





Imię i nazwisko autora rozprawy: Bartłomiej Trybuś  
Dyscyplina naukowa: inżynieria materiałowa

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Characteristics of the oxidation process of zirconium alloys and its effect on the surface layer condition and hydrogen desorption

Promotor  <i>podpis</i>	Drugi promotor  <i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński	Dr hab. inż. Jean-Marc Olive
Promotor pomocniczy  <i>podpis</i>	Kopromotor  <i>podpis</i>



## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Bartłomiej Trybuś

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru do celów naukowych lub dydaktycznych.<sup>1</sup>

Gdańsk, dnia 20.11.2018 r.

.....  
*podpis doktoranta*

Świadomy odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),<sup>2</sup> a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. dr hab. inż. Andrzejem Zielińskim, drugim promotorem dr hab. inż. Jean-Marc Olive, ~~promotorem pomocniczym~~ <promotor pomocniczy>, ~~kopromotorem~~ <kopromotor>\*.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia 20.11.2018 r.

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia 20.11.2018 r.

.....  
*podpis doktoranta*

\*) niepotrzebne skreślić

<sup>1</sup> Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

<sup>2</sup> Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.





## OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Autor rozprawy doktorskiej:** Bartłomiej Trybuś

**Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:** Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** Characteristics of the oxidation process of zirconium alloys and its effect on the surface layer condition and hydrogen desorption

**Język rozprawy doktorskiej:** polski

**Promotor rozprawy doktorskiej:** prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński

**Drugi promotor rozprawy doktorskiej\*:** dr hab. inż. Jean-Marc Olive

~~**Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej\***~~

~~**Kopromotor rozprawy doktorskiej\***~~

**Data obrony:**

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polski:** inżynieria materiałów, stopy cyrkonu, Zircaloy, LOCA, kinetyka utleniania, nawodorowanie gazowe, korozja guzowata, pękanie warstw tlenkowych.

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:** materials engineering, zirconium alloys, Zircaloy, LOCA, oxidation kinetics, gaseous hydrogenation nodular corrosion, oxide layer cracking.

**Streszczenie rozprawy w języku polskim:**

Zjawiska degradacji tlenowej i wodorowej stopów cyrkonu mają istotne znaczenie dla modelowania mechanizmów utraty spójności koszulki paliwowych w warunkach katastrof nuklearnych, szczególnie typu LOCA. Celem naukowym pracy było poznanie i analiza zachowania utlenionych, komercyjnych stopów cyrkonu, wpływu wodoru na utlenione stopy oraz przedstawienie fizycznych źródeł i matematycznych zależności pomiędzy tymi zjawiskami. Wyniki badań kinetyki utleniania w temperaturze poniżej punktu przemiany fazowej tlenku wykazały, że stałe szybkości utleniania są dla dłuższych czasów 15 i 48 h zgodne z parabolicznym równaniem kinetycznym, natomiast są one niższe w przypadku czasów krótkich, 0,5 i 2 h. Badania erozji wodorowej ujawniły najniższy przyrost zawartości wodoru w stopie przy najdłuższym czasie jego utleniania potwierdzając tezę, iż warstwa tlenkowa istotnie spowalnia absorpcję i dyfuzję wodoru do wnętrza stopu. Podczas awarii może dojść do gwałtownego przegrzania elementów paliwowych prowadzących do przemian fazowych oraz utraty stabilności wymiarowej. Do celów zbadania procesów zachodzących w takich warunkach użyto, nie stosowanej jak dotąd, nieniszczącej metody tomografii komputerowej. Wyniki badań warstwy tlenkowej tworzącej się w temperaturze powyżej punktu przemiany fazowej ujawniły wpływ umiejscowienia warstwy tlenkowej na koszulce cyrkonowej na kinetykę utleniania, pojawienie się efektu korozji guzowatej, powstanie odkształceń na powierzchni stopu a także pęknięć na granicy tlenek - podłoże w pobliżu tych odkształceń.





**Streszczenie rozprawy w języku angielskim:**

The phenomena of hydrogen degradation and degradation by oxidation of zirconium alloys are important for modelling mechanisms of loss of integrity of fuel claddings in conditions of nuclear disasters, especially LOCA type. The scientific goal of the work was to determine and analyse the behaviour of oxidised, commercial zirconium alloys, the effect of hydrogen on oxidised alloys and the presentation of physical sources and mathematical relationships between these phenomena. The results of oxidation kinetics at a temperature below the oxide phase transition showed that the oxidation rate constants for long periods of time, 15 and 48 h correspond with the parabolic kinetic equation, while the oxidation rate constants are lower for short times, 0.5 and 2 h. Hydrogen erosion studies revealed the lowest increase in the hydrogen content in the alloy at the longest time of its oxidation proving the thesis that the oxide layer significantly slows the absorption and diffusion of hydrogen into the alloys interior. During LOCA fuel rods may be rapidly overheated leading to phase transformations and loss of dimensional stability. For the purpose of investigating the processes occurring in such conditions, the non-destructive method of X-ray tomography was used. The results of investigations of the oxide layer forming at the temperature above the oxide phase transition revealed the effect of the oxide layer positioning on the oxidation kinetics, the appearance of the effect called nodular corrosion, the creation of deformations on the surface of the zirconium cladding and cracks at the oxide-substrate boundary near these deformations.

**Streszczenie rozprawy w języku, w którym została napisana\*\*:** <streszczenie, maksymalnie 1400 znaków>

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku, w którym została napisana\*\*:** <słowa kluczowe>

\*) niepotrzebne skreślić.

\*\*\*) dotyczy rozpraw doktorskich napisanych w innych językach, niż polski lub angielski.



## **Podziękowania**

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi prof. dr hab. inż. Andrzejowi Zielińskiemu za wszechstronną pomoc i konsultację naukową udzielaną mi podczas powstawania tej pracy. Dziękuję również drugiemu promotorowi dr hab. Jean-Marc Olive za opiekę merytoryczną oraz za cenne uwagi i sugestie, dzięki którym możliwe było wykonanie badań oraz napisanie tej pracy.

Chciałbym podziękować za wszelką pomoc podczas wykonywania eksperymentów i analizy rezultatów m.in.: dr Christine Labrugère, dr Isabelle Aubert, dr Nicolas Lenoir, Jeremie Bega, Jérémy Guitard.

Opisane w rozprawie badania wykonane zostały przy współpracy z „Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux”. Prezentowane w rozprawie wyniki są częścią projektu „Degradacja wodorowa utlenionych stopów cyrkonu”. Projekt nr 2013/11/B/ST8/04328 został dofinansowany przez Narodowe Centrum Nauki.

# Spis treści

<b>1. Teza, cele i zakres pracy</b>	1
<b>2. Aktualny stan wiedzy</b>	4
<b>2.1 Elektrownie nuklearne</b>	5
2.1.1. Charakterystyka elektrowni nuklearnych	5
2.1.2. Katastrofy nuklearne LOCA i RIA	12
2.1.3. Bibliografia	24
<b>2.2. Utlenianie stopów cyrkonu</b>	28
2.2.1. Kinetyka utleniania	30
2.2.2. Postacie $ZrO_2$ i przemiana fazowa podczas utleniania	36
2.2.3. Utlenianie stopów cyrkonu w powietrzu	39
2.2.4. Bibliografia	46
<b>2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach</b>	53
2.3.1. Absorpcja i dyfuzja wodoru w stopach cyrkonu	54
2.3.2. Dyfuzja wodoru przez warstwę tlenkową oraz zależność absorpcji wodoru od kinetyki utleniania	58
2.3.3. Bibliografia	62
<b>3. Materiały i metody badawcze</b>	65
<b>3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu</b>	66
3.1.1. Materiały i ich przygotowanie	67
3.1.2. Metodyka oraz parametry utleniania i nawodorowania	70
3.1.3. Pomiarzy Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)	73
3.1.4. Analiza pomiarów	74
3.1.5. Szybkość erozji	78
<b>3.2. Badania degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach (X-Ray Tomography)</b>	84
3.2.1. Materiały i ich przygotowanie	85
3.2.2. Metodyka oraz parametry utleniania	88
3.2.3. Oddzielanie tlenku (obróbka plików)	92
3.2.4. Obliczanie objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyki utleniania	97
<b>4. Wyniki</b>	103
<b>4.1. Wyniki badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu</b>	104
4.1.1. Badania termograwimetryczne	105
4.1.2. Analiza grubości tlenku oraz rozkładu pierwiastków	107
4.1.3. Analiza kinetyki utleniania	112
4.1.4. Analiza wartości intensywności erozji wodorowej	114



4.1.5 Bibliografia	118
<b>4.2. Badania degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach</b>	120
4.2.1 Badanie objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyki utleniania	121
4.2.2. Pęknięcia warstwy tlenkowej	124
4.2.3. Oderwanie warstwy tlenkowej	129
4.2.4. Pękanie na granicy tlenek / podłoże	130
<b>5. Dyskusja wyników</b>	134
5.1. Bibliografia	140
<b>6. Podsumowanie i wnioski</b>	142
<b>Spis rysunków</b>	147
<b>Spis tabel</b>	152
<b>Spis skrótów</b>	154

# Rozdział 1

## Teza, cele i zakres pracy



Katastrofa elektrowni jądrowej Fukushima-Daichi w 2011 roku ujawniła niebezpieczeństwo, które może wiązać się z awarią Loos of Coolant Accident (LOCA). Najbardziej zagrożonymi komponentami rdzenia reaktora podczas awarii typu LOCA są pręty paliwowe. Pręty paliwowe wykonane są z cylindrycznych pastylek wzbogaconego ditlenku uranu, umieszczonych wewnątrz osłony wykonanej ze stopów na bazie cyrkonu. Związane z awarią typu LOCA jest nagłe i szybkie przegrzewanie składników rdzenia, co wywołuje silny wpływ tlenu i wodoru na koszulkę cyrkonową. Chociaż optymalizacja składu i produkcji tych stopów na przestrzeni lat doprowadziła do znacznego poprawienia ich właściwości, takich jak odporność na korozję i absorpcja wodoru, mechanika tych zjawisk wciąż nie jest dobrze poznana. Duże znaczenie w zakresie bezpieczeństwa ma zachowanie się powierzchni stopów cyrkonu podczas degradacji w wysokich temperaturach. Istotnym zagadnieniem jest pobór i dyfuzja wodoru przez stopy cyrkonu w trakcie utleniania, którego kumulacja i wytrącenia w postaci wodoru cyrkonu prowadzą do utraty stabilności mechanicznej nawet w niskich temperaturach. W temperaturach panujących podczas awarii typu LOCA zachowanie się warstwy tlenkowej może być krytycznym czynnikiem w utracie integralności mechanicznej stopów cyrkonu.

Celem przeprowadzonych badań jest poznanie i analiza zachowania utlenionych, komercyjnych stopów cyrkonu, wpływu wodoru na utlenione stopy oraz przedstawienie fizycznych źródeł i matematycznych zależności pomiędzy tymi zjawiskami. Teza badawcza zakłada, że degradacja materiału spowodowana wprowadzeniem wodoru jest istotnie determinowana jego absorpcją, a zatem jest związana ze strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej, na które z drugiej strony mają wpływ temperatura i czas utleniania. Rozprawa koncentruje się na problemach naukowych i użytkowych, którym poświęcono jak dotąd niewiele badań. Stabilność, ciągłość i nieprzepuszczalność wodoru przez warstwę tlenkową to właściwości istotne dla rozwoju materiałów stosowanych w energetyce jądrowej przede wszystkim ze względów bezpieczeństwa i przedłużania okresu używalności tych materiałów.

Zakres pracy pozwala na udowodnienie postawionej tezy. W celu zrozumienia mechanizmu pobierania wodoru, w połączeniu z kinetyką wzrostu warstwy tlenkowej w warunkach eksploatacyjnych reaktora jądrowego, przeprowadzono badanie wpływu czasu utleniania na absorpcję oraz dyfuzję wodoru. W badaniach tych analizowano matematyczną zależność czasu i temperatury korozji oraz ilości wodoru dyfundowanego do stopu. W pracy

zawarto m.in. pomiary przyrostu masy w funkcji czasu metodą termogravimetryczną. Dodatkowo, metodą spektrometryczną, pokazano zależność pomiędzy procesem utleniania a rozkładem pierwiastków stopowych w materiale, wliczając w to tlen oraz wodór. Badania prowadzone po nawodorowaniu gazowym pomogą w zrozumieniu mechanizmów rozpuszczalności wodoru w stopach cyrkonu oraz dyfuzyjności wodoru w warstwie tlenkowej. Przeprowadzone eksperymenty, o których mowa powyżej, powinny doprowadzić do określenia zależności wzrostu warstwy tlenkowej od poboru wodoru. Te ostatnie oczekiwane wyniki stanowią cel naukowy pracy, a więc określenie determinant procesu tworzenia warstwy, absorpcji wodoru i jego wpływu na degradację warstwy tlenkowej, jak też na tej podstawie scharakteryzowanie mechanizmów procesów fizykochemicznych zachodzących w obecności tlenu i wodoru oraz wysokiej temperatury.

Podczas awarii może dojść do gwałtownego przegrzania elementów paliwowych reaktora. Skutkiem nagłego wzrostu temperatury oraz gwałtownego spadku temperatury w przypadku awaryjnego chłodzenia jest intensywne utlenianie. Prowadzi to do przemian fazowych oraz utraty stabilności wymiarowej, a w krytycznych przypadkach do przerwania ciągłości materiału. Do celów zbadania procesów zachodzących w takich warunkach użyto niszczącej metody tomografii komputerowej. Takie badania nie zostały jak dotąd wykonane i zmiany zachodzące na granicy warstwy tlenkowej i stopu opisywane były głównie metodami niszczącymi lub spektrometrycznymi. Zadaniem przeprowadzonych testów jest zobrazowanie degradacji koszulek cyrkonowych w wysokich temperaturach bez niszczenia ich spójności. Uzyskane dane pozwolą na rozwój materiałów używanych w energetyce jądrowej i kontrolę zmian zachodzących w warunkach krytycznych dla bezpieczeństwa, co stanowi cel użytkowy pracy. Autor ma nadzieję, że przeprowadzone pomiary doprowadzą do opracowania nowych stopów, o lepszych właściwościach lub optymalizację istniejących.

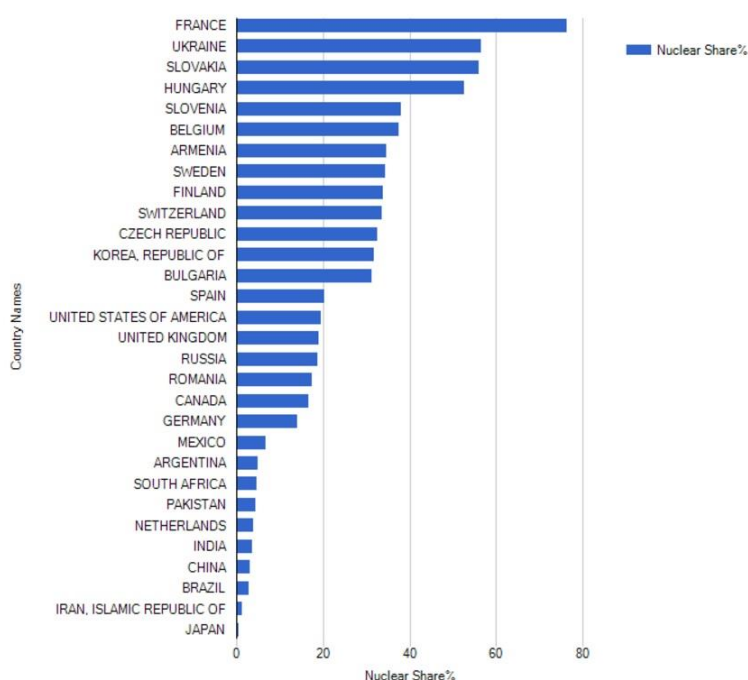
# Rozdział 2

## Aktualny stan wiedzy

## 2.1. Elektrownie nuklearne

### 2.1.1. Charakterystyka elektrowni nuklearnych

Według danych „International Atomic Energy Agency” (IAEA) obecnie na świecie pracuje 449 elektrowni nuklearnych, które produkują łącznie 392 193 MW<sub>e</sub> energii (dane na styczeń 2017 r.). W samych Stanach Zjednoczonych, które są światowym liderem w ilości pracujących elektrowni atomowych, znajduje się ich obecnie 99. Duży udział w światowej produkcji energii z tego rodzaju elektrowni mają także Francja (58 elektrowni) oraz Japonia (42). Na energię atomową stawiają szybko rozwijające się gospodarki. W Chinach budowanych jest 20 elektrowni, a w Indiach 5. Łącznie na świecie w trakcie budowy jest 60 reaktorów. Jak wynika z danych publikowanych przez IAEA, trzynastcie krajów z energii atomowej pozyskuje co najmniej jedną czwartą energii. Największy procentowy udział produkcji energii ze źródeł jądrowych odnotować można we Francji (76,3%), na Ukrainie (56,5%) oraz na Słowacji (55,9%). Procentowy udział produkcji energii ze źródeł jądrowych z podziałem na państwa przedstawia rys. 2.1. [1]



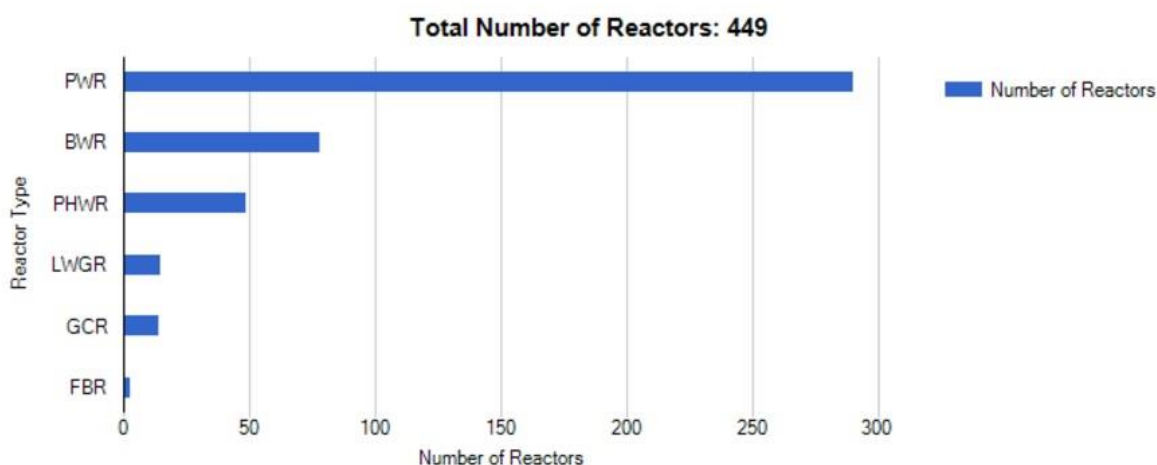
Rysunek 2.1. - Procentowy udział produkcji energii ze źródeł jądrowych na rok 2015 [1]

Elektrownie atomowe wytwarzają ponad 11% światowego zapotrzebowania energetycznego, co stanowi więcej niż całkowita produkcja energii ze wszystkich źródeł w latach 60tych XX wieku. Od powstania pierwszego komercyjnie używanego reaktora w 1950 r. następował stopniowy rozwój technologii atomowej, który można podzielić na „generacje”, z

## 2.1. Elektrownie nuklearne

których każda reprezentuje znaczący postęp techniczny (zarówno pod względem wydajności, kosztów i bezpieczeństwa). Pierwszą generację stanowiły prototypowe i doświadczalne reaktory w latach 50tych i 60tych XX wieku. „II generacja” to najbardziej rozpowszechnione i szeroko dzisiaj stosowane reaktory typu LWR (Light Water Reactor). „III generacja” to usprawnione reaktory drugiej generacji, wytwarzające więcej energii z takiej samej ilości paliwa i produkujące mniej odpadów radioaktywnych. Od badań i projektów nowych rodzajów reaktorów do komercyjnego użytku mija wiele lat lub nawet dekad. Organizacja „The Generation IV International Forum” (GIF), założona w 2001 r. i zrzeszająca 13 państw (do której w 2003r. dołączyła „Europejska Wspólnota Energii Atomowej”), szacuje, że bardziej zaawansowane reaktory z tak zwanej „IV generacji” będą wdrażane na komercyjną skalę około 2030 roku. GIF wybrał sześć nowych technologii, których rozwój będzie wspierał: Gas-cooled Fast Reactor (GFR), Lead-cooled Fast Reactor (LFR), Molten Salt Reactor (MSR), Supercritical Water-cooled Reactor (SCWR), Sodium-cooled Fast Reactor (SFR) oraz Very High Temperature Reactor (VHTR).

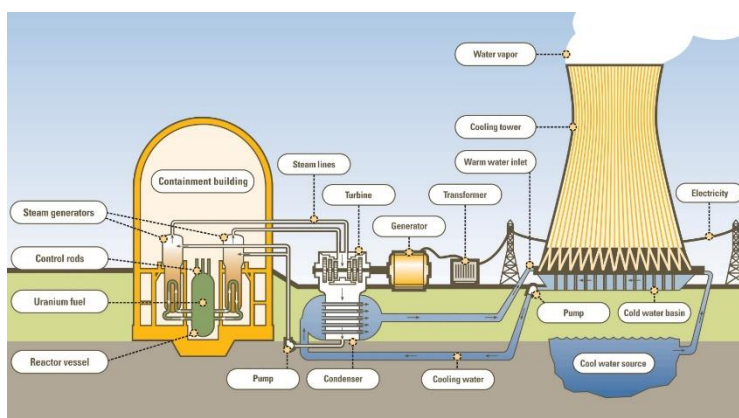
Większość reaktorów obecnie działających można zaliczyć do tak zwanej „II generacji” i większość z nich stanowią standardowe reaktory PWR (Pressurized light- Water-moderated and cooled Reactor) oraz BWR (Boiling Light-Water - moderated and cooled Reactor). Liczbę reaktorów poszczególnego typu działających obecnie obrazuje rys. 2.2. [2–4]



Rysunek 2.2- Liczba działających na świecie reaktorów ze względu na ich typ [1]

### Pressurized Light-Water-Moderated and Cooled Reactor (PWR)

Najczęściej stosowany typ reaktora, na świecie w użyciu jest 290 tego typu jednostek. Należy do grupy reaktorów lekkowodnych (LWR). Reaktor pracuje w trybie dwuobiegowym. W pierwszym obiegu znajdują się: zbiornik ciśnieniowy (zrobiony z ferrytycznej stali niskostopowej przeważnie o średnicy około 5 m, wysokości około 12 m), w którym umieszczony jest rdzeń reaktora, pompa wodna, wytwornica pary oraz stabilizator ciśnienia. Do drugiego obiegu zalicza się wytwornicę pary, turbinę parową, skraplacz pary i pompę wody zasilającą. W zbiorniku ciśnieniowym występuje ciśnienie od 150 do 160 barów, co uniemożliwia wrzenie wody w obiegu chłodzenia rdzenia nawet w temperaturach 593-623 K.



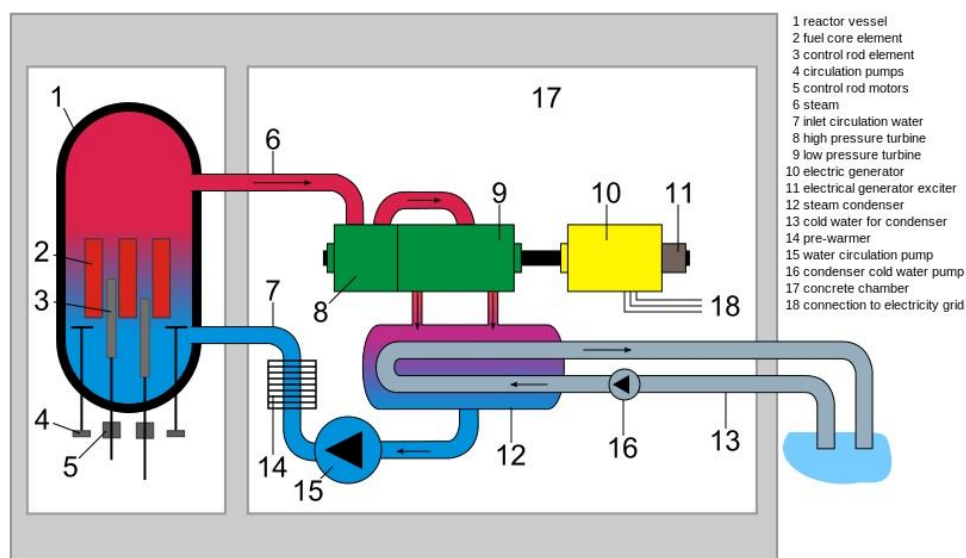
Rysunek 2.3 - Schemat budowy reaktora typu PWR [8]

Lekka woda skutecznie spowalnia neutrony, lecz ze względu na ich znaczne pochłanianie przez wodór, narzuca konieczność użycia paliwa lekko wzbogaconego (2,5-4%  $UO_2$ ), gdyż w przypadku użycia uranu naturalnego stan krytyczny byłby niemożliwy do osiągnięcia. Rdzeń PWR zawiera palety (ang. pallets)  $UO_2$  umieszczone w koszulkach ze stopów cyrkonu (Zircaloy-4, ZIRLO, M5). Pojedyncza koszulka ma przeważnie około 10 mm średnicy i około 0,7 mm grubość ścianki. Koszulki z płytkami uranowymi tworzą pręty paliwowe. Zestawienie około 200 prętów paliwowych stanowi element paliwowy, a układ około 180 takich elementów składa się na rdzeń reaktora. Woda w obiegu pierwotnym przepływa wewnątrz rurek, które w wyniku wymiany ciepła zamieniają wodę obiegu wtórnego w parę. Wytworzona w ten sposób para o ciśnieniu około 60 barów napędza turbinę parową połączoną z generatorem prądu, a następnie jest skraplana i pompowana ponownie do wytwornicy pary. W przypadku reaktorów typu PWR woda napędzająca turbinę i prądnicę (z drugiego obiegu) jest odseparowana od wody chłodzącej rdzeń reaktora (z pierwszego obiegu), dzięki czemu turbina

parowa i generator prądu nie muszą znajdować się w budynku mieszczącym rdzeń reaktora. Określenie Light Water odnosi się do wody zwykłej ( $H_2O$ ). Schemat budowy reaktora PWR pokazano na rys. 2.3 [5–7].

### Boiling Light-Water-Cooled and Moderated Reactor (BWR)

Zasada działania reaktorów BWR jest podobna do PWR. Różnica polega na jednoobiegowym trybie przepływu wody. Woda chłodząca reaktor pełni rolę zarówno moderatora, jak i czynnika roboczego w cyklu parowo – wodnym. W przeciwieństwie do PWR, rdzeń reaktora usytuowany jest u podstawy zbiornika ciśnieniowego. Układ rdzenia składa się z lekko wzbogaconego uranu oraz koszulek cyrkonowych w postaci prętów o około 12,5 mm średnicy (w przypadku BWR jest to przeważnie stop Zircaloy-2). Każdy zespół paliwowy budują mniej więcej 62 koszulki cyrkonowe i 2 pręty wodne. Woda przepływająca przez rdzeń reaktora przekształcana jest w parę i suszona w górnej części zbiornika ciśnieniowego. BWR działa pod ciśnieniem około 7 MPa, a para ma przeważnie temperaturę od 563 K do 603 K. Wadą pojedynczego obiegu wody w reaktorach BWR jest przechodzenie zanieczyszczonej izotopami wody chłodzącej przez wszystkie elementy obiegu. Utrudnia to eksploatację, gdyż niezbędne jest zabezpieczenie urządzeń osłonami chroniącymi przed promieniowaniem. Schemat budowy reaktora BWR pokazano na rys. 2.4 [6–8].



Rysunek 2.4 - Schemat budowy reaktora typu BWR  
[<https://wikipedia.org>]



## 2.1. Elektrownie nuklearne

W tabeli 2.1 pokazano podstawowe różnice pomiędzy reaktorami PWR oraz BWR.

Tabela 2.1 - porównanie reaktorów PWR i BWR [7]

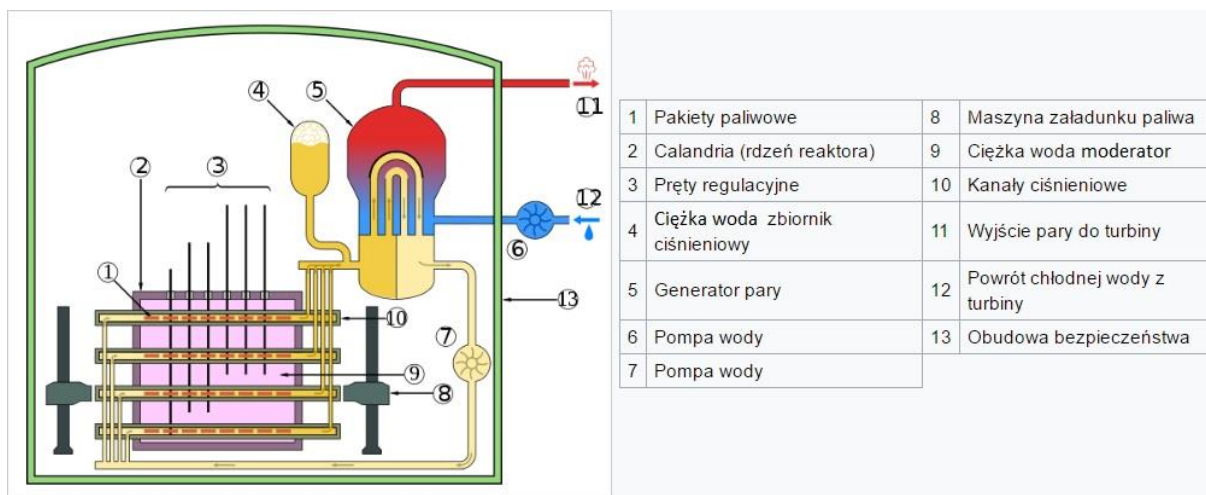
	PWR	BWR
<b>Ciśnienie w RPV (ang. reactor pressure vessel; zbiornik ciśnieniowy)</b>	≈15 MPa	≈7 MPa
<b>Temperatura w RPV</b>	≈599 K	≈563 K
<b>Produkcja pary</b>	w wytwornicy pary (w drugim obiegu)	w RPV
<b>Wrzenie wody</b>	brak	W PRV
<b>Podstawowe komponenty</b>	RPV	RPV z suszeniem pary
	2-4 wytwornice pary	brak wytwornicy pary
	stabilizator ciśnienia	brak stabilizatora ciśnienia
	odgórne wprowadzanie zespołów paliwowych	oddolne wprowadzanie zespołów paliwowych
	koszulki paliwowe wykonane przeważnie ze stopu Zircaloy-4	koszulki paliwowe wykonane przeważnie ze stopu Zircaloy-2

### Pressurized Heavy Water Reactor (PHWR)

Reaktory PHWR lub inaczej nazywane CANDU (CANada Deuterium Uranium) swoją nazwę zawdzięczają stosowaniu ciężkiej wody ( $D_2O$ ), w której znaczącą część atomów wodoru stanowi izotop  $^2H$ , czyli deuter. Ciężka woda odgrywa rolę moderatora oraz chłodziwa, która dzięki niewielkiemu przekrojowi czynnemu na pochłanianie neutronów pozwala, w przeciwieństwie do reaktorów typu LWR, na użycie jako paliwa uranu naturalnego 0,7%  $U^{235}$ . Tak jak w przypadku reaktorów LWR, paliwo umieszczane jest w koszulkach cyrkonowych w

## 2.1. Elektrownie nuklearne

formie prętów, jednak w przypadku PHWR najczęściej stosowanym stopem jest Zr-2,5Nb. Ze względu na konieczność stosowania dużej ilości ciężkiej wody w celu spowolnienia neutronów, wymiary rdzenia są kilkakrotnie większe niż w reaktorach lekkowodnych. Stosunek ilości moderatora do paliwa jest 5-8 krotnie większy niż w przypadku reaktorów LWR. Rdzeń reaktora znajduje się w dużym zbiorniku niskociśnieniowym zwanym *calandrią*. Typowe reaktory CANDU podobnie jak PWR pracują w systemie dwuobiegowym. Schemat budowy reaktora PHWR pokazano na rys. 2.5 [6,7,9].



Rysunek 2.5 - Schemat budowy reaktora typu PHWR [18]

### 2.1.2. Katastrofy nuklearne LOCA i RIA

11 marca 2011 roku Japonia odnotowała najsilniejsze w swojej historii trzęsienie ziemi. Seria wstrząsów, z których najsilniejszy wyniósł 9 w skali Richtera, spowodowała potężne, ponad 10-metrowe fale tsunami, które uderzyły w niemal całe wschodnie wybrzeże kraju. Epicentrum trzęsienia ziemi znajdowało się w odległości około 130 km od elektrowni Fukushima I, w której włączone były reaktory 1, 2 i 3 (reaktory typu BWR Mark I). Po zarejestrowaniu trzęsienia ziemi wszystkie reaktory zostały bezpiecznie wyłączone. Około godziny po wyłączeniu reaktorów tsunami dotarło do wybrzeża, na którym usytuowana była elektrownia i spowodowała odcięcie prądu w urządzeniach chłodzących. Po jakimś czasie rezerwowe chłodzenie także uległo awarii, co doprowadziło do przegrzania reaktorów 1 oraz 3, a także do przegrzania zużytego paliwa znajdującego się w basenie wypalonego paliwa w budynku mieszczącym reaktor numer 4. Zastosowane zostały alternatywne metody chłodzenia np. wodą morską, jednak nie dotarła ona do wszystkich elementów reaktora. Przegrzanie spowodowało reakcję chemiczną koszulek cyrkonowych z wodą i parą wodną (Zr



Rysunek 2.6 - Skala INES [14]

+ 2H<sub>2</sub>O = ZrO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>) uwalniając znaczne ilości wodoru i doprowadzając do wybuchu i wycieku substancji radioaktywnych [10–13]

łącznie awarie reaktorów 1,2 i 3 elektrowni w Fukushima zostały sklasyfikowane jako poziom 7 i zarazem maksymalny w skali INES (The International Nuclear and Radiological Event Scale). Dotychczas taki poziom uzyskała jedynie awaria w Czarnobylu w 1986 roku. Skala INES

## 2.1. Elektrownie nuklearne

została stworzona wspólnie przez IAEA (International Atomic Energy Agency) oraz OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) i jest narzędziem do międzynarodowego komunikowania opinii publicznej oceny zdarzeń radiacyjnych. Skala, przedstawiona na rys. 2.6, obejmuje siedem poziomów: poziomy 1-3 określane są jako incydenty, poziomy 4-7 jako awarie. Wydarzenia bez znaczenia dla bezpieczeństwa są sklasyfikowane jako poziom 0 [14].

Katastrofa elektrowni w Czarnobylu jest pierwszą awarią w historii, która otrzymała poziom 7 w skali INES. Do katastrofy, w wyniku której reaktor numer 4 został całkowicie zniszczony, doszło 26 kwietnia 1986 r. Ogromna ilość izotopów promieniotwórczych została uwolniona do atmosfery w wyniku wybuchu 26 kwietnia. Szacuje się, że w 10 dni po awarii z aktywnego reaktora uwolniło się 14 EBq ( $14 \times 10^{18}$  Bq) substancji promieniotwórczych [5]. W wyniku katastrofy ewakuowano całą ludność z obszaru o promieniu 30 km wokół Czarnobyla. W 11 dni przesiedlono ok. 116 tys. osób, w tym ok. 50 tys. mieszkańców pobliskiego miasta Prypeć [15].

W elektrowni Czarnobyl pracował reaktor typu RBMK, co jest skrótem od Kanałowy Reaktor Dużej Mocy. Jest to typ reaktora BWR (Boiling Water Reactor), w którym jako paliwo używany jest lekko wzbogacony uran, funkcję moderatora pełni grafit, a woda jest chłodziwem. Reaktory tego typu powstawały wyłącznie na terenie byłego ZSRR i wybudowano 14 takich jednostek [16].

Do niebezpiecznej sytuacji doszło 6 lat przed katastrofą w elektrowni w Kursku, gdzie wyłączono zewnętrzne zasilanie układów sterujących reaktorem oraz pomp. Taką sytuację da się opanować opuszczając pręty regulacyjne nawet przy odłączonych silnikach, jednak potrzeba do tego zasilania awaryjnego, które osiąga pełną moc po około minucie od odłączenia zasilania zewnętrznego. Tę przerwę w dostawie energii postanowiono zneutralizować poprzez modyfikację turbogeneratorów tak, aby ich energia bezwładności po odłączeniu zasilania była wystarczająca do osiągnięcia pełnej mocy przez generatory awaryjne. Zmodyfikowany turbogenerator chciano przetestować w reaktorze numer 4 Czarnobylskiej elektrowni na dzień przed katastrofą [15].

Na potrzeby eksperymentu odłączono awaryjny system chłodzenia. Ówczesne przepisy pozwalały na takie działanie po uzyskaniu zgody kierownika zmiany elektrowni [17]. Na podstawie planu eksperymentu przystąpiono do powolnego obniżania mocy reaktora do

## 2.1. Elektrownie nuklearne

połowy wartości znamionowej (1600 MW). Jest to proces długotrwały ze względu na wydzielanie ksenonu, który silnie wychwytuje neutrony, co może skutkować niekontrolowanym wygaśnięciem reakcji i późniejszymi problemami ze wznowieniem pracy reaktora [15]. Eksperyment został jednak opóźniony o kilka godzin przez operatora w Kijowie z powodu nagłego zapotrzebowania na elektryczność. Poprzez opóźnienia, kontynuowanie eksperymentu przypadło pracownikom kolejnej zmiany, którzy nie byli do tego przygotowani [16]. Nowy operator miał pozwolenie na dalsze obniżanie mocy reaktora z poziomu 500 MW, natomiast nie mógł ustabilizować go na jednym poziomie i moc cieplna spadła do 30 MW, gdyż w wyniku obniżania mocy nastąpiło zatrucie ksenonowe (nagromadzenie  $^{135}\text{Xe}$  w paliwie, które powoduje krótkotrwały, ale znaczny spadek mocy reaktora [18]) [15]. Operatorzy chcieli na tym etapie wyłączyć reaktor, ale dostali dyspozycję kontynuowania eksperymentu [16]. Aby zwiększyć moc, usunięto kilka prętów regulacyjnych, dzięki czemu zwiększono moc do 200 MW, ustabilizowano reaktor i usprawniono chłodzenie poprzez włączenie dodatkowych pomp [15,19]. W związku z uruchomieniem dodatkowych pomp nastąpiło znaczne zmniejszenie produkcji i ciśnienia pary, a ilość wody spadła poniżej awaryjnego poziomu, co mogło spowodować automatyczne wyłączenie reaktora. Aby tego uniknąć, personel zablokował systemy zabezpieczające. W tym samym czasie reaktywność powoli spadała, co zostało odnotowane przez operatora, ale mimo wszystko eksperyment postanowiono rozpocząć i zamknięto zawory turbogeneratorów [19]. Moc reaktora wynosiła 200 MW, a większość prętów regulacyjnych była uniesiona. Krótco po rozpoczęciu eksperymentu moc reaktora zaczęła rosnąć. Operatorzy próbowali opuścić pręty regulacyjne, jednak zakleszczyły się one na pewnej wysokości. Przy braku zasilania pomp (wyłączone turbogeneratory na potrzeby eksperymentu) nastąpił spadek cyrkulacji wody w kanałach chłodzenia i nagły wzrost produkcji pary [16]. Wzrost ciśnienia oraz wysoka temperatura spowodowały rozerwanie koszulek cyrkonowych otaczających paliwo uranowe. To spowodowało gwałtowne odparowanie wody i jeszcze szybszy wzrost ciśnienia, po czym nastąpiły dwa wybuchy.

Najpoważniejsze katastrofy elektrowni nuklearnych i jedyne zakwalifikowane jako awarie 7 poziomu w skali INES to awaria elektrowni Fukushima i elektrowni w Czarnobylu. Pierwsza została spowodowana tak zwaną awarią LOCA (Loss of Coolant Accident), druga awarią RIA (Reactivity-initiated Accident).

### Awaria LOCA

Jednym z najistotniejszych typów awarii rozpatrywanych w ocenie bezpieczeństwa reaktorów jest utrata zdolności do odbioru ciepła generowanego w rdzeniu. W analizie ciężkiej awarii projektowej typu LOCA (z ang. loss of coolant accident) zakłada się samoistne rozerwanie rurociągu w pętli chłodzenia reaktora. W reaktorach PWR awaria LOCA może być podzielona na 3 fazy [20–23]:

1. Przedmuch (z ang. blowdown), w którym chłodziwo jest usunięte ze zbiornika ciśnieniowego:

- podczas początkowego przedmuchu ciśnienie obiegu pierwotnego drastycznie maleje powodując gwałtowny wzrost temperatury koszulek cyrkonowych oraz powstanie naprężenia obwodowego;
- w kolejnym etapie przedmuchu formują się pustki ciśnienia i następuje odpływ mieszaniny wody z parą aż do wyrównania ciśnienia z obudową bezpieczeństwa;
- koszulki paliwowe zostają schłodzone przez krótki czas poprzez odpływ mieszanki wody z parą.

2. Napełnianie (z ang. refill) – zostaje uruchomiony system awaryjnego chłodzenia rdzenia, w którym dostarczana jest woda na dno rdzenia reaktora:

- spadek ciśnienia w obiegu pierwotnym podczas przedmuchu automatycznie uruchamia system awaryjnego chłodzenia. Do zbiornika ciśnieniowego wpompowana zostaje woda borowana, która wstrzymuje reakcję jądrową i zapewnia lekkie chłodzenie paliwa;
- chłodzenie elementów paliwowych podczas fazy napełniania jest niewielkie i następuje głównie poprzez konwekcję z mieszaniną wody i pary;
- powstałe na etapie przedmuchu naprężenie prowadzi do odkształcenia plastycznego, pęknięcia oraz puchnięcia koszulek powodując blokadę przepływu chłodziwa pomiędzy nimi.

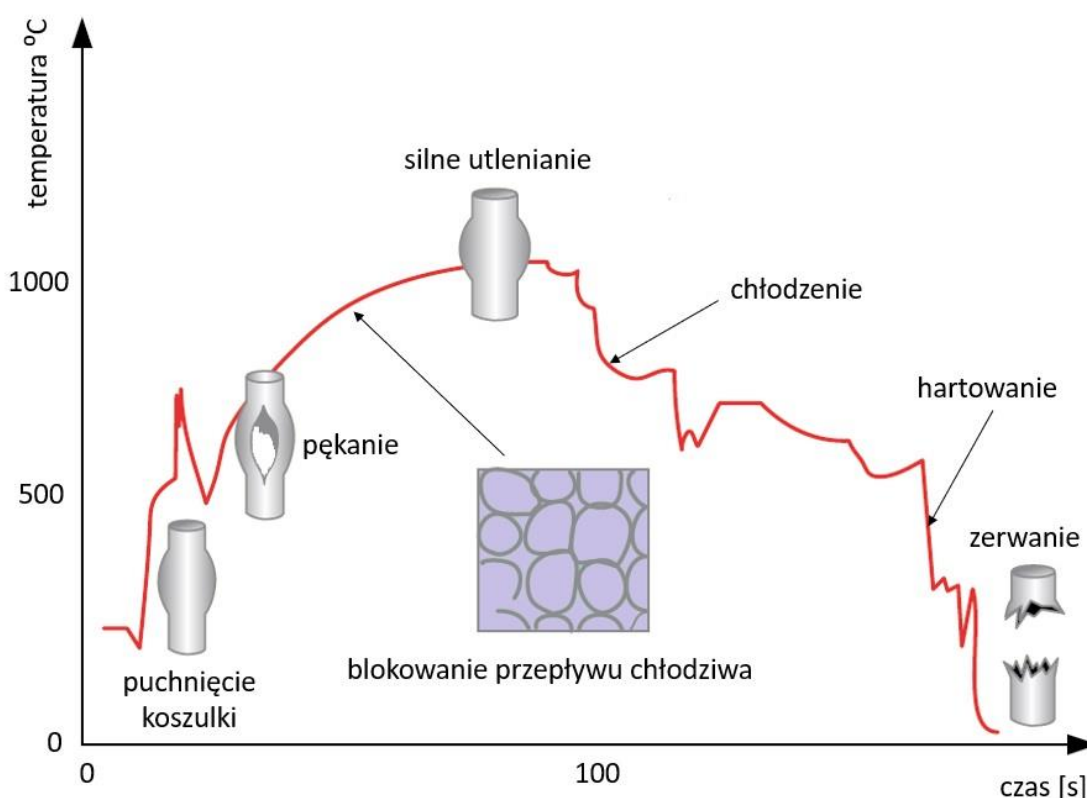
3. Zalanie (z ang. reflood) – woda z awaryjnego systemu chłodzenia podnosi się na tyle, aby chłodzić rdzeń reaktora:

- etap zalania rozpoczyna się w momencie, kiedy woda dostarczona przez awaryjny system chłodzenia podniosła się na tyle, aby osiągnąć poziom prętów paliwowych;

## 2.1. Elektrownie nuklearne

- temperatura koszulek paliwowych wciąż wzrasta, czemu towarzyszy silne utlenianie oraz absorpcja wodoru;
- poziom wody podnosi się powodując gwałtowne chłodzenie (hartowanie) koszulek cyrkonowych i wywołując duże naprężenie termiczne, co może spowodować ich zerwanie.

Zależność temperatury koszulki cyrkonowej od czasu w trakcie przebiegu awarii LOCA w reaktorach PWR przedstawiono schematycznie na rys. 2.7.



Rysunek 2.7 – Schemat awarii LOCA reaktorów PWR przedstawiony za pomocą temperatury koszulki cyrkonowej w jednostce czasu [22].

Aby zmniejszyć konsekwencje związane z awarią LOCA ważne jest, aby reaktor posiadał kilka awaryjnych systemów chłodzenia oraz żeby rdzeń reaktora posiadał stałe chłodzenie w trakcie trwania awarii. Związane z tym założeniem jest jedno z najważniejszych kryteriów bezpieczeństwa polegające na zachowaniu geometrii elementów paliwowych, co zapewnia stały i niezakłócony przepływ chłodziwa podczas całego czasu trwania LOCA.

## 2.1. Elektrownie nuklearne

Najwięcej uwagi, jeśli chodzi o bezpieczeństwo, poświęca się takim właściwościom stopów cyrkonu, jak [24]:

- utlenianie, które prowadzi do utraty plastyczności materiału i możliwego pęknięcia koszulek, co może skutkować zmianą geometrii, uwolnieniem produktów reakcji jądrowej i produkcją wodoru;
- odkształcenie powodujące zmniejszenie przepływu chłodziwa pomiędzy koszulkami cyrkonowymi skutkując utratą możliwości chłodzenia elementów paliwowych.

Na tej podstawie zostały przyjęte kryteria bezpieczeństwa, jakim poddane są stopy cyrkonu [24]:

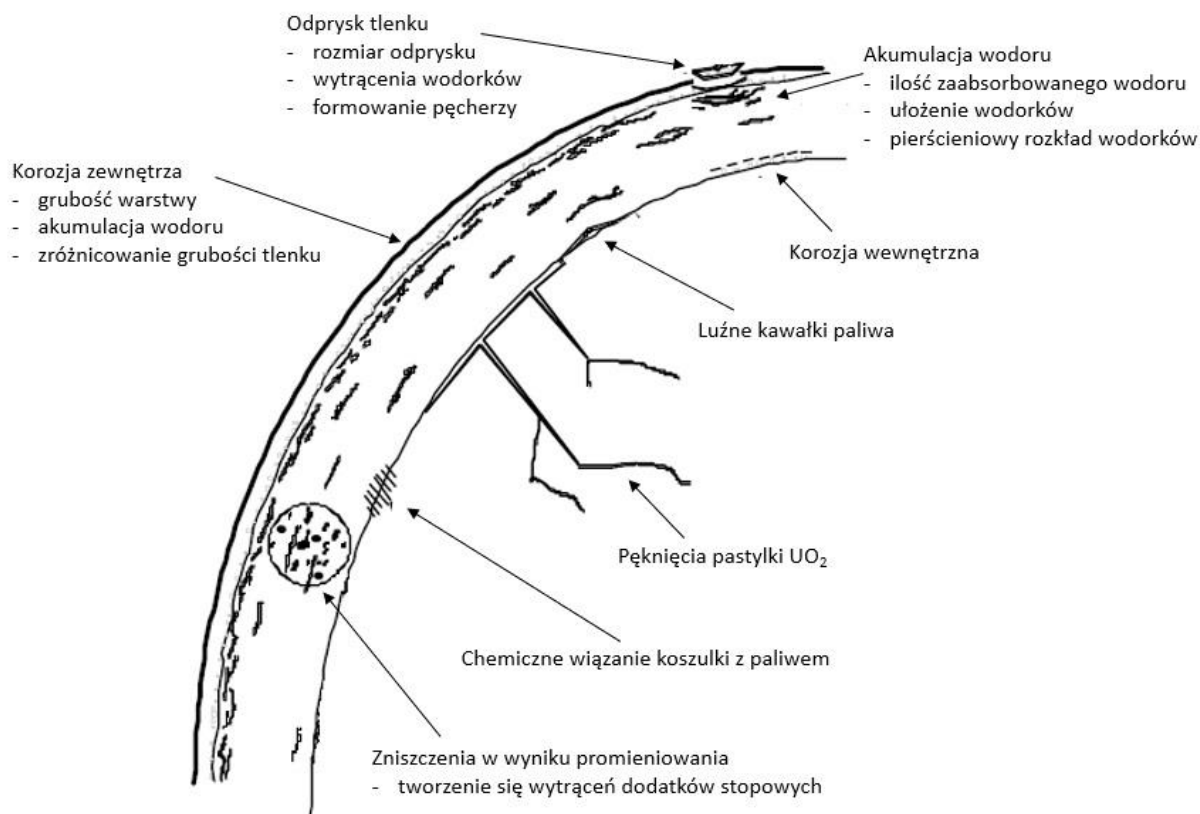
- maksymalna temperatura koszulki paliwowej nie może przekroczyć 1473 K;
- maksymalne utlenienie koszulki w żadnym miejscu jej przekroju nie może wynieść więcej niż 17%;
- w konsekwencji przerwania ciągłości koszulki uwolnienie produktów reakcji jądrowej nie może przekroczyć: 10% gazów szlachetnych, 3% fluorowców, 2% lotnych produktów rozszczepienia stałego (z ang. volatile solid fission products), 0.1% innych produktów rozszczepienia;
- żadna zmiana w geometrii rdzenia nie jest dozwolona, która mogłaby zakłócić dostateczny przepływ chłodziwa.

Warunek zachowania geometrii jest złożoną kwestią ze względu na specyficzne właściwości stopów cyrkonu, które są głównym materiałem, z którego wytwarza się koszulki paliwowe chroniące znajdujące się w nich pastylki  $\text{UO}_2$ . W czasie niezakłóconego działania reaktora, koszulki utleniają się jednolicie poprzez kontakt z wodą chłodzącą rdzeń reaktora, tworząc cienką warstwę tlenkową na zewnętrznej powierzchni. W normalnych warunkach operacyjnych stopy cyrkonu posiadają strukturę heksagonalną gęstego upakowania  $\alpha$ -Zr. Podczas LOCA temperatura może wzrosnąć do ponad 1273 K. Kiedy temperatura wzrasta do około 1073 K, struktura stopów cyrkonu ulega przemianie na regularną przestrzennie centrowaną  $\beta$ -Zr [25–27]. Wraz ze wzrostem temperatury utlenianie przyspiesza zwiększając dyfuzję tlenu w głąb materiału i stabilizując fazę  $\alpha$ -Zr znajdującą się w najbardziej zewnętrznej części, pod tlenkiem. Wzrost fazy  $\alpha$  i zwiększenie w niej stężenia tlenu powoduje większą kruchość koszulki. Aby zachować stabilność wymiarową, należy ograniczyć udział łamliwego tlenku i kruchej fazy  $\alpha$ , aby przenosząca obciążenia faza  $\beta$  nie była zbyt cienka i nie uległa



## 2.1. Elektrownie nuklearne

zniszczeniu [21,27] powodując utratę ciągłości koszulki cyrkonowej w czasie fazy zalewania (z ang. quench) LOCA, w której elementy paliwowe poddane są różnego rodzaju naprężeniu m. in. termicznemu spowodowanemu podwyższoną temperaturą bądź gwałtownym chłodzeniem, bądź mechanicznemu poprzez rozszerzalność cieplną pastylek paliwowych.



*Rysunek 2.8 – Możliwe zniszczenia elementu paliwowego (koszulka cyrkonowa i pastylka  $UO_2$ ) podczas awarii LOCA.*

Wystawienie elementów paliwowych na warunki powstałe podczas awarii LOCA powodują zmiany w pastylkach paliwowych  $UO_2$  oraz koszulkach cyrkonowych, które zostały schematycznie przedstawione na rys. 2.8. Zmiany te mogą wpływać niekorzystnie na jedność systemu paliwowego, co może prowadzić m.in. do przerwania ciągłości koszulki i uwolnienia produktów reakcji rozszczepienia do obiegu chłodzącego rdzeń.

Podczas wzrostu mocy reaktora w pierwszych etapach awarii naprężenia cieplne powodują odkształcenie plastyczne pastylki  $UO_2$ , co prowadzi do pęknięć. Pęknięciu towarzyszy wyzwolenie energii, które przesuwają pastylkę w kierunku koszulki cyrkonowej. Wraz z pojawieniem się kontaktu pastylki z koszulką paliwową powstaje warstwa wiążąca.

## 2.1. Elektrownie nuklearne

Wiązanie pastylki z koszulką postępuje w miarę rozpraszania atomów tlenu pomiędzy (U, Pu)O<sub>2</sub> a powstałą na wewnętrznej powierzchni koszulki, w wyniku napromieniowania, warstwą ZrO<sub>2</sub>. Wzrost warstwy wiążącej hamuje zdolność pastylki i koszulki do poruszania się niezależnie, a przez to wpływa na przenoszenie obciążeń z paliwa na stop cyrkonu, co skutkuje pojawieniem się naprężeń mechanicznych w koszulce. Warstwa wiążąca może ulec rozerwaniu podczas chłodzenia lub spadku mocy rdzenia [21].

Wraz ze wzrostem szybkości utleniania spowodowanym wysoką temperaturą istnieje ryzyko rozwarstwienia warstwy tlenkowej oraz oderwania części tlenku. Powstała w wyniku oderwania różnica temperatur pomiędzy chłodziwem a obszarem wcześniej znajdującym się pod tlenkiem powoduje formowanie się pęcherzy kruchych wodorków osłabiając tym samym plastyczność koszulki [20,28].

Absorpcja wodoru następuje w wyniku jednolitego utleniania koszulki cyrkonowej. Około 15-20% wodoru powstałego podczas utleniania jest zaabsorbowane wewnątrz stopu. Nadmiar wodoru wytrąca się w postaci wodorków obniżając plastyczność koszulki. Gdy ogólny poziom wodoru jest wystarczająco wysoki (> 2000 ppm), koszulka jest krucha nawet w warunkach operacyjnych reaktora. Ruchliwość wodoru jest duża, a jego rozpuszczalność w stopach cyrkonu niewielka, co sprawia, że wodór będzie miał tendencje do wytrącania się w zimnych punktach materiału. Stężenie wodoru jest znacznie większe przy zewnętrznej powierzchni koszulki tworząc pierścień o lokalnym stężeniu około 1000 ppm [21].

### Awaria RIA

Reactivity initiated accident (RIA) jest awarią reaktora związaną ze wzrostem reaktywności, w której występuje niezamierzony wzrost szybkości rozszczepienia jąder atomowych i zwiększenie mocy reaktora [29]. Reaktywność jest parametrem określonym współczynnikiem mnożenia neutronów  $k$ , za pomocą którego reguluje się moc reaktora i stanowi miarę oddalenia reaktora od stanu krytycznego. Przy wartości dodatniej ( $k > 1$ ) reaktor znajduje się w stanie nadkrytycznym i jego moc wzrasta wykładniczo [30]. Współczynnik reaktywności związany jest ze stanem rdzenia reaktora i zależy od takich zmiennych jak [20]:

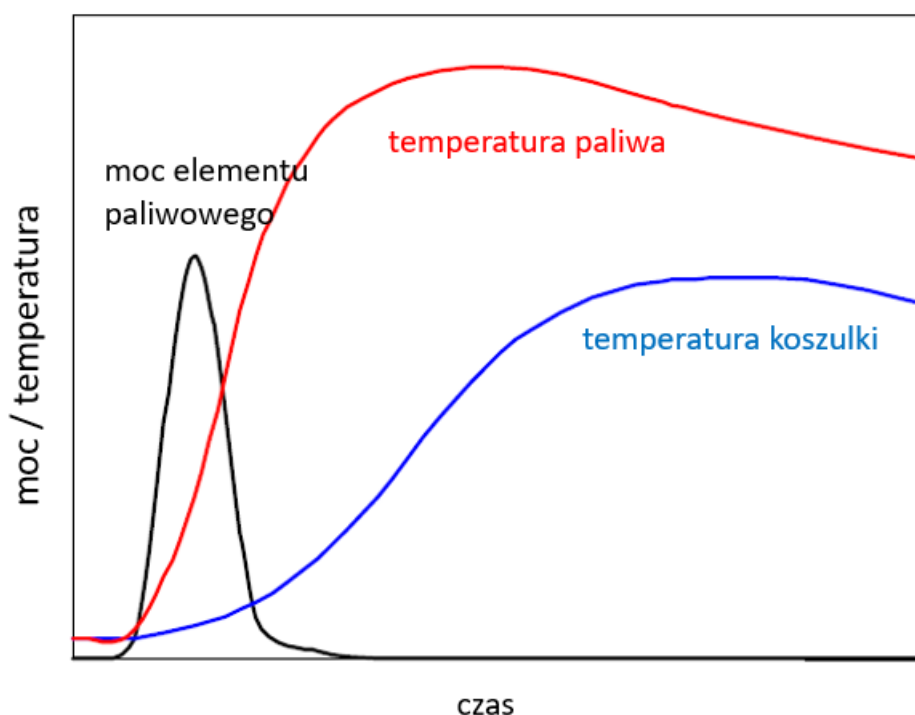
- temperatura paliwa
- temperatura chłodziwa
- stosunek objętości pary do cieczy chłodzącej
- ciśnienie pary.

Wzrost mocy reaktora może doprowadzić do uszkodzenia rdzenia, a w ekstremalnych przypadkach nawet do zniszczenia reaktora. Bezpośrednią konsekwencją RIA jest wzrost temperatury, co może spowodować uszkodzenie cyrkonowych koszulek paliwowych i uwolnienie paliwa do szerokiego obiegu wody chłodzącej. Styczność gorącego paliwa z wodą prowadzi do gwałtownej produkcji pary i skoków ciśnienia, co może spowodować uszkodzenia zespołów paliwowych lub innych elementów rdzenia reaktora, a nawet całego zbiornika ciśnieniowego [29].

W reaktorach PWR (z ang. pressurized water reactor) najpoważniejszym scenariuszem RIA jest wyrzucenie prętów regulacyjnych z rdzenia reaktora. Taka awaria spowodowana jest mechaniczną usterką mocowania prętów kontrolnych, co w przypadku zwiększenia się ciśnienia pary w reaktorze doprowadza do wypchnięcia pręta kontrolnego z rdzenia [31]. Pręty kontrolne używane są do sterowania mocą reaktora poprzez pochłanianie neutronów. Ich wysunięcie powoduje większy przepływ neutronów i wywoływanie reakcji rozszczepienia w sąsiednich elementach paliwowych. W przypadku wypchnięcia pręta kontrolnego następuje gwałtowny wzrost reaktywności w kilku elementach paliwowych usytuowanych wokół wypchniętego pręta spowodowany przez lokalny niedostatek pochłaniania neutronów [29].

W przypadku reaktorów BWR (z ang. Boiling water reactor) konsekwencją jest zrzut prętów kontrolnych z ich mocowania. W przeciwieństwie do reaktorów PWR, taka awaria nie

jest spowodowana wzrostem ciśnienia w reaktorze. Następuje poprzez odłączenie się ostrza prętów kontrolnych od prowadnic, które są mechanizmem napędowym wsuwającym i wysuwającym pręty kontrolne z rdzenia reaktora. Kiedy to nastąpi, pręty nie utrzymywane więcej w rdzeniu poprzez prowadnice spadają swobodnie, co prowadzi do wzrostu reaktywności i temperatury elementów paliwowych [20].



Rysunek 2.9 – Przebieg awarii RIA pokazany na podstawie mocy i temperatury elementów reaktora w zależności od czasu [32]

Niekontrolowany ruch poza rdzeń reaktora nawet pojedynczego pręta kontrolnego powoduje wzrost reaktywności i co za tym idzie nagły wzrost mocy, co powoduje zatrzymanie w ciągu kilkuset milisekund z powodu sprzężenia zwrotnego reaktywności spowodowanej efektem Dopplera [33]. Pomimo zatrzymania wzrostu mocy, wyzwolona w tym czasie energia powoduje gwałtowny wzrost temperatury paliwa a wraz z nią rozszerzalność cieplna pastylek paliwowych. Ciepło powstałe w pastylkach paliwowych jest przenoszone do koszulek cyrkonowych, co także powoduje wzrost temperatury. Schemat przebiegu awarii RIA przedstawiony jako zależność mocy/temperatury od czasu pokazano na rys. 2.9. W celu diagnozy zniszczeń, które mogą zajść podczas skoku mocy w czasie awarii RIA, trzeba uwzględnić takie mechanizmy jak [34]:

## 2.1. Elektrownie nuklearne

- zanik przestrzeni pomiędzy paliwem a koszulką,
- przepływ ciepła pomiędzy pastylką paliwową a koszulką,
- przepływ ciepła pomiędzy koszulką a chłodziwem,
- lokalny wzrost mocy oraz temperatury,
- wpływ wypalenia (z ang. burn-up) na przewodność cieplną  $UO_2$ ,
- rozszerzalność cieplną, pękanie oraz odkształcenie plastyczne pastylek paliwowych,
- odkształcenie plastyczne koszulek cyrkonowych.

Badania nad przyczynami i przebiegiem awarii RIA zaczęły się po katastrofie elektrowni w Czarnobylu. Wnioski płynące z analiz wykonanych po katastrofie wykazały, że główną przyczyną była niekontrolowana reakcja rozszczepiania. Zachowanie elementów paliwowych, które podzielono na trzy etapy [27,29]:

- faza pierwsza: poprzez nagły wzrost reaktywności oraz temperatury paliwa uranowego, a także jego rozszerzalność cieplną, wraz z wyzwoleniem elementów reakcji rozszczepienia następuje bardzo szybki wzrost temperatury koszulek paliwowych wykonanych ze stopów cyrkonu [35]. Podczas tej fazy temperatura koszulek utrzymuje się na poziomie 873 K, a także poddana jest wieloosiowemu naprężeniu z powodu przemieszczenia pastylek paliwa uranowego [27]. Może nastąpić także uszkodzenie koszulki cyrkonowej poprzez interakcję pastylka paliwowa – koszulka [36,37]. Uszkodzenie zależne jest od stanu koszulki i jej właściwości, na które mają wpływ takie czynniki jak uszkodzenie poprzez napromieniowanie, grubość warstwy tlenkowej oraz koncentrację wodoroków wewnątrz materiału [38];

- faza druga: następuje dalszy wzrost temperatury koszulki cyrkonowej. Temperatura materiału utrzymuje się na poziomie 1000 – 1200 K przez 10-15 s [39]. Taki wzrost temperatury prowadzi do pogorszenia sztywności koszulki, czego rezultatem może być jej deformacja, a nawet pęknięcie [27];

- faza trzecia: przeważnie na tym etapie uaktywnia się awaryjne chłodzenie i zalanie reaktora (z ang. re-flood) prowadzące do zahartowania gorących ścian koszulki cyrkonowej prowadzącego do jej kruchego pęknięcia. Pęknięcie wystawia powierzchnię metalu wcześniej chronioną przez warstwę tlenkową na działanie zewnętrznego środowiska i ponowne, szybkie utlenianie [27,29].

## 2.1. Elektrownie nuklearne

Interakcja pastylka paliwowa – koszulka cyrkonowa [27,38,40–44] może nastąpić poprzez stopniowy zanik przestrzeni pomiędzy nimi wraz ze wzrostem temperatury paliwa i jego rozszerzalnością cieplną. Podczas dużego wypalenia  $UO_2$  oraz stop cyrkonu oddziałują na siebie. Takie oddziaływanie ma charakter zarówno mechaniczny, jak i chemiczny. Składowa mechaniczna polega na bezpośrednim nacisku pastylki paliwowej na otaczającą ją koszulkę poprzez zmianę jej geometrii spowodowaną rozszerzalnością cieplną oraz pojawiającymi się w niej pęknięciami. Wraz z wypaleniem następuje wzrost produkcji produktów rozszczepienia w postaci gazów, co zwiększa ciśnienie wewnątrz koszulki. Wzrost temperatury stopu cyrkonu oraz gradient naprężeń, spowodowany kontaktem z  $UO_2$ , prowadzi do zwiększenia ilości oraz redystrybucji wodoru wewnątrz materiału. Może to doprowadzić do stworzenia pierścienia o zwiększonej koncentracji wodoru przy zewnętrznej powierzchni koszulki, czego skutkiem może być pojawienie się kruchych wodorków cyrkonu. Zarówno zwiększona koncentracja wodoru, jak i pojawienie się wodorków może być punktem krytycznym do pęknięcia i zniszczenia koszulki cyrkonowej, która działa jako bariera przed uwolnieniem paliwa do chłodziwa.

Bibliografia rozdziału 2.1.

- [1] [iaea.org](http://iaea.org), (n.d.).
- [2] <http://www.world-nuclear.org>, (n.d.).
- [3] <http://ec.europa.eu/research/energy/euratom>, (n.d.).
- [4] <https://www.gen-4.org>, (n.d.).
- [5] <https://www.euronuclear.org>, (n.d.).
- [6] <http://www.if.pw.edu.pl>, (n.d.).
- [7] K. Ling Murty, I. Charit, *An Introduction to Nuclear Materials: Fundamentals and Applications*, First Edit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [8] <http://www.nuclear-power.net>, (n.d.).
- [9] <http://www.candu.org>, (n.d.).
- [10] Z. Ming, L. Yingxin, O. Shaojie, S. Hui, L. Chunxue, Nuclear energy in the Post-Fukushima Era: Research on the developments of the Chinese and worldwide nuclear power industries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 147–156. doi:10.1016/j.rser.2015.12.165.
- [11] M. Holt, R.J. Campbell, M.B. Nikitin, Fukushima Nuclear Disaster, *UNT Digit. Libr.* (2012). doi:10.1016/B978-0-12-416727-8.00009-6.
- [12] A. Labib, M.J. Harris, Learning how to learn from failures: The Fukushima nuclear disaster, *Eng. Fail. Anal.* 47 (2015) 117–128. doi:10.1016/j.engfailanal.2014.10.002.
- [13] K. Rzymkowski, *Energetyka jądrowa Japonii, Stowarzyszenie ekologów na rzecz energii nuklearnej*, 2015.
- [14] [www-ns.iaea.org](http://www-ns.iaea.org), (n.d.).
- [15] E.D. Trojanowski, W, L. Dobrzyński, *W 20-tą rocznicę awarii Czarnobylskiej elektrowni jądrowej*, 2006.
- [16] M. V. Malko, *The Chernobyl Reactor : Design Features and Reasons for Accident*, *Jt. Ist. Power Nucl. Res.* (1993) 11–27.

- [17] International Atomic Energy Agency, Updating of INSAG-1, 1992. doi:10.1016/0160-4120(93)90296-T.
- [18] <https://pl.wikipedia.org>, (n.d.).
- [19] IAEA Experts Meeting, USSR State Committee on the Utilization of Atomic Energy. The Accident at the Chernobyl Nuclear Power Plant and its consequences. IAEA Experts' Meeting, Part I. General Material, 25 - 29 August 1986, Vienna 1986. Annex 4, (1986) 25–29.
- [20] P. Rudling, R. Adamson, F. Garzarolli, ZIRAT-9 SPECIAL TOPICS REPORT "Loss of Coolant Accidents, LOCA, and Reactivity Initiated Accidents, RIA, in BWRs and PWRs," Sweden, 2004.
- [21] K. Pettersson, T. Billone, M. Fuketa, C. Grandjean, G. Hache, L. Heins, Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions, 2009. [https://www.oecd-nea.org/nsd/reports/2009/nea6846\\_LOCA.pdf](https://www.oecd-nea.org/nsd/reports/2009/nea6846_LOCA.pdf).
- [22] R. Adamson, P. Rudling, K. Coleman, T. Mahmood, Mechanical Testing of Zirconium Alloys Volume II, Mölnlycke, Sweden, 2013.
- [23] S. Leistikow, S.G. Schanz, The oxidation behavior of Zircaloy-4 in steam between 600 and 1600°C, Mater. Corros. 36 (1985) 105–116. doi:10.1002/maco.19850360302.
- [24] F.J. Erbacher, S. Leistikow, A Review of Zircaloy Fuel Cladding Behavior in a Loss-of-Coolant Accident, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1985. doi:KfK 3973.
- [25] R.O. Meyer, Fuel Behavior under Abnormal Conditions Abnormal Conditions, Washington, 2013. doi:NUREG/KM-0004.
- [26] A.R. Massih, L.O. Jernkvist, Assessment of data and criteria for cladding burst in loss-of-coolant accidents, Uppsala, Sweden, 2015. doi:2015:46 ISSN: 2000-0456.
- [27] T. Alam, M.K. Khan, M. Pathak, K. Ravi, R. Singh, S.K. Gupta, A review on the clad failure studies, Nucl. Eng. Des. 241 (2011) 3658–3677. doi:10.1016/j.nucengdes.2011.08.009.
- [28] V. Georgenthum, J. Desquines, V. Bessiron, Influence of Outer Zirconia Transient Cracking and Spalling on Thermomechanical Behaviour of High Burnup Fuel Rod



## 2.1. Elektrownie nuklearne

Submitted to RIA Influence of Outer Zirconia Transient Cracking of High Burnup Fuel Rod Submitted to RIA, J. Nucl. Sci. Technol. 3131 (2012).

doi:10.1080/18811248.2006.9711199.

- [29] Nuclear Energy Agency, Nuclear Fuel Behaviour Under Reactivity-initiated Accident ( RIA ) Conditions, 2010.
- [30] J. Kubowski, O awariach projektowych i pozaprojektowych elektrowni jądrowych, Energetyka. (2011).
- [31] D.J. Diamond, B.P. Bromley, A.L. Aronson, Studies of the Rod Ejection Accident in a PWR, (2002) 1–42.
- [32] R. Landry, TECHNICAL AND REGULATORY BASIS FOR THE REACTIVITY-INITIATED ACCIDENT INTERIM ACCEPTANCE CRITERIA AND GUIDANCE, Office of Nuclear Reactor Regulation, 2007. [www.nrc.gov/docs/ML0633/ML063350480.pdf](http://www.nrc.gov/docs/ML0633/ML063350480.pdf)
- [33] NEA/CSNI/R(95)22, Transient Behaviour of High Burnup Fuel, Paris, France, 1995. [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/29/016/29016519.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/29/016/29016519.pdf?f=r=1)
- [34] EPRI, Topical Report on Reactivity Initiated Accidents: Bases for RIA Fuel Rod Failures and Core Coolability Criteria, Palo Alto, CA, 2002.
- [35] P. Magnusson, A. Alvarez-holston, K. Ammon, G. Ledergerber, M. Nilsson, D. Schrire, K. Nissen, J. Wright, Effects of Zr-hydride distribution of irradiated Zircaloy-2 cladding in RIA-simulating pellet-clad mechanical interaction testing, Nucl. Eng. Technol. 50 (2018) 246–252. doi:10.1016/j.net.2017.12.013.
- [36] A. Arkoma, Extending the reactivity initiated accident ( RIA ) fuel performance code SCANAIR for boiling water reactor ( BWR ) applications, Nucl. Eng. Des. 322 (2017) 192–203. doi:10.1016/j.nucengdes.2017.06.045.
- [37] D. Schrire, G. Ledergerber, K. Yueh, J. Karlsson, L. Hallstadius, Fuel cladding behavior under rapid loading conditions, 469 (2016) 177–186. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.11.032.
- [38] J. Desquines, D.A. Koss, A.T. Motta, B. Cazalis, M. Petit, The issue of stress state during

mechanical tests to assess cladding performance during a reactivity-initiated accident (RIA), *J. Nucl. Mater.* 412 (2011) 250–267. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.03.015.

- [39] A. Hellouin, D. Menibus, J. Sercombe, Q. Auzoux, C. Poussard, Thermomechanical loading applied on the cladding tube during the pellet cladding mechanical interaction phase of a rapid reactivity initiated accident, *J. Nucl. Mater.* 453 (2014) 210–213. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.06.046.
- [40] S. Stimpson, K. Clarno, R. Pawlowski, R. Gardner, S. Novascone, K. Gamble, R. Williamson, Pellet-clad mechanical interaction screening using VERA applied to Watts Bar Unit 1, Cycles 1 – 3, 327 (2018) 172–186. doi:10.1016/j.nucengdes.2017.12.015.
- [41] B. Cox, Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding — A review, *J. Nucl. Mater.* 172 (1990) 249–292. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90282-R.
- [42] M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou, A model to describe the mechanical behavior and the ductile failure of hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 C and 480 C, 466 (2015) 43–55. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.07.026.
- [43] OECD, Paellet-clad Interaction in Water Reactor Fuels, Aix-en-Provence, France, 2004.
- [44] IAEA-TECDOC-957, Water reactor fuel element modelling at high burnup and its experimental support, Windermere, United Kingdom, 1994.

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

Podczas pracy reaktorów nuklearnych, ich otoczenie stanowi kombinację temperatury, utleniania, nawodorowania i napromieniowania. Udowodniono, że kruchość stopów cyrkonu w takich warunkach jest wywołana przez wysokotemperaturowe utlenianie i towarzyszącą temu procesowi absorpcję wodoru. Utlenianie i kruchość stopów cyrkonu w reaktorze ograniczają czas, w którym paliwo uranowe może być bezpiecznie używane. Tlenek zmniejsza grubość koszulki cyrkonowej, a zarazem jej właściwości mechaniczne i wytrzymałość. Aby utrzymywać wysoką wydajność reaktora, potrzebna jest odpowiednio duża odporność korozyjna stopów cyrkonu w wysokich temperaturach, w których kinetyka utleniania doprowadza do coraz szybszego wzrostu warstwy tlenkowej.

Utlenianie stopów cyrkonu jest analizowane od dziesięcioleci i doprowadziło do powstawania coraz nowszych stopów takich jak Zircaloy-2, Zircaloy-4, ZIRLO czy M5. Powstawanie nowych stopów ma na celu zredukowanie kinetyki utleniania oraz jak najbardziej równomierną korozję. Jednak ze względu na skomplikowany proces korozji tych materiałów, zależny od takich czynników jak środowisko pracy (para wodna, woda, powietrze) czy temperatura, brak jest jeszcze dokładnego zrozumienia tego mechanizmu i ustalenia bezpośredniej zależności pomiędzy odpornością korozyjną a składem i właściwościami stopu.

Przegląd literatury przedstawiony w tym rozdziale koncentruje się na opisie kinetyki utleniania, etapach, w jakich zachodzi narastanie warstwy tlenkowej oraz rodzajów korozji stopów cyrkonu.

### 2.2.1 Kinetyka utleniania

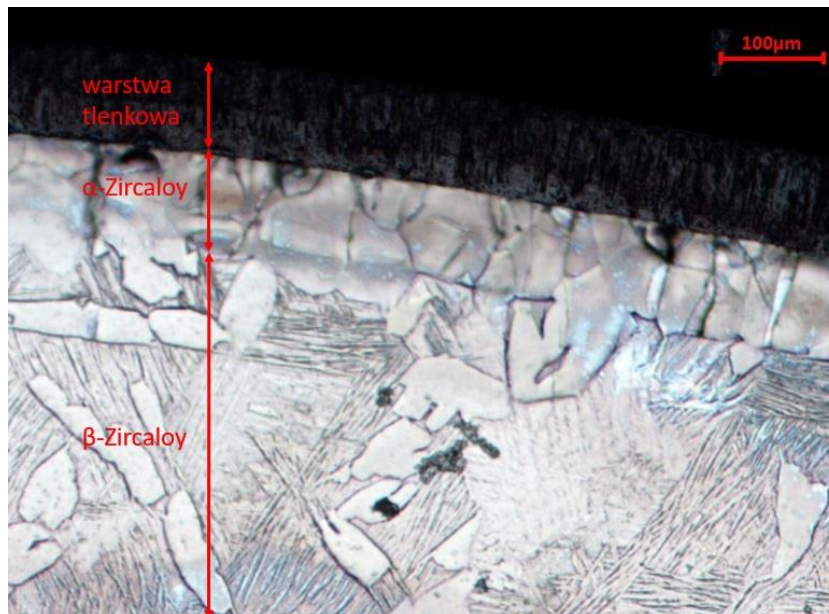
Chemiczne oddziaływanie powierzchni metalu z tlenem jest typowym przykładem heterogenicznej reakcji chemicznej. Przebieg reakcji i skład produktów korozji można przewidzieć na podstawie danych termodynamicznych. Podstawowym kryterium jest zmiana potencjału termodynamicznego, która w przypadku utleniania metali ma wartość ujemną i opisywana jest jako energia swobodna Gibbsa  $\Delta G < 0$ . W konsekwencji oznacza to, że proces utleniania zachodzi spontanicznie i nie wymaga aktywacji. W rezultacie naturalna warstwa tlenkowa tworzy się na powierzchni metalu w warunkach otoczenia. Jednak znak i wartość energii swobodnej nie niosą ze sobą żadnych informacji co do kinetyki tworzenia się warstwy tlenkowej, która jest determinowana przez reakcje na granicy faz takich jak gaz/tlenek czy tlenek/metal, a także przez prędkość transportu reagentów (metal, tlen, elektrony) przez początkową, naturalną warstwę tlenkową [1].

Cyrkon wykazuje się dużym powinowactwem do tlenu ( $\Delta G = -1042,8$  kJ/mol w warunkach standardowych [2]) i wszystkie elementy wykonane z tego materiału posiadają cienką warstwę tlenkową na powierzchni w stanie fabrycznym. Ta cienka warstwa rośnie do momentu, w którym zostaje ograniczona zdolność do przenikania przez nią elektronów. Grubość tlenku, w którym to następuje, została określona pomiarami Rentgenowską spektrometrią fotoelektronów (XPS) oraz analizą reakcji atomowych (NRA) i wynosi 2-5 nm [3]. W podwyższonych temperaturach, w utleniającym środowisku, w którym następuje wzrost tej cienkiej, naturalnej warstwy, niecały zaabsorbowany tlen tworzy tlenek. Część tlenu zostaje rozpuszczona w cyrkonie. Wykres fazowy Zr-O [4] pokazuje, że tlen może tworzyć z cyrkonem roztwór stały  $\alpha$ -Zr aż do 28.6% atomowej zawartości tlenu w 473 K, a jego rozpuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i osiąga swoje maksimum, które wynosi 35% w temperaturze 2338 K. Kiedy limit rozpuszczalności tlenu w cyrkonie zostaje osiągnięty, pojawia się na powierzchni metalu tlenek cyrkonu  $ZrO_2$ .

Ze względu na środowisko pracy elementów wykonanych ze stopów cyrkonu w elektrowniach nuklearnych, najczęściej bada się ich odporność na działanie wody i pary wodnej. Produkty reakcji stopów cyrkonu z parą wodną mogą zostać opisane za pomocą prostego równania chemicznego:  $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$ . Szybkość tej reakcji zależna jest przede wszystkim od temperatury, w jakiej zachodzi. Jak wspomniano wcześniej, niecały tlen

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

powstały w wyniku tej reakcji tworzy tlenek. W temperaturach poniżej przemiany  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$  ( $\alpha+\beta$ )-Zr (która dla Zircaloy-4 zachodzi w temperaturze około 1098 K [5]) utlenianie doprowadza do powstania warstwy tlenkowej oraz dyfuzji części tlenu powstającego w reakcji do znajdującego się pod tlenkiem metalu. W wyższych temperaturach sieć krystaliczna ulega przemianie z niestabilnej, heksagonalnej zwartej  $\alpha$ -Zircaloy w regularnie przestrzennie centrowaną  $\beta$ -Zircaloy. Stopy cyrkonu utleniane w temperaturach, powyżej których zachodzi przemiana  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr, zawierają najbardziej zewnętrzną warstwę - tlenkową, bogatą w tlen warstwę, która jest ustabilizowana w formie  $\alpha$ -Zircaloy oraz występującą pod nią warstwę  $\beta$ -Zircaloy. Przykład takiej struktury widoczny jest na rys. 2.10, który pokazuje przekrój rurki wykonanej z Zircaloy-2, utlenionej w 1273 K w powietrzu przez 30 minut oraz chłodzonej w powietrzu w temperaturze około 300 K.



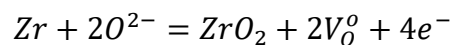
Rysunek 2.10 – Koszulka cyrkonowa ze stopu Zircaloy-2 utleniona w 1373 K przez 30 minut w powietrzu oraz chłodzona w wodzie. Na zdjęciu widoczne są kolejno od góry warstwa tlenkowa, strefa  $\alpha$ -Zircaloy oraz strefa  $\beta$ -Zircaloy.

Ponieważ warstwa tlenkowa powstała na powierzchni stopów cyrkonu może działać jako bariera dla dyfuzji wodoru, który zakumulowany może tworzyć bardzo kruche wodorki cyrkonu uważane za jedną z głównych przyczyn degradacji tych stopów, badanie kinetyki i mechaniki korozji jest ważną częścią przedłużania okresu używalności tych materiałów. Właściwości stopów cyrkonu, dzięki którym mogą one być stosowane jako koszulki na paliwo uranowe, są więc ściśle powiązane z właściwościami warstwy tlenkowej. Doświadczenia pokazują [6,7], że warstwa ta składa się z dwóch części: gęstego wewnętrznego filmu

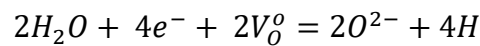
## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

umiejscowionego tuż przy granicy tlenek/metal oraz popękanej i porowatej zewnętrznej warstwy. Zniszczenie wewnętrznej, gęstej powłoki, pojawiające się wraz ze wzrostem tlenku, jest jednym z najważniejszych czynników mających wpływ na degradację odporności korozyjnej [8]. Skomplikowane zależności pomiędzy parametrami mającymi wpływ na narastanie warstwy tlenkowej sprawiają, że proces ten nie jest jeszcze do końca zrozumiały i trudny do przewidzenia.

W początkowej fazie korozja zachodzi jednolicie, czyli z taką samą szybkością na całej powierzchni. Jest to proces elektrochemiczny, w którym metal utlenia się anodowo [9]:



gdzie  $\text{V}_\text{O}^\circ$  opisuje defekty sieci krystalicznej w warstwie  $\text{ZrO}_2$ . Reakcja katodowa zachodząca na granicy tlenek/ośrodek chłodzący może być opisana jako redukcja wody [9]:



Jony tlenu dyfundują w kierunku granicy tlenek/metal, podczas gdy defekty sieci przemieszczają się w kierunku przeciwnym. Powstały w tej reakcji wodór może zostać odprowadzony do ośrodka chłodzącego i rozpuścić się w nim, bądź dyfundować do koszulki cyrkonowej [9].

Dla celów porównawczych kinetykę utleniania przeważnie opisuje się jako przyrost masy na jednostkę powierzchni podawaną w  $\text{mg}/\text{dm}^2$  lub  $\text{kg}/\text{m}^2$  [10–13]. Przyrost masy podczas utleniania podzielony jest na dwa etapy: przed przemianą (z ang. *pre-transition*) i po przemianie fazowej (z ang. *post-transition*) [9,14–18]. Uważa się, że wraz z przemianą zmienia się mikrostruktura tlenku. Powiązane jest to ze zmianą budowy sieci krystalicznej warstwy tlenkowej z  $\beta\text{-ZrO}_2$  na  $\alpha\text{-ZrO}_2$ , zmianą morfologii ziaren z kolumnowych na równoosiowe, kumulacją naprężeń wywołaną zmianą objętości tlenku oraz powstaniem pęknięć i porowatości [8,19,20].

Wiele publikacji [10–13,17,21] opisuje przyrost masy tlenku podczas pierwszego etapu korozji (przed przemianą) według prawa parabolicznego:

$$\frac{d(\Delta m/S)^2}{dt} = K_p$$

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

gdzie  $\Delta m/S$  opisuje przyrost masy na pole powierzchni [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ],  $t$  czas utleniania podawany w dniach a  $K_p$  przedstawia zależną od temperatury funkcję opisaną równaniem Arrheniusa:

$$K_p = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

w której  $k_0$  wyznaczone jest empirycznie i podawane w ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) /d;  $E_A$  - energia aktywacji [ $\text{J}/\text{mol}$ ];  $R$  – stała gazowa ( $8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ );  $T$  – temperatura podana w K.

Jednak część autorów [3,9,16] przedstawia ten etap jako prawo bardziej zbliżone do kubicznego niż parabolicznego, które można opisać według wzoru:

$$\frac{d(\Delta m/S)^3}{dt} = K_p$$

gdzie  $\Delta m/S$  – przyrost masy na pole powierzchni [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ];  $t$  – czas utleniania w dniach;  $K_p$  – zależna od temperatury funkcja opisana równaniem Arrheniusa pokazanym wyżej.

Kinetyka opisana prawem kubicznym argumentowana jest tym, że proces dyfuzji atomów tlenu, który reguluje szybkość narastania tlenku, nie jest procesem homogenicznym zachodzącym w jednolitym ciele stałym, ale jest umiejscowiony głównie na granicy ziaren. Powierzchnia granic ziaren zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości tlenku. Cienka warstwa zawiera wiele małych, równoosiowych krystalitów, jednak wraz ze wzrostem grubości warstwy, krystality przyjmują strukturę kolumnową w kierunku normalnym do powierzchni. Powodem takiej zmiany geometrii krystalitów jest narastające naprężenie ściskające powstałe w wyniku różnicy objętości tlenku oraz metalu ( $\sim 1.56$ ), na którym jest formowany [3,16,22].

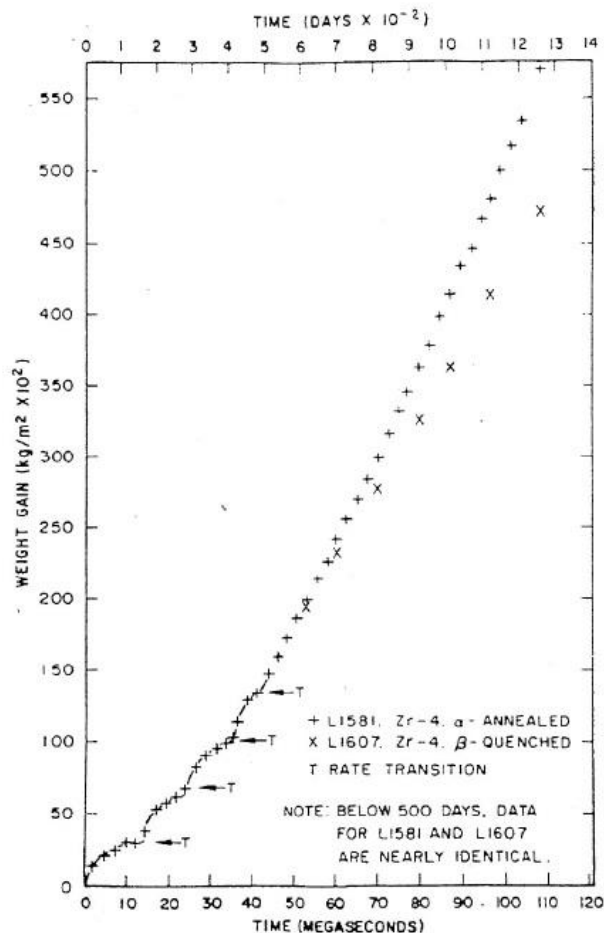
Część grup badawczych analizując etap przed przemianą uzależnia różnicę w kinetyce pomiędzy paraboliczną i kubiczną od temperatury utleniania [15,18]. Poniżej temperatury 1173 K przyrost warstwy tlenkowej opisany jest prawem kubicznym, natomiast powyżej tej temperatury prawem parabolicznym [15].

Powstała na tym etapie warstwa tlenkowa jest zwarta i ochronna [23–25], stanowi barierę dla dyfuzji jonów tlenu, co wpływa na opisaną kinetykę, która zarówno przy prawie parabolicznym, jak i kubicznym obniża szybkość przyrostu masy wraz ze wzrostem grubości tlenku.



## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

Taki stan trwa aż do osiągnięcia przez warstwę grubości 2-3  $\mu\text{m}$  [9,16,26]. Po osiągnięciu tej grubości zwarta jak dotąd warstwa traci swoje ochronne właściwości. Pojawiają się szczeliny i pęknięcia, które ułatwiają transport jonów, czego efektem jest wzrost szybkości utleniania i rozpoczyna się faza *post-transition*. Kinetyka ulega zmianie, a masa powstającej warstwy przypadająca na pole powierzchni narasta liniowo w jednostce czasu. W podwyższonych temperaturach (wyższych niż 673 K) oraz przy niskim ciśnieniu przemiana zachodzi łagodnie i bez gwałtownych zmian obserwowanych w przyroście masy tlenku [3,27]. Taka „łagodna” przemiana może trwać tyle co cała faza przed przemianą [3,16]. W temperaturach niższych lub przy wysokim ciśnieniu, okres po przemianie zainicjowany jest przez nagły wzrost kinetyki, po czym następuje seria cykli utleniania o kinetyce zbliżonej do tej ostatniego etapu o kubicznym przyroście masy w jednostce czasu, co pokazuje wykres zależności wzrostu masy od czasu przedstawiony na rys. 2.11 [16,28–30].



Rysunek 2.11 – Wykres przedstawiający cykliczną kinetykę utleniania w fazie *post-transition* pokazaną na podstawie zależności przyrostu masy na jednostkę powierzchni od czasu utleniania [16]

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

Cykle występują w coraz krótszych interwałach, aż zanikną całkowicie, kinetyka ustabilizuje się i będzie podlegać liniowej funkcji przyrostu masy w jednostce czasu opisanej wzorem [3,28]:

$$\Delta W = \left[ k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) t \right] + C$$

gdzie  $\Delta W$  jest przyrostem masy próbki podawane w  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ;  $t$  – czas utleniania podany w ilości dni;  $T$  – temperatura w [K];  $R$  – stała gazowa ( $8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ );  $E_A$  – energia aktywacji [J/mol];  $k_0$  – stała wyznaczona empirycznie, podawana w  $(\text{mg}/\text{dm}^2) / \text{dzień}$ ;  $C$  – przyrost masy w momencie przemiany podawany w  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

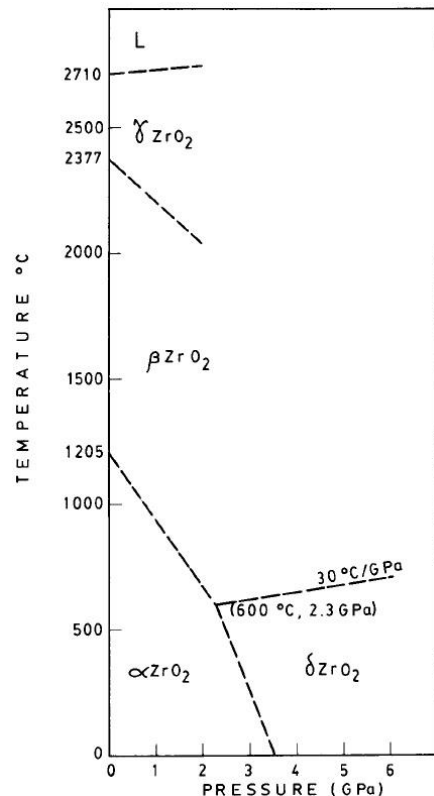
### 2.2.2 Postacie $ZrO_2$ i przemiana fazowa podczas utleniania

Dwutlenek cyrkonu ( $ZrO_2$ ), czasami nazywany także cyrkonią, jest głównym produktem korozji stopów cyrkonu. Tlenek cyrkonu występuje pod trzema postaciami sieci krystalicznej: jednoskośna -  $\alpha-ZrO_2$ , tetragonalna –  $\beta-ZrO_2$  i sześcienna  $\gamma-ZrO_2$ . Jak pokazano na wykresie równowagi fazowej na rys. 2.12, naturalnie występującą strukturą, stabilną w temperaturze otoczenia, jest struktura jednoskośna. Przemiana struktury jednoskośnej w tetragonalną zachodzi w temperaturze 1478 K, a przy dalszym wzroście temperatury aż do 2650 K zachodzi przemiana sieci tetragonalnej w sześcienną [4].

Podczas utleniania stopów cyrkonu w środowisku i temperaturach, jakie występują w elektrowniach jądrowych, można przeważnie zaobserwować dwie struktury krystaliczne: jednoskośną oraz tetragonalną.

Przemiana budowy sieci krystalicznej tlenku cyrkonu odgrywa bardzo dużą rolę w zrozumieniu i poprawie antykorozyjnych właściwości stopów. Uważa się, że zmiana kinetyki utleniania z etapu *pre-transition* na *post-transition* spowodowana jest głównie przez przemianę struktury tlenku z tetragonalnej na jednoskośną [3,16,31,32].

Jak wynika z wykresu równowagi fazowej w temperaturach 623 – 673 K, czyli nominalnych temperaturach operacyjnych elektrowni, powstająca warstwa tlenkowa powinna posiadać strukturę  $\alpha-ZrO_2$ , czyli jednoskośną. Jednak wiele badań wskazuje na występowanie nawet w tym przedziale temperaturowym tlenku cyrkonu o tetragonalnej sieci krystalicznej. Znaczne ilości fazy  $\beta-ZrO_2$  zostały udokumentowane podczas utleniania stopów cyrkonu przed przemianą kinetyki m.in. spektroskopią Ramana [33–35], metodą XRD [34,36] lub spektroskopią impedancyjną [23,24]. Badania pokazują, że  $\beta-ZrO_2$  pojawia się głównie w najbardziej wewnętrznej części warstwy tuż przy granicy tlenek/metal w bardzo cienkim filmie nieprzekraczającym kilkuset nanometrów.



Rysunek 2.12 – Wykres równowagi fazowej tlenku cyrkonu w funkcji temperatury i ciśnienia [4]

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

Jako że faza tetragonalna jest teoretycznie niestabilna w temperaturze pokojowej, a także w warunkach większości testów korozyjnych (623 – 773 K), zaproponowano wiele materiałowych i mechanicznych czynników w celu wyjaśnienia jej występowania w wewnętrznej warstwie tlenku, które można podzielić na trzy grupy [37,38]:

- wielkość ziaren, krystalitów: wpływ wielkości krystalitów na stabilizację  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> analizowany był w zależności od temperatury [37,39] oraz przy wysokim ciśnieniu [40]. Wnioski z tych analiz wskazują, że krystality  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> mniejsze niż 25-30 nm są stabilne w szerokim zakresie temperatur i ciśnienia;

- dodatki stopowe: zostało wykazane [38], że jony Fe<sup>3+</sup> oraz jony Sn<sup>4+</sup> mogą powodować stabilizację fazy tetragonalnej w sąsiedztwie wydzielen  $Zr(Fe,Cr)_2$  [41]. Jednak w warstwie tlenkowej ilość dodatków stopowych jest niewielka i nie można jednoznacznie stwierdzić, że ma znaczący wpływ na stabilizację  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>. Wykazano także, że dodatki stopowe mogą odgrywać dużą rolę w procesie destabilizacji i degradacji warstwy tlenkowej [42];

- naprężenia: reakcja tworzenia dwutlenku cyrkonu  $Zr \rightarrow ZrO_2$  charakteryzuje się współczynnikiem PB  $\sim 1.56$  (tzw. *Pilling-Bedworth ratio*), który opisuje stosunek objętości komórki elementarnej w sieci krystalicznej tlenku do objętości komórki elementarnej odpowiadającej stechiometrycznej ilości metalu, z którego tlenek jest tworzony [37]. Wywołuje to duże naprężenie ściskające, szczególnie blisko granicy tlenek/metal, gdzie występuje faza  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>. Wielu autorów [33–35,37,38,43] uważa te naprężenia za główną przyczynę stabilizacji  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> w temperaturach niższych, niż wskazywałby na to wykres równowagi fazowej, analizując ich rozkład i porównując do rozkładu fazy tetragonalnej na przestrzeni tlenku.

Opisana w poprzednim rozdziale zmiana kinetyki utleniania i utrata przez tlenek swoich ochronnych właściwości powiązana jest z destabilizacją warstwy leżącej najbliżej granicy tlenek/metal złożonej w 30-40% z tetragonalnej fazy ZrO<sub>2</sub> [35] i jej przemianą martenszytyczną w fazę jednoskośną [16,31,33]. Narastające nowe warstwy tlenku poddane są naprężeniu ściskającemu ze względu na współczynnik PB (opisany wcześniej) na granicy tlenek/metal. Z każdą kolejną warstwą tlenku następuje równoważenie się naprężeń poprzez występowanie sił rozciągających na powierzchni metalu oraz ściskające blisko granicy tlenek/podłoże. Prowadzi to do wytworzenia gradientu naprężeń ściskających, który swoje maksimum ma na

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

granicy tlenek/metal i maleje w kierunku powierzchni zewnętrznej tlenku [36]. Kiedy naprężenia staną się niewystarczające do stabilizacji  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>, następuje przemiana na fazę  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>. Efektem przemiany jest nagły wzrost objętości, co powoduje pęknięcia i pory występujące w zewnętrznej warstwie tlenku.

Kilka mechanizmów przedstawianych jest jako przyczyna degradacji tlenku powstałego w okresie po przemianie wpływając na zmianę kinetyki utleniania. Możliwe jest, że więcej niż jeden mechanizm działa jednocześnie w zależności od warunków środowiskowych [16]:

- jak opisano wcześniej, różnica objętości pomiędzy tlenkiem a metalem powoduje naprężenia ściskające na granicy tlenek/metal. Wraz z postępowaniem narastania warstwy tworzy się gradient naprężeń aż do powstania w zewnętrznej części naprężeń rozciągających, co zainicjuje pękanie [3,16].

- degradacja może być także spowodowana zmianą geometrii ziaren tlenku. Wiele obserwacji wskazuje [7,44,45], że kryształity ZrO<sub>2</sub> powstające blisko granicy tlenek/metal są w większości o budowie kolumnowej, a w zewnętrznej warstwie tlenku posiadają budowę równoosiową. Budowa kolumnowa poprawia antykorozyjność stopów cyrkonu, podczas gdy budowa równoosiowa ją obniża [8]. Taka zmiana mikrostruktury może być spowodowana utlenianiem wydzielen dodatków stopowych osadzonych w warstwie tlenkowej [45] lub naprężeniem [3,22].

### 2.2.3 Utlenianie stopów cyrkonu w powietrzu

Większość badań zajmujących się analizą korozji stopów cyrkonu przeprowadzanych było w środowisku wodnym lub w obecności pary wodnej. Jest jednak kilka możliwych scenariuszy, w których powietrze może mieć dostęp do koszulek cyrkonowych. Degradacja rdzenia spowodowana utlenianiem w atmosferze powietrza może nastąpić podczas działania reaktora w przypadku awarii prowadzącej do stopienia rdzenia reaktora wraz z pęknięciem zbiornika ciśnieniowego, w warunkach wyłączenia reaktora z usuniętą górną pokrywą zbiornika ciśnieniowego [21], w basenach z wypalonym paliwem, w których następuje awaria utraty chłodzenia [46,47] lub podczas usterki w trakcie przechowywania i transportu [47,48].

Biorąc pod uwagę bezpieczeństwo związane z pozyskiwaniem energii z elektrowni nuklearnych oraz przedstawione możliwe scenariusze, w których powietrze ma dostęp do rdzenia elektrowni bądź składowanych koszulek cyrkonowych, potrzebna jest wiedza na temat korozji stopów cyrkonu w atmosferze powietrza. Powstaje coraz więcej badań skupiających się na degradacji tych materiałów w powietrzu [10,11,18,33,48–62]. W porównaniu z korozją w parze wodnej, obecność powietrza skutkuje w dużo szybszej eskalacji skutków awarii głównie przez takie czynniki jak:

- entalpia swobodna reakcji cyrkonu z tlenem  $Zr + O_2$  (-1100 kJ/mol w temperaturze 298 K) jest około 80% większa niż entalpia swobodna reakcji cyrkonu z wodą  $Zr + H_2O$  (-616 kJ/mol w temperaturze 298 K) [11,48];

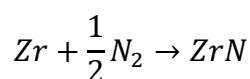
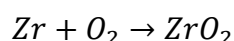
- ze względu na obecność azotu, degradacja stopów cyrkonu przebiega znacznie szybciej w powietrzu niż w wodzie bądź parze wodnej. Jak pokazano w [18,48], dzieje się tak, gdyż w czasie utleniania powstają azotki cyrkonu (ZrN), które nie chronią przed dalszą korozją. Z punktu widzenia bezpieczeństwa oznacza to, że funkcja ochronna stopów cyrkonu przed uwolnieniem produktów reakcji rozszczepienia zachodzących wewnątrz koszulki cyrkonowej jest utracona znacznie wcześniej niż w przypadku degradacji w parze wodnej;

- powstawanie azotków cyrkonu blisko granicy tlenek/metal może spowodować ich późniejsze utlenianie, a co za tym idzie zmianę objętości molowej w porównaniu do utleniania cyrkonu, powodując pęknięcia i dostęp utleniającego gazu do powierzchni metalu [62];

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

- w krytycznym przypadku, kiedy dojdzie do przerwania ciągłości koszulki cyrkonowej, obecność powietrza przyspiesza także degradację wzbogaconego tlenku uranu ( $UO_2$ ) stosowanego jako paliwo jądrowe. Utlenienie paliwa uranowego  $UO_2$  do formy  $U_3O_8$  obniża jego temperaturę topnienia i osłabia stabilność [49]. Może to doprowadzić do przyspieszonego uwolnienia do atmosfery promieniotwórczych izotopów np. rutenu-106 [63].

Złożoność korozji stopów cyrkonu w atmosferze powietrza spowodowana jest jednoczesnym utlenianiem oraz azotowaniem. Można to ogólnie przedstawić za pomocą dwóch reakcji:



Efekt przyspieszonego utleniania spowodowany występowaniem azotków cyrkonu nie jest jeszcze do końca zrozumiały. Biorąc pod uwagę energię swobodną Gibbsa przedstawioną w zależności od temperatury w tabeli 2.2 można stwierdzić, że powstanie  $ZrO_2$  jest ze strony energetycznej procesem bardziej faworyzowanym niż tworzenie się  $ZrN$ . Wyniki eksperymentalne pokazują, że wytworzenie azotku cyrkonu możliwe jest jedynie w temperaturach przekraczających 1673 K oraz przy wsparciu substancji pochłaniających tlen (z ang. *oxygen getter*) [48,64].

Tabela 2.2 - Energia swobodna Gibbsa (podana w kJ/mol) tworzenia się tlenku cyrkonu i azotku cyrkonu w temperaturach 946 K, 1100 K, 1300 K i 1500 K [48]

Materiał	Temperatura			
	950 K	1100 K	1300 K	1500 K
$ZrO_2$	-929	-829	-855	-818
$ZrN$	-280	-262	-243	-255

Pomimo tego, że reakcja utleniania jest z termodynamicznego punktu widzenia bardziej korzystna, utworzenie się azotków zostało zaobserwowane podczas utleniania stopów cyrkonu w mieszaninach  $O_2-N_2$  w wysokich temperaturach [11,18]. Autorzy opisują możliwość powstania azotków cyrkonu w wyniku lokalnego drastycznego niedoboru tlenu w warstwie tlenku powstałej po przemianie fazowej.  $ZrN$  jest następnie utleniany, jeśli zostanie

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

zagwarantowany dostęp powietrza np. poprzez pęknięcie tlenku. Niedobór tlenu może wystąpić globalnie (np. jeśli tlenu zaczyna brakować w utleniającej atmosferze) lub lokalnie (np. w pęknięciach na granicy tlenek/metal nie otwartych na dostęp powietrza z zewnątrz tlenku) [48].

W przeciwieństwie do opisanej w rozdziale 2.2.1 kinetyki utleniania, w której część autorów opisuje fazę *pre-transition* jako funkcję paraboliczną, a część jako funkcję kubiczną dla korozji w środowisku wodnym lub pary wodnej, w przypadku utleniania w powietrzu większość publikacji opisuje kinetykę w tej fazie jako funkcję paraboliczną [10,11,18,48]. Kinetyka w fazie *post-transition* opisywana jest prawem liniowym. Chociaż we wszystkich wymienionych publikacjach autorzy zgadzają się co do parabolicznego opisu kinetyki w fazie *pre-transition* oraz liniowego w fazie *post-transition*, to widać różnice w wartościach współczynników precyzujących te funkcje. Najszerze badania nad kinetyką utleniania stopów cyrkonu (głównie z grupy Zircaloy) zostały przedstawione przez [10,51]:

1. Benjamin et al. (1979), raport NUREG/CR-0649 [47] ;
2. Natesan and Soppet (2004), raport NUREG/CR-6846 [65];
3. Coindreau et al. (2010) [48];
4. Steinbrück and Böttcher (2011) [18]

Raport NUREG/CR-0649:

Już w 1979 r. zauważono problem degradacji stopów cyrkonu w powietrzu. Było to powiązane z awarią utraty wody w zbiornikach na „zużyte” paliwo stosowane w elektrowniach nuklearnych (z ang. *spent fuel pools*). W raporcie przedstawiono kinetykę reakcji utleniania stopu Zircaloy-4 jako funkcję paraboliczną:

$$\frac{dm^2}{dt} = A \exp\left[\frac{E}{RT}\right] = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

gdzie:  $m$  – masa materiału, który uległ reakcji, na jednostkę powierzchni wyrażona w reakcji tlenu (przyrost masy) lub reakcji cyrkonu, podawana w  $\text{kg}/\text{m}^2$ ;  $T$  – temperatura [K];  $R$  – stała gazowa ( $8,314 \text{ J}/\text{mol K}$ );  $E$  – energia aktywacji;  $A$  i  $B$  – stałe.

Współczynniki powyższej reakcji oraz ich zamiana jednostkowa przedstawione są w tabeli 2.3. Zamiana jednostek została przeprowadzona na podstawie zależności masy molowej ( $M_{\text{Zr}}/M_{\text{O}_2} = 91.224/32.0$ ) w [10].



## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

Tabela 2.3 - Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w raporcie NUREG/CR-0649.

Zakres temperatur	NUREG/CR-0649 [47]	Po zamianie jednostek [10]
T < 1193 K	A = 1.15 x 10 <sup>3</sup> mg <sup>2</sup> O <sub>2</sub> /cm <sup>4</sup> s E = -27.340 cal	A = 0.935 kg <sup>2</sup> Zr/m <sup>4</sup> s B = -13.760 K <sup>-1</sup>
1193 K < T < 1428 K	A = 5.76 x 10 <sup>7</sup> mg <sup>2</sup> O <sub>2</sub> /cm <sup>4</sup> s E = -52.990 cal	A = 46.800 kg <sup>2</sup> Zr/m <sup>4</sup> s B = -26.670 K <sup>-1</sup>
T > 1428 K	A = 4.20 x 10 <sup>4</sup> mg <sup>2</sup> O <sub>2</sub> /cm <sup>4</sup> s E = -29.077 cal	A = 50.400 kg <sup>2</sup> Zr/m <sup>4</sup> s B = -14.630 K <sup>-1</sup>

Raport NUREG/CR-6846:

W raporcie przeprowadzono symulację awarii, w której degradacja w atmosferze powietrza dochodzi w momencie pracy reaktora, czyli po uprzednim poddaniu koszulek cyrkonowych na działanie pary wodnej. Autorzy rozróżniają dwie fazy utleniania stopu Zircaloy-4: *pre-transition* oraz *post-transition* jednak w obu przypadkach opisują ich kinetyki funkcją paraboliczną:

$$\frac{dm^2}{dt} = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

Współczynniki powyższej reakcji oraz ich zamiana jednostkowa przedstawione są w tabeli 2.4.

Tabela 2.4 - Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w raporcie NUREG/CR-6849.

Faza utleniania	NUREG/CR-6846 [65]	Po zamianie jednostek [10]
<i>pre-transition</i> T < 1173 K	A = 3.3 kg <sup>2</sup> O <sub>2</sub> /m <sup>4</sup> s B = -17.490 K <sup>-1</sup>	A = 26.8 kg <sup>2</sup> Zr/m <sup>4</sup> s B = -17.490 K <sup>-1</sup>
<i>post-transition</i> T < 1173 K	A = 367 kg <sup>2</sup> O <sub>2</sub> /m <sup>4</sup> s B = -19.680 K <sup>-1</sup>	A = 2980 kg <sup>2</sup> Zr/m <sup>4</sup> s B = -19.680 K <sup>-1</sup>

Coindreau et al.:

W fazie *pre-transition* proponowaną kinetyką utleniania stopu Zircaloy-4 jest funkcja paraboliczna:

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

$$\frac{dm^2}{dt} = A \exp\left[\frac{E}{RT}\right] = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

gdzie:  $m$  – materiał, który uległ reakcji na jednostkę powierzchni; wyrażony w przyroście masy tlenu w  $\text{kg}/\text{m}^2$ ;  $T$  – temperatura [K];  $R$  – stała gazowa ( $8,314 \text{ J}/\text{mol K}$ );  $E$  – energia aktywacji;  $A$  i  $B$  – stałe

Faza *post-transition* została podzielona na dwa etapy. W pierwszym kinetyka przyspiesza z czasem aż do ustabilizowania się, po czym wzrost masy na jednostkę powierzchni uznany jest za stały wraz z upływem czasu.

Etap pierwszy:

$$\frac{dm^{0.5}}{dt} = A \exp\left[\frac{E}{RT}\right] = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

Wykładnik potęgi przyrostu masy wynosi  $0,5$ , co oznacza, że w warunkach izotermicznych reakcja przyspiesza z czasem, w przeciwieństwie do fazy *pre-transition*, w której wykładnik  $2$  oznacza, że reakcja spowalnia wraz z upływem czasu.

Etap drugi:

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

Autorzy nie podają wyliczenia ani wartości współczynników  $A$  i  $B$  dla funkcji liniowej, czyli drugiego etapu fazy *post-transition*. Współczynniki dla pierwszego etapu oraz fazy *pre-transition* przedstawione są w tabeli 2.5.

Tabela 2.5 - Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w badaniu przeprowadzonym przez Coindreau et al.

Faza utleniania	Coindreau et al. [48]	Po zamianie jednostek [10]
<i>pre-transition</i>	$A = 96.48 \times 4 \text{ kg}^2_{\text{O}_2}/\text{m}^4\text{s}$ $B = -1.899 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$	$A = 3136 \text{ kg}^2_{\text{Zr}}/\text{m}^4\text{s}$ $B = -22.840 \text{ K}^{-1}$
<i>post-transition</i>	$A = 0.745 \text{ kg}^{0.5}_{\text{O}_2}/\text{ms}$ $B = -9.5 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}$	$A = 1.258 \text{ kg}^{0.5}_{\text{Zr}}/\text{ms}$ $B = -11.430 \text{ K}^{-1}$

Steinbrück and Böttcher:

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

W badaniu przeprowadzono utlenianie trzech stopów: Zircaloy-4, ZIRLO™, M5®. Dla celów porównawczych podane zostaną tylko współczynniki dla stopu Zircaloy-4, ponieważ w poprzednich opisanych badaniach przedstawione wartości obliczane były również dla tego stopu. Badanie opisywało utlenianie dla dużego zakresu temperatur (973 – 1773 K), z czego zostały wyodrębnione dwa zakresy temperaturowe, dla których przedstawiono odpowiednie współczynniki.

Faza pre-transition opisana została za pomocą prawa parabolicznego:

$$\frac{dm^2}{dt} = A \exp\left[\frac{E}{RT}\right] = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

dla którego wyliczone współczynniki zostały podane w tabeli 2.6.

Tabela 2.6 - Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w badaniu przeprowadzonym przez Steinbrücka and Böttchera.

Zakres temperatur	Steinbrück and Böttcher [18]	Po zamianie jednostek [10]
T < 1173 K	A = 5460 g <sub>O2</sub> /m <sup>2</sup> s <sup>0.5</sup> B = -86.828 J/mol	A = 242 kg <sup>2</sup> <sub>Zr</sub> /m <sup>4</sup> s B = -20.890 K <sup>-1</sup>
T > 1373 K	A = 488 g <sub>O2</sub> /m <sup>2</sup> s <sup>0.5</sup> B = -40.268 J/mol	A = 19.4 kg <sup>2</sup> <sub>Zr</sub> /m <sup>4</sup> s B = -9690 K <sup>-1</sup>

Kinetyka fazy *post-transition* opisana jest jako funkcja liniowa, jednak nie zostały podane dla niej współczynniki:

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left[\frac{B}{T}\right]$$

W większości przypadków opisanych powyżej autorzy rozróżniają dwa etapy degradacji stopów cyrkonu w powietrzu: *pre-transition* oraz *post-transition*. Jednak, jak zostało wykazane w [11,18] za pomocą testów termogravimetrycznych, nie w każdej temperaturze dochodzi do zmiany kinetyki utleniania. W temperaturach powyżej 1293 K, 1313 K i 1333 K odpowiednio dla stopów Zircaloy-4, M5® oraz ZIRLO™ nie następuje efekt „breakaway” [18]. W przeciwieństwie do opisanego modelu zmiany kinetyki w środowisku pary wodnej w rozdziale 2.2.2, większość publikacji omawiających degradację w stopów cyrkonu w powietrzu wiąże zmianę kinetyki głównie z występowaniem azotków cyrkonu. Po początkowej, parabolicznej

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

fazie utleniania zachodzi przemiana do znacznie szybciej, liniowej kinetyki. Późniejsza faza charakteryzuje się bardzo porowatą mikrostrukturą, która pozwala na łatwą dyfuzję składników powietrza bliżej granicy tlenek/metal. Po zużyciu powietrza dostępnego w wewnętrznej warstwie tlenku, zaczynają tworzyć się azotki cyrkonu, które w czasie postępowania reakcji utleniają się. Opisywane w [11,18,48] porowate tlenki są efektem głównie różnicy objętości faz powstałych w wyniku utleniania. Z punktu widzenia bezpieczeństwa, ochronne właściwości koszulki cyrkonowej utracone są znacznie wcześniej niż w przypadku degradacji w środowisku wodnym.

### Bibliografia rozdziału 2.2.

- [1] G. Bakradze, Initial oxidation of zirconium: oxide-film growth kinetics and mechanisms. Dissertation. University of Stuttgart., (2011).
- [2] D.R. Lide, Hardness of Minerals and Ceramics, CRC Handb. Chem. Phys. (2005) 2313–2314. doi:10.1021/ja041017a.
- [3] IAEA, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA Tecdoc. (1998) 1–313. doi:IAEA-TECDOC-996.
- [4] J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci, The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 7 (1986) 116–124. doi:10.1007/BF02881546.
- [5] T. Forgeron, J. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J. Mardon, C. Bernaudat, Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation Kinetics and EDGAR Methodology, Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp. (2000) 256-256–23. doi:10.1520/STP14303S.
- [6] J.S. Moya, M. Diaz, J.F. Bartolome, E. Roman, J.L. Sacedon, J. Izquierdo, Zirconium Oxide Film Formation on Zircaloy By, Acta Mater. 48 (2000) 4749–4754.
- [7] Y. Ding, D.O. Northwood, Tem study of the oxide-metal interface formed during corrosion of Zr-2.5wt.%Nb pressure tubing, Mater. Charact. 30 (1993) 13–22. doi:https://doi.org/10.1016/1044-5803(93)90004-F.
- [8] W. Qin, C. Nam, H.L. Li, J.A. Szpunar, Tetragonal phase stability in ZrO<sub>2</sub> film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance, Acta Mater. 55 (2007) 1695–1701. doi:10.1016/j.actamat.2006.10.030.
- [9] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta, Corrosion of Zirconium Alloys, 1st ed., Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X.
- [10] M.M. Stempniewicz, Air oxidation of Zircaloy, Part 1 - Review of correlations, Nucl. Eng. Des. 301 (2016) 402–411. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.02.042.
- [11] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup> high temperature oxidation and nitriding in air, J. Nucl. Mater. 380 (2008) 30–45. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.07.002.

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

- [12] O. Coindreau, C. Duriez, S. Ederli, Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600-1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application, *J. Nucl. Mater.* 405 (2010) 207–215. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.038.
- [13] A. Garner, P. Frankel, J. Partezana, M. Preuss, The effect of substrate texture and oxidation temperature on oxide texture development in zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 484 (2017) 347–356. doi:10.1016/j.jnucmat.2016.10.037.
- [14] T. Arima, T. Masuzumi, H. Furuya, K. Idemitsu, Y. Inagaki, The oxidation kinetics and the structure of the oxide film on Zircaloy before and after the kinetic transition, *J. Nucl. Mater.* 294 (2001) 148–153. doi:10.1016/S0022-3115(01)00453-6.
- [15] S. Leistikow, G. Schanz, Oxidation kinetics and related phenomena of zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions, *Nucl. Eng. Des.* 103 (1987) 65–84. doi:10.1016/0029-5493(87)90286-X.
- [16] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 331–368. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.09.029.
- [17] H.I. Yoo, B.J. Koo, J.O. Hong, I.S. Hwang, Y.H. Jeong, A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy, *J. Nucl. Mater.* 299 (2001) 235–241. doi:10.1016/S0022-3115(01)00695-X.
- [18] M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5<sup>®</sup> and ZIRLO<sup>™</sup> cladding alloys at high temperatures, in: *J. Nucl. Mater.*, 2011: pp. 276–285. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.04.012.
- [19] W. Gong, H. Zhang, Y. Qiao, H. Tian, X. Ni, Z. Li, X. Wang, Grain morphology and crystal structure of pre-transition oxides formed on Zircaloy-4, *Corros. Sci.* 74 (2013) 323–331. doi:10.1016/j.corsci.2013.05.007.
- [20] A. Yilmazbayhan, A.T. Motta, R.J. Comstock, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai, Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: Relation to corrosion rate, *J. Nucl. Mater.* 324 (2004) 6–22. doi:10.1016/j.jnucmat.2003.08.038.

- [21] D.. Powers, L.. Kmetyk, R.. Schmidt, A review of technical issues of air ingression during severe reactor accidents, Nureg/Cr-6218. (1994).
- [22] K. Forsberg, M. Limbäck, A.R. Massih, A model for uniform Zircaloy clad corrosion in pressurized water reactors, Nucl. Eng. Des. 154 (1995) 157–168. doi:10.1016/0029-5493(94)00915-L.
- [23] P. Barberis, A. Frichet, Characterization of Zircaloy-4 oxide layers by impedance spectroscopy, J. Nucl. Mater. 273 (1999) 182–191. doi:10.1016/S0022-3115(99)00025-2.
- [24] O. Gebhardt, A. Hermann, Microscopic and electrochemical impedance spectroscopy analyses of zircaloy oxide films formed in highly concentrated lioh solution, Electrochim. Acta. 41 (1996) 1181–1190. doi:10.1016/0013-4686(95)00469-6.
- [25] J.J. Vermoyal, a. Frichet, L. Dessemond, a. Hammou, AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys, Electrochim. Acta. 45 (1999) 1039–1048. doi:10.1016/S0013-4686(99)00307-2.
- [26] R.. Causey, D.. Cowgill, R.. Nilson, Review of the Oxidation Rate of Zirconium Alloys, Sandia Natl. Lab Rep. (2005). doi:10.2172/876346.
- [27] J. K. Dawson, G. Long, W. E. Seddon, J. F. White, The kinetics and mechanism of the oxidation of Zircaloy-2 at 350-500°C, 1968. doi:10.1016/0022-3115(68)90044-5.
- [28] E. Hillner, D.G. Franklin, J.D. Smee, Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation, J. Nucl. Mater. 278 (2000) 334–345. doi:10.1016/S0022-3115(99)00230-5.
- [29] J.S. Bryner, The cyclic nature of corrosion of zircaloy-4 in 633 K water, J. Nucl. Mater. 82 (1979) 84–101. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90042-4.
- [30] M. Gass, M. Fenwick, H. Hulme, M. Waters, P. Binks, A. Panteli, M. Chatterton, V. Allen, A. Cole-Baker, Corrosion of Zircaloys: Relating the microstructural observations to the corrosion kinetics, J. Nucl. Mater. 509 (2018) 343–354. doi:10.1016/j.jnucmat.2018.07.017.
- [31] H. El Kadiri, Z.N. Utegulov, M. Khafizov, M. Asle Zaeem, M. Mamivand, A.L. Oppedal, K. Enakoutsu, M. Cherkaoui, R.H. Graham, A. Arockiasamy, Transformations and

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

- cracks in zirconia films leading to breakaway oxidation of Zircaloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 3923–3935. doi:10.1016/j.actamat.2013.02.052.
- [32] A. Nechaev, Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, *laea Tecdoc.* (1993) 177. doi:IAEA-TECDOC-684.
- [33] I. Idarraga, M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci, J.P. Mardon, Raman investigation of pre- and post-breakaway oxide scales formed on Zircaloy-4 and M5® in air at high temperature, *J. Nucl. Mater.* 421 (2012) 160–171. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.11.071.
- [34] H.W. J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O18, *ASTM-STP.* (1991) 416. doi:10.1520/STP25520S.
- [35] J. Godlewski, How the Tetragonal Zirconia is Stabilized in the Oxide Scale that is Formed on a Zirconium Alloy Corroded at 400°C in Steam, *ASTM-STP.* (1994) 663. doi:10.1520/STP15214S.
- [36] P. Barberis, C. Lemaignan, M. Lallemand, In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and  $Zr \pm 1NbO$ , 280 (2000) 318–330.
- [37] P. Barberis, Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests, *J. Nucl. Mater.* 226 (1995) 34–43. doi:10.1016/0022-3115(95)00108-5.
- [38] P. Bouvier, J. Godlewski, G. Lucazeau, A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 118–126. doi:10.1016/S0022-3115(01)00756-5.
- [39] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry, *J. Solid State Chem.* 149 (2000) 399–407. doi:10.1006/jssc.1999.8565.
- [40] P. Bouvier, G. Lucazeau, Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 569–578.



doi:10.1016/S0022-3697(99)00242-5.

- [41] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor part 11: Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment, *J. Nucl. Mater.* 224 (1995) 121–130. doi:10.1016/0022-3115(95)00069-0.
- [42] S. Lawson, Environmental degradation of zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 485–502. doi:10.1016/0955-2219(95)00035-S.
- [43] A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M. a. Blesa, A. Iglesias, P. Koenig, Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 229 (1996) 79–92. doi:10.1016/0022-3115(95)00233-2.
- [44] Y.H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, Effect of  $\beta$  phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 1–12. doi:10.1016/S0022-3115(02)01676-8.
- [45] J.H. Baek, Y.H. Jeong, I.S. Kim, Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe-0.25Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 235–245. doi:10.1016/S0022-3115(99)00288-3.
- [46] V.L. Sailor, K.R. Perkins, J.R. Weeks, H.R. Connell, Severe Accidents in Spent Fuel Pools in Support of Generic Safety Issue 82, *Fuel.* (1987) 166.
- [47] A. Benjamin, D.J. McCloskey, D.A. Powers, S. Dupree, Spent Fuel Heatup Following Loss of Water During Storage - NUREG/CR-0649, *Nucl. Technol.* 49 (1979) 274–294.
- [48] O. Coindreau, C. Duriez, S. Ederli, Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600-1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application, *J. Nucl. Mater.* 405 (2010) 207–215. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.038.
- [49] M. Steinbrück, Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 531–544. doi:10.1016/j.jnucmat.2009.04.018.
- [50] Martin Steinbrück, High-temperature reaction of oxygen-stabilized  $\alpha$ -Zr(O) with nitrogen.pdf, *J. Nucl. Mater.* (2014).

- [51] M.M. Stempniewicz, Air oxidation of Zircaloy , Part 2 : New model for Zry-4 oxidation, Nucl. Eng. Des. 301 (2016) 412–422. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.02.041.
- [52] J.I.M.I.N. Lee, J.U.S. Kim, Y.S.O.O. Kim, Air oxidation behavior of Zircaloy-4 at transient condition, (2012) 17–18.
- [53] C. Duriez, M. Steinbrück, D. Ohai, T. Meleg, J. Birchley, T. Haste, Separate-effect tests on zirconium cladding degradation in air ingress situations, 239 (2009) 244–253. doi:10.1016/j.nucengdes.2008.10.017.
- [54] M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, J.P. Mardon, Qualitative analysis of zircaloy-4 cladding air degradation in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures at high temperature, Mater. Corros. 65 (2014) 250–259. doi:10.1002/maco.201307078.
- [55] E. Beuzet, J. Lamy, A. Bretault, E. Simoni, Modelling of Zry-4 cladding oxidation by air , under severe accident conditions using the MAAP4 code, Nucl. Eng. Des. 241 (2011) 1217–1224. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.04.024.
- [56] C. Bals, E. Beuzet, J. Birchley, O. Coindreau, S. Ederli, T. Haste, T. Hollands, Modelling of accelerated cladding degradation in air for severe accident codes, 2 (2004) 23–25.
- [57] E. Beuzet, J.S. Lamy, A. Bretault, E. Simoni, Modelling of Zry-4 cladding oxidation by air, under severe accident conditions using the MAAP4 code, Nucl. Eng. Des. 241 (2011) 1217–1224. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.04.024.
- [58] J. Stuckert, Z. Hózer, A. Kiselev, M. Steinbrück, Annals of Nuclear Energy Cladding oxidation during air ingress . Part I : Experiments on air ingress, Ann. Nucl. Energy. 93 (2016) 4–17. doi:10.1016/j.anucene.2015.12.034.
- [59] N. Selmi, A. Sari, Study of Oxidation Kinetics in Air of Zircaloy-4 by *in Situ* X-Ray Diffraction, Adv. Mater. Phys. Chem. 3 (2013) 168–173. doi:10.4236/ampc.2013.32023.
- [60] T. Sawabe, T. Sonoda, M. Furuya, S. Kitajima, M. Kinoshita, M. Tokiwai, Microstructure of oxide layers formed on zirconium alloy by air oxidation, uniform corrosion and fresh-green surface modification, J. Nucl. Mater. 419 (2011) 310–319. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.05.028.

## 2.2. Utlenianie stopów cyrkonu

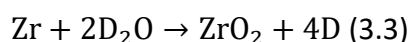
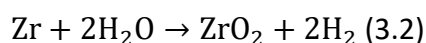
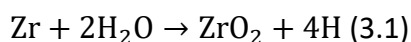
- [61] J. Birchley, L. Fernandez-Moguel, Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 - Phenomenology and model development, *Ann. Nucl. Energy*. 40 (2012) 163–170. doi:10.1016/j.anucene.2011.10.019.
- [62] M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, J. Mardon, Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen – oxygen mixtures at 850 ° C, *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 221–229. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.03.052.
- [63] M. Adorni, L.E. Herranz, T. Hollands, K.I. Ahn, C. Bals, F. D’Auria, G.L. Horvath, B.S. Jaeckel, H.C. Kim, J.J. Lee, M. Ogino, Z. Techy, A. Velazquez-Lozad, A. Zigh, R. Rehacek, OECD/NEA Sandia Fuel Project phase I: Benchmark of the ignition testing, *Nucl. Eng. Des.* 307 (2016) 418–430. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.07.016.
- [64] D.B.T. Cheng, Y. B., Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 683–688. doi:https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03660.x.
- [65] K. Natesan, W.K. Soppet, Air oxidation kinetics for Zr-based alloys, (2004).

## 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

### 2.3.1 Absorpcja i dyfuzja wodoru w stopach cyrkonu

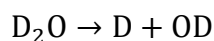
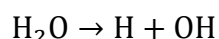
Degradacja koszulek cyrkonowych jest złożonym procesem i rzadko występuje tylko z jednej przyczyny. Oprócz obniżenia właściwości związanej z narastaniem warstwy tlenkowej opisanej w poprzednim rozdziale, duże znaczenie ma także pochłanianie wodoru przez koszulki cyrkonowe w trakcie pracy reaktora. Może to doprowadzić do zmniejszenia plastyczności koszulki zwanej kruchością wodorową. Zaabsorbowany wodór ma cztery potencjalne źródła [1–4]:

- produkcja wodoru (lub deuteru np. w reaktorze CANDU) w wyniku reakcji utleniania zewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej z wodą chłodzącą w obiegu pierwotnym reaktora:



Większość powstałego w wyniku reakcji cyrkonu z chłodziwem wodoru łączy się z innym atomem wodoru tworząc gaz i zostaje wydalony do atmosfery (równanie 3.2). Jednak część wytworzonego wodoru dyfunduje do koszulki cyrkonowej (równanie 3.1) [5]:

- radioliza chłodziwa (wody lub ciężkiej wody) zachodząca w wyniku promieniowania:



- obecność wilgoci w pastylkach paliwowych umieszczonych wewnątrz koszulki cyrkonowej

- rozpuszczony w chłodziwie wodór dodawany w celu ograniczenia produktów reakcji radiolizy takich jak  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ , które mogą przyspieszać korozję stopów cyrkonu [5,6].

Wodór w formie atomowej posiada bardzo ograniczoną rozpuszczalność w stopach cyrkonu, mniej niż 1 ppm w temperaturze pokojowej, około 80 ppm w 573 K i około 200 ppm w 673 K [7–9]. Rozpuszczalność wodoru we wszystkich stopach cyrkonu opisane może zostać za pomocą prawa Sievertsa [10–12], według którego ilość zaabsorbowanego wodoru w roztworze jest funkcją cząstkowego ciśnienia wodoru, czyli ciśnienia, jakie wywierałby dany

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

składnik mieszaniny gazów, gdyby w tej samej temperaturze sam zajmował objętość całej mieszaniny [12]:

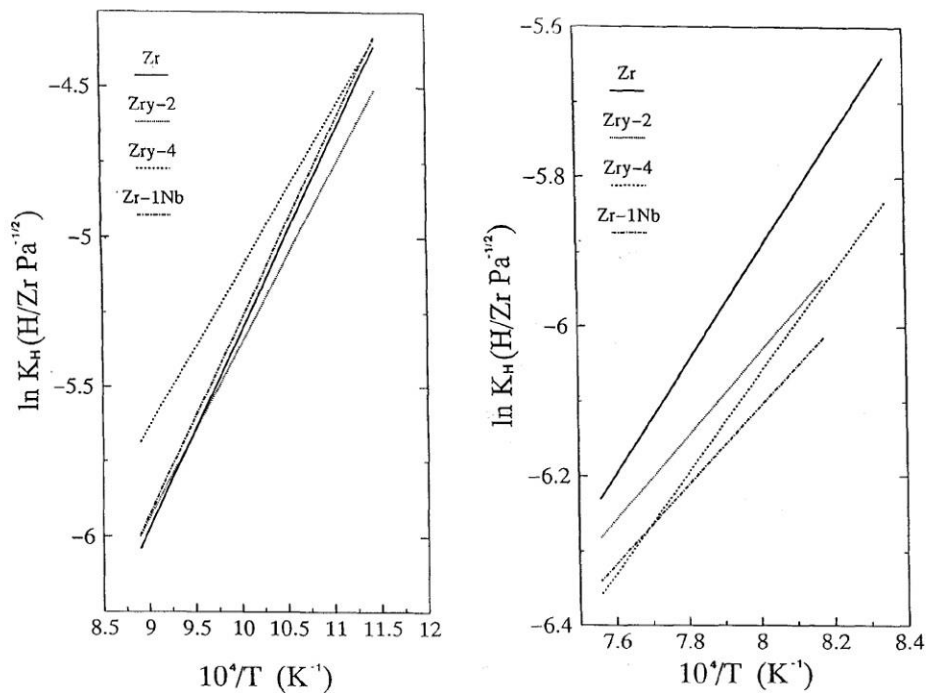
$$\left(\frac{H}{Zr}\right)_{at} = K_S \cdot \sqrt{p_{H_2}}$$

gdzie  $(H/Zr)_{at}$  – stosunek atomów wodoru i cyrkonu;  $K_S$  – stała Sievertsa;  $p_{H_2}$  – cząstkowe ciśnienie wodoru w Pa. Zależność temperaturowa stałej Sievertsa opisana jest równaniem typu Arrheniusa [12]:

$$K_S = \exp\left(\frac{\Delta_S S}{R} - \frac{\Delta_S H}{RT}\right)$$

gdzie  $\Delta_S S$  – entropia roztworu [ $J K^{-1} mol^{-1}$ ];  $\Delta_S H$  – entalpia roztworu [ $J mol^{-1}$ ];  $T$  – temperatura [K];  $R$  – stała gazowa równa  $8.314 J K^{-1} mol^{-1}$ .

Stać Sievertsa, używana do opisu rozpuszczalności wodoru w cyrkonie, różni się w zależności od składu chemicznego stopu, co zostało przedstawione na rys. 2.13. W temperaturach, w których występuje faza  $\beta$  (powyżej 1223 K), zarówno entalpia molowa, jak i entropia roztworu wzrastają wraz z większą ilością dodatków stopowych, natomiast w zakresie temperatur, w których występuje faza  $\alpha$  (poniżej 1123 K), nie odnotowano znaczących różnic pomiędzy poszczególnymi stopami [10].



Rysunek 2.13 – Zależność stałej Sievertsa  $K_H$  od temperatury dla różnych stopów cyrkonu w zakresie występowania fazy  $\alpha$  (po lewej) oraz fazy  $\beta$  (po prawej) [10]

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

Po przekroczeniu rozpuszczalności granicznej wodór wytrąca się jako osobna faza w postaci kruchego i łamliwego wodorku cyrkonu  $ZrH_x$  z niestechiometrycznym stężeniem wodoru pomiędzy  $x \approx 0.5$  i  $x = 2$  [4,7,13]. Są cztery znane fazy wodorkowe występujące na wykresie równowagi fazowej Zr-H:  $ZrH_{0.5}$  –  $\zeta$ ;  $ZrH$  –  $\gamma$ ;  $ZrH_{1.5-1.66}$  –  $\delta$ ;  $ZrH_2$  –  $\epsilon$  [4,7]. Faza  $\zeta$  uznawana jest za metastabilną fazę przejściową pomiędzy  $\alpha$ -Zr i wodorkiem  $\delta$  lub  $\gamma$  [7]. Powstało wiele publikacji w celu utworzenia dokładnego wykresu równowagi fazowej m.in. [14–19], ale faza  $\zeta$  nie występuje na żadnym z nich. Nie biorąc pod uwagę fazy  $\zeta$ , w zależności od stężenia wodoru oraz szybkości chłodzenia mogą pojawić się trzy odmiany fazowe wodorku cyrkonu [4,7,20]:

- faza  $\gamma$ ,  $ZrH$  o strukturze tetragonalnej;
- faza  $\delta$ ,  $ZrH_{1.5}$  –  $ZrH_{1.66}$  o układzie sześciennym ściennie centrowanym, który początkowo wytrąca się jako płytki w  $\alpha$ -Zr;
- faza  $\epsilon$ ,  $ZrH_2$  o układzie tetragonalnym, która wytwarza się z przemiany martenzytycznej wodorku  $\delta$ .

Wodór jest bardzo mobilny w  $\alpha$ -Zr i po zaabsorbowaniu do koszulki łatwo migruje w wyniku zmian stężenia, temperatury bądź naprężenia. Nie wykazano znaczących różnic pomiędzy współczynnikiem dyfuzji wodoru dla cyrkonu i stopów Zircaloy-2 oraz Zircaloy-4 [21]. Dyfuzja wodoru w stopach cyrkonu podlega prawu Arrheniusa i może zostać opisana wzorem [5,13,21,22]:

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

gdzie  $D_0$  to stała wyznaczana doświadczalnie, determinowana przez wielkości atomów i luk międzywęzłowych [ $cm^2/s$ ],  $Q$  – energia aktywacji [ $cal/mol$ ],  $R$  – uniwersalna stała gazowa równa  $8,314$  [ $J/mol K$ ],  $T$  – temperatura bezwzględna [ $K$ ].

Współczynnik dyfuzji wodoru w  $\alpha$ -Zr został przedstawiony dla stopu Zircaloy-2 w zakresie temperatur  $533$  –  $833$  K jako [23]:

$$D = 2,17 \times 10^{-3} \exp(-8380RT) \text{ cm}^2/s$$

Dla stopów Zircaloy-2 i Zircaloy-4 oraz dla czystego cyrkonu w zakresie temperatur  $548$  –  $973$  K współczynnik dyfuzji został opisany jako [21]:

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

$$D = 7.90 \times 10^{-3} \exp(-10730RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Opisane wyniki wskazują na wysoki współczynnik dyfuzji wodoru w stopach cyrkonu i w warunkach operacyjnych reaktora, czyli w temperaturach około 623 K. Czas, w którym wodór przeniknie przez całą grubość ścianki koszulki cyrkonowej, wynosi około 12 min, co jest czasem znacznie krótszym niż czas pracy koszulki w normalnych warunkach. W takim przypadku można założyć, że kiedy wodór jest w roztworze stałym, czyli przed wytrąceniem się wodorków, jego stężenie jest jednakowe w całym przekroju koszulki cyrkonowej [5].

Jak opisano wcześniej, rozpuszczalność wodoru w stopach cyrkonu zależna jest w znacznym stopniu od temperatury i spada wraz z jej obniżeniem. Zewnętrzna powierzchnia koszulki cyrkonowej ze względu na bezpośrednią styczność z chłodziwem posiada nieco niższą temperaturę niż ściana wewnętrzna, co prowadzi do wcześniejszego osiągnięcia limitu rozpuszczalności wodoru w zewnętrznej części koszulki. Rozpuszczalność wodoru w zewnętrznej części koszulki, której temperatura sięga około 598 K, wynosi 90 ppm, natomiast w wewnętrznej jej części około 170 ppm (dla temperatury 658 K). Taki rozkład temperatur i graniczna rozpuszczalność powodują powstanie pierścienia o większym stężeniu wodorków przy zewnętrznej powierzchni koszulki [4,5].

Duże stężenie wodorków w jednej części koszulki zwiększa ryzyko kruchości wodorowej nie tylko ze względu na lokalne zmniejszenie wytrzymałości materiału, ale także zależny od czasu mechanizm propagacji pęknięć zwany opóźnionym pękaniem wodorowym (z ang. *delayed hydride cracking* - DHC). Podczas DHC wodorki zarodkują i rozrastają się w miejscach, w których występują największe naprężenia, takich jak wierzchołek pęknięcia. Kiedy osiągną stan krytyczny, zależny prawdopodobnie od ich rozmiarów, ulegają zniszczeniu powodując gwałtowną propagację pęknięcia, a proces powtarza się. Mechanizm DHC był odpowiedzialny za kilka awarii elementów cyrkonowych stosowanych w reaktorach jądrowych. Awarii uległy stopy typu Zircaloy, a także Zr-2.5N,b zarówno w reaktorach BWR, jak i CANDU. Ukazuje to, że problem absorpcji wodoru oraz związanego z tym wydzielenia kruchych wodorków i opóźnionego pęknięcia wodorowego stanowi poważne zagrożenie dla bezpieczeństwa pracy reaktorów [24].



### 2.3.2. Dyfuzja wodoru przez warstwę tlenkową oraz zależność absorpcji wodoru od kinetyki utleniania

Pomimo tego, że kinetyka pochłaniania wodoru różni się od kinetyki utleniania, wykazują one bezpośrednią zależność. Aby porównać ilość pobranego wodoru dla poszczególnych stopów, ważne jest opisanie tej ilości w zależności od wytworzonego tlenku. Frakcja pobranego wodoru (z ang. *hydrogen pickup fraction*)  $f_H$  zdefiniowana jest jako stosunek zaabsorbowanego przez metal wodoru do jego ogólnej ilości wytworzonej w reakcji utleniania [4,25]:

$$f_H = \frac{H_{\text{zaabsorbowany}}}{H_{\text{wytworzony w trakcie utleniania}}}$$

Dodatki stopowe także mają wpływ na ilość zaabsorbowanego wodoru. Pierwiastki takie jak niob czy żelazo redukują absorpcję w przeciwieństwie do takich pierwiastków jak nikiel czy miedź, które wpływają na zwiększenie absorpcji. Ponadto zostało wykazane, że stopy z większymi wydzieleniami dodatków stopowych wykazują mniejsze pochłanianie wodoru niż stopy, w których te wydzielenia są drobne [4,5,7,26,27].

Pomiary dyfuzji wodoru przez warstwę tlenkową wykonane metodą NRA (z ang. *nuclear reaction analysis*) pokazują, że skład chemiczny stopu znacznie wpływa na wartość współczynnika dyfuzji wodoru przez warstwę tlenkową. Z badania [28] wynika, że szybkość dyfuzji wodoru przez warstwę  $ZrO_2$  w utlenionym w powietrzu stopie Zr-2.5Nb jest o około trzy rzędy wielkości większa niż w tlenku wytworzonym na czystym cyrkonie. W temperaturze 773 K współczynnik dyfuzji w  $ZrO_2$  wynosi  $D = 1,9 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  oraz  $D = 7,1 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  odpowiednio dla Zr i Zr-2.5Nb [28].

Takie wyniki potwierdzone zostały w [6], gdzie tlenki wytworzone na czystym cyrkonie wykazały o trzy rzędy wielkości mniejszą przepuszczalność wodoru niż te powstałe na stopie Zr-2.5Nb. Różnice w wartości współczynnika dyfuzji pomiędzy cyrkonem a jego stopami wskazują na krytyczną rolę mikrostruktury i jej wpływ na właściwości tlenku pod względem przepuszczalności wodoru. W przypadku stopu Zr-2.5Nb mikrostruktura stopu składa się z ziaren  $\alpha$ -Zr otoczonych granicami ziaren  $\beta$ -Zr. Dwufazowość wpływa na mikrostrukturę

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

powstałego tlenku i może prowadzić do powstania dodatkowych płaszczyzn i granic ziaren, które są łatwymi drogami dla do przenikania wodoru przez warstwę  $ZrO_2$  [6].

Oprócz wpływu dodatków stopowych na szybkość dyfuzji wodoru przez warstwę tlenkową, także struktura tlenku odpowiada za przenikanie wodoru. Badania przeprowadzone na trzech stopach: Zircaloy-4, 0.5Sn–0.1Nb–0.2O–Zr oraz 0.01Si–Zr dowiodły, że dyfuzyjność wodoru w  $ZrO_2$  maleje wraz ze wzrostem ilości tetragonalnej (t- $ZrO_2$ ) struktury tlenku [29]. Podczas wzrostu warstwy tlenkowej dochodzi do destabilizacji t- $ZrO_2$  i jej przemiany w strukturę jednoskośną ( $\alpha$ - $ZrO_2$ ). Ta martenzytyczna przemiana powoduje powstanie mikropęknięć, które ułatwiają szybki transport wodoru poprzez warstwę [30].

Podobnie jak w przypadku dyfuzji wodoru w stopach cyrkonu, przenikanie przez warstwę tlenkową podlega prawu Arrheniusa i zostało przedstawione dla stopu Zircaloy-2 wzorem [22]:

$$D = 2,79 \times 10^{-9} \exp(-114841/RT)$$

gdzie  $R$  – uniwersalna stała gazowa równa 8,314 [J/mol K],  $T$  – temperatura bezwzględna [K].

Pomiary absorpcji wodoru podczas utleniania przeprowadzone dla kilku stopów, m.in. Zircaloy-4, ZIRLO i Zr-2.5Nb w temperaturze 633 K wykazały, że mechanizm pochłaniania wodoru jest bezpośrednio powiązany z mechanizmem korozji, pomimo że kinetyka absorpcji wodoru nie odwzorowuje kinetyki utleniania. Autorzy [25] rozróżniając chwilowe pochłanianie wodoru (w danej jednostce czasu) oraz całościowe (analizowane podczas całego czasu utleniania) doszli do następujących wniosków:

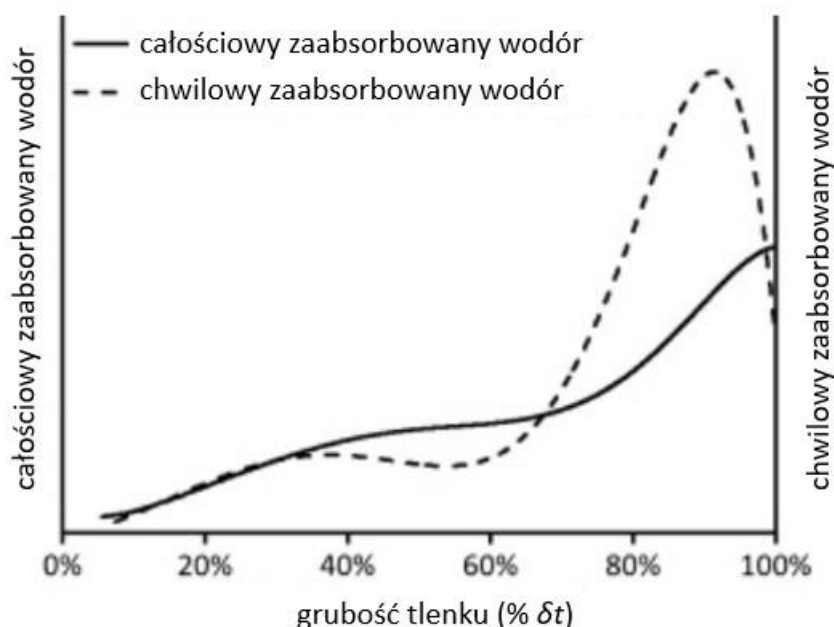
- frakcja całkowitego zaabsorbowanego ( $f_t$ ) wodoru nie jest stała i zmienia się w funkcji czasu oraz w zależności od utlenianego stopu;
- ilość zaabsorbowanego ( $f_i$ ) wodoru w funkcji czasu wynika z ogólnego trendu wspólnego dla analizowanych wszystkich stopów:
  - w cienkiej warstwie ochronnego tlenku ( $\delta_t < 40\%$ , gdzie  $\delta_t$  oznacza grubość tlenku podczas przemiany z fazy tetragonalnej t- $ZrO_2$  na jednoskośną  $\alpha$ - $ZrO_2$ )  $f_i$  wzrasta z upływem czasu;
  - pomiędzy 40% a 70%  $\delta_t$  ilość  $f_i$  nie zmienia się;

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

- powyżej 70%  $\delta_t$  ilość  $f_t$  zaczyna ponownie wzrastać aż do osiągnięcia swojego maksimum, po czym gwałtownie maleje tuż przed przemianą  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \alpha\text{-ZrO}_2$ ;

- $f_t$  waha się w funkcji czasu i jest niemonotoniczna podczas przemiany  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \alpha\text{-ZrO}_2$ ;
- obserwuje się odwrotną zależność pomiędzy kinetyką utleniania a  $f_t$ . Przyjmując kinetykę utleniania opisaną funkcją  $(\Delta W)^n = kt$ , gdzie  $\Delta W$  – przyrost masy tlenku (lub grubość tlenku),  $n$  – zależne od stopu,  $k$  – stała zależna od temperatury,  $t$  – czas utleniania, ustalono, że  $f_t$  zależne jest od wykładnika  $n$ . Im niższy wykładnik,  $n$  tym wyższa  $f_t$  i na odwrót. Stopy Zr–Fe–Cr oraz stopy typu Zircaloy, które charakteryzują się kubiczną kinetyką utleniania ( $n=3$ ) wykazują wyższe wartości  $f_t$  niż stopy typu Nb, które posiadają kinetykę utleniania bliższą parabolicznej ( $n=2$ ).

Schematyczną zależność całkowitej oraz chwilowej absorpcji wodoru zależnie od grubości tlenku przedstawiono jako %  $\delta_t$  oznaczające grubość tlenku podczas przemiany z fazy tetragonalnej  $t\text{-ZrO}_2$  na jednoskośną  $\alpha\text{-ZrO}_2$  na rys. 2.14.



Rysunek 2.14 – schemat zależności całkowitej i chwilowej absorpcji wodoru podczas utleniania zależna od grubości tlenku przed przemianą fazową [25].

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

Zmiany w ilości pochłanianego wodoru powielają periodyczność kinetyki utleniania. Miara zaabsorbowanego wodoru wzrasta od jednej przemiany fazowej do następnej wskazując na wpływ degradacji ochronnego tlenku na mechanizm pochłaniania wodoru.

Bibliografia rozdziału 2.3.

- [1] B.F. Kammenzind, D.G. Franklin, H.R. Peters, W.J. Duffin, HYDROGEN PICKUP AND REDISTRIBUTION IN ALPHA-ANNEALED ZIRCALOY-4, WEST MIFFLIN, PENNSYLVANIA, 1996. doi:WAPD-T-3047.
- [2] B.F. Kammenzind, B.M. Berquist, R. Bajaj, P.H. Kreyms, D.C. Franklin, The Long Range migration of hydrogen through Zircaloy in response to tensile and compressive stress gradients, Twelfth Int. Symp. Zircon. Nucl. Ind. ASTM STP 1 (1998) 338–370. doi:10.1520/STP1354-EB.
- [3] K.L. Murty, K. Ramaswamy, Overview of ageing and degradation issues in light water reactors (LWRs), Woodhead Publishing Limited, 2013. doi:10.1533/9780857097453.1.3.
- [4] S. Suman, M.K. Khan, M. Pathak, R.N. Singh, J.K. Chakravartty, Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 5976–5994. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.049.
- [5] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta, Corrosion of Zirconium Alloys, 1st ed., Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X.
- [6] M.B. Elmoselhi, Hydrogen uptake by oxidized zirconium alloys, J. Alloys Compd. 231 (1995) 716–721. doi:10.1016/0925-8388(95)01759-3.
- [7] J. Bair, M. Asle Zaeem, M. Tonks, A review on hydride precipitation in zirconium alloys, J. Nucl. Mater. 466 (2015) 12–20. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.07.014.
- [8] IAEA, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA Tecdoc. (1998) 1–313. doi:IAEA-TECDOC-996.
- [9] G.C. Weatherly, The precipitation of  $\gamma$ -hydride plates in zirconium, Acta Metall. 29 (1981) 501–512. doi:https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90074-2.
- [10] S. Yamanaka, M. Miyake, M. Katsura, Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys, J. Nucl. Mater. 247 (1997) 315–321. doi:10.1016/S0022-3115(97)00101-3.
- [11] P. Vizcaíno, C.P. Fagundez, A.D. Banchik, Hydrogen Pick up in Zircaloy-4: Effects in the Dimensional Stability of Structural Components under Nuclear Reactor Operating

- Conditions, Engineering. 2 (2010) 573–579. doi:10.4236/eng.2010.28073.
- [12] M. Steinbrück, Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures, J. Nucl. Mater. 334 (2004) 58–64. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.05.007.
- [13] G. Majer, W. Renz, R.G. Barnes, The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides, J. Phys. Condens. Matter. 6 (1994) 2935–2942. doi:10.1088/0953-8984/6/15/015.
- [14] G.G. Libowitz, A pressure-composition-temperature study of the zirconium-hydrogen system at high hydrogen contents, J. Nucl. Mater. 5 (1962) 228–233. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(62)90103-4.
- [15] K.E. Moore, Phase relationships in the  $\alpha + \delta$  region of the Zr-H system, J. Nucl. Mater. 32 (1969) 46–56. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90141-X.
- [16] K.E. Moore, W.A. Young, Phase studies of the Zr-H system at high hydrogen concentrations, J. Nucl. Mater. 27 (1968) 316–324. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90090-1.
- [17] E. Zuzek, On equilibrium in the Zr-H system, Surf. Coatings Technol. 28 (1986) 323–338. doi:https://doi.org/10.1016/0257-8972(86)90089-7.
- [18] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, The H-Zr (hydrogen-zirconium) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 11 (1990) 385–395. doi:10.1007/BF02843318.
- [19] K.G. Barraclough, C.J. Beevers, Some observations on the phase transformations in zirconium hydrides, J. Nucl. Mater. 34 (1970) 125–134. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90112-1.
- [20] A. Zieliński, S. Sobieszczyk, Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 8619–8629. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.002.
- [21] J.J. Kearns, Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, J. Nucl. Mater. 43 (1972) 330–338. doi:10.1016/0022-3115(72)90065-7.
- [22] D. Khatamian, Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys, J. Alloys Compd. 253–254 (1997) 471–474. doi:10.1016/S0925-8388(96)03068-X.

### 2.3. Wodór w cyrkonie i jego stopach

- [23] A. Sawatzky, The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 2 (1960) 62–68. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(60\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(60)90025-8).
- [24] IAEA - International Atomic Energy Agency, Delayed Hydride Cracking of Zirconium Alloy Fuel Cladding IAEA-TECDOC-1649, 2010.
- [25] A. Couet, A.T. Motta, R.J. Comstock, Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics, *J. Nucl. Mater.* 451 (2014) 1–13. doi:[10.1016/j.jnucmat.2014.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.001).
- [26] K. Kakiuchi, N. Itagaki, T. Furuya, A. Miyazaki, Y. Ishii, S. Suzuki, T. Terai, M. Yamawaki, Effect of iron on hydrogen absorption properties of zirconium alloys, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 308–311. doi:[10.1016/j.jpcs.2004.06.061](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.061).
- [27] W.H. Erickson, D. Hardie, The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 13 (1964) 254–262. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(64\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(64)90046-7).
- [28] D. Khatamian, F.D. Manchester, An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt%): I. Diffusion parameters for dense oxide, *J. Nucl. Mater.* 166 (1989) 300–306. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90226-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90226-2).
- [29] B.H. Lim, H.S. Hong, K.S. Lee, Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales, *J. Nucl. Mater.* 312 (2003) 134–140. doi:[10.1016/S0022-3115\(02\)01556-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01556-8).
- [30] B. Cox, Are Zirconia Corrosion Films a Form of Partially Stabilised Zirconia (Psz)?, At. Energy Canada Limited, AECL. (1987).

# Rozdział 3

## Materiały i metody badawcze

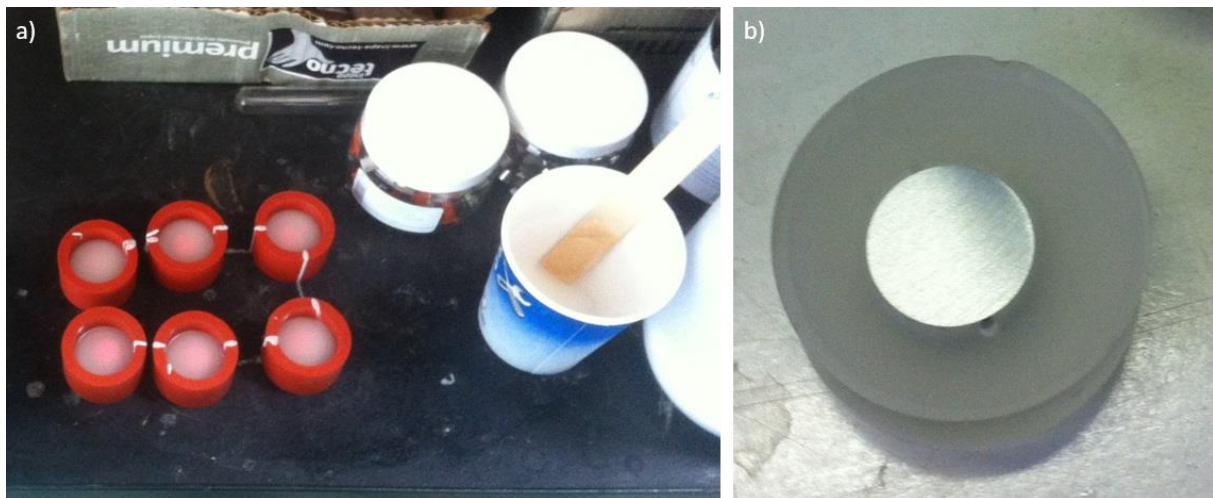


# 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

### 3.1.1. Materiały i ich przygotowanie

Badania kinetyki utleniania zostały przeprowadzone na stopie Zircaloy-4. Stop został wyprodukowany przez firmę AREVA w postaci pręta o średnicy  $13 \pm 0.03$  mm. Skład chemiczny stopu przedstawiono w tab. 3.1. Skład chemiczny oraz kryteria zawartości dodatków stopowych zostały podane przez producenta. W przedstawionym przez firmę AREVA certyfikacie wyodrębniono także możliwość występowania zanieczyszczeń, a ich limity przedstawia tab. 3.2. Skład chemiczny stopu został potwierdzony metodą EPMA (z ang. *electron probe microanalyzer*) na urządzeniu CAMECA SX 100.

Z otrzymanego stopu wycięte zostały krążki o grubości około 5 mm. Przed obróbką powierzchni próbki zostały zainkludowane w żywicy epoksydowej (Presi Résine Mécaprex KM\_U). Powierzchnię pod badanie utleniania przygotowano poprzez szlifowanie papierami ściernymi SiC o gradacji kolejno: #400; #800; #1200; #2400; #4000. Następnie powierzchnię wypolerowano zawiesiną polerską Colloidal Silica (Super Finishing Suspension  $0,03 \mu\text{m}$ ). Proces przygotowania pokazano na rys. 3.1.



Rysunek 3.1 – a) Przygotowanie próbek stopu Zircaloy-4 przed polerowaniem poprzez umieszczenie w żywicy epoksydowej;  
b) zainkludowana próbka po szlifowaniu papierem #4000

Do badania mikrostruktury stopu powierzchnia poddana została także polerowaniu elektrochemicznemu o parametrach: czas – 20 s; temperatura – pokojowa (298 K); natężenie prądu  $1 \text{ A/cm}^2$ ; roztwór – 70% etanol, 10% gliceryna, 20%  $\text{HClO}_4$ . Przed procesem utleniania wypolerowane próbki wyjęto z żywicy epoksydowej.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Tabela 3.1 – Skład chemiczny oraz kryteria zawartości dodatków stopowych stopu Zircaloy-4.

Pierwiastek	Symbol	Jednostka	Kryteria		Górny pomiar	Środkowy pomiar	Dolny pomiar
			>=	<=			
Cyna	Sn	% masowy	>= 1.20	<= 1.70	1.38	1.34	1.34
Żelazo	Fe	% masowy	>= 0.18	<= 0.24	0.22	0.21	0.22
Chrom	Cr	% masowy	>= 0.07	<= 0.13	0.10	0.11	0.11
Żelazo + Chrom	Fe + Cr	% masowy	>= 0.28	<= 0.37	0.32	0.33	0.33
Tlen	O	ppm	>= 900	<= 1600	1205	1187	1139
Cyrkon	Zr	/	= Bilans	/	= Bilans	= Bilans	= Bilans

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Tabela 3.2 – Limity zanieczyszczeń w stopie Zircaloy-4.

Opis	Symbol	Jednostka	Kryteria		Górny pomiar	Środkowy pomiar	Dolny pomiar
Aluminium	Al	ppm	/	<= 75	20	17	19
Bor	B	ppm	/	<= 0.5	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Kadm	Cd	ppm	/	<= 0.5	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Wapń	Ca	ppm	/	<= 30	< 10	< 10	< 10
Węgiel	C	ppm	/	<= 270	47	42	45
Kobalt	Co	ppm	/	<= 10	< 5	< 5	< 5
Miedź	Cu	ppm	/	<= 50	< 10	< 10	< 10
Hafn	Hf	ppm	/	<= 100	47	42	45
Wodór	H	ppm	/	<= 25	< 3	5	7
Ołów	Pb	ppm	/	<= 130	< 20	< 20	< 20
Magnez	Mg	ppm	/	<= 20	< 10	< 10	< 10
Mangan	Mn	ppm	/	<= 50	< 10	< 10	< 10
Molibden	Mo	ppm	/	<= 50	< 10	< 10	< 10
Nikiel	Ni	ppm	/	<= 70	21	19	21
Niob	Nb	ppm	/	<= 100	< 40	< 40	< 40
Azot	N	ppm	/	<= 80	25	21	25
Siarka	S	ppm	/	/	10	< 5	< 5
Krzem	Si	ppm	/	<= 120	47	43	47
Tantal	Ta	ppm	/	<= 100	< 50	< 50	< 50
Tytan	Ti	ppm	/	<= 50	< 10	< 10	< 10
Wolfram	W	ppm	/	<= 100	< 10	< 10	< 10
Uran	U	ppm	/	<= 3.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5
Wanad	V	ppm	/	<= 50	< 10	< 10	< 10

### 3.1.2. Metodyka oraz parametry utleniania i nawodorowania

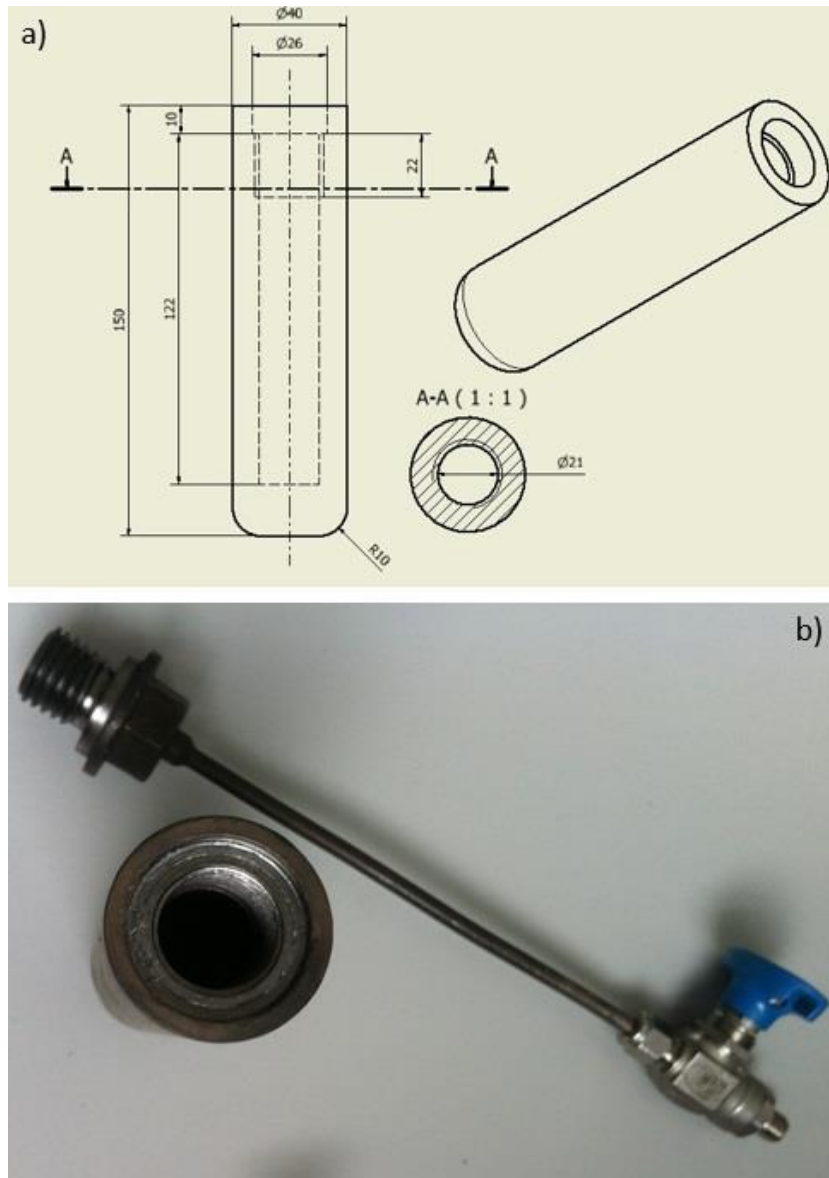
Utlenianie odbyło się w 673 K w powietrzu w piecu elektrycznym Carbolite ELF 11/6. Próbkki umieszczone zostały w już nagrzanym piecu i utleniane przez 0, 5h, 2 h, 15 h oraz 48 h. Chłodzenie odbywało się w powietrzu o ok. 75% wilgotności w temperaturze otoczenia. Stosowano sześć próbek na każdy założony czas utleniania. Aby zbadać wpływ prędkości chłodzenia na kinetykę utleniania, kilka dodatkowych próbek zostało utlenionych przez 0,5 h i chłodzone w wodzie o temperaturze otoczenia.

W celu określenia dyfuzji wodoru w stopie Zircaloy-4 trzy próbki poddano nawodorowaniu gazowemu. Próbkki umieszczono w kwarcowych pojemnikach, włożonych do komory pokazanej na rys. 3.2. Nawodorowanie odbyło się w temperaturze 673 K w wodorze gazowym pod ciśnieniem 10 bar. Po zamknięciu komory wpuszczono wodór, a komorę podgrzano do 673 K. Osiągnięcie zadanej temperatury trwało 30 min i przez kolejne 30 min. utrzymywana była na tym poziomie. Po tym czasie nastąpiło powolne chłodzenie próbek w powietrzu wraz z komorą do temperatury pokojowej.

Trzy próbki zostały utlenione po nawodorowaniu. Procedura nawodorowania przebiegała w komorze (rys. 3.2) w wodorze gazowym pod ciśnieniem 10 bar. Stop został podgrzany w komorze wypełnionej  $H_2$  przez 30 min do osiągnięcia temperatury 673 K. W tej temperaturze próbki zostały przetrzymane przez 30 min, cały czas poddawane działaniu wodoru. Po zakończeniu fazy nawodorowania do komory wpuszczono argon na czas 5 min, a następnie powietrze i rozpoczęto etap utleniania przez 30 min cały czas utrzymując temperaturę 673 K. Gdy utlenianie dobiegło końca, komorę otwarto i próbki chłodziły się wraz z komorą do temperatury pokojowej.

Wykaz próbek użytych w badaniach ilustruje tab. 3.3. Część rezultatów została odrzucona ze względu na błędy pomiarowe wynikające z problemów dotyczących zamocowania próbki opisanych w rozdziale 3.2.4.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 3.2 – Komora, w której przeprowadzono proces nawodorowania stopu Zircaloy-4.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Tabela 3.3 – Wykaz próbek analizowanych w badaniach kinetyki utleniania i dyfuzji wodoru.

Nazwa próbki	Temperatura utleniania [K]	Temperatura nawodor. [K]	Czas utleniania [min]	Czas nawodor. [min]	Medium chłodzące	Przygotowanie powierzchni
Zr4_clean_201115_4	/	/	/	/	/	Papier SiC #4000
Zr4_clean_201115_6	/	/	/	/	/	Papier SiC #4000
Zr4_ox_30min_290617_1	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_ox_30min_290617_3	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_ox_30min_q_040416_1	673	/	30	/	woda	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_2H_260516_1	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_2H_260516_2	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_2H_260516_3	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_15H_240516_1	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_15H_240516_2	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_15H_240516_3	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_48H_080616_1	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_48H_080616_4	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_Ox_48H_080616_5	673	/	30	/	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_H_0,5h_10bar_050716_1	/	673	/	30	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_H_0,5h_10bar_050716_2	/	673	/	30	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_H_0,5h_10bar_050716_3	/	673	/	30	powietrze	Zawiesina 0.03 µm
Zr4_H_0,5h_10bar_Ox_0,5h_050716_1	673	673	30	30	powietrze	Zawiesina 0.03 µm

### 3.1.3. Pomiary Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)

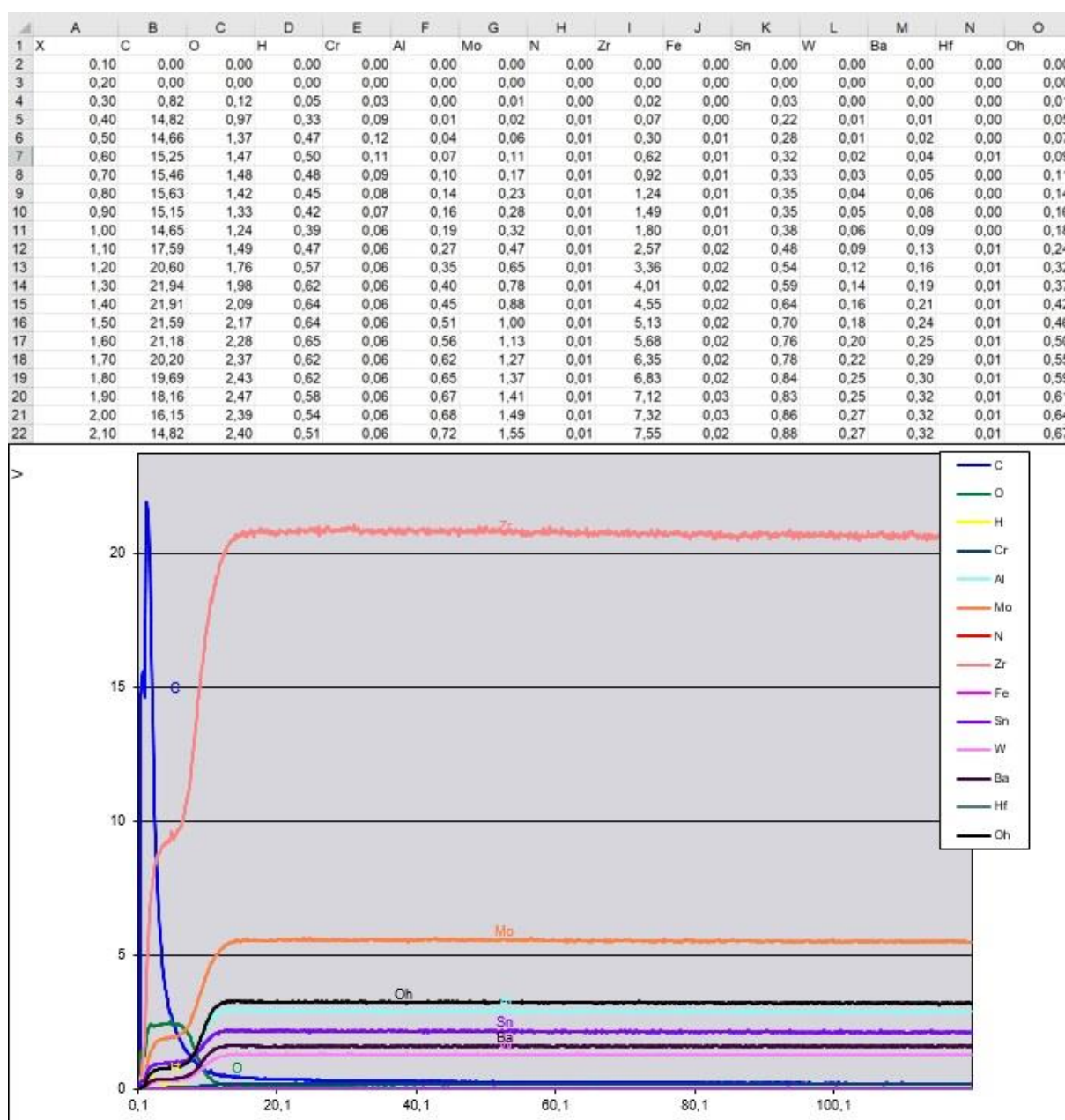
Do badań kinetyki utleniania oraz dyfuzji wodoru użyto metodę spektrometryczną GDOES. Pomiary zostały wykonane urządzeniem HORIBA Scientific GD-Profilier 2TM. Metoda ta umożliwia analizę rozkładu pierwiastków od czoła próbki w głąb materiału. GDOES jest metodą niszczącą polegającą na bombardowaniu czoła próbki (anody) dodatnimi jonami argonu powstałymi w wyniku jonizacji tego gazu i wytwarzaniu się plazmy. W wyniku bombardowania, materiał powoduje napylenie (z ang. *sputtering*) obiektu bombardowanego (z ang. *target*) powodując wybijanie atomów lub cząsteczek analizowanego materiału. Wybite atomy ulegają wzbudzeniu w wysokoenergetycznej plazmie do wyższego poziomu energetycznego. Aby przejść w stan spoczynku, jony emitują fotoelektron o specyficznej dla danego pierwiastka długości fali. Spektrometr analizuje intensywność danej długości fali w funkcji czasu napyłania. Intensywność otrzymanego sygnału jest proporcjonalna do zawartości analizowanych pierwiastków znajdujących się w plazmie. [1]

Parametry pomiaru GDOES są następujące: anoda - średnica 4 mm; ciśnienie - 700 Pa; moc - 30 W. Głębokość krateru oceniano za pomocą profilometru mechanicznego. Przedstawione wykresy pokazują nieskalibrowane dane. Wskaźnik intensywności pierwiastków nie odzwierciedla rzeczywistego ich udziału ilościowego w próbkach. Jednak zmienność sygnałów z czasem (lub głębokością napyłania) jest czułym wskaźnikiem dla względnego rozkładu zawartości pierwiastków w próbkach. Wskaźnik intensywności fal emitowanych z poszczególnych pierwiastków pobierany jest w krótkich odstępach czasu co 0,1 s. które zostały przekształcone na odległość w nanometrach. Linie intensywności są skorelowane z liczbą atomów usuwanych z powierzchni próbki i szybkością napyłania. Wzrost intensywności wskazuje na wzrost udziału danego pierwiastka w próbce, natomiast spadek świadczy o zmniejszeniu tej wielkości w badanym podłożu.



### 3.1.4. Analiza pomiarów

W wyniku pomiarów GDOES otrzymano wartości długości fal emitowanych poprzez wzbudzenie atomów pierwiastków zawartych w podłożu. Pomiar przeprowadzany był co 0,1 sekundy, z czego powstała lista wyników oddzielna dla każdego pierwiastka. Rys. 3.3 pokazuje przykładowe wyniki otrzymane metodą GDOES. Na rysunku przedstawiono listę wartości intensywności dla wykrytych przez maszynę pierwiastków próbki *Zr4\_Ox\_15H\_1*. Wyniki pokazane zostały także jako wykres zależności intensywności od czasu. Na rys. 3.3 pokazano tylko kilka pierwszych wierszy pliku z wynikami.



Rysunek 3.3 – Wykaz wyników otrzymanych po pomiarze próbki *Zr4\_Ox\_15H\_1* metod GDOES.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Podczas badań GDOES napotkano problem z uchwytem próbki. Polegał on na tym, że uchwyt z niedostateczną siłą dociskał próbkę do urządzenia, co powodowało dostęp powietrza do komory z argonem i błędy pomiarowe lub brak pomiaru. Niestety z powodu destrukcyjności metody badawczej próbki, w których wystąpił ten problem, nie mogły zostać poddane ponownym badaniom. Takie pomiary zostały usunięte z wyników, stąd brak kolejności w numeracji i nazewnictwie próbek przedstawionych w spisie w tab. 3.3.

Jak widać na rys. 3.3, w wynikach pojawiły się długości fal, które komputer odczytał jako pochodzące od molibdenu. W stopie pierwiastek ten nie występuje i jest to efekt bardzo zbliżonych długości fal molibdenu i cyrkonu, przez co komputer myli te pierwiastki.

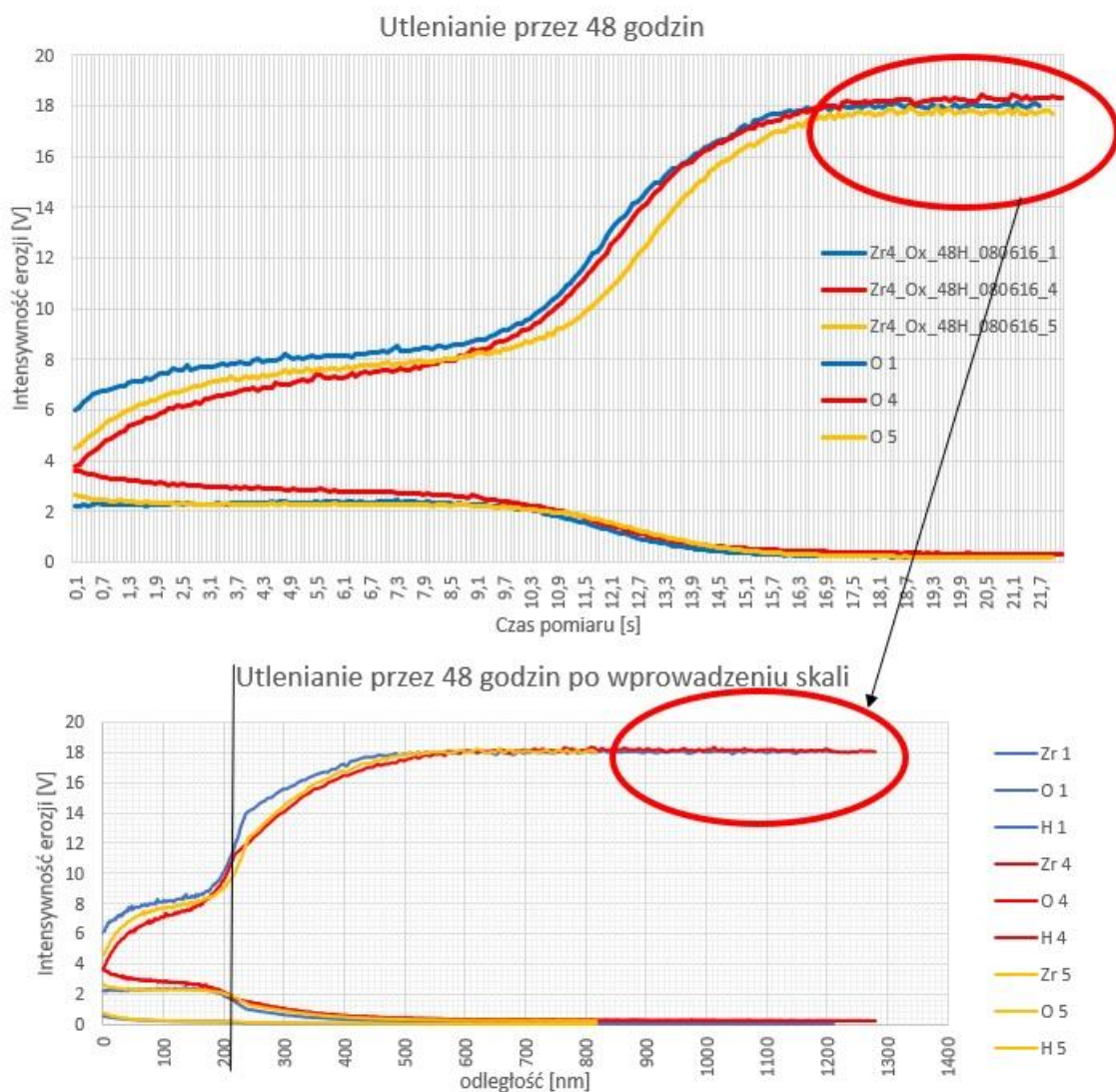
Pomimo dokładnego przygotowania powierzchni poprzez mycie próbek bezpośrednio przed pomiarem etanolem i wodą destylowaną, pozostały na badanej powierzchni zanieczyszczenia reprezentowane przez wysoki pik węgla na początku wykresu reprezentującego czoło próbki.

Na wykresie widać linie wynikowe metali znajdujących się w stopie takie, jak wyraźna linia cyny czy cyrkonu, ale także na początku wykresu linie pierwiastków wchodzących w skład warstwy tlenkowej, jak tlen i wodór. Analiza tych pierwiastków pozwoli na dokładniejsze opisanie kinetyki utleniania oraz prędkości dyfuzji.

Przyrządy GDOES mogą powodować lekkie odchylenia wyników z powodów takich, jak m.in. niewielkie zmiany w spektrometrze optycznym. Odchylenia mogą występować także z powodu tworzenia się luki pomiędzy anodą a próbką lub zanieczyszczeniem atmosfery argonu wewnątrz źródła poprzez dostęp powietrza w momencie usuwania próbki i przy montowaniu nowej otwierając źródło na atmosferę otoczenia [2]. Aby wyniki były jak najbardziej porównywalne, dla każdej próbki zastosowano osobną skalę dla tlenu, wodoru i cyrkonu. Skalę wykonuje się na podstawie wartości intensywności tych pierwiastków z końcowego etapu pomiaru, gdy jest pewność, że głębokość pomiaru jest na tyle duża by nie miało na niego wpływu utlenianie, a powstałe na wykresach linie pierwiastków są już ustabilizowane. Wyniki wszystkich próbek są skalowane w odniesieniu do próbki *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* wykazującej najbardziej stabilny pomiar. Dzięki zastosowaniu skali, wartości intensywności mierzonych elementów w ustabilizowanym regionie posiadają tę samą wartość, co zwiększa porównywalność wyników.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

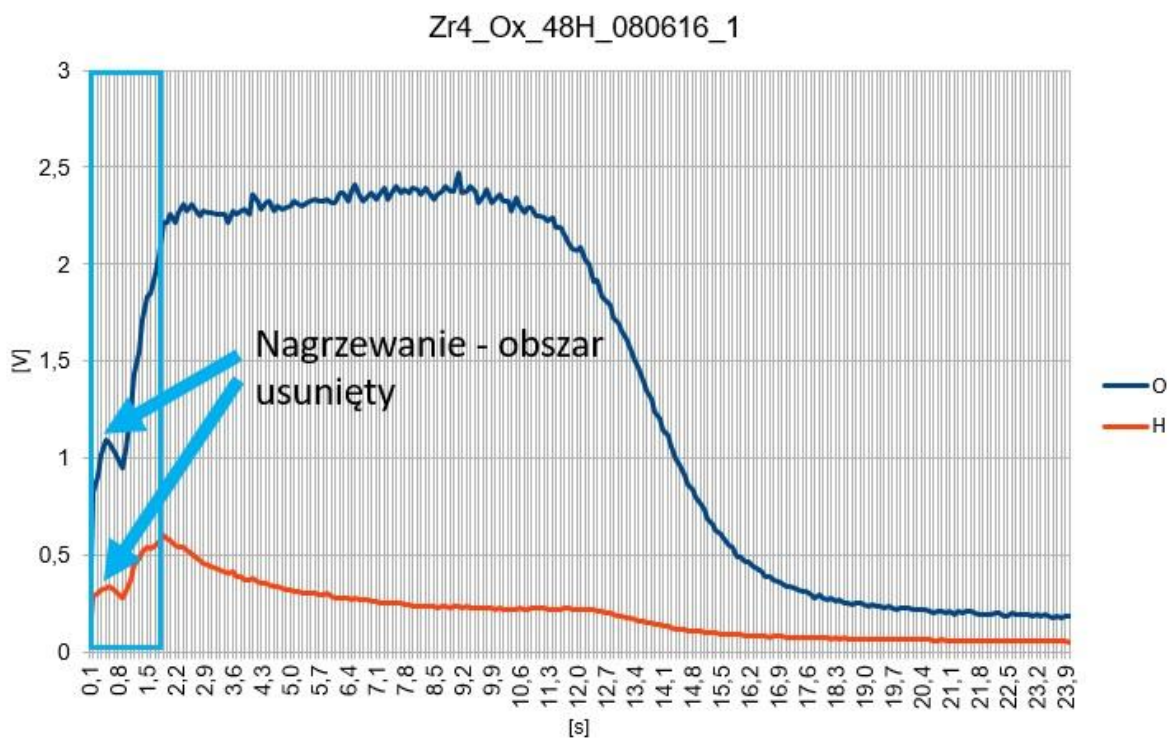
Przykład zaaplikowania skali widoczny jest na rys. 3.4 dla próbek utlenianych przez 48 h. Na rysunku pokazano linie intensywności tlenu oraz cyrkonu, przed i po skalowaniu. Skalę dobrano na podstawie próbki *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* i dla próbek przedstawionych na rys. 3.4 czyli *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_4* i *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5* wynosi kolejno: 1,01 i 0,98 dla cyrkonu; 1,91 i 1,26 dla tlenu; 0,64 i 0,83 dla wodoru. Na rys. 3.4, po skalowaniu, wykres prezentowany jest jako zależność intensywności erozji poszczególnych pierwiastków od odległości od czoła próbki zamiast czasu badania. Transformacja skali osi X opisana została w rozdziale 3.1.5. Pionową linią zaznaczono granicę tlenek/podłoże, której wyznaczenie także opisano w rozdziale 4.1.2.



Rysunek 3.4 – Schematyczna prezentacja skalowania wyników GDOES dla linii cyrkonu próbek utlenianych w 673 K w powietrzu przez 48 godzin, chłodzonych w powietrzu o temperaturze pokojowej.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Wszystkie analizowane próbki ujawniają maksimum intensywności w początkowej fazie pomiaru. Nagły spadek wartości obserwowany jest dla wszystkich pierwiastków we wszystkich próbkach. Wyjaśnieniem tego jest proces nagrzewania urządzenia, który nie dobiegł końca, zanim zaczął się pomiar. Wyniki z początku pomiaru zostały usunięte i za granicę czoła próbki uznaje się moment, w którym linia tlenu wykazuje najwyższą wartość i jest przez pewien czas ustabilizowana. Przykład opisanej obróbki wyników pokazany został na rys. 3.5, na którym zilustrowana jest zależność intensywności od czasu badania dla tlenu i wodoru w próbce *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1*.



Rysunek 3.4 – Obróbka wyników poprzez usunięcie początkowych wyników ze względu na nagrzewanie się urządzenia. Rozkład intensywności pierwiastków w funkcji czasu pokazany dla tlenu oraz wodoru.

### 3.1.5. Szybkość erozji

Wyniki uzyskane metodą GDOES przedstawiają intensywność erozji w funkcji czasu. Pomiary wykonywane są w krótkich odstępach czasu wynoszących 0,1 s. W celu lepszej analizy i prezentacji wyników obliczono współczynnik erozji na każdy okres 0,1 s zarówno dla tlenku, jak materiału podłoża. Obliczenia oparte są na porównaniu próbek utlenionych w identycznych warunkach, ale ze zmienionym czasem analizy GDOES. Próbki utleniano w piecu jednocześnie, w stałej temperaturze 673 K i przez ten sam czas. GDOES jest metodą niszczącą i tworzy krater, którego głębokość zależy od czasu pomiaru, a jego średnica jest związana z rozmiarem użytej anody, w tym badaniu miała ona średnicę 4 mm. Porównanie próbek utlenionych w identycznych warunkach z różnymi wymiarami kraterów było podstawą do obliczenia szybkości erozji.

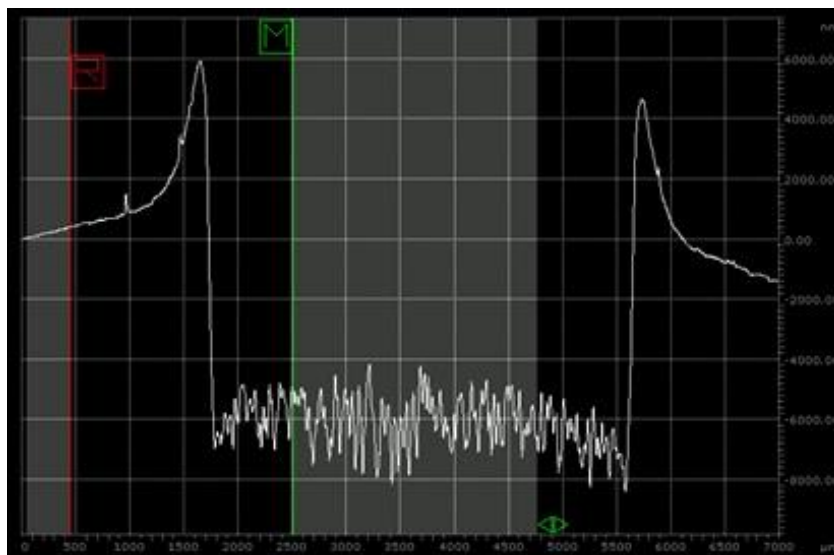
Pomiary głębokości krateru dla obliczeń szybkości erozji wykonano na próbkach utlenianych przez 15 oraz 48 h. Spis próbek, dla których wykonano pomiar profilometrem, przedstawiono w tab. 3.4. Tabela przedstawia nazwę próbki, głębokość krateru po badaniu GDOES oraz czas pomiaru GDOES. Ostatnia kolumna przedstawia czas, w którym na wykresie intensywności w funkcji czasu pomiaru linia cyrkonu osiąga połowę swojej wartości. Miejsce wskazujące połowę wartości intensywności linii cyrkonu oznacza granicę tlenek/podłoże [3].

*Tabela 3.4 – Spis próbek do badań głębokości krateru profilometrem mechanicznym. W kolumnach od lewej przedstawiono kolejno: nazwę próbki; pomiar głębokości krateru; czas pomiaru GDOES oraz czas, w którym linia intensywności cyrkonu osiąga połowę swojej wartości co jest znacznikiem granicy tlenek/podłoże.*

Nazwa próbki	Głębokość krateru [ $\mu\text{m}$ ]	Czas pomiaru GDOES [s]	Czas do osiągnięcia granicy tlenek/podłoże [s]
Zr4_Ox_15H_240516_1	7.75	120	5.8
Zr4_Ox_15H_240516_2	8.65	120	6.7
Zr4_Ox_15H_240516_3	0.45	13	6.8
Zr4_Ox_48H_080616_1	6.07	120	12.5
Zr4_Ox_48H_080616_4	5.60	120	11.6
Zr4_Ox_48H_080616_5	0.73	25	12.6

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Profil próbki określony profilometrem mechanicznym umożliwiający pomiar głębokości krateru przedstawiono na rys. 3.5 na przykładzie próbki *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1*. Na rysunku kolorem szarym zaznaczono obszary, dla których wyznaczono średnie wartości pomiarowe zarówno powierzchni próbki zaznaczonej kolorem czerwonym i literą R, jak i dna krateru oznaczonego kolorem zielonym i literą M. Różnica tych wartości odpowiada głębokości krateru utworzonego po badaniu GDOES.



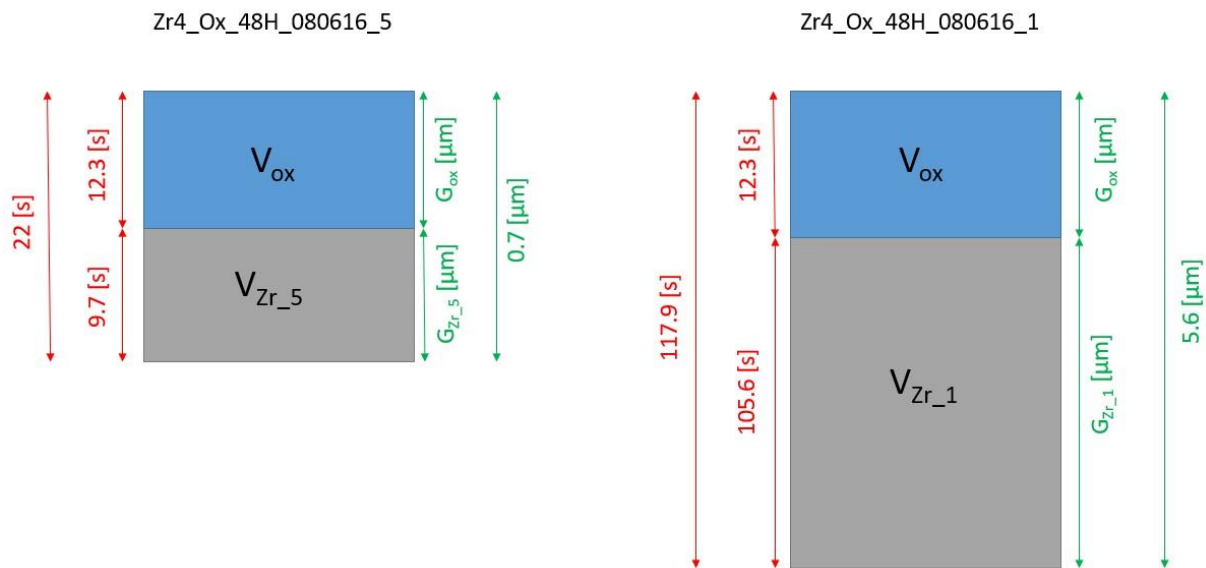
Rysunek 3.5 – Profil próbki *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* wykonany profilometrem mechanicznym po badaniu GDOES trwającym 120 sekund.

Podczas obliczania szybkości erozji założono wytworzenie jednakowej grubości warstwy tlenkowej na próbkach wykonanych z tego samego pręta stopu Zircaloy-4, utlenianych jednocześnie w tym samym piecu, w tej samej temperaturze i przez ten sam czas. Takie założenie umożliwia obliczenie szybkości erozji w warstwie tlenkowej oraz podłożu poprzez porównanie dwóch próbek utlenianych w tych samych warunkach, ale przy różnym czasie badania GDOES i tym samym różnej głębokości krateru.

Obliczanie szybkości erozji warstwy tlenkowej oraz stopu Zircaloy-4 wykonane zostało dla próbek utlenianych przez 15 h i 48 h, gdyż linie intensywności przy najdłużej utlenianych próbkach wykazują największą stabilność w czasie, a powstała warstwa tlenkowa posiada grubość wystarczającą na dokładne określenie granicy tlenek/metal oraz początku warstwy tlenkowej, czyli czoła próbki. Procedura obliczania szybkości erozji pokazana na rys. 3.7 przedstawiona została na przykładzie próbek *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* i *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5*. Obie próbki zostały utlenione jednocześnie, w tych samych

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

warunkach oraz poddane badaniu GDOES o różnym czasie pomiaru, czyli różnym czasie, w jakim próbka jest poddana erozji. Czas badania oraz głębokość powstałego krateru dla próbek *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* i *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5* wynoszą kolejno: 120 s i 5.6  $\mu\text{m}$ ; 25 s i 0.7  $\mu\text{m}$ . Jak widać na rys. 3.6, czas pomiaru GDOES zarówno dla próbki 1, jak i 5 zostały zmniejszone ze względu na odcięcie początku wykresu, tak jak to pokazano na rys. 3.5 i opisano w rozdziale 3.1.4.



Rysunek 3.6 – Schematyczne przedstawienie kraterów wytworzonych po badaniu GDOES próbek *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* i *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5*. Po lewej stronie kraterów, kolorem czerwonym, zaprezentowano czas potrzebny do powstania krateru oraz czas erozji warstwy tlenkowej i stopu po przekroczeniu granicy  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$ . Po prawej stronie, kolorem zielonym, pokazano głębokość kraterów, grubość warstwy tlenkowej oraz dystans od granicy  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$  do dna krateru.

Na rys. 3.7 przedstawiono schematycznie kratery obu próbek z oznaczoną symbolem  $V_{\text{ox}}$  warstwą  $\text{ZrO}_2$ , a symbolem  $V_{\text{Zr}_5}$  i  $V_{\text{Zr}_1}$  stopem Zircaloy-4. Po lewej stronie każdego krateru, kolorem czerwonym, podano czas tworzenia krateru, czyli czas pomiaru GDOES oraz czas, w którym erozja osiągnęła granicę  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$ . Granica ta została wyznaczona na podstawie czasu, po którym linia intensywności cyrkonu osiągnęła połowę swojej wartości. Średnia wyników tych czasów przedstawionych w tab. 3.4 wynosi  $12,3 \pm 0,5$  s. Czas, w którym erozja postępowała od granicy tlenek/podłoże do końca pomiaru, czyli dna krateru, jest wartością wynikową.

Po prawej stronie schematycznych kraterów na rys. 3.6, symbolem  $G$  oznaczone zostały odległości liczone od czoła próbki. Symbolem  $G_{\text{ox}}$  opisana jest grubość warstwy tlenkowej, natomiast symbolami  $G_{\text{Zr}_1}$  oraz  $G_{\text{Zr}_5}$  odległość, na jaką postępowała erozja próbki w stopie

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Zircaloy-4, po przekroczeniu granicy  $ZrO_2/Zr$ . Symbole  $V_{ox}$  i  $V_{Zr}$  oznaczają szybkość erozji kolejno w warstwie tlenkowej oraz stopie Zircaloy-4.

Biorąc za przykład pokazane schematycznie na rys. 3.6 próbki *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1* i *Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5*, można ułożyć zależności pomiędzy poszczególnymi pomiarami i wymiarami pozwalające na obliczanie szybkości erozji:

$$V_{ox} = \frac{G_{ox}}{12.3 \text{ s}} \quad (3.1);$$

$$V_{Zr_5} = \frac{G_{Zr_5}}{9.7 \text{ s}} \quad (3.2);$$

$$V_{Zr_1} = \frac{G_{Zr_1}}{105.6 \text{ s}} \quad (3.3);$$

$$V_{Zr_1} = V_{Zr_5} \quad (3.4);$$

$$G_{ox} + G_{Zr_5} = 0.7 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.5);$$

$$G_{ox} + G_{Zr_1} = 5.6 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.6).$$

Równania (3.1), (3.2), (3.3) pokazują zależność szybkości erozji w warstwie tlenkowej  $V_{ox}$  i w stopie  $V_{Zr}$  od czasów badania oraz odległości, na jaką erodowała próbka w danym odstępie czasu. Równanie (3.4) powstało przy założeniu, że szybkość erozji w stopie jest taka sama zarówno dla jednej, jak i drugiej próbki. Równania (3.5) i (3.6) opisują głębokość krateru jako sumę grubości warstwy tlenkowej i odległości od granicy  $ZrO_2/Zr$  do dna krateru.

Wyniki pomiarów szybkości erozji warstwy tlenkowej oraz Zry-4 wszystkich próbek podczas badania GDOES pokazano w tabeli 3.5. Uśredniając przedstawione w tabeli pomiary ustalono ogólną prędkość erozji w warstwie tlenkowej oraz stopie, które wynoszą kolejno:  $19 \pm 5 \text{ nm/s}$ ;  $62 \pm 9 \text{ nm/s}$ .

Wyniki zostały sprawdzone poprzez porównanie uzyskanej w [4] kinetyki utleniania stopu Zircaloy-4 w temperaturze 673 K w powietrzu. Z wyznaczonej przez autorów kinetyki utleniania wyliczono grubość warstwy tlenkowej, jaka powinna się wytworzyć na stopie po 15 i 48 godz. utleniania wynoszącą kolejno  $0,14 \text{ } \mu\text{m}$  i  $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ . Podstawiając znaną z literatury grubość warstwy tlenkowej do wzorów (4.1) – (4.6) obliczono szybkość erozji próbek, która wyniosła dla warstwy  $ZrO_2$  oraz Zry-4 odpowiednio  $17,5 \pm 4 \text{ nm/s}$  i  $63 \pm 10 \text{ nm/s}$ . Wyniki szybkości erozji obliczone dla grubości tlenu poznane z literatury oraz uzyskane z własnych



### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

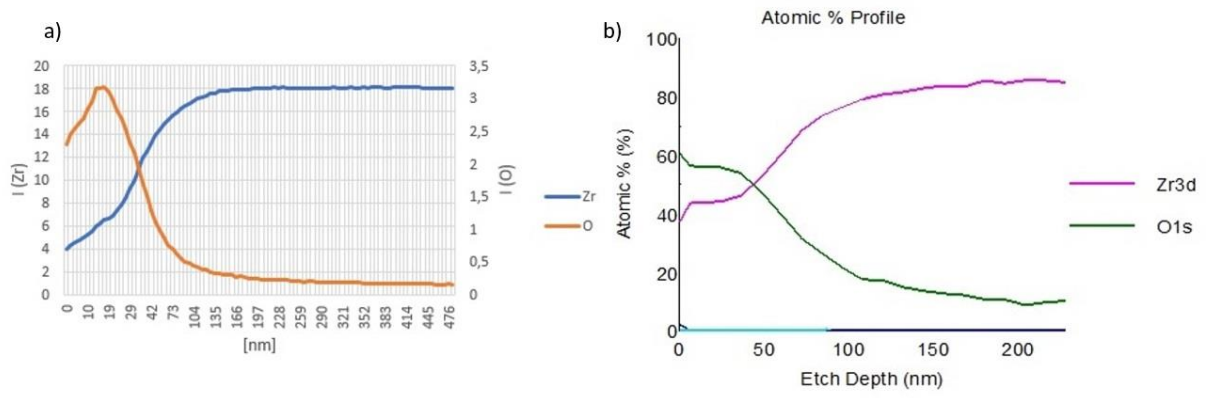
pomiarów są porównywalne i pozwalają stwierdzić poprawność obliczeń, a także umożliwiają zastosowanie konwersji pomiarów GDOES podanych jako czas rozpylania na odległość od czoła próbki.

Tabela 3.4 – wyniki obliczonej szybkości erozji dla próbek utlenianych przez 15 i 48 godzin.

Nazwa próbki	Głębokość krateru [ $\mu\text{m}$ ]	Czas pomiaru GDOES [s]	Szybkość erozji [nm/s]	
Zr4_Ox_15H_240516_1	7.75	118.3	ZrO <sub>2</sub>	19
Zr4_Ox_15H_240516_3	0.45	11.3	Zry-4	68
Zr4_Ox_15H_240516_2	8.65	118.3	ZrO <sub>2</sub>	12
Zr4_Ox_15H_240516_3	0.45	11.3	Zry-4	76
Zr4_Ox_48H_080616_4	5.60	118.2	ZrO <sub>2</sub>	24
Zr4_Ox_48H_080616_5	0.73	22	Zry-4	51
Zr4_Ox_48H_080616_1	6.07	118.2	ZrO <sub>2</sub>	24
Zr4_Ox_48H_080616_5	0.73	22	Zry-4	54

W celu lepszej weryfikacji uzyskanych wyników szybkości erozji, próbkę utlenioną przez 2 h zbadano oprócz GDOES także metodą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Porównanie tych dwóch metod przedstawiono na rys 3.7, na którym pomiar GDOES (rys. 3.7 a) przedstawiono w jednostkach intensywności w funkcji odległości od czoła próbki. Wynik pomiaru metodą XPS (rys. 3.7 b) pokazuje zależność stosunku atomowego tlenu i cyrkonu od odległości w głąb próbki mierzonej od jej czoła. Jak widać z rys. 3.7, odległość, która potrzebna jest do osiągnięcia obszaru o ustabilizowanej wartości cyrkonu (wnętrze próbki) odzwierciedlającej brak wpływu utleniania na próbkę, w obu metodach jest bardzo podobna i można ją oszacować na około 150 nm. Pozwala to na uznanie wyników szybkości erozji w warstwie tlenkowej i stopie Zry-4 jako poprawne i analizować wyniki intensywności pierwiastków zbadane metodą GDOES nie w funkcji czasu pomiaru, lecz w funkcji odległości od czoła próbki.

### 3.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



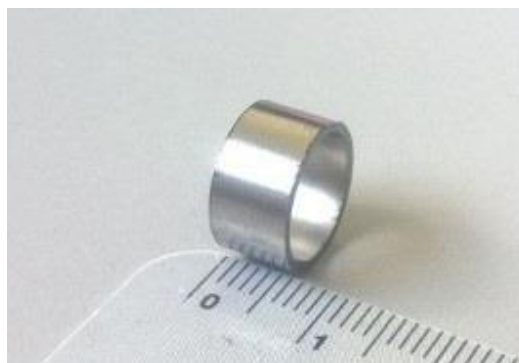
Rysunek 3.7 – Porównanie wyników utleniania w 673 K, w powietrzu przez 2 h analizowane dwiema metodami: a) GDOES; b) XPS.

## 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach (X-Ray Tomography)

### 3.2.1 Materiały i ich przygotowanie

Badania degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach zostały przeprowadzone na stopie Zircaloy-2. Stop został wyprodukowany przez firmę AREVA w postaci rurki o średnicy 12 mm i grubości ścianki 0.77 mm. Skład chemiczny stopu przedstawiono w tabeli 3.6. Skład chemiczny oraz kryteria zawartości dodatków stopowych zostały udostępnione przez producenta. W przedstawionym przez firmę AREVA certyfikacie wyodrębniono także możliwość występowania zanieczyszczeń oraz ich wartości graniczne (tab 3.7).

W celu przygotowania materiału do badań degradacji w wysokich temperaturach rurka została pocięta na próbki o długości 5 mm. Przykładowa próbka pokazana jest na rys. 3.9.



Rysunek 3.9 – Wycięta próbka ze stopu Zircaloy-2 przeznaczona do badania degradacji w wysokich temperaturach.

Każda próbka przed utlenianiem została umyta w strumieniu etanolu, wysuszona ciepłym powietrzem a następnie ponownie umyta w strumieniu wody destylowanej i wysuszona ciepłym powietrzem.

Oprócz analizy tomografią komputerową wszystkie utlenione próbki badano przy użyciu mikroskopu świetlnego. Powierzchnię pod analizę mikroskopową przygotowano przez szlifowanie za pomocą papierów ściernych SiC o gradacji kolejno: #80; #200; #400; #800; #1200; #2400; #4000. Następnie poddano je polerowaniu zawiesiną polerską Colloidal Silica (Super Finishing Suspension 0,03  $\mu\text{m}$ ). Kolejnym krokiem było elektropolerowanie o parametrach: czas – 20 s; temperatura – pokojowa (298 K); natężenie prądu 1 A/cm<sup>2</sup>; roztwór – 70% etanol, 10% gliceryna, 20% HClO<sub>4</sub>.

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

Tabela 3.6 – Skład chemiczny oraz kryteria zawartości pierwiastków stopowych Zircaloy-2 podane przez producenta (AREVA).

Opis	Symbol	Jednostka	Kryteria		Górny pomiar	Środkowy pomiar	Dolny pomiar
			>=	<=			
Cyna	Sn	% masowy	>= 1.20	<= 1.70	1.39	1.39	1.34
Żelazo	Fe	% masowy	>= 0.07	<= 0.20	0.19	0.19	0.17
Chrom	Cr	% masowy	>= 0.05	<= 0.15	0.10	0.10	0.10
Nikiel	Ni	% masowy	>= 0.03	<= 0.08	0.07	0.07	0.07
Tlen	O	ppm	>= 900	<= 1500	1144	1144	1156
Żelazo + Chrom + Nikiel	Fe + Cr + Ni	% masowy	>= 0.18	<= 0.38	0.36	0.36	0.34
Węgiel	C	% masowy	/	<= 0.027	0.014	0.014	0.013
Krzem	Si	% masowy	/	<= 0.012	0.0096	0.0096	0.0089
Cyrkon	Zr	bilans	/	/	/	/	/

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

Tabela 3.7 – Występowanie zanieczyszczeń w stopie Zircaloy-2 oraz ich limity podane przez producenta (AREVA).

Opis	Symbol	Jednostka	Kryteria		Górny pomiar	Środkowy pomiar	Dolny pomiar
Aluminium	Al	% masowy	/	<= 0.0075	0.0021	0.0023	0.0021
Bor	B	% masowy	/	<= 0.00005	< 0.00004	< 0.00004	< 0.00004
Kadm	Cd	% masowy	/	<= 0.00005	< 0.00004	< 0.00004	< 0.00004
Wapń	Ca	% masowy	/	<= 0.0030	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Kobalt	Co	% masowy	/	<= 0.0020	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005
Miedź	Cu	% masowy	/	<= 0.0050	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Hafn	Hf	% masowy	/	<= 0.0100	0.06	0.06	0.06
Wodór	H	% masowy	/	<= 0.0025	0.0004	0.0004	0.0004
Ołów	Pb	% masowy	/	<= 0.0130	< 0.0020	< 0.0020	< 0.0020
Magnez	Mg	% masowy	/	<= 0.0020	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Mangan	Mn	% masowy	/	<= 0.0050	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Molibden	Mo	% masowy	/	<= 0.0050	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Niob	Nb	% masowy	/	<= 0.0100	< 0.0040	< 0.0040	< 0.0040
Azot	N	% masowy	/	<= 0.0080	0.0022	0.0026	0.0025
Tytan	Ti	% masowy	/	<= 0.0050	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Wolfram	W	% masowy	/	<= 0.0100	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Uran	U	% masowy	/	<= 0.00035	< 0.00025	< 0.00025	< 0.00025
Wanad	V	% masowy	/	<= 0.0050	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010

### 3.2.2. Metodyka oraz parametry utleniania

Dotychczas większość prac badawczych było skupionych na utlenianiu i degradacji stopów cyrkonu w wodzie lub parze wodnej, w których wodór może poważnie wpływać na tworzenie się i wzrost tlenków oraz ich ochronne właściwości i rozpuszczalność. Z kolei znacznie mniej badań poświęcono zjawiskom związanym z lokalną degradacją występującą na granicy faz tlenek / podłoże oraz w ich sąsiedztwie po utlenianiu w wysokich temperaturach, typowych dla awarii LOCA (z ang. Loss of Coolant Accident). W warunkach LOCA pręt paliwowy może doświadczyć gwałtownych zmian wymiarowych i pęknięcia związanych z różnicą ciśnień spowodowaną wysoką temperaturą paliwa wewnątrz oraz utratą chłodziwa na zewnątrz koszulki cyrkonowej. Gdy przyjmie się awarię pręta paliwowego, podczas oceny bezpieczeństwa reaktora należy uwzględnić utlenianie zarówno na wewnętrznej, jak i zewnętrznej powierzchni koszulki. Dlatego przeprowadzone w tej części pracy badania miały na celu ilościową charakterystykę intensywności utleniania oraz dekohezję i uszkodzenia na granicy faz tlenek / podłoże. Koszulkę okładzinową przebadano pod kątem intensywności utleniania zarówno powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej, w których występują różne naprężenia szczątkowe, mogące wpływać na procesy utleniania i degradacji. Takie badania są niezbędne do przewidzenia, przynajmniej częściowo, udziału wodoru, intensywności utleniania i zależnego od temperatury uszkodzenia okładziny paliwowej w krytycznych warunkach LOCA. Badania wykonane za pomocą nieniszczącej metody jaką jest tomografia komputerowa, nigdy nie zostały wykonane, a mogą bardzo precyzyjnie scharakteryzować zjawiska powierzchniowe determinowane przez tlen, temperaturę, gradienty temperatury, naprężenia szczątkowe i mikrostrukturę stopu.

Utlenianie przeprowadzono w temperaturach 1273 K i 1373 K w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym w piecu elektrycznym Carbolite ELF 11 / 6b. Próbkę umieszczono w nagrzanym piecu i utleniano przez 30 minut. Po wyjęciu z pieca próbki schłodzono z różną szybkością do temperatury pokojowej, stosując trzy różne media: powietrze, wodę i handlowy olej syntetyczny. Zróznicowanie szybkości chłodzenia pozwala zdefiniować i oddzielić uszkodzenia spowodowane utlenianiem od tego, które spowodowane jest chłodzeniem. Czas schładzania od 1373 K do temperatury otoczenia w powietrzu oszacowano metodą elementów skończonych (MES) na około 2 min. Wykaz próbek analizowanych tomografią komputerową przedstawiono w tabeli 3.8.

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

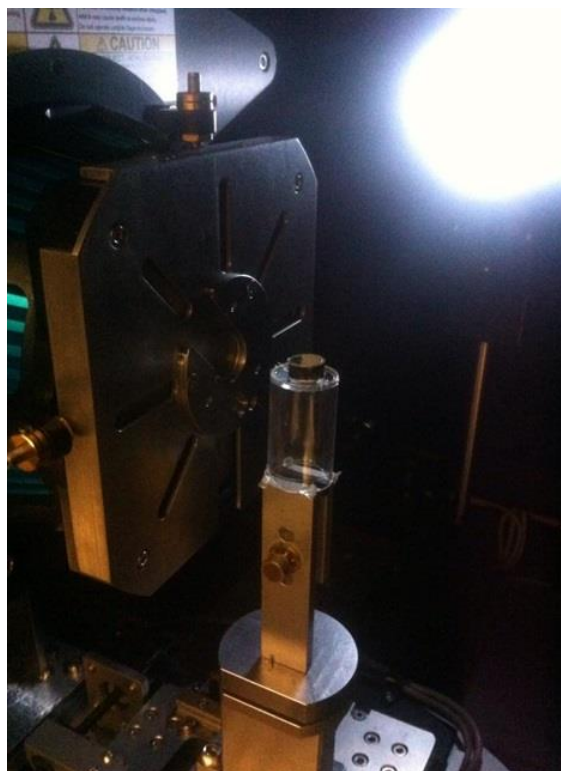
Tabela 3.8 – wykaz próbek użytych w badaniu tomografią komputerową.

Nazwa próbki	Temperatura utleniania [K]	Czas utleniania [min]	Medium chłodzące
<b>1000 pow.</b>	1273	30	powietrze
<b>1000 woda</b>	1273	30	woda
<b>1000 olej</b>	1273	30	handlowy olej syntetyczny
<b>1100 powietrze</b>	1373	30	powietrze
<b>1100 woda</b>	1373	30	woda
<b>1100 olej</b>	1373	30	handlowy olej syntetyczny
<b>czysta</b>	Próbka porównawcza, zeskanowana bez utleniania		

Metodę tomografii rentgenowskiej wybrano ze względu na jej wysoką rozdzielczość przy równoczesnej nieniszczącej formie, tj. badanie tlenków cyrkonu bez przerywania ich ciągłości. Rozdzielczość zastosowana w testach wynosiła ogólnie 14  $\mu\text{m}$  a dla dokładniejszych badań poważnie uszkodzonych próbek rozdzielczość została zmieniona na 1,4  $\mu\text{m}$ . Testy wykonano za pomocą tomografu X-ray Versa XRM-500 (Zeiss-Xradia) oraz tomografu Microtomographe X GE V/TOME/SX. Przykład skanowania wraz z umiejscowioną wewnątrz próbką pokazanego na rys. 3.10. Parametry skanu dla wokseli o wymiarze 14  $\mu\text{m}$  wynosiły: napięcie źródła promieniowania 150 kV, moc 10 W, czas ekspozycji 6 s, powiększenie 0,39x, filtr źródła HE3. Parametry skanu dla wokseli o wymiarze 1,4  $\mu\text{m}$  wynosiły odpowiednio: 150 kV, 10 W, 50 s, 4x; HE5. Dla obu wartości powiększenia zarejestrowano 1600 projekcji.



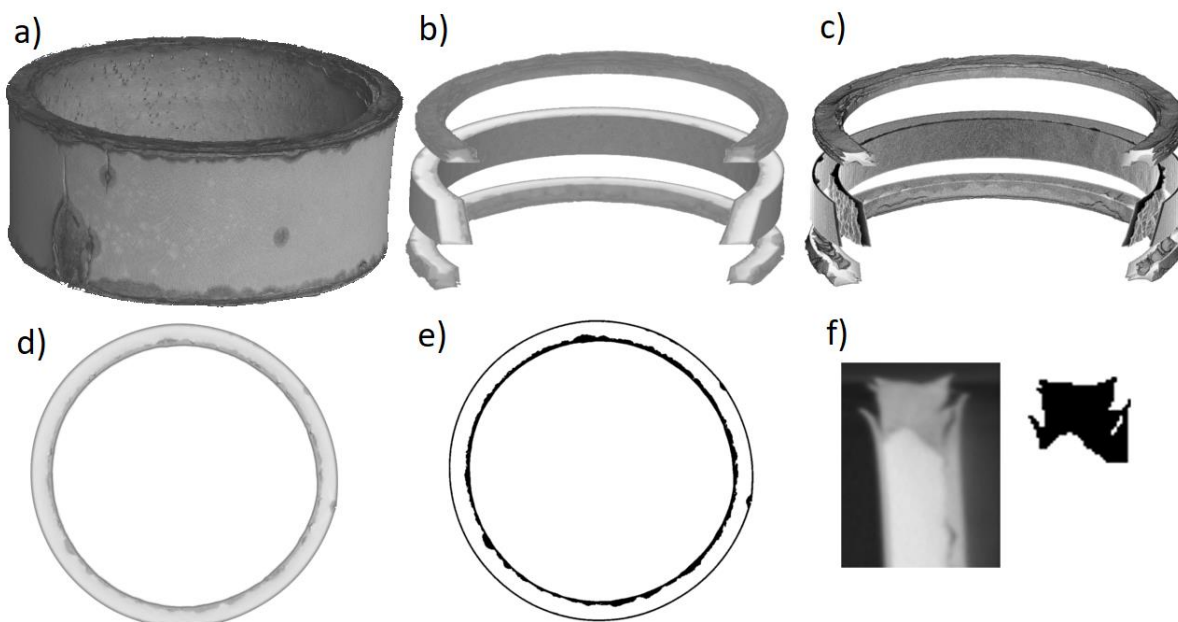
### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach



Rysunek 3.10 – przykład skanowania próbki utlenionej w 1373 K tomografem X-ray Versa XRM-500 (Zeiss-Xradia).

Tomografię wykonano dla każdej utlenionej próbki oraz w celach porównawczych dla jednej nieutlenionej. Uzyskane obrazy analizowano za pomocą programu *ImageJ* pod względem nieciągłości materiałowych, geometrii pęknięć warstw tlenkowych, struktury faz występujących w systemie oraz kinetyki utleniania. Ogólne oględziny wykazały, że we wszystkich przypadkach próbek zarówno utlenianych w 1273 K jak i w 1373 K, grubość tlenku różni się pomiędzy bocznymi powierzchniami koszulki a poprzecznymi (górnymi i dolnymi – w miejscu cięcia). Aby uniknąć wpływu tej różnicy na obliczenia kinetyki utleniania kwantyfikacja utlenionych próbek została oparta na 100 plastrach (1400  $\mu\text{m}$  wysokości) wydzielonych ze środkowej części zeskanowanej rurki i na 80 plastrach (wysokość 1120  $\mu\text{m}$ ) dla górnej i dolnej części. Rys. 3.11 ilustruje procedurę badania. Na rys. 3.11 b), c) pokazano trzy opisane powyżej części próbki i tylko warstwę tlenkową wyodrębnioną z tych segmentów. Widok poprzecznego przekroju poprzecznego i jego binarnego obrazu pokazano na rys. 3.11 d), e) natomiast przekrój wzdłużny zobrazowano na rys. 3.11 f).

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach



Rysunek 3.11 – Schemat procedury badania metodą tomografii komputerowej; a) ogólny widok skanu próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu; b) oddzielone strefy utlenionej koszulki cyrkonowej; c) oddzielone strefy z wydzielonym tlenkiem; d) widok pojedynczego plastra przedstawiający przekrój poprzeczny koszulki; e) obraz binarny pojedynczego plastra przekroju poprzecznego, widoczny zewnętrzny i wewnętrzny tlenek; f) pionowy przekrój koszulki z jego obrazem binarnym przedstawiający tlenek powstały w górnej części próbki (w miejscu cięcia).

Obliczenia objętości i grubości warstwy tlenkowej oparto na środkowej sekcji zawierającej 100 plasterów. Ustalono progową wartość skali szarości i uzyskano binarne obrazy układu tlenek-podłoże. Objętości tlenku i podłoża obliczono na podstawie objętości pojedynczego woksela wynoszącą  $2744 \mu\text{m}^3$  dla rozdzielczości skanu  $14 \mu\text{m}$  na woxsel. Sekcja zawierająca 100 plasterów nieutlenionej cyrkonowej rurki miała objętość  $40.1 \text{ mm}^3$ , zewnętrzna powierzchnia  $53.6 \text{ mm}^2$  a wewnętrzna powierzchnia  $46.6 \text{ mm}^2$ . Do dalszych obliczeń przyjęto wartość gęstości tlenku  $5.56 \text{ g / cm}^3$ .

Wszystkie utlenione próbki zostały poddane badaniu powierzchni przekroju poprzecznego wykonanego przy użyciu mikroskopu świetlnego. Powierzchnię polerowano za pomocą papieru ściernego o gradacji 4000 jako ostatniego, a następnie wypolerowano elektrochemicznie.

### 3.2.3. Oddzielanie tlenu (obróbka plików)

Tomograf:

1. Versa XRM-500 (Zeiss-Xradia)
2. Microtomographe X GE V/TOME/SX

Rozdzielczość – 14  $\mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$

Rodzaj plików otrzymanych po skanowaniu:

1. Lista plików graficznych (image sequence) \*.tiff
2. Jeden plik \*.vol

Program do obróbki plików – ImageJ

Pliki zostały zaimportowane do programu ImageJ w wyniku czego otrzymano stos pojedynczych obrazów \*.tiff pochodzących z tomografu Versa XRM-500, bądź pojedynczą bryłę obrazującą całą próbkę z tomografu GE V/TOME/SX, która została podzielona na 'stos' plików graficznych \*.tiff, tak jak w przypadku pierwszego tomografu. Każdy plik \*.tiff dalej nazywany plasterem (z ang. slice) składa się z wokseli o rozmiarach 14x14x14  $\mu\text{m}$ . Woksele, w zależności od danych z detektorów zawierających informacje na temat pochłaniania promieniowania przez poszczególne elementy składowe obiektu, przyjmują różną skalę szarości co pozwala na odseparowanie wokseli tlenu od wokseli Zircloy-2. W tabeli 3.9 przedstawiono wszystkie analizowane próbki oraz użyty tomograf.

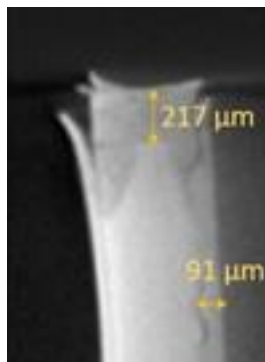
Tabela 3.9 – Spis analizowanych próbek wraz z rodzajem tomografu, którym były skanowane.

Próbka z medium chłodzenia	1273 K powietrze	1273 K woda	1273 K olej	1373 K powietrze	1373 K woda	1373 K olej
Tomograf	GE V/TOME/SX	Versa XRM-500	GE V/TOME/SX	Versa XRM-500	GE V/TOME/SX	GE V/TOME/SX

Po pierwszych oględzinach skanów okazało się, że kinetyka utleniania na bocznych ścianach koszulki cyrkonowej jest inna niż na powierzchni poprzecznej powstałej w wyniku cięcia próbki, co przedstawia rys. 3.12. Grubość tlenu powstałego na powierzchni przekroju

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

poprzecznego w miejscu cięcia próbki jest ponad 2 razy większa niż na ścianach bocznych, zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej.

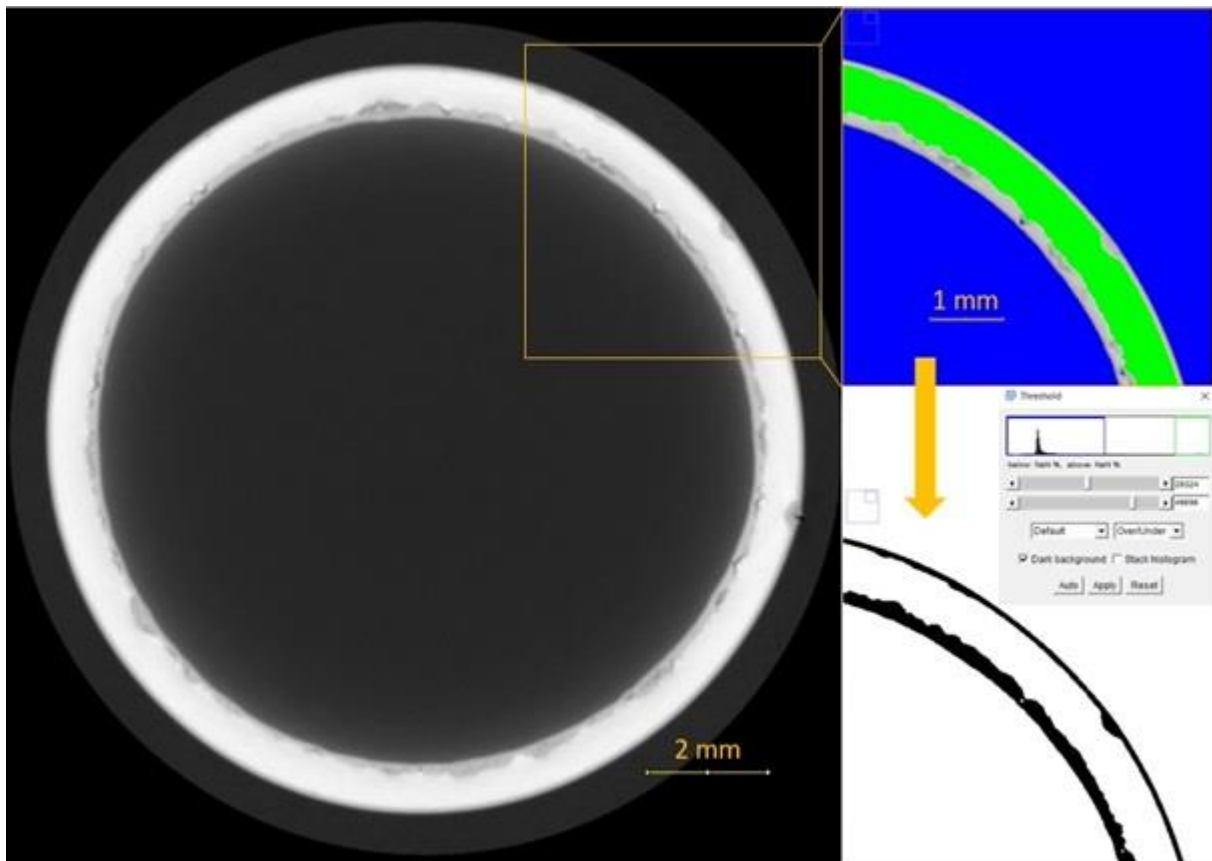


Rysunek 3.12 – Różnica w kinetyce utleniania pomiędzy szczytem próbki (w miejscu cięcia) a powierzchnią boczną. Różnica pokazana na przykładzie próbki utlenianej w 1373 K, chłodzonej w oleju.

Aby uniknąć wpływu odmiennej kinetyki utleniania, analiza objętości tlenu została przeprowadzona na 100 środkowych plastrach skanu. Wyodrębniony fragment został przedstawiony na rys. 3.11.

Analizowany obszar wynosi  $100 \times 14 \mu\text{m} = 1400 \mu\text{m}$  wysokości próbki. Każdy plaster poddany został obróbce wydzielenia wokseli o skali szarości obrazującej tlenek oraz nieutleniony fragment koszulki cyrkonowej. Polega ona na wyodrębnieniu zakresu skali szarości, która zostaje usunięta z obrazu. Wynikiem tej obróbki, zwanej *threshold*, są obrazy binarne zawierające czarne i białe woksele. Na podstawie *threshold'u* ze skanu zostały wydzielone 3 segmenty: tlenek wewnętrzny, tlenek zewnętrzny oraz nieutleniona część stopu. *Threshold* zaaplikowany był dla każdego ze 100 plastrów. Następnie na podstawie histogramu możliwe było zliczenie wszystkich wokseli reprezentujących poszczególne komponenty koszulki cyrkonowej (tlenek, metal). Przeprowadzenie takiej obróbki dla każdej z utlenionych i zeskanowanych próbek pozwoliło na objętościowe przedstawienie wytworzonych tlenków zewnętrznych i wewnętrznych. Próbki badane tomografem Versa XRM-500 pozwalały na dokładne oddzielenie wokseli tlenu. Jak pokazano na rys. 3.13 różnica skali szarości pomiędzy tlenkiem a metalem jest wyraźna i przyjęte wartości graniczne pozwoliły na precyzyjne przyjęcie granicy pomiędzy tlenkiem a rdzeniem rurki cyrkonowej.

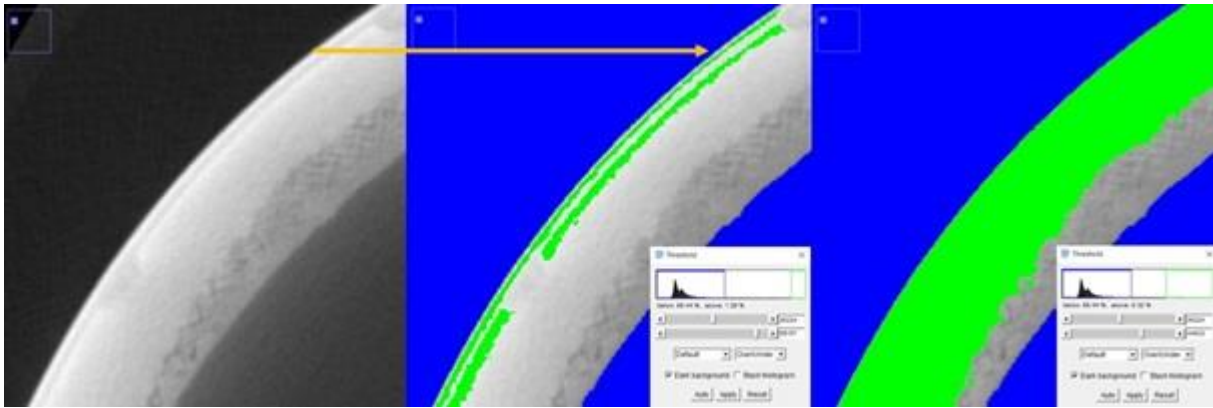
### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach



Rysunek 3.13 – Schemat obróbki obrazu metodą 'threshold', którą uzyskane zostały binarne obrazy umożliwiające zliczanie wokseli tlenku. Pokazane na przykładzie próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu.

Dla skanów pochodzących z tomografu GE V/TOME/SX wydzielenie wewnętrznego tlenku odbyło się w taki sam sposób jaki został opisany wcześniej, dla tomografu Versa XRM-500. Jednak na zewnętrznej części próbki występowała aberracja uniemożliwiająca dokładne rozdzielanie wokseli tlenku zewnętrznego od części rurki nieutlenionej. Najbardziej zewnętrzne woksele tlenku posiadały inny zakres skali szarości niż pozostałe woksele tlenku. Powodowało to oddzielenie tlenku zewnętrznego od koszulki cyrkonowej jednym zakresem wartości granicznych *thresholdu* niemożliwym. Aberracja oraz przykład *thresholdu* próbki skanowanej tomografem GE V/TOME/SX przedstawiono na rys. 3.14. Wyraźnie widoczny jaśniejszy pierścień wokseli w zewnętrznej części tlenku uniemożliwia objęcie całego tlenku jednym zakresem *thresholdu*. Granica tlenek / metal została wyznaczona ręcznie poprzez narysowanie linii, od której została odcięta część obrazu. Takie rozgraniczenie zostało wykonane na jednym plastrze. Żeby narysowana linia przebiegała na granicy tlenek / metal na wszystkich 100 plastrach, każdy kolejny plaster musiał leżeć w pozycji osiowej do poprzedniego.

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach



Rysunek 3.14 – Threshold z zaznaczoną strzałką aberracją w próbce zeskanowanej tomografem 'GE V/TOME/SX'. Pokazane na przykładzie próbki utlenionej w 1373 K chłodzonej w wodzie.

Ze względu na umiejscowienie w skanerze, rurki cyrkonowe zostały zeskanowane pod pewnym kątem. Żeby zapewnić odpowiednie położenie kolejnych plastrów skany zostały obrócone. Przykład takiego obrotu przedstawia rys. 3.15.

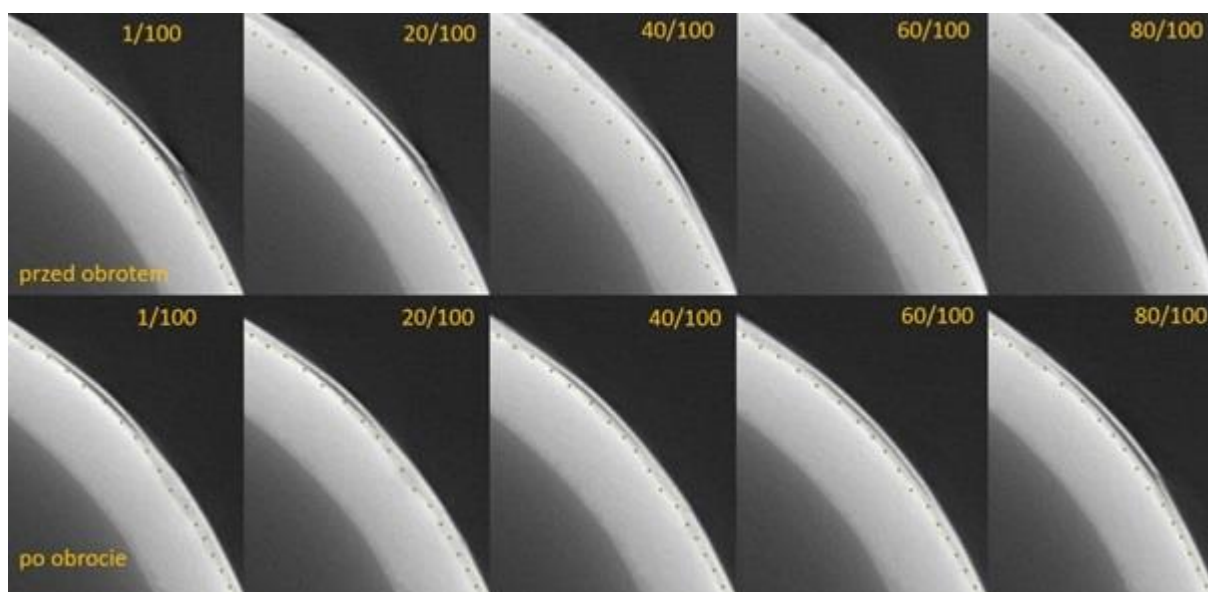


Rysunek 3.15 – Obrót skanu w celu uzyskania osiowego położenia kolejnych plastrów. Obrót pokazany na przykładzie próbki utlenianej w 1273K przez 30 min i chłodzonej w powietrzu.

W wyniku obrotu ręcznie narysowana linia na pierwszym plastrze, która oddziela tlenek zewnętrzny od koszulki cyrkonowej przebiegała na granicy tlenek / metal na każdym

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

kolejnym plastrze. Rysunek 3.16 prezentuje różnicę przebiegu linii granicznej tlenek / metal na kolejnych plastrach przed obrotem oraz po obrocie próbki. Jak pokazano w górnym wierszu, przez nachylenie próbki, linia podziału z każdym kolejnym plasterem oddala się od prawdziwej granicy tlenku z koszulką. Poprzez obrót i zarazem osiowe ustawienie kolejnych plastrów linia przebiega na granicy w każdym kolejnym plastrze, co pokazano w dolnym wierszu. Wiąże się to z marginesem błędu, który w przypadku takiej modyfikacji jest nie do uniknięcia. W przypadku wystąpienia pęknięcia w warstwie tlenkowej podczas którego zachodzi tzw. korozja guzowata i lokalny wzrost grubości warstwy tlenkowej, niemożliwe jest dokładne odwzorowanie takiej sytuacji ręczną metodą pokazaną na rysunku.

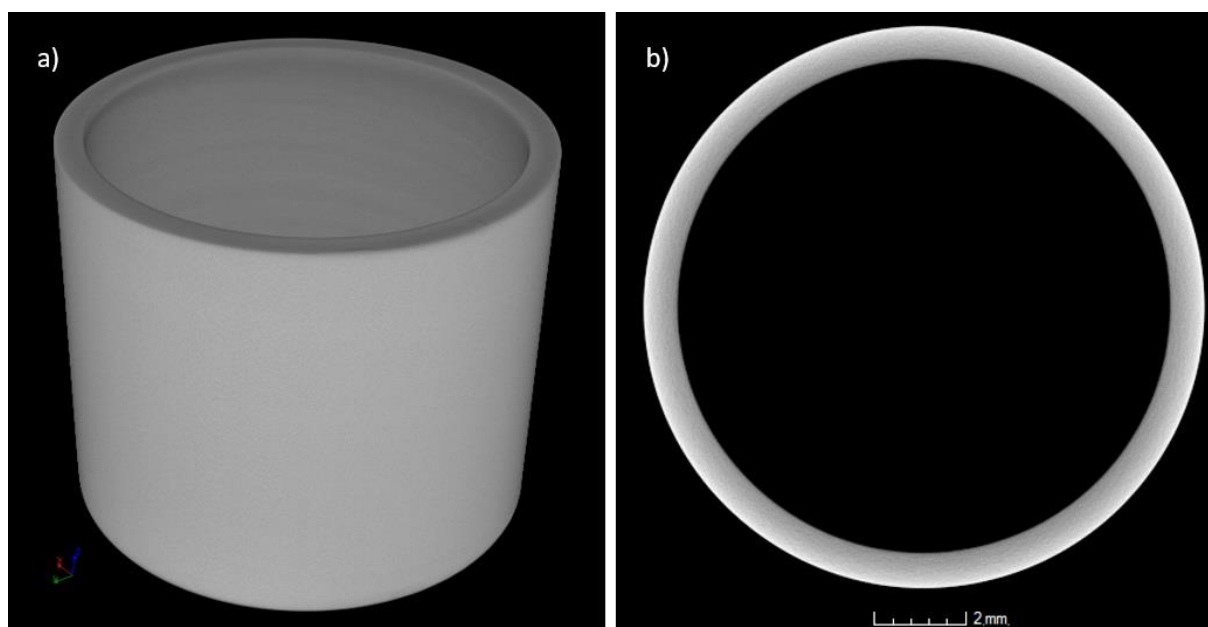


Rysunek 3.16 – Porównanie przebiegu linii granicznej oddzielającej tlenek zewnętrzny od koszulki cyrkonowej przed obrotem próbki oraz po obrocie. Górny wiersz przedstawia co 20 plaster ze 100 środkowych z naniesioną linią podziału. Dolny wiersz przedstawia co 20 plaster ze 100 środkowych po obrocie próbki z naniesioną linią podziału. Zmiana pokazana na przykładzie próbki utlenianej w 1273 K, chłodzonej w oleju.

Ręczna metoda została zastosowana jedynie w przypadku rozdzielenia zewnętrznego tlenku. *Threshold* działa poprawnie dla obu tomografów podczas analizy wewnętrznej warstwy tlenkowej dzięki czemu możliwe było dokładne przeanalizowanie i zmierzenie pustek i wybrzuszeń występujących w próbkach utlenianych w 1373 K.

### 3.2.4. Obliczanie objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyki utleniania

Na podstawie analizy opisanej w poprzednim rozdziale 3.2.3 przeprowadzono obliczenia mające na celu próbę ujęcia ilościowego wytworzonej warstwy tlenkowej. Zostało to wykonane w celu porównania kinetyki utleniania stopu Zircaloy-2 w 1273K oraz w 1373K. Stop otrzymano od producenta (Sandvik) w postaci rurki o wymiarach: 12.2 mm; 10.6 mm; 0.79 mm przedstawiających kolejno: średnicę zewnętrzną, średnicę wewnętrzną oraz grubość ścianki. Rurkę pocięto na próbki o długości około 5 mm. Dla porównania wszystkich utlenionych próbek analizie poddano jedynie środkowy wycinek każdej z nich o długości 1400  $\mu\text{m}$ , jak opisano w rozdziale 3.2.3. Jako próbkę referencyjną przyjęto odcinek nieutlenionej koszulki Zircaloy-2 o długości około 10 mm, który także został przeskanowany tomografem w celu ustalenia czy nie występują w nim wady materiałowe. Skan nieutlenionej koszulki cyrkonowej przedstawiono na rys. 3.17. Obraz nie wykazał uszkodzeń materiałowych ani odkształceń. Fragment nieutlenionej rurki o wysokości 1400  $\mu\text{m}$  posiada kolejne wymiary: objętość = 40.11  $\text{mm}^3$ ; powierzchnia całkowita = 100.23  $\text{mm}^2$ ; powierzchnia zewnętrzną = 53.63  $\text{mm}^2$  i powierzchnia wewnętrzną = 46.60  $\text{mm}^2$ .



Rysunek 3.17 – Skan koszulki cyrkonowej nie poddanej utlenianiu: a) całościowy skan; b) przekrój poprzeczny.

W każdej utlenionej próbce zmierzone zostały trzy elementy: tlenek zewnętrzny, tlenek wewnętrzny oraz nieutleniona część rurki. Środkowy wycinek każdej próbki o wysokości 1400



### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

$\mu\text{m}$  poddano obróbce obrazu opisanej w rozdziale 3.2.3. Obróbka umożliwiła zliczenie za pomocą histogramu liczby wokseli każdej części, co przedstawiono w tab. 3.10.

Tabela 3.10 – Zmierzona liczba wokseli oraz jej odzwierciedlenie w objętości tlenków wewnętrznych, zewnętrznych oraz części koszulki cyrkonowej, która nie uległa utlenieniu.

Próbka i medium chłodzenia	Liczba wokseli oraz objętość tlenku zewnętrznego		Liczba wokseli oraz objętość tlenku wewnętrznego		Liczba wokseli oraz objętość koszulki cyrkonowej która nie uległa utlenieniu		Całkowita ilość wokseli oraz objętość utlenionej koszulki cyrkonowej	
	woksele	V [mm <sup>3</sup> ]	woksele	V [mm <sup>3</sup> ]	woksele	V [mm <sup>3</sup> ]	woksele	V [mm <sup>3</sup> ]
1273K pow.	2174993	5,97	1807169	4,96	11937458	32,76	3982162	10,93
1273K wod.	2342374	6,43	2931147	8,04	10251727	28,13	5273521	14,47
1273K olej	2256559	6,19	3366246	9,24	10686879	29,32	5622805	15,43
1373K pow.	2121473	5,82	3218786	9,49	10813137	29,67	5340259	14,65
1373K wod.	1994079	5,47	3884703	10,66	10980790	30,13	5878782	16,13
1373K olej	2107731	5,78	3581800	9,83	10900413	29,91	5689531	15,61

W tabeli 3.10 oprócz zmierzonej liczby wokseli przedstawiono objętość poszczególnych części. Zostało to obliczone na podstawie znanej rozdzielczości skanu – 14  $\mu\text{m}$  opisującej wymiary poszczególnego wokseli wynoszące  $14 \times 14 \times 14 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Otrzymując objętość poszczególnego wokseli o wartości  $2744 \mu\text{m}^3$ , można łatwo wyliczyć objętość każdej części za pomocą zależności  $V = (X * 2744) * 10^{-9} \text{mm}^3$ , gdzie X opisuje liczbę wokseli poszczególnych części.

Na podstawie wyników podanych w tabeli 3.10 obliczona została grubość tlenków w oparciu o powierzchnię nieutlenionej próbki oraz zmierzonej objętości:

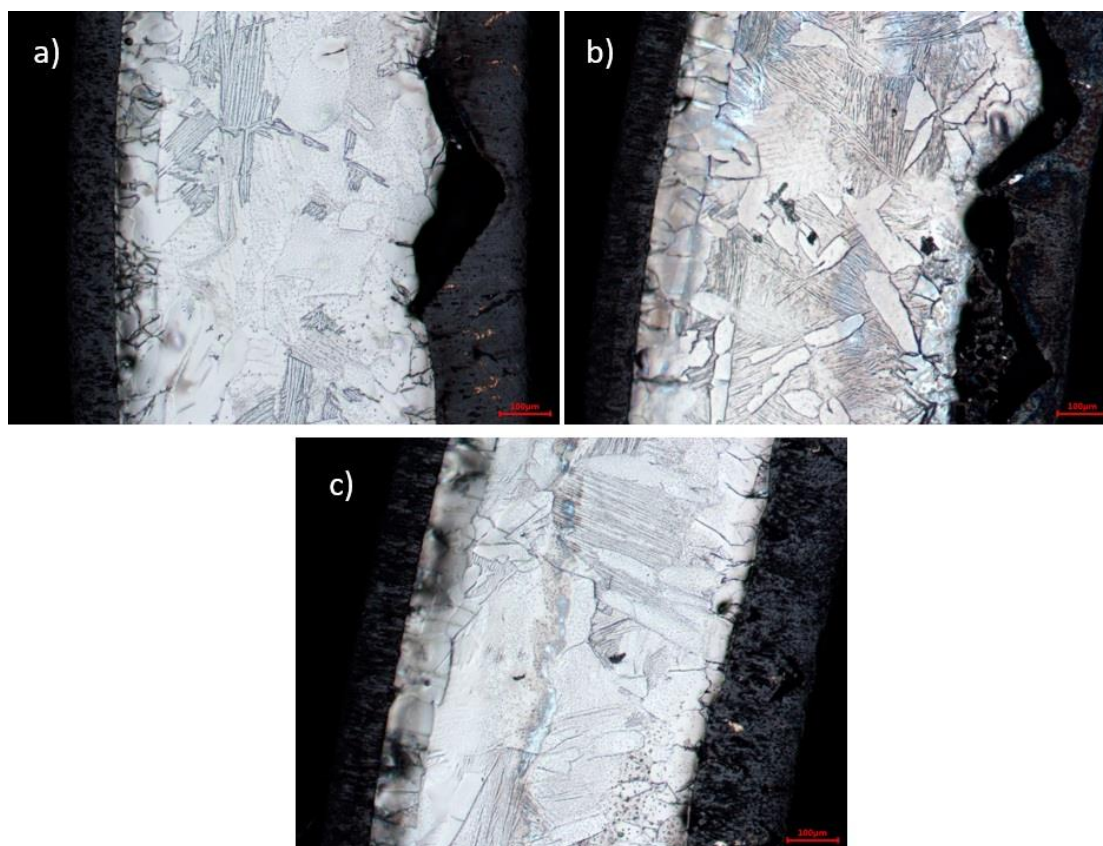
$$\text{grubość tlenku} = \text{objętość tlenku} / \text{powierzchnia}.$$

Medium chłodzenia próbek po utlenianiu nie może mieć wpływu na grubość warstwy tlenkowej więc dla wszystkich próbek utlenianych w tej samej temperaturze można podać średnią wartość grubości tlenku, która dla utleniania w temperaturze 1273 K wynosi  $159 \pm 47 \mu\text{m}$  oraz  $116 \pm 4 \mu\text{m}$  odpowiednio dla wewnętrznej i zewnętrznej warstwy tlenkowej. Na próbkach utlenionych w 1373 K powstały tlenki o grubości  $214 \pm 14 \mu\text{m}$  na powierzchni wewnętrznej i  $106 \pm 4 \mu\text{m}$  na zewnętrznej ścianie. Nawet biorąc pod uwagę błąd pomiaru wyrażony przez odchylenie standardowe, utlenianie w wyższej temperaturze prowadzi do

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

powstania oczekiwanej, większej średniej grubości warstwy tlenkowej. Wartość ta jest zdecydowanie większa dla tlenku wewnętrznego niż zewnętrznego.

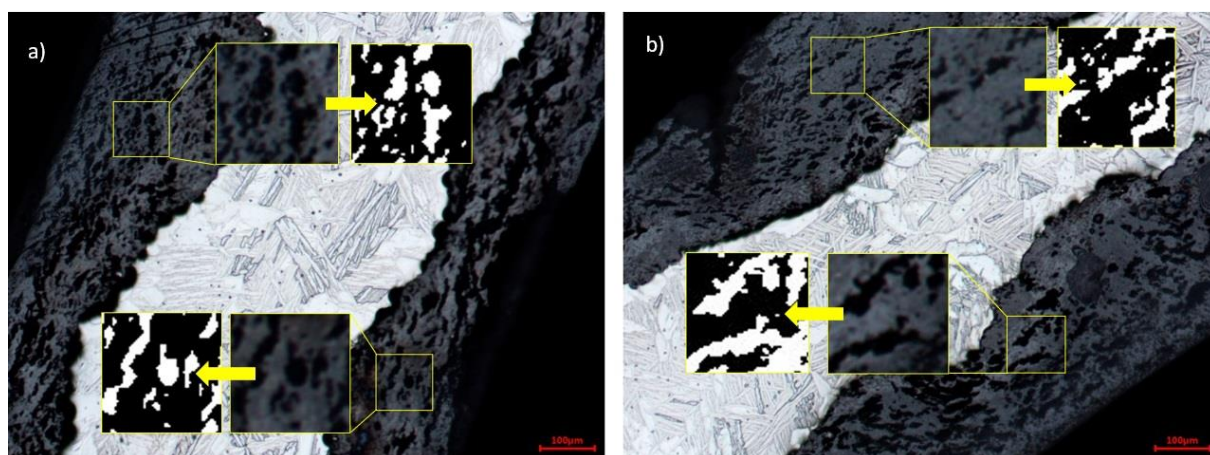
Każda analizowana próbka oprócz skanowania tomografem została zweryfikowana badaniem mikroskopowym. Koszulki cyrkonowe po utlenianiu poddano szlifowaniu papierami ściernymi o gradacji do 4000 oraz polerowaniu elektrolitycznemu. Zdjęcia mikroskopowe potwierdziły informacje literaturowe, które opisują różnicę w kinetyce utleniania pomiędzy 1273 K a 1373 K. W temperaturze 1273 K zachodzi zmiana kinetyki z sub-parabolicznej na liniową, podczas gdy w temperaturze 1373 K nie zachodzi taka przemiana. Skutkiem tej przemiany jest powstanie porowatego tlenku, co pokazują zdjęcia mikroskopowe wykonane na próbkach chłodzonych w oleju i powietrzu przedstawione kolejno na rys. 3.19a), b). Warstwa tlenkowa powstała w 1373 K jest ciągła dla wszystkich analizowanych próbek co obrazuje rys. 3.18. Zaobserwować można jedynie niewielkie podłużne rysy, które statystycznie można pominąć. Na rys. 3.18 a), b), c) pokazano zdjęcia mikroskopowe próbek chłodzonych odpowiednio w powietrzu, wodzie i oleju o temperaturze pokojowej.



Rysunek 3.18 – Zdjęcia mikroskopowe próbek utlenionych w 1373 K i chłodzonych w a) powietrzu; b) wodzie; c) oleju.

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

Ponieważ pęknięcia warstw utworzonych w 1273 K są zbyt małe, przez co nie są widoczne na skanach tomograficznych, potrzebna jest korekta wyliczonej w poprzednim akapicie objętości warstwy tlenkowej, która zakłada, że wszystkie zliczone woksele reprezentują tlenek. Aby skorygować wyniki obliczono procentowy udział pęknięć w warstwie tlenkowej na podstawie zdjęć mikroskopowych. Zdjęcia mikroskopowe zostały wykonane w 3 różnych miejscach przekroju poprzecznego każdej próbki utlenionej w 1273 K i poddane analizie obrazu w programie ImageJ. Z każdego zdjęcia pobrane zostały dwa obszary o powierzchni 0.01 mm<sup>2</sup> każde i zamienione na obrazy binarne widoczne na rys 3.19.



Rysunek 3.19 – Zdjęcie mikroskopowe próbki utlenionej w 1273K, chłodzonej: a) w oleju; b) w powietrzu z pokazanymi pęknięciami w warstwie tlenkowej i obszarami, które posłużyły do ustalenia jaką część tlenu zajmują pęknięcia.

Z obrazów binarnych zliczono czarne piksele obrazujące strukturę ZrO<sub>2</sub>. W tabeli 3.11 przedstawiono ilość pikseli ZrO<sub>2</sub> w każdym obranie binarnym oraz ich średnią wraz z odchyleniem standardowym.

Tabela 3.11 – Liczba pikseli ZrO<sub>2</sub> i z dwóch próbek obrazu dla każdego z trzech zdjęć mikroskopowych wykonanych na utlenionych w 1273 K koszulkach cyrkonowych i chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju o temperaturze pokojowej.

Medium chłodzenia	Liczba pikseli ZrO <sub>2</sub> w próbce obrazu o powierzchni 0.01 mm <sup>2</sup> w trzech zdjęciach mikroskopowych						Średnia liczba pikseli ZrO <sub>2</sub>	
	1	2	3	1	2	3	śr.	Δ śr.
powietrze	2930	2514	2904	2730	2471	2598	2692	197
woda	2362	2614	2531	2674	2805	2493	2580	154
olej	2579	2440	2592	2865	2428	2416	2553	171

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

Wiedząc, że pobrana próbka obrazu o polu powierzchni 0.01 mm<sup>2</sup> składa się z 3364 pikseli wyliczono pole powierzchni jednego piksela, które wynosi 2.97 μm. Pozwoliło to ustalić średnią powierzchnię jaką zajmuje ZrO<sub>2</sub> w pobranej próbce obrazu co odzwierciedla procentowy udział ZrO<sub>2</sub> w całej objętości tlenku. Wyniki analiz pobranych próbek obrazu przedstawiono w tabeli 3.12.

Tabela 3.12 – Średnia liczba pikseli ZrO<sub>2</sub> na obszarze 0.01 mm<sup>2</sup>, wynikające z tej liczby pole powierzchni oraz procentowy udział fazy ZrO<sub>2</sub>.

Medium chłodzenia	Średnia liczba pikseli ZrO <sub>2</sub>		Pole powierzchni ZrO <sub>2</sub>		Udział ZrO <sub>2</sub> w tlenku	
	śr.	Δ śr.	S [μm <sup>2</sup> ]	Δ S [μm <sup>2</sup> ]	[%]	Δ
powietrze	2692	197	8002	586	80	6
woda	2580	154	7669	457	77	5
olej	2553	171	7590	509	76	5
Średni udział ZrO <sub>2</sub> w tlenku					78	5

Pomiar wykazał, że w temperaturze utleniania 1273 K tlenek składa się w około 22% ± 5% z pęknięć. Po uwzględnieniu tych wyników objętość tlenków wewnętrznych oraz zewnętrznych obliczona wcześniej została zmniejszona o 22%.

Po zredukowaniu objętości tlenków dla odpowiednich próbek obliczono masę tlenku na jednostkę powierzchni w g/dm<sup>2</sup>, jest to ogólnie przyjęta zasada pomiaru kinetyki utleniania, co pozwala na porównanie uzyskanych wyników z literaturą. Znając objętość koszulki przed utlenianiem oraz gęstość stopu Zircaloy-2 obliczono przyrost masy próbki na skutek utleniania przypadający na jednostkę powierzchni podany w g/dm<sup>2</sup>. Kolejną miarą degradacji koszulek cyrkonowych jest współczynnik zwany ECR (z ang. Equivalent Cladding Reacted). Opiera się on na procentowym zmniejszeniu objętości koszulki cyrkonowej po utlenianiu.

$$1) \text{ Masa / powierzchnia} = (\text{objętość tlenku} * \text{gęstość ZrO}_2) / \text{powierzchnia próbki nieutlenionej}$$

$$2) \Delta \text{ masy} = [(\text{masa tlenku} + \text{masa części nieutlenionej}) - \text{masa przed utlenianiem}]$$

$$\text{Masa tlenku} = \text{objętość} * \text{gęstość ZrO}_2$$

$$\text{Masa części nieutlenionej} = \text{objętość} * \text{gęstość Zircaloy-2}$$

$$\text{Masa próbki przed utlenianiem} = \text{objętość przed utlenianiem} * \text{gęstość Zircaloy-2}$$

### 3.2. Badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach

$\Delta \text{masy} / \text{powierzchnia} = \Delta \text{masy} / \text{powierzchnię przed utlenianiem}$

3)  $\text{ECR} = 100\% - (\text{objętość części nieutlenionej} * 100\%) / \text{objętość próbki przed utlenianiem}$

Gęstość  $\text{ZrO}_2 = 5,56 \text{ [g/cm}^3\text{]}$

Gęstość Zircaloy-2 =  $6,56 \text{ [g/cm}^3\text{]}$

Objętość przed utlenianiem =  $40,11 \text{ [mm}^3\text{]}$

Powierzchnia przed utlenianiem =  $100,23 \text{ [mm}^2\text{]}$

Powierzchnia wew. przed utlenianiem =  $40,60 \text{ [mm}^2\text{]}$

Powierzchnia zew. Przed utlenianiem =  $53,63 \text{ [mm}^2\text{]}$

Tabela 3.13 – Zestawienie przyrostu masy tlenku, % ECR oraz masy tlenku wewnętrznego, zewnętrznego i całkowitego, obliczonego dla środkowego segmentu próbek utlenianych w 1273 K i 1373 K, chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju.

Temperatura utleniania i medium chłodzące	Masa tlenku / pole powierzchni [g/dm <sup>2</sup> ]			Przyrost masy [g/dm <sup>2</sup> ]	ECR [%]
	Całkowita	Wewnętrznego	Zewnętrznego		
1273 K pow.	4,7	4,6	4,8	0,0	18,3
1273 K woda	6,1	5,4	6,8	-0,1	24,4
1273 K olej	6,7	8,6	5,0	-0,2	26,9
1373 K pow.	7,8	11,3	4,7	1,3	26,0
1373 K woda	8,9	12,7	5,7	2,4	24,9
1373 K olej	8,7	11,7	6,0	2,0	25,4

W przypadku próbek utlenionych w 1273 K widać większe błędy pomiarowe wyznaczone przez odchylenie standardowe. Pomimo tego, tak jak można było zakładać, masa tlenku przypadająca na jednostkę powierzchni dla próbek utlenianych w wyższej temperaturze jest większa o około 50%.

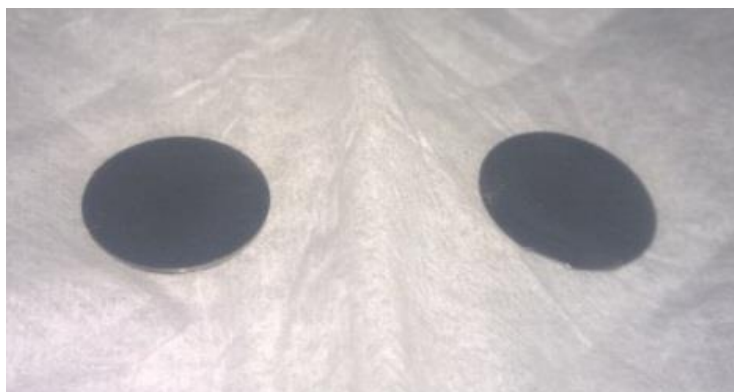
# Rozdział 4

## Wyniki

# 4.1. Wyniki badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

### 4.1.1. Badania termograwimetryczne

Analiza termograwimetryczna została przeprowadzona na próbkach ze stopu Zircaloy-4, którego skład opisano w rozdziale 3.1.1. Próbki do badania przyrostu masy wycięto z pręta o średnicy 13 mm otrzymanego od producenta. Próbki wycięte zostały tak, aby otrzymać najmniejszą możliwą grubość krążka Zry-4, co pokazano na rys. 4.1. Analizę przeprowadzono termograwimetrem SETSYS Evolution TGA, firmy SETARAM.



*Rysunek 4.1 – Próbki przygotowane do analizy termograwimetrycznej.*

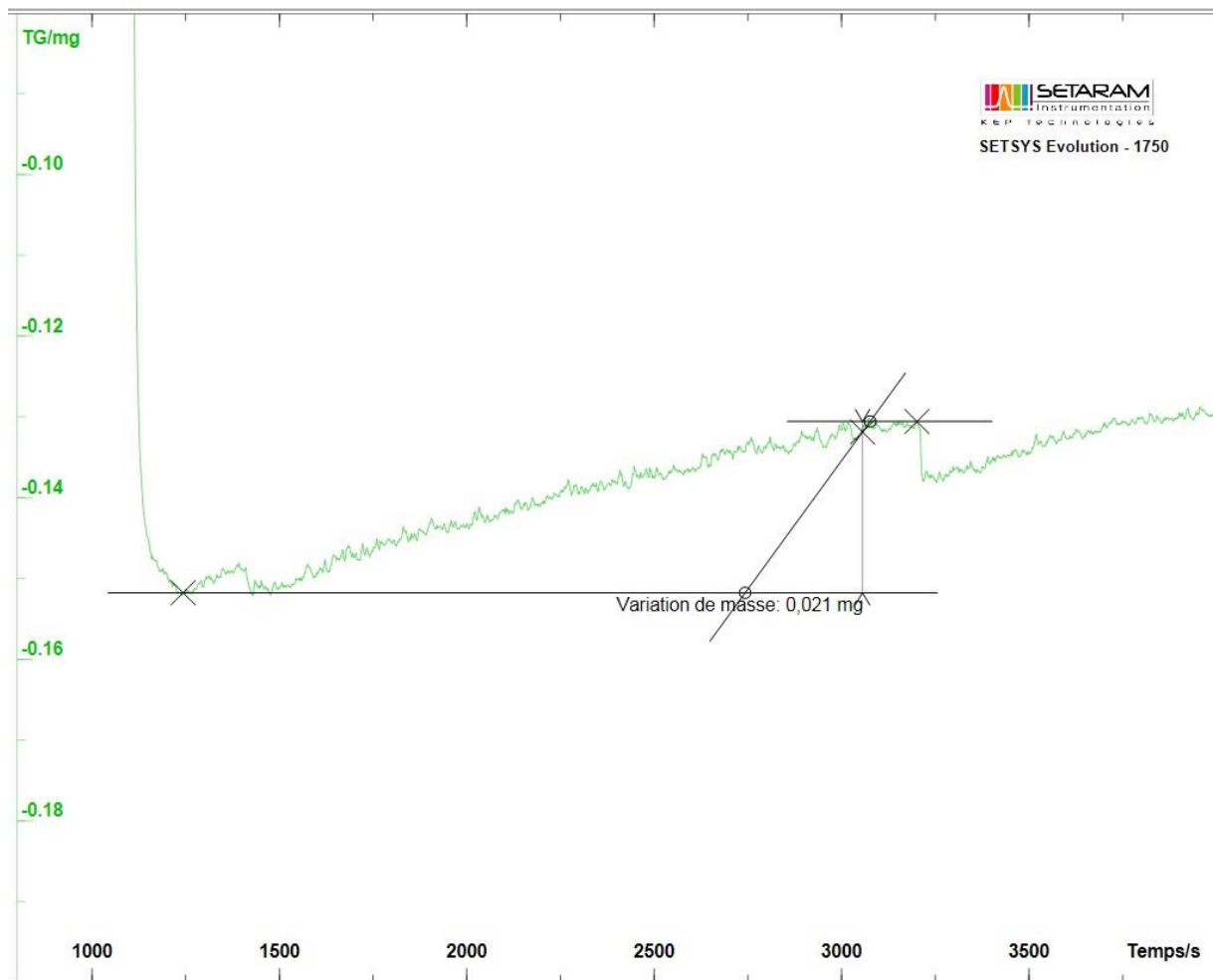
Próbki nagrzano do temperatury 673 K przez 15 min w atmosferze argonu, po czym dla stabilizacji systemu utrzymano w tej temperaturze przez kolejne 5 min. Po tym czasie do komory wpuszczono powietrze i utleniano próbki przez 30 min. Po zakończonym etapie utleniania do komory wpuszczono ponownie argon i chłodzono próbki razem z piecem.

Powietrze użyte do badania zawierało, według producenta, 20% tlenu; 80% azotu; < 3 ppm H<sub>2</sub>O oraz < 1 ppm CO<sub>2</sub>.

Analiza termograwimetryczna, której wynik pokazano na rys. 4.2, wykazała zwiększenie masy próbki o 0,021 mg. Powierzchnia badanej próbki wynosiła 2,65 cm<sup>2</sup>, jej grubość pozwalała pominąć w obliczeniach powierzchnię ścian bocznych. Znając gęstość warstwy tlenkowej stopów cyrkonu równą 5,56 g/cm<sup>3</sup> obliczono grubość powstałej warstwy tlenkowej, która po utlenianiu przez 30 min wyniosła ~ 14 nm.



#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.2 – Wynik analizy termogravimetrycznej próbki wykonanej ze stopu Zircaloy-4, utlenianej w 673 K, przez 30 min w powietrzu.

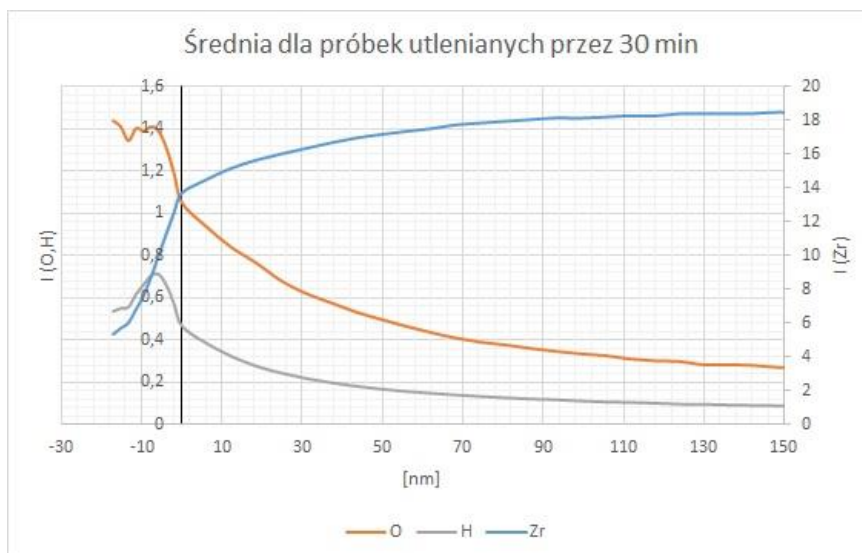
### 4.1.2. Analiza grubości tlenku oraz rozkładu pierwiastków

Wyniki pomiarów GDOES przedstawiono w formie wykresów linii intensywności danego pierwiastka otrzymanych dla nieutlenionych próbek oraz próbek utlenianych przez: 30 min, 2 h, 15 h i 48 h. Wszystkie testy przeprowadzono w powietrzu w temperaturze 673 K i po utlenianiu schłodzono w powietrzu o temperaturze pokojowej. W przedstawionych na rysunkach 4.3 – 4.10 wykresach zastosowano dwie osie, lewa oś przedstawia intensywność pomiarów tlenu i wodoru, prawa oś przedstawia intensywność pomiaru cyrkonu. Oś intensywności O i H również wykazuje powierzchnię międzyukładową metal / tlenek, który jest punktem zwrotnym linii intensywności cyrkonu, co opisano w literaturze [1]. Każdy wykres jest średnim wynikiem obliczonym na podstawie trzech testów. Przyjmuje się, że powierzchnia międzyukładowa  $ZrO_2$ /powietrze jest punktem o maksymalnej wartości tlenu. Granica tlenek/podłoże na każdym wykresie służy jako punkt "0" w skali nanometrycznej. Wartości ujemne reprezentują odległość od granicy  $ZrO_2/Zr$  do zewnętrznej powierzchni tlenku, natomiast wartości dodatnie oznaczają odległość od granicy  $ZrO_2/Zr$  w głąb materiału. Na wykresach zaobserwować można nagły skok linii intensywności pierwiastków w punkcie „0”, czyli na granicy tlenek/metal. Spowodowane jest to zastosowaniem w tym punkcie zmiany szybkości erozji z  $19\pm 5$  nm/s dla tlenku na  $62\pm 9$  nm/s dla stopu Zry-4.

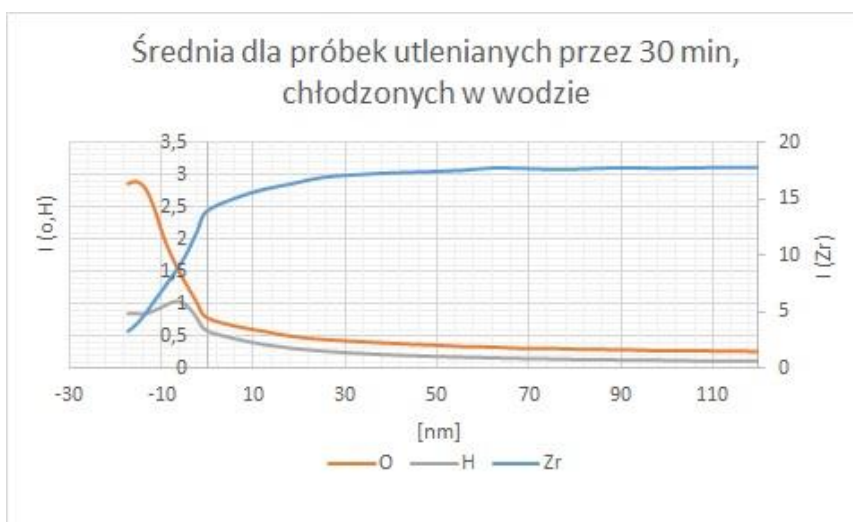


Rysunek 4.3 – Średnia wyników badania GDOES próbek nieutlenionych.

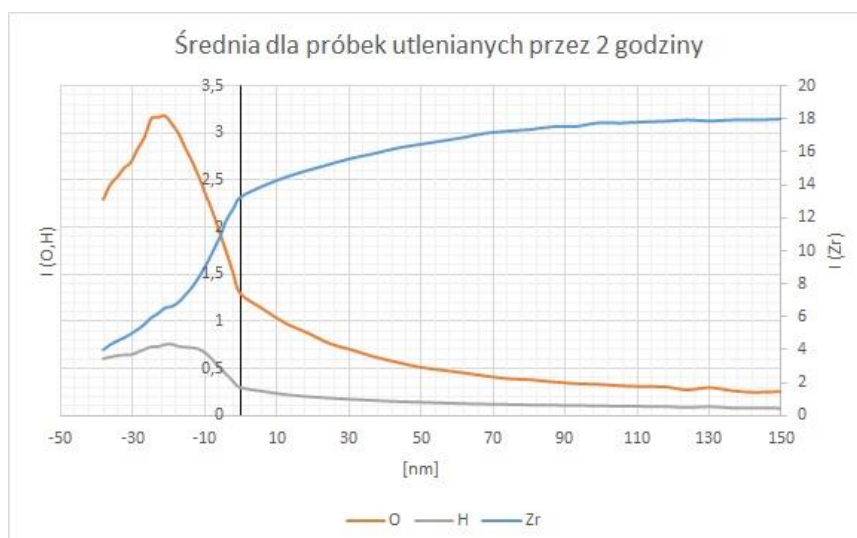
#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.4 – Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 30 min.

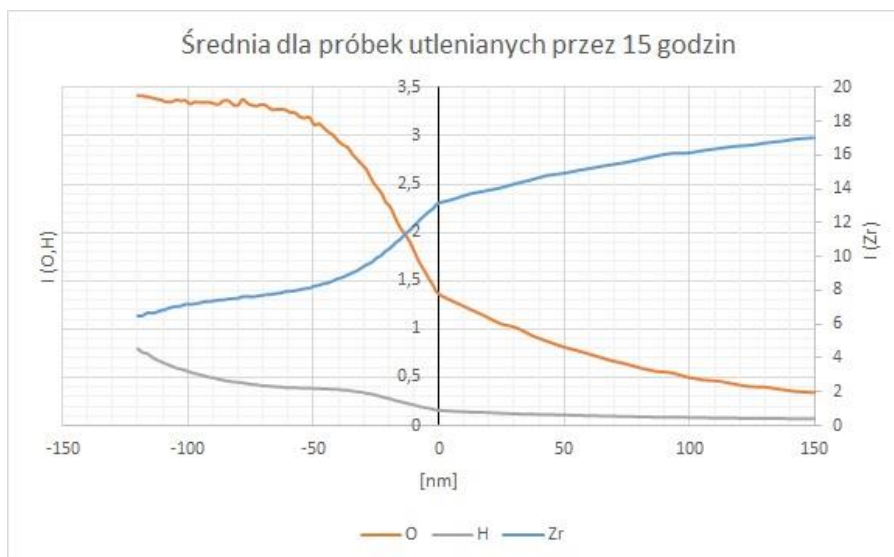


Rysunek 4.5 - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 30 min i chłodzonych w wodzie.



Rysunek 4.6 - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 2 godziny.

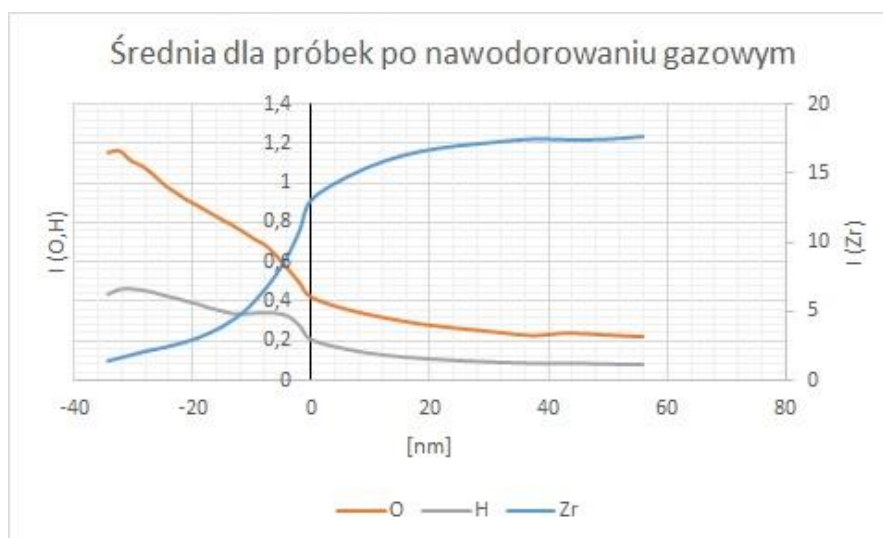
#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.7 - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 15 godzin.

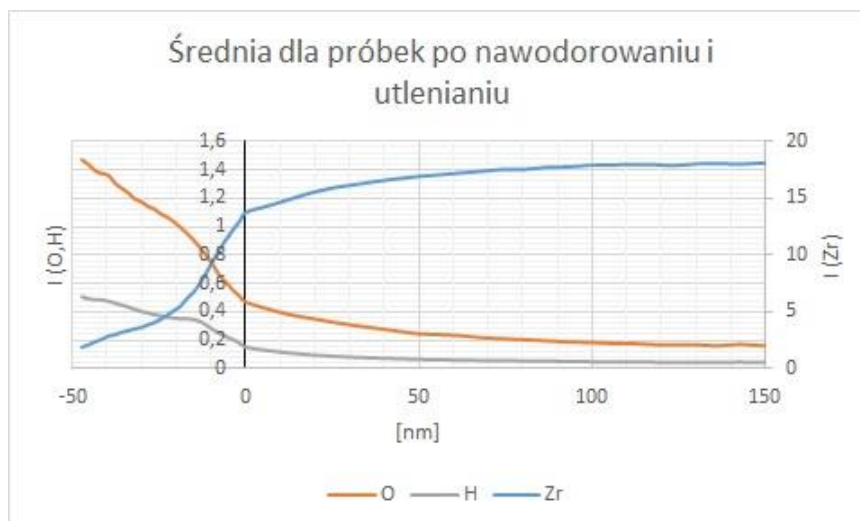


Rysunek 4.8 - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 48 godzin.



Rysunek 4.9 - Średnia wyników GDOES próbek nawodorowanych w wodorze gazowym.

#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.10 - Średnia wyników GDOES próbek nawodorzonych a następnie utlenionych przez 30 min. w powietrzu w temperaturze 673 K.

Analizy linii intensywności cyrkonu, których punkt zwrotny jest wskaźnikiem granicy faz tlenek/metal, pokazują grubość warstw tlenkowych wytworzonych dla każdego czasu utleniania. Stwierdzono, że naturalnie wytworzony tlenek w temperaturze pokojowej, oznaczony jako próbki nieutlenione, posiada grubość  $23 \pm 2$  nm. Jak widać na rys. 4.3, około 380 nm, mierzone od granicy tlenku z metalem w głąb materiału, potrzebne jest, aby nie widać było efektów utleniania, a pomiar obejmował jedynie nieprzetworzony stop Zry-4, co zilustrowano płaską i stabilną linią cyrkonu. Warstwa tlenkowa powstała na próbkach utlenionych przez 30 min posiada grubość  $17 \pm 2$  nm. Warstwa tlenkowa mierzona w utlenionych przez 30 min próbkach jest cieńsza niż w przypadku próbek nieutlenionych, jednak linia intensywności tlenu zaznaczona pomarańczową linią na rys. 4.4, pokazującym wyniki utlenionych testów, pozostaje płaska przez około 12 nm, co wskazuje na utworzenie warstwy tlenku. Z kolei linia tlenu w nieutlenionych próbkach obniża się bezpośrednio za powierzchnią zewnętrzną tlenku. Taka różnica może sugerować, że tlenek utworzony w sposób naturalny jest zbyt cienki, aby można było zmierzyć go metodą GDOES. Grubość obliczonej warstwy tlenkowej po utlenianiu przez 30 min jest zbliżona do wartości obliczonej po badaniach termogravimetrycznych, co wskazuje na poprawność obliczonej grubości tlenku.

Testy zakończone szybszym chłodzeniem w wodzie spowodowały utworzenie tlenku o grubości  $17 \pm 2$  nm (rys. 4.5). Zmierzona odległość od granicy tlenek/podłoże, po której nie są widoczne skutki utleniania i pomiar odbywa się na czystym stopie Zircaloy, po 30 minutach utleniania wynosi odpowiednio około 125 nm i 60 nm dla chłodzenia powietrzem i hartowania w wodzie. Po 2 godzinach utleniania (rys. 4.6) uzyskano tlenek o grubości  $42 \pm 4$  nm z około 155

#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

nm niezbędnymi, aby osiągnąć prawie czysty Zircaloy. Utlenianie przez 15 godzin (rys. 4.7) skutkowało powstaniem tlenku o grubości  $130\pm 10$  nm z odległością przejścia do czystego stopu wynoszącą około 240 nm. Warstwa o grubości  $235\pm 10$  nm pojawiła się po utlenianiu przez 48 godzin (rys. 4.8), natomiast odległość, po jakiej pomiar obejmuje jedynie czysty stop, bez efektów utleniania wynosi około 310 nm.

Wyniki pomiarów GDOES próbek nawodorowanych w wodorze gazowym przez 30 min oraz nawodorowanych, a później utlenionych przez 30 min w powietrzu w temperaturze 673 K prezentują rys. 4.9 i 4.10. Zaobserwować można, że zarówno próbki nawodorowane, jak i utlenione po nawodorowaniu wykazują spadek linii tlenu od początku wykresu, tak jak nastąpiło to w przypadku nieutlenianego stopu. Wnioskować można, że wytworzona warstwa tlenkowa jest zbyt cienka, aby mieć wpływ na wyniki badania GDOES. Aplikując wcześniej stosowany model obliczenia grubości warstwy  $ZrO_2$  uzyskano wynik  $32\pm 3$  nm oraz  $45\pm 9$  nm kolejno dla próbek nawodorowanych i utlenianych po nawodorowaniu.

Porównanie grubości warstw tlenkowych uzyskanych na próbkach wykonanych ze stopu Zry-4 utlenianych w powietrzu w temperaturze 673 K przedstawiono na rys. 4.11.



Rysunek 4.11 – Porównanie grubości wytworzonej podczas utleniania w 673 K warstwy tlenkowej pokazane dla różnych czasów utleniania oraz po nawodorowaniu.

### 4.1.3. Analiza kinetyki utleniania

Jak opisano w [2], podczas utleniania w 673 K grubość warstwy tlenkowej wymaganej do osiągnięcia punktu zmiany kinetyki, w którym obserwuje się nagły wzrost szybkości utleniania, wynosi około 11  $\mu\text{m}$ . Bazując na wynikach GDOES, żaden czas utleniania nie powoduje powstania tak grubej warstwy tlenków, dlatego każdy opisywany w tym rozdziale przypadek badań procesu utleniania określany jest jako "przed-przemianą" i może zostać zdefiniowany za pomocą parabolicznej lub kubicznej zależności kinetyki utleniania (patrz rozdział 2.2.). Pomimo niezgodności w literaturze co do parabolicznego lub kubicznego modelu funkcji opisującej przyrost masy w jednostce czasu, ogólny wzór kinetyki utleniania można przedstawić jako [3–12]:

$$\frac{d(\Delta m/S)^n}{dt} = K_p \quad (4.1)$$

gdzie  $\Delta m/S$  opisuje przyrost masy na pole powierzchni [ $\text{mg}/\text{dm}^2$ ], wykładnik potęgi  $n$  przyjmuje wartości od 2 do 5,  $t$  czas utleniania podawany w dniach a  $K_p$  przedstawia zależną od temperatury funkcję opisaną równaniem Arrheniusa:

$$K_p = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4.2)$$

w której  $k_0$  wyznaczone jest empirycznie i podawane w ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )/dzień;  $E_A$  - energia aktywacji [ $\text{J}/\text{mol}$ ];  $R$  – stała gazowa ( $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ );  $T$  – temperatura podana w K.

Do wyznaczenia kinetyki utleniania na podstawie wyników pomiarów GDOES analizowanych osobno dla każdego zestawu próbek, utlenianych w tych samych warunkach, obliczono stałą szybkość utleniania  $K_p$ . Do obliczeń przyjęto temperaturę utleniania 673 K; powierzchnię próbki, o średnicy 13 mm, równą  $132,7 \text{ mm}^2$ ; stałą gazową  $8,314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ; gęstość fazy  $\text{ZrO}_2$   $5,56 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Wymienione wielkości w połączeniu ze zbadaną grubością tlenku pozwalają wyliczyć stałą szybkość utleniania  $K_p$ . Przez 30 min, 2, 15 i 48 h utleniania obliczono przyrost masy kolejno jako:  $0,095 \text{ g}/\text{m}^2$ ,  $0,233 \text{ g}/\text{m}^2$ ,  $0,723 \text{ g}/\text{m}^2$  i  $1,307 \text{ g}/\text{m}^2$ . Takie wyniki są zbliżone z wynikami przedstawionymi w [10]. Na podstawie wyżej opisanych wartości przyrostu masy obliczono stałą szybkość utleniania  $K_p$ , stosując paraboliczną zależność równania 5.1 ( $n = 2$ ). Wyniki obliczonej stałej szybkości utleniania przedstawiono w tabeli 4.1.

#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

Tabela 4.1 – porównanie grubości tlenku, przyrostu masy oraz stałej szybkości utleniania dla próbek utlenianych w 673 K w powietrzu przez czas 30 min, 30 min z chłodzeniem w wodzie, 2, 15 i 48 h.

Czas [h]	Grubość tlenku [nm]	Przyrost masy [g/m <sup>2</sup> ]	Stała szybkość utleniania $K_p$ [(g/m <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> /h]
0,5	17±2	0,095	0,0179
0,5 woda	17±2	0,095	0,0179
2	42±4	0,233	0,0273
15	130±10	0,723	0,0348
48	235±10	1,307	0,0356

Stałą szybkość utleniania  $K_p$  otrzymano na podstawie przedstawionych poniżej wzorów:

$$K_p \left[ \frac{(\text{g/m}^2)^2}{\text{h}} \right] = \frac{m[\text{g}]}{S[\text{m}^2]} \quad (4.3)$$

$$m[\text{g}] = \rho_{\text{ZrO}_2} [\text{g/cm}^3] \times V_{\text{ZrO}_2} [\text{cm}^3] \quad (4.4)$$

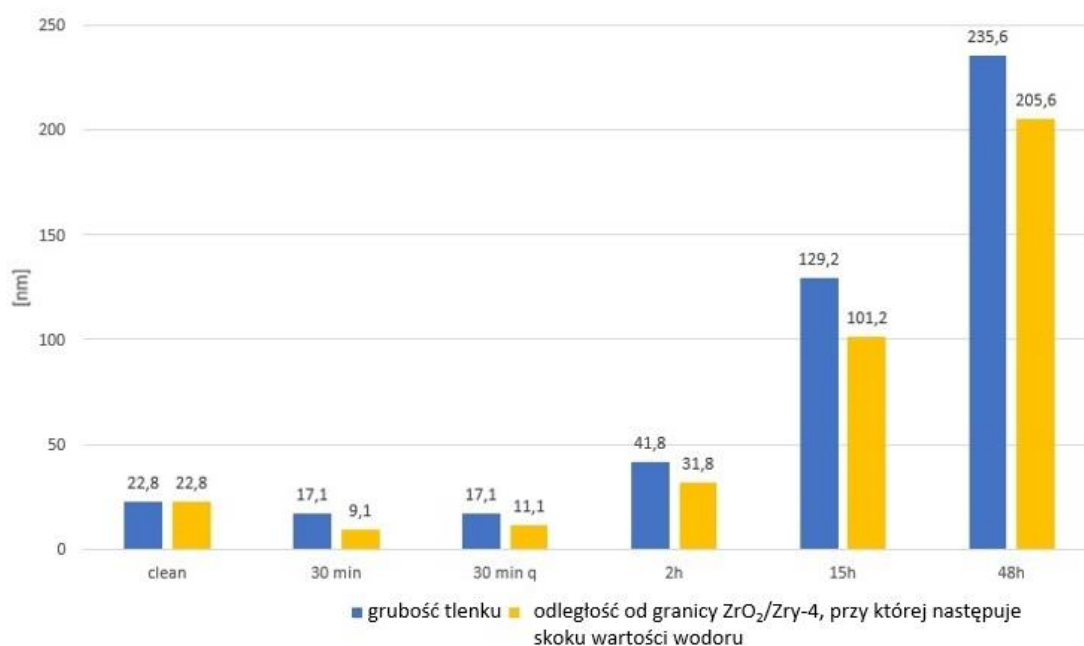
$$V_{\text{ZrO}_2} [\text{cm}^3] = h_{\text{ZrO}_2} [\text{cm}] \times S [\text{cm}^2] \quad (4.5)$$

Obliczona przez autorów [13] stała szybkości utleniania  $K_p$  w powietrza w temperaturze 673 K wynosi 0,0326 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h. Ta wartość jest w przybliżeniu zgodna z wynikami uzyskanymi w tym badaniu dla 15 i 48 h utleniania, które wynoszą odpowiednio 0,0348 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h i 0,0356 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h. Obliczone stałe dla czasu utleniania 0,5 i 2 h są niższe i wynoszą odpowiednio 0,0179 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h. Opisaną w [7] kinetykę utleniania można również określić prawem quasi-parabolicznym. W takim przypadku, przyjmując stałą szybkość utleniania  $K_p$  za niezmienną dla stałej temperatury, można wyciągnąć wniosek, że dla czasów utleniania 0,5 i 2 h kinetyka nie jest opisana prawem parabolicznym. Stąd dla tych dwóch czasów utleniania wyliczono nową wartość wykładnika  $n$ . Średnia stała szybkości utleniania dla 15 i 48 h wynosi 0,0352 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/h. Stosując średnią  $K_p$  obliczoną dla 15 i 48 h do równania (5.3), obliczono wartości wykładników  $n$  dla 0,5 godz. i 2 godz. utleniania i wynoszą one odpowiednio 1,7 i 1,8.



#### 4.1.4. Analiza wartości intensywności erozji wodorowej

Na podstawie pomiarów GDOES można zauważyć nagły spadek poziomu wodoru w warstwie tlenkowej tuż przed granicą tlenek/podłoże dla wszystkich czasów utleniania. Odległości od granicy faz  $ZrO_2/Zr_{y-4}$ , w której występują spadki intensywności erozji wodorowej, zostały przedstawione na rys. 4.12 porównując je do grubości wytworzonej warstwy tlenkowej.



Rysunek 4.12 – Porównanie grubości warstwy tlenkowej oraz odległości od granicy  $ZrO_2/Zr_{y-4}$  przy której następuje skok wartości intensywności erozji wodoru.

Można zauważyć, że w przypadku próbek nieutlenionych spadek poziomu wodoru następuje bezpośrednio od powierzchni zewnętrznej tlenku. W przypadku pomiarów GDOES wykonanych na utlenionych próbkach, nagłe zmniejszenie intensywności H pojawia się tym dalej od granicy  $ZrO_2/Zr_{y-4}$ , im grubsza jest warstwa tlenkowa. Jedyny wyjątek dotyczy hartowanych w wodzie próbek. Spadek poziomu wodoru, po 30 min utleniania, można zobaczyć w odległości około 9 nm od granicy faz  $ZrO_2/Zr_{y-4}$ . Oznacza to, że ilość wodoru zaczyna zmniejszać się w połowie grubości tlenku. Dla czasu utleniania 2 h nagły spadek H występuje 10 nm od granicy faz ( $\approx 75\%$  grubości tlenku); w przypadku próbek utlenianych przez 15 i 48 h nagły spadek H występuje kolejno: 28 nm ( $\approx 78\%$  grubości tlenku) i 30 nm ( $\approx 87\%$  grubości tlenku) od powierzchni nieutlenionego metalu.

#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

W warstwie  $ZrO_2$  wartości intensywności erozji wodorowej i w konsekwencji jego stężenia wzrastają do maksymalnej wartości, a następnie nagle spadają dla próbek nieutlenionych oraz utlenianych przez 30 min i 2 h (rys. 4.4, 4.6). Stężenie wodoru wzrasta wraz z wydłużeniem czasu utleniania. Wartość intensywności erozji wodorowej wzrasta od swojej wartości początkowej widocznej na powierzchni tlenku do swojej maksymalnej wartości o 25% i 20% odpowiednio dla 30 min i 2 h utleniania.

Jak widać na rys. 4.7 i 4.8, utlenianie przez 15 i 48 h daje inne wyniki. Maksymalne wartości wodoru w warstwie tlenkowej pojawiają się na powierzchni tlenku i zmniejszają się w kierunku metalu aż do osiągnięcia stabilizacji. Można zaobserwować obniżenie intensywności erozji wodorowej do momentu stabilizacji o 50% i 65% odpowiednio dla próbek utlenianych przez 15 i 48 h. Ustabilizowany region osiąga 35 nm i 70 nm dla próbek utlenianych odpowiednio przez 15 i 48 h. W przypadku obu warstw tlenkowych jest to około 30% ich grubości.

Wyniki pomiarów intensywności erozji wodorowej pokazano na rys. 4.13. Pionowa linia w punkcie „0” na osi X oznacza granicę faz  $ZrO_2/Zr_{1-x}Y_x$ . Ujemne wartości na wykresie obrazują odległość od granicy tlenek/podłoże w kierunku powierzchni tlenku, natomiast wartości dodatnie w głąb próbki. Na wykresie wyraźnie widać opisywaną wcześniej zależność zawartości wodoru w warstwie tlenkowej od odległości do granicy  $ZrO_2/Zr_{1-x}Y_x$ . Pomiarów wykonano po utlenianiu przez 30 min, 2 h, a także dla próbek nieutlenionych wykazują wyraźny wzrost zawartości wodoru w tlenku w bliskiej odległości od granicy tlenek/podłoże. Linie intensywności wodoru dla próbek utlenianych przez 15 i 48 h są płaskie i stabilne, po czym w odległości około 30-40 nm następuje powolne obniżanie się zawartości wodoru w próbce. Najdłużej utleniane próbki nie wykazują także gwałtownej zmiany zawartości wodoru przy przejściu granicy faz. Także pod warstwą tlenkową, wraz z postępowaniem erozji, zawartość wodoru jest stabilna i nie wykazuje dużych zmian.

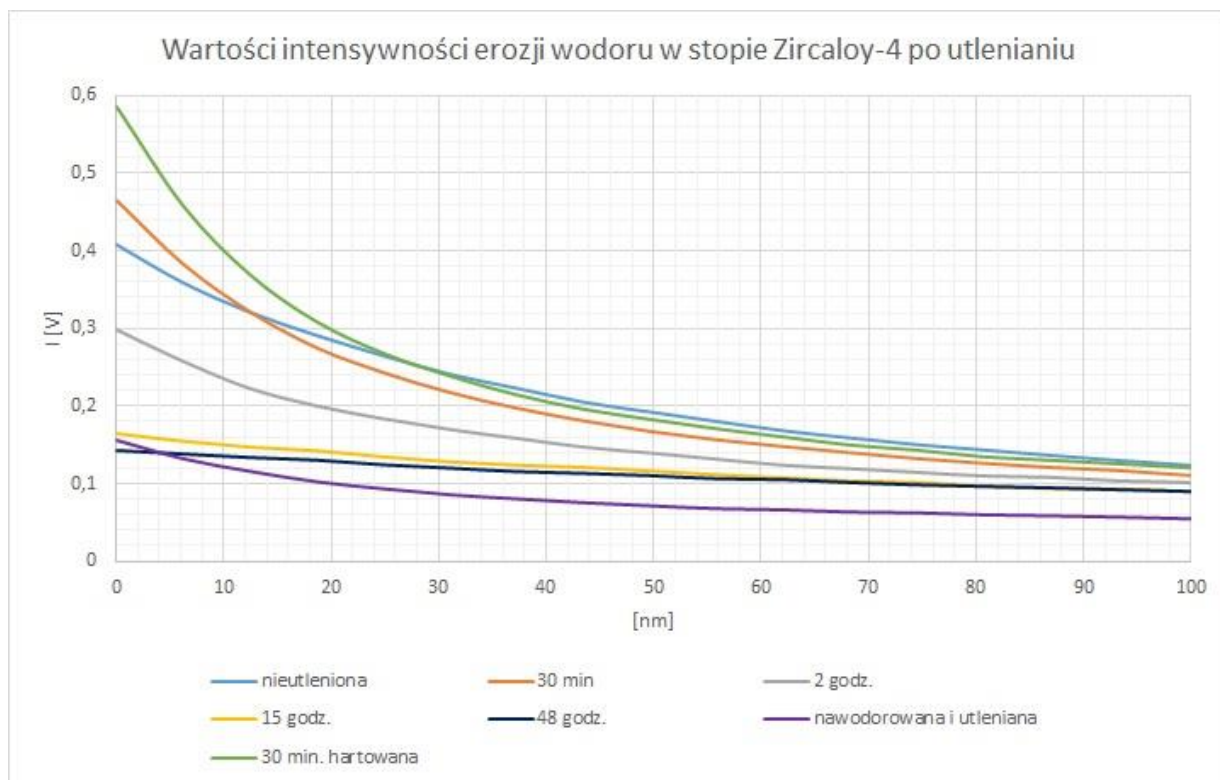
#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.13 - Wyniki pomiarów intensywności erozji wodorowej dla próbek utlenianych w powietrzu w 673 K.

Na podstawie danych z GDOES możliwe jest wyznaczenie zależności odległości, na jaką dyfundował wodór w stopie Zry-4 po utlenianiu w 673 K, od zawartości wodoru na danej głębokości próbki. Jak widać na rys. 4.14, najmniejszą zmianę zawartości wodoru w próbkach pod powstałą warstwą tlenkową wykazują materiały o najdłuższym czasie utleniania. Zmiana zawartości wodoru wraz z odległością od granicy  $ZrO_2/Zry-4$  jest największa dla próbek utlenianych przez 30 min, zarówno tych chłodzonych w powietrzu, jak i w wodzie. Próbka nawodorowana, a następnie utleniana wykazuje kinetykę transportu wodoru w stopie zbliżoną najbardziej do kinetyki po utlenianiu przez 2 h. W tabeli 4.2 pokazano spis funkcji określających zależność intensywności erozji wodoru od odległości, na jaką wodór dyfundował w stopie Zry-4 po procesie utleniania. W zaprezentowanych wzorach funkcji oznaczenia  $x$  i  $y$  odpowiadają kolejno głębokości próbki pod warstwą tlenkową oraz wartości intensywności erozji wodorowej.

#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu



Rysunek 4.14 – Wykaz linii intensywności erozji wodoru w próbkach utlenianych w 673 K pokazanych na głębokości próbki przekraczającej grubość tlenku. Punkt „0” osi X wskazuje granicę tlenek/podłoże a wartości dodatnie obrazują odległość od tej granicy w głąb próbki.

Tabela 4.2 – Wykaz funkcji opisujących zależność zawartości wodoru od głębokości pod warstwą tlenkową przedstawione dla różnych czasów utleniania.

Czas utleniania [h]	Temperatura [K]	f(x) – zależność zawartości wodoru od głębokości pod warstwą tlenkową
0,5	673	$y = 0,1436e^{-0,002x}$
0,5 (hartowana)	673	$y = 0,1485e^{-0,002x}$
2	673	$y = 0,1511e^{-0,003x}$
15	673	$y = 0,1002e^{-0,001x}$
48	673	$y = 0,1002e^{-0,001x}$
0,5 po nawodorowaniu	673	$y = 0,0979e^{-0,004x}$

Bibliografia rozdziału 4.1.

- [1] H.J. et al. Beie, On the corrosion mechanism of Zirconium alloys, in: A.M. Garde (Ed.), Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp., 1994: pp. 625–627.
- [2] M.M. Stempniewicz, Air oxidation of Zircaloy , Part 2 : New model for Zry-4 oxidation, Nucl. Eng. Des. 301 (2016) 412–422. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.02.041.
- [3] IAEA, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA Tecdoc. (1998) 1–313. doi:IAEA-TECDOC-996.
- [4] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta, Corrosion of Zirconium Alloys, 1st ed., Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X.
- [5] M.M. Stempniewicz, Air oxidation of Zircaloy, Part 1 - Review of correlations, Nucl. Eng. Des. 301 (2016) 402–411. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.02.042.
- [6] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup> high temperature oxidation and nitriding in air, J. Nucl. Mater. 380 (2008) 30–45. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.07.002.
- [7] O. Coindreau, C. Duriez, S. Ederli, Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600-1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application, J. Nucl. Mater. 405 (2010) 207–215. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.038.
- [8] A. Garner, P. Frankel, J. Partezana, M. Preuss, The effect of substrate texture and oxidation temperature on oxide texture development in zirconium alloys, J. Nucl. Mater. 484 (2017) 347–356. doi:10.1016/j.jnucmat.2016.10.037.
- [9] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 331–368. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.09.029.
- [10] H.I. Yoo, B.J. Koo, J.O. Hong, I.S. Hwang, Y.H. Jeong, A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy, J. Nucl. Mater. 299 (2001) 235–241. doi:10.1016/S0022-3115(01)00695-X.
- [11] D.. Powers, L.. Kmetyk, R.. Schmidt, A review of technical issues of air ingress during severe reactor accidents, Nureg/Cr-6218. (1994).

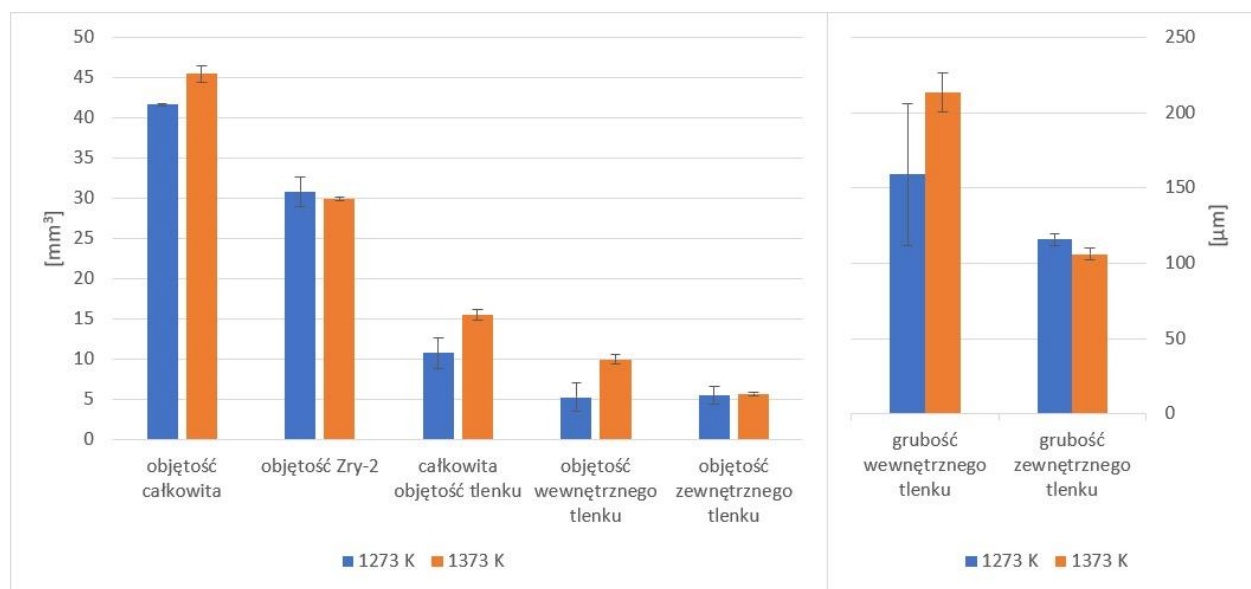
#### 4.1. Badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu

- [12] M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5<sup>®</sup> and ZIRLO<sup>™</sup> cladding alloys at high temperatures, in: J. Nucl. Mater., 2011: pp. 276–285.  
doi:10.1016/j.jnucmat.2011.04.012.
- [13] M. Suzuki, S. Kawasaki, Oxidation of zircaloy cladding in air, J. Nucl. Mater. 140 (1986) 32–43. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90194-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90194-7).

## 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

### 4.2.1. Badanie objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyki utleniania

Próbki po utlenianiu w temperaturach 1273 K oraz 1373 K zostały przeanalizowane pod kątem objętości powstałej warstwy tlenkowej za pomocą tomografii komputerowej. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 4.15. W tabeli 4.3 przedstawiono wyniki obliczeń zamiany objętości poszczególnych elementów układu koszulka Zry-2 – warstwa tlenkowa, opisanych w rozdziale 3.2.4. Wyniki otrzymano po zredukowaniu objętości tlenków dla próbek utlenionych w 1273 K o 22% spowodowanych pęknięciami widocznymi na zdjęciach mikroskopowych.



Rysunek 4.15 – Zależność objętości warstw tlenkowych od temperatury utleniania i położenia tlenku (powierzchnia wewnętrzna i zewnętrzna koszulki cyrkonowej)



## 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

Tabela 4.3 - Zestawienie przyrostu masy tlenku, % ECR oraz masy tlenku wewnętrznego, zewnętrznego i całkowitego, obliczonego dla środkowego segmentu próbek utlenianych w 1273 K i 1373 K, chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju.

Temperatura utleniania i medium chłodzące	Masa tlenku / pole powierzchni [g/dm <sup>2</sup> ]			Przyrost masy	ECR
	Całkowita	Wewnętrznego	Zewnętrznego	[g/dm <sup>2</sup> ]	[%]
1273 K pow.	4,7	4,6	4,8	0,0	18,3
1273 K woda	6,1	5,4	6,8	- 0,1	24,4
1273 K olej	6,7	8,6	5,0	- 0,2	26,9
1373 K pow.	7,8	11,3	4,7	1,3	26,0
1373 K woda	8,9	12,7	5,7	2,4	24,9
1373 K olej	8,7	11,7	6,0	2,0	25,4

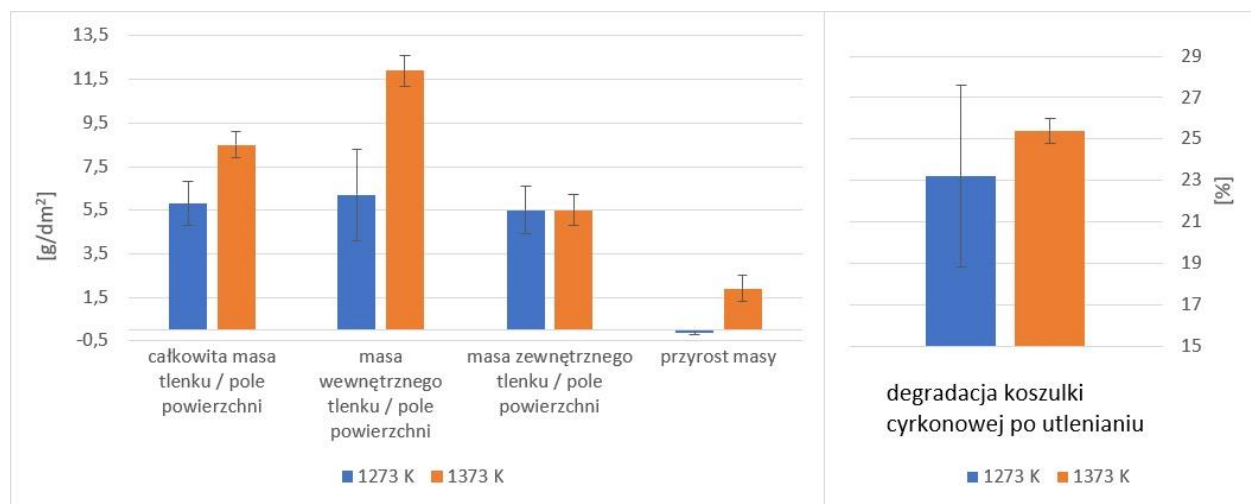
Średnia masa tlenku przypadająca na jednostkę powierzchni dla próbek utlenianych w 1273 K, uwzględniając 20% porowatość, wynosi  $5,8 \pm 1,0$  g/dm<sup>2</sup>;  $6,2 \pm 2,1$  g/dm<sup>2</sup>;  $5,5 \pm 1,1$  g/dm<sup>2</sup> odpowiednio dla całego powstałego tlenku, tlenku wewnętrznego i tlenku zewnętrznego. Po uwzględnieniu obliczonej masy próbki przed utlenianiem ustalona została zmiana całkowitej masy próbki na jednostkę powierzchni i wynosi  $-0,1 \pm 0,13$  g/dm<sup>2</sup>. Procentowa degradacja koszulki cyrkonowej dla 1273 K w tym badaniu wyniosła  $23,2 \pm 4,4\%$ . W przypadku dwóch próbek utlenianych w 1273 K zmiana masy próbki przybrała wartość ujemną co jest niemożliwe. Spowodowane jest to zapewne poprzez błędy pomiarowe powstałe zarówno przy ustalaniu procentowej zawartości pęknięć w tlenku (obliczone jedynie na podstawie małej części powierzchni próbek), założeniu, iż cała objętość tlenku składa się z ZrO<sub>2</sub> a także ręcznym wyznaczeniu granicy tlenek/metal na skanach z tomografu (tak jak opisano w rozdziale 3.2.3).

Dla próbek utlenionych w 1373 K masa tlenku przypadająca na jednostkę powierzchni wynosi  $8,5 \pm 0,6$  g/dm<sup>2</sup>;  $11,9 \pm 0,7$  g/dm<sup>2</sup>;  $5,5 \pm 0,7$  g/dm<sup>2</sup> odpowiednio dla całego powstałego tlenku, tlenku wewnętrznego i tlenku zewnętrznego. Po uwzględnieniu obliczonej masy próbki przed utlenianiem ustalona została zmiana całkowitej masy próbki na jednostkę powierzchni i wynosi

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

$1,9 \pm 0,6 \text{ g/dm}^2$ . Procentowa degradacja koszulki cyrkonowej dla 1373 K w tym badaniu wyniosła  $25,5 \pm 0,6\%$ .

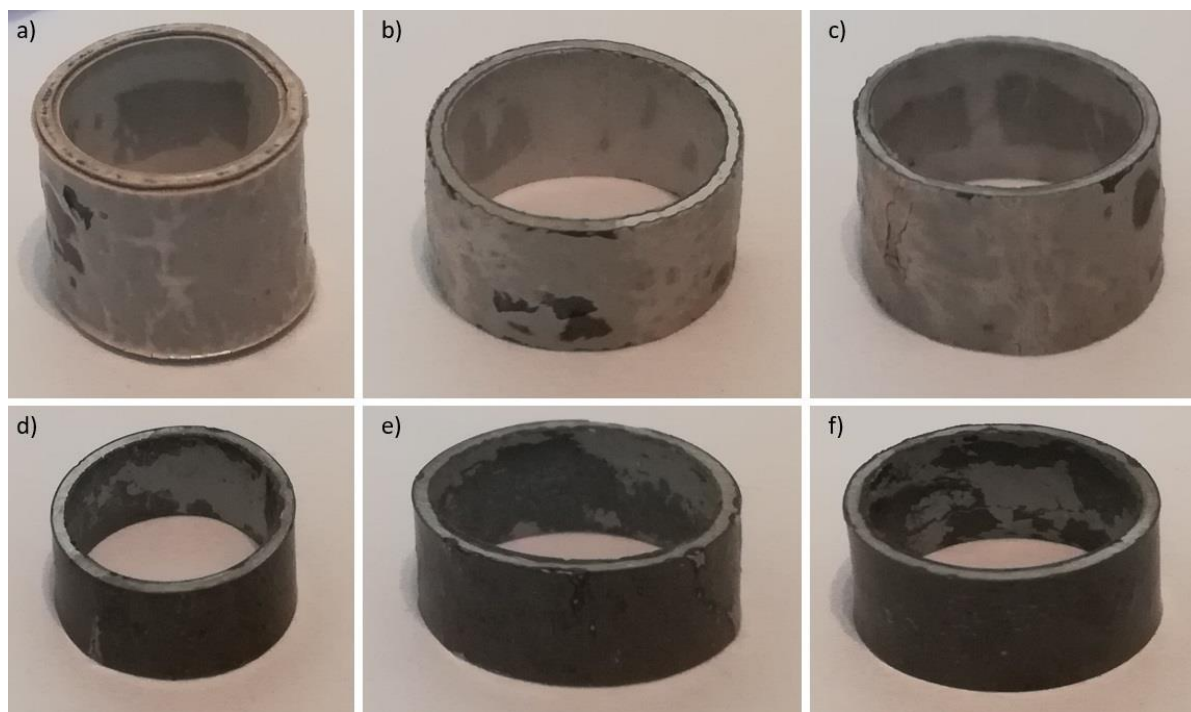
Związek charakterystyki warstw tlenkowych z parametrami procesu i położeniem warstwy tlenkowej na koszulce cyrkonowej przedstawiono na rys. 4.16; tlenek wewnętrzny oznacza warstwę tlenkową powstałą na wewnętrznej powierzchni koszulki, a tlenek zewnętrzny - warstwę tlenkową na powierzchni zewnętrznej. Wzrost temperatury spowodował zwiększenie objętości i grubości tlenku. Wpływ położenia warstwy tlenkowej jest niejednoznaczny: dla próbek utlenionych w wyższej temperaturze 1373 K, grubość warstwy tlenku była zawsze wyższa po wewnętrznej stronie okładziny, natomiast dla próbek utlenionych w 1273 K grubość wewnętrznej warstwy tlenkowej była wyższa tylko dla próbek ochłodzonych w oleju.



Rysunek 4.16 - Charakterystyka warstw tlenkowych w zależności od temperatury utleniania i położenia warstwy tlenkowej na koszulce cyrkonowej (powierzchnia wewnętrzna i zewnętrzna).

### 4.2.2 Pęknięcia warstwy tlenkowej

Na stopach Zircaloy-2 utlenianych w 1273 K powstała biała, niejednorodna warstwa zarówno na zewnętrznej jak i wewnętrznej powierzchni koszulki. W kilku miejscach widoczne jest odrywanie się białego tlenku w formie wyraźnych pęknięć. Czarną warstwę powstałą na próbkach utlenionych w 1373 K scharakteryzować można jako zwartą i jednolitą na zewnętrznej powierzchni. Wewnątrz rurki zaobserwowano warstwę tlenkową w formie łuszczących się białych płatów na czarnym podłożu. Zdjęcia wszystkich utlenionych próbek pokazane są na rys. 4.17. Górny rząd przedstawia próbki po utlenieniu w 1273 K kolejno w: a) powietrzu; b) wodzie; c) handlowym oleju syntetycznym; natomiast dolny rząd próbki po utlenieniu w 1373 K kolejno w: a) powietrzu; b) wodzie; c) handlowym oleju syntetycznym.

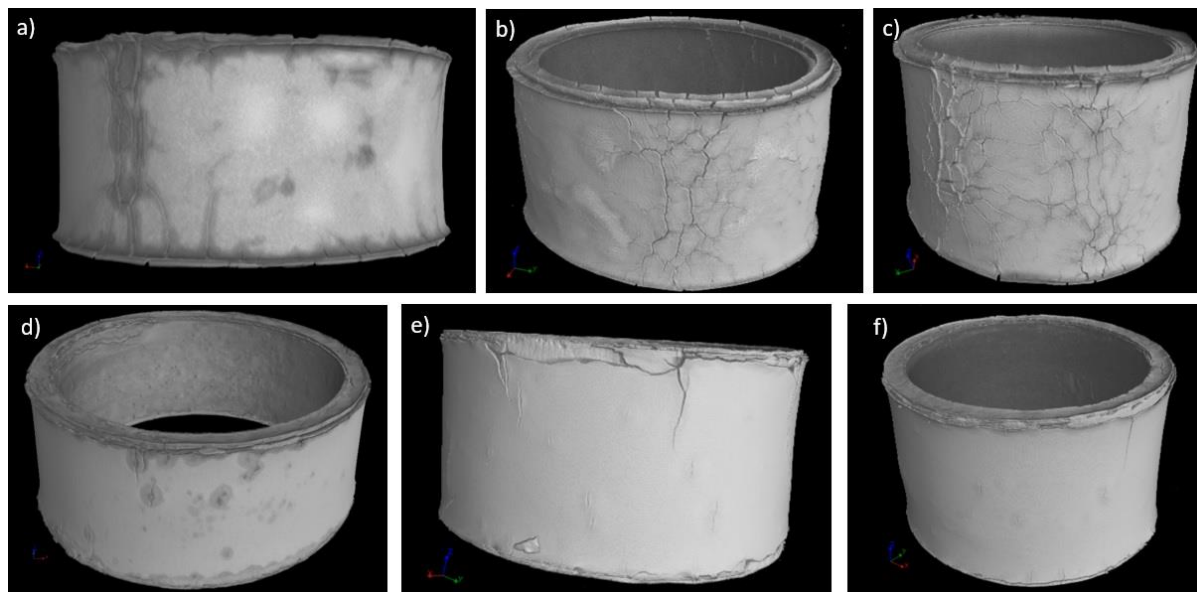


Rysunek 4.17 – Zdjęcia próbek poddanych utlenianiu w 1273 K i chłodzonych do temperatury pokojowej odpowiednio w: a) powietrzu, b) wodzie, c) komercyjnym oleju syntetycznym oraz w 1373 K i chłodzonych do temperatury pokojowej odpowiednio w: a) powietrzu, b) wodzie, c) handlowym oleju syntetycznym.

Obrazowanie tomografem wykazało zniszczenia na zewnętrznej oraz wewnętrznej powierzchni utlenionej okładziny Zircaloy-2. W przypadku utleniania w 1273 K pęknięcia zewnętrznej warstwy tlenkowej wyglądają na długie, rozchodzące się, głębokie pęknięcia lub

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

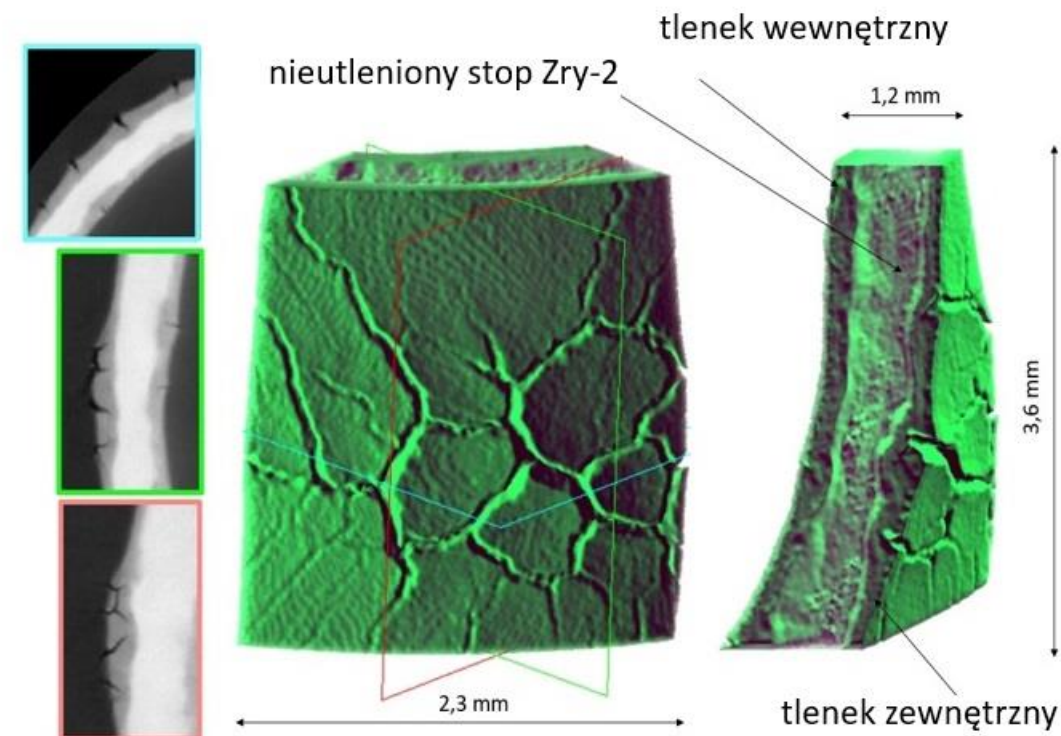
miejscowe rysy o soczewkowym kształcie. Przykłady pęknięć w zewnętrznej warstwie tlenkowej wszystkich przebadanych próbek przedstawione zostały na rys. 4.18. W górnym rzędzie widać całościowe skany koszulek cyrkonowych utlenianych w temperaturze 1273 K i chłodzonych do temperatury pokojowej kolejno w: a) powietrzu; b) wodzie; c) handlowym oleju syntetycznym. Dolny rząd przedstawia skany próbek utlenianych w 1373 K i chłodzonych kolejno w: d) wodzie; e) handlowym oleju syntetycznym; f) powietrzu.



Rysunek 4.18 – Całościowe skany przedstawiające pęknięcia zewnętrznej warstwy tlenkowej próbek utlenianych w temperaturze 1273 K i chłodzonych kolejno: a) w oleju; b) w powietrzu; c) w wodzie oraz próbek utlenianych w 1373 K i chłodzonych kolejno: d) w wodzie; e) w oleju; f) w powietrzu.

Rys. 4.19 ilustruje długie pęknięcia obserwowane na koszulce cyrkonowej utlenionej w 1273 K i chłodzonej w wodzie. Widoki 3D pokazują, że pęknięcia łączą się ze sobą tworząc obszary przypominające wyspy o rozmiarach od 400  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Obrazy po lewej stronie rys. 4.19 przedstawiają przekroje poprzeczne wykonane wzdłuż kolorowych linii zaznaczonych na środkowej grafice. Model pokazany po prawej stronie uwypukla rozległy wzrost warstwy tlenkowej w sąsiedztwie pęknięć.

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach



Rysunek 4.19 – Model 3D obrazujący siatkę pęknięć zaobserwowanych w zewnętrznej warstwie tlenkowej powstałej na koszulce ze stopu Zircaloy-2 utlenionej przez 30 min. w 1273K i chłodzonej w wodzie.

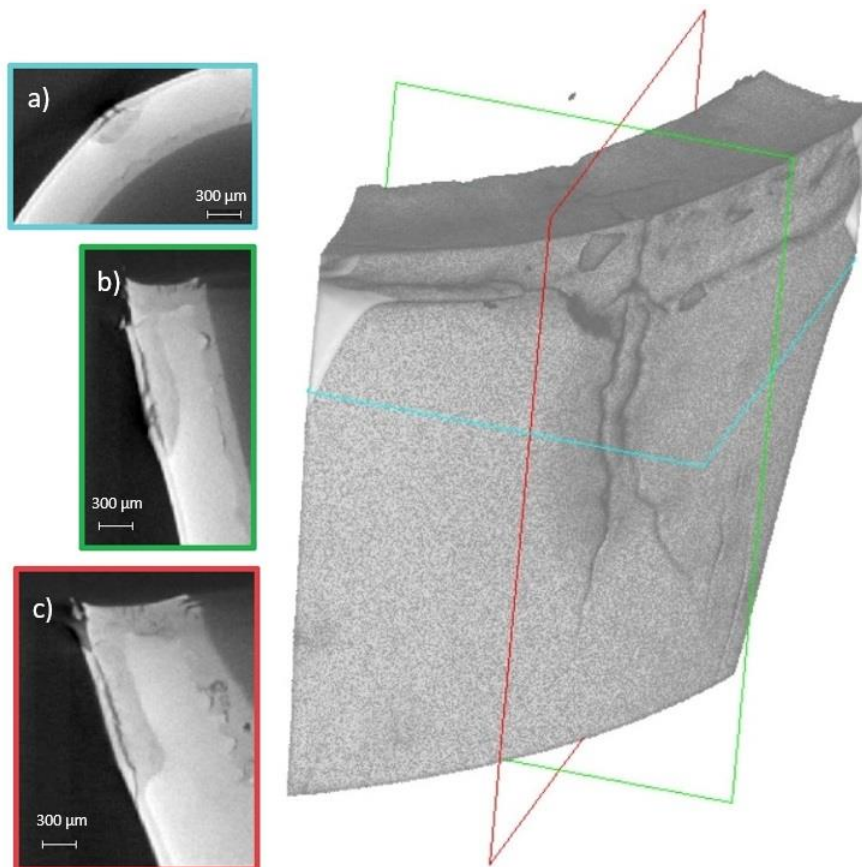
Na zewnętrznej powierzchni próbek zauważyć można także mniejsze rysy, wokół których występuje obszar o soczewkowym kształcie, o innym kolorze tlenku co jest widoczne np. na zdjęciu mikroskopowym rys. 4.17 e), gdzie w otaczającej, czarnej warstwie punktowo występują obszary białego tlenku. Na skanach tomograficznych zjawisko to można zaobserwować na rys. 4.17 d) w postaci ciemnych, soczewkowych obszarów na tle jaśniejszego otoczenia.

Tylko w jednym przypadku utleniania w 1373 K zaobserwować można pęknięcie na wewnętrznej powierzchni przebiegające w kierunku obwodowym blisko miejsca cięcia próbki co pokazuje rys. 4.18 d). Pozostałe próbki nie wykazują zniszczeń w wewnętrznej warstwie tlenkowej. Z kolei po utlenianiu w 1273 K widać wiele pęknięć na wewnętrznej powierzchni podobnych do tych zewnętrznych, we wszystkich skanach.

Pęknięcie warstwy ma duże znaczenie pod względem bezpieczeństwa, odsłaniając świeżą powierzchnię stopu inicjuje bardziej intensywne utlenianie. Pęknięcie w zewnętrznej warstwie tlenkowej zaobserwowane w skanie próbki utlenionej w 1373 K i chłodzonej w wodzie w

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

najbardziej krytycznym miejscu zredukowało grubość koszulki cyrkonowej do  $270\ \mu\text{m}$ , co stanowi jedynie 35% pierwotnego wymiaru. Na rys. 4.20 pokazano powiększenie tego pęknięcia wraz z wizualizacją przekrojów poprowadzonych wzdłuż zaznaczonych linii. Widok przekroju poprzecznego na rys. 4.20 a) wyraźnie pokazuje zmniejszenie grubości koszulki na wycinku pierścienia o długości  $650\ \mu\text{m}$ . Rys. 4.20 b), c) pokazują, że długość pęknięcia sięga około 1,5 mm.



Rysunek 4.20 – Wycinek skanu próbki po utlenianiu w 1373 K, chłodzonej w wodzie ukazujący pęknięcie zewnętrznej warstwy tlenkowej wraz z wizualizacją przekrojów poprowadzonych wzdłuż zaznaczonych linii.

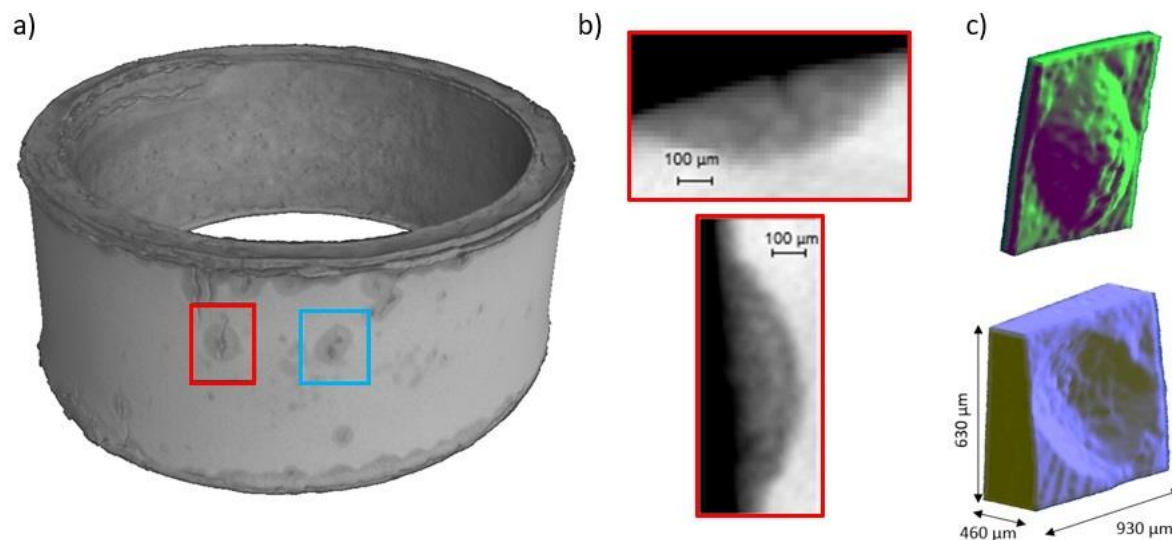
Niewielkie rysy na zewnętrznej powierzchni, wokół których pojawia się tlenek o innej barwie, które widoczne na skanach po utlenianiu w 1373 K, powodują efekt zwany korozją guzowatą (z ang. nodular oxidation). To zjawisko wywołuje efekt gwałtownego utleniania wokół pęknięcia tworząc ubytki w koszulce cyrkonowej w postaci niewielkich guzów.

Rys. 4.21 a), prezentuje ogólny obraz próbki utlenionej w 1373 K i chłodzonej w powietrzu, w którym wybrano dwa przykładowe obszary, oznaczone kwadratami, w których doszło do

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

utleniania guzowatego. Obszary o sferoidalnym kształcie otaczają małe pęknięcia wielkości  $700\ \mu\text{m}$  i  $800\ \mu\text{m}$ .

Czerwone zaznaczenie zostało pokazane w dwóch przekrojach na rys. 4.21 b). Na przekrojach zmierzona została głębokość pęknięcia wynosząca około  $150\ \mu\text{m}$ .

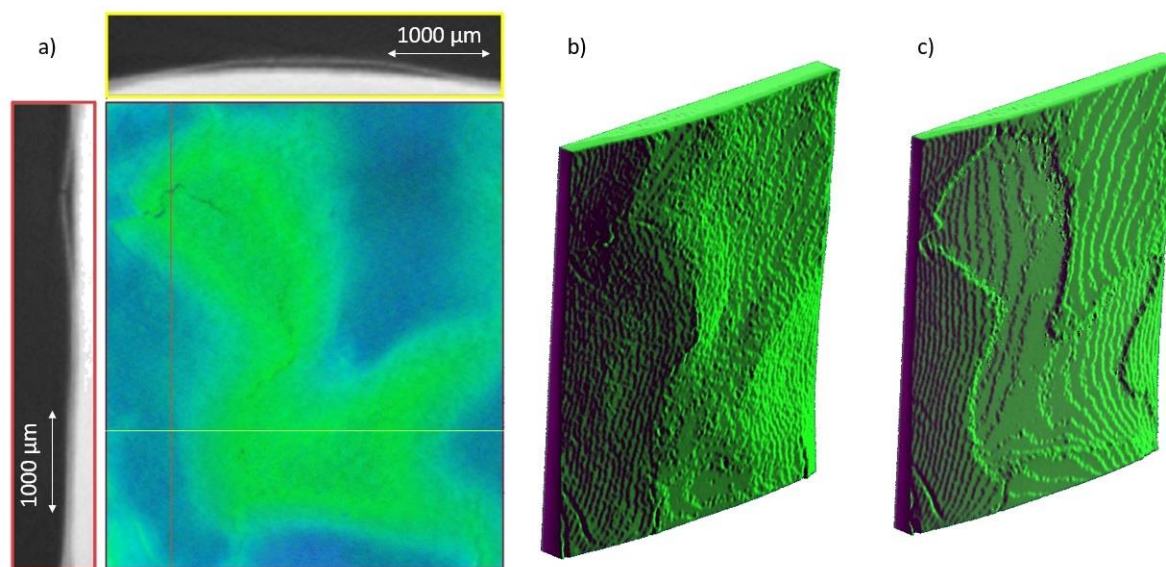


Rysunek 4.21 – Skan próbki utlenionej w  $1373\ \text{K}$  i chłodzonej w powietrzu; a) skan całościowy; b) przekroje poprzeczne pęknięć warstwy tlenkowej; c) efekt zwiększonej kinetyki utleniania w wyniku korozji guzowatej.

W wyniku korozji guzowatej powstała warstwa tlenkowa o grubości  $310\ \mu\text{m}$  co jest wartością około trzy razy większą niż grubość otaczającego tlenku. Rys. 4.21 c) przedstawia trójwymiarowy model warstwy tlenkowej (kolor zielony) powstałej w wyniku korozji guzowatej. Kolorem niebieskim pokazano powstały w koszulce cyrkonowej ubytek spowodowany wzmożonym, w wyniku pęknięcia, utlenianiem. Obszar, na którym wystąpiła korozja guzowata ma powierzchnię około  $0.6\ \text{mm}^2$ .

### 4.2.3. Oderwanie warstwy tlenkowej

Skany zrobione po utlenianiu w 1273 K pokazują rozwarstwianie się tlenków i odchodzenie zewnętrznej warstwy od podłoża. Na zdjęciach próbek z rys. 4.17 a), b), c), w których rozwarstwienie uwidocznione jest poprzez jaśniejsze obszary białego tlenku widać, że to zjawisko występuje na znacznej powierzchni próbki. Geometrię rozwarstwiających się obszarów, na przykładzie próbki po utlenianiu w 1273 K i chłodzeniu w wodzie, przedstawiono na rys. 4.22.



Rysunek 4.22 – Rozwarstwianie i odrywanie się od podłoża warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie Zircaloy-2 po utlenianiu w 1273 K i chłodzonej w wodzie.

Pokazany na rys. 4.22 a) zielony obszar odzwierciedla miejsce rozwarstwienia tlenku. Obszar ma powierzchnię 5,1 mm<sup>2</sup> i rozciąga się prawie na całą długość próbki. Pokazane po bokach szare przekroje poprzeczne zostały poprowadzone wzdłuż zaznaczonych linii. Na przekroju oznaczonym kolorem czerwonym widać rozerwanie odchodzącej warstwy. Grubość odchodzącego od podłoża rozwarstwienia oraz pozostałej, przyległej do koszulki cyrkonowej warstwy tlenkowej zostały zmierzone i wynoszą odpowiednio: 60 μm; 30 - 50 μm. Suma tych wymiarów odpowiada grubości nierozwarstwowanego tlenku, który wynosi ~100 μm. Wizualizacje rozwarstwienia wraz z pęknięciem przebiegającym przez środek pola, na którym dochodzi do oderwania tlenku pokazano na rys. 4.22 b). Po obróbce obrazu i usunięciu wokseli należących do



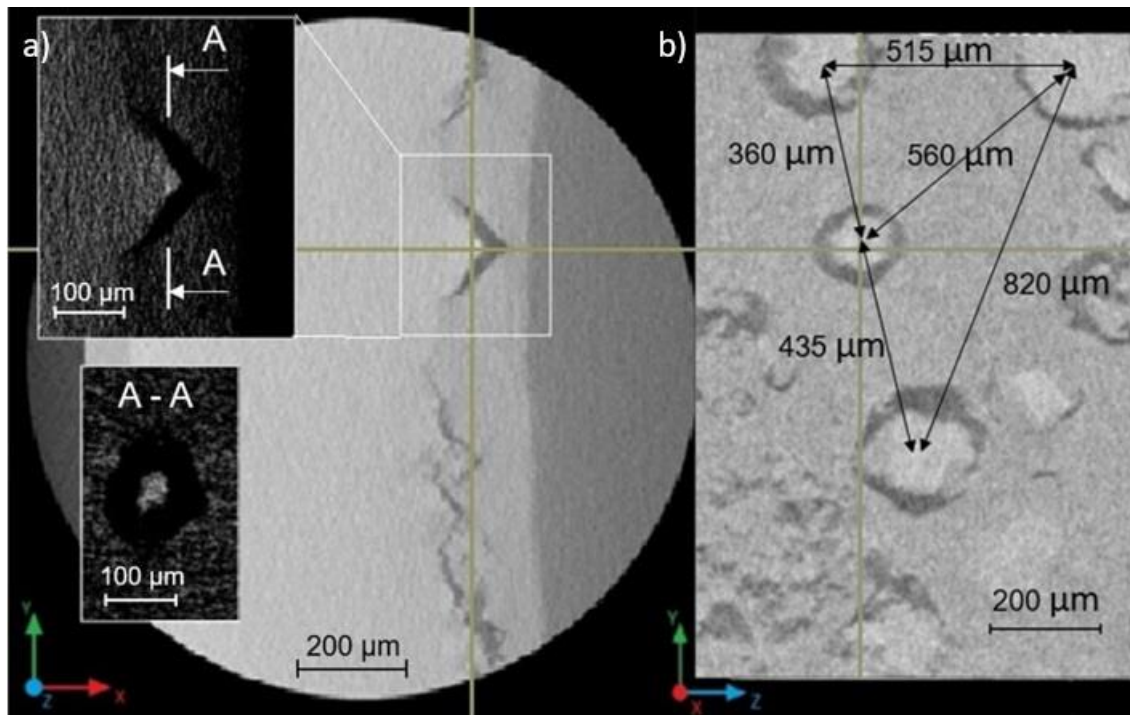


## 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

odchodzącego  $ZrO_2$  uzyskano widok obszaru, który uległ rozwarstwieniu, pokazany na rys. 4.22 c).

### 4.2.4 Pękanie na granicy tlenek / podłoże

We wszystkich próbkach utlenionych w 1373 K na całej powierzchni wewnętrznej pod warstwą tlenku zaobserwować można trójkątne odkształcenia powierzchni koszulki cyrkonowej. Jak pokazano na rys. od 4.23 do 4.26, na granicy tlenek/podłoże w sąsiedztwie tych deformacji pojawiają się pęknięcia i puste przestrzenie a warstwa tlenkowa jest znacznie cieńsza niż w otaczającym tlenku.

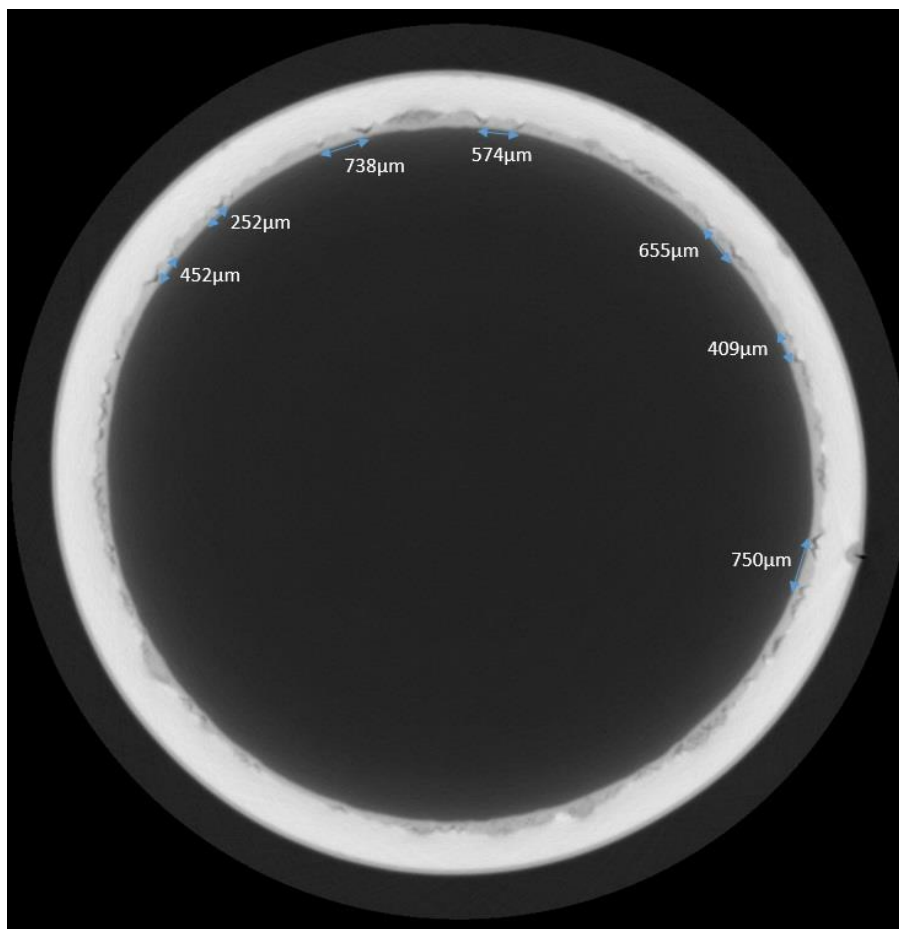


Rysunek 4.23 – Skan próbki po utlenianiu w 1373 K i chłodzonej w powietrzu: a) przekrój poprzeczny z powiększonym obszarem oznaczonym kwadratem, na którym występuje wybrzuszenie oraz pusta przestrzeń; powiększenie zostało poddane regulacji kontrastu; b) przekrój wzdłuż pionowej linii oznaczonej na rys. a) z zaznaczonymi odległościami pomiędzy wybrzuszeniami.

Obraz przekroju poprzecznego koszulki cyrkonowej pokazany na rys. 4.23 a) pokazuje różnicę w skali szarości pomiędzy wierzchołkami wybrzuszeń powstałymi pod pustymi przestrzeniami a otaczającym stopem. Zmiana kontrastu obrazu, dzięki której wyraźniej widać różnicę w jasności pokazała, że takie jasne obszary są widoczne na wierzchołkach większości pojawiających się wybrzuszeń przedstawionych na rys. 4.25. Średni rozmiar jasnej strefy wynosi

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

około  $70\ \mu\text{m}$  i pokazany został w przekroju AA na rys. 4.23 a). Na podstawie analizy powierzchni podłoża pod wewnętrzną warstwą tlenku wykonaną na podstawie rys. 4.23 b) oraz rys. 4.24, zaobserwowano, że około cztery wybrzuszenia występują na  $1\ \text{mm}^2$ . Pustki są oddalone od siebie o średnią odległość około  $550\ \mu\text{m}$ . Rys. 4.23 b) przedstawia rozkład jasnych nieregularności i pęknięć na granicy faz metal / tlenek. Rozkład został pokazany na podstawie przekroju wykonanego wzdłuż pionowej żółtej linii. Widok przekroju poprzecznego utlenionej w  $1373\ \text{K}$  próbki z widocznymi wybrzuszeniami oraz pęknięciami na granicy  $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$  pokazano także na rys. 4.24.

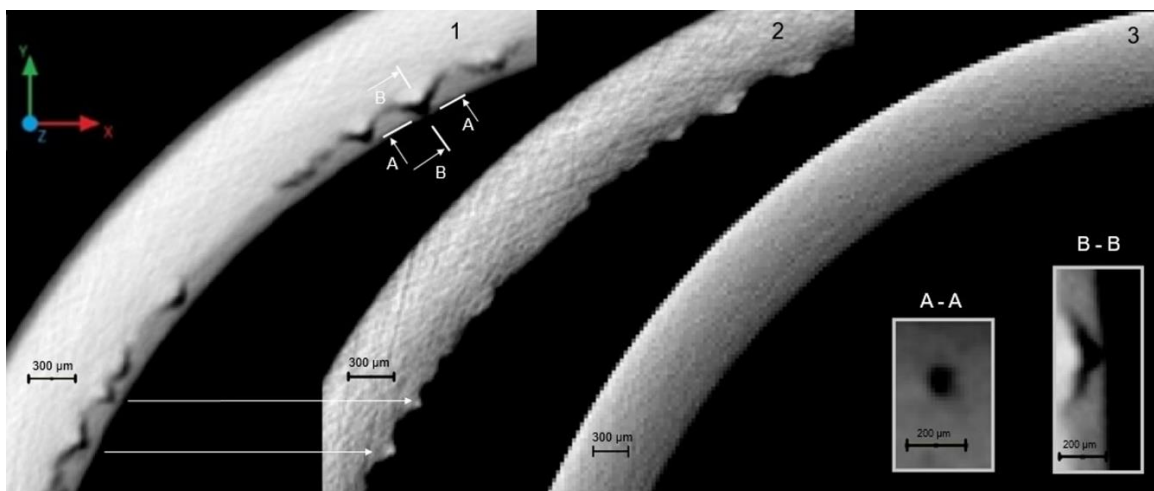


Rysunek 4.24 – Rozkład występujących w wewnętrznej warstwie tlenkowej pustek na granicy tlenek/ podłoże. Na podstawie skanu próbki utlenianej w  $1373\ \text{K}$  i chłodzonej w powietrzu.

Rys. 4.25 pokazuje przekrój poprzeczny utlenionej koszulki (obrazy 1 i 2) i próbkę referencyjną, czyli nieutlenioną (obraz 3). Obraz 2, utworzony przez modyfikację jasności i kontrastu obrazu 1, przedstawia powierzchnie próbki po usunięciu wokseli reprezentujących

#### 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach

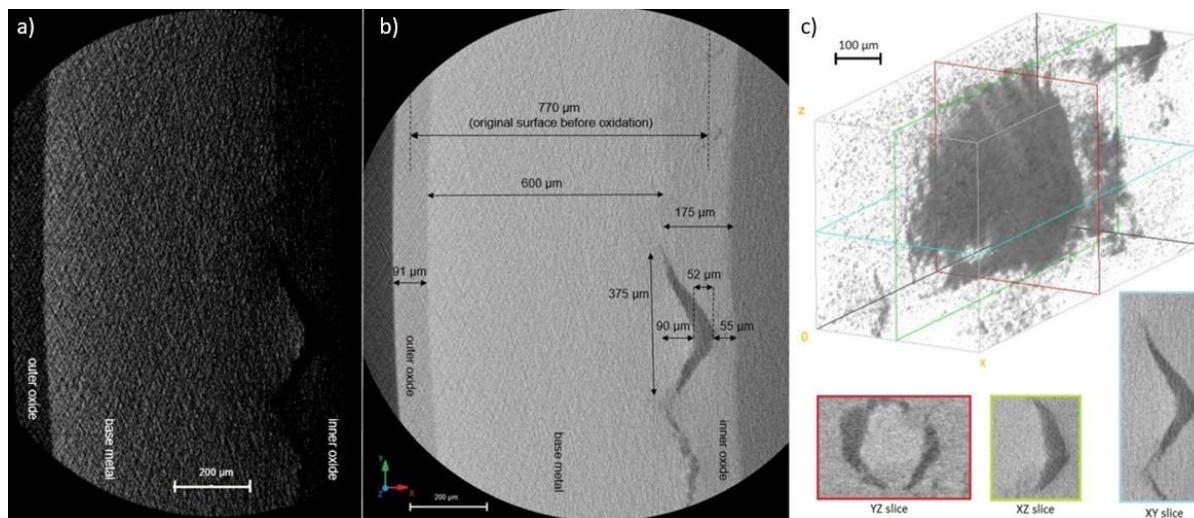
warstwę tlenkową. Układ pustek i pęknięć pokazany na obrazku 1 odpowiada widocznym jasnym strefom na obrazie 2. Górna część obrazu 1 przedstawia otwartą szczelinę w warstwie tlenkowej, która ekspozuje powierzchnię nieutlenionego metalu na zewnątrz. Około 70% wszystkich pustek widocznych na wewnętrznej powierzchni rurki charakteryzuje się takim pęknięciem, którego skutkiem jest otwór o średnicy około 50  $\mu\text{m}$ .



Rysunek 4.25 – Przekrój poprzeczny próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu. Obraz 2 stworzony został po usunięciu wokseli reprezentujących  $\text{ZrO}_2$  i modyfikacją kontrastu. Obraz 3 przedstawia przekrój poprzeczny próbki referencyjnej.

Jak widać na rys. 4.23 i rys. 4.26 geometria pustek jest ściśle powiązana z geometrią wybrzuszeń. Rys. 4.26 a) wykonany z wykorzystaniem tomografu o rozdzielczości 1.4  $\mu\text{m}$ , pokazuje, że puste przestrzenie powstałe wzdłuż linii styku tlenek/podłoże są wielkości wybrzuszeń i posiadają średnicę około 375  $\mu\text{m}$ . Maksymalna grubość szczelin wynosi około 50  $\mu\text{m}$ . Warstwa tlenkowa występująca ponad wybrzuszeniem koszulki posiada grubość około 55  $\mu\text{m}$  co stanowi około 30% średniej grubości tlenku powstałego na wewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej. Na rys. 4.26 b) zaznaczono przerywaną linią przybliżony przebieg oryginalnej powierzchni rurki przed utlenianiem (grubość ściany - 770  $\mu\text{m}$ ). Rys. 4.26 a) został utworzony z rys. 4.26 b) poprzez modyfikację jasności i kontrastu. Trójwymiarową wizualizację pustej przestrzeni na granicy tlenek/podłoże zaprezentowano na rys. 4.26 c). Widoczne zdjęcia przekrojów zostały wykonane wzdłuż linii zaznaczonych na trójwymiarowym obrazie.

## 4.2. Wyniki badania degradacji w wysokich temperaturach



Rysunek 4.26 – Skan próbki utlenionej w 1373 K i chłodzonej w powietrzu: a) obraz ze zmodyfikowanym kontrastem pokazujący różnicę jasności wierzchołka wybruszenia oraz otaczającego stopu, na zdjęciu widoczne są także tlenek zewnętrzny i wewnętrzny; b) wymiary układu tlenek /podłoże z zaznaczonym przybliżonym przebiegiem powierzchni rurki przed utlenianiem; c) geometria pustki z trzema przekrojami wykonanymi wzdłuż zaznaczonych linii.

# Rozdział 5

## Dyskusja wyników

## 5. Dyskusja wyników

Po analizie skanów tomograficznych próbek utlenionych w powietrzu przez 30 min w temperaturze 1273 K i 1373 K stwierdzono, że przyrost masy w wyniku utleniania jest zgodny z wartościami przedstawionymi w literaturze w przypadku temperatury 1273 K. W konsekwencji utleniania w 1373 K obliczony przyrost masy jest jednak nieco niższy niż przedstawiano w literaturze do tej pory. Na przykład w badaniach opisanych w [1–3], przyrost masy zmierzony został metodami termograwimetrycznymi podczas utleniania przez 30 min i wynosił odpowiednio 2,2, 1,7 i 1,5 g/dm<sup>2</sup> w 1273 K. Przyrost masy około 3,7 i 2,9 g/dm<sup>2</sup> podczas utleniania w 1373 K odnotowano odpowiednio w [1,3]. Ta rozbieżność wynika z faktu, iż wzrost tlenku na zakrzywionej powierzchni jest nieco wolniejszy na powierzchni wewnętrznej i szybszy na zewnętrznej powierzchni z powodu naprężeń szczątkowych, rozciągających na zewnętrznej i ściskających na wewnętrznej powierzchni. Takie naprężenia szczątkowe mogą obniżyć temperaturę przemiany fazowej podczas efektu 'breakaway' i spowolnić utlenianie.

Utworzone warstwy tlenkowe są porównywalne dla wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni w przypadku próbek utlenionych w 1273 K i ponad dwukrotnie grubsze na wewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej niż na zewnętrznej, dla wszystkich próbek utlenionych w 1373 K. Ten efekt jest nieoczekiwanie wysoki i można go w największym stopniu tłumaczyć szybszym wzrostem warstwy tlenkowej spowodowanym naprężeniem ściskającym, chociaż pełny mechanizm takiego zjawiska nie jest jeszcze znany.

Na górnej i dolnej krawędzi próbki (w miejscu cięcia) grubość warstwy tlenkowej przekracza wymiary mierzone na obu powierzchniach bocznych i osiąga grubość ponad 400 μm. Wskazuje to na dwukrotnie wyższą kinetykę utleniania na krawędziach niż kinetyka na powierzchni wewnętrznej i czterokrotnie wyższą niż kinetyka na powierzchni zewnętrznej. Obserwacji tej można się spodziewać ze względu na wyższą aktywność atomów na krawędzi niż na powierzchni płaskiej, efekt znany z korozji gazowej i elektrochemicznej.

Zniszczenia wewnątrz warstwy tlenkowej powstałe w wysokich temperaturach mają inną formę, w zależności od temperatury utleniania. Pęknięcia i rozwarstwienia warstwy tlenkowej pojawiają się jedynie po utlenianiu w 1273 K, natomiast puste przestrzenie, pęknięcia przy granicy ZrO<sub>2</sub>/Zry-4 i odkształcenia powierzchni stopu na wewnętrznej ścianie - dopiero po utlenieniu w 1373 K. Takie wyniki wskazują, że zależność pojawiania się różnych postaci degradacji jest krytycznie zależna od termodynamiki i kinetyki różnych procesów

zachodzących podczas utleniania. Wśród nich za najważniejsze uznano tworzenie się i utlenianie azotków cyrkonu oraz utlenianie wytrąceń dodatków stopowych.

Jak pokazano w badaniach [1–4], tlenki cyrkonu utlenione w powietrzu podlegają dwóm różnym reżimom kinetycznym. Mikrostruktura tlenków, a także mechanizm utleniania, są radykalnie różne przed i po zmianie kinetyki. Przejście z parabolicznej do szybszej, liniowej kinetyki zostało wykryte w [1], dla większości próbek utlenionych w temperaturach niższych niż 1320 K. Zmianie kinetyki przypisuje się powstawanie pęknięć w warstwie tlenkowej, które wspierają transport azotu w kierunku granicy faz  $ZrO_2/Zr\gamma-2$  i tworzenie azotków cyrkonu. Powstanie i późniejsze utlenienie faz  $ZrN$  skutkuje bardziej porowatą warstwą tlenkową, która traci swoje ochronne właściwości. Powstanie lokalnych faz azotku cyrkonu, charakteryzującego się większą gęstością niż tlenek, zwiększa porowatość i rozpad spójnej mikrostruktury tlenku. Proces ten może być też odpowiedzialny za inicjowanie pęknięć i powolne rozwarstwianie warstw tlenkowych po utlenieniu w 1273 K.

Obecność pęknięć na granicy tlenek/podłoże może być spowodowane formowaniem się aglomeratów dodatków stopowych. W badaniach [5] zaobserwowano pęknięcia w sąsiedztwie wtrąceń dodatków stopowych i wykazano, że pękanie w sąsiedztwie faz  $Zr(Fe, Cr)_2$  zwykle występuje od strony kierunku narastania warstwy tlenkowej, tak że pęknięcie pojawia się równoległe do powierzchni stopu, jak to obserwowano w próbkach utlenianych w 1373 K. Podobne pęknięcia opisano w badaniu [6] oraz w badaniu [7] w sąsiedztwie wtrąceń  $ZrCr_2$ .

Można zaproponować następujący scenariusz utleniania koszulki Zircaloy-2 utlenianej przez 30 minut w powietrzu w temperaturze 1373 K. Na zewnętrznej powierzchni rurki tworzy się jednorodna warstwa tlenkowa z gładką powierzchnią styku ze stopem, bez widocznych oznak degradacji, takich jak pękanie lub rozwarstwianie. Schemat utleniania wewnętrznej powierzchni jest drastycznie inny. We wczesnym stadium wzrostu tlenku ujawnia się złożoność kinetyki utleniania. Lokalna zmiana kinetyki związana jest z grupowaniem się wtrąceń dodatków stopowych. Miejscowa kinetyka utleniania drastycznie zmniejsza się, co powoduje tworzenie się stożkowych odkształceń nieutlenionego stopu. Osnowa wokół ulega utlenianiu i rozszerza się, co powoduje powstawanie pęknięcia na nieutlenionych wtrąceniach. Ostatnim krokiem jest powstanie cylindrycznego otworu w górnej części pęknięcia. Otwory te mogą odgrywać fundamentalną rolę, ponieważ eksponują powierzchnię wewnętrzną na kontakt z otoczeniem.

## 5. Dyskusja wyników

Na podstawie badań [5–11] można stwierdzić, że jasne obszary widoczne na skanach próbek utlenianych w 1373 K, występujące na szczycie stożkowych odkształceń nieutlenionego stopu to aglomeraty wtrąceń dodatków stopowych. Na rys. 4.23 a pokazano również różnicę w skali szarości w poprzek przekroju poprzecznego rurki cyrkonowej. Jest to skutek artefaktu związanego z utwardzaniem wiązki znanego w tomografii rentgenowskiej [12], chociaż podjęto wysiłki, aby ten efekt maksymalnie ograniczyć przy pomocy wbudowanego w urządzeniu filtra oraz filtrów oprogramowania podczas rekonstrukcji skanów. Godne uwagi jest również to, że grubość tlenku powyżej wierzchołka stożkowych odkształceń jest porównywalna z grubością tlenku na powierzchni zewnętrznej. Oznacza to, że gdyby wtrącenia dodatków stopowych były takie same na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej, warstwy tlenkowe miałyby tę samą grubość i nie rozwinęłyby się żadne pęknięcia.

Wszystkie badane próbki wykazały pęknięcia na szczycie rozwarstwiającej się warstwy tlenkowej. Przykład takiego pęknięcia został opisany w [13]. Po przejściu przez temperaturę, w której zachodzi zmiana kinetyki utleniania, nowopowstała warstwa tlenkowa na powierzchni stopu ponownie staje się ochronna i tworzy strukturę słupkową. Przedstawione rozwarstwienie warstwy tlenkowej jest podobne do obserwowanego w [13], gdzie gęsty tlenek utworzony po rozwarstwieniu warstwy zewnętrznej miał mniej niż 100  $\mu\text{m}$  grubości, tak jak w przypadku badań przedstawionych w tej rozprawie. Autorzy określają utlenianie 'breakaway' jako główną przyczynę kruchości koszulek cyrkonowych, powodującej zwiększoną absorpcję wodoru. Z drugiej strony niewielka grubość tlenku utworzonego pod oderwaną warstwą generuje mniejsze naprężenia w warstwie  $\alpha\text{-Zr}$  i zmniejsza możliwość pęknięcia koszulki cyrkonowej. W badaniu [14] wykazano utlenianie typu 'breakaway' i rozwarstwianie warstwy tlenkowej na czystym cyrkonie. Wyniki utlenianych rurek Zry-2 są zbliżone do tych przedstawionych w [14], i także rozwarstwiona warstwa tlenkowa pokrywa około 30% obszaru próbki, a strefa rozwarstwienia ma około 5 mm długości.

Na podstawie przekrojów poprzecznych i obrazów mikroskopowych opisanych w przedstawionych badaniach, a także w literaturze [1,3], potwierdza się obecność dużych pęknięć prostopadłych do powierzchni tlenku, o głębokości przekraczającej miejscami 200  $\mu\text{m}$ , dwukrotnie większej niż grubość nieuszkodzonej warstwy tlenkowej. Grubość tlenku [15]



zawierającego pęknięcia może być nawet trzykrotnie większa niż warstwy niepopękanej i przekraczać 300  $\mu\text{m}$ .

Kolejnym zaobserwowanym rodzajem defektu zewnętrznej warstwy tlenkowej jest efekt opisywany jako korozja guzowata (z *ang. nodular oxidation*). Na pewnym etapie procesu utleniania w 1373 K, w otaczającym czarnym tlenku, pojawiają się niewielkie obszary w postaci białego tlenku. Te guzki rosną zarówno pod względem średnicy, jak i głębokości z dużo większą szybkością niż jednorodny tlenek wokół nich. Powód, dla którego tworzą się takie struktury zamiast jednorodnego tlenku, nie został jeszcze w pełni wyjaśniony. Jak podano w [15,16], podczas utleniania w parze wodnej, powstające na powierzchni tlenku jony  $\text{O}^{2-}$  dyfundują przez warstewkę tlenku w kierunku podłoża cyrkonowego. Jony tlenu reagują z cyrkonem na granicy faz metal/tlenek, co powoduje powstanie elektronów. Niska przewodność elektryczna  $\text{ZrO}_2$  powoduje migrację protonów zamiast przewodzenia elektronów, w wyniku czego wytwarza się gaz  $\text{H}_2$  na granicy faz metal/tlenek. Niektóre cząsteczki wodoru akumulują się na granicy  $\text{ZrO}_2/\text{Zircaloy}$ , a pozostałe cząsteczki dyfundują w głąb stopu. Ciśnienie skumulowanego gazu  $\text{H}_2$  stopniowo wzrasta. Gdy przekroczy ciśnienie, które może przerwać ciągłość warstwy  $\text{ZrO}_2$ , powstaje pęknięcie. Gdy dojdzie do pęknięcia w ochronnej czarnej warstwie tlenkowej, zachodzi reakcja ze świeżą powierzchnią metalu i powstaje nowy tlenek, który traci swoje ochronne właściwości. Jako przyczynę takiego mechanizmu sugeruje się również występowanie niejednorodności rozmieszczenia dodatków stopowych i powstawania ich aglomeratów [17]. Niektóre tlenki metali, takie jak tlenki Fe, są niestabilne w środowisku korozyjnym i mogą przekształcać się w wysoce porowatą i ziarnistą warstwę  $\text{FeO}_2$ , dającą bezpośredni dostęp cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  do leżącego pod spodem metalu.

Analiza GDOES wykazała, że szybkość erozji warstwy tlenkowej oraz stopu Zry-4 jest około dwukrotnie niższa niż przedstawiona w [18]. Prawdopodobnie jest to związane z parametrami pomiaru GDOES takimi jak moc źródła. Po analizie GDOES próbek utlenianych w temperaturze 673 K w powietrzu stwierdzono, że stała szybkość utleniania  $K_p$  jest zgodna z wartościami przedstawionymi w literaturze [19] po utlenianiu w 15 i 48 h. Stała szybkość utleniania dla wymienionych czasów utleniania wynosi około  $0,0326 \text{ (g/m}^2\text{)}^2/\text{h}$ . Co ciekawe, obliczony przyrost masy jest porównywalny jedynie z [19], natomiast w przypadku publikacji analizujących utlenianie w 673 K w powietrzu różnice obliczonego przyrostu masy wynoszą rząd wielkości. Porównanie zostało wykonane dla próbek utlenionych przez 48 h i w tym badaniu

## 5. Dyskusja wyników

wynosi  $\sim 13 \text{ mg/dm}^2$ . Porównując z wyliczonymi przez [20] i [21] wartościami stałej szybkości utleniania, obliczony przyrost masy w temperaturze 673 K i przez 48 h wynosi odpowiednio  $\sim 2 \text{ mg/dm}^2$  oraz  $\sim 572 \text{ mg/dm}^2$  odpowiednio dla [20] i [21].

Zwiększone wartości intensywności erozji wodorowej przy zewnętrznej granicy tlenku wskazują na zwiększoną zawartość wodoru przy granicy tlenek/otoczenie w porównaniu z wewnętrznymi warstwami tlenku dla próbek utlenianych przez 15 i 48 h. Takie zwiększenie stężenia wodoru przy zewnętrznej powierzchni warstwy tlenkowej może być związane z silnymi wiązaniami  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{OH}^-$  [18]. We wszystkich utlenianych próbkach obserwuje się nagły wzrost stężenia wodoru blisko granicy  $\text{ZrO}_2/\text{Zry-4}$ . Możliwym wytłumaczeniem takiego stanu jest problematyczne odczytywanie i dokładność badań GDOES na granicach faz. Z kolei szybkość erozji w Zry-4 jest znacznie większa niż w warstwie tlenkowej i jeśli wzrost stężenia wodoru w rzeczywistości powstał w stopie to pik linii wodorowej w wynikach GDOES również powinien pojawić się po przekroczeniu granicy faz.

Bibliografia rozdziału 5.

- [1] M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5<sup>®</sup> and ZIRLO<sup>™</sup> cladding alloys at high temperatures, in: *J. Nucl. Mater.*, 2011: pp. 276–285. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.04.012.
- [2] O. Coindreau, C. Duriez, S. Ederli, Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600-1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application, *J. Nucl. Mater.* 405 (2010) 207–215. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.038.
- [3] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup> high temperature oxidation and nitriding in air, *J. Nucl. Mater.* 380 (2008) 30–45. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.07.002.
- [4] J. Birchley, L. Fernandez-moguel, Annals of Nuclear Energy Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence : Part 1 – Phenomenology and model development, *Ann. Nucl. Energy.* 40 (2012) 163–170. doi:10.1016/j.anucene.2011.10.019.
- [5] K. Annand, M. Nord, I. Maclaren, M. Gass, The corrosion of Zr ( Fe , Cr ) 2 and Zr 2 Fe secondary phase particles in Zircaloy- 4 under 350 ° C pressurised water conditions, *Corros. Sci.* 128 (2017) 213–223. doi:10.1016/j.corsci.2017.09.014.
- [6] B. De Gabory, A.T. Motta, K. Wang, Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO<sup>™</sup> oxide layers, *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 272–280. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.09.073.
- [7] C. Proff, S. Abolhassani, C. Lemaignan, Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates – A mechanistic study, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 222–238. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.06.026.
- [8] C. Proff, S. Abolhassani, C. Lemaignan, Oxidation behaviour of binary zirconium alloys containing intermetallic precipitates, *J. Nucl. Mater.* 416 (2011) 125–134. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.11.099.
- [9] N. Ni, J.M. Sykes, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, Focussed ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO<sup>™</sup> alloys during corrosion in high temperature pressurised water, 53 (2011) 4073–4083. doi:10.1016/j.corsci.2011.08.013.
- [10] P. Rudling, G. Wikmark, A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms, *J. Nucl. Mater.* 265 (1999) 44–59. doi:10.1016/S0022-3115(98)00613-8.
- [11] A. Yilmazbayhan, E. Breval, A.T. Motta, R.J. Comstock, Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys, 349 (2006) 265–281. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.10.012.
- [12] R.A. Ketcham, W.D. Carlson, Acquisition, optimization and interpretation of x-ray computed tomographic imagery: Applications to the geosciences, *Comput. Geosci.* 27 (2001) 381–400. doi:10.1016/S0098-3004(00)00116-3.
- [13] M. Steinbru, Progress in Nuclear Energy High-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy-4 and E110 cladding alloys, 52 (2010) 19–36.

doi:10.1016/j.pnucene.2009.07.012.

- [14] D. Fettle, Detection of Breakaway for a High-Temperature Oxidation of Pure Zirconium Using Acoustic Emission Correlated to Thermogravimetry, (2017) 367–379. doi:10.1007/s11085-017-9737-1.
- [15] N.K.S.H. Kawashima, Mechanism of zircaloy nodular corrosion, J. Nucl. Mater. 119 (1983) 229–239. doi:10.1016/0022-3115(83)90199-X.
- [16] H.G. Kim, I.H. Kim, B.K. Choi, J.Y. Park, A study of the breakaway oxidation behavior of zirconium cladding materials, J. Nucl. Mater. 418 (2011) 186–197. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.06.039.
- [17] V. V Likhanskii, I.A. Evdokimov, Effect of additives on the susceptibility of zirconium alloys to nodular corrosion, J. Nucl. Mater. 392 (2009) 447–452. doi:10.1016/j.jnucmat.2009.04.003.
- [18] H.J. et al. Beie, On the corrosion mechanism of Zirconium alloys, in: A.M. Garde (Ed.), Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp., 1994: pp. 625–627.
- [19] M. Suzuki, S. Kawasaki, Oxidation of zircaloy cladding in air, J. Nucl. Mater. 140 (1986) 32–43. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90194-7.
- [20] O. Coindreau, C. Duriez, S. Ederli, Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600-1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application, J. Nucl. Mater. 405 (2010) 207–215. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.038.
- [21] D.. Powers, L.. Kmetyk, R.. Schmidt, A review of technical issues of air ingress during severe reactor accidents, Nureg/Cr-6218. (1994).

# Rozdział 6

## Podsumowanie i wnioski

Zjawiska degradacji tlenowej i wodorowej stopów cyrkonu mają istotne znaczenie dla modelowania mechanizmów utraty spójności koszulek paliwowych w warunkach katastrof nuklearnych, szczególnie typu LOCA, tj. wywołanych przez utratę czynnika chłodzącego reaktor, przegrzanie stosu paliwowego oraz degradację materiału koszulek paliwowych, w których znajduje się paliwo nuklearne. W rozprawie pokazano na podstawie krytycznej analizy obecnego stanu wiedzy, że mimo bardzo wielu badań i publikacji poświęconych charakterystyce procesów utleniania, ich kinetyce zależnej od temperatury, tworzeniu warstw tlenkowych i ich niszczeniu, jak też charakterystyce absorpcji wodoru, jego dyfuzji kształtowanej przez temperaturę, skład i mikrostrukturę stopu oraz obecność warstwy tlenkowej, wreszcie degradacji wodorowej materiału, istnieje wciąż potrzeba nowych badań w tym obszarze. Sformułowano tezę badawczą głoszącą, że **degradacja materiału spowodowana wprowadzeniem wodoru jest istotnie determinowana jego absorpcją, a zatem jest związana ze strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej, na które z drugiej strony mają wpływ temperatura i czas utleniania.** W celu udowodnienia jej prawdziwości zaplanowano i wykonano eksperymenty, podejmując próby fizycznego modelowania zjawisk utleniania i nawodorowania wywołujących zmiany w warstwie wierzchniej, jak też matematycznego opisu wzajemnych zależności niektórych zmiennych wejściowych i efektów materiałowych zachodzących procesów. Podstawę do wnioskowania stanowiły badania mikroskopem elektronowym skaningowym stopu Zircaloy-4 prowadzone na próbkach utlenianych przez czas od 0,5 do 48 h w temperaturze 673 K, na próbkach nawodorowanych w wodorze gazowym o ciśnieniu 10 bar w temperaturze 673 K przez czas 30 min, na próbkach utlenianych przez 30 min w temperaturze 673 K po uprzednim nawodorowaniu, na próbkach utlenianych w 1273 K i 1373 K przez 30 min. Badania kinetyki utleniania i dyfuzji wodoru oraz szybkości erozji wykonano z zastosowaniem metody GDOES. Badania degradacji podczas utleniania w wysokich temperaturach przeprowadzono wybierając, jako metodę badawczą, technikę tomografii komputerowej. W wyniku badań przedstawionych w rozprawie uzyskano, zgodnie z założonym celem naukowym, nową wiedzę na temat zjawisk zachodzących w warstwie wierzchniej stopów cyrkonu, w szczególności wpływu tlenu, wodoru, łącznie tlenu i wodoru oraz temperatury procesu utleniania na charakterystykę i właściwości warstwy wierzchniej. Wiedza ta ma istotne znaczenie dla dalszego rozwoju stopów cyrkonu dla elektrowni nuklearnych, szczególnie materiałów o większej stabilności

wysokotemperaturowej warstw tlenkowych, stanowiących bardziej skuteczne bariery dla absorpcji wodoru.

Wyniki badań kinetyki utleniania w **temperaturze poniżej punktu przemiany** fazowej tlenku (*breakaway oxidation*) objęły wyniki badań termogravimetrycznych i badań erozji wodorowej. Badania termogravimetryczne po utlenianiu w temperaturze 673 K wykazały wzrost masy i obliczony na tej podstawie, wzrost grubości warstwy tlenkowej od 17 do 236 nm przy czasie utleniania od 0,5 do 24 h. Badania kinetyki utleniania wykazały, że stałe szybkości utleniania są dla długich czasów 15 i 48 h zgodne z parabolicznym równaniem kinetycznym, natomiast są one niższe w przypadku czasów krótkich, 0,5 i 2 h, co pociąga za sobą zmianę niektórych stałych w równaniach dyfuzji w tych ostatnich przypadkach. Badania erozji wodorowej ujawniły najniższy przyrost zawartości wodoru w stopie przy najdłuższym czasie jego utleniania. Zmiana zawartości wodoru wraz z odległością od granicy tlenek - stop jest największa dla stopów utlenianych przez 30 min, zaś w przypadku stopu nawodorowanego i następnie utlenionego, kinetyka transportu wodoru jest zbliżona do kinetyki obserwowanej po utlenianiu przez 2 h.

Wyniki badań warstwy tlenkowej tworzącej się w **temperaturze powyżej punktu przemiany** fazowej tlenku ujawniły, że wpływ umiejscowienia warstwy tlenkowej na rurce na degradację warstwy jest istotny. Dla stopów utlenionych w temperaturze 1373 K grubość warstwy tlenku jest zawsze wyższa po wewnętrznej stronie, natomiast dla próbek utlenionych w 1273 K grubość warstwy tlenkowej jest wyższa tylko dla próbek chłodzonych w oleju. Na stopach Zircaloy-2 utlenianych w 1273 K powstaje biała, niejednorodna warstwa tlenkowa, a w kilku miejscach widoczne jest odrywanie się białego tlenku w wyniku tworzących się pęknięć. Pęknięcia zewnętrznej warstwy tlenkowej są długie, rozgałęzione i posiadają często soczewkowy kształt. Pęknięcia łączą się ze sobą tworząc wyspy o rozmiarach od 400  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Widoczne jest rozwarstwianie się tlenków i odchodzenie zewnętrznej warstwy od podłoża. Po utlenianiu w temperaturze 1373 K tworzy się czarna warstwa, zwarta i jednolita na zewnętrznej powierzchni. Tylko w jednym przypadku po utlenianiu w 1373K zaobserwować można pęknięcie na wewnętrznej powierzchni przebiegające w kierunku obwodowym. Niewielkie rysy na zewnętrznej powierzchni, wokół których pojawia się tlenek o odmiennej barwie, powodują efekt zwany korozją guzową (*nodular oxidation*). W wyniku korozji guzowej powstaje warstwa tlenkowa o grubości 310  $\mu\text{m}$ , trzykrotnie więcej w tych

obszarach niż wynosi grubość otaczającego tlenku. Ponadto na całej powierzchni wewnętrznej pod warstwą tlenku zaobserwować można trójkątne odkształcenia powierzchni koszulki cyrkonowej. Na granicy tlenek - podłoże w sąsiedztwie tych deformacji pojawiają się pęknięcia i puste przestrzenie, a warstwa tlenkowa jest znacznie cieńsza niż w przypadku sąsiadującego tlenku. Ok. 70% pustek widocznych na wewnętrznej powierzchni rurki charakteryzuje się pęknięciem, którego skutkiem jest otwór o średnicy ok. 50  $\mu\text{m}$ . Geometria pustek jest ściśle powiązana z geometrią wybrzuszeń. Pustki mają wielkość wybrzuszeń i średnicę ok. 375  $\mu\text{m}$ , maksymalna grubość szczelin wynosi ok. 50  $\mu\text{m}$ , zaś warstwa tlenkowa występująca ponad wybrzuszeniem koszulki posiada grubość ok. 55  $\mu\text{m}$ , tj. ok. 30% średniej grubości warstwy tlenku powstałego na wewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej.

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Utlenianie stopu cyrkonu w temperaturze 673 K jest zależne od czasu utleniania zgodnie z równaniem quasi-parabolicznym.
2. Warstwa tlenkowa istotnie spowalnia absorpcję i dyfuzję wodoru do wnętrza stopu wskutek wiązania jonów hydroksylowych i cząsteczek wody na powierzchni oraz niskiej wartości współczynnika dyfuzji wodoru w tlenku cyrkonu, na co wskazują zwiększone wartości intensywności erozji wodorowej przy zewnętrznej granicy tlenku.
3. Przy utlenianiu elementów rurowych w temperaturze 1373 K kinetyka utleniania jest wolniejsza od opisywanej w literaturze. Przyczyną jest rola naprężeń szczątkowych, rozciągających na zewnętrznej i ściskających na wewnętrznej powierzchni, które mogą obniżać temperaturę przemiany fazowej tlenku cyrkonu i spowolnić utlenianie.
4. Utworzone warstwy tlenkowe są porównywalne dla wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni w przypadku próbek utlenionych w temperaturze 1273 K i ponad dwukrotnie grubsze na wewnętrznej powierzchni koszulki cyrkonowej, niż na powierzchni zewnętrznej dla stopu utlenianego w temperaturze 1373 K. Ten bardzo znaczący efekt można wyjaśnić szybszym wzrostem warstwy tlenkowej spowodowanym naprężeniem ściskającym.
5. Dwukrotnie szybsze utlenianie w temperaturze 1373 K na krawędziach niż na powierzchni wewnętrznej i czterokrotnie szybsze niż na powierzchni zewnętrznej. może być związane z wysoką aktywnością chemiczną atomów na krawędzi.



## 6. Podsumowanie i wnioski

6. Pojawianie się różnych form degradacji warstw tlenkowych może być przypisane dwóm mechanizmom: (i) tworzeniu się i utlenianiu azotków cyrkonu oraz (ii) utlenianiu wytrąceń faz międzymetalicznych tworzonych przez dodatki stopowe.
7. Powstanie lokalnych faz azotku cyrkonu, charakteryzującego się większą gęstością niż tlenek cyrkonu, jest główną przyczyną wzrostu porowatości, tworzenia pęknięć i powolnego rozwarstwiania warstw tlenkowych po utlenieniu w temperaturze 1273 K.
8. Obecność pęknięć na granicy tlenek/podłoże może być spowodowane formowaniem się aglomeratów dodatków stopowych po utlenianiu w temperaturze 1373 K. Na zewnętrznej powierzchni rurki tworzy się jednorodna warstwa tlenkowa z gładką powierzchnią styku ze stopem, bez widocznych oznak degradacji, natomiast na wewnętrznej powierzchni grupowanie się wtrąceń dodatków stopowych zmniejsza kinetykę procesu. Powoduje to powstawanie stożkowych lokalnych odkształceń nieutlenionego stopu, pęknięć w tych obszarach oraz cylindrycznego otworu w górnej części pęknięcia.
9. Utlenianie w temperaturze 1373 K powoduje pojawienie się korozji guzowatej w formie obszarów tlenku cyrkonu o białej barwie, zwiększających rozmiar we wszystkich wymiarach dużo szybciej niż tlenek cyrkonu wokół nich. Przyczynę należy upatrywać w rozkładzie pary wodnej na powierzchni tlenku, dyfuzji protonów, tworzenia lokalnych pęcherzy wodoru o wysokim ciśnieniu, pękaniu warstwy tlenkowej i tworzeniu tlenku o słabych właściwościach ochronnych.
10. Teza, iż degradacja materiału spowodowana przez wodór jest istotnie determinowana jego absorpcją, a więc strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej, na które mają wpływ temperatura i czas utleniania, jest prawdziwa.

# Lista rysunków

## Rozdział 2:

- 2.1** – Procentowy udział produkcji energii ze źródeł jądrowych na rok 2015.
- 2.2** – Liczba działających na świecie reaktorów ze względu na ich typ.
- 2.3** – Schemat budowy reaktora typu PWR.
- 2.4** – Schemat budowy reaktora typu BWR.
- 2.5** – Schemat budowy reaktora typu PHWR.
- 2.6** – Skala INES.
- 2.7** – Schemat awarii LOCA reaktorów PWR przedstawiony za pomocą temperatury koszulki cyrkonowej w jednostce czasu.
- 2.8** – możliwe zniszczenia elementu paliwowego (koszulka cyrkonowa i pastylka  $UO_2$ ) podczas awarii LOCA.
- 2.9** – Przebieg awarii RIA pokazany na podstawie mocy i temperatury elementów reaktora w zależności od czasu.
- 2.10** – Koszulka cyrkonowa ze stopu Zircaloy-2 utleniona w 1373 K przez 30 minut w powietrzu oraz chłodzona w wodzie. Na zdjęciu widoczne są kolejno od góry warstwa tlenkowa, strefa  $\alpha$ -Zircaloy oraz strefa  $\beta$ -Zircaloy.
- 2.11** – wykres przedstawiający cykliczną kinetykę utleniania w fazie post-transition pokazaną na podstawie zależności przyrostu masy na jednostkę powierzchni od czasu utleniania.
- 2.12** – wykres równowagi fazowej tlenku cyrkonu w funkcji temperatury i ciśnienia.
- 2.13** – Zależność stałej Sievertsa  $K_H$  od temperatury dla różnych stopów cyrkonu w zakresie występowania fazy  $\alpha$  (po lewej) oraz fazy  $\beta$  (po prawej).
- 2.14** – Schemat zależności całościowej i chwilowej absorpcji wodoru podczas utleniania zależna od grubości tlenku przed przemianą fazową.

## Rozdział 3:

- 3.1** – a) Przygotowanie próbek stopu Zircaloy-4 przed polerowaniem poprzez umieszczanie w żywicy epoksydowej; b) zainkludowana próbka po szlifowaniu papierem #4000.
- 3.2** – Komora, w której przeprowadzono proces nawodorowania stopu Zircaloy-4.
- 3.3** – Wykaz wyników otrzymanych po pomiarze próbki Zr4\_Ox\_15H\_1 metod GDOES.

**3.4** – Schematyczna prezentacja skalowania wyników GDOES dla linii cyrkonu próbek utlenianych w 673 K w powietrzu przez 48 godzin, chłodzonych w powietrzu o temperaturze pokojowej.

**3.5** – obróbka wyników poprzez usunięcie początkowych wyników ze względu na nagrzewanie się urządzenia. Rozkład intensywności pierwiastków w funkcji czasu pokazany dla tlenu oraz wodoru.

**3.6** – Profil próbki Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1 wykonany profilometrem mechanicznym po badaniu GDOES trwającym 120 sekund.

**3.7** – Schematyczne przedstawienie kraterów wytworzonych po badaniu GDOES próbek Zr4\_Ox\_48H\_080616\_1 i Zr4\_Ox\_48H\_080616\_5. Po lewej stronie kraterów, kolorem czerwonym, zaprezentowano czas potrzebny do powstania krateru oraz czas erozji warstwy tlenkowej i stopu po przekroczeniu granicy ZrO<sub>2</sub>/Zr. Po prawej stronie, kolorem zielonym, pokazano głębokość kraterów, grubość warstwy tlenkowej oraz dystans od granicy ZrO<sub>2</sub>/Zr do dna krateru.

**3.8** – Porównanie wyników utleniania w 673 K, w powietrzu przez 2 h analizowane dwiema metodami: a) GDOES; b) XPS.

**3.9** – Wycięta próbka ze stopu Zircaloy-2 przeznaczona do badania degradacji w wysokich temperaturach.

**3.10** – Przykład skanowania próbki utlenionej w 1373 K tomografem X-ray Versa XRM-500 (Zeiss-Xradia).

**3.11** – Schemat procedury badania metodą tomografii komputerowej; a) ogólny widok skanu próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu; b) oddzielone strefy utlenionej koszulki cyrkonowej; c) oddzielone strefy z wydzielonym tlenkiem; d) widok pojedynczego plastra przedstawiający przekrój poprzeczny koszulki; e) obraz binarny pojedynczego plastra przekroju poprzecznego, widoczny zewnętrzny i wewnętrzny tlenek; f) pionowy przekrój koszulki z jego obrazem binarnym przedstawiający tlenek powstały w górnej części próbki (w miejscu cięcia).

**3.12** – różnica w kinetyce utleniania pomiędzy szczytem próbki (w miejscu cięcia) a powierzchnią boczną. Różnica pokazana na przykładzie próbki utlenianej w 1373 K, chłodzonej w oleju.

**3.13** – Schemat obróbki obrazu metodą 'threshold', którą uzyskane zostały binarne obrazy umożliwiające zliczanie voxelu tlenku. Pokazane na przykładzie próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu.

**3.14** – 'Threshold' z zaznaczoną strzałką aberracją w próbce zeskanowanej tomografem 'GE V/TOME/SX'. Pokazane na przykładzie próbki utlenionej w 1373 K chłodzonej w wodzie.

**3.15** – Obrót skanu w celu uzyskania osiowego położenia kolejnych plastrów. Obrót pokazany na przykładzie próbki utlenianej w 1273 K przez 30 min i chłodzonej w powietrzu.

**3.16** – Porównanie przebiegu linii granicznej oddzielającej tlenek zewnętrzny od koszulki cyrkonowej przed obrotem próbki oraz po obrocie. Górny wiersz przedstawia co 20 plaster ze 100 środkowych z naniesioną linią podziału. Dolny wiersz przedstawia co 20 plaster ze 100 środkowych po obrocie próbki z naniesioną linią podziału. Zmiana pokazana na przykładzie próbki utlenianej w 1273 K, chłodzonej w oleju.

**3.17** – Skan koszulki cyrkonowej nie poddanej utlenianiu: a) całościowy skan; b) przekrój poprzeczny.

**3.18** – Zdjęcia mikroskopowe próbek utlenionych w 1373 K i chłodzonych w a) powietrzu; b) wodzie; c) oleju.

**3.19** – Zdjęcie mikroskopowe próbki utlenionej w 1273 K, chłodzonej: a) w oleju; b) w powietrzu z pokazanymi pęknięciami w warstwie tlenkowej i obszarami, które posłużyły do ustalenia jaką część tlenku zajmują pęknięcia.

#### Rozdział 4:

**4.1** – Próbkę przygotowane do analizy termogravimetrycznej.

**4.2** – Wynik analizy termogravimetrycznej próbki wykonanej ze stopu Zircaloy-4, utlenianej w 400 °C, przez 30 min. w powietrzu.

**4.3** – Średnia Wyników badania GDOES próbek nieutlenionych.

**4.4** – Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 30 min

**4.5** – Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 30 min i chłodzonych w wodzie.

**4.6** - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 2 h

**4.7** - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 15 h

**4.8** - Średnia wyników GDOES próbek utlenianych przez 48 h

**4.9** - Średnia wyników GDOES próbek nawodorowanych w wodorze gazowym.

**4.10** - Średnia wyników GDOES próbek nawodorowanych a następnie utlenianych przez 30 min w powietrzu w temperaturze 673 K

**4.11** – porównanie grubości wytworzonej podczas utleniania w 673 K warstwy tlenkowej pokazane dla różnych czasów utleniania oraz po nawodorowaniu.

**4.12** – Porównanie grubości warstwy tlenkowej oraz odległości od granicy ZrO<sub>2</sub>/Zry-4 przy której następuje skok wartości intensywności erozji wodoru.

**4.13** - Wyniki pomiarów intensywności erozji wodorowej dla próbek utlenianych w powietrzu w 673 K.

**4.14** – Wykaz linii intensywności erozji wodoru w próbkach utlenianych w 673 K pokazanych na głębokości próbki przekraczającej grubość tlenku. Punkt „0” osi X wskazuje granicę tlenek/podłoże a wartości dodatnie obrazują odległość od tej granicy w głąb próbki.

**4.15** – Zależność objętości warstw tlenkowych od temperatury utleniania i położenia tlenku (powierzchnia wewnętrzna i zewnętrzna koszulki cyrkonowej).

**4.16** - Charakterystyka warstw tlenkowych w zależności od temperatury utleniania i położenia warstwy tlenkowej na koszulce cyrkonowej (powierzchnia wewnętrzna i zewnętrzna).

**4.17** – Zdjęcia próbek poddanych utlenianiu w 1273 K i chłodzonych do temperatury pokojowej odpowiednio w: a) powietrzu, b) wodzie, c) komercyjnym oleju syntetycznym oraz w 1373 K i chłodzonych do temperatury pokojowej odpowiednio w: a) powietrzu, b) wodzie, c) komercyjnym oleju syntetycznym.

**4.18** – Całościowe skany przedstawiające pęknięcia zewnętrznej warstwy tlenkowej próbek utlenianych w temperaturze 1373 K i chłodzonych kolejno: a) w oleju; b) w powietrzu; c) w wodzie oraz próbek utlenianych w 1373 K i chłodzonych kolejno: d) w wodzie; e) w oleju; f) w powietrzu.

**4.19** – Model 3D obrazujący siatkę pęknięć zaobserwowanych w zewnętrznej warstwie tlenkowej powstałej na koszulce ze stopu Zircaloy-2 utlenionej przez 30 min w 1273 K i chłodzonej w wodzie.

**4.20** – Wycinek skanu próbki po utlenianiu w 1373 K, chłodzonej w wodzie ukazujący pęknięcie zewnętrznej warstwy tlenkowej wraz z wizualizacją przekrojów poprowadzonych wzdłuż zaznaczonych linii.

**4.21** – Skan próbki utlenionej w 1373 K i chłodzonej w powietrzu; a) skan całościowy; b) przekroje poprzeczne pęknięć warstwy tlenkowej; c) efekt zwiększonej kinetyki utleniania w wyniku korozji guzowatej.

**4.22** – Rozwarstwianie i odrywanie się od podłoża warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie Zircaloy-2 po utlenianiu w 1273 K i chłodzonej w wodzie.

**4.23** – Skan próbki po utlenianiu w 1373 K i chłodzonej w powietrzu: a) przekrój poprzeczny z powiększonym obszarem oznaczonym kwadratem, na którym występuje wybrzuszenie oraz pusta przestrzeń; powiększenie został poddane regulacji kontrastu; b) przekrój wzdłuż pionowej linii oznaczonej na rys. a) z zaznaczonymi odległościami pomiędzy wybrzuszeniami.

**4.24** – Rozkład występujących w wewnętrznej warstwie tlenkowej pustek na granicy tlenek/podłoże. Na podstawie skanu próbki utlenianej w 1373 K i chłodzonej w powietrzu.

**4.25** – Przekrój poprzeczny próbki utlenionej w 1373 K, chłodzonej w powietrzu. Obraz 2 stworzony został po usunięciu wokseli reprezentujących  $ZrO_2$  i modyfikację kontrastu. Obraz 3 przedstawia przekrój poprzeczny próbki referencyjnej.

**4.26** – Skan próbki utlenionej w 1373 K i chłodzonej w powietrzu: a) obraz ze zmodyfikowanym kontrastem pokazujący różnicę jasności wierzchołka wybruszenia oraz otaczającego stopu, na zdjęciu widoczne są także tlenek zewnętrzny i wewnętrzny; b) wymiary układu tlenek /podłoże z zaznaczonym przybliżonym przebiegiem powierzchni rurki przed utlenianiem; c) geometria pustki z trzema przekrojami wykonanymi wzdłuż zaznaczonych linii.

# Lista tabel

## Rozdział 2

**2.1** – Porównanie reaktorów PWR i BWR.

**2.2** – Energia swobodna Gibbsa (podana w kJ/mol) tworzenia się tlenku cyrkonu i azotku cyrkonu w temperaturach 900 K, 1100 K, 1300 K i 1500 K.

**2.3** – Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w raporcie NUREG/CR-0649.

**2.4** – Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w raporcie NUREG/CR-6849.

**2.5** – Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w badaniu przeprowadzonym przez Coindreau et al.

**2.6** – Współczynniki reakcji utleniania w powietrzu obliczone w badaniu przeprowadzonym przez Steinbrücka and Böttchera.

## Rozdział 3:

**3.1** – Skład chemiczny oraz kryteria zawartości dodatków stopowych stopu Zircaloy-4.

**3.2** – Limity zanieczyszczeń w stopie Zircaloy-4.

**3.3** – Wykaz próbek analizowanych w badaniach kinetyki utleniania i dyfuzji wodoru.

**3.4** – Spis próbek do badań głębokości krateru profilometrem mechanicznym. W kolumnach od lewej przedstawiono kolejno: nazwę próbki; pomiar głębokości krateru; czas pomiaru GDOES oraz czas, w którym linia intensywności cyrkonu osiąga połowę swojej wartości co jest znacznikiem granicy tlenek/podłoże.

**3.5** – wyniki obliczonej szybkości erozji dla próbek utlenianych przez 15 i 48 h

**3.6** – skład chemiczny oraz kryteria zawartości pierwiastków stopowych Zircaloy-2 podane przez producenta (AREVA).

**3.7** – Występowanie zanieczyszczeń w stopie Zircaloy-2 oraz ich limity podane przez producenta (AREVA).

**3.8** – Wykaz próbek użytych w badaniu tomografią komputerową.

**3.9** – Spis analizowanych próbek wraz z rodzajem tomografu, którym były skanowane.

**3.10** – Zmierzona ilość wokseli oraz jej odzwierciedlenie w objętości tlenków wewnętrznych, zewnętrznych oraz części koszulki cyrkonowej, która nie uległa utlenieniu.

**3.11** – Liczba piksel  $ZrO_2$  i z dwóch próbek obrazu dla każdego z trzech zdjęć mikroskopowych wykonanych na utlenionych w 1273 K koszulkach cyrkonowych i chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju o temperaturze pokojowej.

**3.12** – średnia liczba pikseli  $ZrO_2$  na obszarze  $0.01 \text{ mm}^2$ , wynikające z tej liczny pole powierzchni oraz procentowy udział fazy  $ZrO_2$ .

**3.13** – Zestawienie przyrostu masy tlenku, % ECR oraz masy tlenku wewnętrznego, zewnętrznego i całkowitego, obliczonego dla środkowego segmentu próbek utlenianych w 1273 K i 1373 K, chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju.

#### Rozdział 4:

**4.1** – Porównanie grubości tlenku, przyrostu masy oraz stałej szybkości utleniania dla próbek utlenianych w 673 K w powietrzu przez czas 30 min, 30 min z chłodzeniem w wodzie, 2, 15 i 48 h

**4.2** – Wykaz funkcji opisujących zależność zawartości wodoru od głębokości pod warstwą tlenkową przedstawione dla różnych czasów utleniania.

**4.3** - Zestawienie przyrostu masy tlenku, % ECR oraz masy tlenku wewnętrznego, zewnętrznego i całkowitego, obliczonego dla środkowego segmentu próbek utlenianych w 1273 K i 1373 K, chłodzonych w powietrzu, wodzie i oleju.



## Lista skrótów

BWR – Boiling Light-Water-Cooled and Moderated Reactor;  
CANDU – CANada Deuterium Uranium;  
DHC – Delayed Hydride Cracking;  
ECR – Equivalent Cladding Reacted;  
EPMA – Electron Probe Microanalyzer;  
FBR – Fast Breeder Reactor;  
GCR – Gas-Cooled, Graphite-Moderated Reactor;  
GFR – Gas-cooled Fast Reactor;  
GIF – The Generation IV International Forum;  
GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy;  
h – godzina;  
IAEA – International Atomic Energy Agency;  
LFR – Lead-cooled Fast Reactor;  
LOCA – Loss of Coolant Accident;  
LWGR – Light-Water-Cooled, Graphite-Moderated Reactor;  
LWR – Light Water Reactor;  
NRA – Metoda analizy reakcji atomowych;  
min – minuta;  
MSR – Molten Salt Reactor;  
PB – Pilling - Bedworth ratio;  
PHWR – Pressurized Heavy Water Reactor;  
ppm – Particles per milion  
PWR – Pressurized Light-Water-Moderated and Cooled Reactor;  
RPV – Reactor Pressure Vessel;  
rys. – rysunek;  
SCWR – Supercritical Water-cooled Reactor;  
SFR – Sodium-cooled Fast Reactor;  
tab. – tabela;  
VHTR – Very High Temperature Reactor;  
XPS – Rentgenowska spektrometria fotoelektronów;  
XRD – X-ray diffraction  
Zry-2 – Stop Zircaloy-2;  
Zry-4 – stop Zircaloy-4;