

Óbudai Egyetem

Doktori (PhD) értekezés



Cirkónium ötvözetek hidrogénezése és oxidálása

Novotny Tamás

okleveles kémia-fizika tanár

Témavezető:

Dr. Hózer Zoltán, tudományos tanácsadó

Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Készült:

Magyar Tudományos Akadémia
Energiatudományi Kutatóközpont



Budapest, 2019. augusztus

Szigorlati bizottság:

Elnök: Telegdi Lászlóné prof. emerita, DSc, ÓE

Tagok: Takács Erzsébet emerita kutatóprofesszor, DSc, MTA EK

Wojnárovits László emeritus kutató professzor, DSc, MTA EK

Ruszinkó Endre habilitált egyetemi docens, DSc, ÓE

Nyilvános védés teljes bizottsága:

Elnök: Réger Mihály egyetemi tanár, DSc, ÓE

Tartalék elnök/tag: Horváth Zsolt József egyetemi tanár, DSc, ÓE

Titkár: Kovács Tünde egyetemi docens, PhD, ÓE

Tartalék titkár: Horváth Richárd egyetemi docens, PhD, ÓE

Imre Attila tudományos tanácsadó, DSc, MTA EK, AEKI

Ruszinkó Endre habilitált egyetemi docens, DSc, ÓE

Krállics György egyetemi tanár, PhD, Miskolci Egyetem

Nyilvános védés időpontja:

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. Az oxidált Zr burkolat elridegedésének metallográfiája	6
2.2. Hidrogén oldódása cirkóniumban	8
2.3. Repedések kialakulása a hidridképződés hatására	10
2.4. A burkolat elridegedésére vonatkozó kritériumok	13
2.5. E110 és E110G fűtőelemburkolat összehasonlítása	15
3. CÉLKITŰZÉSEK	17
4. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK	18
4.1. A mérésekhez használt cirkónium mintadarabok	18
4.2. Kísérleti berendezések	20
4.2.1. Gázrendszer a cirkónium ötvözetek hidrogénnel történő feltöltéséhez	20
4.2.2. Oxidációs berendezés	24
4.2.3. Hidrogéntartalom meghatározás forró extrakciós módszerrel	25
4.2.4. Gyűrűtörő vizsgálatok	27
5. E110 CIRKÓNIUM BURKOLAT ÉS AZ ÚJ GYÁRTÁSI TECHNOLÓGIÁVAL ELŐÁLLÍTOTT E110G BURKOLAT ALACSONY HŐMÉRSÉKLETŰ HIDROGÉNEZÉSE	30
5.1. A cirkónium által elnyelt hidrogén mennyisége 300 °C-on	30
5.2. 300 ppm és 600 ppm hidrogént tartalmazó E110G és E110 minták előállítása 600 °C-on	32
5.2.1. A tesztmérések konklúziója	37
5.2.2. E110G és E110 minták hidrogénezése	38
6. A HIDROGÉNTARTALOM HATÁSA AZ OXIDÁLATLAN E110 ÉS E110G BURKOLATOK ELRIDEGEDÉSÉRE	41
6.1. Mérési eredmények	43
6.1.1. Hidrogéntartalom meghatározása forró extrakciós módszerrel	45
6.1.2. A tömegmérés és a forró extrakciós módszer összehasonlítása	46
6.2. Következtetések	56
7. ALACSONY HŐMÉRSÉKLETEN (600 °C-ON) HIDROGÉNEZETT E110 ÉS E110G BURKOLAT MAGAS HŐMÉRSÉKLETŰ OXIDÁCIÓJA	57
7.1. Mérési eredmények	60
7.1.1. Hidrogénezett minták magas hőmérsékletű oxidációja	60
7.1.2. Gyűrűtörő vizsgálatok	64
7.1.3. Metallográfiai vizsgálatok	71
7.2. Következtetések	73
8. E110 BURKOLAT RIDEG-KÉPLÉKENY ÁTMENETÉNEK MEGHATÁROZÁSA EGYOLDALÚ VÍZGŐZÖS OXIDÁCIÓ ALAPJÁN	75
8.1. Mérési eredmények	78
8.1.1. Oxidációs kísérletek	78
8.1.2. Gyűrűtörő vizsgálatok	83

8.2. Következtetések	88
9. A HIDROGÉN AXIÁLIS ELOSZLÁSA A CIRKÓNIUM ÖTVÖZETEKBEN, INTEGRÁLIS KÍSÉRLETI KÖTEGEK VIZSGÁLATA	89
9.1. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT előkísérletben	90
9.2. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT-1 kísérletben	97
9.3. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT-2 kötegben	99
9.4. Következtetések	101
10. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISPONTOK	102
11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	104
12. RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELÖLÉSEK	105
13. IRODALOMJEGYZÉK	106

Kivonat

Az értekezés az atomerőművekben használt cirkóniumötvözetekben üzemzavari állapotokban végbemenő változásokkal foglalkozik. A szerző új berendezéseket és eljárásokat hozott létre a cirkónium hidrogénnel történő feltöltésére, illetve a cirkóniumban elnyelt hidrogén mennyiségének meghatározására. Kísérleti programokat hajtott végre és meghatározta, hogy milyen sebességgel tud hidrogént felvenni normál üzemi hőmérsékleten a cirkóniumburkolat és milyen sebességgel oxidálódik a hidrogénezett fém magas hőmérsékletű gőzben. Mechanikai vizsgálatok eredményeinek kiértékelésével meghatározta az egyoldalon oxidált cirkóniumburkolat képlékeny-rideg átmeneti tartományát és azt a küszöbértéket, ami felett a hidrogénezett cirkónium ridegnek tekinthető. Részletes vizsgálatok alapján meghatározta a cirkóniumkomponensek hidrogéneloszlását azokban a kötegekben, amelyek egy megtörtént üzemzavart modelleztek.

Abstract

This thesis deals with the behavior of zirconium alloys under accident conditions in nuclear power plants. The author has created new devices and procedures for the charging of zirconium with hydrogen and for determining the quantity of hydrogen absorbed by the zirconium. He has carried out experimental programs and determined the speed at which the zirconium cladding can absorb hydrogen at normal operational temperature, and also the speed at which the hydrogenated metal is oxidised in high temperature steam. By evaluating the results of mechanical tests he has determined the ductile-brittle transitional interval of zirconium cladding oxidised on one side, and also the threshold above which the hydrogenated zirconium can be considered brittle. Based on detailed tests he has determined the distribution of hydrogen in the zirconium components of those bundles that were simulating an earlier, real life malfunction.

1. Bevezetés

A cirkónium (vegyjele: Zr, rendszáma: 40, atomtömege: 91,22 g/mol, op.: 1855 °C, fp.: 4409 °C, $\rho=6,5 \text{ g/cm}^3$) a periódusos rendszer IVb oszlopába, az átmenetifémek közé tartozik, a periódusos rendszerben a titáncsoport második eleme. Kristályrácsa nem ideális fémrács, ezért elektromos vezetőképessége közepes. Öt természetes izotópja van. Elterjedt, de szétszórtan előforduló elem. A természetben, több ásványban is előfordul, ezek közé tartozik a cirkon (ZrSiO_4) és a baddeleyit (ZrO_2). 1789-es felfedezése után több évtizedet kellett várni arra, hogy J. J. Berzelius svéd vegyésznek sikerüljön elemi cirkóniumot előállítania [1]. Az ipari termelésre is alkalmas technológiai eljárásokat a huszadik század első felében dolgozták ki holland (J. H. de Boer és A. E. van Arkel) és luxemburgi szakemberek (W. J. Kroll [2]).

A cirkónium nagyon jó mechanikai sajátosságú acélötvöző elem; ötvözeteit, korrózióállóságuk miatt, vegyipari készülékek gyártására is használják. A cirkóniumot ezenkívül a vákuumtechnikában gáznymok elnyelésére, elektroncsövek készítésénél használják, régebben pedig a fényképészetben villanóporként. Levegőn összefüggő vékony oxidréteg képződik a felületén, ezért szobahőmérsékleten kémiaiilag kevésbé aktív, de magasabb hőfokon finom pora ZrO_2 -dá ég el. Halogénekkal, nitrogénnel és szénnel reagál. Csak hidrogén-fluoridban és királyvízben oldódik. Elektronszerkezete: $[\text{Kr}]4d^2s^2$. Vegyületeiben oxidációs száma rendszerint +4, de ritkábban +2 és +3 is lehet. A +4 oxidációfokú vegyületei mind kovalens jellegű makromolekulák v. komplexek. A +2 oxidáció állapotú vegyületei ionos jellegűek és könnyen oxidálódnak. Előállítható ZrO_2 -ból alumíniummal vagy magnéziummal történő redukció útján. Fontosabb vegyületei: a zománcok és tűzállóedények készítésére használt cirkónium(IV)-oxid, ZrO_2 ; a cirkónium(IV)-hidroxid, $\text{Zr}(\text{OH})_4$; a halogenidjei, melyek ZrX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), ZrX_3 , és ZrX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) összetételűek; a cirkónium(IV)-szulfát, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. [3]


A cirkónium ásványok mindig tartalmaznak némi hafniumot. A cirkónium és a hafnium kémiaiilag annyira hasonló, hogy a két elem klasszikus módszerekkel, pl. frakcionált kristályosítással csak nehezen választható szét, ezért a hafniumot csak 1922-ben fedezték fel. Nagy kémiai hasonlóságuk ellenére neutronokkal szemben alapvetően másként viselkednek. A cirkónium neutronbefogó képessége igen kicsi, a hafnium viszont igen erősen abszorbeálja a neutronokat, így a két fém teljes elválasztása a reaktorteknikában nagyon fontos, mert teljesen eltérő célokra használják őket. Ipari méretekben különböző hidro- és pirometallurgiai eljárásokat használnak a szétválasztásukra [4]. A világon működő több száz atomerőmű többségében olyan üzemanyagot használnak, amelyben a hasadóanyagot tartalmazó urán-

dioxid tablettákat cirkónium burkolatban helyezik el. A fűtőelemeket tartalmazó kazetta szerkezeti elemeinek jelentős része (pl. a távtartórács és a paksi atomerőműben a kazettafal) is cirkónium ötvözeteiből készül. Jelenleg a kereskedelmi atomenergia-termelés a világon előállított cirkónium fém több mint 90%-át használja fel [5].


Ahhoz, hogy a cirkónium fém korrózióállósága, mechanikai tulajdonságai és a sugárállósága az atomreaktorban a több éves üzemelés során még jobb legyen, ötvözni kell. Ezért például az orosz típusú erőművekben a cirkóniumot nióbiummal ötvözik (E110), ami a korrózióállóság javítását szolgálja. A nyugati típusú cirkóniumhoz ónt adagolnak ötvöző elemként hasonló céllal [6]. Megjegyzendő, hogy a nióbiium és az ón az ötvözetek gyártása során megakadályozza azt is, hogy a nitrogéngáz be tudjon oldódni a fémbe, ami a fém mechanikai tulajdonságaira szintén kedvezőtlenül hatna.

A cirkónium burkolatcsövek gyártását szigorú gyártástechnológiai és minőségügyi előírások szabályozzák. A Paksi Atomerőműben az orosz TVEL cég által gyártott fűtőelemeket használnak. A gyárban fokozott minőségbiztosítási rendszerek garantálják a minőséget. A fűtőelemek alapos gyártásközi ellenőrzések sorozatán esnek át. A cirkónium burkolatanyagoknak többek között megméri az összetételét, felületi érdességét, szakítószilárdságát, falvastagságát és a korróziós tulajdonságait. A legyártott burkolatanyaghoz a gyártó minőségi bizonylatot is készít, amelynek egy részletét az 1. ábrán mutatom be.

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТВЭЛ»



АО "ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД"
"SHERETSKY MECHANICAL PLANT", SC
 "TVEL" Joint Stock Company



Паспорт - сертификат № 060-15
Quality Certificate No. 060-15
 на трубы бесшовные холоднокатаные/ for seamless cold-rolled tubes

Для АЭС For NPP	Труба/ Tube 9,10×7,73×2500 Э110 о.ч. ТУ 001.392-2006 (условное обозначение труб по НТД/ tube designation)
	Дата изготовления/ Date of manufacturing 08.04.2015
	Химический состав соответствует <u>ТУ 95 166-98</u> изм. 25 (обозначение НТД) Chemical composition conforms to <u>ТУ 95 166-98</u> Rev. 25 (designation)
Грузополучатель: АЭС «Пакш» (Венгрия) Buyer: NPP «Paks» (Hungary)	Номер партии труб/ Tube lot number 5094-14-05/1-2
	Количество труб в штуках/ Number of tubes in pieces 16
	Масса нетто в килограммах/ Net weight in kilograms 4,8

1. ábra E110 burkolat minőségi bizonyítványának fotórészlete

A fűtőelemek cirkónium burkolatának mindkét végét hegesztett záródugókkal látják el, hogy a hermetikusan lezárt fűtőelemből ne kerülhessenek radioaktív izotópok a hűtővízbe. A fűtőelemek épségének megőrzése nagyon fontos követelmény az erőmű üzemeltetése szempontjából. Sajnos a fűtőelem burkolatban normál üzemelés során is végbemehetnek olyan folyamatok (pl. kopás, korrózió, hidridizáció), amelyek következtében a hermetikusan lezárt állapot megszűnik. Ezek közül a hidridizációval részletesebben foglalkozom a 2.3. fejezetben. A besugárzás hatására a fém felkeményedik. A korróziós folyamatok oxidréteg kialakulásához vezethetnek. A reaktorba került kismértékű törmelékek pedig kopásos sérüléseket okozhatnak. Normál üzemelés során a reaktorban a korróziós folyamatok és a radiolízis miatt keletkező hidrogén egy része beépül a cirkónium burkolatba. A burkolat mechanikai tulajdonságai ennek hatására megváltozhatnak.

Üzemzavarok esetén a reaktor anyagainak magas hőmérsékleten, extrém mechanikai terhelést kell elviselni. A magas hőmérséklet és a vízgőz atmoszféra jelentős változásokat okozhat a cirkóniumcsövek szerkezetében.

A szerkezeti anyagokban normál üzemelés során a különböző ébredő erők (pl. víz áramlása hatására ébredő hidrodinamikai erők) rugalmas alakváltozást okoznak. Vízesztéses üzemzavar esetén, amikor a hőmérséklet emelkedik, a cirkónium fém – hasonlóan a többi fémhez – elveszti a rugalmasságát és feszültség hatására már képlékeny, maradandó alakváltozásokat szenved. Ilyenkor a fűtőelem pálcák a magas belső gáznyomás hatására felfúvódhatnak, felhasadhatnak, ami a radioaktív hasadási termékek kijutásával jár.

Az üzemzavar esetén a reaktortartályban – a hőmérséklet emelkedésével – a maradék víz felforr és kb. 500 °C – 600 °C felett felgyorsul a cirkónium fém vízgőzös oxidációja. Az oxidáció előrehaladtával a felületeken oxidréteg alakul ki, az oxidréteg alatt pedig oxigénben gazdag α -réteg. Mind a cirkónium-oxid, mind az α -réteg csak ridegen alakíthatóak, így ahogy ezek a rétegek növekednek, és eközben a fémes rész aránya csökken, a szerkezeti anyag elridegedik. Az elridegedéshez hozzájárul az is, hogy a vízgőzös oxidáció során keletkező hidrogén egy hányada (ennek mértéke függ az ötvözet minőségétől, a hőmérséklettől és az oxidáció mértékétől) elnyelődik a cirkónium fémbe és ez a hidrogénfelvétel is csökkenti a burkolat képlékenységet. A reaktorok zónavészűtő rendszereinek beindulásakor a hőfeszültségek és a hidrodinamikai terhelés hatására a cirkónium burkolat rideg sérülésének esélye megnő. A burkolat rideg sérülése azért veszélyes, mert a képződő fragmentumok,

törmelékek geometriája nem jelezhető előre és így a hűthetőség kiszámíthatatlan. Illetve, ha a második védelmi gát megszűnik, radioaktív komponensek juthatnak ki a környezetbe.

Az atomerőművekben használt cirkóniumburkolat kísérletei vizsgálata Magyarországon az 1990-es években kezdődött az MTA EK elődjében, az AEKI-ben. Az első vizsgálatokban az orosz és nyugati ötvözeteket hasonlították össze. Meghatározták azokat a paramétereket, amelyek a számítógépes modellekhez kellettek az orosz ötvözetben végbemenő változások megbízható előrejelzéséhez. Kisléptékű mérésekben (angolul „separate effect test”) vizsgálták a besugárzás, oxidáció hatását, valamint az aktív zóna különböző anyagainak kölcsönhatásait [7] integrális kísérletekben a CODEX berendezésen elektromosan fűtött fűtőelem-kötegekkel modellezték különböző üzemzavarokat és baleseteket [8][9].

Amikor 2006-ban az AEKI-be kerültem, a cirkóniumos kísérleti kutatásokba kapcsolódtam be. Abban az időszakban számos kérdés merült fel azzal kapcsolatban, hogy a cirkónium burkolat elridegését milyen tényezők, milyen mértékben befolyásolják. Az integrális kísérletekből származó mintadarabok korábbiaknál részletesebb vizsgálatára volt szükség. Külföldi kutatások [10] rámutattak, hogy az oxidált cirkónium teherbíró képességét jelentősen befolyásolja, hogy milyen hidrogéntartalommal rendelkezett a fém az üzemzavar előtt. Ezért új módszereket, eszközöket kellett létrehozni a cirkónium mintadarabok hidrogénnel történő feltöltéséhez. A dolgozatban ezekről az eredményekről számolok be.

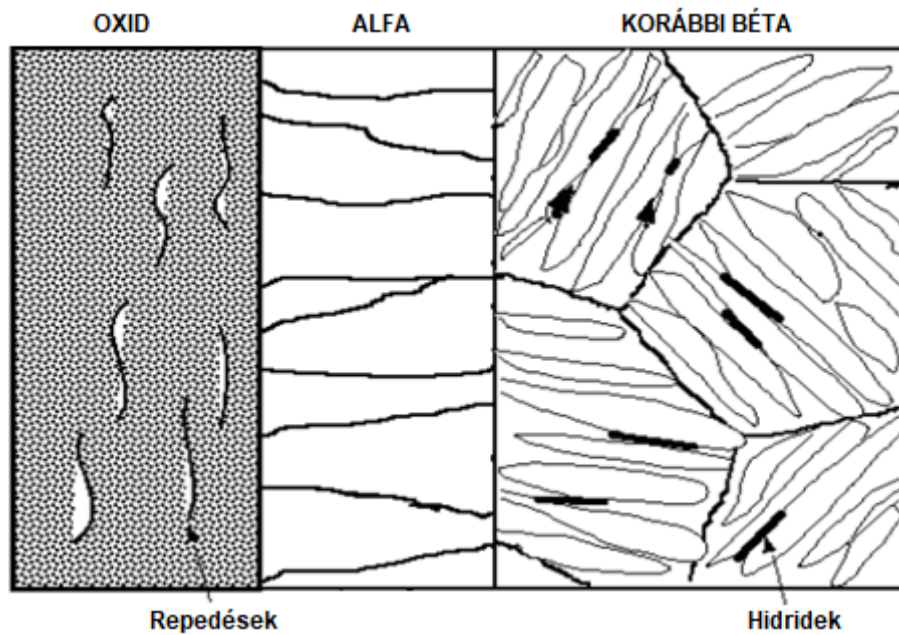
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az oxidált Zr burkolat elridegedésének metallográfiája

Az 1960-as években Wilson és a Barnes laboratóriumi kísérleteket végeztek, amelyekben a Zircaloy burkolat üzemanyag-rudak és a gőz reakcióját vizsgálták magas hőmérsékleten. Megfigyelték, hogy az oxidált burkolat már jóval a Zircaloy olvadási hőmérséklete alatt elridegedik vagy a vizsgálat során, vagy a mintadarabnak az oxidáló kemencéből való eltávolítása alatt. Az eredményekről beszámoltak az Argonne National Laboratory (ANL) kutatási jelentésében [11]. Ugyanebben az időszakban a TREAT (Transient Reactor Test Facility) reaktorban az Oak Ridge National Laboratory (ORNL) kutatói elvégezték a 6-os számú tesztet, Zircaloy burkolattal vízgőzben, és megfigyelték, hogy a minta jelentősen elridegedett az oxidáció alatt [12]. Szintén az 1960-as években számos olyan tesztet végeztek a SPERT-CDC és a TREAT reaktorokban, amelyekben szimulálták a fűtőelemek viselkedését reaktivitás balesetek során (RIA). A kísérletekben használt fűtőelem mintadarabok metallográfiai vizsgálatainak eredményei azt mutatták, hogy az elridegedést a burkolat nagymértékű mikroszerkezeti módosulásai okozzák. A rideg burkolat metallográfiai keresztmetszeti képein az oxidréteg, az oxigénnel-stabilizált α -fázis rétege és egy túrkristályos korábbi (prior) β -fázis volt látható. Az eredményekről később Fujishiro és mtsai. [13] számolt be.

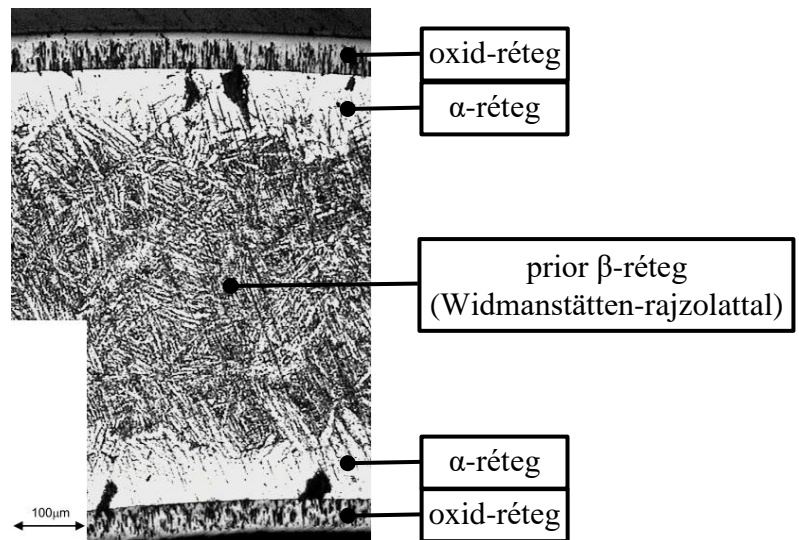
Ezen megfigyelések eredményei arra figyelmeztették a tudományos közösséget, hogy a Zircaloy oxidációja – α - β -fázisátmeneti hőmérséklet felett – rideg fázisok képződését eredményezi. A csövek felületén cirkónium-dioxid réteg, alatta pedig oxigénnel stabilizált α -cirkónium réteg (hexagonális szoros illeszkedésű (hcp) kristályszerkezettel) alakul ki. Az oxigén bediffundál az α -fázis alatt húzódó β -fázisba is (tércentrált köbös kristályszerkezet, bcc). Ezt mutatja be vázlatosan az 2. ábra. A burkolat képlékenysége nagymértékben lecsökkenhet, ha az oxidáció mértéke magas. Azt is felismerték, hogy ha az elridegedett burkolat kis darabokra törik, akkor olyan geometriai elrendezés alakulhat ki a reaktor aktív zónájában, ami a fűtőelemek hűthetőségét nagymértékben ronthatja a gyors lehűtési fázis (quench) során, és ezzel meghosszabbíthatja a felhevült zóna lehűlését.

Magas hőmérsékletű oxidáció és hidrogénfelvétel során cirkónium mikroszerkezetében jelentős változások mennek végbe (2. ábra). A cirkónium ötvözetekre a reaktorban normál üzemi hőmérsékleten jellemző α -fázisú szerkezet a burkolat (pl. üzemzavari folyamatok idején fellépő) felmelegedése során átalakul β -fázisú szerkezetté, 815 °C körüli hőmérsékleteken [14].



2. ábra A cirkónium burkolat mikroszerkezetének vázlatos illusztrációja 1200 °C-os vízgőzös oxidáció után. Oxid-, stabilizált α - és korábbi β - (visszaalakult β) rétegekben [14]

Ezzel párhuzamosan a cirkónium-vízgőz reakció eredményeként oxidréteg kezd növekedni a burkolat felületén. Az oxidból az oxigén valamekkora hányada beoldódik a fémmátrixba, amely ezáltal visszaalakul alfa állapotúvá. Ezt a szerkezetet oxigén stabilizált α -rétegnek nevezik. Az oxidréteg és az α -réteg növekedése az oxigén diffúziója által szabályozott folyamat. Ennek, a diffúzió kontrollált növekedésnek az eredménye az oszlopos szerkezetű α -réteg kialakulása. Az α -réteg alatt nagy szemcseméretű β -fázis keletkezik. A lehűtés során megfigyelhető, hogy a β -réteg visszaalakul α szerkezetté. Mivel a β -cirkónium alfa állapotúvá alakulása közben szinte kivétel nélkül mindig Widmanstätten rajzolat alakul ki, nagyon könnyű azonosítani a korábbi (prior) β -fázist a túrkristályos szerkezet által, amelyet a 2. ábra és az 3. ábra mutat be. A Widmanstätten-rajzolat az olyan geometriai mintázat jelzésére szolgál, amely egy új fázis kialakulását eredményezi az alapfázis bizonyos kristályos síkjai mentén. Ezt az elnevezést nem csak meteoritos anyagoknál használják, hanem például a cirkóniumötvözeteknél is. Bizonyos esetekben a β -fázis úgy alakul vissza α szerkezetté, hogy az α -réteg oszlopos szerkezetű kristályai a β -réteg felé növekednek. Így jönnek létre az úgynevezett α -benövések.



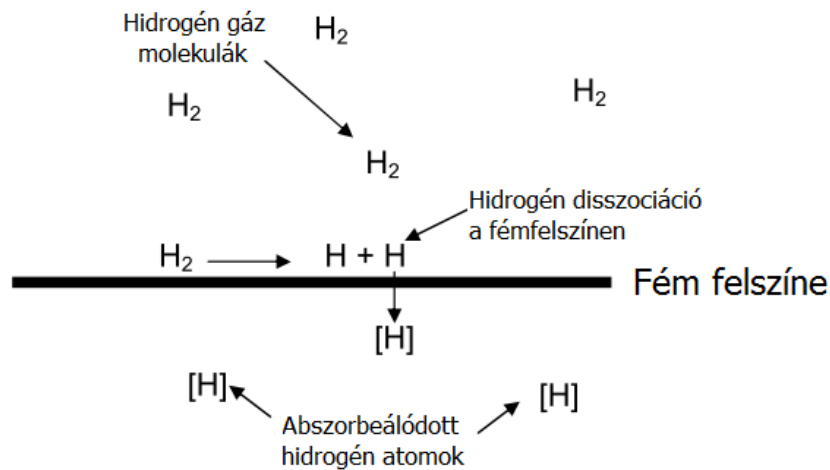
3. ábra. 1200 °C-on, 400 s-ig vízgőzben oxidált cirkónium minta (AH15G-2) metallográfiai képe

Amíg az oxigén az alfa fázisszerkezetet stabilizálja, addig a hidrogén β -stabilizátor. Más szóval, az oxigén oldhatósága az α -fázisban magasabb és a hidrogén oldhatósága a β -fázisban magasabb. Ezért a hűlés során, a β -fázisból α -fázisba történő átalakulásakor, az oldott oxigén és a hidrogén eloszlása a β -rétegben átrendeződik: az oxigén közeledik, amíg a hidrogén távolodik a növekvő Widmanstätten lemezektől. Ez kifejezetten csak lassú lehűtéskor következik be, ami néha kis hidridek kiválásához is vezethet a Widmanstätten lemezek kerületén.

2.2. Hidrogén oldódása cirkóniumban

Régóta ismert, hogy a fémekben elnyelt hidrogén a fém elridegedéséhez vezet, ami a szerkezeti anyagok törését okozhatja.

A hidrogén a fémekben atomi állapotban vagy protonként oldódik, nem pedig hidrogénmolekulaként [15]. Ezért a hidrogénabszorpcióhoz atomi (naszcensz) hidrogén jelenléte szükséges a fémfelületen. Gáz halmazállapotú hidrogénkörnyezetben a fémek felületén a hidrogénmolekulák disszociációja során naszcensz hidrogén keletkezik, amint azt a 4. ábra vázlatosan szemlélteti.



4. ábra. A fémek hidrogénabszorpciója hidrogén atmoszférában

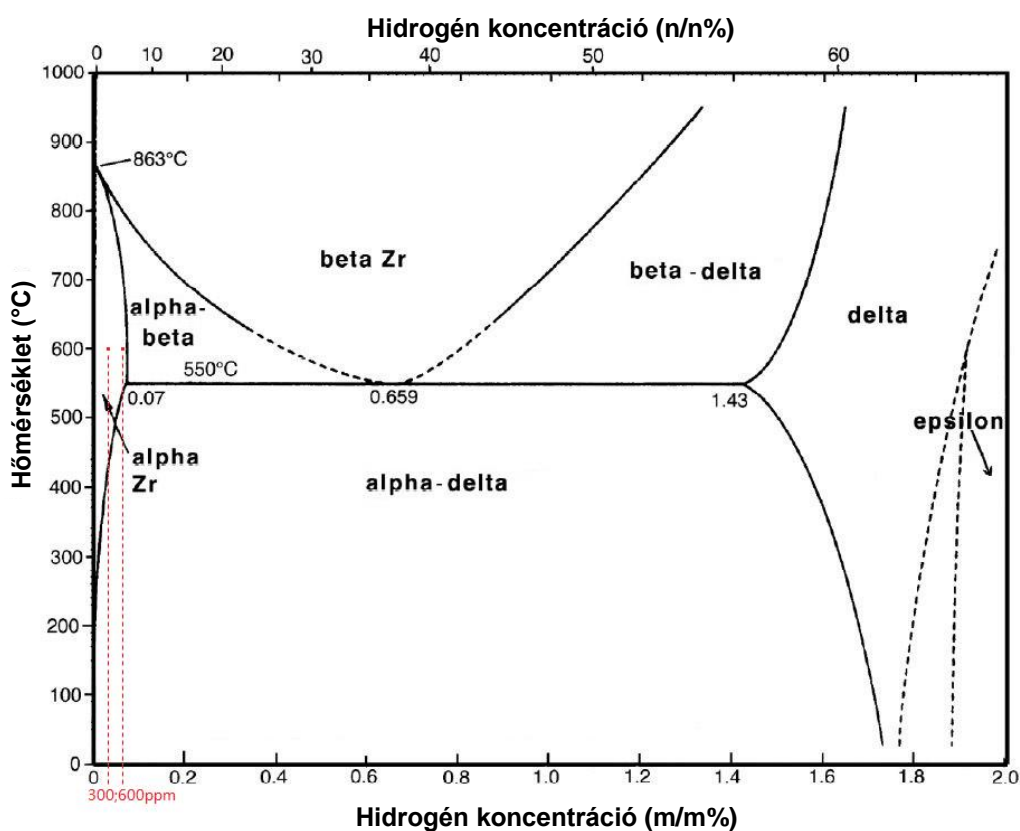
Az elnyelt hidrogén mennyisége függ a disszociációs folyamat hatékonyságától, amelyet jelentős mértékben a fém felületének állapota határoz meg. A fém felületeken lévő vékony oxidfilmek jelentősen csökkenthetik a hidrogén disszociációs képességét, így az oxid jelenléte ugyanolyan hatást gyakorolhat a hidrogén abszorpciójára, mint a hidrogén parciális nyomásának csökkenése.

A hidrogénfelvétel sebességét jelentősen befolyásolja a hőmérséklet is. Magasabb hőmérsékleten gyorsabb az abszorpciós folyamat, ugyanakkor a hőmérséklet növelésével csökken a hidrogén telítési koncentrációja a fémekben.

A hidrogén a cirkónium fémekben atomosan oldódik, az adott hőmérsékletnek megfelelő oldékonysági határig, majd hidrid formájában kiválik a túltelített szilárd oldatból. A hidrogén oldékonysága $20 - 350\text{ °C}$ hőmérséklet-tartományban meglehetősen kicsi, nagyságrendben 10 ppm és 100 ppm között változik. Kis hidrogéntartalom esetén a cirkóniumban oldott állapotban van jelen a hidrogén. A hidrogéntartalom növelésével fázisátalakulás (hidrid képződés) mehet végbe.

Az 5. ábra a kétkomponensű Zr-H rendszer fázisdiagramját mutatja [17] be, megjelölve rajta a 300 ppm-hez és 600 ppm-hez tartozó fázisállapotot, 600 °C -os hőmérsékletnél. Az egyensúlyi Zr-H fázisdiagramon látható, hogy szobahőmérsékleten két stabil intermetallikus vegyület δ - és ϵ -Zr-hidrid válhat ki a túltelített szilárd oldatból, a hidrogéntartalomtól függően, valamint létezik egy metastabil γ -ZrH₂ fázis is, amely a fázisdiagramon nincs ábrázolva. A δ - és ϵ -stabil fázisok összetétele rendre ZrH_{1,59-1,64}, és ZrH_{1,70-2}. Alacsonyabb hidrogéntartalomnál a δ -ZrH_{1,59-1,64} válik ki, míg a γ -ZrH₂ metastabil vegyület kialakulását inkább a lehűtési sebesség kontrollálja, gyors lehűtésnél ez a fázis-kialakulás az energetikailag kedvezőbb állapot. A

metastabil $\gamma\text{-ZrH}_2$ hasonlóképpen az alfa-delta tartományban válik ki $\alpha\text{-Zr}$ -hidrid hirtelen lehütésekor, viszont lassú lehütéskor $\delta\text{-Zr}$ -hidridkiválások vannak [16].



5. ábra Zr-H biner rendszer fázisdiagram [17]

A tiszta cirkónium 863 °C-on alakul át α módosulattól β cirkóniummá (5. ábra). A $\beta\text{-Zr}$ magasabb hőmérsékleteken jelentős mennyiségű hidrogén oldására képes, ezzel szemben az $\alpha\text{-Zr}$ csak kis mennyiségű hidrogént képes oldatban tartani. A hőmérséklet csökkenésével a hidrogén oldhatósága a cirkóniumban nagymértékben csökken, majd cirkónium-hidrid formájában kiválik. Szobahőmérsékleten heterogén rendszer ($\alpha + \delta$ fázis) van jelen, ahol a hidrogén $\text{ZrH}_{1,5}$ (Zr_2H_3) formájában található [18].

2.3. Repedések kialakulása a hidridképződés hatására

A cirkónium, titán, tantál és illetve más átmenetifémekben hidridek keletkezhetnek, amikor a hidrogén koncentrációja meghalad egy bizonyos szintet. Sok hidrid-képző fémekben és ötvözetekben nem túl nagy a maximális hidrogén oldhatóság. Például a titán 0,2 tömegszázalék hidrogént tud oldani, ha 300 °C-on 1 atmoszféra nyomású hidrogéngázba helyezzük. A

cirkónium pedig csak 0,07 tömegszázalék hidrogént képes beoldani 550 °C-on, 1 atmoszférás hidrogén-nyomáson. Azonban még ez az alacsony koncentráció is jóval meghaladja a Fe, Cu, Al és más hidrideket nem képező fémek hidrogén oldhatósági képességét. Az alumínium 1 atm nyomású hidrogénben csak körülbelül 10^{-6} tömegszázalék hidrogént tud oldani, 660 °C-on, a vas is csak legfeljebb 0,0003 tömegszázalék hidrogént nyel el 912 °C-on és a réz is csak 0,003 tömegszázalék hidrogént képes beoldani 1075 °C-on [15]. A nem-hidrid képző fémeknek sokkal alacsonyabb a hidrogénoldó képességük, ami lényeges különbséget eredményez a hidrogén okozta károsodási folyamatokban is. Amikor a hidrogéntartalom az alumíniumban vagy acélban meghaladja az oldhatósági határt, a hidrogéngáz buborékok formájában kiválik a fémbe, ami felhólyagosodást vagy repedést okoz. Ezzel szemben, ha a hidrogéntartalom a cirkóniumban, titánban, uránban vagy más hidridképző fémbe meghaladja az oldhatósági határt, akkor fém-hidridek válnak ki. A hidridek jellemzően alacsony sűrűségű, rideg vegyületek, amelyek jelenléte rontja az ötvözet képlékenységet.

A kis sűrűségű hidrid fázis képződése során létrejövő térfogatnövekedés olyan feszültségeket hoz létre a fémbe, amelyek a cirkónium burkolat egyéb terheléseiből származó feszültségekkel kölcsönhatásba lépve befolyásolják a hidridkiválások orientációját és eloszlását.

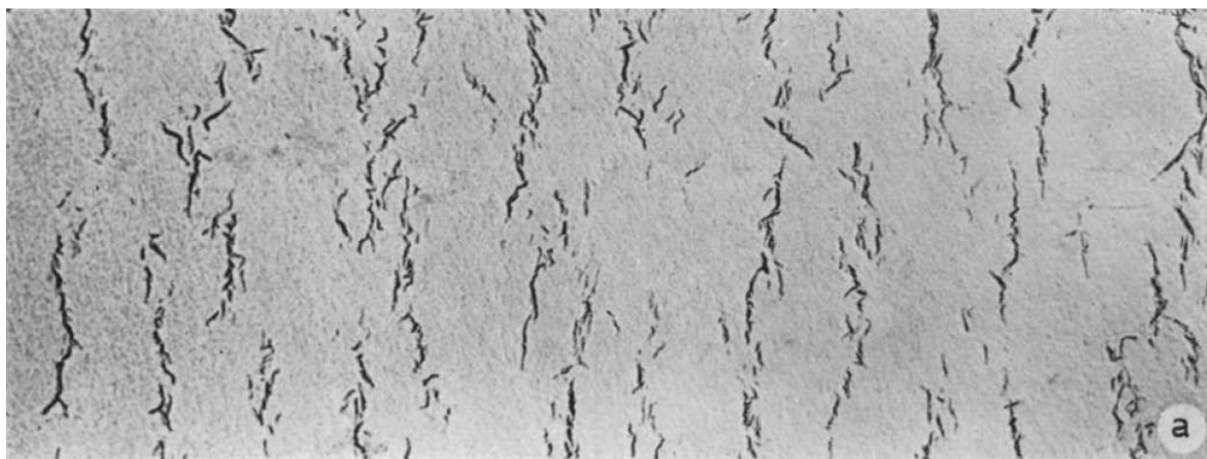
A cirkónium képlékenységének – hidridek által előidézett – romlása többféle mechanizmussal mehet végbe. Nagyon kicsi hidridek a mikroüregek keletkezésében játszhatnak szerepet. A mikroüregek összeolvadása csökkenti a fém képlékenységet. A nagyobb hidrideknél (vagy a hidrid/fém határfelületeken) repedések jöhetnek létre a fém mátrixban. Ezen repedések csúcánál lévő feszültség-koncentráció korlátozza a képlékeny alakváltozást, így jelentősen csökken az ötvözet képlékenysége a hidridek mennyiségétől, tájolásától és eloszlásától függően.

A hidrogént tartalmazó ötvözetben a reaktor normál üzemelése során fellépő mechanikai feszültségek és a hőmérsékleti gradiensek a hidrogéneloszlás átrendeződéséhez vezethetnek. A hidrogén felhalmozódhat a burkolat nagyfeszültségű részein és ott hidridkiválások jöhetnek létre. A törékeny hidrid (vagy a hidrid-fém határfelület) a feszültségek hatására eltörhet, ezáltal csökkenti az általa eredetileg okozott feszültséget. A feszültség ezután az új repedés-csúcsnál fog összpontosulni és a hidrogén elkezd vándorolni az újonnan képződött feszültségű területekre. A hidrogén-felhalmozódás, hidrid kiválás, repedésképződési folyamat ezután újból meg fog ismétlődni az új repedés-csúcsnál. Ez az eseménysorozat mindaddig folytatódni fog, amíg a repedés el nem ér egy kritikus méretet és olyan méretű – akár a burkolat teljes

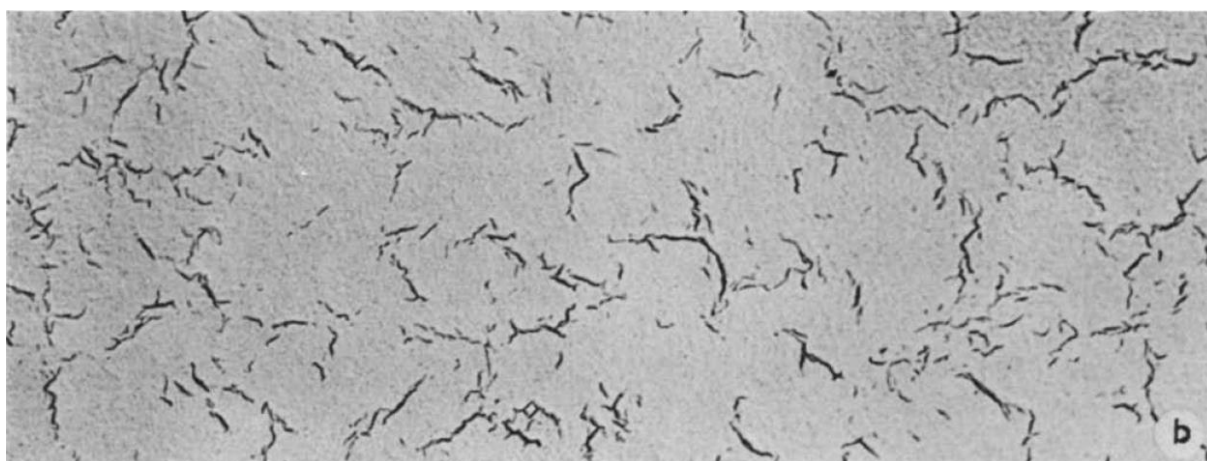
vastagságára kiterjedő – makroszkopikus repedés alakul ki, amit a feszültségek megszűnése, vagy jelentős mértékű csökkenése kísér. Ez a fajta – hidrogén jelenléte miatt bekövetkező elridegesséssel összefüggő – késleltetett meghibásodás, a tartós terhelés hatására következhet be a cirkónium ötvözetek α fázisában.

Egy repedés csúcánál található hidridkiválás orientációja általában nem véletlenszerű. A hidridképződés és növekedés következtében kiváló hidridlemezkek orientációja merőleges a húzófeszültségre és párhuzamos a nyomófeszültséggel, amint az az 6. ábrán látható [19]. Ugyanakkor a feszültség nélküli lehűtésekor nem jön létre hidrid-irányultság a cirkónium ötvözetben (7. ábra).

← húzófeszültség →



6. ábra. Hidridkiválás feszültség közbeni lehűtés esetén [19]



7. ábra. Hidridkiválás feszültség nélküli lehűtésekor [19]

A cirkónium burkolat mechanikai tulajdonságai jelentősen függenek a benne található hidridkiválások orientációjától és eloszlásától. A burkolatra ható feszültségek elősegítik

hidridek kiválását, és ez az ötvözet mechanikai tulajdonságai romlásához vezethet. Egyes hidrid lemezek merőlegesen lesznek az elemekre ható húzófeszültségre így a hidridek klasztereket alkothatnak úgy, hogy a kiváló lemezekből sorok vagy oszlopok alakulnak ki (6. ábra). A hidridek korlátozott képlékenysége miatt a hidrid-fém átmenetek könnyű utat biztosítanak a repedés terjedéséhez a hidrid oszlopok mentén.

A hidridek feszültség hatására létrejövő átrendeződése gondot okozhat az atomerőművi üzemanyagok cirkónium burkolatában. A reaktorban normál üzemelési körülmények között a cirkónium hidrogénes környezetben (vízben) korrózió van kitéve. Ha az elridegedett burkolat a terhelések hatására teljes vastagságában átreped, akkor a fűtőelemben keletkező radioaktív hasadási termékek kijuthatnak a hűtőközegbe.

A könnyűvízes reaktorokban a cirkónium ötvözeteket széles körben használják nukleáris fűtőanyag burkolatanyagként, illetve a reaktoron belül szerkezeti komponensként, mivel nagyon alacsony a termikus neutronbefogási hatáskeresztmetszetük, jó a korrózióállóságuk és kiválóak a mechanikai tulajdonságaik. A vízhűtésű atomreaktorokban gáz halmazállapotú hidrogén keletkezik az üzemelés közben az alábbi reakció szerint: $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$, illetve a radiolízis során is. Az atomerőművek a gazdaságosság érdekében arra törekednek, hogy növeljék az üzemanyag kiegészítését. Az fűtőelemek használati idejének meghosszabbítása megnövelheti a burkolat hidrogén felvételét és a hasadási gázok képződése miatt a fűtőelem belső nyomását. A cirkónium burkolatok hidrogénfelvétel miatt bekövetkező elridegedése gondot jelenthet a reaktorban való üzemelésekor vagy a kiegészített nukleáris üzemanyag száraz tárolásakor is. A hosszabb idejű száraz tárolás során a hidridek átrendeződése a kerületi orientációból a radiális irányba további elridegedést jelenthet. Ez akkor jelenthet gondot, ha tárolás során a burkolat hőmérséklete lecsökken a képlékeny-rideg átmeneti hőmérséklet alá [20]. A fűtőelemburkolat hidrogénfelvétel miatti elridegedése egy olyan folyamat, ami potenciálisan a fűtőelemek integritásának elvesztéséhez vezethet. Ezzel magyarázható, hogy a világ számos laboratóriumában vizsgálják a különböző cirkónium ötvözetek hidrogénfelvételét és annak hatását a burkolat tulajdonságaira.

2.4. A burkolat elridegedésére vonatkozó kritériumok

A cirkóniumburkolat elridegedésének elkerülése érdekében biztonsági kritériumokat alkottak, amelyek szabályozzák a maximálisan megengedhető burkolat hőmérsékletet és az oxidáció mértékét. Először, 1973-ban az USA-ban vezettek be kritériumokat a Zircaloy-4 ötvözet vizsgálatai alapján. A maximálisan megengedhető burkolat hőmérsékletet 1204 °C-ban

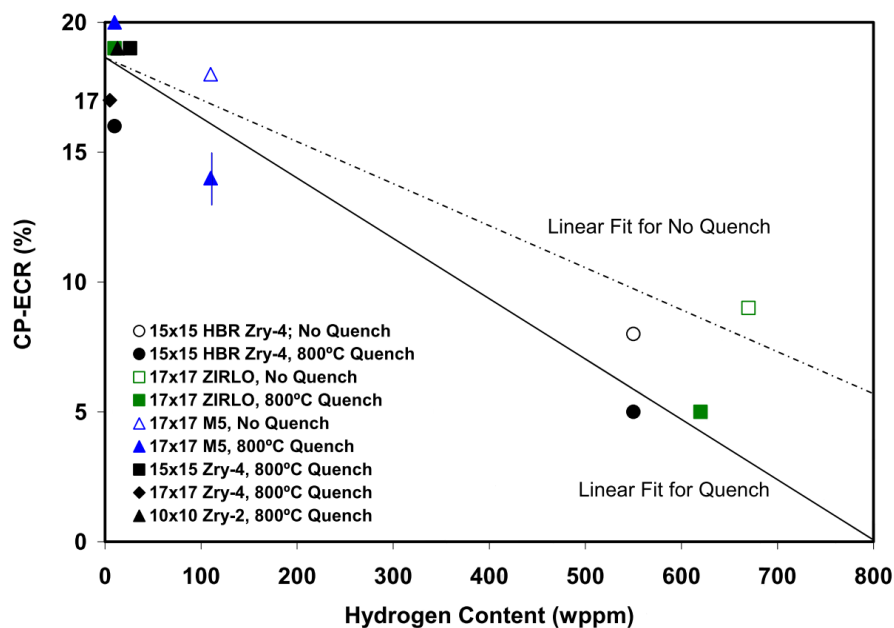
(2200 °F), az oxidáció mértékére pedig 17%-os ECR-t (Equivalent Cladding Reacted) határoztak meg [21]. A kritériumok bevezetéséhez magas hőmérsékletű vízgőzben oxidált cirkóniumgyűrűk gyűrűroppantásos vizsgálataival alapozták meg azokat az állapotokat, ahol a cirkónium mintadarabok rideg sérülést szenvedtek. Később más országok is bevezették – az amerikaiaktól esetleg eltérő kísérleti megalapozású – saját LOCA elridegedési kritériumrendszerüket.

Az új típusú ötvözetekből (például a Zirlo, az M5, az MDA és HANA ötvözetekből) gyártott, valamint a nagy kiégésű fűtőelemek LOCA kritériumainak meghatározására számos kísérleti program indult [22].

A Magyarországon használt orosz E110 burkolatra integrális mérésekből határozta meg az orosz szállító az oxidáció megengedhető mértékét. Az orosz eljárás nem a cirkónium elridegedését tekintette alapvető információnak a kritériumok megalapozásához. Az értékelés során – a LOCA esemény közben – a képlékenységgel már nem rendelkező, oxidált cirkóniumcsöveket is épnek minősítette, ha azok az elárasztással járó terhelések során nem sérültek meg [23].

Mivel a különböző országok kritériumrendszerei meglehetősen összetettek és az eredmények kiértékelése sem egyértelműen meghatározott, az utóbbi években több javaslat is született egységes, szabványosított módszerek kidolgozására, de ezek bevezetése még nem történt meg [24].

Az USA nukleáris biztonsági hatóságának (US NRC) támogatásával végzett LOCA kísérletek összefoglalt eredményei [10] 2008-ban kerültek nemzetközi véleményezésre azzal a céllal, hogy megalapozzák az új kritériumok USA-ban történő bevezetését. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a kiégés jelentős hatással van az elridegedésre. Normál üzemelés során a fűtőelemburkolat hidrogént vehet fel a korróziós folyamatok alatt. Vagyis az elridegedési küszöböt közvetlenül befolyásolja a hidrogénkoncentráció (8. ábra), ezen felül a küszöb megfelelése további egyéb körülménytől is függ. Az US NRC javaslataiban az oxidréteg felhasadásával járó oxidáció (breakaway oxidáció) elkerülésén és az 1204 °C-os (2200 °F) hőmérséklet kritérium megtartásán túl a hidrogén általi elridegedés eredményeit is figyelembe vette.



8. ábra. Cathcart-Pawel korrelációval kifejezett oxidáció kiégés nélküli, előhidrogénezett minták és nagy kiégésű burkolat minták hidrogéntartalmának függvényében [10]

2.5. E110 és E110G fűtőelemburkolat összehasonlítása

Az E110 típusú burkolatot a VVER reaktorokban több évtizede használják a különböző országok [25][26][27]. Az E110 burkolat kiemelkedő korrózióállósággal rendelkezik a reaktor normál üzemelése során. Például négy kampány után, és akár 65 MWd/kgU kiégésnél sem haladja meg az oxidréteg vastagsága a burkolat külső felületén a 10 μm -t, és a hidrogéntartalom is 120 ppm alatt marad [28][29][30]. Az E110 magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációját (különösen 900 °C és 1050 °C közötti tartományban) az oxidréteg felhasadása kíséri. Az angol terminológia szerinti breakaway oxidáció magas hidrogénfelvétellel és már kismértékű oxidációnál is olyan jelentős elridegédéssel jár, amit más cirkónium ötvözeteknél (mint például a nyugati reaktorokban használt Zircaloy-4-nél) nem tapasztaltak [31][32][33][34][35].

Az E110 burkolat hagyományosan elektrolízises eljárással készül, de az orosz TVEL üzemanyag-beszállító be kívánja vezetni a fémszivacsos technológiával gyártott burkolatanyagot [36]. Az új E110G ötvözet jellemzően ugyanolyan összetételű, mint az E110, és a gyártó mérései szerint üzemi tulajdonságaiban sincs lényeges eltérés a két ötvözet között. Ezzel szemben néhány előzetes vizsgálat szignifikáns különbséget jelzett a két ötvözet magas hőmérsékletű viselkedésében [31] Az E110G burkolat baleseti körülmények között kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik [37][38].

Annak érdekében, hogy összehasonlítsuk az E110 és az E110G típusú ötvözetek magas hőmérsékletű viselkedését, az MTA EK-ban egy rendszerezett kísérleti programot hajtottunk

vége [39]. A program tartalmazott differenciális pásztázó kalorimetriai méréseket a fázisátmeneti folyamatok vizsgálataihoz, felfűvódásos tesztek, magas hőmérsékletű oxidációt gőzben és hidrogénben dús gőz atmoszférában, az oxidált minták gyűrűtörő vizsgálatait és post-test vizsgálatokat optikai és pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel. A két ötvözet nagyon hasonló viselkedést mutatott oxidálatlan állapotokban. A fázisátmenetek gyakorlatilag ugyanabban a hőmérséklet-tartományban mentek végbe és a burkolat felhasadása is hasonló feltételek mellett zajlott le a felfűvódásos vizsgálatokban. A magas hőmérsékletű vízgőzös oxidáció viszont jelentős különbségeket okozott a két ötvözetben. Az oxidréteg felhasadásával, lepattogzásával járó breakaway oxidáció tipikusan az E110 ötvözetre jellemző, amíg az E110G mintákon ezt a jelenséget nem lehetett megfigyelni [40]. Az E110G sokkal jobb teherbíró képességekkel rendelkezik oxidált állapotban, és nem abszorbeál annyi hidrogént, mint a másik ötvözet.

A tesztsorozat az E110G burkolatanyagáról konkrét adatokat szolgáltatott a numerikus modellek fejlesztéséhez, amelyeket be lehet építeni a tranziens üzemanyag viselkedési kódokba és fel lehet használni a biztonsági elemzésekhez.

3. Célkitűzések

Munkám során olyan berendezések és kísérletsorozatok tervezésére törekedtem, amelyek illeszkedtek az MTA EK-ban évek óta folyó cirkóniumos kutatásokba. Ezeknek a kutatásoknak általános célja az, hogy a Paksi Atomerőműben használt cirkónium burkolatok részletes vizsgálatával olyan információkat, adatokat állítsunk elő, amelyek közvetve (azaz numerikus modellekbe építve), vagy akár közvetlen módon elősegítsék az atomerőmű biztonságos és gazdaságos üzemelését. A kísérletekben hangsúlyosan jelenik meg azon üzemzavari állapotok szimulációja, amelyek során a fűtőelemek épségét is veszélyeztető folyamatok felléphetnek.

Az értekezésben bemutatott kutatási programok indításakor az alábbi célokat fogalmaztuk meg munkatársaimmal:

- 1) Mérési eljárást és kísérleti eszközt kellett létrehozni a cirkónium mintadarabok által – különböző oxidációs, korróziós folyamatok során – elnyelt hidrogén mennyiségének meghatározására. A hidrogéntartalom jelentősen befolyásolja a fém elridegését, ezért ennek a mennyiségnek az ismerete nagyon fontos az oxidációs mérések kiértékeléséhez.
- 2) Olyan kísérleti berendezést kellett megtervezni és létrehozni, amellyel hidrogént lehet tölteni cirkónium mintadarabokba. A berendezéssel az üzemzavari állapotokat megelőző folyamatok során történő hidrogénfelvételt lehet modellezni.
- 3) Meg kellett vizsgálni, hogy a cirkóniumötvözetek által felvett hidrogén milyen hidrogéntartalomnál vezet az ötvözet elridegéséhez. Ez fontos információt jelent a hidrogénfelvétellel járó oxidációs folyamat során fellépő elridegés értelmezéséhez is.
- 4) Korábbi mérési sorozatok kiegészítéseként meg kellett vizsgálni, hogy a cirkónium burkolatok kezdeti hidrogéntartalma milyen hatással van az ötvözet magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációjára, illetve az oxidált minták elridegésére.
- 5) Korábban végzett kétoldalú oxidációs kísérletek folytatásaként olyan mérési programot kellett megtervezni és végrehajtani, amelyben csak a burkolat külső felülete oxidálódott. A kísérletsorozat célja az oxidált cirkónium képlékeny-rideg átmenetének meghatározása volt egyoldalú oxidáció esetére.
- 6) A 2003. évi paksi üzemzavar során fűtőelemek rideg sérülést szenvedtek a tisztítótartályban. A fűtőelemek közvetlen vizsgálatára nem volt lehetőség. Ezért nagyon fontos volt a CODEX berendezésen végrehajtott integrális kísérletekből származó kötegek cirkónium részegységei által elnyert hidrogén mennyiségének és térbeli eloszlásának feltérképezése. A mérési adatok pontosíthatják az üzemzavar lefolyásáról alkotott elképzeléseket.

4. A kísérletekben használt anyagok és berendezések

4.1. A mérésekhez használt cirkónium mintadarabok

Méréseinkhez besugárzatlan új E110G (fémszivacsos) és régi E110 (elektrolitikus) gyártási technológiával előállított orosz fűtőelem burkolatból származó, 8 mm hosszúságú gyűrűket (9. ábra) használtunk ($D = 9,1$ mm). Az új E110G és a jelenleg Pakson használt E110 ötvözet között a gyártó szerint sem kémiai összetételben, sem üzemi körülmények közötti viselkedésükben nincs számottevő különbség. Az E110 burkolat kb. 60 – 40% arányban jodidos-, ill. elektrolitikus eljárással gyártott cirkónium fémből készül. Az E110G burkolat gyártásakor pedig kb. 70 – 30% arányban keverik az ún. Kroll eljárással készült szivacsos szerkezetű fémet a jodidos eljárásban készített [36].

A fémszivacsos és elektrolitikus eljárással előállított burkolatok összetételét [41] az 1. táblázat tartalmazza. Fontos különbség, hogy az E110G ötvözetnek alacsonyabb a hafniumtartalma és több vasat tartalmaz, mint az E110.

Elem	E110	E110G
Mg (ppm)	0,5	1,5
Al (ppm)	0,5	10
Si (ppm)	1,0	35
Cr (ppm)	10	30
Mn (ppm)	0,1	5
Fe (ppm)	45	500
Ni (ppm)	15	15
Cu (ppm)	0,5	5
Hf (ppm)	100	10
Nb (%)	1	1
Zr	alapfém fő alkotó	alapfém fő alkotó

1. táblázat. E110 és E110G burkolatok tömegspektrometriás vizsgálatának eredményei



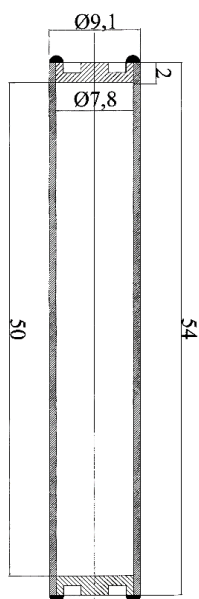
9. ábra. Fotó egy kezeletlen, 8 mm-es E110 gyűrűről

A kísérleteinkhez nem csak E110 és E110G burkolatanyagokat használtunk fel, hanem a CODEX kísérletekhez E110 ötvözetből készült eredeti orosz távtartórácsot (falvastagság: 0,3 mm; magasság: 9,7 mm), amely a 10. ábrán látható, illetve E125 ötvözetből készült 2 mm vastagságú kazettafalat (shroud). E125-tel jelöljük a 2,5 m/m% nióbiumot tartalmazó orosz cirkónium ötvözetet.



10. ábra. E110 távtartórács fényképe

Az egyoldalú oxidációs kísérletekhez használt minták eredeti VVER E110 csőanyagokból levágott 54 mm hosszúságú, mindkét végén lezárt csődarabok voltak. A mintadarabok lezárása vákuumban, elektronsugaras hegesztéssel történt a 11. ábra szerint.

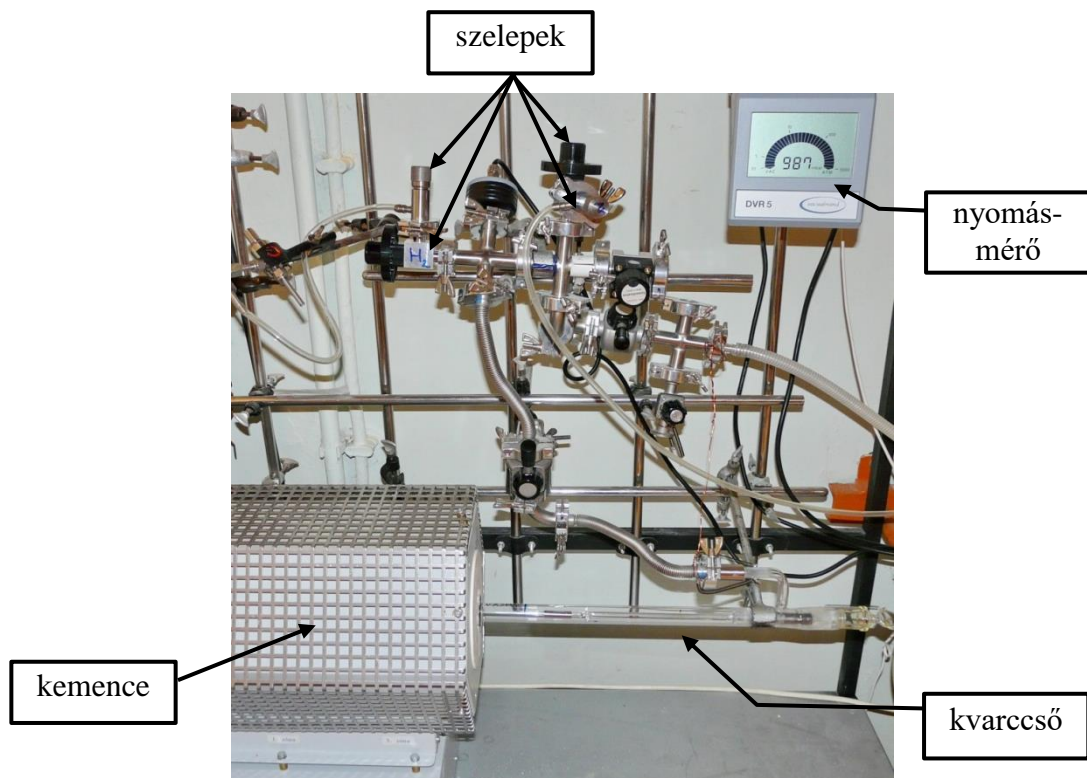
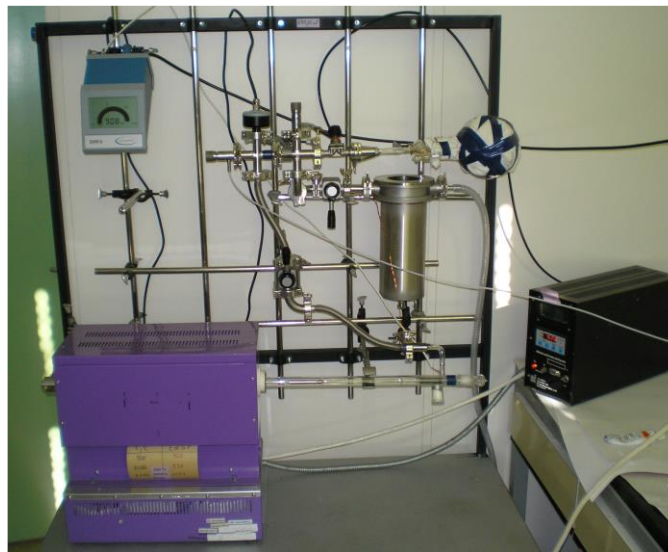


11. ábra. Az E110 mintadarab műszaki rajza és egy az oxidáció előtti, lehegesztett minta fotója

4.2. Kísérleti berendezések

4.2.1. Gázrendszer a cirkónium ötvözetek hidrogénnel történő feltöltéséhez

Az E110G és E110 jelű ötvözetek 300 °C-on vagy 600 °C-on történő hidrogénezéséhez egy berendezést állítottam össze. A – korábbi kísérleteinkben – magas hőmérsékletű oxidációhoz használt háromzónás csőkemencét kalibrált térfogatú gázbeeresztő rendszerrel és vákuumrendszerrel építettem egybe (12. ábra).



12. ábra. E110G és E110 minták hidrogénezéséhez összeállított berendezés fényképe

A mérés kezdete előtt a 8 mm hosszúságú fűtőelem burkolat mintákat szerves oldószerrel (acetonnal) zsírtalanítottam, majd levegőn szárítottam. A minták tömegét XS205 típusú analitikai mérlegen mértem le. Egyszerre 2+1 db – azonos jelű ötvözetből származó – gyűrűt helyeztem a lágvas maggal ellátott kvarcüveg mintatartóra (13. ábra).



13. ábra. Lágvas maggal ellátott kvarcüveg mintatartó és as-received E110G gyűrűk

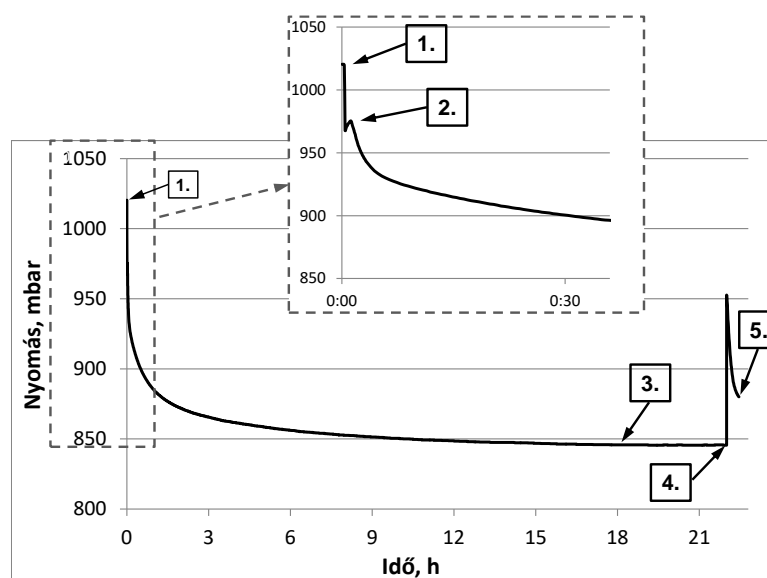
A mintatartóra helyezett mintákat a kemencében lévő kvarccső hideg részébe helyeztem. A rendszert többszöri vákuumozás után nagy tisztaságú (99,999%) hidrogénnel a tervezett kezdeti nyomásra töltöttem fel, majd a rendszer nyomását szintén nagy tisztaságú (99,999%) argonnal kb. légköri nyomásra egészítettem ki. A mintatartót egy erős mágnes segítségével betoltam az előzetesen 600 °C-ra felfűtött kemencébe. A rendszer nyomását (hidrogén+argon) folyamatosan mértem és a nyomásmérő kimenetét összekapcsoltam egy számítógéppel, így a hidrogénezés alatti nyomásváltozást folyamatosan tudtam regisztrálni (15. ábra). A nyomáscsökkenés jelezte, hogy a cirkónium hidrogént nyel el. A minták hidrogénfelvételének befejeződésekor a nyomáscsökkenés gyakorlatilag megszűnt, mert a cirkónium gyűrűk hidrogéntartalma egyensúlyba került a gáztérben található hidrogénnel. Az általam alkalmazott kezdeti hidrogénnyomások esetén ez a folyamat kb. 20 – 22 órát vett igénybe. Ezért a mintákat minden esetben 23 órán át tartottam a 600 °C-os kemencében. Ekkor a mintatartót visszahúztam a kvarccső hideg részébe.

A +1 db gyűrűt azért helyeztem a másik kettő mintadarab elé, hogy azokat megvédje az oxidációtól, amit a berendezésbe esetlegesen bejutó, igen kis mennyiségű levegő okozhat. A 14. ábrán megfigyelhető a védőgyűrűn (bal oldali gyűrű) kialakult kismértékű elszíneződés.



14. ábra. E110G gyűrűk elhelyezése a mintatartón

Az elnyelt hidrogén mennyiségét tömegméréssel és forró extrakciós módszerrel ellenőriztem. Mivel a forró extrakció roncsolásos vizsgálat, ennek végrehajtására csak a gyűrűtörő tesztek elvégzése után került sor.



15. ábra. A rendszer nyomásának változása az idő függvényben

A 15. ábra által szemléltetett hidrogénezési folyamat legfontosabb lépései az alábbiak:

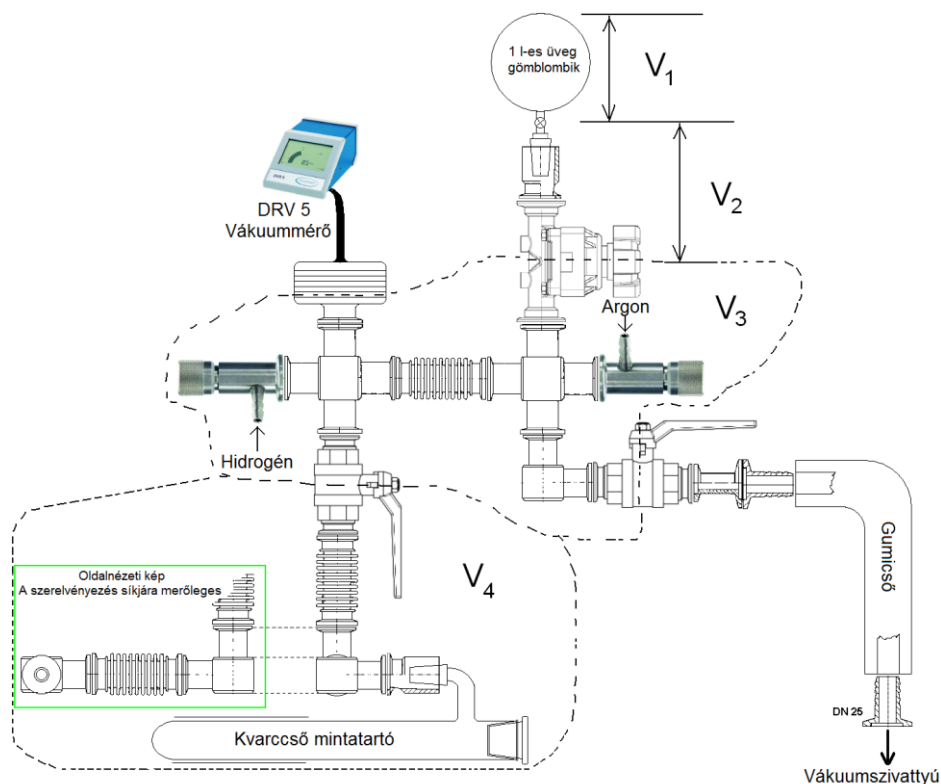
1. Gyűrűminták betolása a 600 °C-ra felfűtött kemencébe, ez a gáztér lehülését okozza
2. A minták felmelegedése után megkezdődik a hidrogén elnyelődése
3. A nyomáscsökkenés megszűnik, a minták nem tudnak több hidrogént felvenni
4. A forró minták kihúzása a kemencéből a kvarccső hideg részére
5. Minták lehülése

Azért, hogy megállapíthassam, milyen hidrogéntartalomnál következnek be a burkolatok elridegése, az E110 és az E110G mintadarabokban különböző mennyiségű hidrogént nyeltem el. Ennek érdekében különböző kezdeti hidrogénnyomást alkalmaztam. A tervezett kezdeti nyomás megállapítása korábbi tesztméréseim alapján történt.

A berendezés térfogatának kalibrálása

Meghatároztam a berendezés gázrendszerének térfogatait, majd kiszámítottam azokat a nyomásokat, amelyekre a berendezést hidrogénnel fel kell tölteni a mérések kezdetén. E célból a berendezés gázrendszerét négy térfogati részre osztottam a 16. ábrának megfelelően. Az egyes térfogatokat szelepek választják el egymástól. A berendezés része egy kalibráló lombik, amelynek előzőleg meghatároztam a térfogatát (V_1). A lombikot nagytisztaságú vízzel töltöttem fel, megmértem a tömegét és a víz ismert sűrűségéből és lombik saját tömegéből kiszámítottam a térfogatát.

A vákuumrendszer nyomását Vacuubrand DVR 5 típusú nyomásmérővel kontrolláltam. A kísérlet előtt a teljes berendezést feltöltöttem argon gázzal. Utána a kalibráló lombik csapját elzártam és a rendszer többi részét vákuumra szívtam. Ezután a lombik csapját kinyitottam és az egyes térfogatokat több lépcsőben töltöttem fel, többszöri vákuumozással. A beállt egyensúlyi nyomásokból és az egyesített gáztörvényből meghatároztam a rendszer jellemző térfogatait (V_2 , V_3 és V_4 a 16. ábrán).



16. ábra. A gázrendszer összeállításának vázlatrajza

4.2.2. Oxidációs berendezés

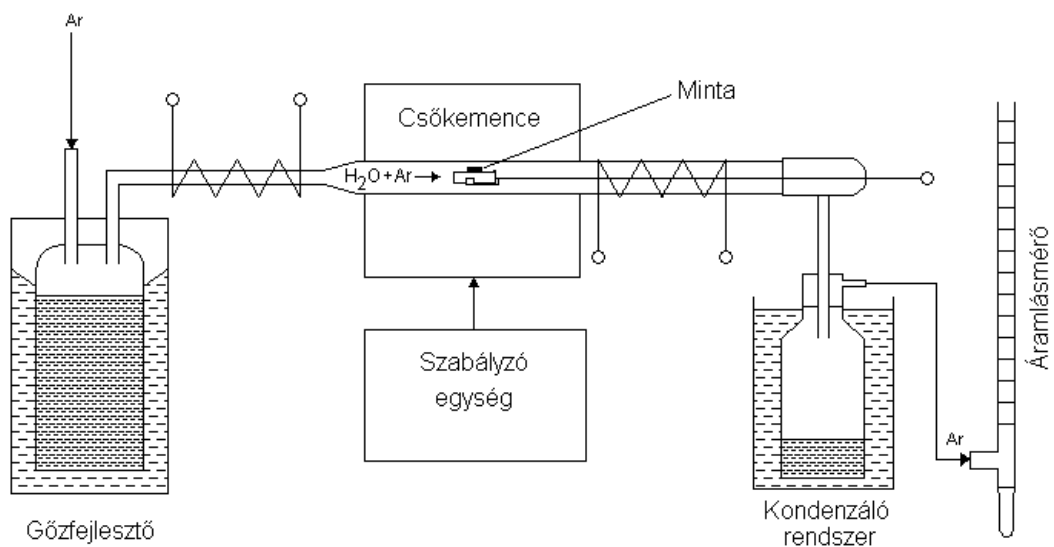
Magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációhoz az összeállított berendezést több mérésorozathoz is használtuk. Ezen disszertáció keretében kettő kísérletsorozatnál használtuk, a hidrogénnel feltöltött E110 és E110G burkolatok oxidációjánál (6. fejezetben) és az E110 burkolat egyoldalú oxidációs kísérleteknél (8. fejezet).

Vizsgálatainkat egy gőzfejlesztőből, háromzónás ellenállás-kemencéből, hőmérséklet-szabályozó rendszerből és kondenzáló rendszerből álló kísérleti berendezésben végeztük (17. és 18. ábra). A mintákat (E110G és E110) 1000 °C és 1200 °C hőmérsékleten oxidáltuk, áramló vízgőz:argon (88:12 tf%) atmoszférában, izoterm körülmények között. A kilépő gáz áramlási sebességét kalibrált buborékos áramlásmérővel mértük. A kemencében egy 22 mm belső átmérővel rendelkező kvarccső betét volt elhelyezve, ami 12 cm hosszon stabil hőmérséklet-tartományú szakasszal rendelkezett. A gőzfejlesztő és a kemence közötti csőszakaszt külső fűtéssel láttuk el a kondenzáció megakadályozása céljából. A gőzáramlás mértékét a lekondenzált víz tömege alapján számoltuk ki, a kemencében lévő kvarccső keresztmetszetére vonatkoztatva. Méréseink során a vízgőz tömegárama 2,8 mg/cm²/s volt. Az oxidáció végén a mintát kihúztuk a kvarccső hideg részére. Az oxidáció mértékét (ECR%) a minták tömegnövekedése alapján számoltuk az alábbi módon (az összefüggés nem azonos a kritériumokban szereplő Cathcart-Pawel korreláció alapján megállapított ECR értékkel):

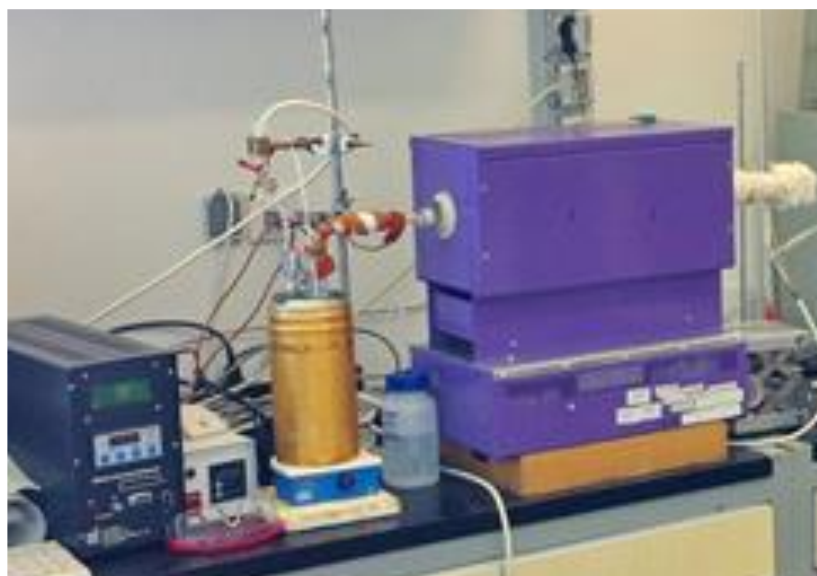
$$\text{ECR}\% = \frac{A_{\text{Zr}} \cdot \Delta m}{M_{\text{O}_2} \cdot m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

ahol:

- A_{Zr} cirkónium moláris tömege (91,2 g/mol)
- M_{O_2} oxigén moláris tömege (32,0 g/mol)
- m_i Zr gyűrű oxidáció előtti tömege (g)
- Δm tömegnövekedés az oxidáció után (g)



17. ábra. Az oxidációs berendezés vázlata



18. ábra. Kísérleti berendezés a cirkónium minták oxidációjához

4.2.3. Hidrogéntartalom meghatározás forró extrakciós módszerrel

A minták hidrogéntartalmának meghatározásához a mechanikai tesztek során összetört gyűrűk darabkáit használtam fel. A burkolatmintákban abszorbeált hidrogén mennyiségét magas hőmérsékleten végzett deszorpció után CHROMPACK 438A típusú gázkromatográf hővezetőképességi detektorának (TCD) segítségével határoztam meg (19. ábra).



19. ábra. A hidrogéntartalom meghatározásához használt berendezés fényképe (balról jobbra: gázkromatográf, mikroprocesszoros hőmérsékletszabályozó, csökemence, adatgyűjtő PC)

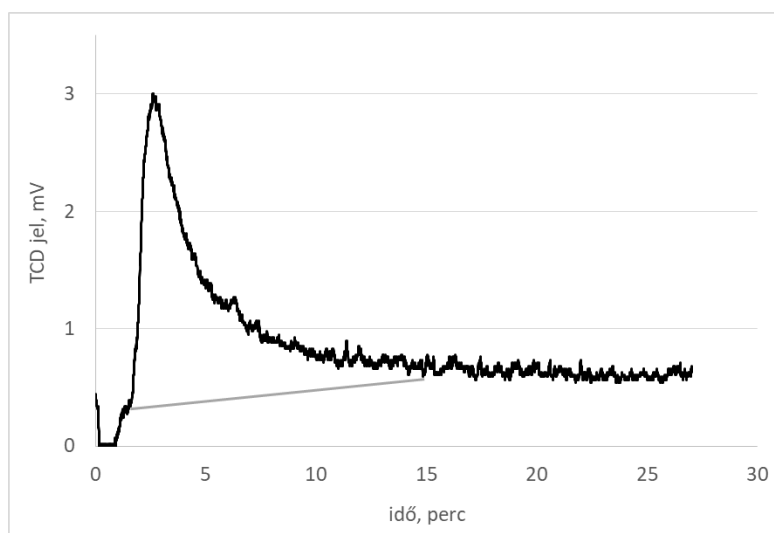
A hidrogéntartalom meghatározásánál a mintadarabkák jellemző tömege kb. 0,01 g volt. A mérés paraméterei a következők voltak:

Extrakciós kemence hőmérséklet:	1150 °C
Detektor hőmérséklet:	105 °C
Injektor hőmérséklet:	50 °C
Ar vivőgáz áramlási sebesség:	20 ml/min (25 °C-on)
Kolonnatér hőmérséklet:	30 °C

A deszorpciót 1150 °C-on végeztem egy mikroprocesszoros szabályozó egységgel ellátott csökemencében. Az analitikai mérlegen lemért tömegű mintadarabot kvarccsónakban az előzőleg stabil hőmérsékletre melegített, 1150 °C-os kemencébe juttattam. Ezen a hőmérsékleten az összes hidrogén felszabadul a mintadarabból, amely a folyamatosan áramló argon vivőgáz segítségével közvetlenül a gázkromatográfba jut és a töltött oszlopon át a hővezetőképességi detektorba (TCD) kerül. A detektor mérőcellájába kerülő hidrogéntől az átáramló gázkeverék hővezetőképessége megnő és a kapott jel a hidrogén koncentrációjával arányosan szintén nő. A mérés során a hidrogénkoncentrációval arányos TCD jelfeszültséget folyamatosan regisztráltam. A hővezetőképességi detektor kalibrálását ismert térfogatú, ultra nagy tisztaságú (99,9999%) hidrogénnel végeztem, amit Parker 110H-MD típusú hidrogéngáz generátorral állítottam elő. A kiértékelésnél a TCD jel alapjel feletti részét integráltam és

összevettem a kalibrációs görbe integráljával. Így kaptam meg az ismert tömegű mintából felszabadult hidrogén mennyiségét.

A 20. ábrán egy, az E110 ötvözetből deszorpcióval felszabaduló hidrogén regisztrálásakor készült kromatogram látható, amelyen szürke vonallal jelöltem, hogy mettől-meddig integráltam. Az alapvonal kb. 0,4 mV-nál van. A mintát a regisztrálás kezdetekor a csőkemencébe toltam. A kemence hirtelen lehűlése következtében kb. 1,5 percig a jel 0 mV környékére esik, mely a minta felmelegedésével visszaáll az alapra (0,4 mV). A mintából deszorbeálódó hidrogén a kemencéből molekulaszűrővel töltött kolonnán át kb. a 2. percben ér a TCD detektorhoz. Az összes hidrogén felszabadulása és a detektorra jutása kb. a 15 – 18. percben történt.



20. ábra. Az EO-2 jelű minta hidrogéntartalmának TCD jele a deszorpció folyamán

4.2.4. Gyűrűtörő vizsgálatok

A hidrogénezett vagy 1000 °C, ill. 1200 °C hőmérsékleten oxidált (és előzetesen 600 °C-on hidrogénezett) 8 mm hosszúságú E110G és E110 minták radiális gyűrűtörő vizsgálatait szobahőmérsékleten, INSTRON 1195 típusú univerzális szakítógéppel (21. ábra) végeztük. A mintákat két párhuzamos nyomólap között nyomtuk a repedések megjelenéséig vagy a képlékeny deformációig. A vizsgálat során a keresztfej sebessége 0,5 mm/perc volt. Az erő-elmozdulás görbéket rögzítettük. Kiértékelésüket a görbék alakja és a fajlagos sérülési energia alapján végeztük el.



21. ábra. INSTRON 1195 típusú univerzális szakítógép és egy Zr gyűrű roppantása

Az erő-elmozdulás görbék kiértékelésére vonatkozó szabványeljárás hiánya miatt a különböző országokban más-más paraméter alapján különböztetik meg a rideg és képlékeny mintákat. Az általunk használt fajlagos sérülési energia egy erő-elmozdulás görbéből származtatott paraméter, ami alkalmas a burkolatok képlékenységének jellemzésére. A fajlagos sérülési energiát a gyűrűtörő görbe integráljának (törésig mért teljes energia) és a gyűrű hosszának hányadosaként határoztuk meg [32].

$$E_s = \frac{1}{L} \int_0^{U_c} F(U) dU \quad (2)$$

ahol:

- E_s fajlagos sérülési energia (mJ/mm)
- L mintadarab hossza (mm)
- F erő (N)
- U elmozdulás (mm)
- U_c az első repedéshez tartozó elmozdulás (mm)

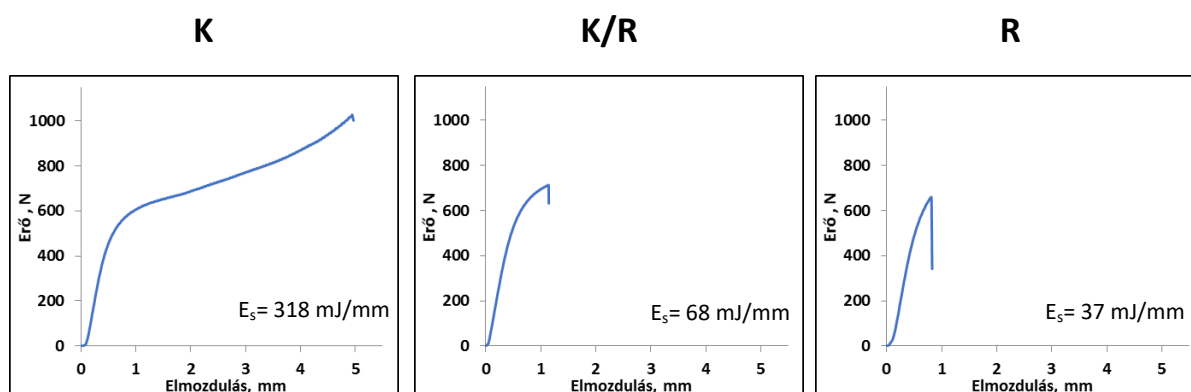
Az oxidált minták erő-elmozdulás görbéit rögzítettük és a képlékenységüket a fajlagos energiák (erő-elmozdulás görbe integráljának és a gyűrű hosszának hányadosa) alapján értékeltem ki. Ez a paraméter azt mutatja meg, hogy mekkora energiára van szükség ahhoz, hogy a burkolat eltörjön. Korábbi gyűrűtörő vizsgálatok eredményeinek figyelembevételével

[32][42][43][44] az 50 mJ/mm-nél nagyobb fajlagos energiájú mintákat (2. egyenlet szerint) képlékenynek, az ettől kisebb fajlagos energiájú mintákat ridegnek tekintették.

A vízgőzben oxidált mintákra megállapított 50 mJ/mm fajlagos sérülési energia (E_s) küszöbérték [32] a hidrogénezett minták esetében nem bizonyult megfelelőnek, mivel a 50 mJ/mm és 100 mJ/mm közötti energiákhoz tartozó görbékről nem lehetett egyértelműen eldönteni, hogy a képlékeny, vagy rideg kategóriába tartozik-e az adott minta.

Ezért bevezettem egy közbülső kategóriát is és a vizsgált mintákat az alábbi csoportokba soroltam be:

- Képlékeny minták (**K**), amelyeknél $E_s > 100$ mJ/mm
- Képlékeny-rideg átmeneti állapotú minták (**K/R**), amelyeknél 50 mJ/mm $< E_s < 100$ mJ/mm
- Rideg viselkedésű minták (**R**), amelyeknél $E_s < 50$ mJ/mm



22. ábra. K, K/R és R típusú szakítógörbék K: PHG-09, K/R: PHG-27, R: PHG-33

A Képlékeny, Képlékeny-Rideg és Rideg típusú szakítógörbét a 22. ábrán szemléltetem. A **K**, **K/R** és **R** jelölések a későbbiekben, a 15. táblázat és a 16. táblázat utolsó oszlopában jelzik az adott mintadarab besorolását a fenti kategóriákba.

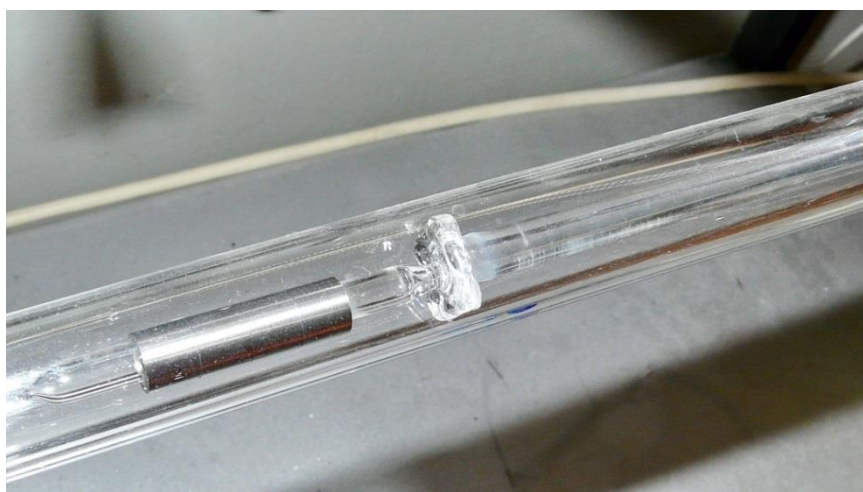
5. E110 cirkónium burkolat és az új gyártási technológiával előállított E110G burkolat alacsony hőmérsékletű hidrogénezése

5.1. A cirkónium által elnyelt hidrogén mennyisége 300 °C-on

A szivárgó fűtőelemek belső terében keletkező hidrogén modellezésénél a sérült fűtőelemek gázterében keletkező és felhalmozódó hidrogén mennyiségének számításához egy speciális kísérletet végeztem el [45]. Erre azért volt szükség, mert a fűtőelem belsejében keletkező hidrogén egy részét elnyeli a cirkónium ötvözet, viszont a felvett hidrogén mennyiségének becslésére nem találtunk megfelelő irodalmi adatokat. Ezért méréssel határoztam meg a számításokhoz szükséges paramétert. A cirkónium burkolatanyaggal, – a reaktor üzemi hőmérsékletén történő hidrogén felvételére – végzett kísérletekben megállapítottam, hogy mekkora mennyiségű hidrogént tud elnyelni 300 °C-on adott idő alatt a burkolat.

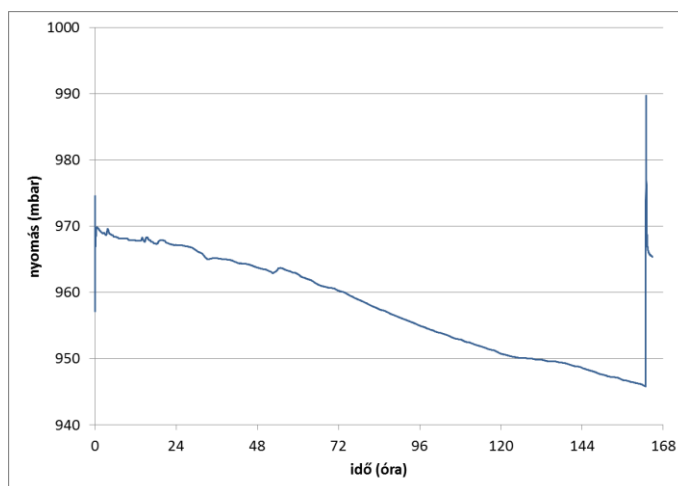
Az E110G jelű ötvözet 300 °C-on történő hidrogénezéséhez 4.2.1. fejezetben részletezett berendezést használtam. Egy hosszú kvarccső leforrasztott felét egy háromzónás csőkemencével 300 °C-os állandó hőmérsékletre fűtöttem, másik felét pedig egy kalibrált térfogatú gázbeeresztő rendszerrel egy vákuumszivattyúhoz csatlakoztattam.

A mérés kezdete előtt a 8 mm hosszúságú fűtőelem burkolat mintákat szerves oldószerrel (acetonnal) zsirtalanítottam, majd levegőn szárítottam. A minták tömegét XS205 típusú analitikai mérlegen lemértem. Egyszerre 4 db gyűrűt helyeztem – szorosan egymás mellé – a lágymas maggal ellátott kvarcüveg mintatartóra (23. ábra).



23. ábra. Kvarcüveg mintatartó és az E110G gyűrűk a mérés előtt

A mintatartón levő mintákat (össztömegük: 3,73572 g) a kemencében lévő kvarccső hideg részébe helyeztem. A vákuumrendszer nyomását Vacuubrand DVR 5 típusú nyomásmérővel kontrolláltam. A rendszert többszöri vákuumozás után nagytisztaságú (99,999%) hidrogénnel 991,2 mbar kezdeti nyomásra feltöltöttem. A mintatartón lévő mintákat egy erős mágnes segítségével betoltam a $300\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ -os kemencébe. A nyomást folyamatosan regisztráltam (24. ábra), majd 1 hét elteltével a mintákat visszahúztam a kvarccső hideg részébe.



24. ábra. A rendszer nyomáscsökkenése a hidrogénfelvétel miatt

A kezdeti nyomás 991,2 mbar-ról 969 mbar-ra csökkent, amikor a mintát a mintatartóval a kemence 300 °C -os részébe toltam. Ezt az értéket tekintetem kiindulási értéknek.

6,8 nappal később (163 óra) a nyomás 945,7 mbar értékre csökkent, és a cirkónium ötvözet által elnyelt hidrogéngáz mennyisége adta meg a nyomáskülönbséget, a 23,3 mbar értéket. Korábbi mérésekből származó kalibrálási egyenesből, valamint a vákuumrendszer térfogatából kiszámítható, hogy ez a 23,3 mbar nyomásesés egy 3,7 g össztömegű mintában $160\text{ ppm} \pm 15\text{ ppm}$ hidrogéntartalomnak felel meg.

A minták hidrogéntartalmát forró extrakcióval nem tudtam ellenőrizni, mert az általam alkalmazott módszerrel 500 ppm alatti hidrogéntartalmat nem tudunk precízen mérni, ezért a hidrogénfelvétel kiszámítása csak a nyomáscsökkenésből és a tömegnövekedésből lehetséges.

A nyomásesésből számítottához hasonló értéket ($161\text{ ppm} \pm 10\text{ ppm}$) kaptam, amikor a tömegnövekedésből számítottam ki a hidrogéntartalmat:

$$c = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 10^6 \quad (3)$$

ahol:

- c hidrogénkoncentráció a mintában (ppm)
- m_0 kiindulási össztömeg (3,73572 g)
- m hidrogénezett minták össztömege (3,73632 g)

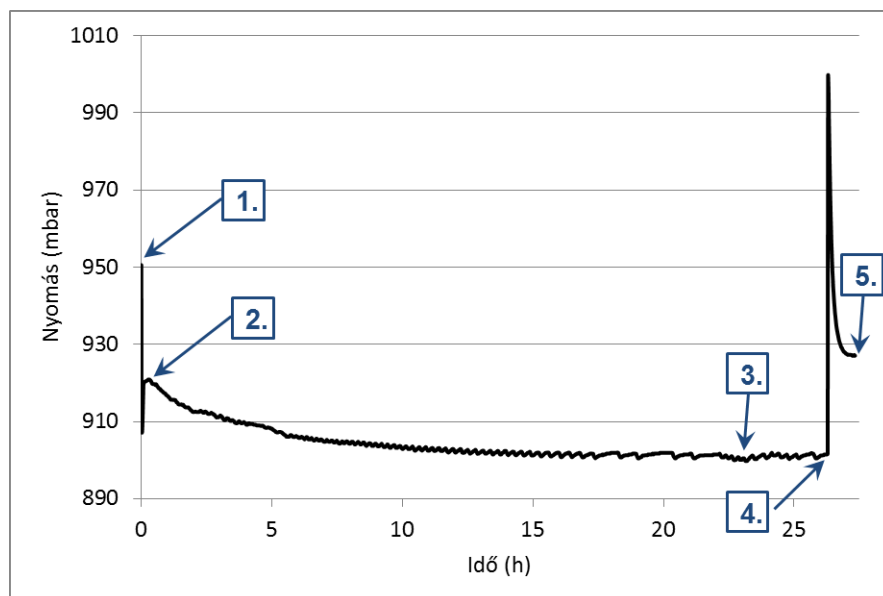
Ha a kapott eredményt elosztjuk az eltelt napok számával, akkor megkapjuk, hogy 300 °C-on az E110G jelű cirkónium burkolatanyag naponta átlagosan 23,7 ppm \pm 2 ppm hidrogént képes elnyelni, ha a hidrogén gáz nyomása kb. 1 bar.

Az eredményeim beépültek a számítógépes modellszámításokba [46] és úgy számoltam, hogyha elegendő hidrogén áll rendelkezésre, akkor normál üzemi hőmérsékleten, 300 °C-on, a cirkónium burkolat naponta 24 ppm hidrogént nyel el.

5.2. 300 ppm és 600 ppm hidrogént tartalmazó E110G és E110 minták előállítása 600 °C-on

A 4.2.1. fejezetben tárgyalt berendezés térfogatának kalibrációja után tesztméréseket végeztem a 300 ppm és 600 ppm hidrogént tartalmazó minták előállításához. Előzetes kísérleteim jelezték, hogy a hidrogéntartalom inhomogenitást mutat, ha a hidrogénezés egy lépcsőben történik. Ennek kiküszöbölésére a mintákat két lépésben töltöttem fel a kívánt hidrogéntartalomra. Ezáltal az inhomogenitást sikerült lecsökkenteni és a párhuzamosan előállított minták hidrogéntartalma is közelebbi értékeket adott.

Az össztérfogathoz tartozó nyomást (hidrogén+argon) folyamatosan mértem. A nyomásmérő kimenete össze volt kapcsolva egy számítógéppel, így a hidrogénezés alatti nyomásváltozást folyamatosan lehetett regisztrálni (25. ábra). A hidrogén elnyelődésének folyamatát a nyomás csökkenése jelezte. A mért nyomás értéke nagyon érzékeny a környezeti hőmérsékletre, ezért a laboratóriumban légkondicionáló szabályozta a levegő hőmérsékletét. A görbén látható kisebb hullámok, letörések a légkondicionáló működését követik.



25. ábra. AH05G kísérlet alatti nyomásváltozások

A 25. ábrán látható hidrogénezési folyamat legfontosabb lépései az alábbiak:

1. A minta betolása a kemence forró részébe.
2. A minta felmelegszik 600 °C-ra, elkezdődik a hidrogén elnyelődése.
3. A nyomáscsökkenés leáll, a minta nem tud több hidrogént felvenni.
4. Minta kihúzása a kemencéből.
5. A minta lehül.

A burkolatminták meghatározott mennyiségű hidrogénnel történő feltöltéséhez szükséges időt az elvégzett tesztmérések alapján állapítottam meg. A 25. ábra 3. pontjánál látható, hogy a nyomás kb. 20 – 22 óra elteltével már nem csökkent tovább, azaz a cirkónium gyűrűk hidrogéntartalma egyensúlyba került a gáztérben található hidrogénnel. Ezért az „éles” mintákat a további mérésekben 23 óráig kellett a kemencében tartani 600 °C-on.

A cirkónium által elnyelt hidrogén mennyiségének meghatározása – a feltöltés után – három különböző módszerrel (tömegméréssel, forró extrakcióval és elektronmikroszkópos elemzéssel) történt.

Hidrogénezés előtt és után analitikai mérlegen 0,01 mg pontossággal mértem a minták tömegét. A minták tömegnövekedése a hidrogén elnyelésének következménye.

A hidrogéntartalmakat az alábbi képlet segítségével számíthatjuk ki:

$$C_{\text{hidr}} = \frac{\Delta m}{m_i} \cdot 10^6 \quad (4)$$

ahol:

C_{hidr} hidrogénkoncentráció a mintában (ppm)

Δm a minta tömegnövekedése (g)

m_i a minta kezdeti tömege (g)

A 2. táblázatban bemutatom a tömegmérésekből származtatott hidrogénkoncentrációkat, amelyeket a tömegmérés hibája miatt 10 ppm-re kerekítettem. A minták többsége két lépcsőben volt hidrogénezve. A két lépcső között a gyűrűkből kimetszettem egy-egy kis darabot, hogy forró extrakcióval is megállapíthassam a hidrogéntartalmukat. A 2. lépcső kezdetén a mintadarab kezdeti tömege nem azonos az 1. lépcső végén mért tömeggel, hiszen kivágtam belőle egy darabot. A 300 ppm-es E110 minták hidrogénezéséhez elegendő volt egy lépcső is.

	1. lépcső		H-konc. (ppm)	2. lépcső		H-konc. (ppm)
	m_i (g)	Δm (g)		m_i (g)	Δm (g)	
AH5-1G referencia mérés (600 ppm)	0,93104	0,00027	290	0,91973	0,00027	590
AH6-2G referencia mérés (300 ppm)	0,93815	0,00016	170	0,93831	0,00011	290

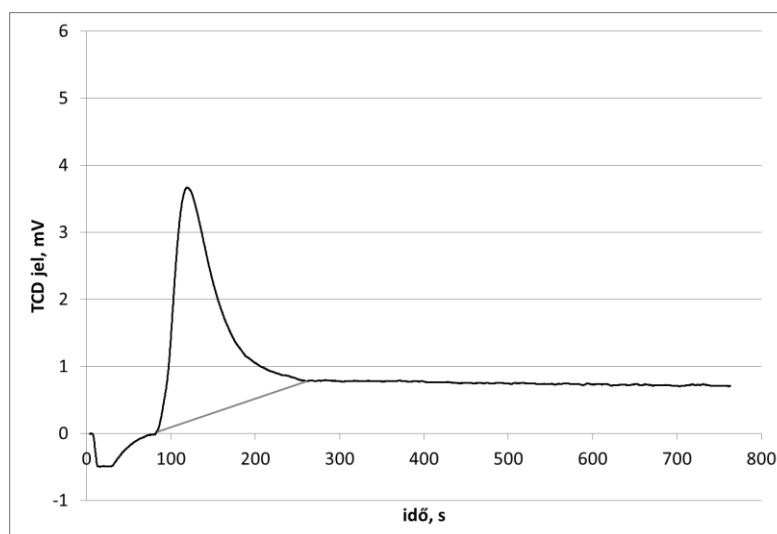
2. táblázat. Referencia tesztmérések tömegmérésekből származó eredményei

m_i (g) Zr gyűrű oxidáció előtti tömege

Δm (g) hidrogénezés utáni tömegnövekedés

H-konc (ppm) tömegméréssel meghatározott hidrogéntartalom

A burkolatmintákban abszorbeált hidrogén mennyiségét magas hőmérsékleten végzett deszorpció után egy gázkromatográf hővezetőképeségi detektorának segítségével határoztam meg a 4.2.3. fejezetben leírtak szerint.



26. ábra. AH05G-1-es minta forró extrakciójakor kapott kromatogram

A mérés során a hidrogénkoncentrációval arányos TCD jelfeszültséget a berendezés folyamatosan regisztrálta (26. ábra). A kiértékelésnél a TCD jel alapjel feletti részét kellett integrálni és összevetni a kalibrációs görbe integráljával. Ez adja meg az ismert tömegű mintából felszabadult hidrogén mennyiségét. A 3. táblázat a vizsgált minták jelzését és a gázkromatográfiás méréssel meghatározott, abszorbeált hidrogéntartalmat foglalja magában.

Minta jele	Hidrogéntartalom (ppm)
AH5-1G	576
AH6-2G	323

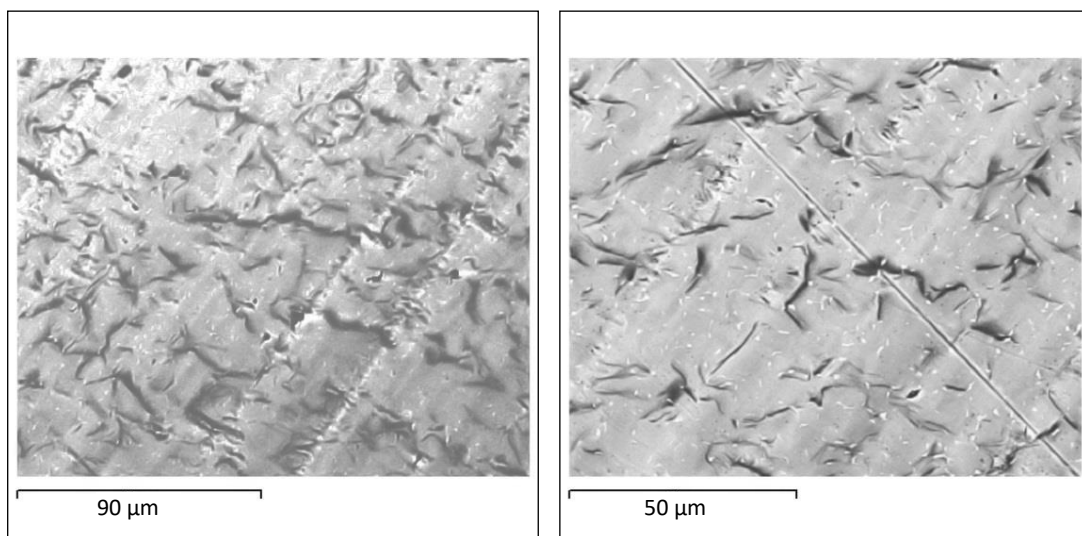
3. táblázat. A vizsgált minták jelzése és forró extrakcióval mért hidrogéntartalma

Elektronsugaras vizsgálat két mintával lett elvégezve (4. táblázat). A mintákról egy-egy kismagyítású felvétel és több 600- és 1000-szeres nagyítású visszaszórt elektronkép (BEI) készült. A mikroszkópos felvételek képanalízise során a felvételek bináris változatain különböző geometriai méreteket határoztak meg. Az adott feladat szempontjából a legérdekesebb a hidridek területi hányada, amelyből a [47] közleménye alapján számítható ki a burkolatanyag minták hidrogéntartalma.

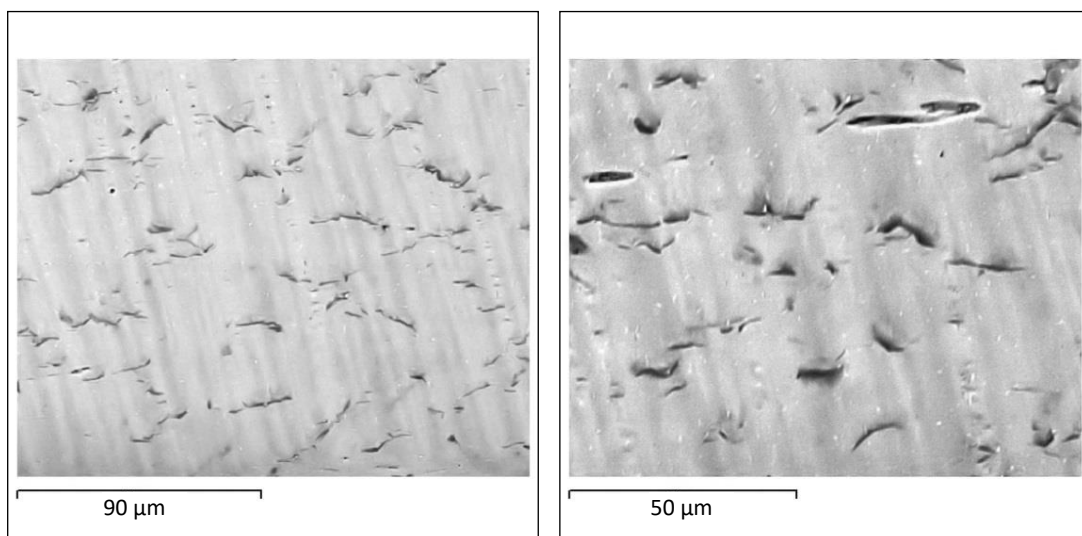
Minta jele	Hidrogéntartalom (ppm)
AH5-1G	kb. 600
AH6-2G	kb. 300

4. táblázat. Az elektronsugaras vizsgálatok mintáinak jelzése és a feltételezett hidrogéntartalmuk

A 27. ábrán az AH5-1G, a 28. ábrán az AH6-2G minta két-két darab, 600- (bal oldal), illetve 1000-szeres (jobb oldal) nagyítású BEI felvétele látható.



27. ábra. Az AH5-1G minta jellegzetes BEI felvételei



28. ábra. Az AH6-2G minta jellegzetes BEI felvételei

A hidridek a fém mátrixhoz képest sötétebb kontraszttal jelennek meg a BEI felvételeken (megjegyzendő, hogy a néhány karc vagy üreg is sötétebb kontrasztú). A hidridek alakja általában megnyúlt, túszerű, vagy szabálytalan, esetenként ívelt, több helyen egymáshoz csoportosulnak. Megállapítható volt, hogy az AH5-1G mintában a hidridek száma illetve az általuk elfoglalt terület (és egyúttal térfogat) több, mint az AH6-2G jelű mintában. Néhány felvételen végzett képanalízis eredményét az 5. táblázat mutatja.

Minta jele	Átlagos H-tartalom (ppm)	Minimális H-tartalom (ppm)	Maximális H-tartalom (ppm)
AH5-1G	615	534	741
AH6-2G	303	260	335

5. táblázat. Hidrogénezett minták képanalízissel meghatározott hidrogéntartalma

5.2.1. A tesztmérések konklúziója

Az elnyelt hidrogén mennyiségét tömegméréssel és roncsolásos vizsgálati módszerekkel (forró extrakcióval és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal) is ellenőriztük.

	AH5-1G	AH6-2G
tömegmérés	590	290
forró extrakció	576	323
SEM	615	303
átlag	594	305

6. táblázat. A minták hidrogéntartalma (ppm) különböző mérési módszerekkel

A két jellemző hidrogéntartalommal rendelkező minta (AH5-1G és AH6-2G) koncentrációjának a három módszer által szolgáltatott eredmények átlaga: 594 ppm és 305 ppm (6. táblázat). A tömegmérés ettől az átlagtól 1% és 5% eltérést adott a két mintára.

Mivel a roncsolásos mérésekkel megállapított hidrogéntartalmak megerősítették a tömegnövekedésből származó eredményeket, a továbbiakban már csak tömegméréssel ellenőriztem a gyűrűk hidrogéntartalmát. A tömegmérés előnye – a viszonylagos egyszerűsége túl –, hogy roncsolásmentesen ad információt a felvett hidrogén mennyiségéről. A

későbbiekben elvégzett oxidációs és gyűrűroppantásos mérésekhez (7. fejezet) a minták épségét meg kellett őrizni, ezért roncsolásos eljárások nem is jöhettek szóba.

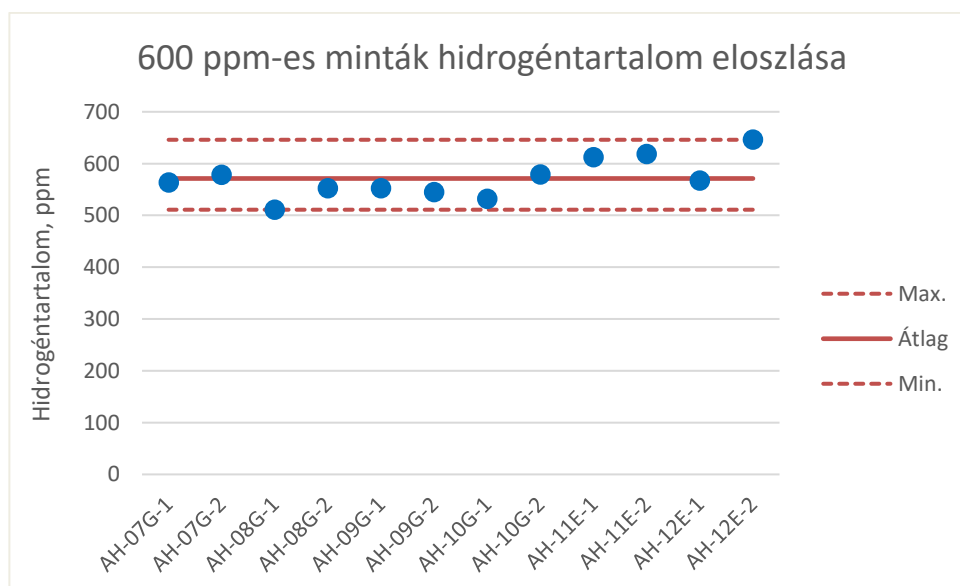
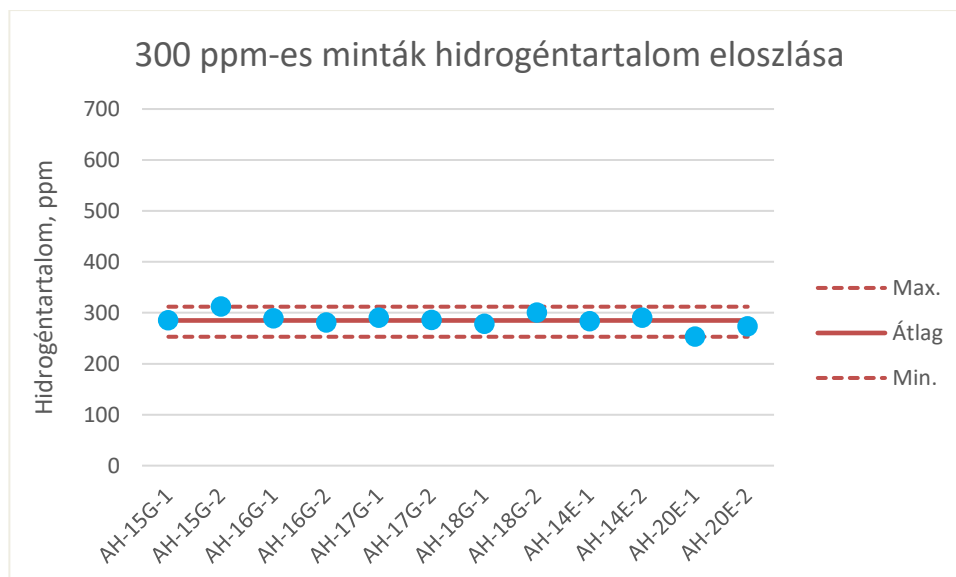
5.2.2. E110G és E110 minták hidrogénezése

A 4.2.1. fejezetben bemutatott kísérleti berendezésben 24 db burkolatminta (ebből 16 db E110G és 8 db E110 minta 600 °C-on történő hidrogénezését hajtottuk végre a 4.2.2. fejezetben megállapított körülmények között (23 óra hőkezelés). A 600 ppm hidrogéntartalmú minták előállításához 25 mbar – 27 mbar, a 300 ppm-es mintákhoz 12 mbar – 13 mbar hidrogénnyomást alkalmaztam. A minták tömegeit és az ebből számolt hidrogéntartalmakat a 7. táblázatban foglaltam össze, amelyeket a tömegmérés pontosságából adódóan 0-ra kerekítettem. A tervezett hidrogéntartalmakat nem minden kísérletben sikerült előállítani. Ezek a minták nem szerepelnek a táblázatban, más kísérletekhez használtuk fel őket.

mintanév	tömeg hidrogénezés előtt (g)	tömeg-növekedés (g)	tömegmérésből számolt H-tartalom (ppm)	tervezett H-tartalom (ppm)
AH-15G-1	0,93438	0,00027	290	300
AH-15G-2	0,93061	0,00029	310	
AH-16G-1	0,93335	0,00027	290	300
AH-16G-2	0,93732	0,00026	280	
AH-17G-1	0,93217	0,00027	290	300
AH-17G-2	0,93083	0,00027	290	
AH-18G-1	0,93362	0,00026	280	300
AH-18G-2	0,93273	0,00028	300	
AH-07G-1	0,92948	0,00052	560	600
AH-07G-2	0,92840	0,00054	580	
AH-08G-1	0,93262	0,00048	510	600
AH-08G-2	0,92982	0,00051	550	
AH-09G-1	0,93018	0,00051	550	600
AH-09G-2	0,93050	0,00051	550	
AH-10G-1	0,93975	0,00050	530	600
AH-10G-2	0,92708	0,00054	580	
AH-14E-1	0,95391	0,00027	280	300
AH-14E-2	0,95428	0,00028	290	
AH-20E-1	0,96175	0,00024	250	300
AH-20E-2	0,95281	0,00026	270	
AH-11E-1	0,95245	0,00058	610	600
AH-11E-2	0,94928	0,00059	620	
AH-12E-1	0,95293	0,00054	570	600
AH-12E-2	0,95991	0,00062	650	

7. táblázat. A hidrogénezett E110G és E110 minták adatai

A mérések után meghatározott hidrogéntartalmak szórását a relatív standard deviáció százalékos értékével (RSD) lehet jellemezni. Az RSD a 300 ppm-es mintákra 5,0%, a 600 ppm-es mintákra pedig 6,7%-os értékeket adott. Azt, hogy az elkészült minták hidrogénezése mennyire szórt, a 29. ábrán mutatom be.



29. Az elkészült minták hidrogéntartalmának összefoglaló ábrája

6. A hidrogéntartalom hatása az oxidálatlan E110 és E110G burkolatok elridegedésére

A cirkónium ötvözet hidrogénnel való „feltöltése” elektrolízissel vagy magas hőmérsékleten, hidrogén atmoszférában végezhető el. Az utóbbival az előző, 5. fejezetben foglalkoztam.

Elektrolízis során a cirkónium ötvözetet elektrolit oldatba (pl. víz + NaOH + NaAsO₂) merítik és az áram hatására fejlődő hidrogén – az oldat arzéntartalma miatt – a fémbe elnyelődik [48]. Az arzéntartalom felel azért, hogy az elektrolitikus hidrogénezés során a felületen adszorbeált hidrogénatomok rekombinációja gátolt legyen, azonban a felhasznált elektrolit a fém felületi szennyeződéséhez vezethet.

Léteznek ipari berendezések, ahol több méteres rudakat töltenek fel hidrogénnel [49] és laboratóriumi készülékek, amelyekben kivágott csődarabokat lehet feltölteni. Ekkor a hidrogénezés zárt rendszerben történik, tiszta hidrogén gázban vagy hidrogént tartalmazó inert gáz atmoszférában, többnyire 300 °C felett.

Az MTA EK-ban végzett mérések többségében az E110 és E110G burkolatminták hidrogénezéséhez az utóbbi módszert választottuk. Mivel a hidrogén elnyelődése a cirkóniumban 300 °C-on meglehetősen lassú folyamat, kísérleteinket 600 °C-on hajtottam végre.

Az E110 és E110G ötvözetekkel történő mérések alapján ellenőrizhető, hogy a fűtőelemgyártó által specifikált maximálisan megengedhető hidrogéntartalomnál (400 ppm) [50] képlékeny-e még a burkolat; továbbá meghatározható, hogy milyen hidrogéntartalomnál lép fel a képlékeny-rideg átmenet.

Az ötvözetek képlékeny-rideg átmenetének megállapításához mechanikai vizsgálatok elvégzésére van szükség, ismert hidrogéntartalmú burkolatmintákkal.

A kísérleti munka az alábbi részfeladatokból állt:

1. E110 és E110G mintadarabok (gyűrűk) feltöltése különböző mennyiségű hidrogénnel.
2. A hidrogéntartalmú minták gyűrűtörő vizsgálata.
3. A gyűrűk tényleges hidrogéntartalmának mérése.

4. Az E110 és E110G ötvözetek képlékeny-rideg átmenetének meghatározása a hidrogéntartalom függvényében.

Az E110G és E110 jelű ötvözetek hidrogénezését 600 °C-on végeztem az 4.2.1. fejezetben leírt gázrendszerben. Az azonos jelű ötvözetből származó gyűrűket (egyszerre 3+1 db-ot) a kemencében lévő kvarccső hideg részébe, egy lágyvas maggal ellátott kvarcüveg mintatartóra (30. ábra) lehetett helyezni a kísérleti berendezésben. A +1 db gyűrűt ebben az esetben is azért kellett a másik három mintadarab elé helyezni, hogy azokat megvédje az oxidációtól, amit a berendezésbe esetlegesen bejutó, igen kis mennyiségű levegő okozhat.



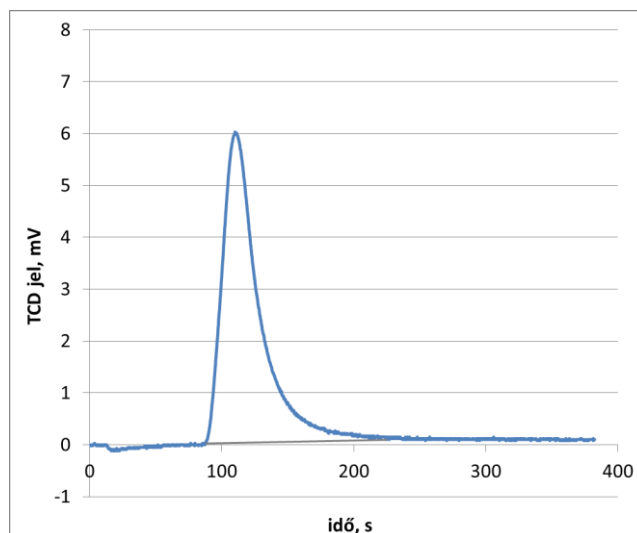
30. ábra Gyűrűminták a lágyvas maggal ellátott kvarcüveg mintatartón

A tervezett kezdeti nyomás megállapítása korábbi tesztmérések alapján történt. A gyűrűminták hidrogénezését az alábbi tesztmátrix alapján hajtottam végre (8. táblázat).

Anyag	Tervezett kezdeti hidrogénnyomás (mbar)							
	E110	0	100	150	175	300	360	425
E110G	0	100	150	175	300	360	425	475

8. táblázat. Kiindulási tesztmátrix 600 °C-on történő hidrogénezéshez

A hidrogéntartalom meghatározását forró extrakciós módszerrel végeztem a 4.2.3. fejezetben leírtak szerint. A mérés során a hidrogénkoncentrációval arányos TCD jelfeszültséget a berendezés folyamatosan regisztrálta (31. ábra).



31. ábra. A PHG-33-as minta forró extrakciójakor kapott jel

A hidrogénezett, 8 mm hosszúságú E110G és E110 gyűrűk radiális gyűrűtörő vizsgálataira szobahőmérsékleten került sor a 4.2.4. fejezetben leírtak szerint. Kiértékelésüket a görbék alakja és a fajlagos sérülési energia ((2) egyenlet) alapján végeztem el.

6.1.Mérési eredmények

A 4.2.1. fejezetben bemutatott kísérleti berendezésben 30 db gyűrűminta (ebből 16 db E110G és 14 db E110 minta) hidrogénezését, illetve 2 – 2 db E110G és E110 minta hőkezelését hajtottam végre 600 °C-on. A védőgyűrűként használt mintadarabokat nem vettem figyelembe és ezeket a táblázatokban sem tüntettem fel.

A gyűrűtörő vizsgálatok elvégzése előtt tömegmérést, utána pedig forró extrakciót alkalmaztam a minták tényleges hidrogéntartalmának megállapítására. Az egyszerre hidrogénezett gyűrűk hidrogéntartalma kismértékben különbözött. Ennek okát nem sikerült tisztázni, mert az eltérések nem függtek a minták pozíciójától.

A 9. táblázat tartalmazza az E110G, a 10. táblázat pedig az E110 gyűrűk hidrogénezés előtti és utáni tömegét, az alkalmazott hidrogénnyomást, a teljes tömegnövekedésből meghatározott hidrogéntartalmat és a korrigált hidrogéntartalmat.

A referencia mérésneként tiszta argonban végrehajtott (600 °C, 23 h) kísérletekben a minták igen kicsi tömegnövekedése csak a szennyező anyagok által okozott oxidációból származhatott. Ezeknek a mintáknak az eredményeit szintén feltüntettem a 9. táblázatban (PHG-01, PHG-02) és a 10. táblázatban (PHE-29, PHE-30). A átlagos korrekciós értékeket (E110G esetén 51 ppm;

E110 esetén 58 ppm), amelyek nem valós hidrogéntartalmak, mindegyik minta teljes tömegnövekedéséből levonva megkapjuk a korrigált hidrogéntartalmakat.

Minta jele	Kezdeti hidrogénnyomás (mbar)	Minta kezdeti tömege (g)	Minta hidrogénezés utáni tömege (g)	Teljes tömegnövekedésből számolt hidrogéntartalom (ppm)	Tömegnövekedésből számolt korrigált hidrogéntartalom (ppm)
PHG-01	0,0	0,93204	0,93209	54*	0
PHG-02	0,0	0,93894	0,93898	48*	0
PHG-05	102,1	0,94212	0,94282	748	698
PHG-06	102,1	0,93520	0,93590	754	703
PHG-09	144,0	0,94301	0,94401	1055	1004
PHG-10	144,0	0,93334	0,93436	1093	1042
PHG-14	177,2	0,93653	0,93785	1409	1359
PHG-13	177,2	0,93114	0,93247	1428	1378
PHG-21	300,7	0,93586	0,93808	2372	2321
PHG-23	300,7	0,93583	0,93814	2468	2418
PHG-25	360,2	0,93573	0,93828	2725	2674
PHG-22	300,7	0,94071	0,94332	2775	2724
PHG-26	360,2	0,93617	0,93895	2970	2919
PHG-27	360,2	0,92862	0,93165	3263	3212
PHG-30	425,3	0,92781	0,93162	4114	4063
PHG-29	425,3	0,92724	0,93123	4307	4256
PHG-34	479,1	0,92878	0,93287	4411	4360
PHG-33	479,1	0,92731	0,93164	4677	4626

* korrekciós érték

9. táblázat. E110G minták tömegméréssel meghatározott hidrogéntartalma

Minta jele	Kezdeti hidrogénnyomás (mbar)	Minta kezdeti tömege (g)	Minta hidrogénezés utáni tömege (g)	Teljes tömegnövekedésből számolt hidrogéntartalom (ppm)	Tömegnövekedésből számolt korrigált hidrogéntartalom (ppm)
PHE-29	0,0	0,92959	0,92965	61*	0
PHE-30	0,0	0,93096	0,93101	54*	0
PHE-26	101,8	0,93237	0,93309	769	711
PHE-25	101,8	0,93279	0,93352	775	718
PHE-22	143,8	0,93041	0,93154	1215	1157
PHE-21	143,8	0,93149	0,93263	1224	1167
PHE-17	176,6	0,93139	0,93262	1313	1256
PHE-18	176,6	0,93179	0,93307	1374	1316
PHE-14	300,1	0,93247	0,93492	2624	2567
PHE-13	300,1	0,94169	0,94417	2637	2580

Minta jele	Kezdeti hidrogénnyomás (mbar)	Minta kezdeti tömege (g)	Minta hidrogénezés utáni tömege (g)	Teljes tömegnövekedésből számolt hidrogéntartalom (ppm)	Tömegnövekedésből számolt korrigált hidrogéntartalom (ppm)
PHE-09	359,5	0,93232	0,93494	2803	2746
PHE-10	359,5	0,94060	0,94327	2839	2781
PHE-06	425,4	0,94157	0,94523	3887	3830
PHE-02	475,1	0,93294	0,93675	4084	4027
PHE-01	475,1	0,93084	0,93467	4118	4061
PHE-05	425,4	0,94343	0,94735	4159	4101

* korrekciós érték

10. táblázat. E110 minták tömegméréssel meghatározott hidrogéntartalma

6.1.1. Hidrogéntartalom meghatározása forró extrakciós módszerrel

Minden egyes összetört gyűrű 3 – 3 különböző helyről vett mintadarabkájának egyenként megmértem a hidrogéntartalmát, majd az eredményeket átlagoltam. Az átlagos hidrogéntartalom megállapítására azért volt szükség, mert a cirkónium gyűrűben elnyelődött hidrogén eloszlása nem teljesen homogén, ezért a minta egy apró darabjának hidrogéntartalma nem feltétlenül reprezentatív a minta egészére nézve. Az E110G gyűrűk 4.2.3. fejezetben leírt forró extrakciós módszerrel meghatározott hidrogéntartalmait a 11. táblázatban, az E110 mintákét pedig a 12. táblázatban foglaltam össze.

Minta jele	Forró extrakcióval meghatározott hidrogéntartalom (ppm)			Átlagos hidrogéntartalom (ppm)
PHG-01	< 100	< 100	< 100	< 100
PHG-02	< 100	< 100	< 100	< 100
PHG-05	699	687	652	679
PHG-06	764	660	653	693
PHG-09	1026	959	990	992
PHG-10	937	983	903	960
PHG-14	1289	1313	1358	1320
PHG-13	1296	1373	1335	1335
PHG-21	2141	2370	2266	2259
PHG-23	2264	2341	2358	2321
PHG-25	2555	2614	2586	2585
PHG-22	2647	2652	2684	2661
PHG-26	2857	2912	2790	2853
PHG-27	3091	2954	3027	3024
PHG-30	4003	3954	3954	3970

Minta jele	Forró extrakcióval meghatározott hidrogéntartalom (ppm)			Átlagos hidrogéntartalom (ppm)
PHG-29	4384	4342	4105	4277
PHG-34	4263	4146	4130	4180
PHG-33	4458	4528	4547	4511

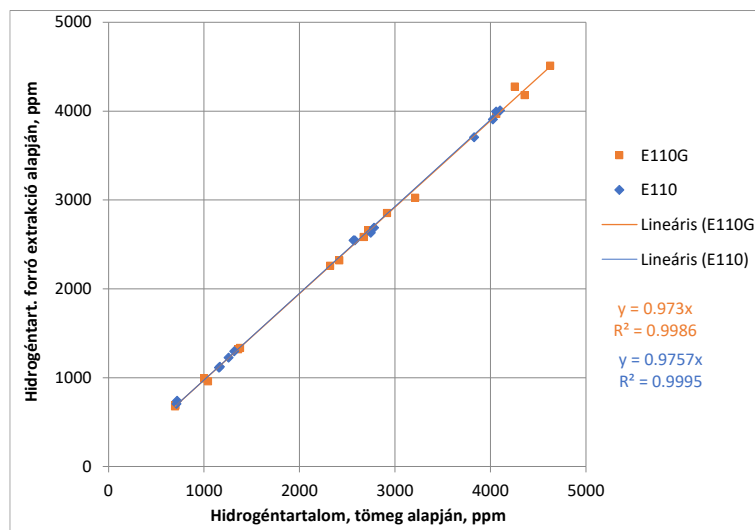
11. táblázat. E110G minták forró extrakciós módszerrel meghatározott hidrogéntartalma

Minta jele	Forró extrakcióval meghatározott hidrogéntartalom (ppm)			Átlagos hidrogéntartalom (ppm)
PHE-29	< 100	< 100	< 100	< 100
PHE-30	< 100	< 100	< 100	< 100
PHE-26	773	658	688	706
PHE-25	703	807	718	743
PHE-22	1112	1105	1127	1115
PHE-21	1061	1158	1151	1123
PHE-17	1197	1270	1216	1227
PHE-18	1247	1367	1282	1299
PHE-14	2567	2556	2522	2548
PHE-13	2678	2533	2428	2547
PHE-09	2664	2584	2649	2632
PHE-10	2712	2691	2662	2689
PHE-06	3990	3658	3477	3708
PHE-02	3855	3848	4024	3909
PHE-01	3992	4014	3982	3996
PHE-05	3985	4047	3995	4009

12. táblázat. E110 minták forró extrakciós módszerrel meghatározott hidrogéntartalma

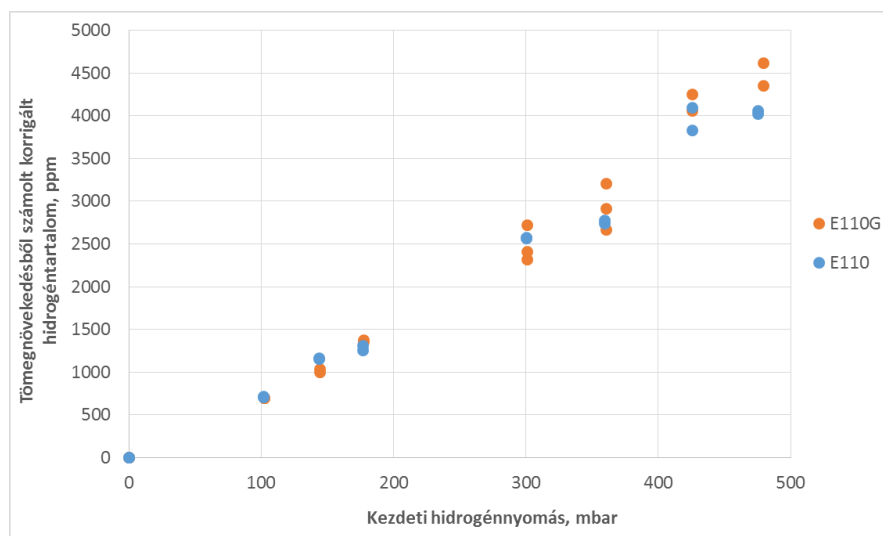
6.1.2. A tömegmérés és a forró extrakciós módszer összehasonlítása

A roncsolásmentes, illetve a roncsolásos módszerrel kapott hidrogéntartalmakat összevettem, amit a 32. ábra szemléltet. A két módszer által szolgáltatott eredmények nem térnek el számottevően, bár a forró extrakciós módszerrel kapott adatok 2 – 3%-kal alacsonyabbak lettek. Ezért a továbbiakban – hasonlóan, mint az 5.2.1 fejezetben kapott eredmények alapján – az egyszerűbb és minden esetben elvégezhető tömegmérési módszerrel kapott korrigált hidrogéntartalmakat vettem alapul.



32. ábra. A mintákból forró extrakcióval meghatározott hidrogéntartalmak, a tömegmérésből származó hidrogéntartalmak függvényében

Ha az előállított minták hidrogéntartalmát ábrázoljuk a kezdeti hidrogénnyomás függvényében, látható, hogy az E110G és E110 burkolatok hidrogénfelvételében nincs jelentős különbség (33. ábra). 300 mbar kezdeti hidrogénnyomás felett az E110G minták valamivel több hidrogént nyelnek el, de az eltérés mértéke a nagy szórás miatt nem számszerűsíthető.



33. ábra. A kezdeti hidrogénnyomás és az E110G, E110 minták tömegmérésből származó hidrogéntartalmainak összehasonlítása

A mechanikai vizsgálatok végrehajtása előtt digitális tolómérő és mikrométer segítségével 3 – 3 helyen megmértem a hidrogénezett gyűrűk jellemző geometriai méreteit (gyűrűk hosszát és külső átmérőjét) és a kapott értékeket átlagoltam.

Az E110G burkolatra vonatkozó méreteket a 13. táblázat, az E110 burkolatét pedig a 14. táblázat tartalmazza. A táblázatokban szereplő átlagos hosszúságokat használtam a fajlagos energiák kiszámításánál.

Minta jele	átmérő (mm)				hosszúság (mm)			
	d ₁	d ₂	d ₃	d _{átlag}	l ₁	l ₂	l ₃	l _{átlag}
PHG-01	9,08	9,09	9,08	9,08	8,00	7,99	7,98	7,99
PHG-02	9,08	9,09	9,08	9,08	8,05	8,09	8,07	8,07
PHG-05	9,11	9,10	9,11	9,11	8,09	8,09	8,08	8,09
PHG-06	9,11	9,11	9,11	9,11	8,04	8,05	8,06	8,05
PHG-09	9,13	9,12	9,12	9,12	8,10	8,09	8,11	8,10
PHG-10	9,13	9,12	9,12	9,12	8,02	8,03	8,02	8,02
PHG-14	9,13	9,14	9,13	9,13	8,07	8,04	8,09	8,07
PHG-13	9,14	9,14	9,13	9,14	8,03	8,01	8,04	8,03
PHG-21	9,16	9,16	9,16	9,16	8,08	8,11	8,09	8,09
PHG-23	9,15	9,16	9,16	9,16	8,08	8,07	8,09	8,08
PHG-25	9,16	9,17	9,16	9,16	8,09	8,09	8,10	8,09
PHG-22	9,16	9,17	9,16	9,16	8,13	8,14	8,15	8,14
PHG-26	9,16	9,17	9,17	9,17	8,10	8,11	8,11	8,11
PHG-27	9,17	9,18	9,18	9,18	8,05	8,08	8,05	8,06
PHG-30	9,23	9,24	9,25	9,24	8,11	8,13	8,12	8,12
PHG-29	9,24	9,23	9,24	9,24	8,14	8,12	8,14	8,13
PHG-34	9,24	9,23	9,24	9,24	8,11	8,15	8,12	8,13
PHG-33	9,24	9,23	9,24	9,24	8,12	8,14	8,11	8,12

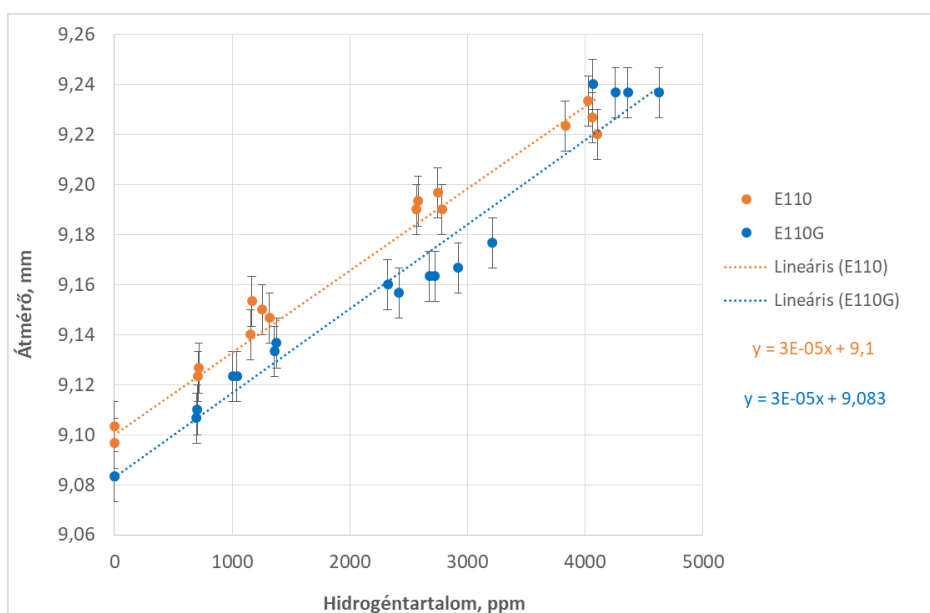
13. táblázat. Az E110G minták hidrogénezés utáni geometriai méretei

Minta jele	átmérő (mm)				hosszúság (mm)			
	d ₁	d ₂	d ₃	d _{átlag}	l ₁	l ₂	l ₃	l _{átlag}
PHE-29	9,09	9,10	9,10	9,10	8,00	8,00	8,01	8,00
PHE-30	9,10	9,11	9,10	9,10	8,01	8,01	8,00	8,01
PHE-26	9,12	9,12	9,13	9,12	8,04	8,05	8,02	8,04
PHE-25	9,12	9,13	9,13	9,13	8,01	8,03	8,03	8,02
PHE-22	9,15	9,13	9,14	9,14	8,02	8,06	8,05	8,04
PHE-21	9,16	9,16	9,14	9,15	8,02	8,03	8,02	8,02
PHE-17	9,15	9,16	9,14	9,15	8,06	8,07	8,06	8,06
PHE-18	9,15	9,15	9,14	9,15	8,04	8,04	8,05	8,04
PHE-14	9,18	9,19	9,20	9,19	8,07	8,08	8,09	8,08
PHE-13	9,19	9,20	9,19	9,19	8,15	8,16	8,15	8,15
PHE-09	9,19	9,19	9,21	9,20	8,09	8,11	8,10	8,10
PHE-10	9,20	9,18	9,19	9,19	8,14	8,16	8,18	8,16
PHE-06	9,21	9,24	9,22	9,22	8,17	8,19	8,18	8,18

Minta jele	átmérő (mm)				hosszúság (mm)			
	d ₁	d ₂	d ₃	d _{átlag}	l ₁	l ₂	l ₃	l _{átlag}
PHE-02	9,23	9,23	9,24	9,23	8,11	8,12	8,11	8,11
PHE-01	9,21	9,23	9,24	9,23	8,08	8,09	8,08	8,08
PHE-05	9,21	9,23	9,22	9,22	8,18	8,19	8,21	8,19

14. táblázat. Az E110 minták hidrogénezés utáni geometriai méretei

Megállapítottam, hogy a hidrogénbevitelt térfogatnövekedés kísérte. Magas hidrogéntartalom esetén a gyűrűk átmérője és hossza is megnőtt a kiindulási állapothoz képest. Az átmérőket ábrázolva a hidrogéntartalom függvényében (34. ábra) a két ötvözet méretnövekedésében nincs különbség, azaz a méretváltozás azonos körülmények között megegyezik. Ezt jelzi a két párhuzamosan futó trendvonal, amelyek azért tolódnak el egymáshoz képest, mert az eredeti burkolatanyag átmérők is különböznek.



34. ábra Az E110G és E110 minták átmérője a hidrogéntartalom függvényében

Összesen 32 db hidrogénezett, illetve hőkezelt E110G és E110 minta gyűrűtörő vizsgálatára került sor. Két mintánál nem sikerült felvenni az erő-elmozdulás görbéket. A PHE-05-ös minta a törővizsgálat megkezdése előtt eltört, amit valószínűleg az anyagban található lokális feszültség okozott. A PHE-10-es minta törővizsgálata közben pedig áramkimaradás volt.

A képlékeny minták törővizsgálatánál a mérést 4 mm és 6 mm keresztfej elmozdulás között állt le, mert a minta teljes összenyomása károsítaná a mérőberendezést. A 4 mm feletti elmozdulás adatokhoz tartozó erők már nem adnak plusz információt a minta mechanikai

tulajdonságairól. Ezért a képlékeny deformációhoz tartozó erőt és a fajlagos sérülési energiát minden esetben 4 mm elmozdulásig adtam meg.

Az erő-elmozdulás görbék kiértékelésekor meghatároztam az általunk vizsgált két ötvözet fontosabb szilárdsági jellemzőit: az első nagy repedéshez, ill. a 4 mm-es elmozduláshoz tartozó erőt és a fajlagos sérülési energiát. Az E110G burkolatra vonatkozó értékeket a 15. táblázatban, az E110 burkolatra jellemzőket pedig a 16. táblázatban foglaltam össze.

Minta jele	Maximális erő (N)	Sérülési energia (mJ)	Fajlagos sérülési energia (mJ/mm)	Képlékeny vagy Rideg
PHG-01	653,1	1966,7	246,1	K
PHG-02	671,0	2025,1	250,9	K
PHG-05	812,4	2388,6	295,4	K
PHG-06	808,3	2395,6	297,6	K
PHG-09	869,0	2572,1	317,5	K
PHG-10	864,7	2548,0	317,6	K
PHG-14	929,7	2754,1	341,4	K
PHG-13	921,4	2699,6	336,3	K
PHG-21	957,8	2895,9	357,8	K
PHG-23	966,4	2854,2	353,2	K
PHG-25	963,0	2903,1	358,7	K
PHG-22	956,4	2937,1	360,8	K
PHG-26	949,1	2899,8	357,7	K
PHG-27	712,8	549,1	68,1	K/R
PHG-30	700,1	492,8	60,7	K/R
PHG-29	716,0	490,8	60,4	K/R
PHG-34	676,5	365,7	45,0	R
PHG-33	659,2	299,5	36,9	R

15. táblázat. E110G burkolat gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

Minta jele	Maximális erő (N)	Sérülési energia (mJ)	Fajlagos sérülési energia (mJ/mm)	Képlékeny vagy Rideg
PHE-29	646,6	1847,7	230,9	K
PHE-30	618,3	1821,2	227,5	K
PHE-26	751,7	2185,4	271,9	K
PHE-25	756,1	2214,3	276,0	K
PHE-22	817,3	2388,6	297,0	K
PHE-21	810,7	2364,2	294,7	K

Minta jele	Maximális erő (N)	Sérülési energia (mJ)	Fajlagos sérülési energia (mJ/mm)	Képlékeny vagy Rideg
PHE-17	841,1	2452,0	304,1	K
PHE-18	834,6	2435,0	302,7	K
PHE-14	888,2	2614,8	323,6	K
PHE-13	902,3	2675,3	328,1	K
PHE-09	880,5	2597,9	320,7	K
PHE-10	-	-	-	-
PHE-06	705,5	1047,2	128,0	K
PHE-02	689,5	869,0	107,1	K
PHE-01	684,6	766,3	94,8	K/R
PHE-05	-	-	-	-

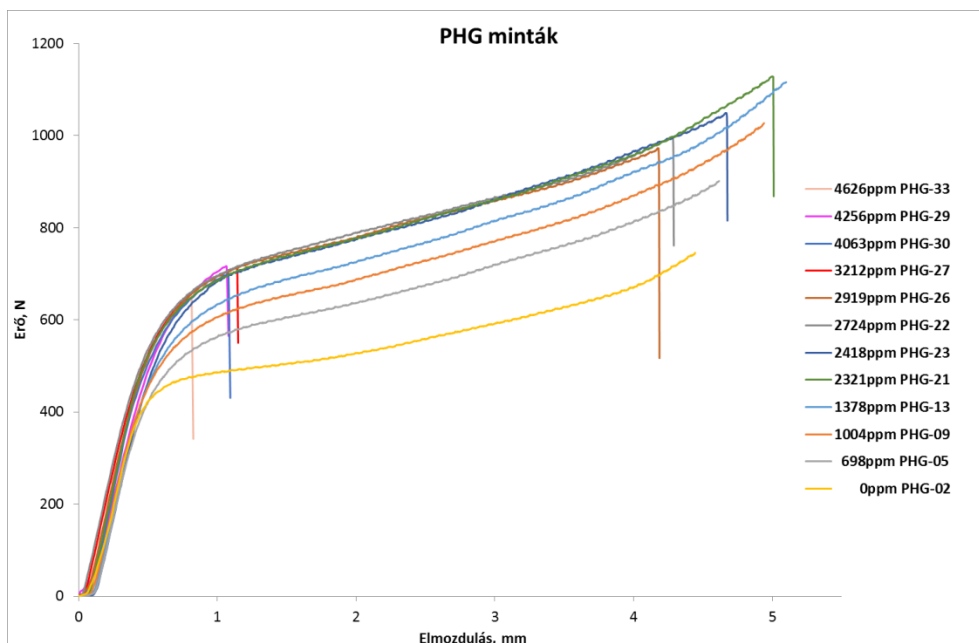
16. táblázat. E110 burkolat gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

A 35. ábra a különböző hidrogéntartalommal rendelkező E110G minták, a 36. ábra pedig az E110 minták erő-elmozdulás görbéit tartalmazza. Az ábrákon a tömegnövekedésből számolt, korrigált hidrogéntartalmakat tüntettem fel.

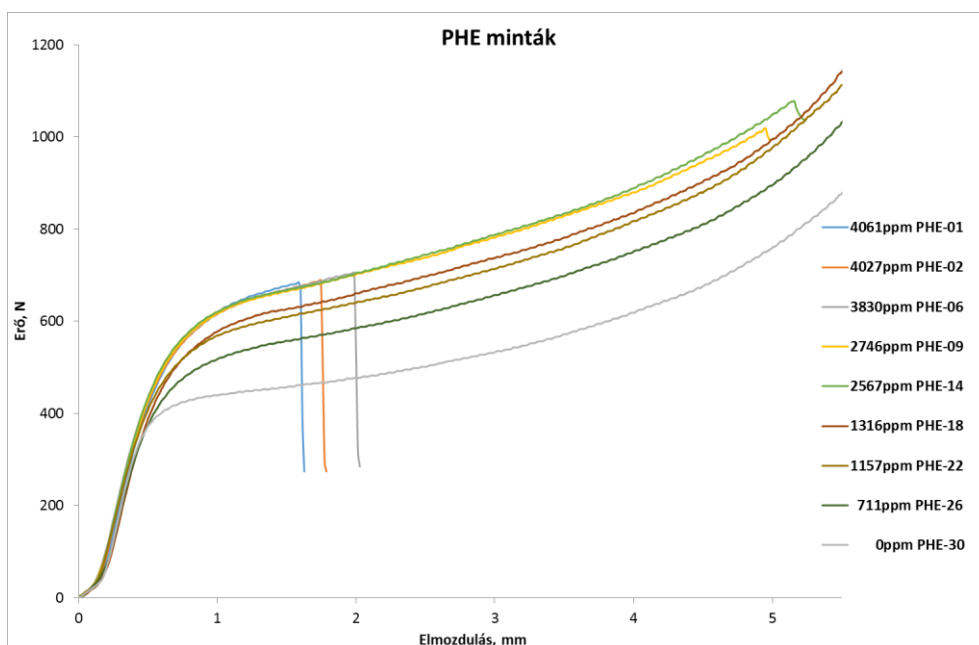
Mindkét burkolat erő-elmozdulás görbéi azt mutatják, hogy a burkolatok hidrogéntartalma bizonyos fokig növeli az anyag szilárdságát, majd egy maximum elérése után korlátozza az anyag nyúlását és a minták elridegednek.

A hidrogéntartalom növelésével az E110G burkolatanyag kb. 2300 ppm értékig keményedik. Ha a hidrogéntartalmat tovább növeljük, a törőgörbe képlékeny platójának hossza egyre csökken, a képlékeny-rideg átmenet 3200 ppm hidrogéntartalomnál következik be. 4200 ppm hidrogéntartalom felett az E110G burkolat teljesen elveszíti képlékenységét (35. ábra). A fentiek alapján a fűtőelemburkolat képlékeny-rideg átmenetére ez a korlát alkalmazható.

Az erő-elmozdulás görbék alapján az E110 burkolatanyag kb. 2500 ppm hidrogéntartalomig keményedik, majd 3800 ppm felett a képlékenysége csökkenni kezd (36. ábra).



35. ábra 600 °C-on hidrogénezett E110G burkolat erő-elmozdulás görbéi

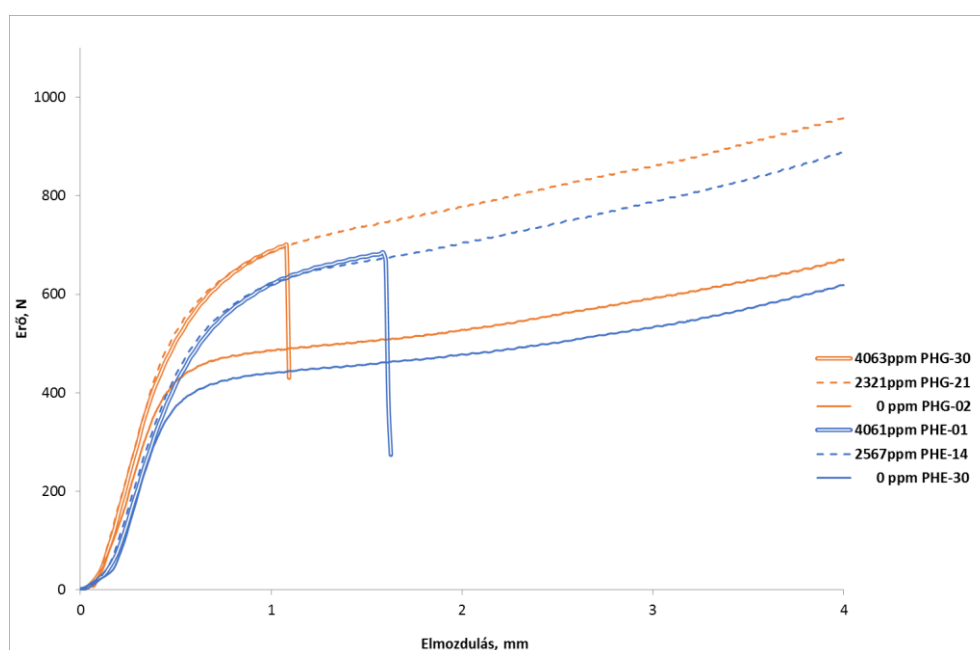


36. ábra 600 °C-on hidrogénezett E110 burkolat erő-elmozdulás görbéi

Összehasonlítva a hőkezelt (hidrogéntartalom nélküli), ill. a hasonló, kb. 2500 ppm és kb. 4000 ppm hidrogéntartalmú E110G és E110 minták erő-elmozdulás görbéit (37. ábra), jól látható a két ötvözet viselkedése közötti különbség. Mindkét ötvözet törőgörbéje hosszú, képlékeny platóval rendelkezik, de az E110G minták törőgörbéje kb. 10%-kal az E110 minták törőgörbéje felett fut. Az E110G ötvözet keményebb, mint az E110 ötvözet.

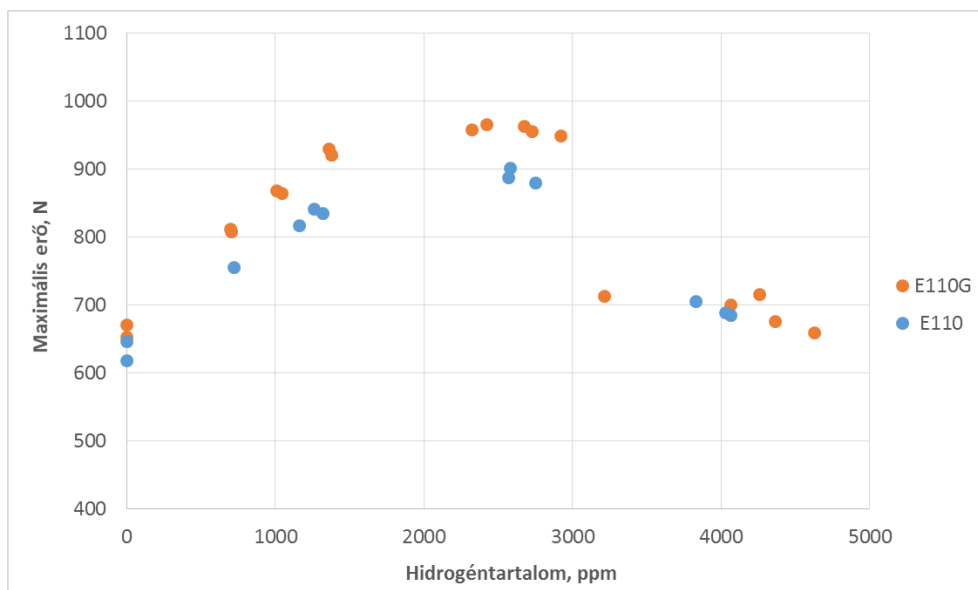
Összevetve a 4000 ppm hidrogéntartalmú ötvözeteket, mindkettő a képlékeny-rideg átmeneti tartományban van, de az E110 ötvözet képlékenyebb.

A két ötvözet mechanikai viselkedése közötti különbségek üzemeltetési szempontból elhanyagolhatóak, de üzemzavari körülmények között az E110G kicsit jobb teherbíró képességgel rendelkezik, amely a hidrogénfelvétel hatására is megmarad. Magas hidrogéntartalomnál (4000 ppm) ugyan hamarabb elridegedik, mint az E110 burkolat, azonban ez a hidrogéntartalom jóval magasabb, mint ami üzemi körülmények között kialakulhat.



37. ábra Hidrogéntartalom nélküli és hasonló hidrogéntartalmú E110G (narancssárga) és E110 (kék) minták erő-elmozdulás görbéi

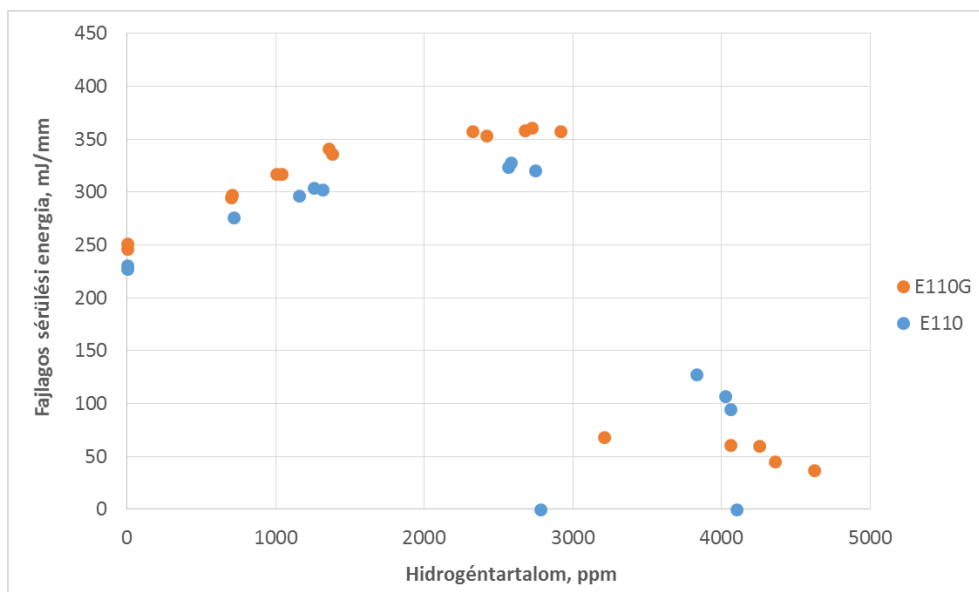
A gyűrűtörő vizsgálatok során mért maximális erő információval szolgál a burkolatanyag teherbíró képességéről. Az első nagy repedésnél, ill. képlékeny minták esetén a 4 mm elmozdulásnál leolvasott maximális erőt ábrázolva a minták hidrogéntartalmának függvényében (38. ábra) megfigyelhető, hogy az E110G és E110 ötvözetek hasonlóan viselkednek. A maximális erőnek mindkét ötvözet esetén maximuma van. Ez azt jelenti, hogy kb. 2500 ppm hidrogéntartalomig a burkolatok egyre nagyobb terhelést bírnak el, ennél nagyobb hidrogéntartalom esetén azonban fokozatosan csökken a burkolatok terhelhetősége.



38. ábra Az első nagy repedésnél, ill. a 4 mm elmozdulásnál leolvasott maximális erők az E110G és E110 minták hidrogéntartalmának függvényében

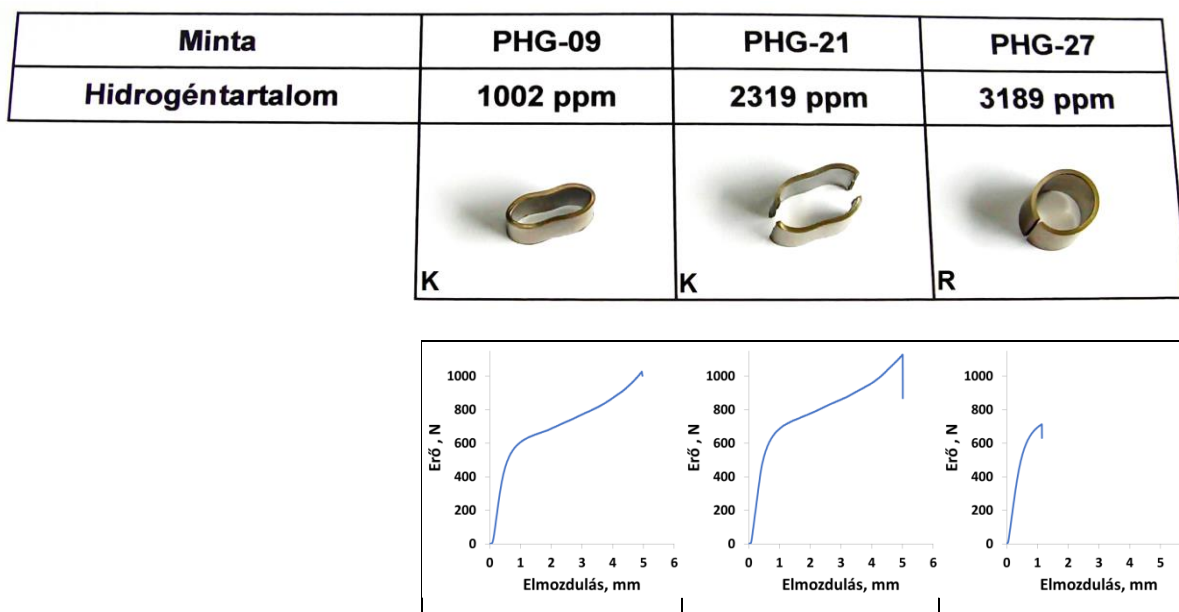
A 39. ábra a gyűrűtörő vizsgálatokból származó fajlagos sérülési energiákat mutatja az E110G és E110 ötvözetek hidrogéntartalmának függvényében. A kezdeti 200 – 250 mJ/mm-es fajlagos energia kb. 2500 ppm hidrogéntartalomig emelkedik. 3000 ppm-nél nagyobb hidrogéntartalmak esetén a fajlagos sérülési energia mindkét ötvözetnél csökken. E110G burkolatanyag esetén az energia 100 mJ/mm alá esik, ami az általunk korábban megállapított rideg-képlékeny átmenet közelében van. Az ábrán látható, hogy kb. 4000 ppm-nél az E110 ötvözet képlékenyebb viselkedést mutat.

A hidrogénezett E110G és E110 minták túlnyomó része a képlékeny tartományban maradt, 4 db minta lett képlékeny-rideg átmeneti állapotú és csak 2 db minta bizonyult ridegnek.



39. ábra Az első nagy repedésig, ill. a 4 mm elmozdulásig számolt fajlagos sérülési energiák az E110G és E110 minták hidrogéntartalmának függvényében

A minták gyűrűtörő vizsgálat utáni összehasonlítása jól illusztrálja az elridegedés folyamatát. A képlékeny és rideg E110G mintákról készült fényképeket és a mintákhoz tartozó erő-elmozdulás görbéket a 40. ábra mutatja. A PHG-09-es minta el sem tört, a PHG-21-es gyűrű nagymértékű alakváltozást szenvedett a teljes átrepedés előtt, majd két darabra esett szét. A PHG-27-es minta jelentős alakváltozás nélkül, de teljes keresztmetszetén átrepedt.



40. ábra Képlékeny és rideg E110G minták gyűrűtörő vizsgálat utáni összehasonlítása

6.2. Következtetések

Munkám során az elnyelt hidrogén hatását vizsgáltam az E110 és E110G fűtőelemburkolatok elridegedésére. 600 °C-on történő hidrogénezéssel különböző hidrogéntartalmú (0 ppm – 4600 ppm) mintákat állítottam elő, ezekkel a mintákkal gyűrűtörő vizsgálatokra került sor. Az erő-elmozdulás görbék alakjának közvetlen vizsgálatával és a számított fajlagos sérülési energiák figyelembevételével jellemeztem a szilárdsági jellemzők hidrogéntartalomtól való függését.

A kísérleti eredmények alapján az alábbi kijelentéseket lehet tenni:

- Az E110G és E110 burkolatok hidrogénfelvételében nincs számottevő különbség.
- A hidrogénfelvétel a burkolatminták geometriai méreteinek (átmérő, hosszúság) növekedésével jár.
- 2500 ppm-nél kisebb hidrogéntartalom esetén mindkét burkolatanyag szilárdsága nő a hidrogéntartalom növekedésével, de az E110G ötvözet jobban felkeményedik.
- 2500 ppm felett, a hidrogéntartalom növekedésével mindkét burkolatanyag teherbíró képessége csökken.
- Az E110G burkolat képlékeny-rideg átmeneti tartománya 3200 ppm és 4200 ppm közé esik. 4200 ppm hidrogéntartalom felett a burkolat elridegedik [59].
- Az E110 burkolat képlékeny-rideg átmenete 4000 ppm felett kezdődik.

Az E110 és E110G ötvözetekkel végzett mérésekből megállapítható, hogy a burkolat rideg sérülése jóval a megengedett 400 ppm hidrogéntartalom fölött következhet be. A felvett hidrogén azonban üzemzavari állapotokban egy külön komponensként ronthatja a burkolatnak oxidáció következtében csökkenő képlékenységet. A két folyamat együttes hatásának értékelése további vizsgálatokat igényel.

Az elvégzett kísérletsorozatban csak a hidrogén hatását vizsgáltuk. A mérési eredményekből származtatott képlékeny-rideg átmenethez tartozó hidrogéntartalom is csak a besugárzatlan fémre tekinthető pontosnak. Ugyanakkor az átmenethez tartozó nagyon magas (több ezer ppm) hidrogéntartalom jelzi azt, hogy nagyon jelentős tartalék van a gyártó által jelzett 400 ppm-es értékhez képest.

7. Alacsony hőmérsékleten (600 °C-on) hidrogénezett E110 és E110G burkolat magas hőmérsékletű oxidációja

Magas hőmérsékleten végzett vízgőzös oxidációs mérések korábban már rámutattak arra, hogy ha az oxidációt számottevő hidrogénfelvétel kíséri, akkor az ötvözet elridegedése jóval gyorsabban megy végbe, mint ha az anyag nem nyel el hidrogént [10]. Ezekből a mérésekből azonban csak az oxidáció és a hidrogénfelvétel együttes hatására lehetett következtetni. A hidrogén önálló hatásának értékeléséhez olyan mérések elvégzését tűztem ki célul, amelyekben vízgőzös oxidáció nélkül viszem be a hidrogént a fémötvözetbe.

A munkám célja annak megállapítása volt, hogy a fűtőelemburkolat normál üzemi hidrogén felvétele milyen hatással van a burkolat viselkedésére LOCA körülmények között. Ennek érdekében hidrogénezett E110G és E110 mintadarabokkal magas hőmérsékletű oxidációs kísérleteket hajtottam végre. Az oxidáció izoterm körülmények mellett vízgőzben történt.

A munka fő lépései az alábbiak voltak:

- E110G típusú orosz burkolat mintákat hidrogéneztem 600 °C hőmérsékleten, az alfa-béta fázisátmenet alatti tartományban. A korábbi hidrogénes méréseinkben, viszonylag magas hőmérsékleten, 900 °C-on épült be a hidrogén a fémbe, de ez nem reprezentálja a normál üzemi körülményeket. Az alfa-béta fázisátmenet alatti tartományban a hidrogénfelvétel hasonló szerkezeti átalakulásokat idéz elő, mint a normál üzemi 300 °C-on. Kísérleteimet azért végeztem 600 °C-on, mert a cirkónium hidrogénoldó képessége a hőmérséklet csökkenésével jelentősen csökken, ezért 300 °C-on csak igen hosszú kezelés után kapnék érdemi hidrogéntartalmat. Hogy mekkora ez a mennyiség, azt az 5.1.-es fejezetben mutatom be. Ezzel szemben 600 °C-on a folyamat néhány napos időtartamú kísérletek elvégzését igényli.
- Magas hőmérsékletű oxidációs tesztek elvégzése 1000 °C-on és 1200 °C-on, 300 ppm és 600 ppm hidrogéntartalmú, új gyártási technológiával, fémszivacsból előállított E110G burkolattal (16 oxidációs teszt).
- A fentiekkel azonos körülmények között történő magas hőmérsékletű oxidációs tesztek elvégzése elektrolitikus eljárással gyártott – a Paksi Atomerőműben jelenleg használt – E110 burkolattal (8 oxidációs teszt).
- A 24 oxidált mintadarab gyűrűtörő vizsgálata és néhány kiválasztott minta mikroszerkezeti vizsgálata.

Kísérleteimhez olyan új (fémszivacsos) és régi (elektrolitikus) gyártási technológiával előállított orosz fűtőelem burkolatból származó, 8 mm hosszúságú gyűrűket használtam (D = 9,1 mm), amelyeket 600 °C-on hidrogéneztem 300 ppm, ill. 600 ppm hidrogéntartalomig. Ezen minták jelölése 'AH'-val kezdődik és előállításukat részletesen az 5.2.2. fejezetben mutattam be. Az 'EV', ill. az 'EVG' jelölésű minták olyan nem hidrogénezett burkolat minták, amelyeket korábban oxidációs mérésekhez használtunk és összehasonlítási célból tüntettem fel.

A magas hőmérsékletű oxidációs méréseket az alábbi két tesztmátrix alapján hajtottam végre (17. táblázat, 18. táblázat). A kísérleteim célja az új gyártási technológiával, fémszivacsból előállított E110G burkolat vizsgálata volt, de néhány mérési körülménynél E110 típusú mintával is végeztem tesztek.

Oxid. idő (s)	Tervezett H-tart. (ppm)	E110 minta jele	Mért H-tart. (ppm)	E110G minta jele	Mért H-tart. (ppm)
200	0	EV-21	–	EGV-21	–
	300	AH20E-1	253	AH15G-1	285
	600	AH12E-1	567	AH09G-2	545
700	0	EV-22	–	EGV-22	–
	300	AH20E-2	273	AH17G-1	290
	600	AH11E-1	612	AH07G-1	563
1800	0	–	–	EGV-24	–
	300	–	–	AH16G-2	281
	600	–	–	AH10G-1	532
7000	0	–	–	EGV-41	-
	300	–	–	AH18G-1	278
	600	–	–	AH08G-1	511

17. táblázat. Kiindulási tesztmátrix 1000 °C hőmérsékletű oxidációhoz

Oxid. idő (s)	Tervezett H-tart. (ppm)	E110 minta jele	Mért H-tart. (ppm)	E110G minta jele	Mért H-tart. (ppm)
85	0	–	–	EGV-47	--
	300	–	–	AH16G-1	289
	600	–	–	AH08G-2	552
150	0	EV-33	–	EGV-33	–
	300	AH14E-1	283	AH18G-2	300
	600	AH11E-2	618	AH10G-2	579

Oxid. idő (s)	Tervezett H-tart. (ppm)	E110 minta jele	Mért H-tart. (ppm)	E110G minta jele	Mért H-tart. (ppm)
400	0	EV-35	–	EGV-35	–
	300	AH14E-2	290	AH15G-2	312
	600	AH12E-2	646	AH07G-2	578
1100	0	–	–	EGV-37	–
	300	–	–	AH17G-2	286
	600	–	–	AH09G-1	552

18. táblázat. Kiindulási tesztmátrix 1200 °C hőmérsékletű oxidációhoz

Vizsgálataimat a 4.2.2. fejezetben bemutatott oxidációs kísérleti berendezésben végeztem a leírt körülményeknek megfelelően. Az általam előzetesen hidrogénezett cirkónium mintákat (E110G és E110) 1000 °C és 1200 °C hőmérsékleten vízgőzben oxidáltam, izoterm körülmények között.

Az oxidáció mértékét (ECR %) a minták tömegnövekedése alapján számoltam az (1) összefüggés alapján.

Az 1000 °C és 1200 °C hőmérsékleten oxidált (és előzetesen 600 °C-on hidrogénezett) minták radiális gyűrűtörő vizsgálatait 4.2.4. fejezetben tárgyaltak szerint végeztem el.

Gyűrűtörő vizsgálatok után az alábbi mintákat választottam ki mikroszerkezeti vizsgálatokhoz.

Az 1000 °C-on oxidált minták közül:

- az EGV-22, AH-17G-1 és AH07G-1, ill. az EV-22, AH20E-2 és AH11E-1 jelűeket

Az 1200 °C-on oxidált minták közül:

- az EGV-35, AH15G-2 és AH07G-2, ill. az EV-35, AH14E-2 és az AH12E-2 jelűeket

A kiválasztott mintákról – kétkomponensű műgyantába ágyazás után – keresztmetszeti mikroszkópi csiszolat készült. Mechanikai csiszolás, polírozás után a minták 0,5 m/m%-os HF-dal kémiaiilag is polírozva lettek, így láthatóvá vált az anyag szemcseszerkezete. A mintákról Reichert Me-F2 optikai mikroszkóppal különböző nagyítású felvételek készültek.

Az oxidáció során keletkezett rétegek (oxid és α) vastagságát is megmértük.

7.1. Mérési eredmények

7.1.1. Hidrogénezett minták magas hőmérsékletű oxidációja

12 db hidrogénezett E110G és 6 db hidrogénezett E110 minta 1000 °C-on történő vízgőzös oxidációját hajtottam végre és ugyanennyi minta oxidációját végeztem el 1200 °C-on is. A hidrogénezett minták 300 ppm, ill. 600 ppm hidrogént tartalmaztak. A nem hidrogénezett minták (EGV és EV jelű minták) oxidációja egy korábbi kísérletsorozat része volt, de az oxidációjuk körülményei teljesen azonosak voltak a hidrogénezett burkolatminták oxidációjával. A gyűrűket 1000 °C-on maximálisan 7000 s-ig, 1200 °C-on pedig 1100 s-ig oxidáltam. A hidrogénezett E110G burkolat oxidációjának körülményeit és az eredményeket a 19. táblázatban és a 21. táblázatban, a régi technológiával gyártott minták eredményeit pedig a 20. táblázatban és a 22. táblázatban foglaltam össze. A táblázatokban szereplő hossz és falvastagság mérése digitális tolómérővel történt.

A magas hőmérsékletű vízgőzös oxidáció során nem mértem az eltávozó hidrogén mennyiségét, de valószínűleg a magas hőmérsékleten a hidrogén egy része távozik a hidrogénezett mintákból, viszont az oxidáció alatt keletkező hidrogén egy részét el is nyelték a minták.

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	kiindulási tömeg (g)	tömegnöv. (g)	átmérő (mm)	hossz (mm)	felület (cm ²)	ECR%
EGV-21	1000	200	0,94020	0,01065	9,10	8,06	4,62	3,2
AH15G-1	1000	200	0,93463	0,01068	9,11	8,05	4,62	3,3
AH09G-2	1000	200	0,93100	0,01098	9,11	8,05	4,62	3,4
EGV-22	1000	700	0,95075	0,01855	9,10	8,22	4,71	5,6
AH17G-1	1000	700	0,93243	0,01796	9,11	8,02	4,61	5,5
AH07G-1	1000	700	0,93122	0,01614	9,11	8,09	4,65	5,3
EGV-24	1000	1800	0,93993	0,02506	9,10	8,07	4,63	7,6
AH16G-2	1000	1800	0,92756	0,02493	9,11	8,01	4,60	7,7
AH10G-1	1000	1800	0,94023	0,02541	9,11	8,04	4,62	7,7
EGV-40	1000	7000	0,93238	0,03739	9,11	8,02	4,61	11,4
AH18G-1	1000	7000	0,93388	0,03871	9,11	8,03	4,61	11,8
AH08G-1	1000	7000	0,93309	0,03875	9,11	8,05	4,62	11,8

19. táblázat. A hidrogénezett E110G minták 1000 °C-on történő oxidációjának körülményei és eredményei

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	kiindulási tömeg (g)	tömegnöv. (g)	átmérő (mm)	hossz (mm)	felület (cm ²)	ECR%
EV-21	1000	200	0,95161	0,00706	9,14	7,93	4,58	2,1
AH20E-1	1000	200	0,96198	0,00752	9,11	8,07	4,64	2,2
AH12E-1	1000	200	0,95326	0,00883	9,11	7,99	4,59	2,6
EV-22	1000	700	0,95334	0,02196	9,14	7,94	4,58	6,6
AH20E-2	1000	700	0,95311	0,01415	9,11	7,99	4,59	4,2
AH11E-1	1000	700	0,95306	0,01509	9,11	7,98	4,59	4,5

20. táblázat. A hidrogénezett E110 minták 1000 °C-on történő oxidációjának körülményei és eredményei

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	kiindulási tömeg (g)	tömegnöv. (g)	átmérő (mm)	hossz (mm)	felület (cm ²)	ECR%
EGV-47	1200	85	0,92934	0,02439	9,11	8,00	4,60	7,5
AH16G-1	1200	85	0,93363	0,02529	9,11	8,02	4,61	7,7
AH08G-2	1200	85	0,93035	0,02504	9,11	8,02	4,61	7,7
EGV-33	1200	150	0,93745	0,03535	9,10	8,04	4,61	10,7
AH18G-2	1200	150	0,93299	0,03534	9,11	8,02	4,61	10,8
AH10G-2	1200	150	0,92762	0,03376	9,11	7,95	4,57	10,4
EGV-35	1200	400	0,94297	0,05809	9,10	8,08	4,64	17,6
AH15G-2	1200	400	0,93092	0,05512	9,11	7,99	4,59	16,9
AH07G-2	1200	400	0,92894	0,05457	9,11	8,00	4,60	16,7
EGV-37	1200	1100	0,93209	0,09423	9,10	8,01	4,60	28,8
AH17G-2	1200	1100	0,93110	0,09101	9,11	8,02	4,61	27,9
AH09G-1	1200	1100	0,93070	0,09041	9,11	8,03	4,61	27,7

21. táblázat. A hidrogénezett E110G minták 1200 °C-on történő oxidációjának körülményei és eredményei

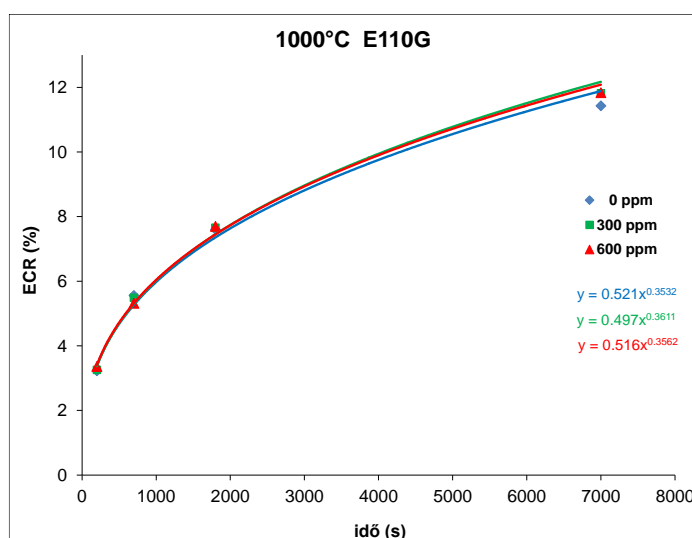
minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	kiindulási tömeg (g)	tömegnöv. (g)	átmérő (mm)	hossz (mm)	felület (cm ²)	ECR%
EV-33	1200	150	0,95721	0,02960	9,14	7,99	4,61	8,8
AH14E-1	1200	150	0,95418	0,02845	9,11	7,99	4,59	8,5
AH11E-2	1200	150	0,94986	0,02726	9,11	7,97	4,58	8,2
EV-35	1200	400	0,95853	0,05019	9,14	8,00	4,61	14,9
AH14E-2	1200	400	0,95455	0,05013	9,11	8,00	4,60	15,0
AH12E-2	1200	400	0,96053	0,05010	9,11	8,05	4,62	14,9

22. táblázat. A hidrogénezett E110 minták 1200 °C-on történő oxidációjának körülményei és eredményei

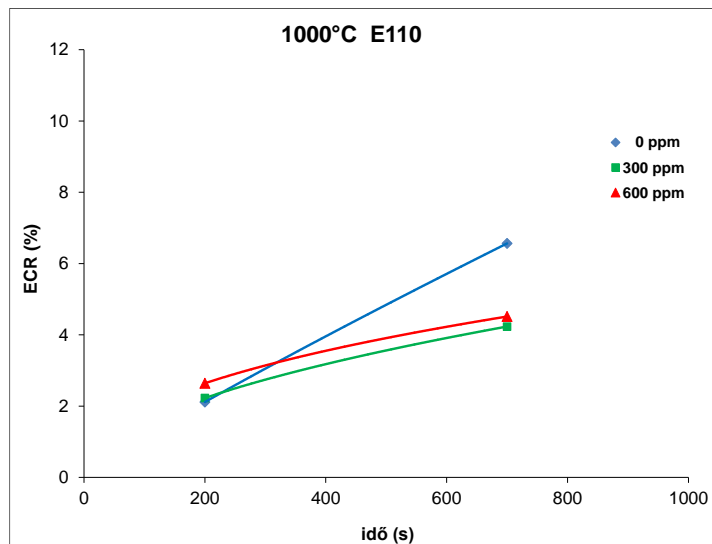
A következő ábrák (41. ábra, 42. ábra, 43. ábra és a 44. ábra) a vízgőzben 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110G, ill. E110 minták oxidációjának mértékét (ECR%) mutatják az oxidációs idő függvényében. Az ábrákon jól látható, hogy a vizsgált hőmérsékleteken az új technológiával gyártott E110G ötvözet esetében nincs számottevő különbség a hidrogént nem

tartalmazó, illetve a hidrogénnel kezelt minták oxidációs kinetikájában. Ugyanezt tapasztaltam a jelenleg Pakson használt E110 ötvözet 1200 °C-os oxidációjakor, továbbá 1000 °C-on kis oxidációs időnél (200 s) is.

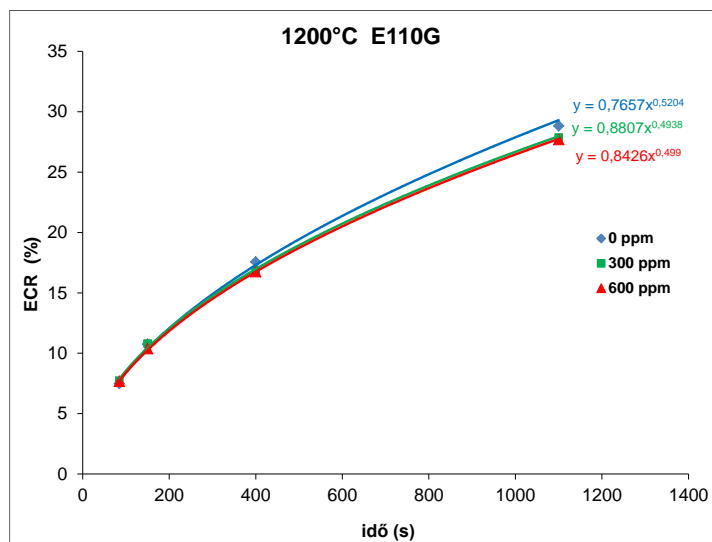
Ezzel szemben az 1000 °C-on 700 s-ig oxidált 300 ppm, ill. 600 ppm hidrogént tartalmazó E110 minták valamivel kisebb mértékben oxidálódtak, mint a hidrogént nem tartalmazó minta. A vizsgált minták közül csak ennek a 3 mintának az oxidrétege hasadt fel, valószínűleg ennek tulajdonítható az oxidációs eredményekben észlelt szórás. Az E110 ötvözet oxidrétegének felhasadási időpontja 300 s és 500 s között változik [51], és az oxidáció sebessége a felhasadás után hirtelen megnő. Az is okozhatta az eltérést, hogy a hidrogénezett minták felületét a hidrogénezés során ért hőkezelés kismértékben megváltoztathatta, ami hatással lehetett az oxidréteg felhasadásának időpontjára. Ezeknél a mintáknál a tömegmérés hibája is nagyobb, mert az oxidáció során felhasadt oxidréteg a minta lehűlésekor lepattoghat, kiszóródhat a mintatartó kvarccsónakból.



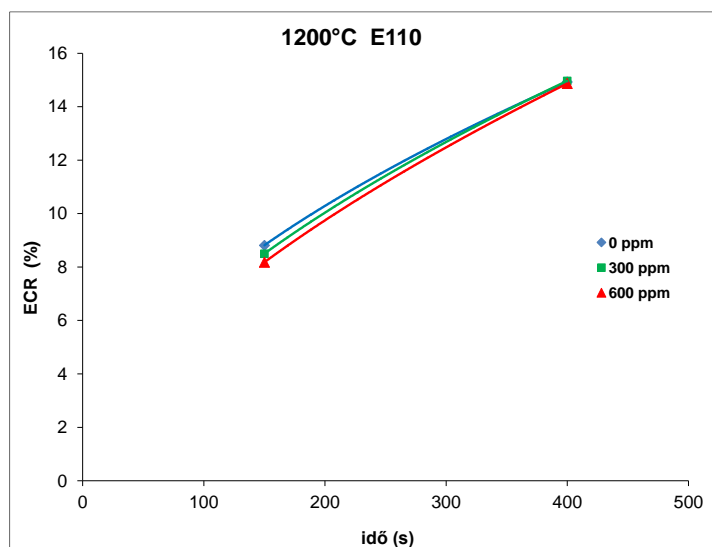
41. ábra. Különböző hidrogéntartalmú E110G burkolat oxidációja 1000 °C-on, vízgőzben



42. ábra. Különböző hidrogéntartalmú E110 burkolat oxidációja 1000 °C-on, vízgőzben



43. ábra. Különböző hidrogéntartalmú E110G burkolat oxidációja 1200 °C-on, vízgőzben

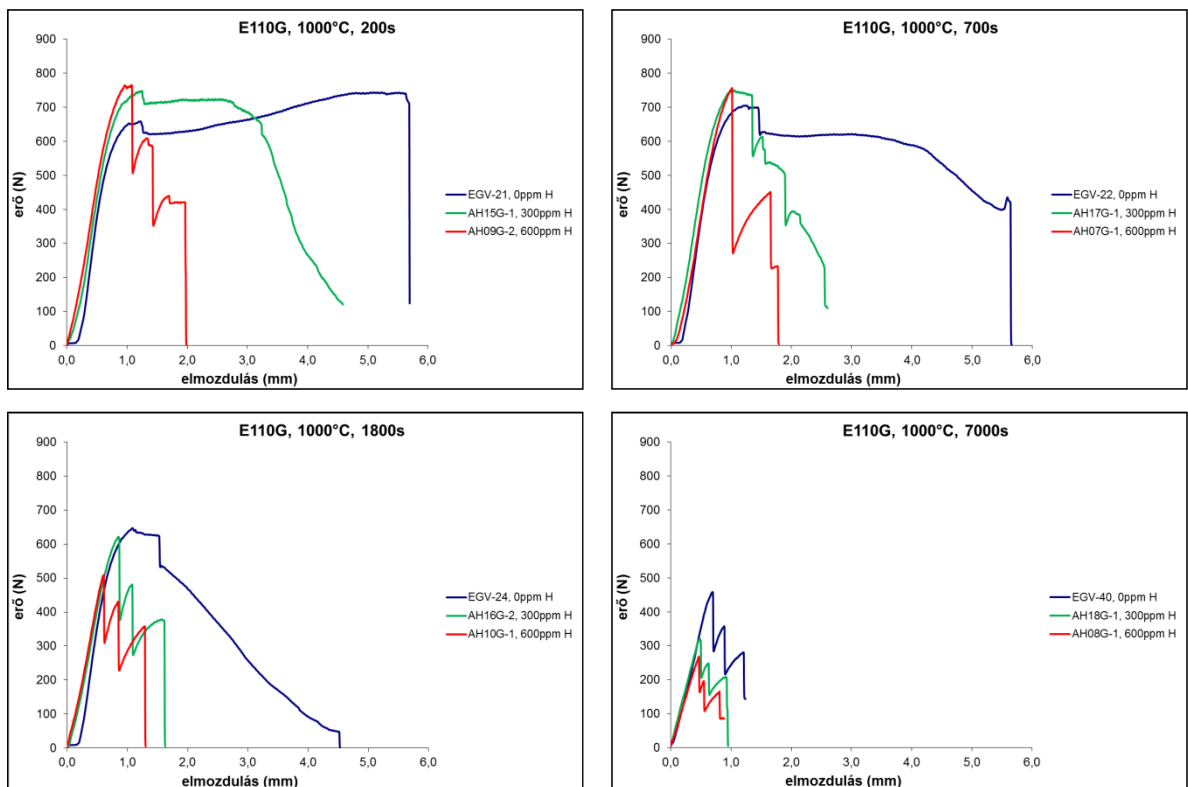


44. ábra. Különböző hidrogéntartalmú E110 burkolat oxidációja 1200 °C-on, vízgőzben

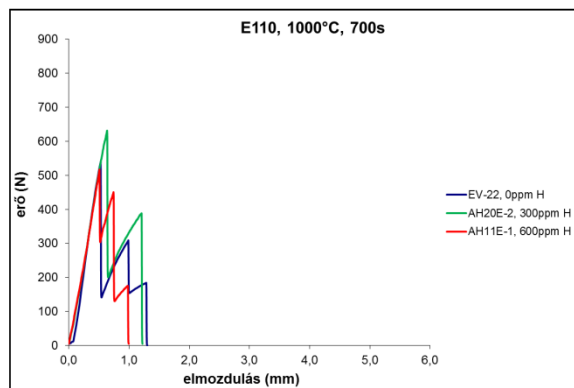
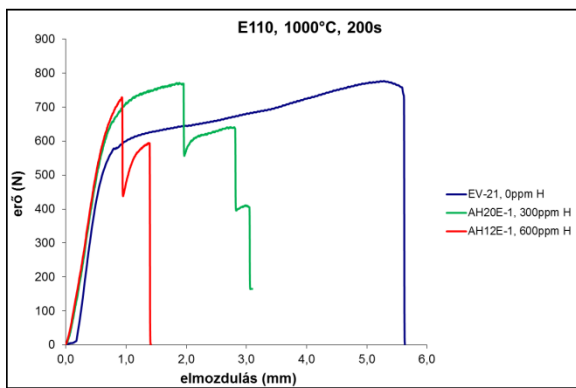
7.1.2. Gyűrűtörő vizsgálatok

A gyűrűtörő vizsgálatok során regisztrált erő-elmozdulás görbéket (45. ábra, 46. ábra, 47. ábra, 48. ábra) kiértékeltem. Meghatároztam az első repedéshez, ill. a képlékeny deformációhoz tartozó erőt és a fajlagos energiát.

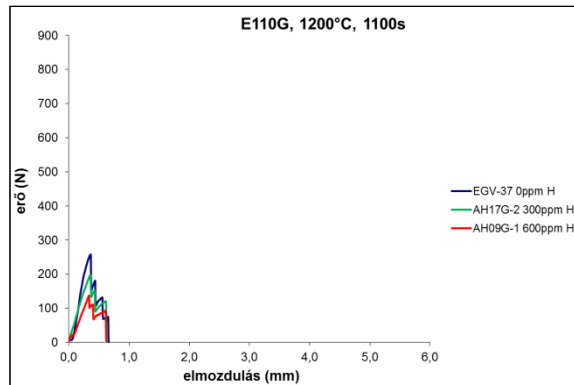
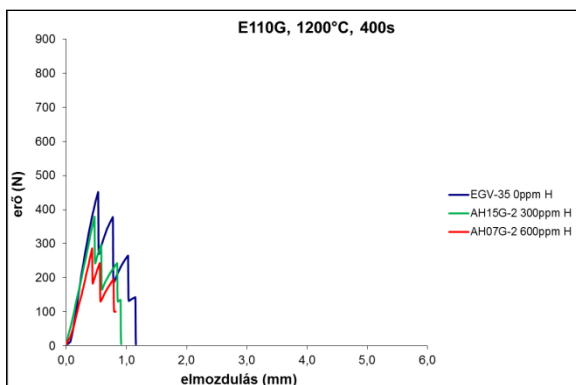
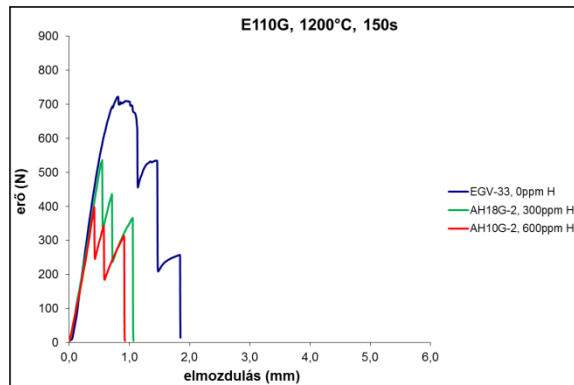
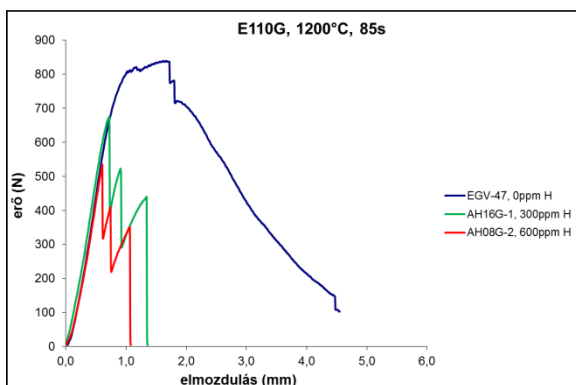
Minden egyes grafikon az azonos típusú burkolat 0 ppm, 300 ppm és 600 ppm hidrogént tartalmazó mintáinak erő-elmozdulás görbéit mutatja. A burkolatok hidrogéntartalmának növekedésével változik a görbék alakja és csökken a görbék alatti terület, ami egyértelműen jelzi a minták képlékenységeinek csökkenését. Kivételt képez az 1000 °C-on 700 s-ig oxidált E110 burkolat (46. ábra jobb oldal), ahol nem volt jelentős eltérés a különböző hidrogéntartalmú minták képlékenysége között, ami az oxidációs eredményekben észlelt szórással magyarázható (7.1.1. fejezet). A hosszabb ideig oxidált minták mindkét ötvözet esetén ridegebb viselkedést mutattak.



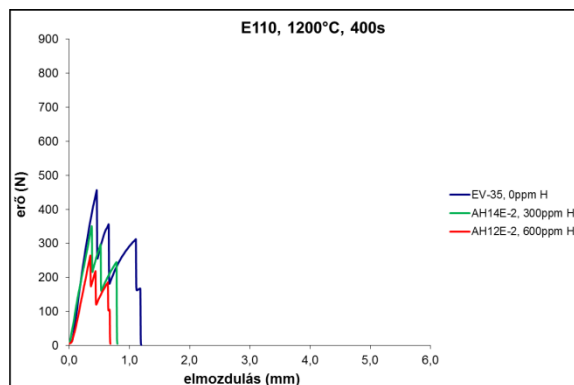
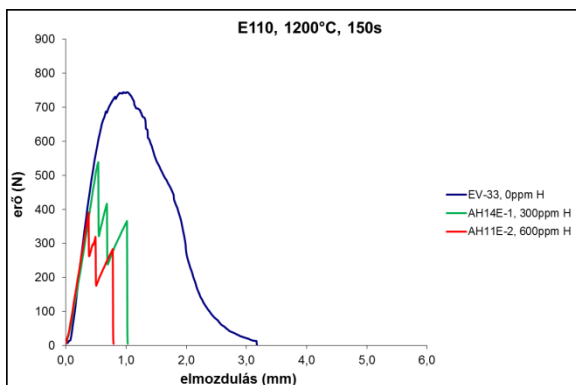
45. ábra. Különböző hidrogéntartalmú, 1000 °C-on oxidált E110G burkolat erő-elmozdulás görbéi



46. ábra. Különböző hidrogéntartalmú, 1000 °C-on oxidált E110 burkolat erő-elmozdulás görbéi



47. ábra. Különböző hidrogéntartalmú, 1200 °C-on oxidált E110G burkolat erő-elmozdulás görbéi



48. ábra. Különböző hidrogéntartalmú, 1200 °C-on oxidált E110 burkolat erő-elmozdulás görbéi

Az E110G burkolat erő-elmozdulás görbéinek kiértékelésekor kapott eredményeket a 23. táblázatban és a 25. táblázatban, az E110 burkolatra vonatkozó eredményeket pedig a 24. táblázatban és a 26. táblázatban foglaltam össze. Feltüntettem továbbá a gyűrűk jellemző geometriai méreteit és a gyűrűtörő tesztek előtt végrehajtott vízgőzös oxidáció legfontosabb körülményeit is.

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	ECR%	hossz (mm)	átmérő ox. után (mm)	erő (N)	energia (mJ)	fajlagos E (mJ/mm)
EGV-21	1000	200	3,2	8,15	9,14	741,0	3439,4	422,2
AH15G-1	1000	200	3,3	8,10	9,16	748,1	584,3	72,1
AH09G-2	1000	200	3,4	8,09	9,16	764,6	503,5	62,2
EGV-22	1000	700	5,6	8,30	9,17	697,0	586,8	70,7
AH17G-1	1000	700	5,5	8,11	9,17	734,6	685,7	84,6
AH07G-1	1000	700	4,9	8,10	9,16	756,6	388,6	48,0
EGV-24	1000	1800	7,6	8,18	9,20	627,0	603,7	73,8
AH16G-2	1000	1800	7,7	8,13	9,19	616,8	288,1	35,4
AH10G-1	1000	1800	7,7	8,19	9,19	508,5	154,6	18,9
EGV-40	1000	7000	11,4	8,23	9,19	456,0	164,3	20,0
AH18G-1	1000	7000	11,8	8,16	9,21	315,6	86,6	10,6
AH08G-1	1000	7000	11,8	8,15	9,21	265,9	65,4	8,0

23. táblázat. 1000 °C-on oxidált E110G ötvözet gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	ECR%	hossz (mm)	átmérő ox. után (mm)	erő (N)	energia (mJ)	fajlagos E (mJ/mm)
EV-21	1000	200	2,1	8,01	9,16	765,0	3464,1	432,5
AH20E-1	1000	200	2,2	8,09	9,19	769,2	1141,2	141,1
AH12E-1	1000	200	2,6	8,07	9,17	721,0	370,4	45,9
EV-22	1000	700	6,6	8,07	9,24	531,0	123,9	15,4
AH20E-2	1000	700	4,2	8,08	9,21	605,8	202,3	25,1
AH11E-1	1000	700	4,5	8,07	9,22	516,5	127,7	15,8

24. táblázat. 1000 °C-on oxidált E110 ötvözet gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	ECR%	hossz (mm)	átmérő ox. után (mm)	erő (N)	energia (mJ)	fajlagos E (mJ/mm)
EGV-47	1200	85	7,5	8,02	9,14	837,3	1015,8	126,7
AH16G-1	1200	85	7,7	8,13	9,15	675,4	246,0	30,3
AH08G-2	1200	85	7,7	8,11	9,16	534,6	140,1	17,3
EGV-33	1200	150	10,7	8,19	9,17	685,0	500,1	61,0
AH18G-2	1200	150	10,8	8,10	9,17	535,6	145,5	18,0
AH10G-2	1200	150	10,4	8,05	9,16	396,2	78,9	9,8
EGV-35	1200	400	17,6	8,30	9,19	446,0	110,9	13,4
AH15G-2	1200	400	16,9	8,11	9,18	379,2	88,7	10,9
AH07G-2	1200	400	16,7	8,14	9,19	286,0	55,6	6,8
EGV-37	1200	1100	28,8	8,37	9,24	254,0	42,9	5,1
AH17G-2	1200	1100	27,9	8,23	9,23	197,3	39,2	4,8
AH09G-1	1200	1100	27,7	8,28	9,24	137,1	21,6	2,6

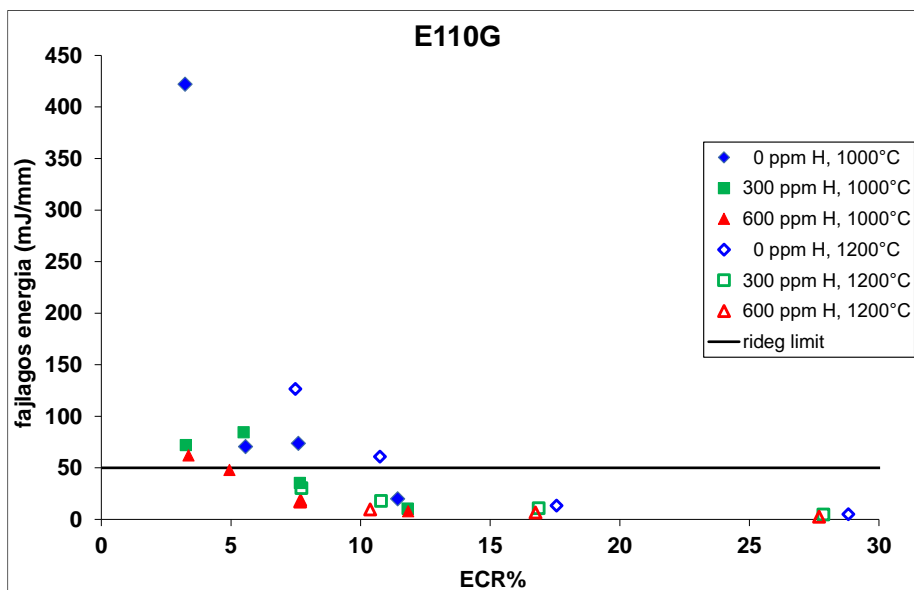
25. táblázat. 1200 °C-on oxidált E110G ötvözet gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

minta jele	ox. hőm. (°C)	ox. idő (s)	ECR%	hossz (mm)	átmérő ox. után (mm)	erő (N)	energia (mJ)	fajlagos E (mJ/mm)
EV-33	1200	150	8,8	8,12	9,19	742,0	473,3	58,3
AH14E-1	1200	150	8,5	8,07	9,19	538,6	139,9	17,3
AH11E-2	1200	150	8,2	8,05	9,19	390,3	70,8	8,8
EV-35	1200	400	14,9	8,14	9,25	452,0	101,5	12,5
AH14E-2	1200	400	15,0	8,11	9,23	350,2	67,4	8,3
AH12E-2	1200	400	14,9	8,15	9,25	263,9	41,2	5,1

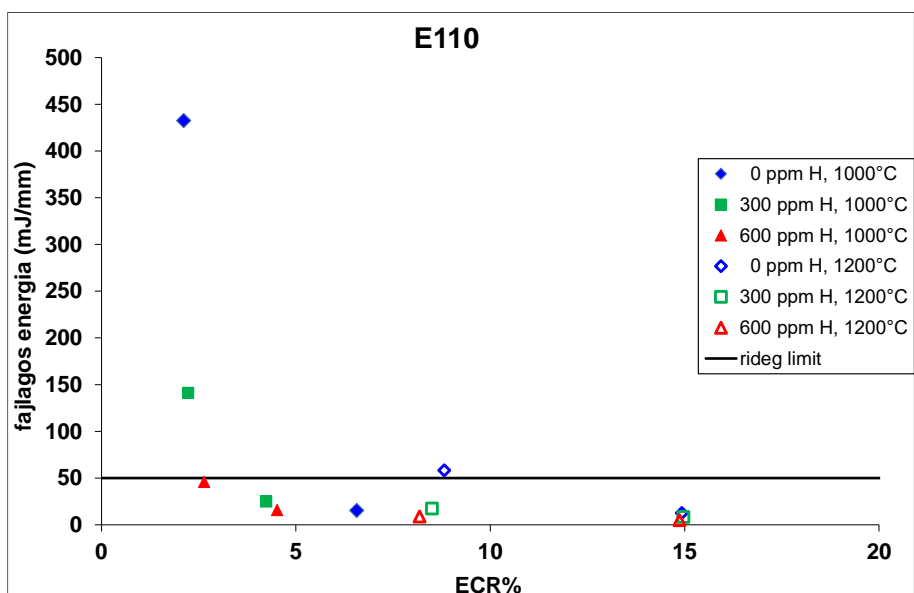
26. táblázat. 1200 °C-on oxidált E110 ötvözet gyűrűtörő vizsgálatának eredményei

Az 49. ábra az 1000 és 1200 °C-on oxidált, új gyártási technológiával előállított E110G, az 50. ábra pedig az ugyanezen hőmérsékleteken oxidált E110 ötvözet fajlagos sérülési energiáit mutatja az oxidáció függvényében. Az ábrákon tele szimbólumokkal jelöltem az 1000 °C-on oxidált mintákat, míg az üres szimbólumok az 1200 °C-on oxidált gyűrűket jelzik.

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a fajlagos energia csökken az oxidáció mértékének növekedésével. Az 50 mJ/mm képlékenységi korlátot figyelembe véve megállapítható, hogy míg a hidrogént nem tartalmazó, kevésbé oxidált minták a magas hőmérsékletű oxidáció után is képlékenyek maradtak, a 300 ppm, ill. 600 ppm hidrogéntartalmú minták túlnyomó része rideggé vált (fajlagos energiájuk 50 mJ/mm alatti).

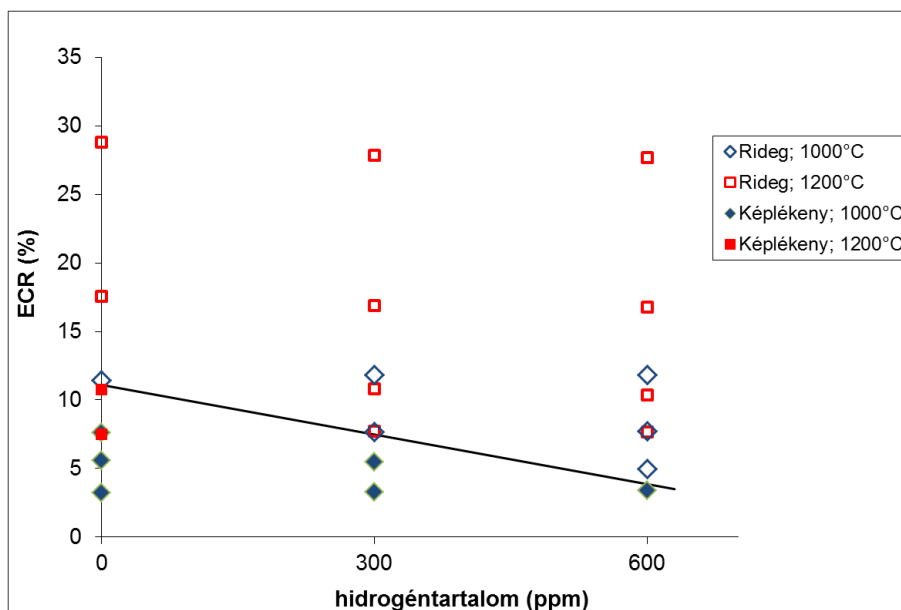


49. ábra. Az 1000 °C és 1200 °C-on oxidált E110G ötvözet fajlagos energiája az oxidáció függvényében



50. ábra. Az 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110 ötvözet fajlagos energiája az oxidáció függvényében

Az 51. ábrán az E110G ötvözet oxidációját ábrázoltam a kiindulási hidrogéntartalmak függvényében. A korábbi vizsgálatainkban megállapított elridegedési küszöbérték (50 mJ/mm) a mostani mintáinkra is vonatkozik. A grafikonon tele jellel a képlékeny, üres jellel a rideg mintákat jelöltem. A képlékeny-rideg átmenetet, azaz az elridegedési korlátot fekete vonal mutatja. Jól látható, hogy a növekvő hidrogéntartalommal csökken az elridegedési küszöbérték.



51. ábra. Az 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110G minták oxidációjának mértéke a kiindulási hidrogéntartalmak függvényében

A Cathcart-Pawel-korrelációt (CP) a Zircaloy-4 ötvözet vízgőzös oxidációs mérései alapján határozták meg [52]. A US NRC által bevezetett, jelenleg is érvényes LOCA kritériumban az oxidáció mértékét (CP-ECR) ezzel a korrelációval adják meg (8. ábra).

A CP-korrelációt használják a nyugati atomerőművek biztonsági elemzéseiben az elridegedési (oxidációs) kritérium teljesülésének igazolására, az alábbi képlet segítségével:

$$\text{CP-ECR}\% = \frac{\Delta m_{\text{CP}}}{m_0 A} \cdot 100 = \frac{0,602 t^{1/2} \cdot e^{(-10050/T)}}{m_0 A} \cdot 100 \quad (5)$$

ahol:

Δm_{CP} a minta felületegységre eső tömegnövekedése (g/cm^2);

m_0 a minta kezdeti tömege (g);

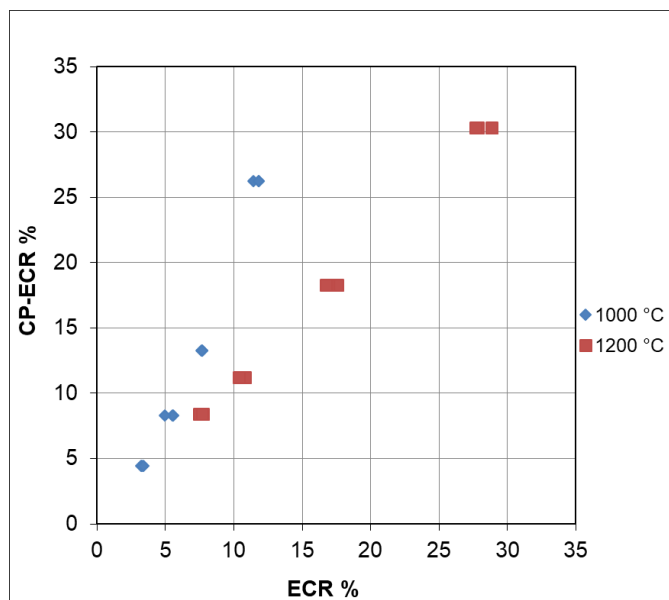
A a minta felülete (cm^2);

t az oxidáció ideje (s);

T az oxidáció hőmérséklete (K)

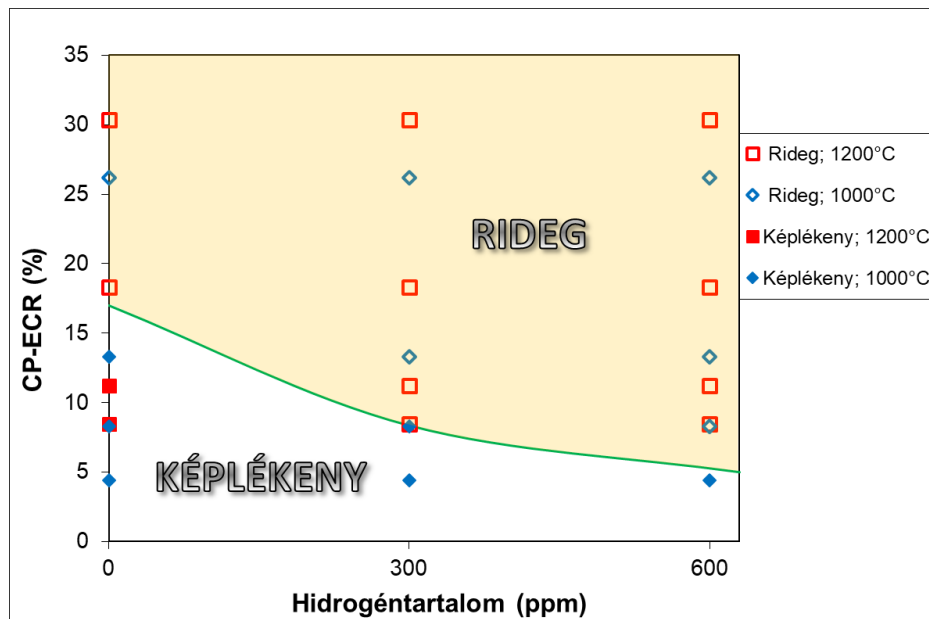
Annak érdekében, hogy az orosz burkolattal végzett méréseket össze tudjam vetni az amerikai hatósági kritériummal, a saját mérési eredményeim alapján is meghatároztam a CP-ECR értékeket. A mért adatok szerint az E110G minták oxidációs kinetikája 1000 °C-on

jelentős eltérést (lassabb reakciót) mutat a Cathcart-Pawel korrelációhoz képest mind az eredeti, mind a hidrogénezett minták esetében, viszont 1200 °C-on jól követi az eredetileg a Zircaloy-4 ötvözetre felállított összefüggést (52. ábra). Az 53. ábra az E110G minták CP-korrelációval (5) számolt oxidációját (CP-ECR) mutatja a kiindulási hidrogéntartalmak függvényében.



52. ábra. Az E110G minták tömegnövekedésből számított (ECR%) és az (5) egyenlettel számított (CP-ECR%) oxidációs adatainak összehasonlítása

Az általam – nem besugárzott burkolatokkal – végzett mérések eredményei hasonló tendenciát mutattak, mint a LOCA kísérletek eredményei. A hidrogéntartalom növekedésének hatására nagymértékben csökken a megengedhető oxidáció mértéke.



53. ábra. Az 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110G minták CP-korrelációval számolt oxidációja a kiindulási hidrogéntartalmak függvényében

A kapott eredményeket összehasonlítottam a hidrogént nem tartalmazó, korábbi minták eredményeivel. A különböző hidrogéntartalmú, de azonos típusú burkolatminták oxidációs kinetikájában nem tapasztaltam számottevő különbséget. Ezt a metallográfiai vizsgálatok során mért oxidréteg vastagságok is megerősítették. Az eredeti burkolatok képlékenyebb viselkedést mutattak, mint a hidrogént tartalmazó minták. A nagyobb hidrogéntartalom ridegebb viselkedést eredményezett.

A kísérletek alapján megállapítható volt, hogy a burkolat normál üzemi hidrogén felvétele negatív hatást gyakorolna a fűtőelem burkolat mechanikai tulajdonságaira LOCA esemény bekövetkezésekor. Fontos azonban megjegyezni, hogy normál üzemelés során a VVER reaktorban a burkolatba jóval alacsonyabb mennyiségű hidrogén kerül (max. 100 ppm), mint amennyit az általam hidrogénezett minták tartalmaztak.

7.1.3. Metallográfiai vizsgálatok

A mechanikai vizsgálatok után az 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110G és E110 minták közül hőmérsékletenként 3 – 3 db-ot kiválasztottam, amelyeken mikroszerkezeti vizsgálatokat végeztünk. A metallográfiai vizsgálatok szerint az oxidált mintákon az oxidáció hőmérsékletétől függően különböző vastagságú oxidréteg és α -réteg keletkezett. Az 1000 °C-on 700 s ideig oxidált E110 minták oxidrétege felhasadt, a törővizsgálat közben az oxidréteg nagy része levált, így a metallográfiai vizsgálatok során a 600 ppm hidrogéntartalmú (AH11E-

1 jelű) minta esetében oxid már csak nyomokban volt észlelhető. Az E110G burkolat esetében minden esetben tömör, kompakt oxidréteg volt megfigyelhető. A különböző hidrogéntartalmú, de azonos hőmérsékleten oxidált E110G mintáknál hasonló vastagságú oxidréteg képződött. Ez összhangban van az oxidációs tesztek során kapott eredményekkel, miszerint a burkolat hidrogéntartalma nem volt jelentős hatással az oxidáció kinetikájára. Az 1000 °C-on oxidált mintáknál 13,3 – 16,2 μm, az 1200 °C-on oxidált minták esetében pedig 51,7 – 55,4 μm vastagságú oxidréteg található. A megmért oxid- és α-réteg vastagságokat és ezek szórásait a 27. táblázat tartalmazza.

ötvözet	oxidációs körülmények	hidrogéntartalom (ppm)	minta jele	oxidréteg vastags. (μm)	oxid szórása (μm)	α-réteg vastags. (μm)	α-réteg szórása (μm)
E110	1000 °C, 700 s	0	EV-22	10,3	1,9	20,3	3,2
		300	AH20E-2	13,2	1,4	25,4	8,7
		600	AH11E-1	6,4*	1,1	18,9	5,2
	1200 °C, 400 s	0	EV-35	47,3	8,4	51,1	8,4
		300	AH14E-2	43,2	6,7	58,6	21,2
		600	AH12E-2	42,2	2,7	80,5	24,0
E110G	1000 °C, 700 s	0	EGV-22	16,2	2,4	59,2	9,2
		300	AH17G-1	13,7	1,9	18,4	4,2
		600	AH07G-1	13,3	3,2	40,4	7,3
	1200 °C, 400 s	0	EGV-35	55,4	5,4	119,4	28,1
		300	AH15G-2	52,7	3,3	110,5	22,5
		600	AH07G-2	51,7	3,1	167,0	23,0

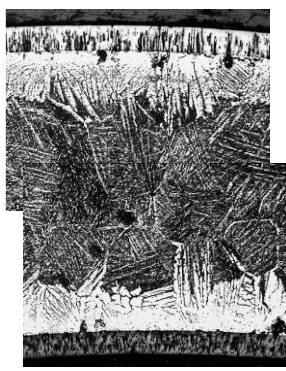
* A minta oxidrétegének jelentős része levált, a rétegvastagság csak tájékoztató

27. táblázat. 1000 °C és 1200 °C-on vízgőzben oxidált E110G és E110 burkolat metallográfiai vizsgálatának eredményei

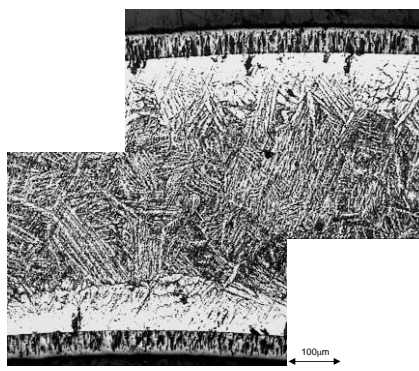
Az oxidált E110G és E110 mintákról készített mikroszkópos felvételek alapján megállapítható volt, hogy a hidrogént nem tartalmazó, 1000 °C-on és 1200 °C-on oxidált új és régi technológiával előállított burkolatok mikroszerkezete között gyakorlatilag nincs különbség.

Jelentős különbség észlelhető azonban az 1200 °C-on oxidált, különböző mennyiségű hidrogént tartalmazó minták esetében. Az oxidáció előtt nem hidrogénezett mintára nagy szemcséjű szerkezet jellemző (54. ábra). A 300 ppm hidrogént tartalmazó burkolatnál a nagy szemcsehatárok ugyanúgy megmaradtak, de finomabb szemcseszerkezettel rendelkezett (55. ábra). A 600 ppm hidrogéntartalmú mintánál túszerű kristályokból álló béta szerkezet alakult

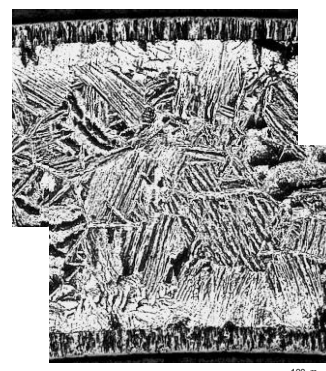
ki (56. ábra). Ez a különbség a mikroszerkezetekben kapcsolatba hozható a gyűrűtörő vizsgálatok során kapott különbségekkel, amelyek alapján a több hidrogént tartalmazó gyűrűk ridegebben viselkedtek.



54. ábra. EGV-35 minta csiszolati képe



55. ábra. AH15G-2 minta csiszolati képe



56. ábra. AH07G-2 minta csiszolati képe

7.2. Következtetések

300 ppm és 600 ppm hidrogént tartalmazó E110G és E110 mintadarabokkal magas hőmérsékletű, izoterm vízgőzös oxidációs kísérleteket hajtottam végre 1000 °C-on és 1200 °C-on. Az oxidált minták gyűrűtörő vizsgálata után néhány mintadarab metallográfiai vizsgálatára is sor került. A kísérletek célja annak tanulmányozása volt, hogy LOCA körülmények között milyen változásokat idéz elő a cirkóniumban az általa előzetesen felvett hidrogén.

Kísérleteim alapján az alábbiakat megállapításokat tettem [59][60]:

- A burkolatok hidrogéntartalma nincs hatással az oxidációs kinetikára. A különböző hidrogéntartalmú mintákon azonos oxidációs körülmények mellett közel azonos oxidréteg vastagságok keletkeztek.
- Oxidáció után a hidrogént tartalmazó minták ridegebbé váltak, mint az eredeti, hidrogént nem tartalmazó burkolatok.
- Mindkét burkolat esetén minél nagyobb volt a minta hidrogéntartalma, annál ridegebb viselkedést mutatott.
- A hidrogént nem tartalmazó, 1000 °C és 1200 °C-on oxidált E110G és E110 burkolatok mikroszerkezete nagyon hasonló.
- Jelentős különbség volt az 1200 °C-on oxidált „as-received”, 300 ppm és 600 ppm hidrogéntartalmú minták mikroszerkezetében.

Az előzetes várakozásaimnak megfelelően kijelenthető, hogy a burkolat által abszorbeált hidrogén kedvezőtlenül befolyásolja a burkolat mechanikai tulajdonságait. A hidrogén főként a teherbíró béta fázisba tud beépülni, ezáltal jelentősen csökkenti az ötvözet teherbíró képességét.

8. E110 burkolat rideg-képlékeny átmenetének meghatározása egyoldalú vízgőzös oxidáció alapján

A burkolatanyag nagymértékű oxidációja és hidrogénfelvétele jelentős szerepet játszik a fém elridegedésében, ami a fűtőelem rudak meghibásodásához vezethet. Az elridegedés elkerülésére a hatóságok olyan kritériumokat határoznak meg a megengedhető oxidáció mértékére, amelyek teljesülése garantálja, hogy a fűtőelem burkolata ne kerüljön rideg állapotba. A LOCA kritériumok származtatására használt módszerek egyike az oxidált cirkónium csövek képlékenységi korlátjának meghatározása klasszikus mechanikai tesztek segítségével.

Az AEKI-ben végzett korábbi kísérletek [53] során az E110 ötvözetre vonatkozó rideg-képlékeny átmenet gyűrűroppantásos tesztek alapján került meghatározásra. Megkülönböztetve a rideg és képlékeny mintákat a gyűrűtöréses vizsgálatokból származó fajlagos energiák alapján, a képlékenységi korlát a hőmérséklet exponenciális függvényeként definiálható. Ez a függvény megadja azt a maximális oxidációs időt, amíg a burkolatanyag képlékeny marad egy adott hőmérsékleten. Amikor a burkolat képlékenysége megszűnik, a fűtőelem burkolata rideg törést szenvedhet.

A korábbi gyűrűtöréses tesztekhez külső és belső oldalán egyaránt oxidált E110 mintadarabokat használtunk. A valós üzemzavarok során azonban nem szükségeszerű, hogy fűtőelemek burkolata felhasadjon, így a kétoldalú oxidáció egy nagyon konzervatív megközelítés. Ezért egy 2006-ban indított kísérleti program célja volt annak megállapítása, hogy egyoldalú oxidáció esetén hogyan változik a kétoldalú oxidációra meghatározott rideg-képlékeny átmenet. Természetesen várható volt, hogy hosszabb oxidációs idők után ridegedik el a burkolat az egyoldalú oxidáció során, mintha a minta mind a két oldalát oxidálom, de ennek mértékéről addig nem állt rendelkezésre kísérleti információ.

A lehegesztett, 54 mm-es E110 ötvözetből készült mintákat (11. ábra) 900, 1000 és 1100 °C hőmérsékleten kezeltem különböző ideig. Az oxidációs időket úgy választottam meg, hogy lehetőleg a rideg és képlékeny tartományba is kerüljenek minták. A tervezett oxidációs tesztek a 28. táblázat tartalmazza.

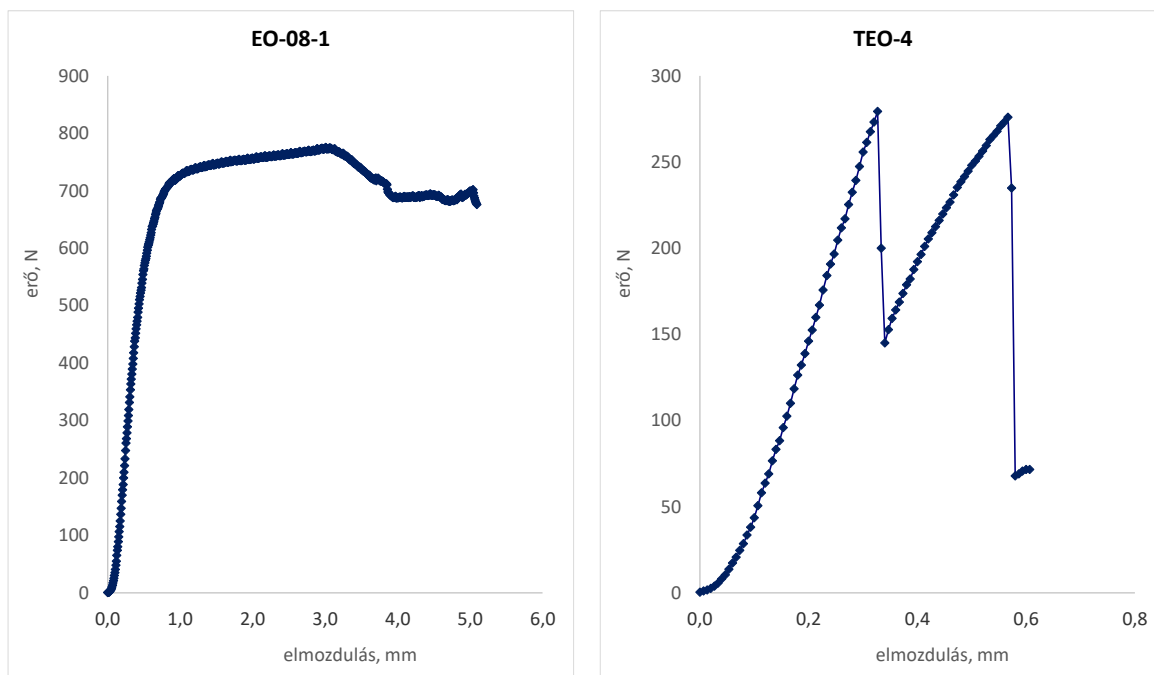
Sorszám	900 °C	1000 °C	1100 °C
1.	1000 s		
2.	3000 s		
3.	12600 s		
4.		400 s	
5.		1000 s	
6.		2000 s	
7.		4500 s	
8.			100 s
9.			300 s
10.			1200 s
11.			2000 s

28. táblázat. Kísérleti mátrix egyoldalú oxidációs mérésekhez

Összehasonlítás céljából a 28. táblázatban felsorolt teszteken kívül 1 db 8 mm-es gyűrű kétoldalú oxidációját is elvégeztem a 10. sorszámmal jelölt mintával teljesen azonos körülmények között.

Minden oxidált Zr1%Nb csődarab középső részéből 3 darab 8 mm-es gyűrű lett kivágva szupportköszörűvel, amely a rendelkezésünkre álló darabolási módszerek közül a mintában a lehető legkisebb változást okozta. Az így kapott minták, ill. a kétoldalú oxidációval kezelt minták gyűrűroppantásos tesztjei a 4.2.4. fejezetben leírtak szerint készültek el.

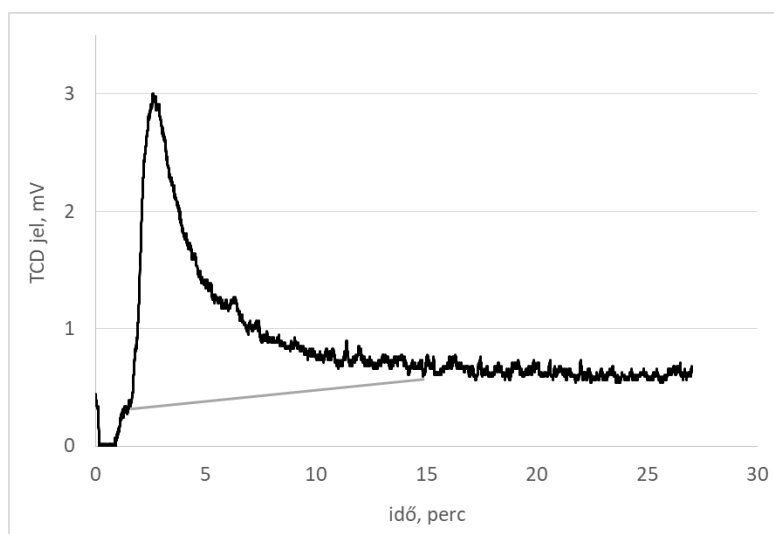
Az 57. ábra az 1100 °C-on oxidált képlékeny (EO-8-1, baloldali) és rideg (TEO-4, jobboldali) burkolatanyagok jellemző erő-elmozdulás görbéit mutatja a gyűrűroppantásos tesztek során.



57. ábra. Az EO-08-1 és a TEO-4 jelű minta gyűrűroppantásos tesztjének erő-elmozdulás görbéje

Az oxidációs tesztek elvégzése után a mintákat szemrevételeztem és fotókat készítettem róluk (fényképek bemutatása a 8.1.1. fejezetben).

A minták hidrogéntartalmának meghatározásához a mechanikai tesztek során összetört gyűrűk darabkáit használtam fel. Az abszorbeált hidrogén mennyiségét – magas hőmérsékleten végzett deszorpció után – gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg 4.2.3. fejezetben leírtak szerint.



58. ábra. Az EO-2 jelű minta hidrogéntartalmának TCD jele a deszorpció folyamán

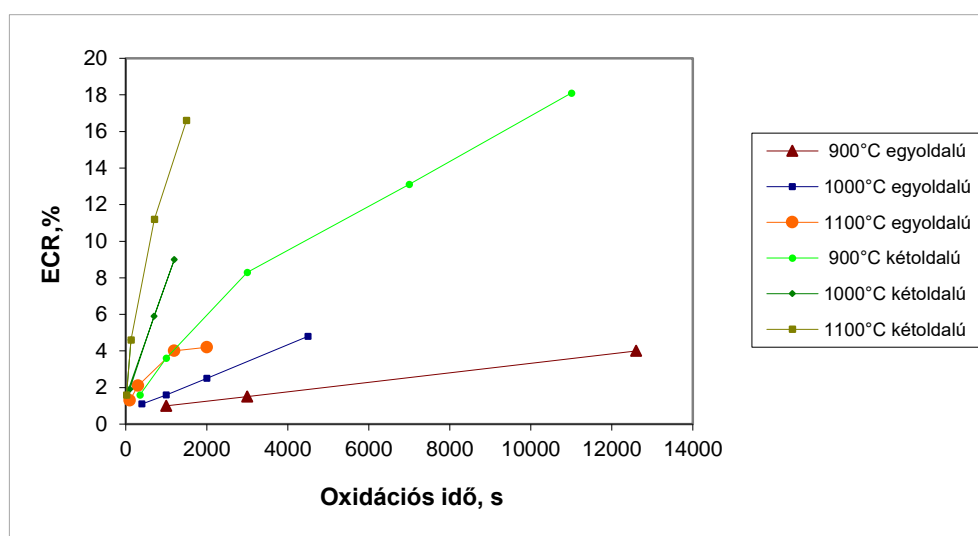
Az 58. ábrán az egyik E110 mintából a forró extrakció során felszabaduló hidrogén TCD jelének regisztrálásával készült kromatogram látható.

8.1. Mérési eredmények

8.1.1. Oxidációs kísérletek

Az oxidációs tesztek elsődleges célja előkezelt minták előállítása a mechanikai tesztekhez. Az 59. ábra ~12 tf% argon tartalmú vízgőzben oxidált minták oxidációs arányát (ECR%) mutatja be az oxidációs idő függvényében, különböző hőmérsékleteken. Az ábrán jól látható, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban az oxidáció sebessége 1100 °C-on a legnagyobb. Míg ezen a hőmérsékleten ≈ 1200 s alatt 4%-os oxidációs arányt értünk el (egyoldalú oxidáció esetén), 900 °C-on ugyanilyen mértékű oxidáció elérése tízszer ennyi időt igényelt.

Az 59. ábra tartalmazza továbbá az AEKI-ben korábban végzett kétoldalú vízgőzös oxidációk eredményeit is összehasonlítás végett. A kétoldalú oxidációs tesztek vertikális elrendezésű berendezésben, 8 mm-es hosszúságú Zr1%Nb mintadarabokkal történtek [54].



59. ábra. Zr1%Nb oxidációja 12 tf% argon tartalmú vízgőz elegyben

Az oxidációs tesztek körülményeit és eredményeit, ill. a minták hidrogéntartalmát a 29. táblázat tartalmazza. A minták zöme viszonylag kevés abszorbeált hidrogént tartalmazott, és az ilyen minták magas hőmérsékletű deszorpciós mérése nehézkes, mert a kromatográfias görbék kiértékelése az alapvonal kúszása miatt nem egyértelmű. Az eredmények nagy szórást mutattak, ezért az eredményeket a maximális hidrogéntartalommal adtam meg.

Minta jele	T (°C)	t (s)	argon (tf%)	Δm (g)	D (mm)	L (mm)	F (cm ²)	ECR (%)	H-konc. (ppm)
EO-5	900	1000	12	0,0249	9,13	54	16,80	1,0	< 50 ppm
EO-7	900	3000	12	0,0399	9,13	54	16,80	1,5	< 1000 ppm
EO-6	900	12600	12	0,1040	9,13	54	16,80	4,0	< 1500 ppm
EO-1	1000	400	12	0,0278	9,13	54	16,80	1,1	< 250 ppm
EO-3	1000	1000	12	0,0424	9,13	54	16,80	1,6	< 1000 ppm
EO-4	1000	2000	12	0,0667	9,13	54	16,80	2,5	< 500 ppm
EO-2	1000	4500	12	0,1266	9,13	54	16,80	4,8	< 1500 ppm
EO-9	1100	100	12	0,0339	9,13	54	16,80	1,3	< 200 ppm
EO-11	1100	300	12	0,0544	9,13	54	16,80	2,1	< 200 ppm
EO-8	1100	1200	12	0,1054	9,13	54	16,80	4,0	< 200 ppm
EO-10	1100	2000	12	0,1081	9,13	54	16,80	4,2	< 500 ppm
TEO-4	1100	1200	12	0,0300	9,13	54	4,63	8,9	< 800 ppm

29. táblázat. Az 54 mm-es mintákkal végzett oxidációs tesztek kísérleti körülményei és eredményei

Jelölések:

T (°C)	oxidációs hőmérséklet
t (s)	oxidációs idő
argon (tf%)	argon gáz koncentrációja a vízgőzben
Δm (g)	minta tömegnövekedése
D (mm)	minta külső átmérője
L (mm)	mintadarab hossza
F (cm ²)	minta felülete
ECR (%)	valós oxidációs arány
H-konc. (ppm)	a minta hidrogéntartalma oxidáció után

Az oxidációs tesztek mintáiról fényképeket készítettem. Az oxidréteg kinézete függ az oxidáció hőmérsékletétől és idejétől. A nagyobb oxidációs arányú mintáknál az oxidréteg a felület nagy részén levált a fémről. A 900 °C-on és 1000 °C-on oxidált minták pillanatszerű kihúzásakor azt tapasztaltam, hogy az oxidréteg nagy része még izzó állapotban a mintán volt, majd a minta hirtelen hűlésének következtében felpattogzott és a mintatartó csónakba esett. A leeső oxidréteg mennyisége 1000 °C-on a legnagyobb. 1100 °C-on az oxidréteg kompaktabb, a lehulló mennyiség jelentősen csökken.

A 60., 61. ill. 62. ábrák a 900 °C-on különböző ideig oxidált mintákat mutatják be.

A 63. – 66. ábrákon az 1000 °C-on oxidált minták felvételei láthatók.

A 67. – 70. ábrák az 1100 °C-on különböző mértékben oxidált minták fényképeit mutatják be.



60. ábra. 900 °C-on oxidált EO-05 jelű minta fényképe (ECR=1,0%)



61. ábra. 900 °C-on oxidált EO-07 jelű minta fényképe (ECR=1,5%)



62. ábra. 900 °C-on oxidált EO-06 jelű minta fényképe (ECR=4,0%)



63. ábra. 1000 °C-on oxidált EO-01 jelű minta fényképe (ECR=1,1%)



64. ábra. 1000 °C-on oxidált EO-03 jelű minta fényképe (ECR=1,6%)



65. ábra. 1000 °C-on oxidált EO-04 jelű minta fényképe (ECR=2,5%)



66. ábra. 1000 °C-on oxidált EO-02 jelű minta fényképe (ECR=4,8%)



67. ábra. 1100 °C-on oxidált EO-09 jelű minta fényképe (ECR=1,3%)



68. ábra. 1100 °C-on oxidált EO-11 jelű minta fényképe (ECR=2,1%)

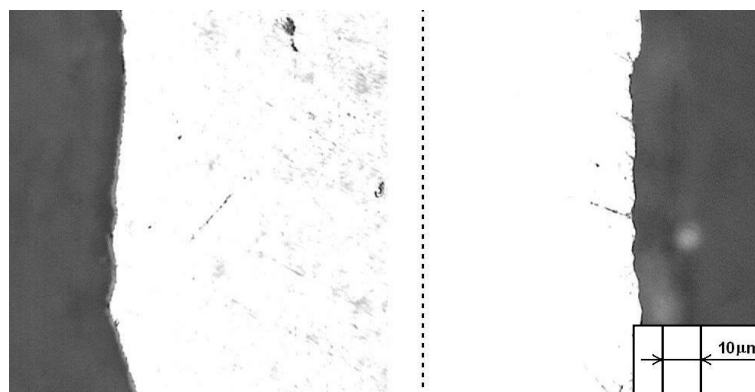


69. ábra. 1100 °C-on oxidált EO-08 jelű minta fényképe (ECR=4,0%)



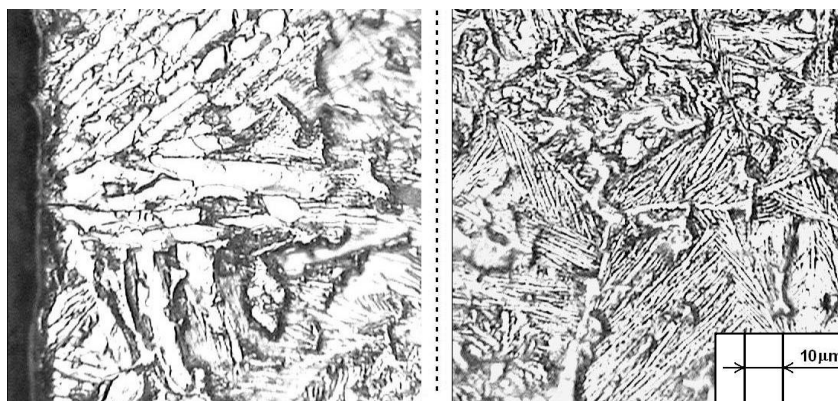
70. ábra. 1100 °C-on oxidált EO-10 jelű minta fényképe (ECR=4,2%)

Az alábbi mikroszkópos felvételeken az ábrák bal oldalán az oxidációnak kitett külső felület, a jobb oldalán pedig a belső felület látható. A 71. és a 72. ábra az EO-8 jelű egy oldalon oxidált minta mikroszkópi felvételeit mutatja. A 71. ábra bal oldalán egy igen vékony kb. 1 μ m-es oxidréteg látszik, míg a jobb oldalon – a burkolat belső felületén – nincs oxidréteg. Az EO-8 jelű minta metallográfiai vizsgálata a minta inhomogenitását mutatta.



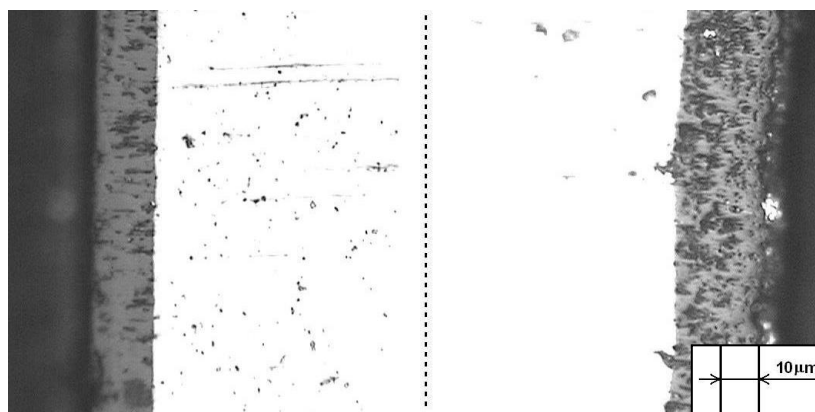
71. ábra. EO-8 jelű minta mikroszkópi felvétele

A minta mikroszerkezetének bemutatására a polírozott mintát 0,5%-os hidrogén-fluorid oldattal maratták meg. A 72. ábrán a minta oxidált része (baloldali kép) az oxidréteg alatt főleg α -fázisból áll, míg a vízgőztől lezárt belső felület β -fázisú (jobboldali kép) gyűrű belső részének a szerkezete azonos volt a belső oxidálatlan felület alatti szerkezettel, mindkét esetben β -fázis volt látható.



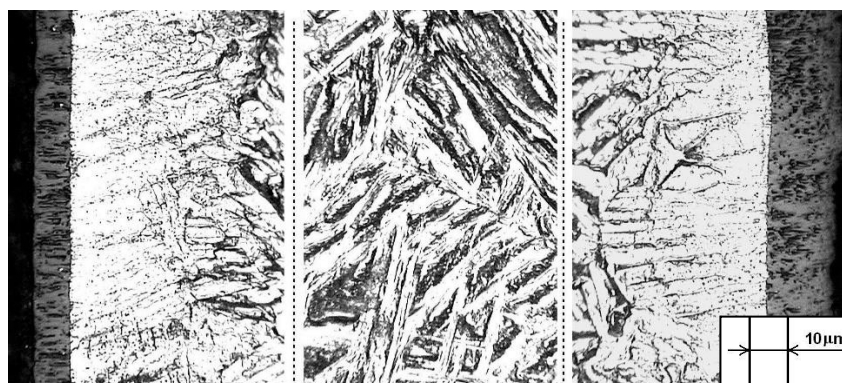
72. ábra. EO-8 jelű minta mikroszkópi felvétele 0,5%-os HF-os maratás után

A 73. és a 74. ábra a TEO-4 jelű, két oldalon oxidált minta mikroszkópi felvételeit mutatja, melyeken a mintadarab mindkét oldalán, a keresztmetszeti képen 15 – 20 μm -es homogén oxidréteg látszik.



73. ábra. TEO-4 jelű minta mikroszkópi felvétele

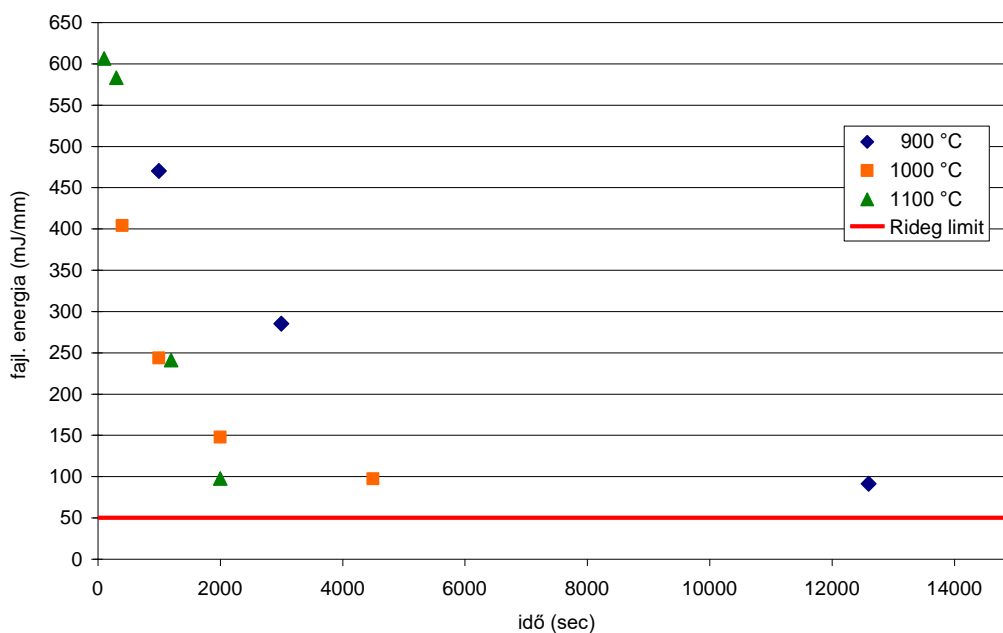
A 74. ábrán az oxidréteg alatt főleg α -fázis található, illetve kissé a minta belseje felé haladva β -fázist találtunk. A minta a belső részén (az ábra középső részén) már tisztán β -fázisú.



74. ábra. TEO-4 jelű minta mikroszkópi felvétele 0,5%-os HF-os maratás után

8.1.2. Gyűrűtörő vizsgálatok

A kísérleti munka fő célkitűzése a képlékeny-rideg átmenet meghatározása volt egyoldalú oxidációra, a gyűrűroppantásos tesztekben származó fajlagos energiák alapján. A gyűrűtörő vizsgálatokból származó fajlagos energiát ábrázolva a minták oxidációs idejének függvényében (75. ábra) látható, hogy a csak külső oldalukon oxidált minták az 50 mJ/mm képlékenységi korlátot nem érték el, csak megközelítették.



75. ábra. A fajlagos energia a minták oxidációs idejének függvényében

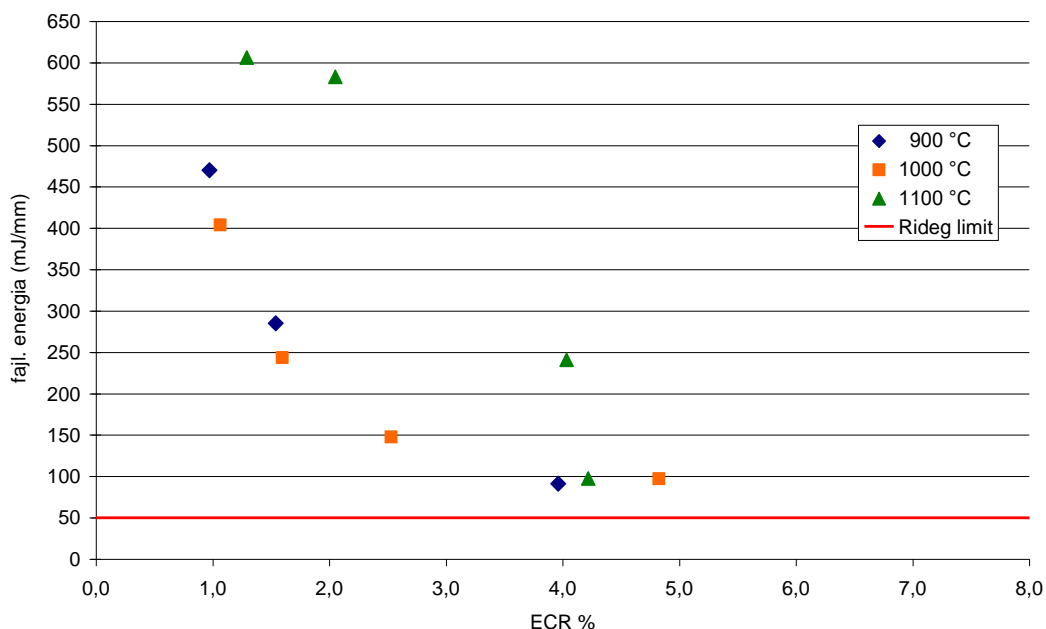
A kapott fajlagos energia értékeket extrapolálással, a képlékeny-rideg határt a 30. táblázatban leírtak szerint becsültem meg.

Oxidációs hőmérséklet	A képlékeny-rideg határhoz becsült oxidációs idő
900 °C	kb. 18000 – 20000 sec
1000 °C	kb. 10000 – 12000 sec
1100 °C	kb. 3000 sec

30. táblázat. Az oxidációs hőmérsékletekhez extrapolált rideg-képlékeny határhoz tartozó oxidációs idők

Az 76. ábra a vízgőzben oxidált minták fajlagos sérülési energiáit ábrázolja a mért oxidációs arány függvényében. Tiszta gőzben történő kétoldalú oxidáció esetén a képlékenységi korlát 4% és 5% oxidációs szint közé esett [35]. Egyoldalú oxidáció esetén ez az arány magasabb értéket mutat, extrapolálva a kapott értékeket, 5% és 7%-os oxidációs szint környékére esik. Nem szabad elfeledkezünk azonban arról, hogy a fajlagos energia mérésére a mintából 8 mm-es gyűrűket vágunk le, amelyeknek a valós oxidációs arányuk magasabb, mint a grafikonon jelzett átlagos ECR%-ok. A valós oxidációs arány (ECR%) az egész mintára vonatkozott, amely nem tökéletes cső geometriával rendelkezik, ezért a számított ECR% nem pontosan az értéket adja, mint egy cső alakú burkolatanyagnál. A mintadarab két hegesztett

vége a hegesztéstől megváltozott kristályszerkezet miatt kevésbé oxidálódott, mely a 8.1.1. fejezet fényképein is jól látszik. A mechanikai tesztek a minták közepéről kivágott gyűrűkön végeztük el, melyek nagyobb mértékben oxidálódtak, mint az átlag ECR%.

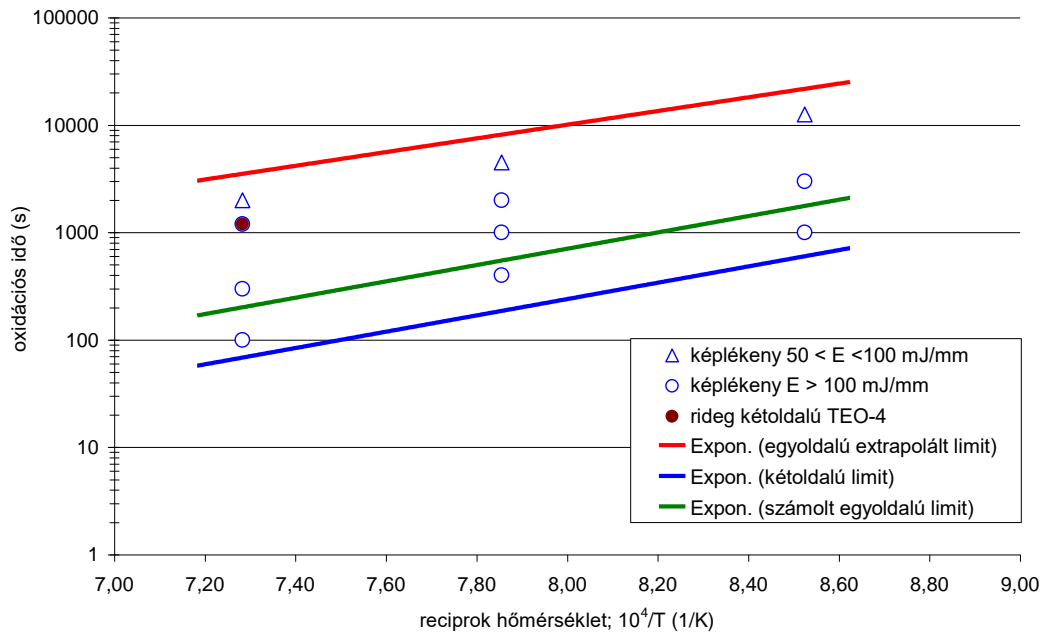


76. ábra. A fajlagos energia az oxidáció mértékének függvényében

Megkülönböztetve a mintákat a gyűrűtörés vizsgálatokból származó fajlagos energiák alapján, az oxidációs időt a reciprok hőmérséklet függvényében ábrázoltam (77. ábra). Az ábrán kék színnel jelöltem a kétoldalú oxidációs tesztek alapján megállapított képlékeny-rideg átmenetet (τ_{E110} , sec), ami a hőmérséklet (T, Kelvin) exponenciális függvényeként definiálható:

$$\tau_{E110} = 2 \cdot 10^{-4} \exp(17500/T) \quad (6)$$

Ez a függvény adja meg azt a maximális oxidációs időt, amíg a burkolatanyag egy adott hőmérsékleten még képlékeny marad. Szintén az 77. ábrán jelöltem az egyoldalú oxidációra a felületek figyelembevételével számolt képlékenységi korlátot (zöld szín). A 30. táblázatban a méréseink alapján becsült új oxidációs időt az 77. ábrán piros színnel jelöltem, mely a számolt értékhez képest jóval hosszabb oxidációs időt enged meg a rideg-képlékeny határ eléréséig.



77. ábra. Az oxidációs idő a reciprok hőmérséklet függvényében

A becsült egyoldalú rideg-képlékeny átmenethez az alábbi egyenletet illesztettem:

$$\tau_{E110} = 8,03 \cdot 10^{-2} \exp(14678/T) \quad (7)$$

A gyűrűtöréses tesztek eredményeinek figyelembevételével megállapítható, hogy a kétoldalú oxidációs tesztek konzervatívabb eredményt szolgáltatnak, mint az egyoldalú oxidációs mérések, mivel kétoldalú oxidáció esetén a burkolatanyag elrövidedése rövidebb idő alatt bekövetkezik.

Meg kell jegyezni továbbá, hogy a korábbi kétoldalú és az egyoldalú oxidációs tesztek nem ugyanabban a berendezésben hajtottam végre. A kétoldalú oxidáció vertikális, az egyoldalú oxidáció megvalósítása horizontális elrendezésű kemencében történt.

A gyűrűtöréses tesztek eredményeit a 31. táblázatban foglaltam össze.

Minta jele	Hőm.	Idő	m _{cső}	Δm	ECR	Átmérő D	Hossz	Falvastags.	Erő	Δl	Δl/D	Energia	Maradék képl.	Maradék képl.	fajl. E	Átlag fajl. E	
	(°C)	(sec)	(g)	(g)	(%)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(mm)	(%)	(mJ)	(%)	(mm)	(mJ/mm)	(mJ/mm)	
EO-1	1	1000	400	7,3632	0,0278	1,1	9,16	8,01	0,79	906,5	5,83	63,65	3949,15	56,80	5,20	493,03	403,77
	2						9,17	8,03	0,80	712,5	3,57	38,93	2032,14	34,27	3,14	253,07	
	3						9,16	8,03	0,79	905,5	5,70	62,23	3735,66	53,79	4,93	465,21	
EO-2	1	1000	4500	7,4024	0,1266	4,8	9,18	8,13	0,85	676,7	1,40	15,25	751,39	9,76	0,90	92,42	97,03
	2						9,19	8,07	0,86	663,2	1,56	16,97	867,03	9,95	0,91	107,44	
	3						9,22	8,13	0,89	694,0	1,37	14,86	741,69	9,26	0,85	91,23	
EO-3	1	1000	1000	7,4956	0,0424	1,6	9,18	8,03	0,93	726,3	3,58	39,00	2088,84	32,06	2,94	260,13	243,58
	2						9,20	7,99	0,92	693,4	3,40	36,96	2006,45	31,68	2,91	251,12	
	3						9,19	7,92	0,90	677,1	3,08	33,51	1738,35	28,20	2,59	219,49	
EO-4	1	1000	2000	7,4446	0,0667	2,5	9,16	7,95	0,82	671,3	2,04	22,27	1144,42	16,77	1,54	143,95	147,83
	2						9,19	7,89	0,84	654,2	2,12	23,07	1168,58	17,62	1,62	148,11	
	3						9,18	8,01	0,84	666,5	2,17	23,64	1212,96	17,70	1,63	151,43	
EO-5	1	900	1000	7,2295	0,0249	1,0	9,20	7,94	0,81	865,4	4,99	54,24	3113,29	47,10	4,33	392,10	470,02
	2						9,22	7,99	0,84	890,5	5,93	64,32	3887,65	56,80	5,24	486,56	
	3						9,22	8,00	0,82	910,4	6,29	68,22	4251,11	60,09	5,54	531,39	
EO-6	1	900	12600	7,41	0,0568	4,0	9,12	8,00	0,87	561,2	1,75	19,19	681,93	8,98	0,82	85,24	91,05
	2						9,28	8,04	0,79	567,2	1,67	18,00	762,04	11,70	1,09	94,78	
	3						9,25	7,95	0,82	530,3	1,61	17,41	740,27	11,96	1,11	93,12	
EO-7	1	900	3000	7,3194	0,0399	1,5	9,21	8,07	0,93	734,5	3,78	41,04	2273,45	69,15	6,37	281,72	284,97
	2						9,22	8,06	0,87	740,0	4,16	45,12	2502,07	38,29	3,53	310,43	
	3						9,22	8,17	0,87	725,7	3,62	39,26	2146,81	32,85	3,03	262,77	
EO-8	1	1100	1200	7,3732	0,1054	1,3	9,19	8,10	0,80	772,7	3,13	34,06	2079,56	28,47	2,62	256,74	240,88
	2						9,19	8,15	0,84	774,9	2,73	29,71	1770,10	23,16	2,13	217,19	
	3						9,19	8,10	0,89	783,5	3,02	32,86	2014,64	26,84	2,47	248,72	
EO-9	1	1100	100	7,4139	0,0339	2,1	9,18	8,06	0,89	1259,5	6,72	73,20	4971,09	60,75	5,58	616,76	606,12
	2						9,18	7,85	0,90	1124,0	6,69	72,88	4739,51	62,43	5,73	603,76	
	3						9,18	8,00	0,90	1144,0	6,56	71,46	4782,64	62,59	5,75	597,83	
EO-10	1	1100	2000	7,2335	0,1081	4,0	9,15	8,10	0,90	746,6	1,34	14,64	704,93	8,02	0,73	87,03	97,48
	2						9,20	8,12	0,90	757,2	1,33	14,46	750,92	8,48	0,78	92,48	
	3						9,17	8,12	0,91	775,9	1,51	16,47	917,10	10,49	0,96	112,94	
EO-11	1	1100	300	7,4855	0,0544	4,2	9,21	8,17	0,90	1228,6	6,65	72,20	4990,30	61,65	5,68	610,81	582,79
	2						9,21	8,09	0,90	960,1	6,45	70,03	4488,15	63,31	5,83	554,78	
	3						9,20	8,18	0,90	1105,0	n.a.	-	-	-	-	-	
TEO-4		1100	1200	0,9562	0,0300	8,9	9,20	8,10	0,81	279,4	0,33	3,59	39,02	0,00	0,00	4,82	4,82

31. táblázat. A gyűrűtöréssel tesztek kísérleti körülményei és eredményei

8.2. Következtetések

A bemutatott mérésekben E110 mintadarabokat áramló vízgőz atmoszférában különböző ideig oxidáltam, 900 – 1100 °C hőmérséklet-tartományban. Az egyoldalú oxidáció során kapott eredményeinket összevettem az AEKI-ben korábban végzett kétoldalú oxidációs tesztek eredményeivel [61]. A vizsgált hőmérséklet-tartományban az oxidáció sebessége – a vártnak megfelelően – 1100 °C-on volt a legnagyobb. Egyoldalú oxidáció esetén (azonos tömegű mintákra vonatkoztatva) ugyanolyan mértékű oxidáció elérése hosszabb időt igényelt, mivel kisebb reakciófelület állt rendelkezésre.

A mechanikai tesztek és a mintákban abszorbeált hidrogén mennyiségének meghatározásakor a mérési eredmények nagy szórást mutattak, ami a minták inhomogenitására vezethető vissza, amit a mikroszkópos vizsgálat is igazolt. Az inhomogenitást valószínűsíthetően a mintákon szigetszerűen létrejövő, majd pikkelyesen leváló oxidréteg miatt gátolt hidrogéndiffúzió okozhatta.

A szemrevételezés és az ezt megerősítő mikroszerkezeti vizsgálatok is azt mutatták, hogy a lehegesztett minták belső felületén nem jött létre oxidréteg, hanem a prior β -szerkezet figyelhető meg. A burkolat elridegési folyamatát az is lassítja, hogy az oxidréteg és az alatta elhelyezkedő oxigéndús α -réteg nem kétoldalról növekszik, így az egyoldalú oxidáció alatt lassabban fogy a teherbíró β -réteg.

Annak ellenére, hogy az oxidációs időket úgy választottam meg, hogy lehetőleg a rideg és képlékeny tartományba is kerüljenek minták, a gyűrűroppantásos vizsgálatokból származó fajlagos energiákból látható, hogy az egyoldalú oxidációval kezelt minták képlékenyek maradtak. A különböző hőmérsékleteken leghosszabb ideig oxidált minták ugyan megközelítik a képlékenységi korlátot, de ezek sem érik el azt.

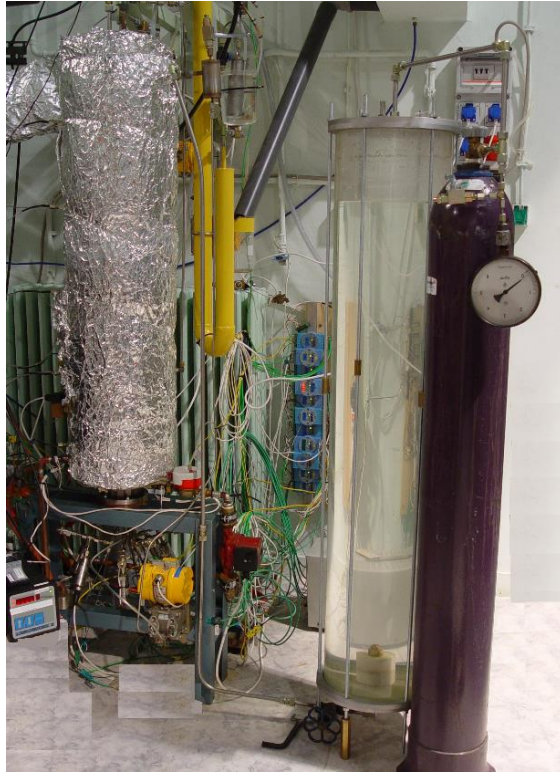
9. A hidrogén axiális eloszlása a cirkónium ötvözetekben, integrális kísérleti kötegek vizsgálata

2003-ban a Paksi Atomerőműben az üzemanyagkazetták tisztításakor olyan üzemzavar történt, amely során a fűtőelemek felhevültek, oxidálódtak és jelentős mechanikai sérülést szenvedtek. Az üzemzavar lefolyásának számos körülményéről nem álltak rendelkezésre megbízható adatok. Ezért 2005-ben az AEKI-ben egy olyan kísérleti program indult, amely a fűtőelemekben végbement változások jobb megértését tűzte ki célul. A kísérleti program kisléptékű kísérleteket (COHYRA [55]) és a CODEX berendezésben végzett nagyléptékű kísérleteket tartalmazott [56]. A mérésekben különös figyelmet kapott a hidrogénfelvételnek a burkolat elridegedésére gyakorolt hatása.

A CODEX berendezésen három olyan kísérletre került sor [57], amelyek a tisztítótartályban végbement jelenségeket modellezték:

- a CODEX-CT előkísérlet igazolta, hogy a kísérleti berendezés műszaki megoldásaival végre lehet hajtani a tervezett kísérleteket,
- a CODEX-CT-1 kísérletben a Zr oxidációja során keletkezett hidrogén egy szelepen keresztül távozhatott a berendezésből,
- a CODEX-CT-2 kísérletben a Zr oxidációja során keletkezett hidrogént nem engedték ki a berendezésből és az oxidáció így hidrogéndús vízgőz atmoszférában folytatódott több órán keresztül.

Mind a három mérésben a fűtőelemekről először elforrt a hűtővíz, majd közel hét órán keresztül voltak szárazon a végleges elárasztás előtt. A burkolat maximális hőmérséklete a kísérletekben meghaladta az 1200 °C-ot.



78. ábra. A CODEX-CT berendezés fényképe

9.1. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT előkísérletben

A CODEX kísérleti berendezés működőképességének ellenőrzésére egy előkísérletre került sor. Ennek során 7 db üres cirkónium csövet és kazettafal lemezeket helyeztünk el a berendezésben. Ez a cirkónium mennyiség megfelelt a későbbi kísérletben használt kötegnek és így lehetővé tette a fejlődő hidrogén és az oxidációból származó energia becslését is.

Először reprodukáltuk a vízszint lecsökkenését a by-pass hatására, majd több órás magas hőmérsékletű oxidációt hajtottunk végre. A szint kialakulása után 5 órával a hőmérséklet 1200 °C fölé emelkedett, ekkor kikapcsoltuk az elektromos fűtést, majd lassan lehűtöttük a berendezést. A cirkónium csövek és lemezek jelentős mértékben eloxidálódtak és széttöredeztek (79. ábra). A csövek és lemezek rendkívül ridegek voltak, a mérés utáni kirakásnál tovább töredezték egészen kis erőhatásokra is. A csövek és lemezek alsó része – a vízszint alatt – teljesen ép maradt és nem oxidálódott. Az első törések a vízszint felett kb. 15 cm-rel voltak megfigyelhetőek (80. ábra).



79. ábra. Az előkísérletben sérült cirkónium csövek



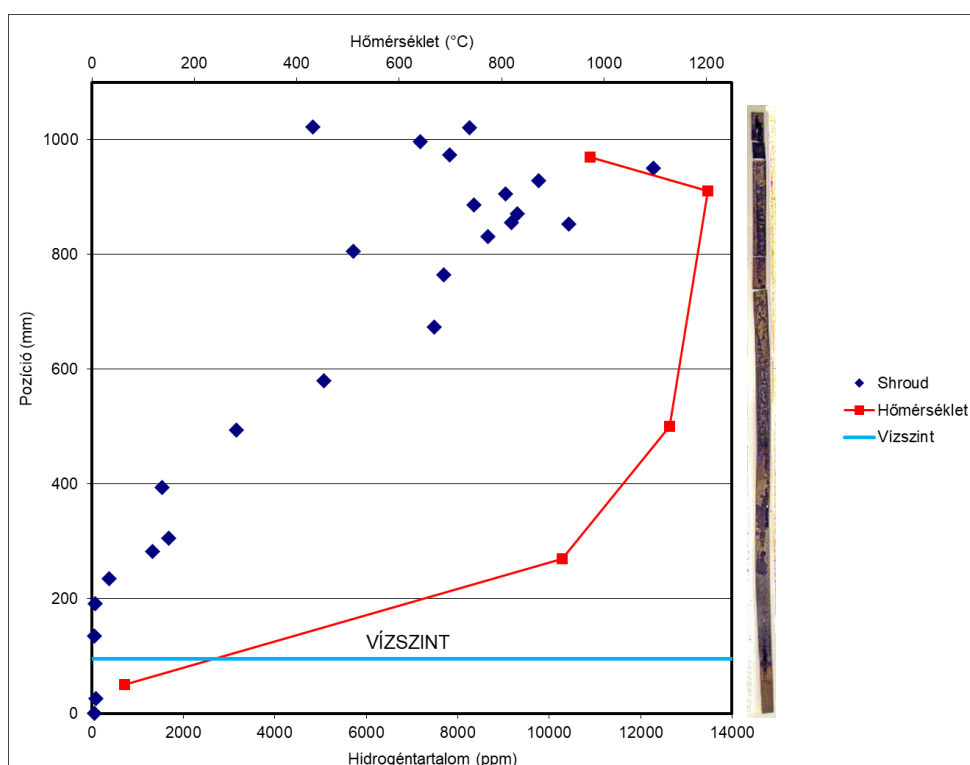
80. ábra. Az előkísérletben megsérült csövek és kazettafal lemezek eredeti pozíciójukban

A hidrogéntartalom meghatározásához alapvetően kétfajta kísérleti mintasorozatot kaptam. Az egyik a kazettafal (shroud) szerepét betöltő 2 mm vastag cirkónium lemez, a másik sorozat minta E110-es fűtőelem-burkolat.

A minták hidrogéntartalmát mintaelőkészítés nélkül, 0,0001 g pontosságú tömegmeghatározás után a 4.2.3-as fejezetben ismertetett módszerrel, forró extrakcióval határoztam meg kb. 0,1 g-os mintatöredékekből.

A shroud szerepét betöltő 2 mm vastag cirkónium lemezt összetörtem és pontosan lemért helyeken csípőfogóval mintatöredéket csíptem ki belőle.

Az alábbi diagramon (81. ábra) a kazettafal hidrogéntartalma látható, mely jól követi a kísérlet hőmérséklet-eloszlását. A maximális hidrogéntartalom környékén a kazettafal lemezek (shroud) darabokra törtek.



81. ábra. A mérőszakasz hőmérsékletének axiális eloszlása az elárasztás előtt, a shroud hidrogéntartalma és fotója

A burkolatanyag hidrogéntartalmának mérésénél a több darabra széttrött cirkónium csöveket használtam. A mintadarabok jelentős mértékű oxidációt szenvedtek. A kísérlet vége

vizes elárasztással történt (quench). Ekkor az összes cirkónium burkolatanyag darabokra tört. A berendezés szétszedésekor az összetört csöveket eredeti helyzetüknek megfelelően összeraktuk.

Két helyen maradtak meg hosszabb csődarabok; a berendezés alsó végében az alacsony hőmérséklet miatt, kb. 30 – 35 cm-es darabok (82. ábra).



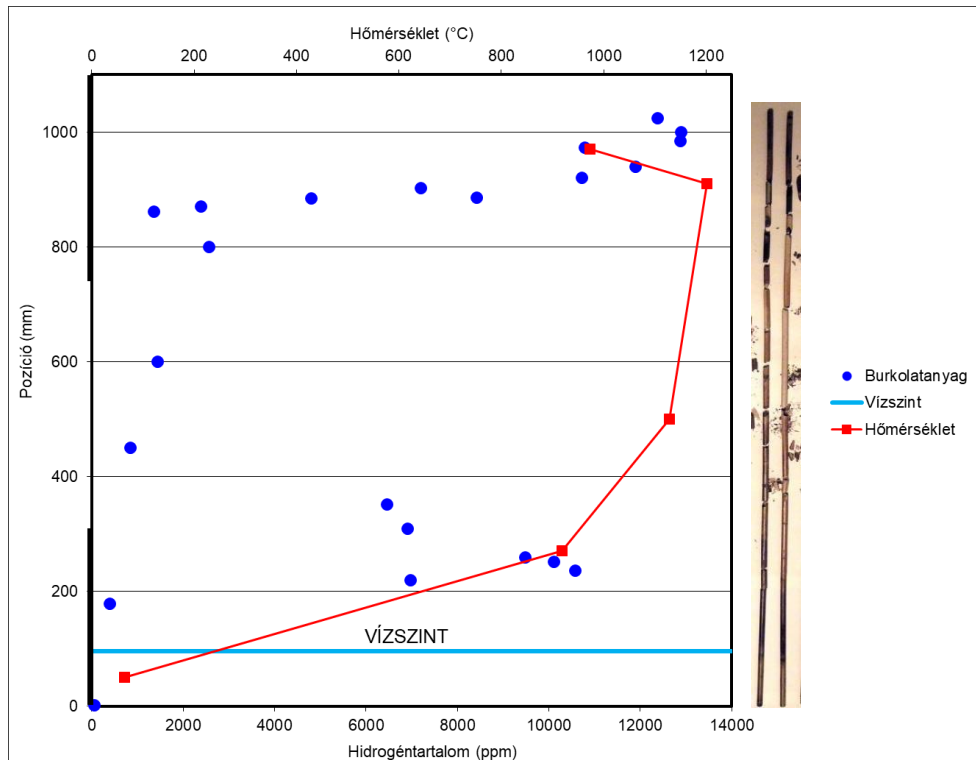
82. ábra. Az E110-es burkolat alsó, vízben álló része

Valamint a berendezés felső részén kb. 15 cm-es darabok (83. ábra) maradtak egyben, ahol valószínűsíthetően a viszonylag magasabb hidrogénkoncentráció kizárta a vízgőzt a gáztérből, így az oxidáció sebessége alacsonyabb volt.



83. ábra. Az E110-es burkolat felső része

A 84. ábrán az y tengelyt megvastagítva bejelöltem azokat a szakaszokat, ahol a csődarabok egyben maradtak.

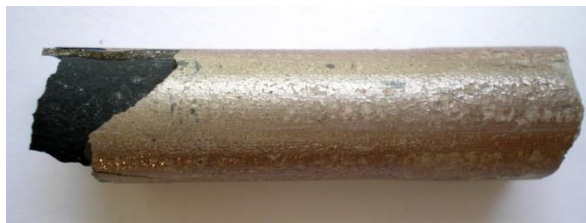


84. ábra. A burkolatanyag fotója és hidrogéntartalma és a mérőszakasz axiális hőmérséklet eloszlása az elárasztás előtt

A 84. ábrát a következőképp értelmezhetjük:

A vízszint felett kb. 14 cm-es magasságig a hőmérséklet emelkedésével a burkolatanyag hidrogéntartalma a kiindulási 50 ppm-es koncentrációról meredeken emelkedik és elér egy 10000 ppm feletti maximális értéket. 14 cm feletti magasságban a hidrogéntartalom jelentősen csökken, majd az első törés környékén már csak 6000 ppm körüli értéket mutat. Az anyag ridegsége a vízszint feletti 10. cm-től oly mértékben megnő, hogy kézzel eltörhető (85. ábra).

A lehűtéskor összetört, darabokban lévő burkolatanyagból vett minták mindegyike 2000 ppm alatti hidrogénkoncentrációt mutatott, viszont jelentős vastagságú, réteges elrendezésű oxidréteggel rendelkeztek.

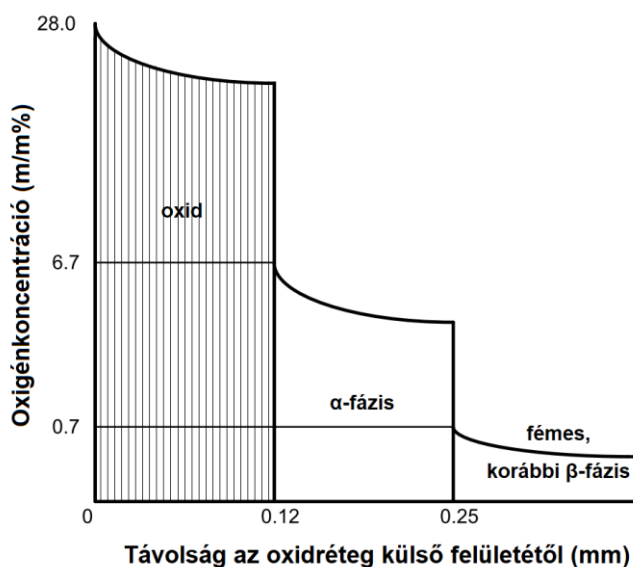


85. ábra. Az E110-es burkolat középső, darabokra tört része

A berendezés legfelső kb. 15 cm-es részén a burkolatanyag hidrogéntartalma a 2000 ppm alatti tartományból hirtelen felemelkedett 12000 ppm feletti koncentrációra. Az utolsó pár cm-en kis letörést tapasztalhatunk hasonlóan, mint a shroudnál, mert a hőszigetelés miatt a legfelső néhány cm alacsonyabb hőmérsékletű volt.

Mind a burkolatanyagban, mind a shroudban mért 10000 ppm-nél magasabb hidrogénkoncentráció már 1 m/m% feletti hidrogéntartalmat jelentenek. Ahogy a burkolatanyag eltöredezése, úgy ez a nagyon magas hidrogénkoncentráció is azt jelzi, hogy ezek az esetek már nagyon extrém körülményekhez tartoznak.

A középső részen tapasztalható jelentős hidrogénkoncentráció csökkenés magyarázatául az szolgál, hogy az oxidáció előrehaladtával az oxidréteg növekszik [22], ami csökkenti a fémes fázis arányát.



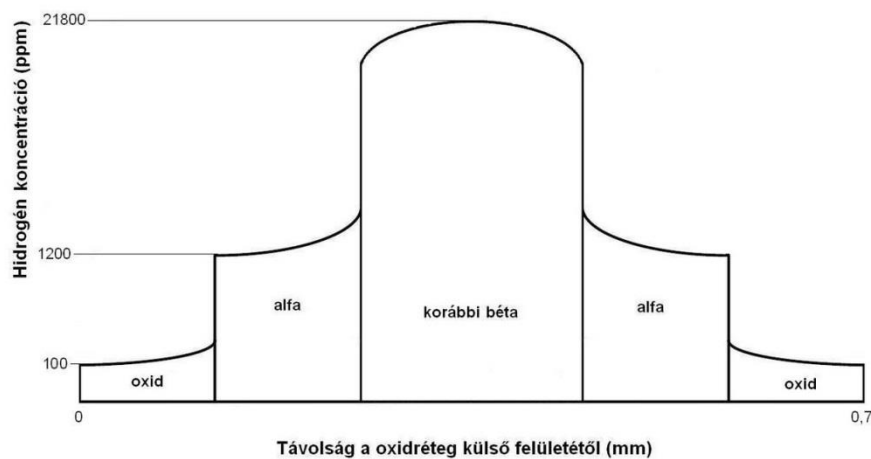
86. ábra. Az oxigénkoncentráció alakulása az oxidált cirkónium burkolatokban [22]

A mérésekhez átlagmintát vettem, így nem a tiszta fémekben található hidrogéntartalmat tudtam meghatározni, hanem az átlagost.

Amint az a 86. ábrán látható, az oxigéntartalom a burkolat felszínétől befelé haladva csökken. Az oxidréteg alatt, a cirkónium fém oxigénben telített, α -fázisú, ahol az oxigén atomok a rácsközi helyekből kiszorítják a hidrogént. A fentiekből kitűnik, hogy magas

hidrogéntartalmat csak a fémes, magas hőmérsékleten béta módosulatú cirkóniumban mérhetünk.

Készítettem egy illusztrációt (87. ábra) az erősen oxidálódott burkolatanyag valószínűsíthető hidrogéntartalom eloszlásának jobb megértéséhez, miközben a burkolat keresztmetszetén kívülről-belülre végighaladunk.



87. ábra. A CODEX előkísérletben erősen oxidált burkolat hidrogéntartalmának radiális profilja

A berendezés közepén található burkolatanyagban (35 – 85 cm között) tapasztalható hidrogéntartalom csökkenéseket (84. ábra) azzal tudjuk megmagyarázni, hogy az oxidáció előrehaladtával az oxidréteg vastagsága növekszik, innen oxigén diffundál be a fém cirkóniumba. Ezáltal az alfa módosulat rétegvastagsága megnő, viszont a béta módosulat egyre fogy. Az átlagos hidrogéntartalom nem éri el a 2000 ppm-et, bár a béta módosulatban a hidrogéntartalom valószínűleg nagyon magas értéket is felvehet (akár > 12000 ppm-et).

Az intézetünkben korábbi kísérletekkel [58] kimutattuk, hogy a hirtelen vízzel történő lehűtés (quench) hatására azok a burkolatanyagok törnek el, melyekben a béta módosulat már csak nagyon vékony rétegvastagsággal, vagy már egyáltalán nem található meg.

A mintadarabok metallográfiás vizsgálata után megállapítottuk, hogy a burkolat fémes részének rétegvastagsága kb. 400 μm (eredeti vastagság 650 μm), amikor a minta már olyan törékeny, hogy a quenchelést nem viseli el egyben, hanem széttöredezik.

Méréseimmel kimutattam, hogy a keletkezett oxid is tud hidrogént megkötni, maximum 2000 ppm-nyi mennyiségben. Ellentétben a 87. ábrával, a valós oxidban magas hőmérsékleten nem a sztöchiometrikus arányú ZrO_2 van jelen, hanem ZrO_{2-x} . Így a lehűléskor keletkező ZrO_2 mellett szabad cirkónium is jelen lesz, ami képes megkötni hidrogént.

9.2. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT-1 kísérletben

A CODEX-CT-1 teszt után több darab burkolatanyagot, shroud-ot és a távtartó rácsot is megvizsgáltam, hogy meghatározzam a cirkónium komponensekben felvett hidrogén mennyiségét. A mintaelőkészítés itt jóval körülményesebb volt, mint az előkísérletnél, mert a teljes köteg ki lett öntve kétkomponensű epoxi műgyantával a metallográfiai vizsgálatok miatt (89. ábra). A hidrogéntartalom meghatározásához kb. 2 mm vastag szeleteket kaptam a köteg különböző magassági pontjaiból. A szeletekből a cirkónium komponenseket kitörtem, hogy a maradék műgyanta is eltávolítható legyen, majd 24 órán keresztül acetonban áztattam. Az áztatás során a műgyanta megduzzad és felpuhul, így már a cirkónium fémről maradéktalanul eltávolítható. Ezután kb. egy óra száradást követően történt a hidrogéntartalom meghatározása. A forró extrakciós meghatározáshoz csak olyan cirkónium darabkákat használtam fel, amelyeket sikerült teljesen megtisztítani az epoxigyantától.

A burkolatanyag hossza mentén a hidrogéneloszlás hasonló volt az előzetes vizsgálatban megfigyelt profilhoz: a profilja két maximummal rendelkezett, alul és felül, illetve a shroud hidrogéntartalma nagyobb volt a középső szakaszban, mint a burkolaté (88. ábra).

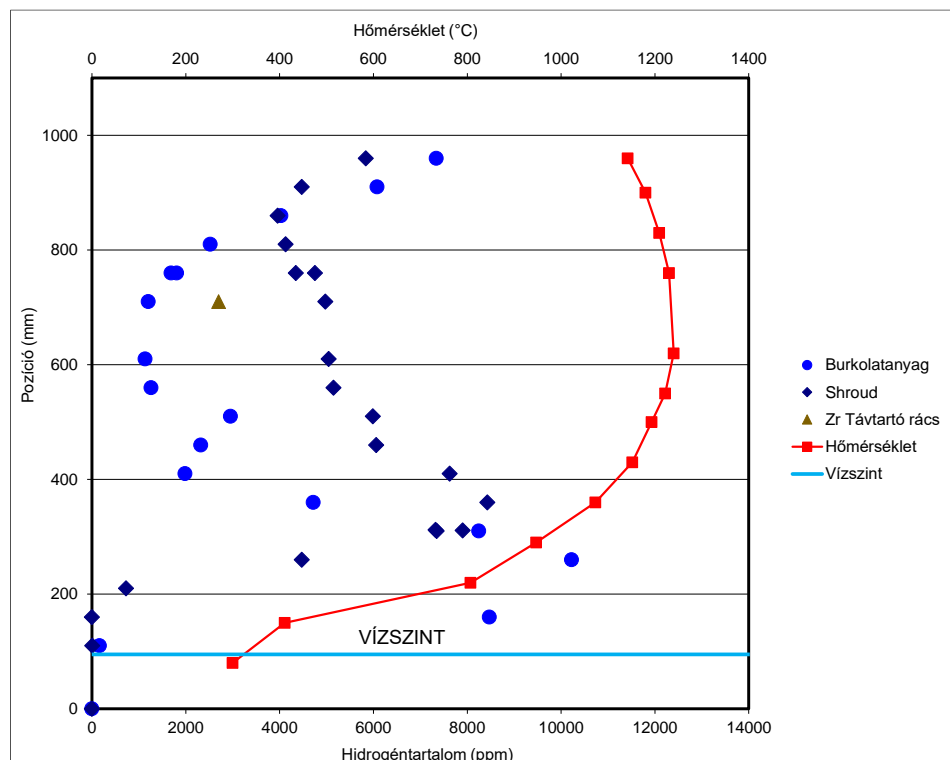
A cirkónium távtartó hidrogéntartalma 710 mm-es magasságában 2700 ppm volt, ami az ugyanebben a magasságban mért burkolat (1201 ppm) és shroud (4975 ppm) hidrogéntartalma között volt.

A burkolat és a shroud hossza mentén mért hidrogéneloszlásból meghatároztam a hidrogéntartalmuknak átlagos értékét. A vizsgálatot megelőzően a burkolatcsövek és a shroud teljes tömege külön-külön 861 g és 1508 g volt, míg az átlagos hidrogéntartalom 4435 ppm volt a burkolatban és 4274 ppm a shroud-ban. A hidrogén teljes tömege 10,27 g (3,82 g a burkolatban és 6,45 g a shroud-ban) volt. Ez a mennyiség szobahőmérsékleten 126 liternyi, 1 bar nyomású gáznak felel meg.

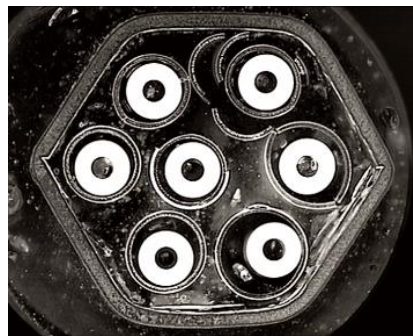
Az 5 db cirkónium távtartónak az össztömege 17 g volt. Hidrogéntartalmukat nem minden magasságban mérhettem meg, így az összes távtartó fém hidrogéntartalmát nem számíthattam

ki. Tekintettel arra, hogy a távtartók tömege a teljes cirkónium mennyiségnek kevesebb, mint 1%-a volt, és a megmért helyen a hidrogéntartalma a burkolat és a shroud értékei között volt, a távtartórácsban abszorbeálódott hidrogén tömege kb. 0,1 g (1 liter) lehetett.

A CODEX-CT-1 teszt során keletkezett hidrogén teljes tömegét a fenti térfogatok birtokában és a tisztító tartályból kiengedett hidrogén gáz össztérfogata adja meg, azaz szobahőmérsékleten $126\text{ l} + 1\text{ l} + 277\text{ l} = 404\text{ liter}$ hidrogént (33 g H_2) ad.



88. ábra. A burkolatanyag, a shroud és a távtartó rács hidrogéntartalma és a köteg axiális hőmérséklet eloszlása az elárasztás előtt a CODEX-CT-1 kísérletben



89. ábra. 560 mm magasságban félbevágott, epoxigyantával kiöntött köteg keresztmetszeti csiszolt képe a CODEX-CT-1 kísérletben

9.3. Hidrogénabszorpció a CODEX-CT-2 kötegben

A CODEX-CT-2 kísérlet elvégzése után a hidrogéntartalom meghatározásához alapvetően kétfajta kísérleti mintát használtam:

- a) A kísérlet végén, a berendezés szétszedése után lehetőségünk nyílt mintát venni a köteg széttöredezett burkolatanyagából, de csak a 690 mm és 890 mm közötti tartományban.
- b) Ezután az egész kazettát műgyantával öntöttük ki és 3 – 3 mm-es darabokra szeleteltük fel. A műgyantával kiöntött mintaszeleteket nem véletlenszerű helyekről választottuk ki, hanem pontosan 10 cm-enként vágtuk le.

A cirkónium csövek azonban sok helyen eltörtek, így elképzelhető, hogy egyes burkolat darabok a műgyantás kiöntésnél nem pontosan az eredeti helyükön voltak. Ezt a felszeletelés után már nem lehetett beazonosítani, így ez kisebb hibát okozhatott a kiértékelésnél.

Az a) pontban leírtak szerint vett minták hidrogéntartalmát előkészítés nélkül, a kiöntött mintákat a műgyanta eltávolítása után – hasonlóan a CODEX-CT-1-ben leírt tisztítással –, forró extrakcióval határoztam meg kb. 0,01 g-os mintatöredékekből, 0,0001 g pontosságú tömegmérés után. A kapott eredményeket tömeg ppm-ben (továbbiakban ppm) adtam meg.

Néhány mintánál párhuzamos mérést végeztem, így vannak olyan pontok a hossz mentén, melyekhez esetenként több hidrogéntartalom adat tartozik.

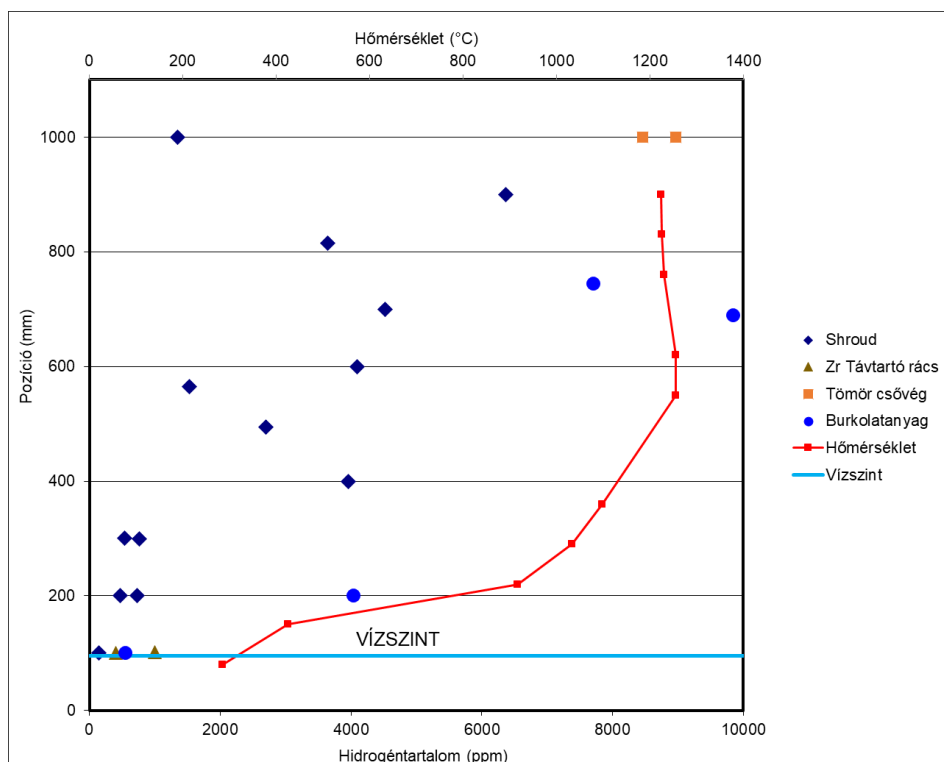
Az extrakcióval nem a tiszta fémbe található hidrogéntartalmat tudtam meghatározni, hanem a fém–fém-oxid mátrixból vett hidrogéntartalmat. A helyenként lepattogzó oxidréteg még az azonos helyről vett mintáknál is okozhatott kisebb eltérést (pl. burkolatanyag 40 és 90 cm-nél).

A 90. ábrán a kazettafal és a burkolatanyag hidrogéntartalma látható a kazettafal magasságának a függvényében.

A kazettafalban a hidrogéntartalom a vízszint környékén kb. 150 ppm volt. A 20. cm-nél magasabb hidrogéntartalmat mértünk (kb. 500 ppm), mint a CODEX-CT előkísérlet és -CT-1 kísérleteknél, ami magasabb hőmérsékletet, illetve oxidáltságot feltételez. Ez valószínűsíthetően a vízszint nagyobb ingadozásának következménye.

40 cm fölött a kazettafal hidrogéntartalom eloszlási profilja a magasság mentén hasonlóságot mutat a CODEX-CT előkísérlet eloszlási profiljával, csak az értékek jóval

alacsonyabbak, illetve nagyobb ingadozást mutatnak. 90 cm-től a letörést azzal magyarázhatjuk, hogy a hősugárzás miatt a legfelső néhány cm alacsonyabb hőmérsékletű volt.



90. ábra. A cirkónium szerkezeti anyagok hidrogéntartalma és axiális hőmérséklet eloszlása az elárasztás előtt a magasság függvényében a CODEX-CT-2 kötegnél

A burkolat anyagának hidrogéntartalma a vízszinttől kb. 30 cm-es magasságig meredeken emelkedik (4000 ppm-ig). A hidrogéntartalom – hasonlóan a CODEX-CT előkísérlethez és a CODEX-CT-1 kísérletekhez – a csövek eltöredezett részénél 2000 ppm-re csökken, viszont abban különbözik, hogy ez a letörés nem 40 cm-nél, hanem magasabban, kb. 60 cm fölött következik be. Ebben a tartományban volt a burkolatanyag a legtöredettebb. Ezen a szakaszon (70 – 90 cm) tapasztalható jelentős hidrogénkoncentráció csökkenés magyarázatául az szolgálhat, hogy az oxidáció előrehaladtával az oxidréteg növekszik, ezáltal csökken a magasabb hidrogénkoncentrációjú fémes rész vastagsága.

A berendezés legfelső 10 cm-es tartományában a burkolatanyag hidrogéntartalma a 3000 ppm alatti tartományból hirtelen felemelkedik kb. 5000 ppm koncentrációra. A lezáró tömör cirkónium csővég hidrogéntartalma 9000 ppm körüli.

Elképzelhető, hogy a gáztérben mérhető – az ezt megelőző kísérleteknél még magasabb – hidrogénkoncentráció kizárta a vízgőzt a gáztérből, így gőzszegény állapot (steam-starvation) jöhetett létre, ahol az oxidáció sebessége alacsonyabb volt. Ennek következménye lehet az előző kísérletekhez képest alacsonyabb hidrogéntartalom a cirkónium fémekben. Továbbá 1050 °C felett kialakulhatott egy olyan kompakt oxidréteg, amely a hidrogén felvételét jelentősen lassítja.

Felhasználva a burkolat és a kazettafal mentén felvett hidrogéneloszlásokat, az abszorbeált hidrogén teljes mennyiségét 6,77 g-ra lehet becsülni.

A CODEX-CT-2 tesztben keletkezett hidrogén teljes tömegét úgy lehet meghatározni, hogy a tisztítótartályból kilépő hidrogén és a fémes Zr által abszorbeált hidrogén összegét vesszük. Ez szobahőmérsékleten 80+81 liter = 161 liter hidrogént jelent (13,4 g).

9.4. Következtetések

A CODEX-CT előkísérlet, valamint a CODEX-CT-1 és CODEX-CT-2 jelű nagyléptékű kísérletek rámutattak arra, hogy a cirkónium szerkezeti anyagok magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációjuk során több ezer ppm-es hidrogénkoncentrációt is elérhetnek, ami a nagymértékű oxidációval együtt magyarázza a rideg sérülést [56][62].

A hidrogéntartalom eloszlása (profilja) a magasság mentén függ a cirkónium komponensek oxidációjának mértékétől, mivel a hidrogén oldhatósága alacsonyabb a cirkónium-oxidban és a magas oxigéntartalmú cirkóniumban, mint a fémekben.

A cirkónium burkolat azon magasságban töredezett darabokra, ahol a nagymértékű oxidáció miatt csak kevés fém maradt meg és a hidrogéntartalom a korábbi – feltételezhetően magas, több ezer ppm-es – értékről hirtelen lecsökkent. A kevésbé oxidálódott, de magas hidrogéntartalmú alsó és felső szakaszokon a cirkónium komponensek épsége jobban megmaradt.

10.Összefoglalás, tézispontok

A dolgozatban bemutatott eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze.

1. Kidolgoztam egy olyan forró extrakciós eljárást, amellyel az oxidált cirkónium ötvözetek hidrogéntartalmát meg lehet mérni. [39][59], (4.2.3. fejezet)

Ezzel az új eljárással viszonylag gyorsan és egyszerűen meg lehet mérni a cirkónium ötvözetek hidrogéntartalmát. 1100 °C felett az abszorbeálódott hidrogén felszabadul a mintából, ami a hővezetőképesség detektorral mérhető. A minta hidrogéntartalmából következtetni lehet arra, hogy az oxidálódott cirkónium burkolat képlékeny vagy rideg viselkedést mutat.

2. Új technológiát dolgoztam ki a cirkónium ötvözetek hidrogénnel történő feltöltéséhez. [59], (4.2.1 fejezet és 5. fejezet)

Egy olyan - gázbeeresztőkkel és nyomásmérővel felszerelt - gázrendszert építettem, amelyben a cirkónium ötvözetbe kontrollált körülmények között lehet hidrogént abszorbeáltatni. A berendezésben E110G és E110 ötvözeteket hidrogéneztem, előre meghatározott hidrogéntartalomra.

3. A hidrogénnel feltöltött oxidálatlan Zr minták törésvizsgálata alapján rámutattam, hogy 3000 ppm felett ridegek a minták. [56][59][60], (6. fejezet)

E110G és E110 ötvözeteket hidrogéneztem kontrollált körülmények között és megállapítottam, hogy a burkolatok 3000 ppm hidrogéntartalom felett elvesztik a képlékenységet, ridegek lesznek. Ez a korlát alkalmazható a fűtőelem burkolatok képlékeny-rideg átmenetének meghatározásához.

Megállapítottam, hogy a fűtőelem burkolat normál üzemi hidrogén felvétele negatív hatást gyakorol annak mechanikai tulajdonságaira (elridegíti) LOCA esemény bekövetkezésekor.

4. Oxidációs kísérleteket végeztem hidrogénnel feltöltött E110 és E110G burkolatokkal. [59][60], (7. fejezet)

Megvizsgáltam, hogy a fűtőelem burkolat atomerőművi normál üzemi hidrogén felvétele milyen hatással van a burkolat további viselkedésére LOCA körülmények között. A korábban általam hidrogénezett E110G és E110 mintadarabokkal magas hőmérsékletű, vízgőzös oxidációs kísérleteket hajtottam végre. Megállapítottam, hogy a különböző hidrogéntartalmú, de azonos típusú burkolatminták oxidációs kinetikájában nem tapasztalható számottevő különbség.

5. Megállapítottam, hogy az oxidációs idő és hőmérséklet függvényében milyen tartományban őrzi meg a képlékenységet az E110 burkolat egyoldalú oxidáció esetén. [61], (8. fejezet)

Az egyoldalú oxidáció során kapott eredményeket összevettem az intézetben korábban végzett kétoldalú oxidációs tesztek eredményeivel. Megállapítottam, hogy a kétoldalú oxidációs tesztek konzervatívabb eredményt adnak, mint az egyoldalú oxidációs mérések, mivel egyoldalú oxidáció esetén a burkolatanyag elridegése jóval hosszabb idő után jelentkezik, mint ami a kétoldalú oxidációs mérések alapján várható lenne. Ez reaktorbiztonsági szempontból nagyon kedvező, hiszen ameddig a képlékeny állapot fennáll, a fűtőelem burkolat rideg törése semmilyen körülmények között nem várható.

6. Megmértem a cirkónium ötvözetek axiális hidrogéneloszlását a 2003. évi paksi üzemzavarra reprezentatívnak tekinthető kísérleti mintákban. [56][62], (9. fejezet)

A CODEX berendezésen végrehajtott integrális mérések sikeresen modellezték a 2003. évi paksi tisztítótartállyal kapcsolatos üzemzavar lefolyását. A mérési adataim pontosították az üzemzavar lefolyásáról alkotott elképzeléseket, illetve jelezték, hogy a fémötvözet hidrogénfelvétele kismértékű oxidáció esetén arányos az oxidáció mértékével, míg nagymértékű oxidációnál a maradék fém mennyisége korlátozza a hidrogénfelvételt. A mérések adatokat szolgáltatottak a fűtőelemek baleseti viselkedését szimuláló kódok továbbfejlesztéséhez és validálásához.

11. Köszönetnyilvánítás

Először is, szeretném megköszönni Perezné Feró Erzsébetnek, közvetlen munkatársamnak a több éves közös kutatómunkát.

Köszönöm Horváth Lászlóné sokoldalú közreműködését a mechanikai és a metallográfiai vizsgálatok elvégzésében. Hálás vagyok Pintérné Csordás Annának azért, hogy elektronmikroszkópos vizsgálatokkal segítette a kísérletekben megfigyelt jelenségek értelmezését.

Köszönöm témavezetőm, Hózer Zoltán szakmai segítségét és támogatását, mind a doktori kutatómunkámban, mind a doktori disszertációm elkészítése során.

Köszönet illeti az MTA Energiatudományi Kutatóközpontot a doktori fokozatszerzés lehetőségének biztosításáért.

A disszertációban bemutatott munka jelentős része a Paksi Atomerőmű Zrt., az Országos Atomenergia Hivatal és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (szerződés száma: NVKP_16-1-2016-0014) támogatásával valósult meg.

Végül, de nem utolsó sorban hálásan köszönöm Markovics Dórának és barátaimnak a doktori disszertációm elkészítése során nyújtott támogatásukat.

12. Rövidítések és jelölések

AEKI	Magyar Tudományos Akadémia KFKI Atomenergia Kutatóintézet
ANL	Argonne National Laboratory, Amerikai Egyesült Államok
bcc	body centered cubic (tércentrált köbös kristályszerkezet)
BEI	Backscattered Electron Image (visszaszórt elektron-kép)
CODEX	COre Degradation EXperiment
CODEX-CT	COre Degradation EXperiment – Cleaning Tank
COHYRA	Cladding Oxidation in Hydrogen Rich Atmosphere
CP-ECR	Cathcart-Pawel korrelációval számolt oxidáció
CP-korreláció	Cathcart-Pawel korreláció
E110	1 m/m% nióbbium tartalmú orosz cirkónium ötvözet
E110G	új eljárással készült 1 m/m% nióbbium tartalmú orosz cirkónium ötvözet
E125	2,5 m/m% nióbbium tartalmú orosz cirkónium ötvözet
ECR	Equivalent Cladding Reacted (valós oxidációs arány)
hcp	hexagonal close packed (hexagonális szoros illeszkedésű kristályszerkezet)
LOCA	Loss Of Coolant Accident (hűtőközegvesztéses üzemzavar)
MTA EK	Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont
ORNL	Oak Ridge National Laboratory, Amerikai Egyesült Államok
ppm	part per million (az egész milliommód része)
RIA	Reactivity Initiated Accident (reaktivitás üzemzavarok)
RSD	Relative Standard Deviation (relatív standard deviáció)
SSMS	Spark Source Mass Spectrometer (szikraionforrású tömegspektrométer)
TCD	Thermal Conductivity Detector (hővezetőképességi detektor)
TREAT	Transient Reactor Test Facility
TVEL	Orosz fűtőelemgyártó cég
US NRC	United States Nuclear Regulatory Commission (az Amerikai Egyesült Államok nukleáris biztonsági hatósága)
VVER	Водо-водяной энергетический реактор (szovjet gyártmányú nyomottvizes reaktor-típuscsalád)
Zr1%Nb	1 m/m% nióbbium tartalmú cirkónium ötvözet

13. IRODALOMJEGYZÉK

- 1 Szabadváry Ferenc: Az elemek nyomában, Gondolat Kiadó, 1961.
- 2 W. J. Kroll: How commercial titanium and zirconium were born, Journal of the Franklin Institute, Volume 260, Issue 3, September 1955, pp. 169-192.
- 3 Dr. Ábrahám Sándor: Kémiai Kislexikon, Kriterion Könyvkiadó, Bukarest, 1980, pp. 178-179.
- 4 Xu, L., Xiao, Y., van Sandwijk, A., Xu, Q. and Yang, Y. Production of nuclear grade zirconium: A review, Journal of Nuclear Materials, Vol. 466. (2015) pp. 21-28.
- 5 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed Editor-in-Chief: David R. Lide, 2006, 4-42. ISBN 0-8493-0487-3
- 6 H. G. Rickover, L.D. Geiger, B. Lustman: History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors, US Energy Research and Development Administration, Washington D.C., (1975) pp. 60-64.
- 7 L. Maróti: Chemical Interaction between VVER Core Components under Accidental Conditions, Nucl. Eng. and Design, 172 (1997) 73-81
- 8 Z. Hózer, P. Windberg, I. Nagy, L. Maróti, L. Matus, M. Horváth, A. Pintér, M. Balaskó, A. Czitrovsky, P. Jani: Interaction of failed fuel rods under air ingress conditions, Nucl. Technology, 141, 2003, pp. 244-256.
- 9 Z. Hózer, L. Maróti, P. Windberg, L. Matus, I. Nagy, Gy. Gyenes, M. Horváth, A. Pintér, M. Balaskó, A. Czitrovsky, P. Jani, A. Nagy, O. Prokopiev, B. Tóth: Behavior of VVER fuel rods tested under severe accident conditions in the CODEX facility, Nuclear Technology, 154, 2006, pp. 302-317.
- 10 M. Billone, Y. Yan, T. Burtseva, R. Daum, H Scott: Cladding Embrittlement during Postulated Loss-of-Coolant Accidents, NUREG/CR-6967, ANL-07/04, 2008
- 11 Hesson, J.C., et al., "Laboratory Simulations of Cladding-Steam Reactions Following Loss-of-Coolant Accidents in Water-Cooled Power Reactors", Argonne National Laboratory, ANL-7609, January 1970.
- 12 Parker, J.W., et al., "Release of fission products from reactor fuels during transient accidents simulated in TREAT", International Symposium on Fission Product Release and Transport under Accident Conditions., 1965, Oak Ridge
- 13 Fujishiro, T., et al., "Light water reactor fuel response during reactivity initiated accident experiments", NUREG/CR-0269., August 1978.
- 14 Nuclear Safety, Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions, State-of-the-art Report NEA No. 6846, OECD 2009, ISBN 978-92-64-99091-3
- 15 R. Louthan, M. (2008). Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst, Journal of Failure Analysis and Prevention. 8. pp. 289-307.

-
- 16 B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley: The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 49, Issue 3, (1974) pp. 262-280.
- 17 Zuzek, E., Abriata, J.P., San-Martin, A. et. al.: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (1990) 11: p 385.
- 18 Grosse, M., et al., Kinetics of Hydrogen Absorption and Release in Zirconium Alloys During Steam Oxidation. *Oxidation of Metals*, 2008. 70(3-4): pp. 149-162.
- 19 M.R. Louthan, R.P. Marshall: Control of hydride orientation in zircaloy, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 9, Issue 2, 1963, p 182, ISSN 0022-3115
- 20 J.-H. Huang, S.-P. Huang: Hydriding of zirconium alloys in hydrogen gas, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 161, Issue 2, (1993) pp. 247-253, ISSN 0921-5093
- 21 D. O. Hobson: Ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding, in: *Proceedings of the ANS Topical Meeting on Water Reactor Safety*, Salt Lake City, (1973) pp. 274-288.
- 22 G. Hache and H.M. Chung: The History of LOCA Embrittlement Criteria, NUREG/CP-0172., 28th Water Reactor Safety Information Meeting. 2000. Bethesda, Maryland (USA): U.S. Nuclear Regulatory Commission
- 23 Yu. K. Bibilashvili, N. B. Sokolov, L. N. Andreeva-Andrievskaya, et al: Thermomechanical properties of zirconium-based alloys oxidized claddings in LOCA simulating conditions, IAEA Technical Committee Meeting on Fuel behaviour under transient and LOCA conditions., Halden, Norway, Sept 10-14, 2001, IAEA-TECDOC-1320 (2002), pp. 186-208.
- 24 CSNI Technical Opinion Papers - No. 13., LOCA Criteria Basis and Test Methodology, OECD 2011, NEA No. 6986
- 25 V. V. Geraszimov, A. Sz. Monahov: *A nukleáris technika anyagai*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981, ISBN 963-10-3861-0
- 26 IAEA, "Design and Performance of WWER Fuel," Technical Report Series No. 379, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1996.
- 27 Shebaldov P. V., Peregud M. M., Nikulina A. V., Bibilashvili Y. K., Lositski A. F., Kuzmenko N. V., Belov V. I., and Novoselov A. Y.,: "E110 Alloy Cladding Tube Properties and Their Interrelation With Alloy Structure-Phase Condition and Impurity Content," *Proceedings of the 12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, Toronto, ON, ASTM STP 1354, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 545-558.
- 28 Smirnov, A. V., Markov, D. V., Smirnov, V. P., Polenok, V. S., Ivashchenko, A. A., and Strozhuik, A. V., "Results of Post-Irradiation Examination of VVER Fuel Assembly Structural Components Made of E110 and E635 Alloys," *Proceedings of the 6th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support*, Albena, Bulgaria, Sept 19–23, 2005, pp. 231-243.
- 29 Novikov, V. V., Markelov, V. A., Shishov, V. N., Tselishchev, A. V., and Balashov, A. A., "Results of Post-Irradiation Examinations (PIE) of E110 Claddings and Alloy Upgrading for VVER," *Transactions of TOPFUEL 2006*, Poster Session II

-
- 30 Smirnov, V. P., Markov, D. V., Smirnov, A. V., Polenok, V. S., Perepelkin, S. O., and Ivashchenko, A. A., "VVER Fuel: Results of Post Irradiation Examination," Proceedings of the 2005 Water Reactor Fuel Performance Conference, Kyoto, Japan, Oct 2–6, 2005, pp. 217–226.
- 31 L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev: Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions, NUREG/IA-0211, IRSN 2005-194, NSI RRC KI 3188 March 2005
- 32 Hózer Z, Gyóri Cs, Matus L, Horváth M: Ductile-to-brittle transition of oxidized Zircaloy-4 and E110 claddings, *Journal of Nuclear Materials* Vol. 373. (2008) pp. 415-423.
- 33 Yan, Y., Burtseva, T. A., and Billone, M. C., "High-Temperature Steam-Oxidation Behavior of Zr-1Nb Cladding Alloy E110," *Journal of Nuclear Materials* Vol. 393, 2009, pp. 433-448.
- 34 M Steinbrück, J Birchley, A V Boldyrev, A V Goryachev, M Grosse, T J Haste, Z Hózer, A E Kisselev, V I Nalivaev, V P Semishkin, L Sepold, J Stuckert, N Vér, M S Veshchunov: High-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy-4 and E110 cladding alloys, *Progress in Nuclear Energy* 52: pp. 19-36.
- 35 Erzsébet Perez-Feró, Csaba Gyóri, Lajos Matus, László Vasáros, Zoltán Hózer, Péter Windberg, László Maróti, Márta Horváth, Imre Nagy, Anna Pintér-Csordás, **Tamás Novotny**: Experimental database of E110 claddings exposed to accident conditions, *Journal of Nuclear Materials*, 397 (2010), pp. 48-54.
- 36 Nikulin, S. A., Rozhnov, A. B., Belov, V. A., Li, E. V., and Glazkina, V. S., "Influence of Chemical Composition of Zirconium Alloy E110 on Embrittlement Under LOCA Conditions – Part 1: Oxidation Kinetics and Macrocharacteristics of Structure and Fracture," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 418, 2011, pp. 1-7.
- 37 A.V. Salatov, P.V. Fedotov, O.A. Nechaeva, A.A. Goncharov, A.V. Kumachev: Evaluation of E110 alloy claddings behaviour under LOCA conditions in a view of fuel safety criteria, International scientific and technical meeting «Computational and experimental studies of LWR fuel element behavior under beyond design basis accidents and reflood conditions» IBRAE RAN, Moscow, July 27-28, 2009
- 38 A.V.Goryachev, Ju.Ju.Kosvintsev A.Ju.Leshchenko: High-temperature Oxidation Kinetics of E110 alloy Irradiated claddings, International scientific and technical meeting «Computational and experimental studies of LWR fuel element behavior under beyond design basis accidents and reflood conditions» IBRAE RAN, Moscow, July 27-28, 2009
- 39 Z. Hózer, E. Perez-Feró, **T. Novotny**, I. Nagy, M. Horváth, A. Pintér-Csordás, A. Vimi, M. Kunstár, T. Kemény: Experimental Comparison of the Behavior of E110 and E110G Claddings at High Temperature, *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium*, STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds., pp. 932-951, ASTM International, West Conshohocken, PA 2014.
- 40 Márton Király, Katalin Kulacsy, Erzsébet Perez-Feró, Zoltán Hózer, **Tamás Novotny**: High-temperature steam oxidation kinetics of E110G claddings, *Journal of Nuclear Materials*, 2016. Volume 475, pp. 27-36.

-
- 41 Erzsébet Perez-Feró, **Tamás Novotny**, Anna Pintér-Csordás, Mihály Kunstár, Zoltán Hózer, Márta Horváth, Lajos Matus: Experimental results on the breakaway oxidation of the E110 cladding alloy under high-temperature isothermal conditions, Progress in Nuclear Energy, 2016. Volume 93, pp. 89-95.
- 42 Cs. Győri, P. Van Uffelen, A. Schubert and J. van de Laar, Z. Hózer: Implementing Experimental Data on the Accidental Behaviour of the WWER Cladding Obtained at the AEKI in the TRANSURANUS Fuel Performance Code, 6th Int. Conf. on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Albena, September 2005.
- 43 Hózer Z., Matus L., Horváth L.-né, Pintérné Csordás A.: Összefoglaló az E110 ötvözet rideg-képlékeny átmenetere vonatkozó AEKI kísérletek eredményeiről, (2006), AEKI-FRL-2006-272-01/01, Kutatási jelentés
- 44 Hózer Zoltán: A rideg-képlékeny átmenetre vonatkozó kritérium származtatása az AEKI saját és a rendelkezésre álló külföldi mérések alapján, (2006), AEKI-FRL-2006-272-01/04, Kutatási jelentés
- 45 Slonszki Emese, Szabó Péter, Hózer Zoltán, **Novotny Tamás**: A szivárgó fűtőelemek belső terében keletkező hidrogén modellezése, (2015), MTA EK-FRL-2015-966-1-1-M0, Kutatási jelentés
- 46 Szabó Péter, Hózer Zoltán, Kulacsy Katalin, Somfai Barbara, Nagy Richárd, Burján Tibor, Baracska Varjú Ilona, Pintér Tamás: Numerical simulation of the telescope sipping of a leaking VVER fuel assembly, (2016) Annals of Nuclear Energy
- 47 David I. Schrire and John H. Pearce: Scanning electron microscope techniques for studying Zircaloy corrosion and hydriding, 10th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, 21-24 June, 1993, Baltimore, Maryland, 24 pages
- 48 Péter László, Fekete Éva, Pintérné Csordás Tóth Anna, Illés Levente, **Novotny Tamás**, Perezné Feró Erzsébet, Hózer Zoltán: Cirkónium mintadarabok elektrolitikus feltöltése hidrogénnel, (2017), MTA EK-FRL-2017-231-1-4-M0, Kutatási jelentés
- 49 S.K. Sinha: Hydrogen Charging and Studies of Hydrogen Induced Degradation Mechanisms in Long (500mm) Zirconium Alloy Pressure Tube Spool Piece, BARC HIGHLIGHTS Reactor Technology and Engineering, Mumbai (2007) pp. 202-205.
- 50 Oroszországi Föderáció Atomenergetikai Minisztériuma HIDROPRESS Kísérleti Tervezőiroda: Tökéletesített profilírozott üzemanyag bevezetésének a megalapozása a négyéves üzemanyag ciklusban, Jelentés a tervezési követelményekről, 213-PR-1630, 1998. június
- 51 Perezné Feró E., **Novotny T.**, Pintérné Csordás A.: Oxidréteg felhasadásának vizsgálata 800 és 1200 °C közötti tartományban, (2009), AEKI-FL-2009-255-01/01; OAH/NBI-ABA-15/09-M, Kutatási jelentés
- 52 J. V. Cathcart, R. E. Pawel, R. A. McKee, R. E. Druscel, G. J. Yurek, J. J. Cambell, and S. H. Jury, "Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies" ORNL/NUREG-17, Aug. 1977.
- 53 Z. Hózer, Cs. Győri: Derivation of LOCA Ductility Limit from AEKI Ring Compression Tests, SEGFSM Topical Meeting on LOCA Issues, ANL, May 2004, NEA/CSNI/R (2004) 19, pp. 179-201.

-
- 54 Z. Hózer, L. Matus, M. Horváth, L. Vasáros, Á. Griger, L. Maróti: Ring compression tests with oxidised and hydrided Zr1%Nb and Zircaloy-4 claddings, KFKI-2002-01/G
- 55 Perez-Feró, E, Vasáros, L., Győri, Cs., Windberg, P., Hózer, Z., Horváth, M.: (2005) Effects of oxidation and hydrogen uptake of E110 cladding oxidized in hydrogen rich steam atmosphere, QUENCH-11 Workshop, October 2005, Karlsruhe.
- 56 Z. Hózer, M. Horváth, M. Kunstár, L. Matus, I. Nagy, **T. Novotny**, E. Perez-Feró, A. Pintér-Csordás, N. Vér, A. Vimi, P. Windberg: Experimental simulation of the Paks-2 cleaning tank incident through separate effect and integral tests. Nuclear Engineering and Design, 2011. 241(3): pp. 573-581.
- 57 Zoltán Hózer, Márton Balaskó, Márta Horváth, Mihály Kunstár, Lajos Matus, Imre Nagy, **Tamás Novotny**, Erzsébet Perez-Feró, Anna Pintér, Nóra Vér, András Vimi, Péter Windberg: Quenching of high temperature VVER fuel after long term oxidation in hydrogen rich steam, Annals of Nuclear Energy 37 (2010) 71-82
- 58 Hózer Z, Maróti L, Matus L, Windberg P: Experiments With VVER Fuels to Confirm Safety Criteria, Proceedings of TOPFUEL 2001, Stockholm May 2001.
- 59 **Novotny, T.**, E. Perez-Feró, and L. Horváth, Hydrogenation and high temperature oxidation of zirconium claddings, 11th International conference on WVER fuel performance, modelling and experimental support. 2015: Varna (Bulgaria).
- 60 **Novotny, T.** and E. Perez-Feró: High temperature oxidation of hydrogenated E110G cladding. 18th International QUENCH Workshop. 2012. Karlsruhe (Germany).
- 61 **Novotny, T.** and E. Perez-Feró: E110 burkolat rideg-képlékeny átmenetének meghatározása egyoldalú gőz oxidáció alapján. Magyar Energetika, 2007. 15(5): pp. 110-112.
- 62 E. Perez-Feró, Z. Hózer, P. Windberg, I. Nagy, A. Vimi, N. Vér, L. Matus, M. Kunstár, **T. Novotny**, M. Horváth, Cs. Győri: Behavior of Zr1%Nb Fuel Cladding under Accident Conditions. in International LWR Fuel Performance Meeting / Top Fuel 2007., San Francisco, California (USA): American Nuclear Society.