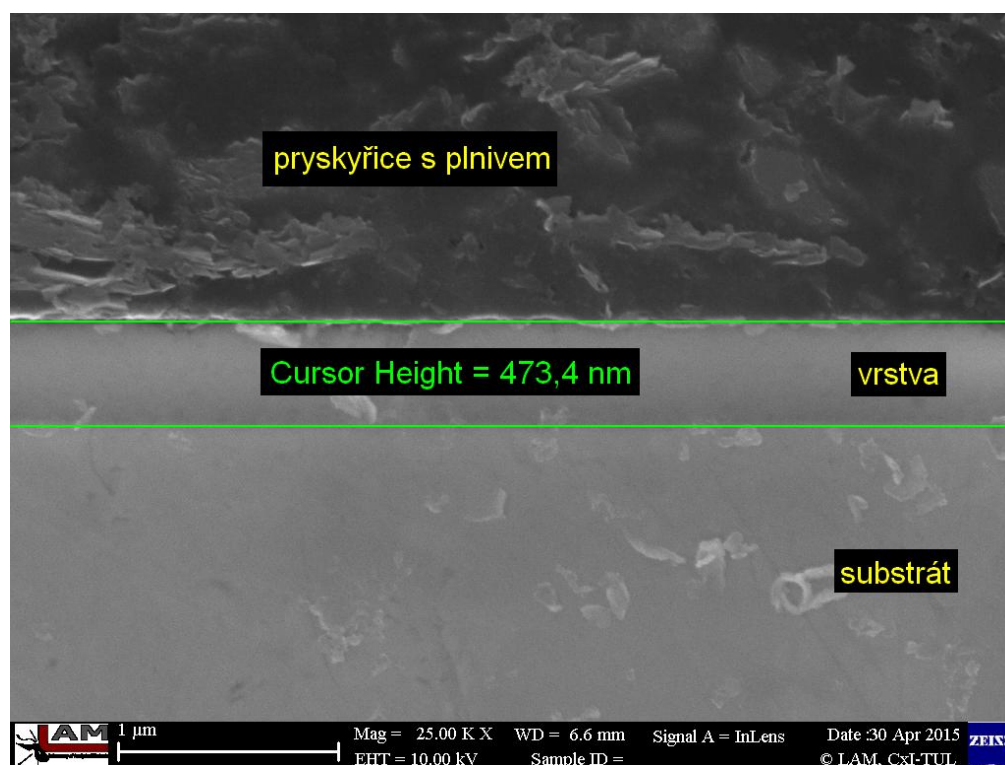
Tabulka prvkového složení s označením na obrázku výše

Spectrum Label	O	Ar	Cr	Fe	Zr	Hf	Total
A14 castice [1]	62.54	0.90	0.55	1.40	34.23	0.38	100.00
A14 castice [2]	62.33	1.00	0.48	1.57	34.25	0.37	100.00
A14 plocha	61.96	0.95	0.69	1.60	34.42	0.38	100.00

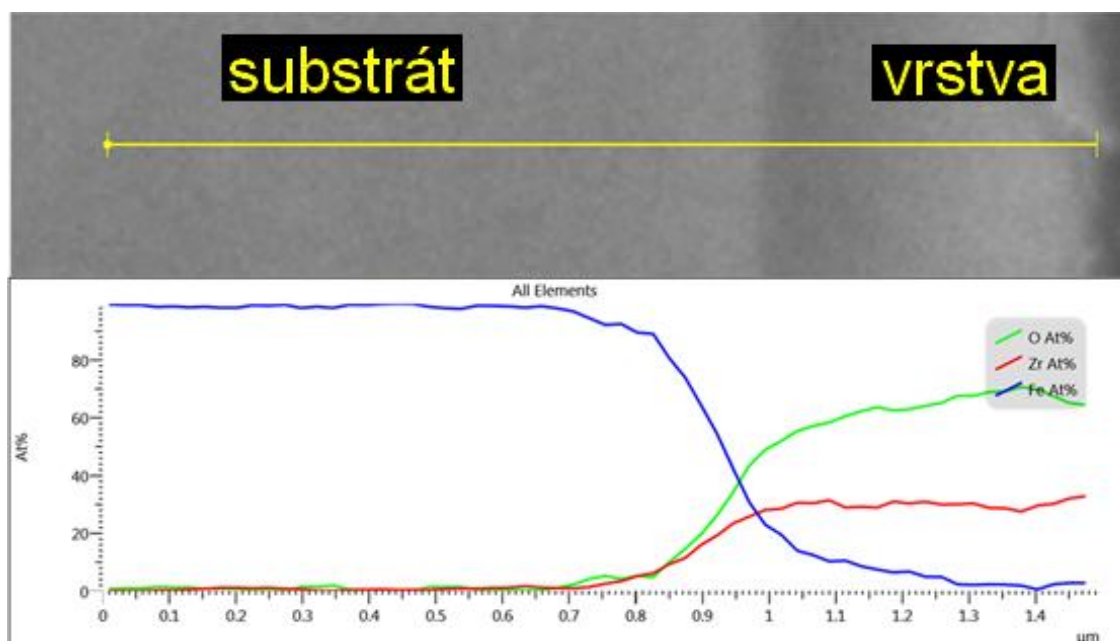


EDX liniová analýza povrchu neovlivněného vzorku A14

## PŘÍLOHA 21 – Měření tloušťky tenké vrstvy a její liniová analýza vzorku T9 bez ovlivnění

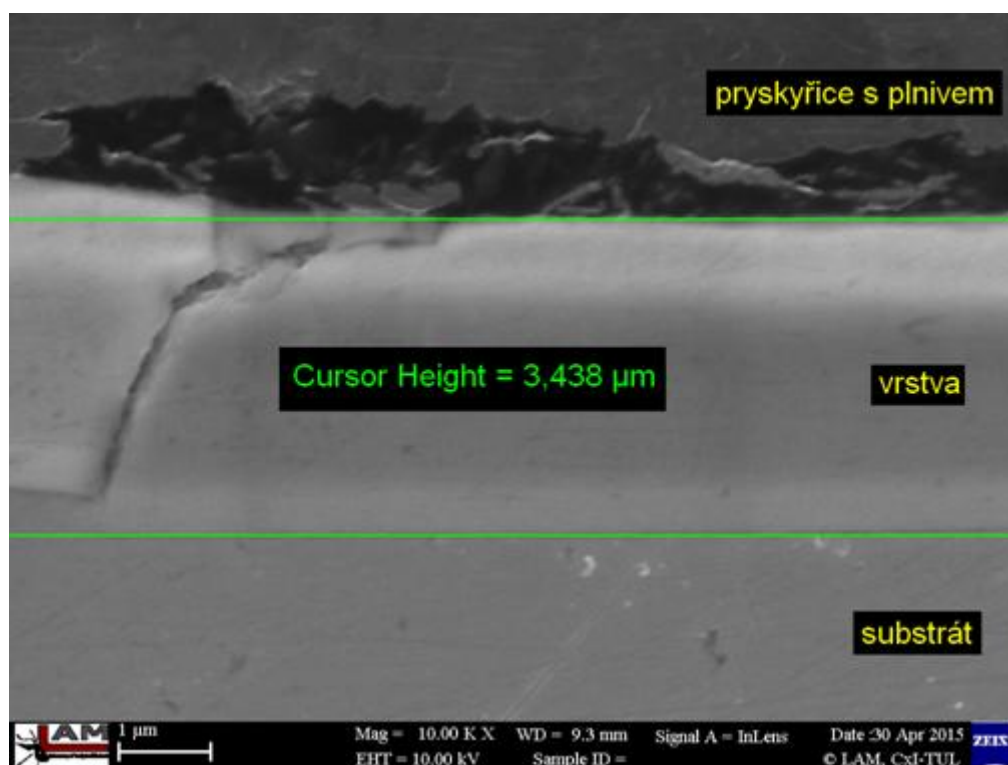


*Tloušťka tenké vrstvy neovlivněného vzorku T9 při zvětšení 25 000x*

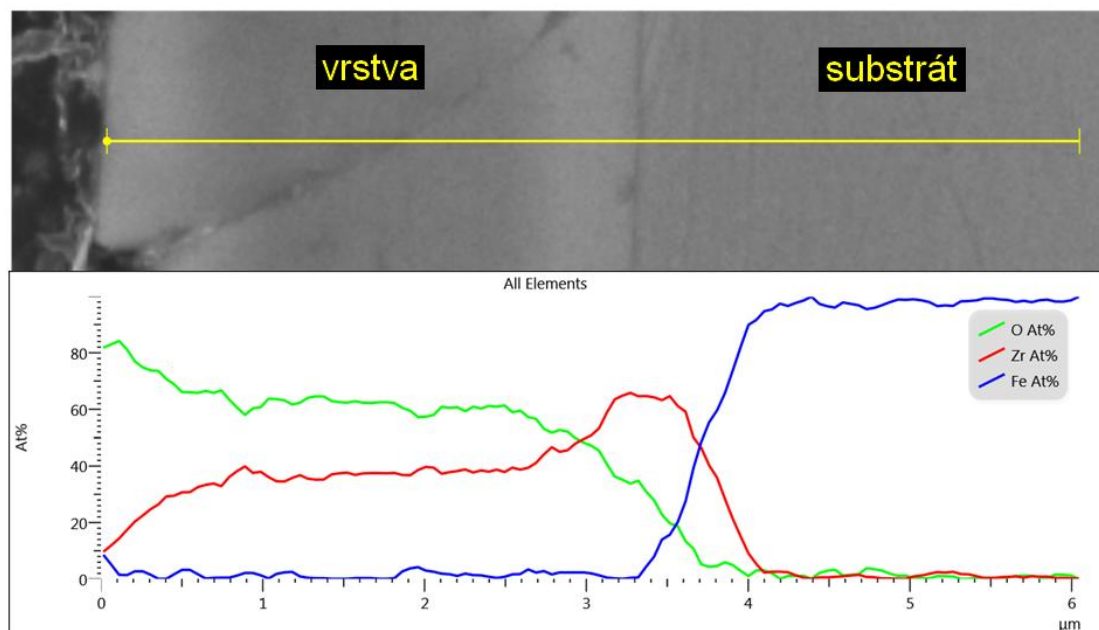


*Liniová analýza tenké vrstvy neovlivněného vzorku T9*

## PŘÍLOHA 22 – Měření tloušťky tenké vrstvy a její liniová analýza vzorku A12 bez ovlivnění

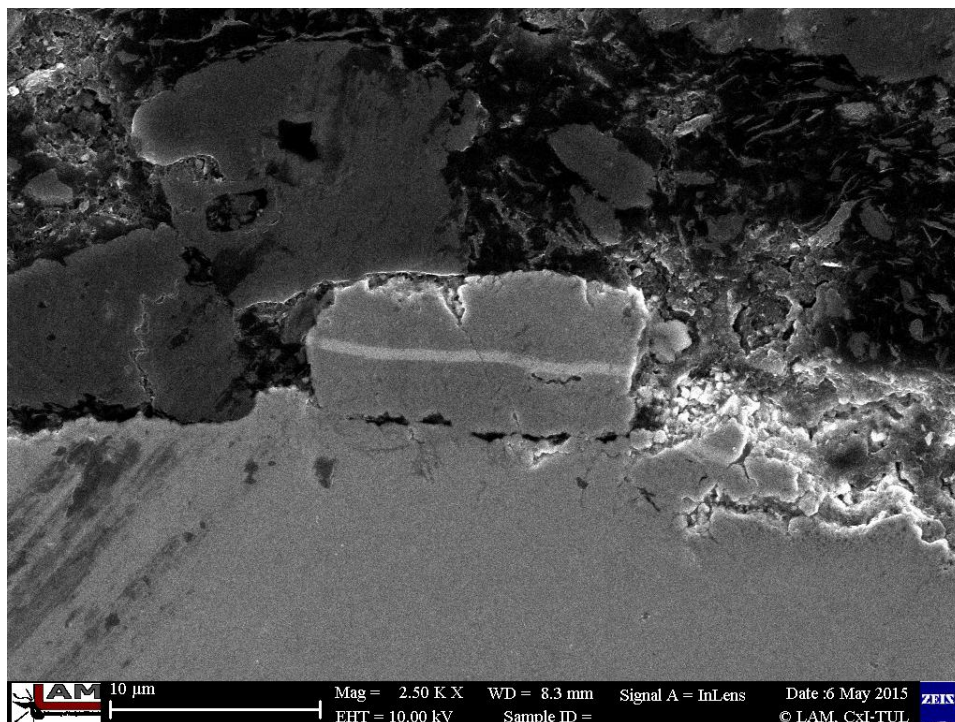


*Tloušťka tenké vrstvy neovlivněného vzorku A12 při zvětšení 10 000x*

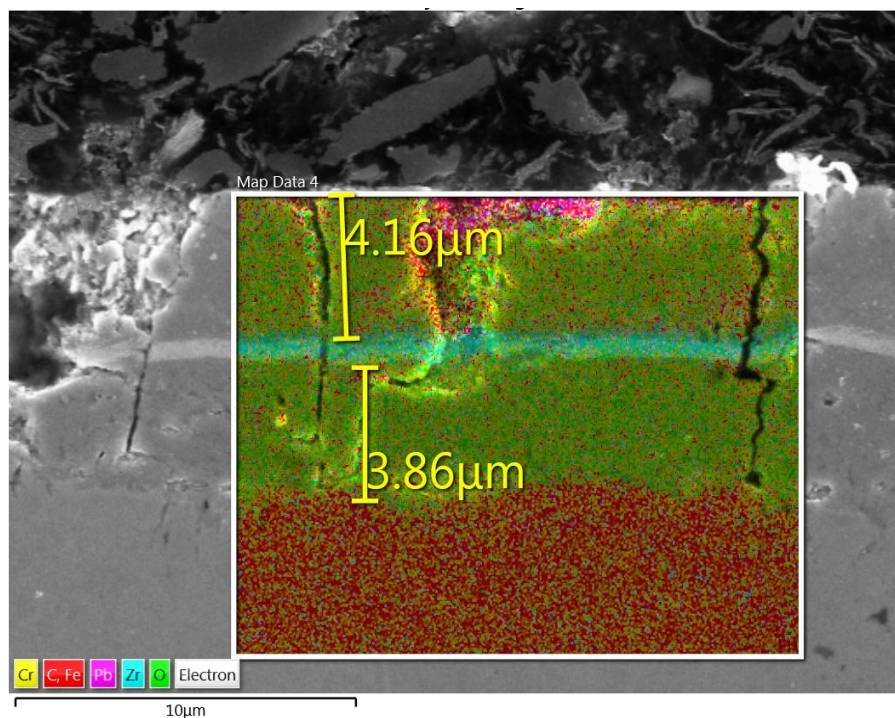


*Liniová analýza tenké vrstvy neovlivněného vzorku A12*

## PŘÍLOHA 23 – Analýza tenké vrstvy vzorku T9-LT po expozici



*Analýza tenké vrstvy T9-LT při zvětšení 2500x*



*Tenká vrstva ZrO<sub>2</sub> vzorku T9-LT uvnitř oxidické vrstvy železa a chromu*

## PŘÍLOHA 24 – Měření nanotvrdosti vzorku A12

<b>HV (O&amp;P)</b>	Data : 1	1264.029
<b>[Vickers]</b>	Data : 2	1370.949
	Data : 3	1321.469
	Data : 4	1218.091
	Data : 5	1372.986
	Data : 7	1486.238
	Data : 8	1421.081
	Data : 9	1239.937
	Data : 11	1208.132
	Data : 12	1456.989
	Mean	1335.990
	Std Dev	101.055
<b>EIT (O&amp;P)</b>	Data : 1	199.607
<b>[GPa]</b>	Data : 2	211.559
	Data : 3	214.421
	Data : 4	194.313
	Data : 5	206.234
	Data : 7	213.743
	Data : 8	207.792
	Data : 9	189.609
	Data : 11	188.314
	Data : 12	203.791
	Mean	202.938
	Std Dev	9.633

A12

