

# Óbudai Egyetem

Doktori (PhD) értekezés



## **Atomerőművekben használt cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációja**

Készítette: Perezné Feró Erzsébet

Témavezető: Dr. Hózer Zoltán

**Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola**

Készült:  
Energiatudományi Kutatóközpont



2021. május

---

## Komplex vizsga bizottsága:

Elnök: Telegdi Judit DSc, professor emerita, ÓE

Tagok: Takács Erzsébet DSc, emeritus kutató professzor, MTA EK

Wojnárovits László DSc, emeritus kutató professzor, MTA EK

## Nyilvános védés bizottsága:

Elnök: Réger Mihály DSc, egyetemi tanár, ÓE

Opponensek: Telegdi Judit DSc, professor emerita, ÓE

Petrik Péter DSc, tudományos tanácsadó, EK

Titkár: Horváth Richárd PhD, egyetemi docens, ÓE

Tagok: Aszódi Attila PhD, egyetemi tanár, BME NTI

Groma István DSc, egyetemi tanár, ELTE TTK

Kulacsy Katalin PhD, EK

# Tartalomjegyzék

<b>1. RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE</b> .....	<b>5</b>
<b>2. BEVEZETÉS</b> .....	<b>7</b>
<b>3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1. Cirkónium ötvözetek a nukleáris iparban</b> .....	<b>9</b>
3.1.1. Ötvözőelemek hatása .....	9
3.1.2. Nióbiumot tartalmazó ötvözetek .....	12
<b>3.2. Fémek magas hőmérsékletű oxidációja</b> .....	<b>13</b>
3.2.1. Az oxidrétegek szerkezete.....	13
3.2.2. A cirkónium-oxid kialakulása .....	14
3.2.3. Az oxidáció kinetikája.....	16
3.2.4. Cirkónium oxidáció vízgőzben .....	18
3.2.5. A breakaway oxidáció sajátosságai és befolyásoló tényezői.....	22
3.2.6. Cirkónium oxidáció hidrogéndús vízgőzben.....	26
3.2.7. Cirkónium oxidáció nitrogéntartalmú közegben .....	27
<b>3.3. LOCA kritériumok</b> .....	<b>30</b>
<b>4. CÉLKITŰZÉSEK</b> .....	<b>33</b>
<b>5. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1. A kísérletekhez használt minták</b> .....	<b>34</b>
<b>5.2. Magas hőmérsékletű oxidációs tesztek</b> .....	<b>34</b>
5.2.1. Oxidációs berendezés.....	34
5.2.2. Kísérleti berendezés a breakaway oxidáció online követésére.....	36
5.2.3. Oxidációs tesztek tiszta vízgőzben.....	37
5.2.4. Oxidációs kísérletek a breakaway oxidáció online követésével.....	37
5.2.5. Oxidációs tesztek hidrogéndús vízgőzben .....	38
5.2.6. Oxidációs tesztek nitrogéntartalmú közegben.....	38
<b>5.3. Post-test vizsgálatok</b> .....	<b>39</b>
5.3.1. Optikai mikroszkópia .....	39
5.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia .....	40
5.3.3. Hidrogéntartalom meghatározás .....	41
<b>6. EREDMÉNYEK</b> .....	<b>42</b>
<b>6.1. A vízgőz atmoszféra hatása</b> .....	<b>42</b>
6.1.1. Az E110G és E110 ötvözet oxidációs viselkedésének összehasonlítása .....	42
6.1.2. Az E110 ötvözet vízgőzös oxidációja 1000 °C-on.....	44
6.1.3. Vízgőzben oxidált E110 minták oxidirétegének szerkezete .....	45
6.1.4. Következtetések .....	47
<b>6.2. A breakaway oxidáció vizsgálata</b> .....	<b>48</b>
6.2.1. Az online módszer ismertetése.....	48
6.2.2. Az eredmények reprodukálhatósága .....	51
6.2.3. Az E110 burkolat vízgőzös oxidációjának vizsgálata online módszerrel.....	51
6.2.4. Az E110G burkolat vízgőzös oxidációjának vizsgálata online módszerrel.....	54
6.2.5. Következtetések .....	55
<b>6.3. A hidrogéndús atmoszféra hatása</b> .....	<b>56</b>
6.3.1. Az E110 burkolat oxidációja hidrogéntartalmú vízgőzben .....	56

6.3.2. Az E110 burkolat hidrogénabszorpciója .....	59
6.3.3. Hidrogéndús vízgőzben oxidált E110 minták mikroszerkezete .....	61
6.3.4. Az E110G burkolat oxidációja hidrogéndús vízgőzben .....	63
6.3.5. Az E110G burkolat hidrogénabszorpciója .....	63
6.3.6. Következtetések .....	64
<b>6.4. A nitrogéntartalmú atmoszféra hatása .....</b>	<b>64</b>
6.4.1. Kísérletek 100% levegőben és vízgőz – levegő elegyben .....	65
6.4.2. Levegőt tartalmazó atmoszférában oxidált minták mikroszerkezete.....	68
6.4.3. Kísérletek vízgőz – nitrogén elegyben és tiszta nitrogénben .....	70
6.4.4. Nitrogént tartalmazó atmoszférában oxidált minták mikroszerkezete .....	75
6.4.5. Következtetések .....	78
6.4.6. Rövid kitekintés a legfrissebb szakirodalmi publikációkra .....	79
<b>7. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>	<b>80</b>
7.1. Eredményeim hasznosíthatósága.....	81
<b>8. TÉZISPONTOK.....</b>	<b>83</b>
<b>9. HIVATKOZÁSOK.....</b>	<b>85</b>
<b>10. KÖZLEMÉNYEK.....</b>	<b>92</b>
10.1. A tézispontokhoz kapcsolódó saját tudományos közlemények.....	92
10.2. További saját tudományos közlemények .....	93
<b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....</b>	<b>98</b>
<b>MELLÉKLETEK.....</b>	<b>99</b>
<b>NYILATKOZAT.....</b>	<b>111</b>

# 1. RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

AEKI	Atomenergia Kutatóintézet
ANL	Argonne National Laboratory
ASTM	American Society of Testing and Materials
BA	Breakaway tartomány
bcc	Body centered cubic (tércentrált köbös) kristályrács
BEI	Backscattered Electron Image (visszaszórt elektronkép)
$\Delta m/A$	Felületegységre eső tömegnövekedés
ECR	Equivalent Cladding Reacted (ekvivalens elreagált burkolat), valós oxidációfok
EDX	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (energiadiszperzív röntgenspektroszkópia)
EPRI	Electric Power Research Institute
Ga FIB	Gallium Focused Ion Beam (gallium fókuszált ionnyaláb)
hcp	Hexagonal close packed (hexagonális szoros illeszkedésű) kristályrács
KKÁT	Kiégett Kazetták Átmeneti Tárolója
LOCA	Loss of Coolant Accident (hűtőközegvesztéses baleset)
m/m%	Tömegszázalék
MTA EK	Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont
MTA KFKI	Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutatóintézet
n	mérési pontokra illesztett hatványfüggvény kitevője
PCT	Peak Cladding Temperature (maximálisan megengedhető burkolat hőmérséklet)
ppm	Part per million (az egész milliomod része)
SEI	Secondary Electron Image (másodlagos elektronkép)
SEM	Scanning Electron Microscopy (pásztázó elektronmikroszkópia)
SPP	Second Phase Particle (másodlagos kiválások)
STEM-HAADF	High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (nagy látószögű, körgyűrű alakú, sötét látóterű pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia)

TCD	Thermal Conductivity Detector (hővezetőképességi detektor)
TEM	Transmission Electron Microscopy (transzmissziós elektronmikroszkópia)
TEM-BF	Bright-Field Transmission Electron Microscopy (világos látóterű transzmissziós elektronmikroszkópia)
US NRC	US Nuclear Regulatory Commission (Amerikai Egyesült Államok Nukleáris Hatósága)
VVER	Водо-водяной энергетический реактор (szovjet gyártmányú nyomottvizes reaktor)
v/v%	Térfogatszázalék

## 2. BEVEZETÉS

A Föld népességének növekedése – az energiafelhasználás hatékonyságának javulása ellenére is – a globális energiafogyasztás növekedését valószínűsíti. A növekvő energiaigény kielégítésére olyan technológiákra van szükség, amelyek növelik az energiabiztonságot és az éghajlatváltozás káros következményeinek enyhítése érdekében alacsony a szén-dioxid-kibocsátásuk. Az atomenergia azon lehetőségek egyike, amelyek megfelelnek ezeknek az elvárásoknak. Elengedhetetlen követelmény azonban az atomerőművek biztonságos üzemeltetése, a lakosság és a környezet megóvása a radioaktív sugárzással szemben.

A fűtőelem-burkolat fontos szerepet tölt be az atomerőműben keletkező hasadási termékek környezetbe való kikerülésének megakadályozásában, normál és baleseti körülmények között egyaránt [1]. Burkolatként ezért olyan, speciálisan erre a célra kifejlesztett cirkónium ötvözeteket alkalmaznak, amelyek normál üzemi körülmények között rendkívül jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek és korrózióállóak. Üzemzavari és baleseti helyzetekben azonban magas hőmérséklet és oxidáló környezet is kialakulhat, ami kedvez a korróziónak és a fém nagymértékű elridegését, szélsőséges esetben törését idézheti elő.

Üzemzavari és baleseti körülmények között a burkolat oxidációja leginkább tiszta vízgőz atmoszférában játszódik le, például hűtőközegvesztéses baleset (LOCA- Loss of Coolant Accident) során. A magas hőmérsékleten bekövetkező cirkónium-vízgőz reakció eredményeképpen cirkónium-dioxid ( $ZrO_2$ ) és hidrogén képződik. A keletkezett hidrogén egy része a fémbe elnyelődik [2][3], ami nagymértékben hozzájárul a burkolat elridegéséhez. Bizonyos esetekben a fűtőelem-burkolat környezetében hidrogéndús vízgőz atmoszféra is létrejöhet. Ilyenkor a burkolat jelentős mennyiségű hidrogént abszorbeálhat a környezetéből (pl. a paksi atomerőmű 2. blokki tisztítótartályának üzemzavaránál) [4]. Olyan baleseti helyzet is kialakulhat, amikor a burkolatanyagok levegőben, ill. vízgőz – levegő elegyben történő oxidációja megy végbe (pl. a pihentető medence<sup>1</sup> hűtővíz kimaradásos üzemzavara esetén vagy a reaktor leállításakor, a reaktortartály fedelének eltávolítása után). Kis valószínűséggel ugyan, de a fűtőelem-

---

<sup>1</sup> A kiegészített (elhasznált) fűtőelemeket a reaktorból történő eltávolítás után még több évig intenzíven hűteni kell, ezért az atomerőműben lévő vizes, úgynevezett pihentető medencében helyezik el. Ekkor már nem történik nukleáris láncreakció csak a radioaktív bomlásokból szabadul fel hő. A pihentetési időszak leteltével a fűtőelemkazetták szállíthatóvá válnak és átkerülnek a Kiegészített Kazetták Átmeneti Tárolójába (KKÁT).

burkolat nitrogénnel vagy nitrogént tartalmazó vízgőzzel is kölcsönhatásba kerülhet a hidroakkumulátorok<sup>2</sup> meghibásodása folytán.

Az atomenergia biztonságos alkalmazásának érdekében részletes ismeretekkel kell rendelkezünk azokról a fizikai és kémiai folyamatokról, amelyek akár normál üzemi, akár üzemzavari vagy baleseti körülmények között végbemehetnek a fűtőelemek burkolatát képező fémötvözetekben. Ilyen folyamat például a burkolat fentiekben említett magas hőmérsékletű korróziója (oxidációja) és hidrogénfelvétele.

Noha világszerte számos kísérletet folytattak a cirkónium ötvözetek oxidációjával kapcsolatban és korábban az MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézetben (AEKI) is végeztek ilyen típusú vizsgálatokat [2][3][5], időközben új cirkónium ötvözetek jelentek meg, valamint a vizsgálatukhoz alkalmazott módszerek is fejlődtek, ami indokoltá tette új kísérletsorozatok végrehajtását.

PhD dolgozatom alapját az Energiatudományi Kutatóközpont Fűtőelem és Reaktoranyagok Laboratóriumában (2004-től napjainkig) végzett tudományos kutatómunkám képezte. Ennek során a paksi atomerőműben jelenleg használt E110 és a 2020 őszén bevezetésre került E110G típusú, 1% nióbbiumot tartalmazó cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációjával foglalkoztam. Értekezésem gerincét az üzemzavari vagy baleseti helyzetekben létrejövő, különböző oxidáló atmoszférákban lezajló folyamatok tanulmányozása alkotja.

---

<sup>2</sup> Az aktív zóna üzemzavari hűtésére szolgáló tartályok (4 db), amelyekben bórsavas vizet tárolnak. A tartályokból nagynyomású nitrogénpárna juttatja a vizet a reaktorba, ha a primerkörben a nyomás a hidroakkumulátorok nyomása alá csökken. A passzív biztonsági rendszer részét képezik.



### 3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

#### 3.1. *Cirkónium ötvözetek a nukleáris iparban*

A cirkóniumot (Zr) – kiváló korrózióállósága miatt – széles körben alkalmazzák olyan területeken, ahol agresszív anyagoknak (savak, lúgok, sóoldatok) van kitéve, pl. vegyipari berendezések, tartályok, szivattyúk szerkezeti anyagaként [6]. Legfőbb felhasználója azonban a nukleáris ipar, ahol vízhűtésű reaktorok fűtőelemeinek burkolataként, kazetták szerkezeti elemeiként és távtartórácsként alkalmazzák [7].

A cirkónium ötvözeteket azért részesítették előnyben a rozsdamentes acél burkolattal szemben, mert jó mechanikai tulajdonságaik mellett magasabb hőmérsékleten is korrózióállóak, intenzív sugárzás hatására sem veszítik el integritásukat és nem nyelik el a nukleáris reakcióhoz szükséges neutronokat [8]. Az egyébként szintén jó korróziós és magas hőmérsékleti szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező nikkelt- vagy titánötvözetek nem bizonyultak megfelelőnek nukleáris felhasználásra nagy neutronabszorpciós hatáskeresztmetszetük miatt. A nukleáris célra szánt ötvözeteknek speciális elvárásoknak kell megfelelniük, például a cirkóniumtartalmú ásványokban előforduló, neutronelnyelő tulajdonságú hafniumot el kell távolítani. A burkolatok hafniumtartalma nem haladhatja meg a 100 tömeg ppm értéket [9][10].

A hafnium (Hf) eltávolításának fontossága már az 1950-es években megállapítást nyert. Azonban az, hogy a cirkóniumnak "a lehető legtisztábbnak" kell lennie, korántsem volt elegendő. A rendkívül tiszta cirkónium oxidációs viselkedése magas hőmérsékletű vízben és gőzben ellentmondásosnak bizonyult, amit a kisebb szennyeződéseknek tulajdonítottak. Különösen a gyártás során felvett nitrogén (N) korrózióra gyakorolt hatása volt kimutathatóan negatív. Ezt követően kezdték el vizsgálni a különböző ötvözőelemek hatásait [11][12].

##### 3.1.1. **Ötvözőelemek hatása**

A cirkóniumot alacsony neutronbefogási hatáskeresztmetszettel rendelkező elemekkel ötvözték, mint pl. ón (Sn), oxigén (O) és nióbbium (Nb), míg bizonyos átmeneti fémeket, pl. a vasat (Fe), a krómot (Cr) és a nikkelt (Ni) meghatározott koncentrációig (0,5 m/m% alatt) elfogadhatónak ítélték.

Az oxigént azért adták a Zr-alapú ötvözetekhez, hogy növeljék a folyáshatárt. Az ón jó korróziógátló és hatékonyan megakadályozza a nitrogén felvételét. Ezenkívül az Sn a

mechanikus tulajdonságokra is hatással van, mivel növeli a Zr-alapú ötvözetek folyáshatárát és fenntartja a jó kúszási tulajdonságokat. A nióbiumnak az ónhoz hasonló jótékony hatásai vannak, például ellensúlyozza a nitrogén, a titán és egyéb szennyeződések káros hatásait és lényegesen csökkenti a hidrogén abszorpcióját. A nióbiium előnyösen hat a mechanikai tulajdonságokra és nem mellesleg a Nb-tartalmú ötvözetek paraméterei hőkezeléssel nagymértékben változtathatók. A krómmal való ötvözés nemcsak a korrózióállóság növelésére szolgál, hanem fokozza a kúszásállóságot és jelentősen javítja a Zr-alapú ötvözetek szakítószilárdságát. Ezen felül úgy tűnik, hogy a  $Zr(Fe,Cr)_2$  kiválások pozitív, míg a Ni negatív hatással van az ötvözet hidrogén felvételére, így ez utóbbi mennyisége egy megengedett határon belül kell maradjon [13].

Az atomreaktorokban használt ötvözetek jellemzőinek és viselkedésének folyamatos javítása érdekében az ötvözőelemek hatásainak kutatása jelenleg is tart [14][15][16][17][18]. Ezek a hatások nagyon összetettek, megértésük napjainkban is kihívás elé állítja a szakembereket. Az ötvözetek tulajdonságai ugyanis nemcsak az ötvözők és szennyezők típusával és mennyiségével vannak összefüggésben, hanem az egyes elemek egymáshoz viszonyított arányával, valamint a másodlagos fázis kiválások (SPP) méretével és a mátrixban való eloszlásával is. A másodlagos kiválások mérete és eloszlása függ a burkolat gyártási körülményeitől, a megmunkálási hőmérséklettől és alakításoktól, továbbá a végső hőkezelésektől. Ezek a kiválások erősen módosítják a besugárzás okozta méretnövekedés<sup>3</sup> mértékét és hatással vannak az ötvözet korróziós viselkedésére és hidrogénfelvételére is [19][20][21].

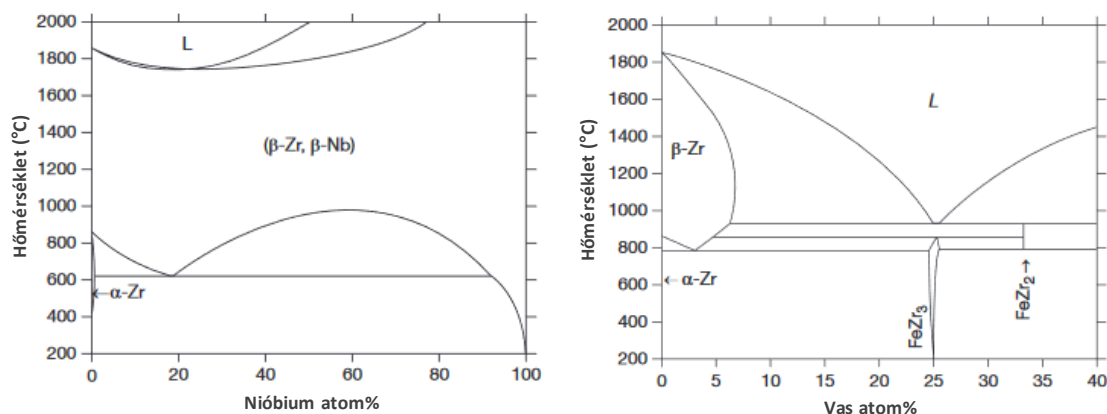
A tiszta cirkóniumnak két allotróp módosulata van, a szobahőmérsékleten stabil hexagonális szoros illeszkedésű (hcp)  $\alpha$ -Zr és a 865 °C felett stabil tércentrált köbös (bcc) szerkezetű  $\beta$ -Zr fázis [21]. Ezenkívül kétfázisú ( $\alpha+\beta$ ) rendszer is létezik a 850 °C– 950 °C hőmérsékleti tartományban a Zr-alapú ötvözetekben. Ezek az ötvözetek normál üzemi hőmérsékleten (400 °C alatt) alfa fázisban maradnak. Üzemzavari vagy baleseti körülmények között azonban lehetséges, hogy fázisátmenet következik be [13].

Az ötvözőket megkülönböztethetjük aszerint, hogy az  $\alpha$ -fázist vagy a magas hőmérsékleti  $\beta$ -fázist stabilizálják. Bizonyos ötvözőelemek növelik az alfa-béta fázisátalakulás hőmérsékletét ( $\alpha$ -stabilizátorok), pl. az alumínium (Al), a szén (C), a nitrogén, az oxigén és az ón. Más elemek, mint pl. a nióbiium, a vas, a króm, a nikkel és a

---

<sup>3</sup> Az anyagban fellépő sugárkárosodás (pont hibák megjelenése és diszlokációk kialakulása), továbbá a fő és segédötvtözők átrendeződése okozza [9].

hidrogén csökkentik ezt a hőmérsékletet ( $\beta$ -stabilizátorok). A  $\beta$ -stabilizátorok lehetnek a  $\beta$ -fázissal teljesen elegyedők (pl. Nb) vagy eutektoid rendszert képezők (pl. Fe, Cr és Ni) [22][23][24]. Az 1. ábra szemlélteti a cirkónium-nióbium és a cirkónium-vas rendszer fázisdiagramjait.



1. ábra: Zr-Nb és Zr-Fe rendszer fázisdiagramjai [25]

A nióbium oldhatósága az  $\alpha$ -cirkóniumban kb. 0,5 tömeg%-ra korlátozódik, így a nióbiumtartalmú ötvözetekben található nióbium egy része másodlagos kiválásként ( $\beta$ -Nb) van jelen. A vas, a króm és a nikkel a cirkónium ötvözetekben alkalmazott koncentrációban teljesen oldódnak a  $\beta$ -fázisban. Az  $\alpha$ -fázisban azonban oldhatóságuk nagyon alacsony (pl. vas esetében 120 ppm), ezért könnyen kicsapódhatnak SPP formájában. Tiszta binér rendszerekben különféle fázisokat kapunk pl.  $ZrFe_2$ ,  $ZrCr_2$ ,  $Zr_2Fe$  vagy  $Zr_2Ni$ . Zircaloy ötvözetekben a vas helyettesíti a megfelelő átmeneti fémeket, így  $Zr(Cr, Fe)_2$  és  $Zr_2(Ni, Fe)$  intermetallikus vegyületek jelennek meg [21][25]. A Zr1%Nb ötvözetekben a  $\beta$ -Nb mellett gyakran előforduló másodlagos kiválások a  $Zr_2Fe$  és  $ZrFe_2$  változatok [26].

Mivel a cirkónium ötvözetek kémiai összetételének és mikroszerkezetének kis változásai is jelentős hatással vannak az ötvözet tulajdonságaira, ezért mindegyik fűtőelemgyártó speciális ötvözet összetételt és saját hőkezelési eljárást dolgoz ki [21].

A fő ötvözőket tekintve, a nukleáris célokra kifejlesztett kereskedelmi cirkónium ötvözetek három nagy csoportba sorolhatók:

1. Ón tartalmú ötvözetek, pl. a nyugati típusú forralóvízes reaktorokban használt Zircaloy-2 és a nyomottvízes reaktorokban használatos Zircaloy-4

2. Nióbium tartalmú ötvözetek, pl. az orosz típusú VVER reaktorok E110 burkolatanyaga, illetve a francia M5<sup>TM</sup>
3. Ónt és nióbiumot egyaránt tartalmazó ötvözetek, pl. az újabb fejlesztésű, nyugati típusú ZIRLO<sup>TM</sup> vagy az orosz E635 szerkezeti anyag

### 3.1.2. Nióbiumot tartalmazó ötvözetek

Az 1. táblázat mutatja néhány nióbiumtartalmú fűtőelem-burkolat, illetve szerkezeti anyag ötvözőit és szennyezőit, összehasonlítva az egyik leggyakrabban alkalmazott óntartalmú burkolattal, a Zircaloy-4-gyel.

1. táblázat: Nióbiumot tartalmazó ötvözetek és a Zircaloy-4 ötvöző és szennyező elemei

	E110 [25][27]	E125 [25]	M5 [25][28]	E635 [25]	Zirlo [25][29]	E110G* [27][72]	Zircaloy-4 [25][30]
<b>Nb (%)</b>	<b>1</b>	<b>2,5-2,6</b>	<b>0,8-1,2</b>	<b>1</b>	<b>0,9-1,13</b>	<b>1</b>	-
<b>Sn (%)</b>	-	-	-	<b>1,2</b>	<b>0,9-1,2</b>	-	<b>1,2-1,7</b>
Mg (tömeg ppm)	0,5					1,5	20
Al (tömeg ppm)	0,5					10	75
Si (tömeg ppm)	1,0					35	120
Cr (tömeg ppm)	10					30	700-1300
Mn (tömeg ppm)	0,1					5	-
Fe (tömeg ppm)	45		≤ 500	3500	1000	500	1800-2400
Ni (tömeg ppm)	15					15	70
Cu (tömeg ppm)	0,5					5	50
Hf (tömeg ppm)	100		≤ 100			10	100
O (tömeg ppm)	500-700	400-700	1100-1600	500-700	900-1200	820	1000-1400

\* Az E110G ötvözetet orosz publikációkban más névvel is illetik (pl. E110-WCh), de az első értesüléseink szerint az orosz Gubka (szivacs) szóból eredően E110G néven szerepelt [16].

A paksi atomerőmű fűtőelempálcáinak burkolataként jelenleg használt E110 ötvözet elektrolitikus- és jodidos eljárással előállított cirkónium keverékből készül. A jodidos, ún. "van Arkel-de Boer" eljárás során az illékony cirkónium-tetrajodidot (ZrI<sub>4</sub>) vékony, izzó (1500 °C) volfrámszállra juttatják, ahol termikus bomlást szenved és a cirkónium fém a volfrámra rakódik. Az elektrolitikus eljárás lényege, hogy kálium-hexafluoro-cirkonátot (K<sub>2</sub>[ZrF<sub>6</sub>]) kevernek össze olvadt alkálifém-sókkal (pl. KCl, NaCl vagy KCl-NaCl keverék) és az olvadékból válik ki a cirkónium. A gyártási eljárásból adódóan a kapott fém

halogén szennyezőket, legfőképpen fluort (F) tartalmaz, ami kedvezőtlen hatást gyakorol a cirkónium korrózióállóságára [31].

Az újabb fejlesztésű E110G ötvözet Kroll eljárással gyártott szivacsos szerkezetű cirkóniumot és szintén jodidos módszerrel előállított fémet tartalmaz. A nyugaton használatos Kroll folyamat során a cirkónium-tetrakloridot ( $ZrCl_4$ ) magnéziummal (Mg) redukálják, majd a Mg-ot vákuumos eljárással eltávolítják. A cirkónium a Kroll eljárás során elsősorban magnéziummal szennyeződik, ami elnyomja az oxidációra való hajlamot [31]. Meg kell jegyezni azonban, hogy az előbbi megállapítás nem az E110G, hanem a szintén 1% Nb-ot tartalmazó M5 cirkónium ötvözet vizsgálata alapján született.

### **3.2. *Fémek magas hőmérsékletű oxidációja***

A fémek és ötvözeteik reakcióba léphetnek környezetükkel, amely lehet a természetes légkör vagy a szerkezeti anyagot körülvevő folyékony vagy gáznemű anyag. Különböző korróziós folyamatok elindulhatnak már szobahőmérsékleten is [32].

Ha a fémet magas hőmérsékleten oxidáló gáznak teszik ki, akkor a korrózió a gázzal való közvetlen kémiai reakció útján, folyékony elektrolit jelenléte nélkül játszódik le. Ekkor a fém oxidációja és az oxidáló komponens redukciója egy lépésben, térben nem elkülönülve zajlik. Az ilyen típusú korróziót magas hőmérsékletű oxidációnak vagy száraz korróziónak nevezik. [33].

#### **3.2.1. Az oxidrétegek szerkezete**

A magas hőmérsékleten történő oxidáció általában oxidréteg kialakulását eredményezi az oxidálódó fém felületén. A keletkezett rétegnek meghatározó szerepe van a további oxidációval szembeni védőképesség szempontjából. Az oxidrétegek szerkezetük alapján lehetnek védő- vagy nem védő rétegek. Ha a képződött oxid tömör, jól záró réteget alkot, az elválasztja a fémet az oxidáló közegtől, így gátolja az oxigén eljutását a fém felületéhez. Ezzel szemben a nem védő, laza, porózus felépítésű réteg lehetővé teszi az oxigén hozzáférését a fémhez. Az oxidréteg típusa a Pilling-Bedworth arány (az oxid és a fém moláris térfogatának aránya) alapján határozható meg.

$$R_{PB} = V_{oxid} / V_{fém}$$

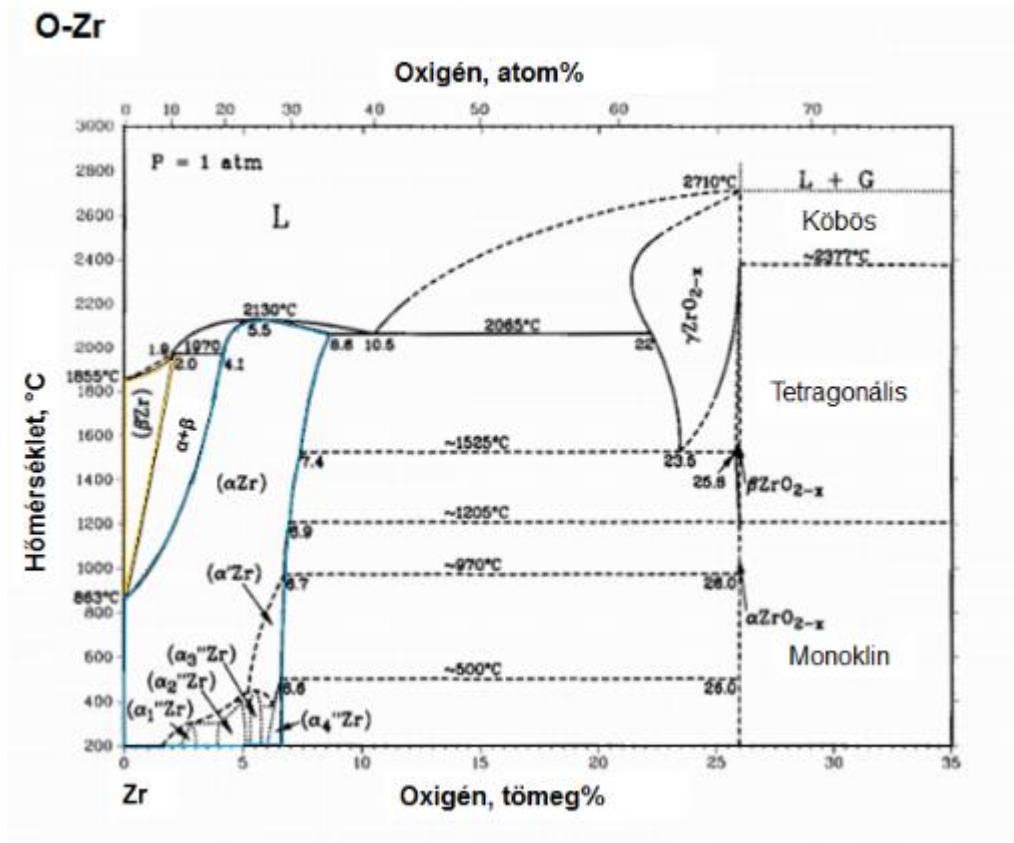
Amennyiben az oxid térfogata kisebb, mint a fém térfogata, összefüggő védőréteg nem tud kialakulni [33]. Ha az  $R_{PB}$  arány 1 és 2 közötti érték, akkor kialakulhat egy igen jó védőhatással rendelkező réteg, ami nem válik le. (A Pilling-Bedworth arány  $ZrO_2/Zr$  rendszer esetében 1,56.) Ellenben ha ez az arány túl nagy ( $>2$ ), a fejlődő oxidrétegben nyomófeszültség léphet fel, ami a réteg repedéséhez és leválásához vezethet [34].

Az oxid növekedése során egyéb okok is feszültséget generálhatnak (pl. a fémekben jól oldódó oxigén, az ötvözetek fázisváltozásai, az oxid kristályszerkezeti változásai, az oxid és a fém hőtágulási együtthatóinak különbségei, a felületek geometriája) és ezek közül bármelyik, illetve ezek kombinációja is eredményezheti az oxidréteg leválását [35][36].

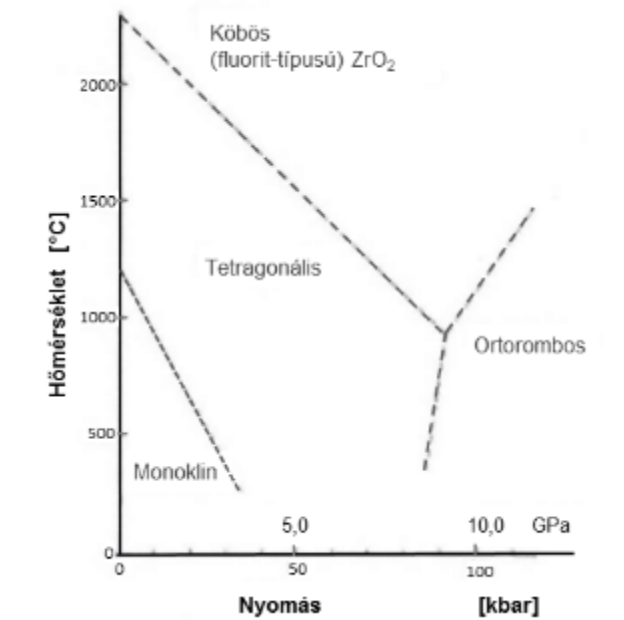
### 3.2.2. A cirkónium-oxid kialakulása

Cirkónium és oxigén jelenlétében a hőmérséklettől és az oxigéntartalomtól függően különböző fázisok jöhetnek létre. A magas hőmérsékleten stabil  $\beta$ -Zr fázisban az oxigén oldhatósága meglehetősen kicsi, kb. 0,9 tömeg%. Az  $\alpha$ -Zr azonban akár 7 tömeg% mennyiségű oxigént is képes oldani, és  $\alpha$ -Zr(O), ún. oxigén-stabilizált  $\alpha$ -fázis jön létre [37][38]. Az oxigén arányának további növekedésével a fém-oxid határfelület közelében az  $\alpha$ -Zr(O) fázis és szub-sztöchiometrikus oxidok ( $ZrO_{2-x}$ ) egyszerre vannak jelen, majd  $\approx 26$  tömeg% oxigéntartalomnál sztöchiometrikus  $ZrO_2$  jön létre. A  $ZrO_2$  – a hőmérséklettől és a nyomástól függően – három kristályszerkezeti formában fordulhat elő: monoklin, tetragonális és köbös. Légköri nyomáson, 1200 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten a monoklin módosulat a stabil, 2370 °C felett a köbös (egészen a cirkónium-dioxid olvadáspontjáig), a kettő között pedig a tetragonális kristályszerkezet kialakulása jellemző. Noha a monoklin-tetragonális fázisátalakulási hőmérséklet stresszmentes, sztöchiometrikus  $ZrO_2$  esetében  $\approx 1200$  °C, a tetragonális fázis alacsonyabb hőmérsékleteken (akár szobahőmérsékleten) is stabilizálódhat, sztöchiometrikustól eltérő összetétel, szennyeződések (pl. Ca és Mg) és nyomófeszültség következtében [39]. Nagyobb nyomáson tehát a tetragonális módosulat alacsonyabb hőmérsékleten is létrejöhethet.

A Zr-O rendszer, illetve a  $ZrO_2$  fázisdiagramját a 2. ábra és a 3. ábra mutatja. Az ötvözők jelenléte elősegíti a heterogén kristályszerkezet kialakulását.

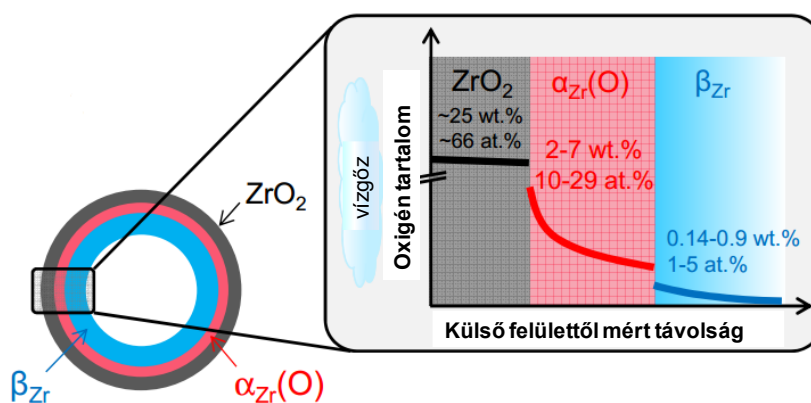


2. ábra: Kétkomponensű Zr-O rendszer fázisdiagramja légköri nyomáson [37][40]



3. ábra: A  $\text{ZrO}_2$  fázisdiagramja [41]

A 4. ábra cirkónium ötvözetből készült cső külső oxidációjakor keletkező  $ZrO_2$  és  $\alpha$ -Zr(O) fázisok, illetve a  $\beta$ -Zr fázis oxigéntartalmát szemlélteti a külső felülettől mért távolság függvényében. A cső külső palástján közel sztöchiometrikus  $ZrO_2$  képződik. A magas hőmérsékletű oxidáció során az oxigén jelentős része diffundál a fémen keresztül, ami a fémes  $\beta$ -Zr-fázis átalakulását idézi elő egy közbenső, legfeljebb 7 tömeg% oxigént tartalmazó  $\alpha$ -Zr(O) fázissá [38].



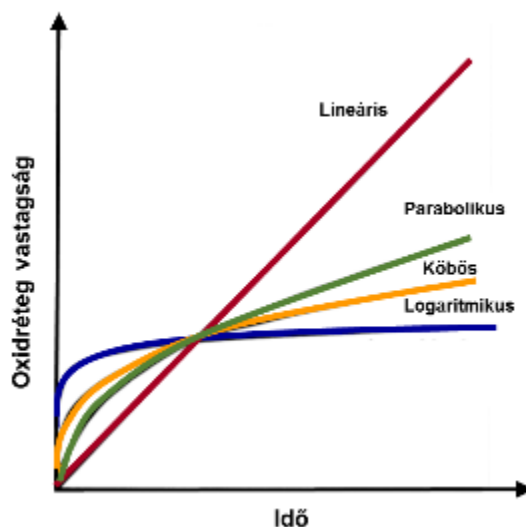
4. ábra: Cirkónium ötvözet egyoldalú, magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációjakor keletkező fázisok oxigéntartalma [38]

### 3.2.3. Az oxidáció kinetikája

Az oxidáció időbeli lefutását tekintve, a kezdeti oxidréteg növekedés általában nagyon gyors. Ha az oxid nem porózus szilárd anyag és teljes mértékben lefedi a fém felületét, akkor a reakciósebesség egy bizonyos vastagság elérése után csökken, mert a reaktív anyagok transzportja az oxidrétegen keresztül sebességhatározóvá válik. A későbbiekben a korrózió sebessége ennek a szállítási mechanizmusnak a részleteitől függ [33].

A fémek állandó hőmérsékletű oxidációja során az oxidréteg vastagsága (vagy a képződött oxid tömege) az idő függvényében leggyakrabban logaritmikus, parabolikus, lineáris és bizonyos esetekben köbös törvényszerűség szerint változik, amit az 5. ábra mutat. Az oxidáció előrehaladtával azonban változások történhetnek a korróziós mechanizmusban, amit a keletkező oxid összetételének vagy szerkezetének változása is előidézhet. A magas hőmérsékleten zajló oxidációs folyamatok így eltérhetnek a fent említett sebességi törvényektől vagy több törvény kombinációjával írhatók le [42].





5. ábra: Különböző sebességi törvényt követő oxidációk kinetikai görbéi [33]

A logaritmikus kinetikával leírható oxidáció gyors kezdeti reakciót mutat, ami az idő múlásával elhanyagolhatóvá válik. A fémek túlnyomó része ezt a törvényt követi, amikor alacsony hőmérsékleten és alacsony nyomáson oxidálódnak, illetve ilyen kinetika jellemző a nemesfémek magas hőmérsékleten történő oxidációjára is [32].

Ha a sebességet korlátozó folyamat a diffúzió, akkor a kinetika általában parabolikus sebességi törvénnyel írható le. E törvény szerint az oxid növekedése folyamatosan csökkenő oxidációs sebességgel történik, azonban a fém károsodása még hosszú idő után sem szűnik meg. A legtöbb, iparban alkalmazott ötvözet magas hőmérsékletű oxidációja parabolikus kinetikával jellemezhető [36].

Ha az oxid nem takarja teljesen a fém felületét (pl. porózus szerkezetű vagy elpárolog), akkor lineáris kinetika várható [33]. Ilyenkor az oxidréteg képződése egyenesen arányos az idővel, ami azt jelenti, hogy a reakció olyan gyors, hogy a fém szinte azonnal reagál a vele érintkezésbe kerülő oxigénnel, mert a képződött oxid a további oxidációt nem gátolja. Magas hőmérsékleten történő oxidáció esetén, a hosszú ideig tartó parabolikus viselkedést követően hirtelen megjelenő lineáris viselkedés megerősíti, hogy az oxidrétegben repedés vagy rétegleválás következett be [32].

Néhány fémnél az oxid köbös törvény szerint növekszik, azonban az ilyen viselkedés általában rövid expozíciókra korlátozódik [42]. A titán köbös oxidációját – az oxigén titánban való magas oldhatóságára tekintettel – az oxigénben gazdag külső titán rétegen

keresztüli diffúzióval értelmezték. Mivel a cirkóniumnak is nagy az oxigénoldó képessége, valószínűsítették, hogy a cirkónium és a titán oxidációi hasonló mechanizmust követnek. Úgy vélték, hogy a cirkónium oxidációja egyes esetekben azért nem tartja be az egyszerű parabolikus sebességi törvényt, mert az oxidációs kinetikát bonyolítja az oxigén oldódása a cirkónium külső rétegében [43]. Hasonló megállapítást tettek más szerzők is, akik a cirkónium vagy hafnium oxidációjánál bizonyos körülmények között tapasztalt köbös kinetikát a diffúziógátolt oxidréteg képződés és az oxigén fémbe történő oldódásának kombinációjával magyarázták [42].

### 3.2.4. Cirkónium oxidáció vízgőzben

Hűtőközegvesztéses baleset (LOCA) esetén az egyik legfontosabb folyamat a cirkónium ötvözet vízgőzzel történő exoterm reakciója magas hőmérsékleten. A reakció során a cirkónium cső külső felületén oxidréteg képződik és hidrogén szabadul fel az (1) reakcióegyenlet szerint. A fejlődő hidrogénnek azonban csak egy része távozik el a fém felületéről, másik részét a cirkónium abszorbeálja [44].



A cirkónium oxidációja és hidrogénfelvétele a fűtőelem rudak kedvező mechanikai tulajdonságainak elvesztésével, szélsőséges esetben akár a rudak sérülésével is járhat. Ezért a különböző cirkónium ötvözetek magas hőmérsékleti oxidációjának vizsgálata számos nukleáris energetikai kutatás tárgyát képezi. Sok publikáció foglalkozik az ón tartalmú ötvözetek és a vízgőz közötti reakció kinetikájának tanulmányozásával, valamint a létrejövő oxidréteg felépítésével [45][46][47][48][49][50][51]. Kevésbé kiterjedt szakirodalma van a nióbbiumot tartalmazó orosz típusú ötvözetek oxidációjának, jóllehet az utóbbi években egyre több, az E110 burkolatra vonatkozó kutatási eredmény válik elérhetővé [39][52][53][54][55][56][57].

A magas hőmérsékleten, korlátlan mennyiségű vízgőz jelenlétében lejátszódó, összefüggő oxidréteg képződésével járó cirkónium-vízgőz reakció diffúzió kontrollált [48][58], ezért a folyamat előrehaladása az idő négyzetgyökével arányos (2).

$$\frac{\Delta m}{A} = k \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

Ahol:

$\Delta m/A$  – oxidált minta felületegységére eső tömegnövekedés ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),

$k$  – reakciósebességi állandó ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ )

$t$  – oxidációs idő (s)

Megjegyzendő, hogy a fűtőelem-burkolatok oxidációjának mértékét nemcsak a felületegységre eső tömegnövekedéssel, hanem az ECR (Equivalent Cladding Reacted) értékkel is meg lehet adni. Az ECR érték azt mutatja meg, hogy a cirkónium kiindulási tömegének hány százaléka alakult át cirkónium-dioxidá.

$$\text{ECR} = \frac{M_{\text{Zr}} \cdot \Delta m}{M_{\text{O}_2} \cdot m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Ahol:

$M_{\text{Zr}}$  – a cirkónium moláris tömege (91,2 g/mol),

$M_{\text{O}_2}$  – az oxigén moláris tömege (32,0 g/mol)

$\Delta m$  – a cirkónium minta oxidáció utáni tömegnövekedése (g)

$m_i$  – a cirkónium minta oxidáció előtti tömege (g)

A vízgőzös oxidáció a legtöbb kémiai folyamathoz hasonlóan hőmérsékletfüggő, sebessége a hőmérséklettel növekszik. A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyenlettel (4) írható le.

$$k = A \cdot e^{-Q/RT} \quad (4)$$

Ahol:

$A$  – pre-exponenciális tényező (frekvenciafaktor),

$Q$  – reakcióra jellemző aktiválási energia (J/mol)

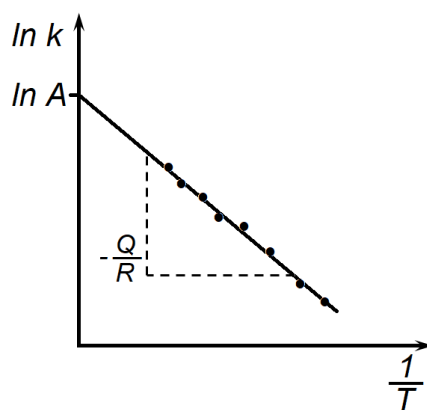
$R$  – egyetemes gázállandó = 8,314 J/(mol·K)

$T$  – hőmérséklet (K)

Az aktiválási energia határozza meg, hogy milyen erősen függ a sebességi együttható a hőmérséklettől. Minél nagyobb a reakcióra jellemző aktiválási energia, annál meredekebben változik a reakciósebességi állandó a hőmérséklettel [59]. Az aktiválási energia és a pre-exponenciális tényező kísérletileg meghatározható. Ha a különböző hőmérsékleteken meghatározott sebességi együtthatók természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében, akkor az (5) összefüggés alapján kapott és a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből Q és A értéke megállapítható (6. ábra).

Az Arrhenius-egyenes meredekségének változása az oxidáció mechanizmusának változását jelzi. A reakció előrehaladtával ugyanis módosulhat az oxidréteg szerkezete, összetétele, ami előidézheti a reakció sebességmeghatározó lépésének megváltozását, továbbá az ötvözőelemek eltérő oxidációja és számos egyéb tényező is szerepet játszhat a domináns mechanizmus kialakulásában.

$$\ln k = \ln A - Q/RT \quad (5)$$



6. ábra: A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggését mutató Arrhenius-egyenes [59]

A tömegnövekedés időbeli változását leíró egyenletek segítségével – az arra érvényes hőmérséklet-tartományon belül – üzemzavari vagy baleseti helyzetekre is megbecsülhető az oxidáció mértéke. A leggyakrabban alkalmazott oxidációs korrelációk (Baker-Just és Cathcart-Pawel) a Zircaloy-4 ötvözetre vonatkoznak [45][47].

Nióbiumtartalmú cirkónium ötvözetre Solyany közölt oxidációt leíró egyenletet (6) [60], ami az általam vizsgált hőmérséklet-tartományban meglehetősen konzervatívnak számít.

$$k = 920 \cdot \exp\left(-\frac{10410}{T}\right) \quad (6)$$

Az MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézetben szintén alkottak egy E110 burkolatra vonatkozó, 800 és 1500 K között érvényes oxidációs korrelációt (7) [61]. A különböző oxidációs korrelációk felállítását az indokolta, hogy egyfelől a hasonló összetételű ötvözetek oxidációs kinetikája is jelentősen eltérhet, másfelől – egységes mérési módszer hiányában – a különböző laboratóriumok által végrehajtott oxidációs tesztek eredményei között is adódhatnak eltérések.

$$k = 658 \cdot \exp\left(-\frac{10200}{T}\right) \quad (7)$$

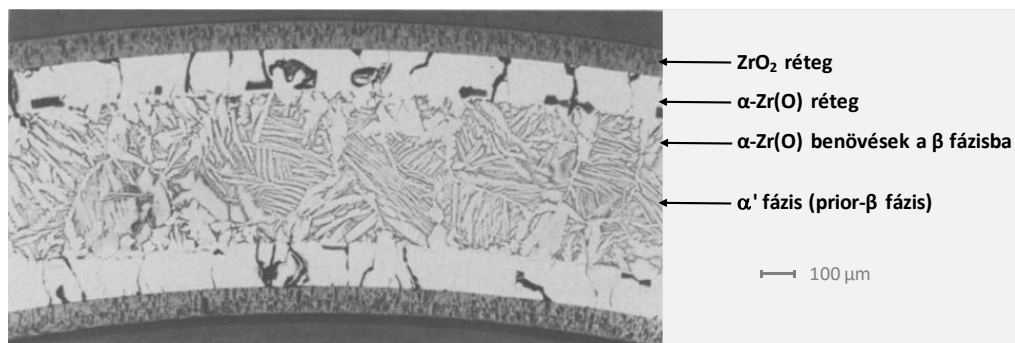
Vízgőzös oxidáció hatására a fémekben anyagszerkezeti változások következnek be. Cirkóniumot az  $\alpha \rightarrow \beta$  allotróp átmenetet meghaladó hőmérsékleten, cirkónium ötvözeteket pedig az  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  átalakulási hőmérséklet felett, vízgőzben oxidálva egy külső cirkónium-dioxid réteg, egy közbülső magas oxigéntartalmú réteg (amelyet  $\alpha$ -Zr formában stabilizál a magas oxigéntartalom), alatta pedig egy  $\beta$  réteg képződik [48][58]. Az oxidált burkolatokról készült metallográfiai felvételeken (7. ábra, 8. ábra) nyomon követhető a réteges szerkezet. A belső prior- $\beta$  (korábbi  $\beta$ ) réteg a magas hőmérsékletű oxidáció során  $\beta$ -fázisban volt és ugyan a lehűtés hatására visszaalakult  $\alpha$ -fázissá, a csiszolati képén még látszik a „befagyott” nagyszemcsés szerkezet. (A továbbiakban, a dolgozatomban található metallográfiai felvételeken a prior- $\beta$  szerkezeteket az egyszerűség kedvéért  $\beta$ -fázisnak nevezem). Felhasadt burkolat<sup>4</sup> oxidációjakor, a külső és belső oxidrétegek felől induló  $\alpha$  réteg radiális irányban több helyen is benyúlik a  $\beta$  rétegbe. Az  $\alpha$  réteg átlagos vastagsága és a benövés mértéke az oxidáció előrehaladtával növekszik, miközben a  $\beta$  réteg

---

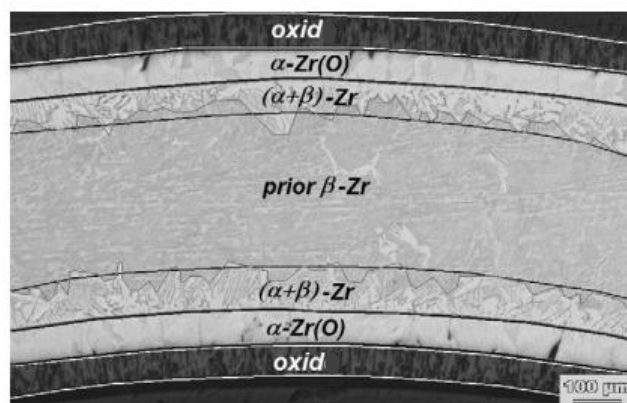
<sup>4</sup> Üzemzavar során a fűtőelem-pálcákban kialakuló nagy belső nyomás hatására a fűtőelem-burkolat képlékeny deformációt (felfúvódás) követően felhasadhat és integritása megszűnhet. (Nem azonos az oxidréteg felhasadásával.)

vékonyodik. Ez is szerepet játszik a burkolat elridegedésében, hiszen a burkolat képlékenységét az ép  $\beta$ -fázis biztosítja.

A 7. ábra az ón tartalmú, a 8. ábra a nióbium tartalmú, magas hőmérsékleten vízgőzben oxidált cirkónium ötvözet jellemző mikroszerkezetét mutatja.



7. ábra: Vízgőzben 1400 °C-on 2 percig oxidált Zircaloy-4 csődarab metallográfiai felvétele [49]



8. ábra: Vízgőzben 1200 °C-on 9 percig oxidált Zr1%Nb burkolatanyag metallográfiai felvétele [62]

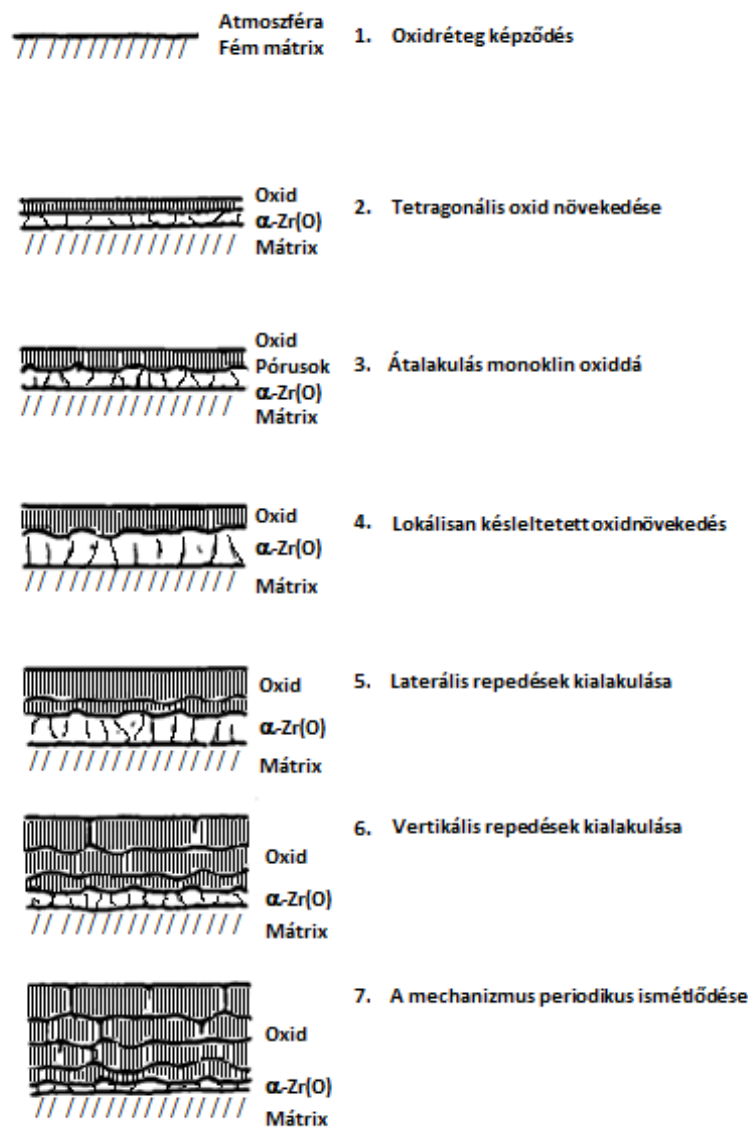
### 3.2.5. A breakaway oxidáció sajátosságai és befolyásoló tényezői

A cirkónium ötvözetekkel végrehajtott magas hőmérsékletű oxidáció során bizonyos esetekben összefüggő, más esetekben felhasadó és réteges szerkezetű oxidréteg alakul ki. Leggyakrabban tömör, védő oxidréteg képződik, de vélhetően az oxid tetragonális-monoklin fázisátalakulása az oxidréteg felhasadását, leválását eredményezheti. Ez az úgynevezett breakaway jelenség (breakaway oxidáció), amelyet az oxidációs sebesség hirtelen növekedése jellemez. A sebesség növekedésével együtt intenzív hidrogén elnyelés

is bekövetkezhet. Az elnyelt hidrogén befolyásolja az  $\alpha/\beta$  átalakulási hőmérsékletet, ezért közvetett módon az anyag magas hőmérsékletű tulajdonságait is. A breakaway oxidációt a LOCA esemény fő problémájának vélik, mivel jelentős hidrogénfelvétellel is jár, ami számottevően rontja a burkolat mechanikai tulajdonságait [58][63][64][65][66].

Noha a jelenség már régóta ismert [43], a pontos mechanizmusa a mai napig nem teljesen tisztázott. Több mint 40 évvel ezelőtt a breakaway oxidáció két legvalószínűbb mechanizmusát Cox írta le [67][68]. Az egyik mechanizmus azon a hipotézisen alapul, hogy az oxidréteg repedéseit a növekvő oxidrétegben – a keletkező oxid fémhez viszonyított lényegesen nagyobb moláris térfogata miatt – kialakuló feszültség okozza és ezek a repedések felelősek a korrózió sebességének felgyorsulásáért. A másik lehetséges mechanizmus, hogy az oxidban létrejövő feszültségek fázisátalakulást és pórusképződést okoznak, amik elősegítik a repedések kialakulását.

Schanz és Leistikow [69][70][58] a Zircaloy-4 vízgőzös oxidációjakor fellépő breakaway jelenséget vizsgálták 700 °C feletti hőmérsékleten. Az általuk javasolt mechanizmus (9. ábra) szerint: A – fejlődő oxidrétegben kialakuló nyomófeszültség által alacsonyabb hőmérsékleten stabilizált – tetragonális cirkónium-dioxid kezdeti növekedése után a feszültség ernyedése és egyéb tényezők együttes hatására tetragonális-monoklin fázisátalakulás következik be. A folyamat ezen szakaszában csipkézett oxid/fém határfelület figyelhető meg, amely annak köszönhető, hogy a határfelületen pórusok képződnek, ezáltal lokálisan késleltetve az oxid növekedését. Az oxigéntelítettség eredményeként az oxid törékenyebbé válik és oldalirányú, majd függőleges repedések keletkeznek. Az oxidációs út ily módon történő rövidülése az oxidációs sebesség növekedéséhez vezet. A friss oxidképződés megindulásával a ciklus periodikusan ismétlődik.



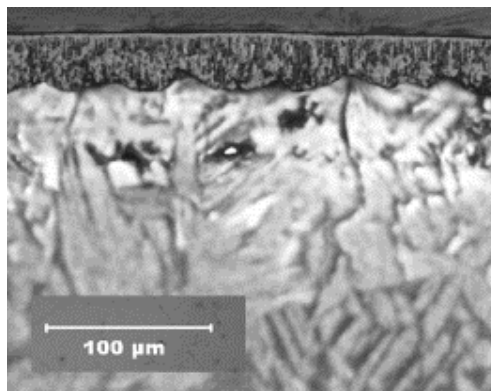
9. ábra: Zircaloy-4 magas hőmérsékletű breakaway oxidációjának feltételezett mechanizmusa. Schanz és Leistikow [70] munkája alapján készült saját ábra

Az oxidréteg általában gátolja a hidrogén felvételét, mivel a hidrogén diffúziója az oxidrétegen keresztül rendkívül lassú és a vízmolekulák bomlása az oxid külső oldalán megy végbe. Schanz és Leistikow modellje szerint azonban a breakaway jelenség megkezdődése után a vízmolekulák áthatolhatnak az oxid repedésein, majd reagálhatnak az oxid vékony belső védőrétegének külső oldalán, amely sokkal kisebb diffúziós gát, mint egy vastag, kompakt oxidréteg [58].

Az instabilitás a fém-oxid határfelületen, a monoklin oxid lokális képződésével kezdődik. A breakaway oxidáció előjelének tekinthető, ha az egyenes határfelület hullámossá alakul (10. ábra). Ezt követően a hullámos felület váltakozó húzó- és



nyomófeszültségű régiókat hoz létre a felület közeli oxidban. Először a húzófeszültség alatt álló területek alakulnak át tetragonálisból monoklin oxiddá, majd a tetragonális-monoklin oxid átmenet a belső felületről a külső felületre terjed. Végül a monoklin oxidban kialakuló repedések növelik a tömeggyarapodás és a hidrogénfelvétel sebességét [66].

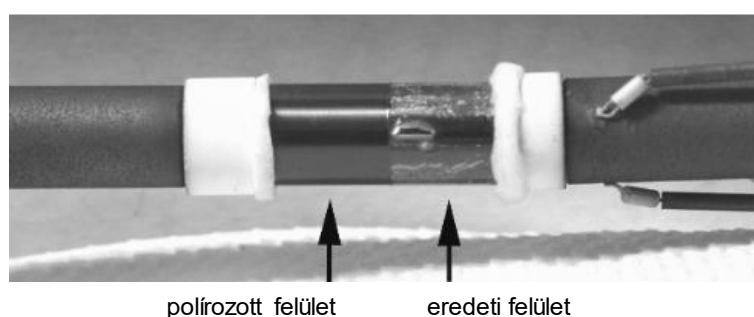


10. ábra: Tetragonális külső oxid és hullámos fém-oxid határfelület az M5 fűtőelem-burkolat 1000 °C-on, 3360 s-ig történő oxidációja után [66]

A breakaway oxidációt rendkívül sok tényező befolyásolja. Többek között az oxidáció hőmérséklete, az oxidáló közeg, az ötvözet anyagi minősége, felülete és gyártási technológiája stb. Ugyanaz az ötvözet csak bizonyos hőmérsékleteken mutat oxidréteg felhasadást, más hőmérsékleteken nem. Ugyanolyan összetételű, de más technológiával gyártott burkolatok (pl. E110 és M5) között is jelentős eltérések vannak ebben a tekintetben. Az orosz E110 fűtőelem-burkolat ugyanis breakaway oxidációra hajlamos, míg a francia M5 burkolatra ez kevésbé jellemző.

Ezzel kapcsolatban Yegorova és társai részletes összehasonlító vizsgálatokat végeztek [71]. Arra keresték a választ, hogy miért mutat eltérő oxidációs viselkedést LOCA körülmények között a két rokon Zr-1%Nb ötvözet. Az általános válaszon túl, miszerint ezek a különbségek az M5 és E110 gyártási folyamatok különbségeit tükrözik, megállapították, hogy a különbségek lehetséges forrásai mikrokémiai (pl. szennyezők kémiai összetétele) és mikroszerkezeti (pl. szemcseméret, fázisösszetétel, másodlagos kiválások eloszlása) hatásokra vonatkozó külön tanulmányok alapján határozhatók meg. A tanulmányok eredményei azonban nem tártak fel általános különbségeket sem az elektrolitikus vagy a szivacs technológiával gyártott E110, sem pedig az M5 és az E110 burkolatok mikroszerkezetei között [71]. Bizonyos mikrokomponensek (pl. vas) jelenléte azonban gátolja az éles fázisátmenetet a tetragonális fázis stabilizálása által [52].

A felület hatásának vizsgálata céljából az Argonne National Laboratory (ANL) munkatársai felületkezelés nélküli és mechanikusan megmunkált E110 burkolat oxidációját hasonlították össze [39][66]. A minta egyik részének külső felületéről egy réteget (38  $\mu\text{m}$ ) eltávolítottak, majd a felületet polírozták. A minta másik fele eredeti állapotban maradt. 1000 °C-on 290 s-ig történő oxidáció után a burkolatminta csiszolt szegmensén egyenletes, fényes és ép oxidréteg képződött, míg az eredeti felületen létrejött oxid megrepedt és részlegesen levált (11. ábra). Az E110 ötvözet felületének megmunkálása és polírozása tehát jelentősen késleltette a breakaway oxidációt.



11. ábra: Megmunkált és polírozott E110 külső felülete az eredeti felület mellett, vízgőzös oxidáció (1000 °C, 290 s) után [66]

A Markelov és társai által végzett legújabb kutatások arra mutatnak rá, hogy az elektrolízissel előállított E110 ötvözet többszöri átolvasztásával vagy a szennyezett felületi réteg lecsiszolásával csökkenthető a burkolat fluor szennyezése, ezáltal kevésbé jelentkezik az oxidréteg felhasadása [72][73].

### 3.2.6. Cirkónium oxidáció hidrogéndús vízgőzben

A 3.2.4 fejezetben már említett cirkónium-vízgőz reakció során keletkező hidrogén részben abszorbeálódik a cirkónium ötvözetben, ezáltal hozzájárul annak rideggé válásához. Mivel üzemzavari vagy baleseti körülmények között hidrogénben dús atmoszféra is kialakulhat, a fűtőelem-burkolat a gáznemű környezetből is vehet fel hidrogént. Ennek hatására a burkolat már kisebb mértékű oxidáció esetén is elveszítheti képlékenységét.

A paksi atomerőmű 2. blokki tisztítótartály 2003-ban bekövetkezett üzemzavaránál – a vegyi tisztítás során alkalmazott elégtelen hűtés következtében – az üzemanyag

kazetták cirkónium elemei erősen oxidálódtak, nagy mennyiségű hidrogént nyeltek el és teljesen rideggé váltak. A tisztítótartályban mérőműszerek nem álltak rendelkezésre, de feltételezhető, hogy az üzemzavar során hidrogénben dús vízgőzös környezet alakult ki, amennyiben a keletkező hidrogén csak részben tudott eltávozni a zárt tisztítótartály légtelenítőjén át.

A hidrogéntartalmú környezet cirkónium oxidációra gyakorolt hatásának vizsgálatáról korábbi kísérleti tanulmányok is beszámolnak. Ezekben arról tesznek említést, hogy a gőzkörnyezet hidrogéntartalma befolyásolhatja a cirkónium ötvözetek oxidációs kinetikáját, de a publikált eredmények ellentmondásosak. Moalem és Olander [50] Zircaloy minták tömeggyarapodását vizsgálták 1200 °C-on, miközben változtatták a gőz hidrogéntartalmát. Megállapították, hogy az oxidáció kezdetén a gyors hidrogénfelvétel termikus hatása fokozza az oxidáció sebességét, de az oxidáció parabolikus kinetikáját nem befolyásolja. Chung és Thomas közzétett eredményei [74] ettől eltérőek. Zircaloy-4 burkolatanyag oxidációs kinetikáját tanulmányozták 1200 °C és 1400 °C közötti hőmérséklet-tartományban és mind a kis, mind a nagy gőzáramlás mellett az oxidáció sebességének szignifikáns lassulását figyelték meg hidrogén jelenlétében. A szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy az oxidációs sebességet 0,3 g/perc gőz tömegáram alatt a disszociált oxigén és a hidrogén közötti felületi kémiai reakció (hydrogen blanketing), 0,5 g/perc tömegáram felett pedig a gőzmolekulák diffúziója határozza meg. A felületi reakció inkább lineáris kinetikával, nem parabolikus függvényvel írható le. Kim és munkatársai [75] szivacsos szerkezetű cirkónium oxidációs sebességét vizsgálták gőz-hidrogén elegyben, magas nyomáson (70 atm), 350-400 °C hőmérsékleten. Az oxidációs sebesség csökkenését csak nagyon magas hidrogéntartalomnál tapasztalták, majdnem gőzszegény körülmények mellett.

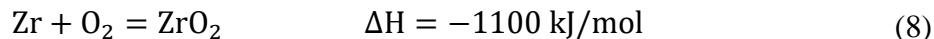
### **3.2.7. Cirkónium oxidáció nitrogéntartalmú közegben**

A kiégett fűtőelem-kazetták pihentetésére szolgáló medence hűtővíz kimaradásos üzemzavarainál vagy a reaktortartály súlyos baleset következtében történő meghibásodása esetén végbemehet a burkolat levegőben, ill. vízgőz-levegő elegyben történő oxidációja. A fűtőelem-burkolatok levegőtartalmú atmoszférának való kitétsége leállási körülmények között, a reaktortartály fedelének eltávolítása után is előfordulhat [76].

Hűtőközegvesztéssel járó baleset során a hidroakkumulátorok nyomását biztosító nitrogén is bejuthat a primerkörbe és a zónába, ha a hidroakkumulátorok a leürülést követően nem zárnak vissza megfelelően [77][78]. Bár az ilyen helyzetek bekövetkezése igen alacsony valószínűséggel bír, annál súlyosabb következményekkel járhat.

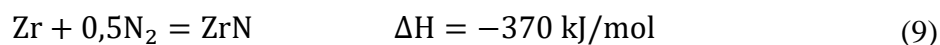
Az elmúlt évtizedek során több, a cirkónium-levegő reakciót elemző tanulmány látott napvilágot [79][80][81][82][83][84][85][86]. A kísérletek túlnyomó részét Zircaloy-4 burkolatanyaggal végezték. A levegő atmoszférán kívül Steinbrück és társai tiszta oxigénben és különböző összetételű oxigén-nitrogén modellelegyekben is tanulmányozták a cirkónium burkolatok magas hőmérsékletű oxidációját [87][88][89][90]. Arról számoltak be, hogy az oxidációs sebesség levegőben és oxigén-nitrogén elegyben sokkal nagyobb, mint tiszta oxigénben és vízgőzben.

A kutatások eredményei rávilágítottak arra, hogy a cirkónium levegős oxidációja hasonlít a vízgőzös oxidációhoz, de a két reakció között fontos különbségek is vannak. A cirkónium levegővel történő magas hőmérsékletű oxidációja még erősebben exoterm folyamat (8), mint a vízgőzös oxidáció (1).



Ebből adódóan, a cirkónium ötvözetek levegős oxidációja során 85%-kal több hő termelődik, ami a reakció fokozódásához vezet. Másfelől, levegő jelenlétében lejátszódó oxidációkor – elsősorban a levegőben lévő nitrogén miatt – a cirkónium burkolat tönkremenetele lényegesen gyorsabb, mint tiszta vízgőz atmoszférában [84]. Biztonsági szempontból tekintve, a burkolat sérülése levegőben korábban bekövetkezhet, mint vízgőzben ugyanazon a hőmérsékleten.

A cirkónium ötvözetek levegős oxidációjának komplexitása az egyidejűleg lejátszódó oxidációs-nitridizációs folyamatokból fakad, a nitrogén káros hatása pedig a cirkónium-nitrid képződésével (9) hozható összefüggésbe [76][83].



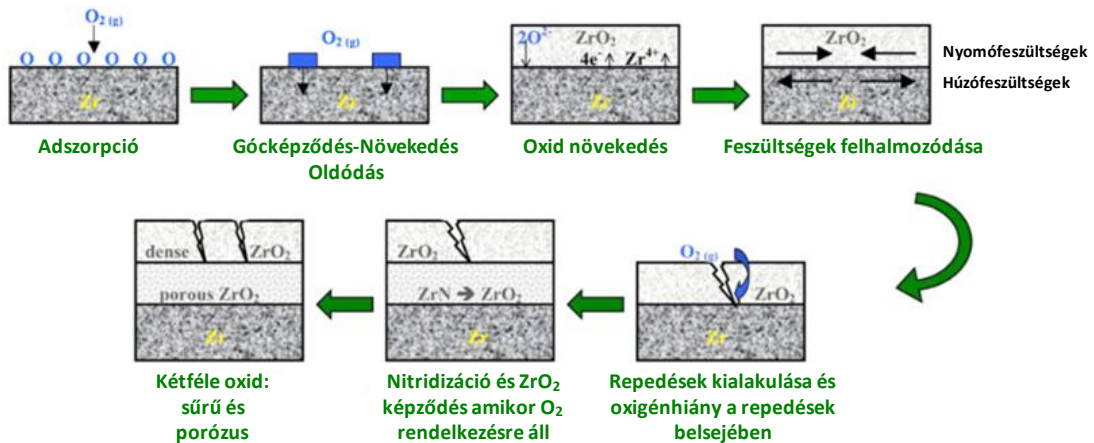
Megállapítást nyert, hogy nitrid akkor képződik, ha a gázfázisban oxigénhiány lép fel. Oxigénhiány nemcsak globális értelemben jöhet létre, hanem lokálisan is kialakulhat a fém-oxid határfelületen, ahol a nitrogén érintkezésbe kerül az oxigén-stabilizált  $\alpha$ -Zr (O) fázissal [37][86].

A fűtőelemkötegen végrehajtott, levegőbetörést modellező integrális tesztek hozzájárultak az oxidációs jelenségek megértéséhez, továbbá fontos információval szolgáltak az oxigénhiányos állapot nitridképződésre gyakorolt hatásáról [91][92][93][94].

A Zircaloy-4 burkolattal végzett kísérletek alapján a levegős oxidációs folyamat két szakaszra osztható, amelyeket a breakaway átmenet választ el egymástól. Ennek elérése előtt sűrű, védő cirkónium-dioxid réteg növekszik, diffúzió által vezérelve. Egy adott vastagság esetén, az oxidréteg belsejében lévő – feszültségek és fázisátmenet által okozott – repedések eredményeképpen bekövetkezik a breakaway. Ezután az oxigén és a nitrogén együttes hatása révén, porózus oxidréteg kialakulása és gyors tömeggyarapodás várható. A kialakult repedésekben ugyanis nitrogénben gazdag környezet jöhet létre, ha ott az oxigén teljesen elfogy (lokális oxigénhiány) és ZrN „foltok” képződnek. Amikor ismét rendelkezésre áll oxigén, a cirkónium-nitrid átalakul cirkónium-dioxiddá (10).



A ZrN és a ZrO<sub>2</sub> moláris térfogata (14,8 cm<sup>3</sup> és 21,7 cm<sup>3</sup>) közötti nagy különbség miatt további repedések keletkeznek és a nitrogén gáz formájában felszabadul, ami hozzájárul a porózus oxid kialakulásához [76][85]. Az oxidációs-nitridizációs folyamatok különböző lépéseit a 12. ábra mutatja be.



12. ábra: A burkolat levegős oxidációjának lépesei súlyos balesetek esetén [85]

Más tanulmányok [83][86] a dioxid- ( $\text{ZrO}_2$ ) és nitrid ( $\text{ZrN}$ ) fázisokon kívül oldott oxigént ( $\alpha\text{-Zr (O)}$ ) és oldott nitrogént ( $\alpha\text{-Zr (N)}$ ) tartalmazó, valamint  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  felett különféle cirkónium-oxinitrid ( $\text{ZrO}_{2-2x}\text{N}_{4x/3}$ ) fázisokról is említést tesznek.

### 3.3. LOCA kritériumok

Hűtőközegvesztéses (LOCA) esemény során a létrejövő magas hőmérséklet és az oxidáló atmoszféra a fűtőelem-burkolat erőteljes károsodását, elridegését idézheti elő. Az elridegést mindenképpen meg kell akadályozni, hogy a burkolat épsége baleseti helyzetben is megőrizhető legyen. Ezt a célt hivatottak betölteni a fűtőelem biztonsági kritériumok, amelyek korlátozzák a burkolat hőmérsékletének és oxidációjának maximális mértékét. A PCT-re (maximálisan megengedhető burkolat hőmérséklet)  $1204\text{ }^\circ\text{C}$ -ot ( $2200\text{ }^\circ\text{F}$ ) adtak meg. Az ECR-t – ami megmutatja, hogy hány százaléka oxidálódott a burkolat eredeti vastagságának –  $17\%$ -ban maximálták. (Ez az ECR nem teljesen azonos a (3) számú összefüggéssel, de nagyon hasonló). A jelenleg is érvényes, LOCA-val kapcsolatos biztonsági kritériumokat Zircaloy-4 ötvözetrel végzett kísérletek alapján állapították meg évtizedekkel ezelőtt [95][96]. Ezek a kritériumok a különböző országokban gyakorlatilag azonosak, meghatározásukhoz mégis különböző módszereket alkalmaznak. A konzervatívabb módszer a burkolat képlékeny-rideg átmenetének meghatározásán alapul, mechanikai tesztek segítségével. A másik módszer az oxidált burkolat terhelhetőségét vizsgálja hideg vizes elárasztás során.

Mivel az atomerőművi fűtőelemek és fűtőelem-burkolatok fejlesztése folyamatosan zajlik, új ötvözeteket hoznak létre és egyre nagyobb kiegészéseket<sup>5</sup> érnek el, szükségessé vált a kritériumok felülvizsgálata és új kritériumok bevezetése. Ezzel kapcsolatosan nagyszámú kísérlet elvégzésére került sor az Amerikai Egyesült Államok Nukleáris Hatósága (US NRC) támogatásával. A nemzetközi véleményezésre bocsátott, összefoglalt kísérleti eredmények és műszaki információk [66] az USA-ban várhatóan bevezetésre kerülő új kritériumok alapjául szolgálnak.

A kísérleti eredmények alapján megállapították, hogy a kiegészés komoly hatást gyakorol az elridegedésre. Normál üzemelés során – a korróziós folyamatok eredményeként – a cirkónium burkolat hidrogént nyel el. A hidrogénkoncentráció növekedésével viszont az elridegedési küszöb<sup>6</sup> csökken. Egyéb körülmények is befolyásolhatják az elridegedési küszöböt, ezek egyike a baleseti körülmények között lejátszódó breakaway oxidáció. Az NRC – többek között – egy kiegészítő időkorlát használatának bevezetését javasolja az ilyen típusú oxidáció elkerülésére. Az oxidáció során képződő hidrogén (az oxidréteg repedésein keresztül) a burkolatba jutva ugyanolyan hatást gyakorol az elridegedésre, mint normál üzemelés során a korróziós folyamatokból származó hidrogén. A javaslatok szerint a burkolathőmérséklet továbbra sem haladhatja meg az 1204 °C-ot.

Az új LOCA kritériumok bevezetése mellett napirenden van egy olyan egységes módszertan létrehozása, amellyel közvetlenül összehasonlíthatóak lesznek a különböző ötvözetek és amelyet alkalmazni lehet új burkolatanyagok bevezetésekor is. A burkolat elridegedését korlátozó oxidációs kritériumot eredetileg oxidált burkolatból készített gyűrűk szakítógépes roppantásával határozták meg. A különböző laboratóriumokban azonban kisebb-nagyobb eltérésekkel hajtják végre ezt a viszonylag egyszerű mérési eljárást. Különbségek lehetnek az oxidáció vagy a mechanikai tesztek végrehajtásában és az eredmények kiértékelésében is. A US NRC egy jól összehangolt nemzetközi körmérést kezdeményezett [S14], hogy megértsék a laboratóriumok közötti mérési eltéréseket és elegendő adatot szolgáltatassanak egy ASTM (American Society of Testing and Materials) által jóváhagyott LOCA teszt vizsgálati szabvány létrehozására. Az EPRI (Electric Power Research Institute) által koordinált körmérésben az MTA EK szakemberei is részt vettek.

---

<sup>5</sup> Kiegészés során a reaktor üzemanyagból a nagyszámú maghasadás eredményeképp fogy a 235-ös tömegszámú uránizotóp és a tablettákban hasadási termékek halmozódnak fel.

<sup>6</sup> Az oxidáció mértékének növekedésével elérünk egy olyan állapotot, ahol képlékeny alakváltozásra már nem képes az anyag (elridegedési küszöb).

A résztvevő laboratóriumok – szigorúan meghatározott mérési körülmények mellett – oxidációs és burkolat képlékenység vizsgálatokat végeztek a rendelkezésükre bocsájtott Zircaloy-4 mintadarabokkal. A cirkónium oxidációs körmérés eredményeként egy standard eljárás jöhet létre, így nem lesz szükség az eljárások különbözőségéből származó effektusok értékelésére, a kritérium kísérleti megalapozása az eddigieknél jóval áttekinthetőbbé válik.



## 4. CÉLKITŰZÉSEK

PhD munkám tervezésekor elsődleges szempontnak tekintetem, hogy olyan feladatokat és célkitűzéseket fogalmazzak meg, amelyek összhangban vannak az Energiatudományi Kutatóközpontban zajló kutatásokkal, ezáltal kutatási eredményeim hozzájáruljanak az atomerőművek biztonságának megőrzéséhez és segítsék a nukleáris biztonsággal kapcsolatos hatósági tevékenységet.

Kutatómunkám fő irányát az atomerőművi üzemanyagok burkolatát képező cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációjának tanulmányozása jelentette.

Célul tűztem ki annak felderítését, hogy az oxidáció körülményei milyen hatással vannak az E110 és E110G ötvözetek oxidációs kinetikájára, a képződő oxidréteg minőségére és esetenként a burkolat által felvett hidrogén mennyiségére. Kutatásaim során a baleseti, ill. üzemzavari körülmények között potenciálisan kialakuló atmoszférák hatásának vizsgálatára helyeztem a hangsúlyt. Ezért a kísérleteket vízgőz, hidrogéndús vízgőz, illetve nitrogéntartalmú atmoszférában (levegő, levegő-vízgőz elegy, nitrogén, nitrogén-vízgőz elegy) terveztem végrehajtani. Céлом volt továbbá a két ötvözet magas hőmérsékletű oxidációs viselkedésének összehasonlítása.

Mivel a szakemberek az oxidréteg felhasadásával járó oxidációt egy esetlegesen bekövetkező LOCA esemény egyik fő problémájának tartják, kiemelt figyelmet fordítottam a breakaway oxidáció tanulmányozására, nyomon követésére. Ezen túlmenően választ kerestem arra a kérdésre, hogy a vizsgált fűtőelem-burkolatok milyen hőmérséklet-tartományban hajlamosak ilyen típusú oxidációra. Az E110 burkolat ún. 'breakaway oxidációs térképének' elkészítése is céljaim között szerepelt. Ennek érdekében olyan módszer kidolgozására törekedtem, amellyel gyorsan és egyértelműen megállapítható, hogy a különböző hőmérsékleteken mikor következik be az oxidréteg felhasadása.

## 5. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

### 5.1. *A kísérletekhez használt minták*

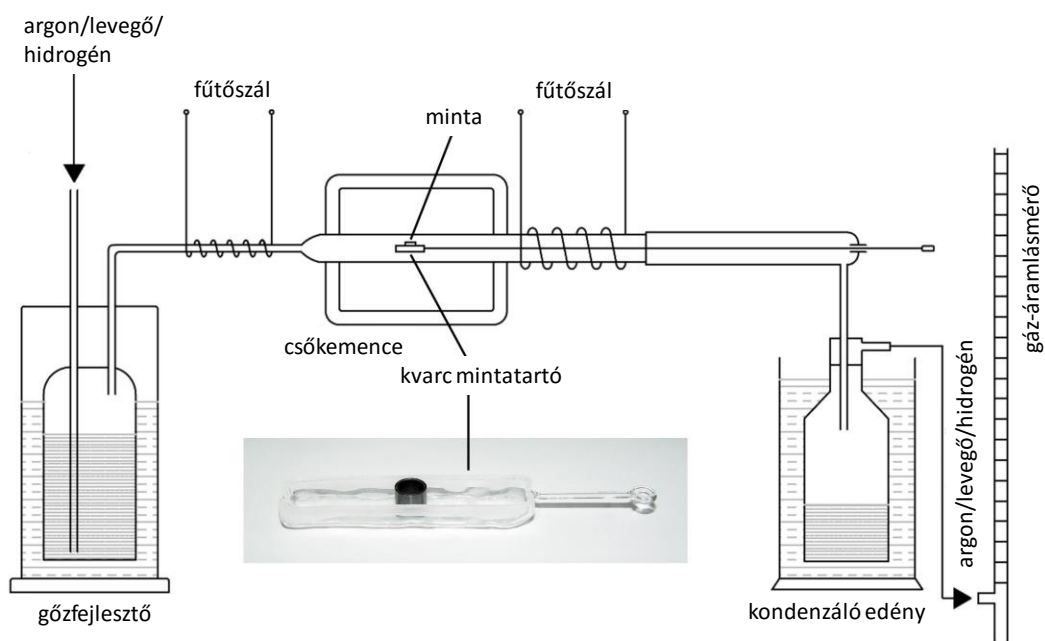
Kísérleteim a paksi atomerőműben jelenleg használt hagyományos E110 és a 2020 őszen bevezetésre került, új gyártási technológiával (fémszivacsból) előállított E110G jelű cirkónium ötvözetek vizsgálatára irányultak. A két fűtőelem-burkolat kémiai összetétele hasonló, 99% cirkóniumot és 1% nióbiiumot tartalmaz. Az ötvöző- és szennyező elemek között azonban – az MTA EK-ban szikraionforrásos tömegspektrométerrel meghatározott eredmények alapján [II] – kis különbség mutatkozik. Az E110G ötvözet vastartalma (500 tömeg ppm) magasabb, viszont kevesebb hafniumot (10 tömeg ppm) tartalmaz, mint az E110 ötvözet (ahol a vas mennyisége 45 tömeg ppm, a hafniumé 100 tömeg ppm). A két ötvözet különböző előállítási módját a 3.1.2 fejezet tárgyalja, ötvöző- és szennyező elemeket pedig az 1. táblázat tartalmazza.

A 9,1 mm külső átmérőjű fűtőelem-burkolatokból 8 mm-es hosszúságú gyűrűket vágtam le, amiket szerves oldószerrel zsírtalanítottam és levegőn szárítottam.

### 5.2. *Magas hőmérsékletű oxidációs tesztek*

#### 5.2.1. Oxidációs berendezés

Az oxidációs kísérleteket egy vízszintes elrendezésű, 19 mm belső átmérőjű kvarccső betéttel ellátott, háromzónás csőkemencében végeztem (13. ábra). A csőkemence mikroprocesszoros hőmérsékletszabályozóval rendelkezik, amely a középső, 120 mm hosszúságú zónában stabil hőmérsékletet biztosít. A kemencéhez – egy szabályozható tápegység segítségével fűthető – gőzfejlesztő és kondenzáló rendszer csatlakozik. A gőzáramot a lekondenzált víz tömege alapján számoltam, a kemencében lévő kvarccső keresztmetszetére vonatkoztatva.



13. ábra: A magas hőmérsékletű oxidációhoz használt berendezés sematikus ábrája

A cirkónium burkolatból levágott és zsírtalanított 8 mm-es gyűrűmintákat kvarccsónakban juttattam be a forró reakciótérbe. A tesztek különböző oxidáló atmoszférában hajtottam végre 600 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken, izoterm körülmények között. A reakciótér és a minták hőmérsékletének mérését N-típusú<sup>7</sup> termoelemmel végeztem. A kilépő gáz (argon, hidrogén, levegő vagy nitrogén) áramlási sebességét buborékos áramlásmérővel mértem. A kísérletek során a mintadarabok külső és belső felülete egyaránt oxidálódott (kétoldalú oxidáció). Az oxidáció mértékét a minták oxidáció során bekövetkezett tömegnövekedéséből számoltam. A minták oxidáció előtti és utáni tömegét XS205 típusú (Mettler-Toledo) analitikai mérleggel mértem. Az oxidálódott gyűrűk tömegéhez a mintákról esetenként lehullott és a kvarccsónakban összegyűlt oxidot is hozzámértem.

Az eredményeket néhány esetben a fűtőelem-burkolatok vízgőzös oxidációjára gyakran alkalmazott ECR értékkel (3) adtam meg, azonban az így számolt érték nitrogént tartalmazó közegben csak közelítő számítási eredményt ad, mert a fenti körülmények között nemcsak  $ZrO_2$  keletkezik, hanem  $ZrN$  is. Ezért a legtöbb esetben az oxidáció mértékét a felületegységre eső tömegnövekedéssel adtam meg.

<sup>7</sup> Nikkel-Króm-Szilícium/Nikkel-Szilícium-Magnézium termoelem. Magasabb hőmérsékletet képes mérni (max. 1300 °C), mint az iparban leggyakrabban használt K típusú (Nikkel-Króm/Nikkel-Alumínium).

### 5.2.2. Kísérleti berendezés a breakaway oxidáció online követésére

A magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációhoz összeállított kísérleti berendezés hővezetőképességi detektorral (TCD) történő összekapcsolásával lehetőség nyílt a csökemencéből kiáramló gázelegy hidrogéntartalmának folyamatos követésére. A gázelegyet (argon vivőgáz + vízgőz + képződött hidrogén) kétszeri víz-jég keverékes (0 °C) kondenzáltatás után lehetett a hővezetőképességi detektorra vezetni, így a detektorra kerülő gázelegy vízgőztartalmát alacsony, állandó értékre lehetett beállítani. A stabil hőmérséklet és áramlási viszonyok kialakulása után a cirkónium mintát egy kvarccsónakban toltam be a kemencébe. Mivel a detektoron áthaladó gáz hővezetőképessége függ az anyagi minőségtől, így az oxidációkor képződő, jóval nagyobb hővezetőképességű hidrogén mennyisége meghatározható az alacsony hővezetőképességű argon vivőgáz mellett. A TCD detektor jele egyenesen arányos a keletkező hidrogén mennyiségével. A detektor kalibrálása nagytisztaságú hidrogénnel ( $\geq 99,999$  térfogat%) történt. A kapott jelet számítógépes adatgyűjtő rendszer regisztrálta. A kísérleti berendezést a 14. ábra mutatja.



14. ábra: A breakaway oxidáció tanulmányozásához összeállított kísérleti berendezés (balról jobbra: gőzfejlesztő, csökemence, kondenzátorok, TCD detektor, adatgyűjtő rendszer)

### 5.2.3. Oxidációs tesztek tiszta vízgőzben

Tiszta vízgőzben két kísérletsorozatot hajtottam végre. Az egyik sorozat célja a két különböző gyártási technológiával előállított E110 és E110G fűtőelem-burkolat vízgőzös oxidációjának széles hőmérséklet-tartományban (600 – 1200 °C) történő kimérése és összehasonlítása volt. Ezeket a kísérleteket 800 °C és 1200 °C között 100 °C-onként, továbbá 600 °C-on végeztem. A mintákat minden egyes hőmérsékleten különböző ideig oxidáltam. A 600 °C-on végrehajtott vizsgálatok hosszabb oxidációs ideig történtek (max. 21600 s-ig), míg 1200 °C-on jóval rövidebb oxidációs időket (max. 1100 s) alkalmaztam.

A másik kísérletsorozat az E110 ötvözet felületén kialakuló oxidréteg mikroszerkezetének tanulmányozását és a breakaway oxidációra jellemző oxidrepedések meglétének igazolását célozta. Ezek a tesztek elsősorban olyan oxidált minták előállítására irányultak, amelyeknél megfigyelhető volt az oxidréteg felhasadása, illetve a felhasadás előtti és utáni állapotok. A fenti cél megvalósítása érdekében időben egymást sűrűn követő oxidációs tesztek hajtottam végre egy kiválasztott hőmérsékleten (1000 °C-on), ezáltal több mint 20 különböző ideig (200 s – 2000 s) oxidált minta állt rendelkezésemre az anyagszerkezeti vizsgálatokhoz.

Mindkét teszt sorozatot 12 v/v% nagy tisztaságú argont ( $\geq 99.999\%$ ) tartalmazó, áramló vízgőz atmoszférában végeztem. Az argon vivőgázként történő alkalmazását a vízszintes elrendezésű kemence indokolta. A gőzszegény állapot elkerülése érdekében vízgőz felesleggel dolgoztam. Méréseim során a vízgőznek a kvarccső keresztmetszetére vonatkoztatott tömegárama 2 – 4 mg/cm<sup>2</sup>/s között volt. Ez megfelel a – 3.3 fejezetben ismertetett – tervezett LOCA teszt vizsgálati szabvány követelményeinek is, ami 0,8 – 30 mg/cm<sup>2</sup>/s vízgőz tömegáramot ír elő 25 – 50 mm hosszúságú minták oxidációjához [S14].

### 5.2.4. Oxidációs kísérletek a breakaway oxidáció online követésével

Kísérleteket végeztem az oxidréteg felhasadásával járó, vízgőzben történő cirkónium oxidáció tanulmányozása céljából. Elsősorban az E110 burkolat vizsgálatára összpontosítottam, mert korábbi vizsgálatok alapján oxidrétege jóval korábban hasad fel, mint a többi burkolaté. Az E110 minták oxidációs tesztjeit 800 – 1200 °C között, kilenc különböző hőmérsékleten (50 °C-onként) hajtottam végre és a cirkónium-vízgőz reakció

során felszabaduló hidrogén online módon történő követésével állapítottam meg, hogy a különböző hőmérsékleteken milyen időpontban következett be az oxidréteg felhasadása.

Összehasonlításképpen E110G mintákat is oxidáltam az előbbivel azonos hőmérséklet-tartományban, 100 °C-onként. Az oxidációs időket ebben az esetben is a hőmérséklettől függően választottam meg. 900 °C felett 2700 s-ig végeztem a méréseket, ennél alacsonyabb hőmérsékleteken pedig 14400 s-ig. Az áramló vízgőz minden esetben 12 v/v% argon vivőgázt tartalmazott. A vízgőz tömegáramát szintén 2 – 4 mg/cm<sup>2</sup>/s-ra állítottam be.

### **5.2.5. Oxidációs tesztek hidrogéndús vízgőzben**

A hidrogéntartalmú atmoszféra oxidációs kinetikára való hatásának feltárása céljából két kísérletsorozatot végeztem. Az első sorozat a paksi tisztítótartály üzemzavara során érintett E110 burkolat vizsgálatára irányult. A mintákat a tiszta vízgőzös oxidációhoz képest szűkebb (900 °C – 1100 °C) hőmérséklet-tartományban oxidáltam, 5 – 65 v/v% hidrogént tartalmazó, áramló vízgőzben. Vizsgáltam továbbá az E110 burkolat hidrogénabszorpciójára gyakorolt hatást is.

A második kísérletsorozat megvalósítása E110G ötvözzel történt. A mintadarabok oxidációját csak a hidrogénben dúsabb (65 v/v% H<sub>2</sub>-tartalmú) vízgőz atmoszférában hajtottam végre, szintén a fenti hőmérséklet-tartományban. Ezeknél a teszteknel argon alkalmazására nem volt szükség, hiszen a hidrogén a vivőgáz szerepét is betöltötte. Minden esetben nagytisztaságú hidrogént (≥99.999%) használtam.

### **5.2.6. Oxidációs tesztek nitrogéntartalmú közegben**

A nitrogéntartalmú atmoszférában végzett kísérletek a következőket foglalták magukba:

1. Mérések 100% levegőben
2. Mérések két különböző összetételű vízgőz – levegő elegyben (90 v/v% vízgőz – 10 v/v% levegő; 50 v/v% vízgőz – 50 v/v% levegő)
3. Mérések három különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyben (96 v/v% vízgőz – 4 v/v% nitrogén; 90 v/v% vízgőz – 10 v/v% nitrogén; 50 v/v% vízgőz – 50 v/v% nitrogén)
4. Mérések 100% nitrogénben

Az E110G és E110 típusú cirkónium mintákat 800 °C – 1200 °C közötti hőmérsékleteken oxidáltam, 100 °C-onként. Minden egyes hőmérsékleten és mindegyik közeg esetén több, különböző ideig tartó mérést hajtottam végre, hogy különböző mértékben oxidált mintákat nyerjek. A vízgőzt is tartalmazó elegyekben a vízgőz tömegáramát a korábbiakhoz hasonlóan 2 – 4 mg/cm<sup>2</sup>/s közöttire állítottam be. Tiszta levegő és nitrogén esetén a tömegáram ≤8 mg/cm<sup>2</sup>/s volt. A kísérletekhez szintetikus sűrített levegőt és nagy tisztaságú nitrogént (≥99.999%) használtam.

### **5.3. *Post-test vizsgálatok***

Optikai mikroszkópiát (OM), pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkópiát (SEM és TEM), továbbá energiadiszperzív röntgen mikroanalízist (EDX) alkalmaztunk egyes kiválasztott minták morfológiai vizsgálata és elemi összetételének meghatározása céljából.

Az oxidált burkolatmintákból keresztmetszeti csiszolatok készültek kétkomponensű műgyantába ágyazással, csiszolással és mechanikai polírozással.

#### **5.3.1. Optikai mikroszkópia**

A műgyantába ágyazott mintákat a mechanikai polírozás után 0,5%-os hidrogén-fluoriddal marattuk, így láthatóvá vált az anyag szemcseszerkezete. A mintákról Reichert Me-F2 optikai mikroszkópon (15. ábra) különböző nagyítású felvételeket készítettünk.



15. ábra: Optikai mikroszkóp az oxidált minták vizsgálatához

### 5.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

Az előkészített mintákat vékony szénréteg porlasztásával vezetővé tettük. A vízgőzben oxidált minták morfológiai vizsgálatára JEOL Superprobe 733 típusú elektronsugaras mikroanalizátort használtunk visszaszórt elektron (BEI) üzemmódban. Ebben az üzemmódban a kép kontrasztja a minta átlagos rendszámának függvénye, azaz az oxidréteg sötétebb kontraszttal jelenik meg, mint a fém. Ugyancsak sötétebb kontraszttal látszanak a repedések és a lyukak is. Néhány esetben közvetlenül, műgyantába ágyazás nélkül is végeztünk elektronmikroszkópos vizsgálatokat egy Philips SEM 505 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. A közvetlenül vizsgált mintadarabokról másodlagos elektron (SEI) felvételeket készítettünk.

A vízgőz – nitrogén elegyben oxidált minták mikroszkópos vizsgálatához LEO 1540XB típusú pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztunk, amely gallium fókuszált ionnyalábbal (Ga FIB) van felszerelve. Ezzel néhány mikrométer mélységű metszeteket állítottunk elő a nitrogén és az oxigén mélységbeli eloszlásának vizsgálatára. A nitridek és oxidok egyedi kristályméreteinek meghatározásához Thermo Scientific gyártmányú Themis 200 gömbhiba-korrigált transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk.

A minták morfológiai és elemanalitikai vizsgálatához 5 és 10 kV, míg a Ga FIB esetén 30 kV gyorsító feszültséget alkalmaztunk. Az energiadiszipatív elektronsugaras mikroanalízist (EDX) RÖNTEC gyártmányú, vékonyablakos analizátorral, valamint a Thermo Scientific Scios2 Dual Beam típusú mikroszkóp Oxford X-Mac-20 analizátorával végeztük.



### 5.3.3. Hidrogéntartalom meghatározás

A vízgőzös oxidáció során keletkezett, majd a cirkónium minták által abszorbeált hidrogén mennyiségének meghatározását – magas hőmérsékleten végzett deszorpció (ún. forró extrakció) után – hővezetőképességi detektor segítségével végeztem. A deszorpció megvalósítása mikroprocesszoros szabályozó egységgel ellátott, kvarccső betéttel rendelkező csőkemencében történt 1150°C-on (16. ábra). Ezen a hőmérsékleten a mintában lévő hidrogén felszabadult, ami argon vivőgáz segítségével a hővezetőképességi detektor mérőcellájába került. A deszorbeált hidrogén mennyisége a hidrogénkoncentrációval arányos TCD jelfeszültségből kiszámítható.



16. ábra: Szabályozó egységgel ellátott csőkemence a cirkónium mintákban elnyelődött hidrogén mennyiségének meghatározásához

Néhány esetben a burkolatmintákban elnyelt hidrogén mennyiségi meghatározását ELTRA gyártmányú, ELEMENTRAC® OH-p típusú, forró extrakciós elven működő, oxigén-hidrogén elemanalizátorral végeztem.

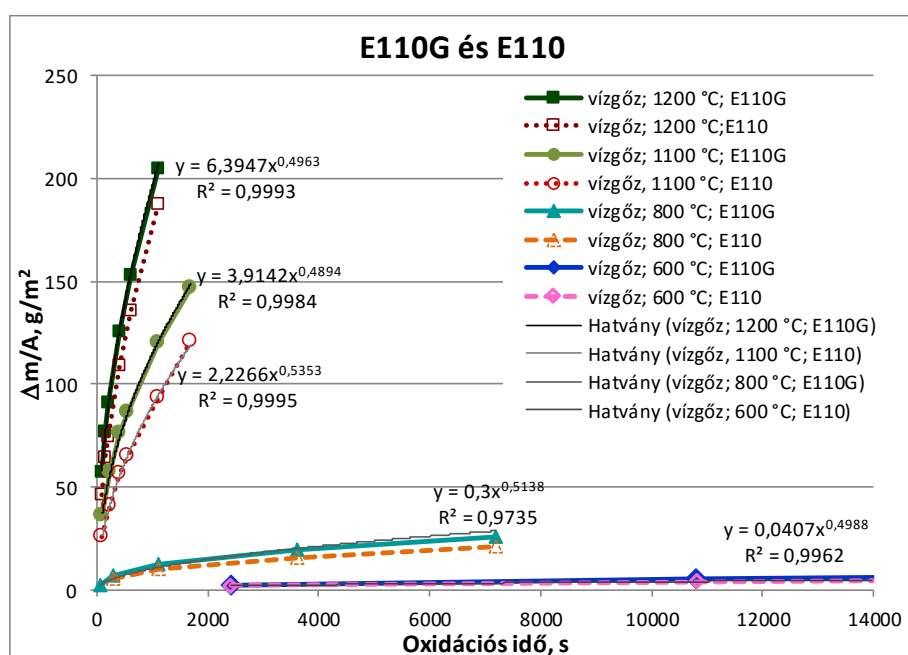
## 6. EREDMÉNYEK

### 6.1. A vízgőz atmoszféra hatása

#### 6.1.1. Az E110G és E110 ötvözet oxidációs viselkedésének összehasonlítása

A magas hőmérsékletű vízgőz fűtőelem-burkolatra gyakorolt hatásának vizsgálata céljából méréseket végeztem az atomerőművi üzemzavarokra jellemző hőmérsékleteken (600 °C – 1200 °C). Minden egyes hőmérsékleten több mérést végeztem, különböző oxidációs időket alkalmazva (Melléklet, T1 és T2 táblázatok). Azért, hogy teljesen azonos körülmények között összehasonlítható legyen a két különböző gyártási technológiával előállított fűtőelem-burkolat LOCA körülmények közötti viselkedése, minden mérés alkalmával 2 db (1 db E110G és 1 db E110) mintát juttattam egyszerre a magas hőmérsékletű kemencébe.

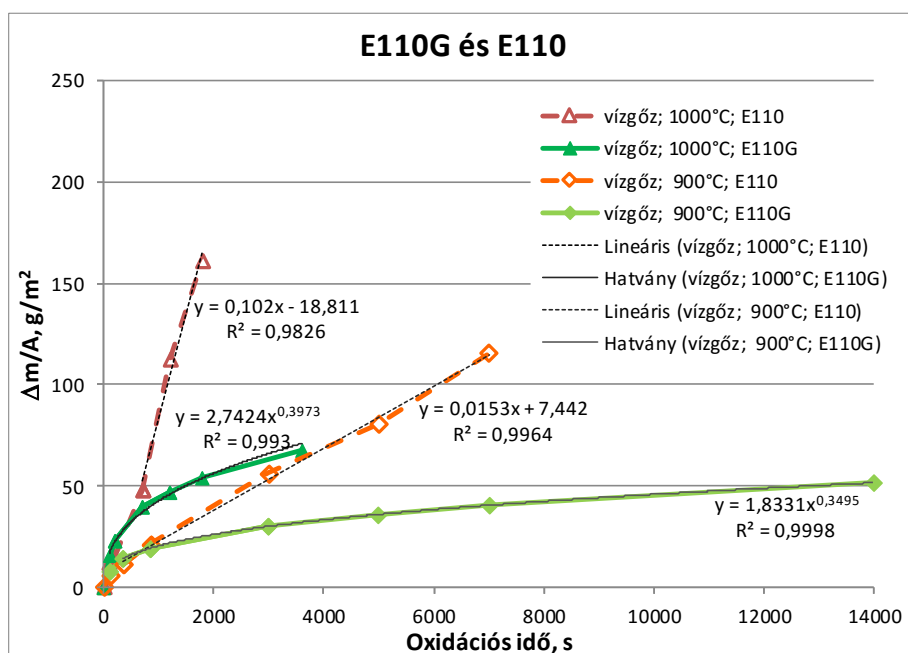
A felületegységre eső tömegnövekedést ábrázolva az oxidációs idő függvényében látható, hogy a két burkolat a legtöbb hőmérsékleten (600, 800, 1100 és 1200 °C-on) hasonlóan viselkedik. A mérési pontokra illesztett hatványfüggvények kitevőinek (n) 0,5 körüli értéke a parabolikus sebességi törvény érvényességét, azaz diffúzió által vezérelt reakciót mutat (17. ábra). A legnagyobb mértékű oxidáció 1200 °C-on, az 1100 s-ig oxidált mintáknál figyelhető meg ( $\approx 200 \text{ g/m}^2$ ).



17. ábra: E110G és E110 ötvözetek felületegységre eső tömegnövekedése vízgőzben 600 °C, 800 °C, 1100 °C és 1200 °C-on

800 és 1100 °C között azonban a két ötvözet viselkedése jelentősen különbözik egymástól, ezért ebben a tartományban tovább vizsgáltuk a két ötvözetet. Míg az E110G oxidációja 900 és 1000 °C-on csak kismértékben tér el a parabolikus törvénytől ( $n \approx 0,5$ ), az E110 burkolat tömegnövekedési görbéin viszonylag rövid idő után hirtelen emelkedés figyelhető meg (18. ábra), ami a burkolat felületén kialakult oxidréteg felhasadásával függ össze. Az oxidrétegben bekövetkezett változások hatására ugyanis az oxidáció mechanizmusa módosulhat, így a folyamat kinetikáját közelítő kezdeti négyzetgyökös helyett egyre inkább lineáris összefüggés lesz érvényben. A gyors tömeggyarapodás következtében az E110 ötvözet 1000 °C-on 1800 s idő alatt háromszor nagyobb mértékű oxidációt szenvedett el, mint az azonos körülmények között oxidált E110G.

Az E110 burkolattal tiszta vízgőz atmoszférában végzett kísérletek eredményei jó egyezést mutattak az MTA KFKI AEKI-ben korábban végzett vízgőzös tesztek eredményeivel [5][61], ugyanakkor az E110 és E110G burkolat oxidációjának szisztematikus összehasonlító vizsgálatára most került sor először.



18. ábra: E110G és E110 ötvözetek felületegységre eső tömegnövekedése vízgőzben 900 °C és 1000 °C-on

A teljesen azonos körülmények között oxidált mintákról készült fotókon (19. ábra) látványos különbség észlelhető. Míg az E110G burkolat felületét borító oxid kompakt és

összefüggő maradt, az E110 minta oxidja felrepedezett és levált a felületről. A tömör oxid színe sötétszürke, a leválóé pedig szürkésfehér.



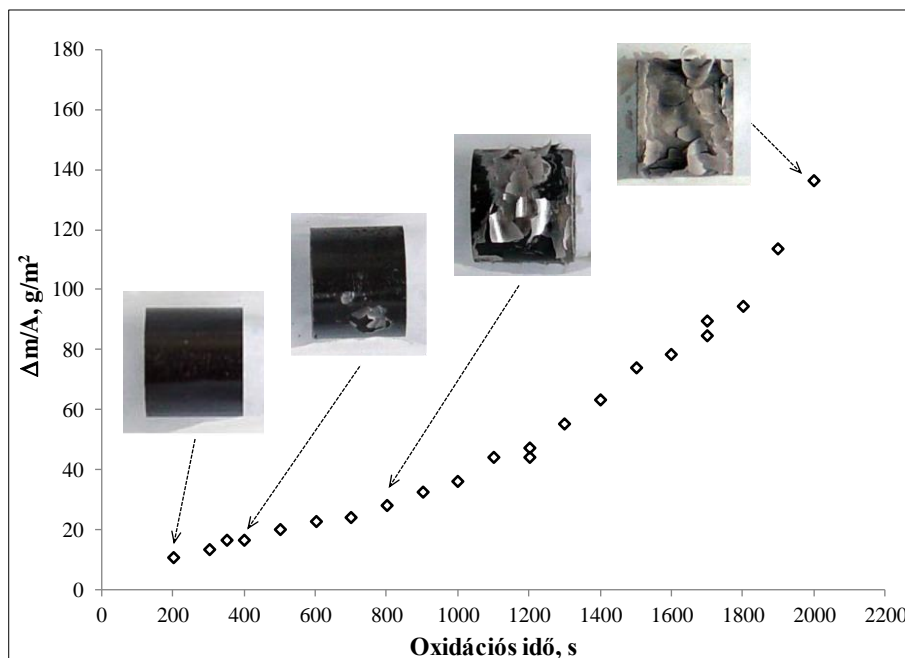
19. ábra: 900 °C hőmérsékleten (5000 s-ig), azonos körülmények között oxidált E110G (balra) és E110 (jobbra) minták

Az E110 ötvözet 900 °C és 1000 °C-on végrehajtott vízgőzös oxidációinál tapasztalt hirtelen sebességnövekedés és a hosszú ideig oxidált minta (5000 s) külső megjelenése a breakaway oxidáció bekövetkezését mutatja. Egy adott hőmérsékleten 5-6 különböző ideig végzett mérés alapján azonban a tömegnövekedési görbéről csak hozzávetőlegesen lehet megállapítani, hogy mikor történik meg a breakaway oxidációra jellemző oxidfelhasadás.

### **6.1.2. Az E110 ötvözet vízgőzös oxidációja 1000 °C-on**

Az oxidréteg felhasadása előtti és utáni állapotok megfigyelése végett 1000 °C-on nagyszámú, különböző mértékben oxidált E110 mintát állítottam elő az 5.2.3 fejezetben leírt módon. A 20. ábra az egységnyi felületre eső tömegnövekedést mutatja az oxidációs idő függvényében. A szemléletesség kedvéért ugyanezen az ábrán feltüntettem néhány oxidált minta fényképét is. A legrövidebb ideig (200 s-ig) oxidált mintán sötét színű, tömörnek tűnő oxidréteg jött létre. Ellenben a 400 s-ig végzett oxidáció után a mintát borító oxidon szabad szemmel is látható felhasadás jelent meg, amit a tömegnövekedési görbe nem jelez. Ennek magyarázatául szolgálhat, hogy a viszonylag kicsi tömegváltozás miatt nehezen észlelhető az oxidáció sebességének növekedése. Azt is feltételezhetnénk, hogy az oxidréteg részleges leválása 400 s környékén csak a hűlés közben ébredő feszültségek miatt következett be, de ezt a feltételezést – a későbbi 6.2.1 fejezetben ismertetett – online

módszerrel végzett vizsgálataim megcáfolták. A hosszabb oxidációs idő (800 s) repedezettebb, nagyobb felületen leváló oxidréteget eredményezett, ami összhangban van a tömegnövekedési görbén is látható gyors emelkedéssel.

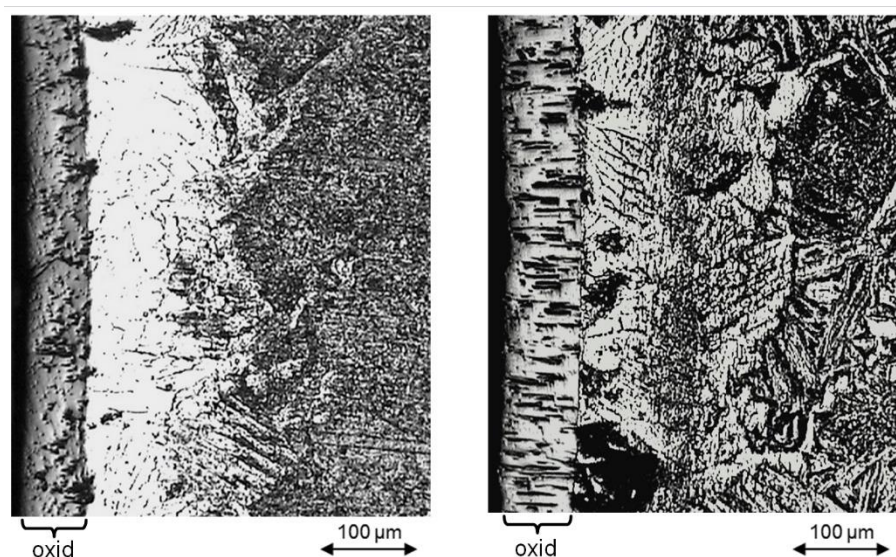


20. ábra: E110 ötvözet fajlagos tömegnövekedése és néhány minta képe az 1000 °C-on, különböző időkhöz végrehajtott vízgőzös oxidáció után

### 6.1.3. Vízgőzben oxidált E110 minták oxidrétegének szerkezete

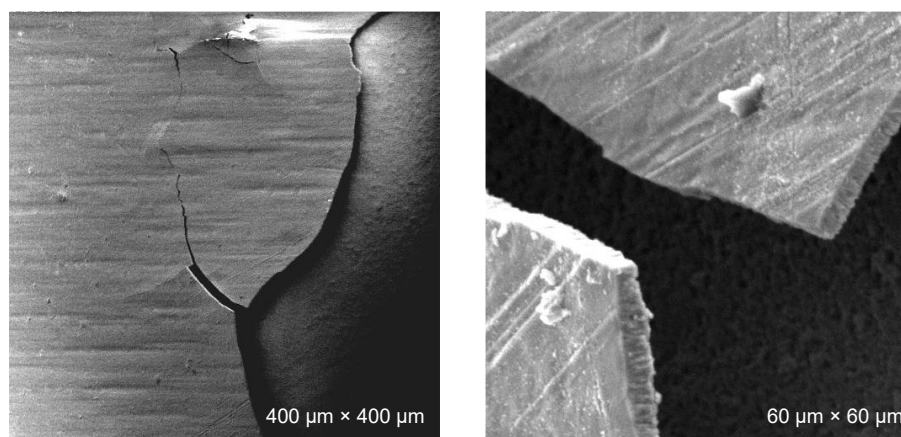
A breakaway oxidációra hajlamos E110 burkolat oxidrétegének szerkezetét elsősorban a 6.1.2 fejezetben ismertetett, 1000 °C-on oxidált mintáknál tanulmányoztam. Összehasonlításként ugyanezen ötvözet magasabb hőmérsékleten (1100 °C és 1200 °C) képződött oxidrétegének tulajdonságait is vizsgáltam.

Az 1100 °C és 1200 °C hőmérsékleten vízgőzben viszonylag hosszú ideig (3000 s, ill. 1100 s) oxidált E110 ötvözet optikai mikroszkópos felvételein (21. ábra) látható, hogy mindkét hőmérsékleten vastag, jól tapadó, védő oxidrétegek alakultak ki. Az oxidrétegekben nem találhatók breakaway oxidációra jellemző oxidrepedések és a fém-oxid határfelület is egyenes.



21. ábra: 1100 °C-on 3000 s-ig (balra) és 1200 °C-on 1100 s-ig (jobbra) oxidált E110 burkolat optikai mikroszkópos felvételei

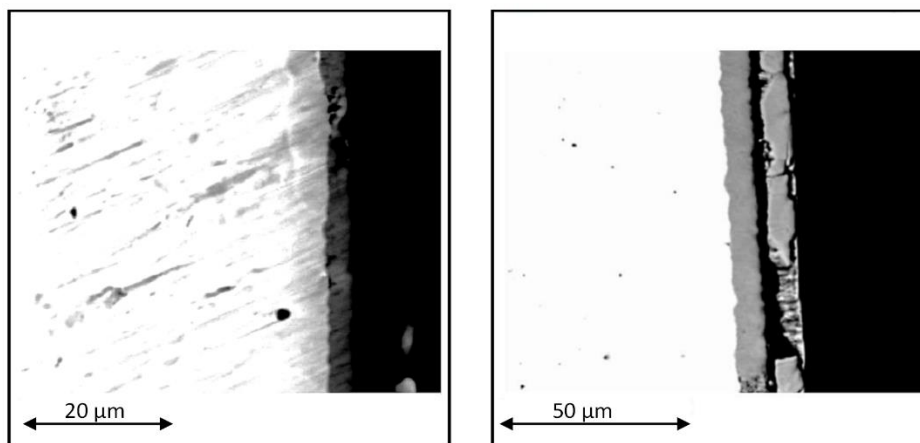
A 22. ábra az 1000 °C-on 400 s-ig oxidált E110 mintáról közvetlenül, műgyantába ágyazás nélkül készített SEI felvételeket mutatja. A képeken a felületről leváló, oszlopos felépítésű rétegek láthatók.



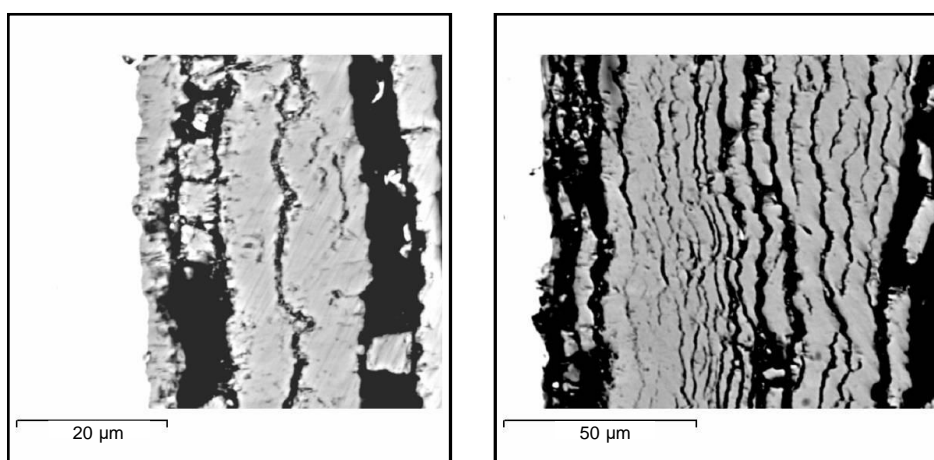
22. ábra: 1000 °C-on 400 s-ig oxidált E110 minta felületéről leváló oxidok SEI felvételei

Az 1000 °C-on különböző időtartamokig oxidált minták visszaszórt elektronképein (23. ábra és 24. ábra) megfigyelhető, hogy az oxidréteg morfológiája az oxidálási idő függvényében változik. A legrövidebb ideig (200 s) oxidált minta felületén viszonylag vékony (<5 μm), többnyire kompakt réteg alakult ki. 400 s-nál, a 12 – 14 μm-ig terjedő vastagságú oxidrétegen már egy nagy területi irányú repedés látható. A repedéstől

eltekintve úgy tűnik, hogy az oxid nagy része még jól tapad a fémhez. Az oxidációs idő további növelésével a rétegvastagság is növekszik és már levált rétegeket, rétegdarabokat is találunk. Az 1100 s-ig oxidált mintánál az oxidréteg vastagsága 30 – 40  $\mu\text{m}$ , míg a 2000 s-ig oxidáltnál 100  $\mu\text{m}$  körüli, beleértve a rétegek közötti hézagokat is.



23. ábra: E110 ötvözet 1000 °C-on 200 s-ig (balra) és 400 s-ig (jobbra) oxidált mintáinak BEI felvételei



24. ábra: E110 ötvözet 1000 °C-on 1100 s-ig (balra) és 2000 s-ig (jobbra) oxidált mintáinak BEI felvételei

#### 6.1.4. Következtetések

Az E110 és E110G ötvözetek vízgőzös oxidációja a vizsgált széles hőmérséklet-tartományban – 900 °C és 1000 °C kivételével – nagyon hasonlóan, négyzetgyökös kinetika szerint zajlik. Az oxidációs viselkedésükben tapasztalható jelentős eltérést az E110 ötvözetnél 900 °C és 1000 °C-on bekövetkező breakaway jelenség okozta, ami az

oxidáció gyorsulását eredményezte. Ez egybevág a Yegorova [52] és Steinbrück [55] által korábban közzétett eredményekkel, miszerint az E110 burkolat vízgőzös oxidációja során 800 °C-nál magasabb hőmérsékleten megjelenik a breakaway oxidáció, ami 900 °C és 1000 °C-on még hangsúlyozottabban jelentkezik.

Az 1000 °C-on oxidált E110 minták anyagszerkezeti vizsgálatai azt mutatták, hogy a kezdetben kialakuló, védő oxidrétegen már 400 s-nál megjelentek a breakaway oxidációra utaló repedések [I]. Az izoterm körülmények között végrehajtott kísérletek alapján kijelenthető, hogy LOCA körülmények között – ahol magas hőmérséklet és vízgőz atmoszféra előfordulhat – az E110G burkolat viselkedése kedvezőbb.

## **6.2. A breakaway oxidáció vizsgálata**

Az E110 burkolat breakaway oxidációjának célzott vizsgálatához olyan – az oxidáció során felszabaduló hidrogén mérésén alapuló – módszert dolgoztam ki, amellyel egyszerűen és gyorsan meghatározható, hogy egy adott hőmérsékleten mennyi idő után történik meg az oxidréteg felhasadása. A vizsgálatához akár egyetlen minta is elegendő, nincs szükség nagyszámú, különböző oxidáltságú minta előállítására. Az oxidációkat 12 v/v% argont tartalmazó vízgőzben végeztem.

Érdemes megjegyezni, hogy a breakaway oxidáció megjelenési idejének a kutatók általában az oxidációs sebesség növekedésének kezdetét tekintik [55][64]. Jóllehet, az ANL munkatársai úgy vélik, hogy az oxidációval együtt járó hidrogénfelvétel megfelelőbb mutató a breakaway oxidációs idő meghatározásához. Ennélfogva az ANL a 200 tömeg ppm-et meghaladó hidrogénfelvételt használja a felhasadási idő megállapításához [39]. Ehhez azonban – az oxidációkat követően – még az oxidált minták által abszorbeált hidrogén meghatározása is szükséges.

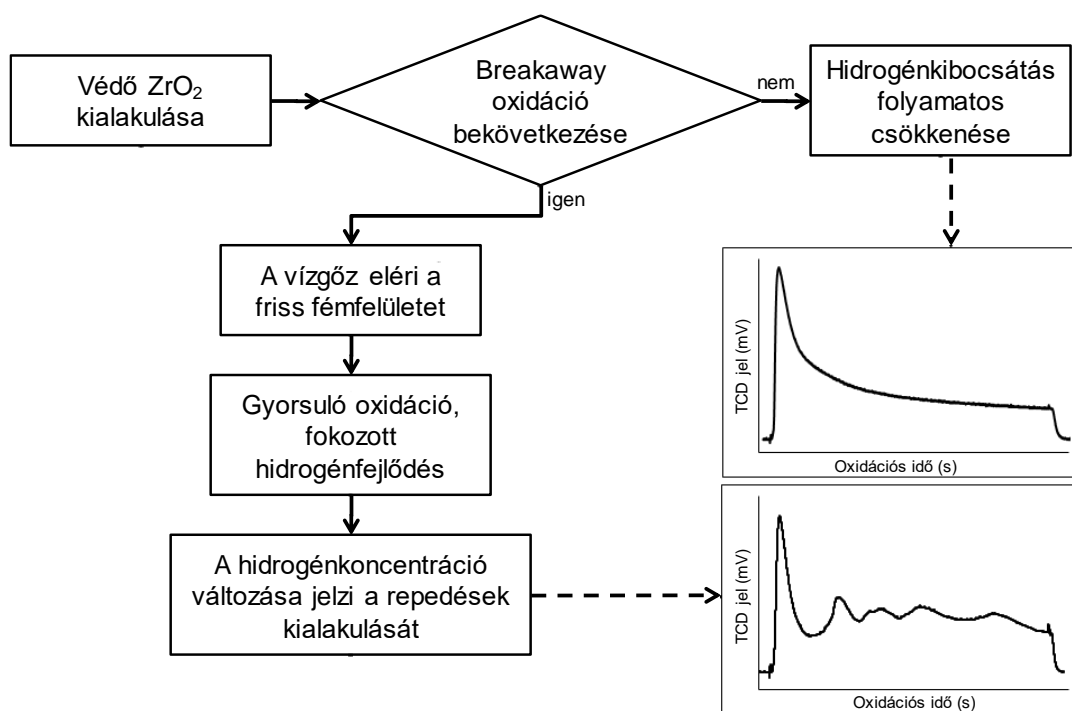
### **6.2.1. Az online módszer ismertetése**

Egy új mérési összeállítást alakítottam ki a vízgőzös oxidációhoz alkalmazott kísérleti berendezés továbbfejlesztésével. Az új összeállítás központi eleme továbbra is a kvarccső betéttel ellátott, háromzónás csökemence volt, amit – kondenzáló edények közbeiktatásával – hővezetőképességi detektorral kapcsoltam össze (14. ábra). Ezáltal a vizsgált cirkónium ötvözet oxidációjakor képződött és eltávozott hidrogén



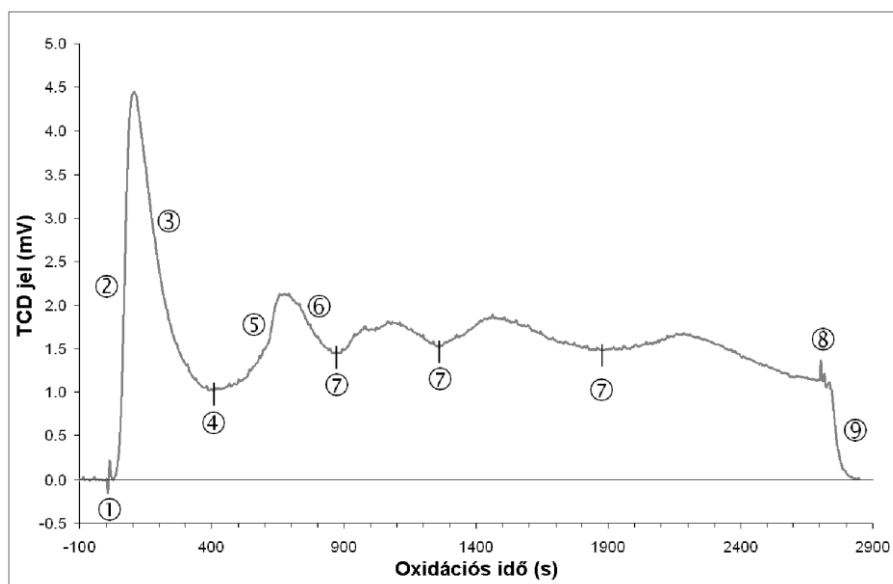
koncentrációjának változását folyamatosan követni tudtam. A kísérleti berendezés részletes leírását az 5.2.2 fejezet tartalmazza.

Ahogy a 3.2.4 fejezetben már említettem, a cirkónium-vízgőz reakcióban keletkező hidrogén egy részét a cirkónium ötvözet elnyeli, a fennmaradó rész pedig a gázfázisba kerül. A módszer lényege, hogy a gázfázis hidrogéntartalmának változása jelzi a repedések megjelenését az oxidrétegben. Az oxidáció kezdetén ugyanis sűrű és védő (tetragonális) oxidréteg jön létre a cirkónium felületén, ami gátolja a további oxidációt. Az összefüggő oxidréteg felhasadásakor a vízgőz a repedéseken keresztül könnyen eléri a friss fémfelületet, ezáltal gyorsítja az oxidációt és fokozza a hidrogénfejlődést. Ebből adódóan a gázfázisba kerülő hidrogén mennyisége megnő, ami a TCD jelben egyértelmű változást okoz. Az oxidréteg felhasadására a másodlagos maximumok megjelenése utal. Ha az oxidréteg ép marad, a hidrogénkibocsátás folyamatosan csökken. Az online módszer megértését a 25. ábra segíti.



25. ábra: A breakaway oxidáció vizsgálatára szolgáló online módszer értelmezése

Az E110 burkolat 1000 °C-on történő vízgőzös oxidációja során felszabaduló hidrogén mennyiségével arányos TCD jelet az idő függvényében a 26. ábra mutatja. Ugyanezen ábrán számokkal jelöltem az oxidációs folyamat legfontosabb lépéseit is.



26. ábra: Hidrogénfelszabadulás az E110 ötvözet 1000 °C-on, 2700 s-ig történő oxidációja során

A folyamat legfontosabb lépései az alábbiak:

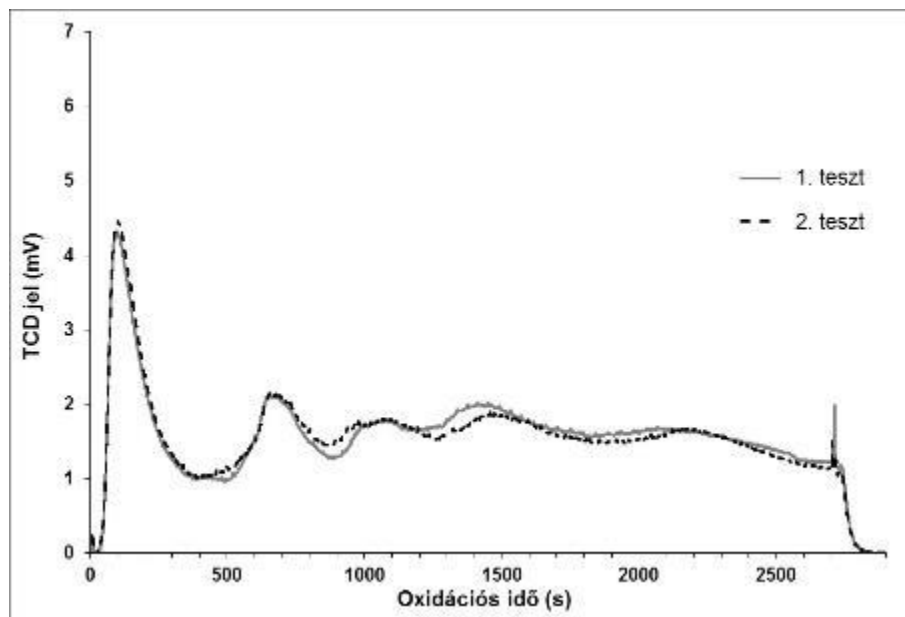
- ① Minta behelyezése a kemencébe
- ② Hidrogén fejlődés megindulása a cirkónium-vízgőz reakció folytán
- ③ Védő oxidréteg képződése, az oxidáció sebessége csökken
- ④ Repedések kialakulása, friss fémfelületek jönnek létre (breakaway)
- ⑤ Az oxidáció sebességének növekedése, fokozott hidrogénfejlődés
- ⑥ A friss fémfelületen új oxidréteg képződése, a reakciósebesség csökken
- ⑦ Újabb repedések keletkeznek
- ⑧ Minta kihúzása a kemencéből
- ⑨ Az oxidáció és a hidrogénfejlődés leáll

Az online módszerrel 1000 °C-on végzett vizsgálat eredménye szerint az első repedések kialakulása 400 s körüli időre tehető. Ez megegyezik a szokványos módon végrehajtott oxidációs kísérletek során kapott eredménnyel, ami szerint az első nagy kerületi irányú repedés a 400 s-ig oxidált mintánál volt megfigyelhető (6.1.2 fejezet és 6.1.3 fejezet). Az előző fejezetekben bemutatott eredmények alapján kijelenthető, hogy a cirkónium vízgőzös oxidációjakor a gázfázis hidrogéntartalmának változása megbízhatóan jelzi a repedések kialakulását.

### 6.2.2. Az eredmények reprodukálhatósága

Néhány tesztet ugyanazon körülmények között megismételtem az online módszerrel kapott eredmények megerősítésére. A 27. ábra a megismételt kísérletek eredményeit mutatja az E110 burkolat 1000 °C-on történő vízgőzös oxidációja esetén.

A görbék jellege mindkét kísérletnél nagyon hasonló volt, és közel azonos oxidációs időket jelzett.

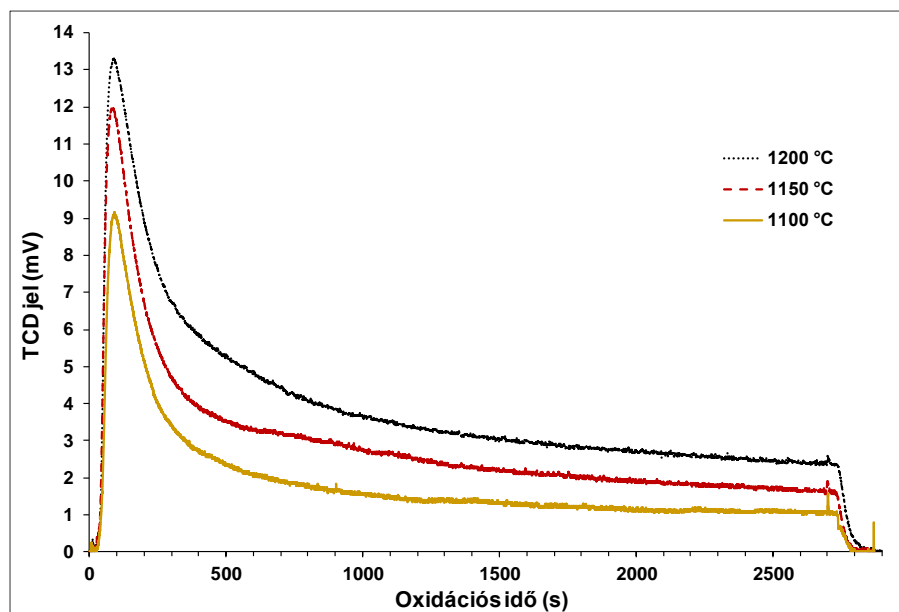


27. ábra: Hidrogénfelszabadulás az 1000 °C-on megismételt oxidációs teszteknel (E110 burkolat)

### 6.2.3. Az E110 burkolat vízgőzös oxidációjának vizsgálata online módszerrel

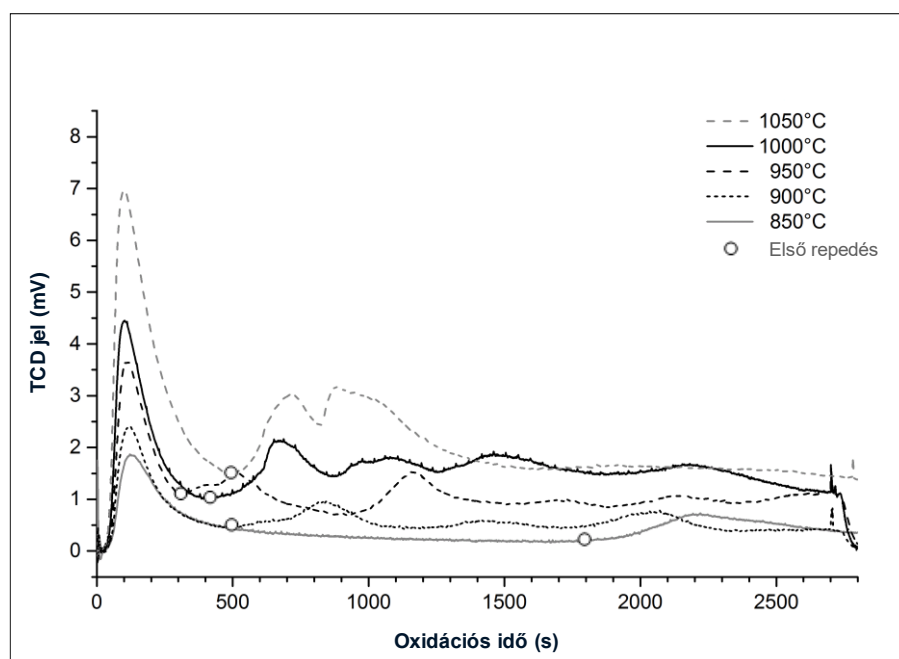
Az E110 ötvözzel 800 – 1200 °C hőmérséklet-tartományban, 50 °C-os lépésekben megvalósított tesztek eredményeit három diagram (28. ábra – 30. ábra) jeleníti meg. Ezek alapján általánosan elmondható, hogy a hőmérséklet jelentősen befolyásolta a felszabadult hidrogén mennyiségét. Az oxidáció kezdetén a TCD jel a hőmérséklet emelkedésével minden esetben szignifikánsan növekedett.

Az első diagram (28. ábra) olyan kísérleti eredményeket mutat be, ahol a kezdeti maximum után folyamatosan lecsengő TCD jel látható, ami jelzi, hogy az oxidréteg végig ép, összefüggő maradt.



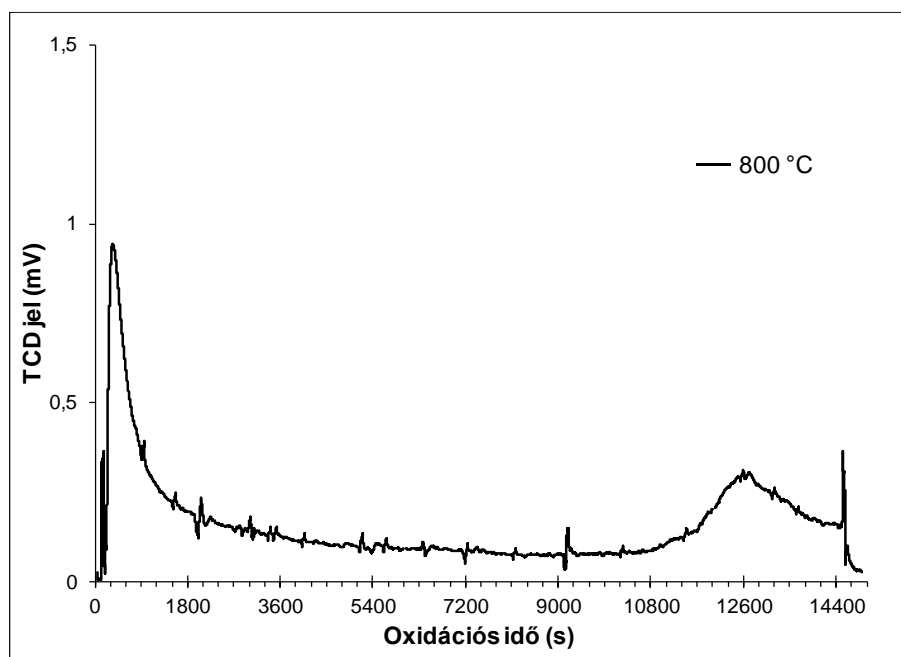
28. ábra: Hidrogénfelszabadulás az E110 ötvözet 2700 s-ig történő vízgőzös oxidációja során 1100 °C és 1200 °C közötti hőmérséklet-tartományban

A 29. ábra azoknak a méréseknek az eredményeit hasonlítja össze, ahol a 2700 s ideig végzett oxidációk során az oxidréteg felhasadására utaló másodlagos maximumok egyértelműen megjelentek. Az ábrán jelöltem az egyes hőmérsékleten (850 °C – 1050 °C) jelentkező első repedések kialakulásához tartozó oxidációs időket. A 6.2.1 fejezetben ismertetett megfontolások szerint leolvasott értékeket a 2. táblázatban foglaltam össze.



29. ábra: E110 burkolat breakaway oxidációs térképe 850 °C és 1050 °C között

Figyelembe véve, hogy a hőmérséklet csökkentésével az oxidáció sebessége lassul, a vizsgálataimhoz kiválasztott legalacsonyabb hőmérsékleten (800 °C) a korábbi 2700 s oxidáció idő helyett 14400 s-ig végeztem a kísérletet (30. ábra). Az oxidréteg felhasadása csak nagyon hosszú idő után, de ezen a hőmérsékleten is bekövetkezett. Az első repedés megjelenéséig eltelt időt a 2. táblázat tartalmazza.



30. ábra: Hidrogénfelszabadulás az E110 ötvözet 800 °C-on, 4 órán keresztül történő vízgőzös oxidációja során

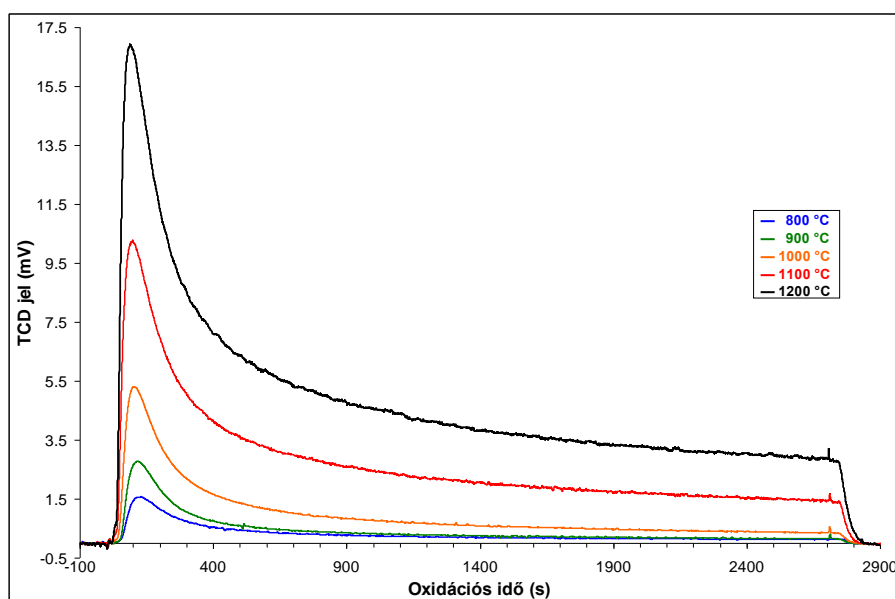
2. táblázat: Breakaway oxidáció megjelenése különböző hőmérsékleteken (E110 ötvözet)

Minta jele	Oxidációs hőmérséklet (°C)	Felhasadási idő (s)
BE-20	800	10700
BE-13	850	1800
BE-12	900	500
BE-10	950	330
BE-06	1000	410
BE-19	1000	400
BE-08	1050	510
BE-09	1100	–
BE-25	1150	–
BE-26	1200	–

A felhasadási időket tekintve jelentős különbségek észlelhetők a 900 °C alatti és feletti hőmérsékleteken. 850 °C-on 1800 s-nál, 800 °C-on pedig csak 10700 s-nál keletkeztek először repedések az oxidrétegben. Ezzel szemben 900 °C – 1050 °C között minden hőmérsékleten igen rövid idő alatt (300 s – 500 s) bekövetkezett az oxidréteg felhasadása, amelyet további felhasadások követtek. 1100 °C felett a vizsgált időintervallumban nem jelentkezett breakaway oxidáció. A különböző hőmérsékleteken tapasztalt különbségek azonban nem csak a hőmérséklet hatásával magyarázhatók. Ahogyan a 3.2.5 fejezetben ismertettem, a breakaway oxidáció bonyolult folyamat, amit számos tényező egymásra hatása okozhat.

#### 6.2.4. Az E110G burkolat vízgőzös oxidációjának vizsgálata online módszerrel

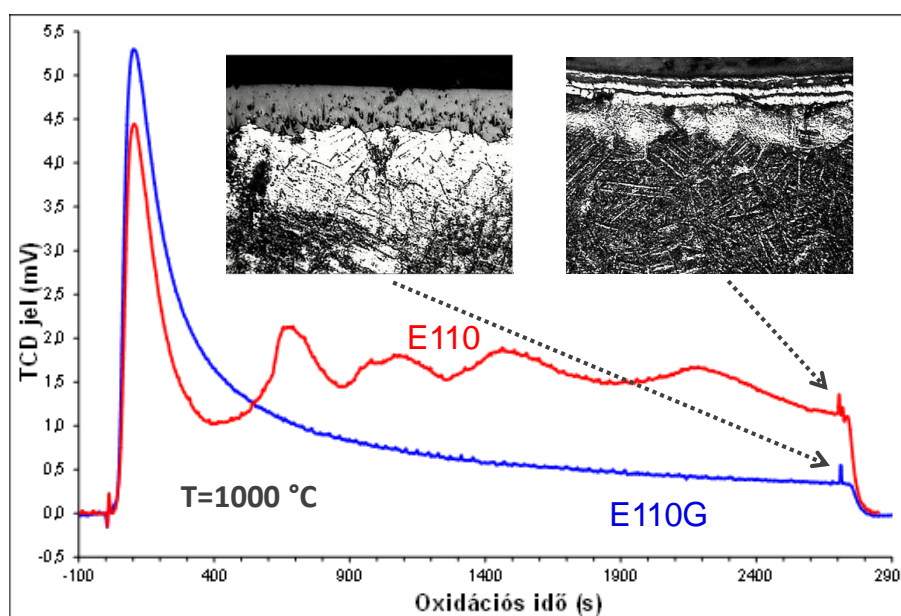
Megvizsgáltam, hogy 800 – 1200 °C között a fémszivacs alapú E110G burkolatnál is előfordul-e a breakaway jelenség. A 2700 s oxidációs ideig, 100 °C-onként végrehajtott tesztek során a kezdeti intenzív hidrogénfejlődés után a kilépő hidrogén mennyisége minden esetben folyamatosan csökkent (31. ábra). Mivel a vizsgált mérési tartományban nem tapasztaltam az oxidréteg felhasadására utaló másodlagos maximumokat, 1000 °C-on végrehajtottam egy hosszabb ideig (7200 s) tartó oxidációt is, de ebben az esetben sem jelentkezett breakaway oxidáció.



31. ábra: Hidrogénfelszabadulás az E110G ötvözet 2700 s-ig történő oxidációja során 800 °C – 1200 °C hőmérséklet-tartományban

Az online módszerrel nemcsak ugyanazon ötvözet különböző hőmérsékleteken történő oxidációs viselkedése, hanem különböző ötvözetek azonos hőmérsékletű viselkedése is könnyen összehasonlítható.

A két különböző gyártástechnológiával előállított burkolat 1000 °C-on végrehajtott oxidációi során kilépő gázelegy hidrogéntartalmának időbeli változását és a 2700 s-ig oxidált minták keresztmetszeti csiszolatainak mikroszkópos felvételeit a 32. ábra szemlélteti. A különböző jellegű görbék az E110G és az E110 burkolat eltérő viselkedését jelzik, amit a mikroszkópos felvételek is alátámasztanak. Az E110G ötvözetten képződött oxidréteg teljesen ép maradt, míg az azonos körülmények között oxidált E110 ötvözet csiszolati képe többszörösen felhasadt, réteges szerkezetű oxidot mutat.



32. ábra: E110 és E110G burkolat 1000 °C-on végzett oxidációinak összehasonlítása a kilépő gázelegy hidrogéntartalmának változása alapján

### 6.2.5. Következtetések

A cirkónium ötvözeteken magas hőmérsékletű vízgőzös oxidáció során képződő oxidréteg szerkezete nemcsak az ötvözet hidrogénfelvételére, hanem a felszabaduló hidrogén mennyiségére is hatással van. Ezáltal a gázfázisba kerülő hidrogén koncentrációjának időbeli változása alkalmas az oxidréteg felhasadásának jelzésére. Az online módszerrel végzett kísérleteim alapján megállapítható, hogy az E110 ötvözetnél 900 °C és 1050 °C között hamar (300 s – 500 s) bekövetkezhet az oxidréteg felhasadása,

míg 800 °C és 900 °C között csak hosszabb idő után. E110 esetén 1100 °C felett, E110G ötvözetnél pedig 800 °C – 1200 °C tartományban nem várható breakaway oxidáció megjelenése [I][II][III].

A kapott eredményekkel összhangban, Billone és társai szintén korai breakaway oxidációról (500-700 s 1000 °C-on) számoltak be az E110 burkolat vizsgálata után [66]. 1100 °C felett egyik burkolatnál sem tapasztaltam breakaway jelenséget, ami megfelel a szakirodalomban közölt megállapításnak [97], miszerint 1050 °C felett a képződött cirkónium-oxid sűrű és védő, még vastag oxidréteg esetén is.

### **6.3. A hidrogéndús atmoszféra hatása**

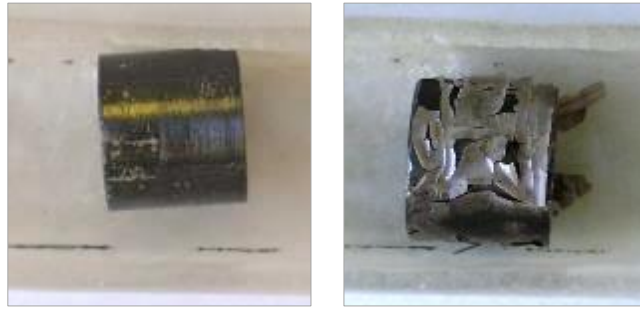
#### **6.3.1. Az E110 burkolat oxidációja hidrogéntartalmú vízgőzben**

Az E110 burkolatból származó mintákat 900 °C, 1000 °C és 1100 °C hőmérsékleteken, különböző összetételű vízgőz – hidrogén atmoszférában oxidáltam. A kísérletek megkezdésekor a vízgőzhez 20 – 36 v/v% hidrogént kevertem, mivel a meglévő berendezéssel csak ezen a tartományon belül lehetett a gőzatmoszféra hidrogéntartalmát megválasztani. Később a mérőberendezés kisebb módosítása lehetővé tette a méréseket ennél alacsonyabb (5 v/v%) és magasabb (65 v/v%) hidrogéntartalomnál is (Melléklet, T3 és T4 táblázatok).

A hidrogéndús atmoszférában végrehajtott oxidáció 900 és 1000 °C-on – a tiszta vízgőzben végzett oxidációhoz hasonlóan – töredezett oxidréteget eredményezett, a nagyon alacsony oxidáltságú minták kivételével. A nagyobb mértékben oxidálódott mintáknál az oxidréteg a felület nagy részén levált a fémről.

Ezzel szemben az 1100 °C-on azonos ideig oxidált minták külső felülete jelentős eltérést mutatott attól függően, hogy a hidrogéntartalom a gőzben alacsony vagy magas volt (33. ábra). 5 v/v% hidrogéntartalmú gőzben oxidálva a burkolaton fekete, viszonylag összefüggő oxidréteg keletkezett, míg 65 v/v% hidrogéntartalom esetén – hasonlóan a 900 és 1000 °C-on tapasztaltakhoz – pikkelyesen leváló oxidréteg figyelhető meg.

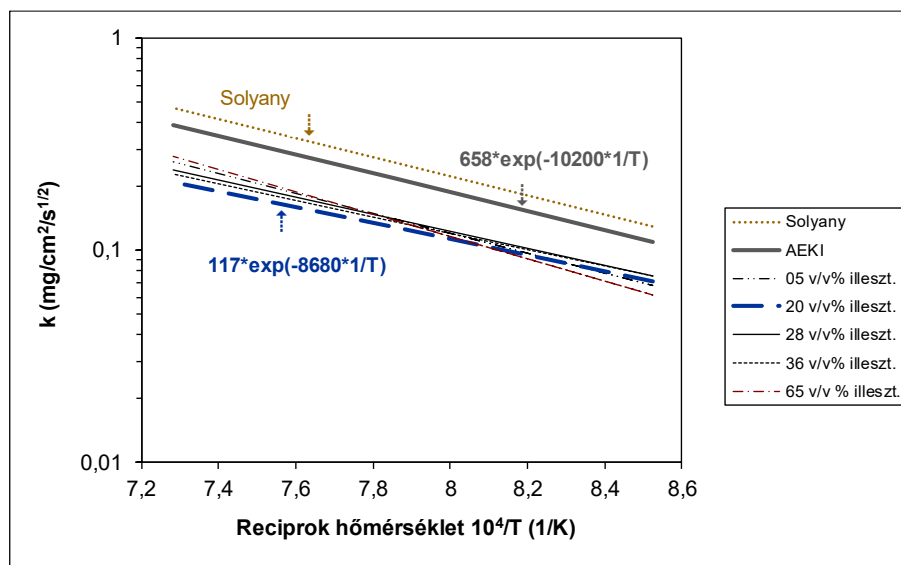




33. ábra: 1100 °C-on, különböző hidrogéntartalmú gőzben 720 s-ig oxidált E110 minták fényképe (balra: 5 v/v%, jobbra: 65 v/v%)

A 34. ábra a különböző összetételű vízgőz – hidrogén elegyekben mért reakciósebességi állandók logaritmusát jeleníti meg a reciprok hőmérséklet függvényében. Az ábrán feltüntettem az E110 ötvözet tiszta vízgőzös oxidációjára vonatkozó első AEKI korrelációt (7), illetve a konzervatív Solyany korrelációt (6) is.

Követve a korábbi korrelációs megközelítésünket, az  $\ln k - 1/T$  ábrázolás hidrogéndús atmoszférában is egyenessel közelíthető. Az illesztésekhez azonban nemcsak az oxidréteg megrepedezése (breakaway oxidáció bekövetkezése) előtti időszak adatait használtam fel, hanem a kísérletben kapott összes adatot. A döntést az indokolta, hogy az E110 burkolat vízgőzös oxidációjára vonatkozó első best-estimate korrelációt az AEKI-ben szintén a teljes kísérletekben mért oxidációs tömegnövekedések alapján illesztették. Bár ez a megközelítés kevésbé pontos – hiszen olyan adatokat is tartalmaz, ahol nem érvényes a négyzetgyökös kinetika – ezzel együtt is jól látható, hogy a hidrogéndús vízgőzre kapott korreláció minden esetben a tiszta vízgőzös alatt fut. Az alacsony és magas hidrogéntartalmú gőzben kapott reakciósebességek között nincs jelentős különbség. A 65 v/v% hidrogéntartalomnál észlelhető kismértékű meredekség változást az egyidőben zajló oxidációs és – az egyre inkább előtérbe kerülő – hidrogén elnyelődési folyamatok egymásra hatása okozhatja.

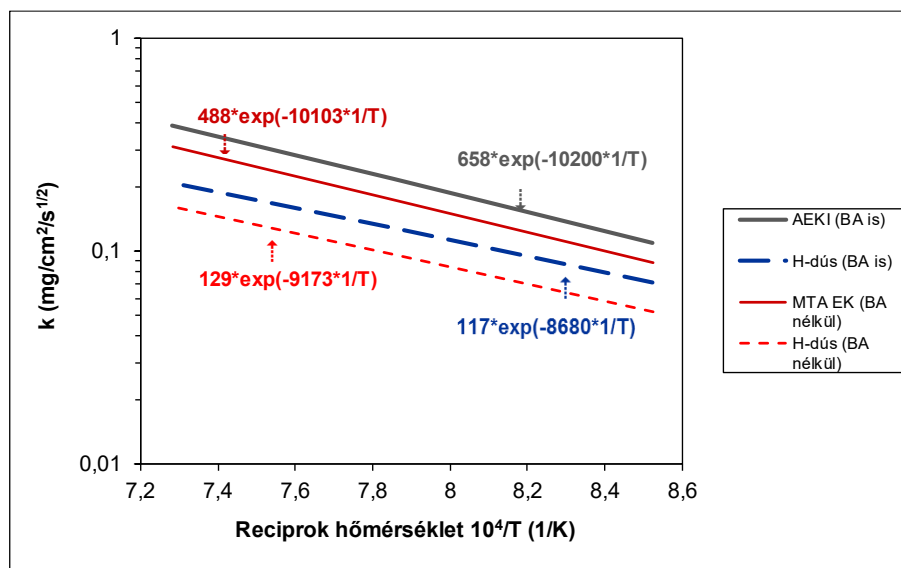


34. ábra: A reakciósebességi állandók hőmérséklet függése az E110 ötvözet vízgőzben és hidrogéndús vízgőzben történő oxidációjakor (a kísérletekben kapott összes adat felhasználásával)

A 20 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőz atmoszférában végzett kísérletek összes eredményéből (11) származtatott összefüggés:

$$k = 117 \cdot \exp\left(\frac{-8680}{T}\right) \quad (11)$$

A breakaway oxidáció vizsgálatára kidolgozott, online mérési módszerrel kapott eredmények figyelembevételével később sor került a vízgözös oxidációra vonatkozó korreláció (MTA EK) pontosítására [98]. Ekkor az illesztésekhez csak a breakaway tartományon (BA) kívül eső adatokat használták fel, ahol érvényes a négyzetgyökös kinetika. Ezután a hidrogéndús vízgőzben (20 v/v% H<sub>2</sub>) mért adatok közül is elhagytam azokat, ahol az oxidréteg felrepedezett és csak a megmaradt adatokra végeztem el az illesztést. A két pontosított korreláció (35. ábra) összevetése is azt mutatja, hogy a hidrogéndús atmoszférában az E110 ötvözet oxidációja lassabb, mint tiszta vízgőzben.



35. ábra: A reakciósebességi állandók hőmérséklet függése az E110 ötvözet vízgőzben és 20 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben történő oxidációjakor (csak a breakaway tartományon kívül eső adatok felhasználásával)

A 20 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőz atmoszférában végzett kísérletek breakaway tartományon kívüli eredményeiből (12) származtatott összefüggés:

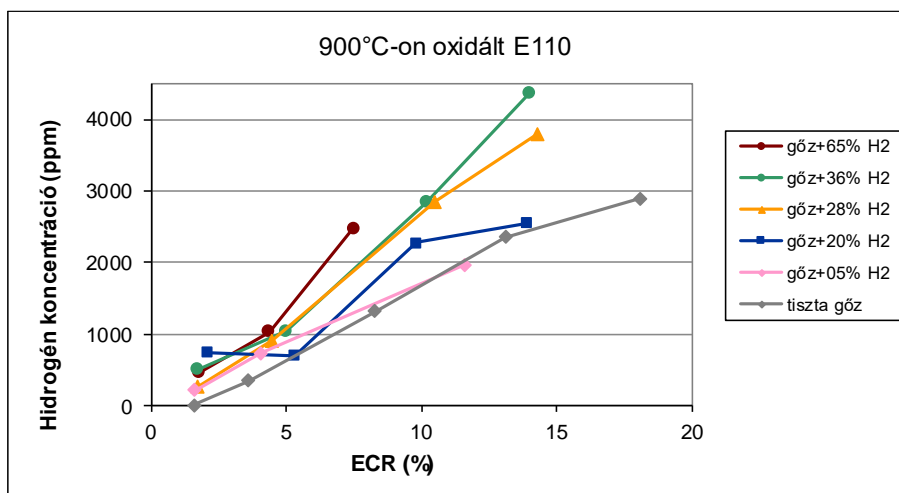
$$k = 129 \cdot \exp\left(\frac{-9173}{T}\right) \quad (12)$$

### 6.3.2. Az E110 burkolat hidrogénabszorpciója

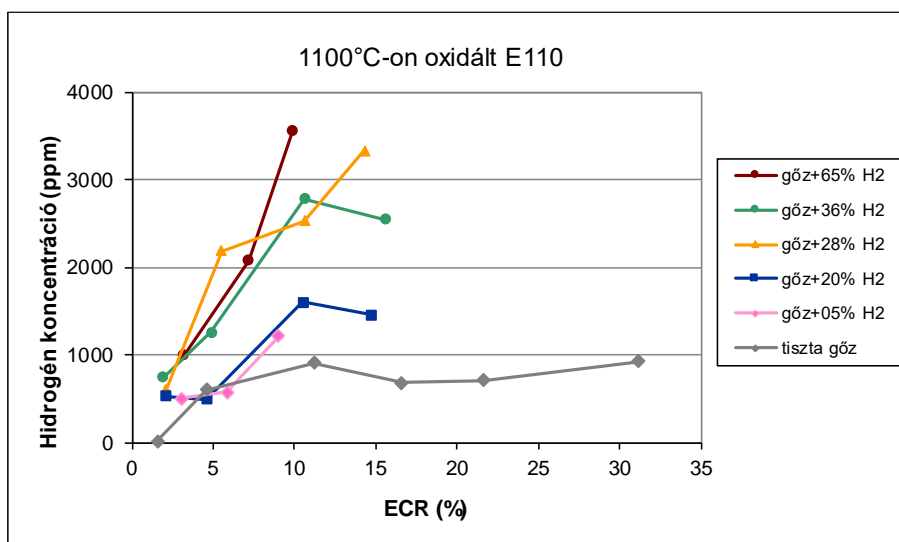
Mivel a cirkónium alapú fűtőelem-burkolatok képesek a vízgőzös oxidációkor képződő hidrogén bizonyos hányadát elnyelni, felmerült a kérdés, vajon egy üzemzavari körülmények között létrejövő hidrogéndús környezet fokozza-e az E110 burkolat hidrogénfelvételét? Ennek megválaszolására forró extrakciós módszerrel megmértem a különböző összetételű vízgőz – hidrogén elegyben oxidált E110 mintadarabok hidrogéntartalmát (Melléklet, T5 táblázat) és összehasonlítottam a tiszta vízgőzben oxidált mintákkal. A 900 °C és 1100 °C-on oxidált minták hidrogéntartalmát a valós oxidációfok függvényében ábrázoltam (36. ábra és 37. ábra).

A hidrogénabszorpciót tekintve jelentős különbség mutatkozott a tiszta vízgőzben tapasztalható képest. A vízgőz – hidrogén atmoszférában oxidált gyűrűk hidrogénfelvétele egyértelműen intenzívebb volt. A vízgőzhez kevert hidrogén mennyiségének

növekedésével a mintákban mért hidrogénkoncentráció is emelkedett. Különösen szembevetendő volt ez az 1100 °C-on oxidált mintáknál, ahol 10%-os oxidáltság esetén a 65% hidrogént tartalmazó vízgőzben oxidált burkolat hozzávetőleg négyszer több hidrogént abszorbeált, mint a tiszta gőzben oxidált ötvözet (37. ábra). Erre magyarázatul szolgálhat, hogy hidrogéndús vízgőzben 1100 °C-on – a tiszta vízgőzben oxidált mintákkal ellentétben – az oxidréteg felrepedezett, ezáltal nemcsak a vízgőz bomlásakor keletkező hidrogén jutott be a mintába, hanem az oxidáló közeg hidrogéntartalmának egy része is.



36. ábra: 900 °C-on oxidált E110 minták hidrogéntartalma az oxidáltság függvényében



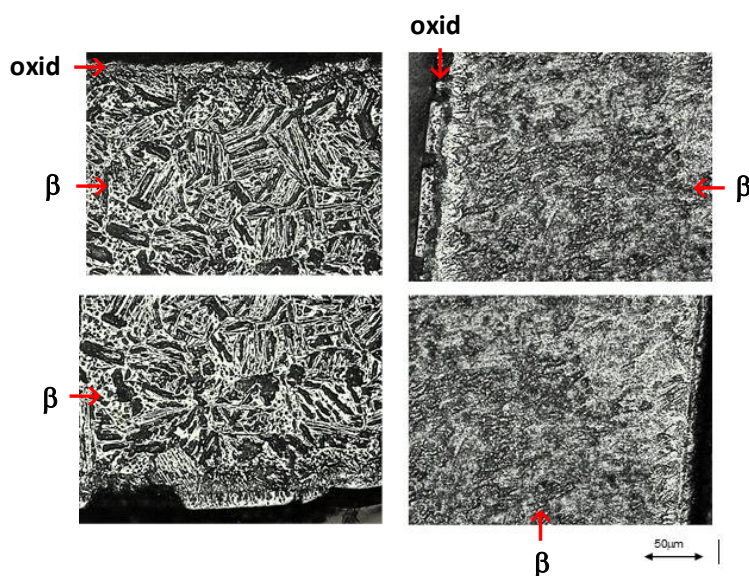
37. ábra: 1100 °C-on oxidált E110 minták hidrogéntartalma az oxidáltság függvényében

A hidrogéntartalmakra kapott, helyenként kiugró értékek abból adódnak, hogy az oxidált mintákban abszorbeált hidrogén eloszlása nem egyenletes és a hidrogéntartalom

meghatározásához nem a teljes mintát, hanem annak csak egy-egy kis darabját használtam fel. Így egyes minták mérésénél a relatív szórás 10% fölötti volt, más mintáknál  $\approx 5\%$ .

### 6.3.3. Hidrogén-dús vízgőzben oxidált E110 minták mikroszerkezete

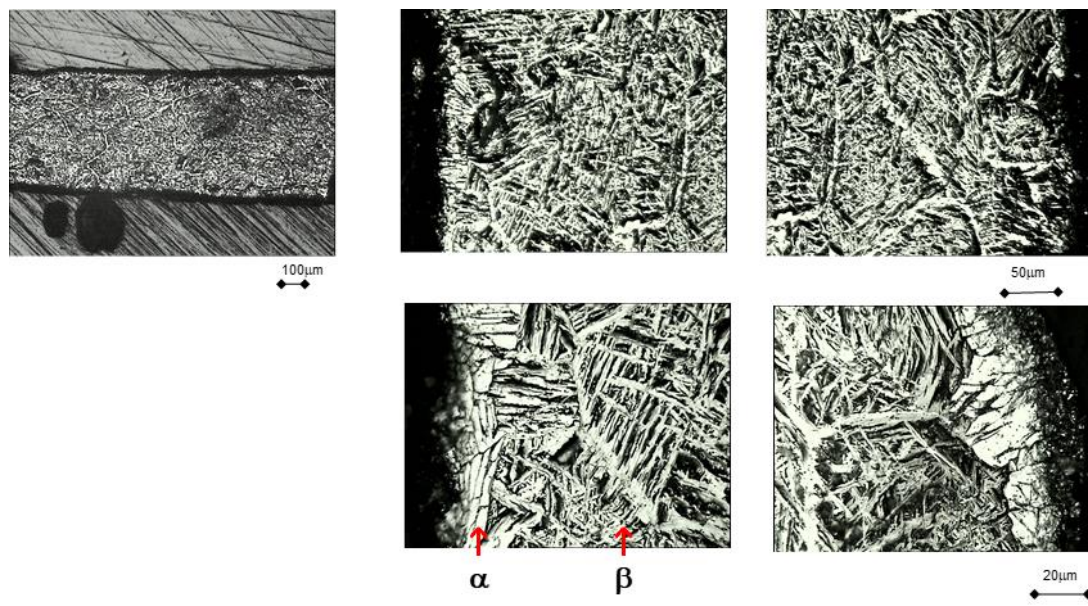
A 38. ábra az 1100 °C-on, 5 és 65 v/v% hidrogént tartalmazó gőzben, 720 s-ig oxidált E110 minták mikroszkópos felvételeit mutatja. Az alacsony és magas hidrogéntartalmú gőzben, azonos hőmérsékleten, azonos ideig oxidált minták nem csak külsőleg különböztek egymástól (33. ábra). A 65 v/v% hidrogéntartalmú gőzben tapasztalt fokozott hidrogén abszorpció miatt az oxidált minta fémfázisának hidrogénkoncentrációja is lényegesen magasabb volt, ami a mikroszerkezetben is jól látható különbséget okozott. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében azonos nagyítású felvételeken szemléltetem, hogy a nagyobb hidrogéntartalmú mintára finomabb szemcseszerkezet jellemző (38. ábra).



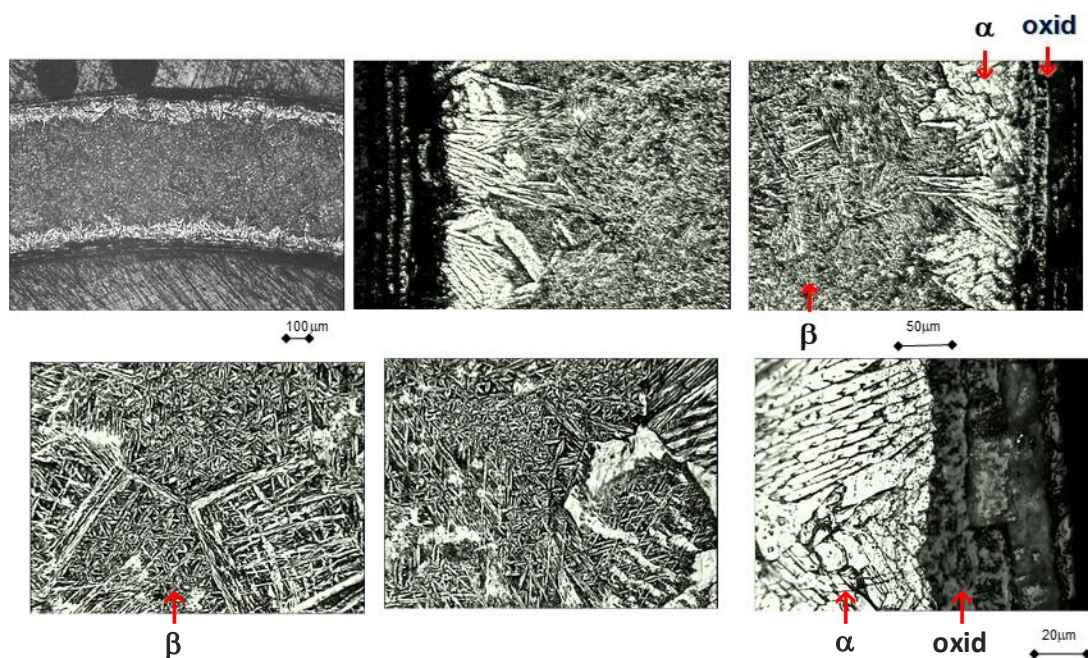
38. ábra: 5 v/v% (balra) és 65 v/v% (jobbra) hidrogéntartalmú vízgőzben 1100 °C-on oxidált, 1215 tömeg ppm (balra) és 3565 tömeg ppm (jobbra) hidrogénkoncentrációjú E110 minták keresztmetszeti csiszolatainak mikroszkópos felvételei

Hasonló megállapítás tehető, ha azonos hidrogéntartalmú gőzben, eltérő mértékben oxidált minták mikroszerkezetét hasonlítjuk össze. Az 1000 °C-on, 20 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben  $\approx 5$  ECR%, illetve  $\approx 10$  ECR%-ig oxidált minták keresztmetszeti csiszolatairól készült felvételeket a 39. ábra és a 40. ábra mutatja. A nagyobb mértékben oxidált minta csiszolati képén (40. ábra) egyrészt jól kivehető a képződött oxid réteges

szerkezete, másfelől a  $\beta$ -fázis finomabb struktúrájú, ami a minta által elnyelt nagyobb mennyiségű hidrogénnel van összefüggésben.



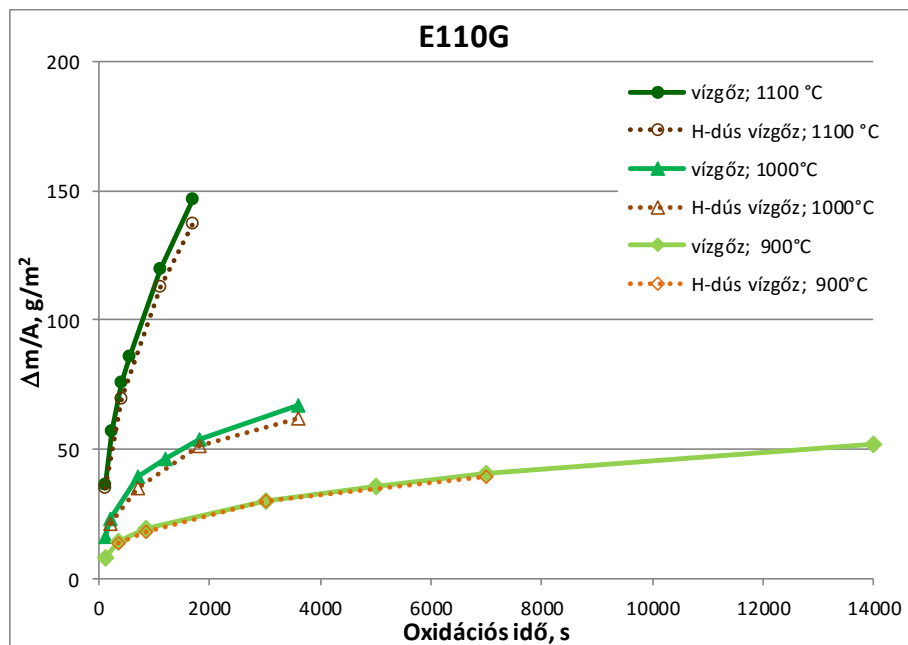
39. ábra: 20 v/v% hidrogéntartalmú vízgőzben 1000 °C-on oxidált (ECR=4,8%), 680 tömeg ppm hidrogénkoncentrációjú E110 minta különböző nagyítású mikroszkópos felvételei (a bal felső kép kisebb nagyítású teljes keresztmetszeti kép, 90°-kal elfordítva)



40. ábra: 20 v/v% hidrogéntartalmú vízgőzben 1000 °C-on oxidált (ECR=10,7%), 1460 tömeg ppm hidrogénkoncentrációjú E110 minta különböző nagyítású mikroszkópos felvételei (a bal felső kép kisebb nagyítású teljes keresztmetszeti kép, 90°-kal elfordítva)

### 6.3.4. Az E110G burkolat oxidációja hidrogéndús vízgőzben

A hidrogénben gazdag környezet vízgőzös oxidációra kifejtett hatásának vizsgálatához az E110G minták oxidációját 65 térfogatszázalék hidrogént tartalmazó vízgőzben végeztem el 900 °C és 1100 °C közötti hőmérsékleteken (Melléklet, T6 táblázat). Összehasonlítva a tiszta gőzben és hidrogéndús gőzben kapott tömegnövekedési görbéket (41. ábra), látható, hogy a görbék lefutása a vízgőzben lévő jelentős mennyiségű hidrogén jelenlétében sem változott. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy hidrogéndús atmoszféra hatása az E110G burkolat oxidációjára elhanyagolható.



41. ábra: E110G ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése tiszta vízgőzben és 65 v/v% hidrogéntartalmú vízgőzben 900 °C és 1100 °C között

### 6.3.5. Az E110G burkolat hidrogénabszorpciója

A 3. táblázat mutatja a 65 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben 1000 °C-on különböző ideig (1800 s és 3600 s) oxidált E110G minták hidrogéntartalmát. Összehasonlításként a táblázat tartalmazza egy azonos körülmények között oxidált E110 burkolatminta oxidáció utáni hidrogéntartalmát is.

3. táblázat: Hidrogéndús vízgőzben oxidált mintadarabok hidrogéntartalma

minta jele	burkolat típusa	vízgőz hidrogéntartalma, v/v%	oxidáció hőmérséklete, °C	oxidáció ideje, s	minta hidrogéntartalma oxidáció után, ppm
EGH-07	E110G	65	1000	1800	<10
EGH-08	E110G	65	1000	3600	<10
EH-08	E110	65	1000	3600	4470

A hidrogéndús vízgőzben oxidált E110G minták által elnyelt hidrogén mennyisége még hosszabb oxidációs idő (3600 s) után is alig volt mérhető, szemben az E110 mintában mért jelentős mennyiségű hidrogénnel. Az E110G ötvözetten kialakuló kompakt oxidréteg – még magas hidrogéntartalommal rendelkező oxidáló atmoszférában is – megakadályozza, hogy a minta hidrogént vegyen fel.

#### 6.3.6. Következtetések

Mint azt már a 3.2.6 fejezetben említettem, a hidrogéntartalmú közeg hatásával foglalkozó tanulmányok ellentmondásosak a tekintetben, hogy a hidrogén jelenléte fokozza [50] vagy lassítja [74] a cirkónium vízgőzös oxidációját. Nem tudjuk, mi állhat az eltérő megfigyelések háttérében, hiszen a szerzők különböző típusú ötvözeteket vizsgáltak, különböző mérési tartományokban.

Kísérleteim alapján kijelenthető, hogy a vízgőz hidrogéntartalma a vizsgált tartományban nem gyorsítja az oxidáció sebességét. Hidrogéndús vízgőzben az E110 burkolat oxidációja lassabb volt [IV][V], az E110G burkolaté nem változott a tiszta vízgőzben tapasztaltnál képest. Egyértelmű negatív hatás jelentkezett ugyanakkor a hidrogénabszorpció tekintetében. A hidrogéndús vízgőzben oxidált E110 mintadarabok hidrogéntartalma ugrásszerűen megnőtt, ahogy a breakaway oxidáció bekövetkezett, hiszen megszűnt az oxidréteg gátló hatása, így a fémfázis több hidrogént tudott elnyelni a környezetéből [IV]. Az E110G ötvözet hidrogénabszorpciója elhanyagolható volt.

#### 6.4. A nitrogéntartalmú atmoszféra hatása

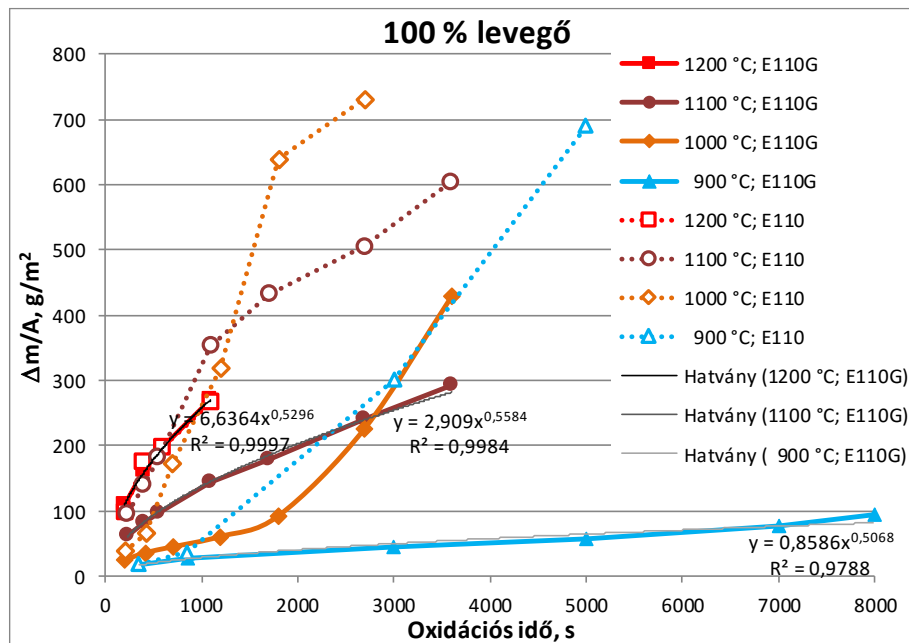
Vizsgáltam, hogy a nitrogéntartalmú oxidáló közegek (levegő, vízgőz – levegő elegy, vízgőz – nitrogén elegy, nitrogén) milyen hatással vannak az E110G és E110 burkolatok oxidációjára, továbbá, hogy a nitrogén milyen változásokat okoz az ötvözetek mikroszerkezetében.



#### 6.4.1. Kísérletek 100% levegőben és vízgőz – levegő elegyben

A vizsgálandó burkolatokból származó gyűrűmintákat 900 °C – 1200 °C hőmérséklet-tartományban oxidáltam tiszta levegőben, illetve 10 és 50 térfogatszázalék levegőt tartalmazó vízgőzben (Melléklet, T7 és T8 táblázatok).

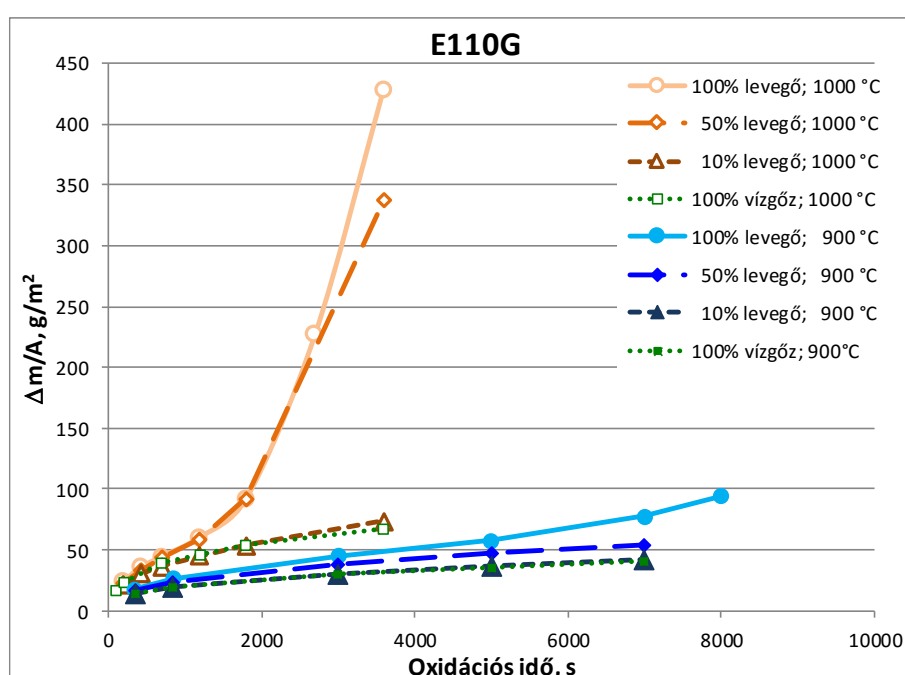
Az E110G és az E110 ötvözet tiszta levegőben történő oxidációjának összehasonlítását a 42. ábra szemlélteti. Jól látható, hogy 900, 1000 és 1100 °C-on jelentős különbség van a két burkolat oxidációs viselkedésében, míg 1200 °C-on ez a különbség elhanyagolható. Általánosan elmondható, hogy a vízgőzös oxidációnál kapott eredményekhez (17. ábra) képest a mintadarabok levegőben jóval erőteljesebben oxidálódtak. Különösen igaz ez a megállapítás az E110 burkolatra, ahol a felületegységre eső tömegnövekedés esetenként megközelítette a 700 g/m<sup>2</sup>-t, ami közel teljes oxidációt jelent (≈95 ECR%). Az ábrán azonnal szembetűnik, hogy egy bizonyos oxidációs idő (1300 s) elérése után az 1000 °C-on oxidált E110 minták tömegnövekedése meghaladja az 1100 °C-on oxidált mintákét. Azonban nemcsak az E110, hanem 1000 °C-on az E110G ötvözetnél is megfigyelhető az oxidréteg felhasadására utaló hirtelen tömeggyarapodás, miközben a többi hőmérsékleten továbbra is a diffúzióigátolt oxidréteg képződésre jellemző parabolikus ( $n \approx 0,5$ ) összefüggés érvényes.



42. ábra: E110G és E110 ötvözetek felületegységre eső tömegnövekedése levegő atmoszférában 900 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken

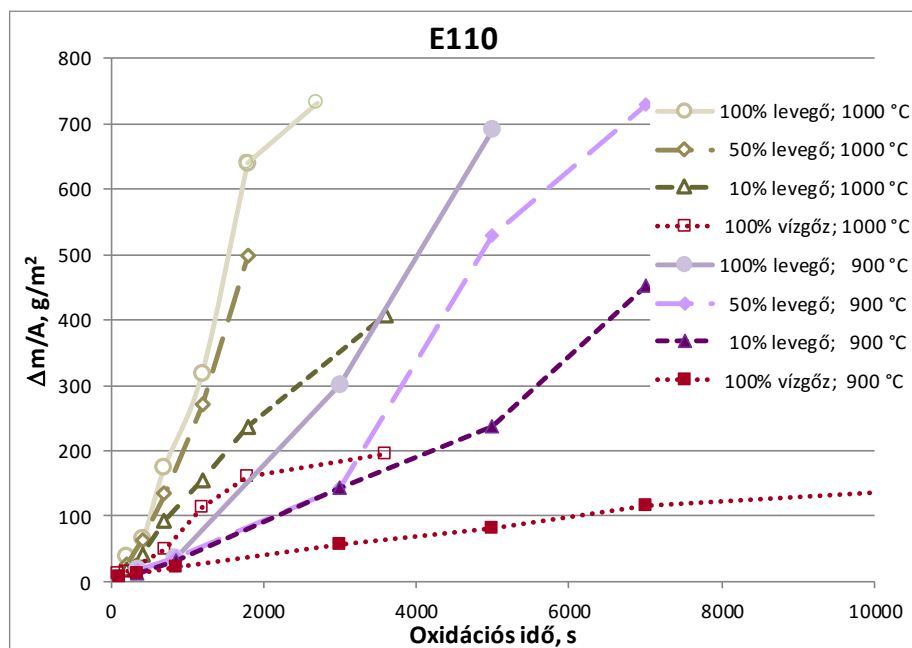
A 43. ábra az E110G, a 44. ábra pedig az E110 ötvözet oxidációját mutatja két különböző összetételű vízgőz – levegő elegyben, valamint 100% levegőben, 900 °C és 1000 °C-on. Összehasonlítás céljából, az ábrák tartalmazzák a korábbi, 100% vízgőzben végrehajtott mérések eredményeit is.

10% levegő jelenléte a vízgőzben gyakorlatilag nem befolyásolta az E110G burkolat oxidációját egyik vizsgált hőmérsékleten sem. Az oxidáló atmoszféra magasabb levegőtartalma (50% vagy 100%) azonban erőteljesebb hatást gyakorolt az E110G oxidációjára 1000 °C-on, mint 900 °C-on (43. ábra).



43. ábra: E110G ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése különböző összetételű oxidáló közegekben, 900 °C és 1000 °C-on

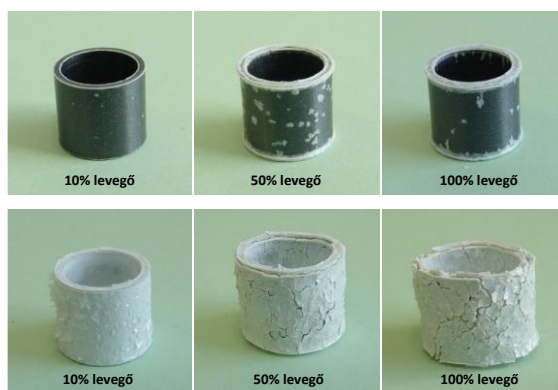
E110 ötvözet esetén, már kis mennyiségű (10%) levegő is számottevően gyorsította az oxidációt, mindkét hőmérsékleten. 100% levegőben 1000 °C-on és 50% levegőtartalmú vízgőzben 900 °C-on oxidálva, az E110 burkolat a leghosszabb oxidációs idő elérése előtt teljesen oxidálódott ( $\Delta m/A=730 \text{ g/m}^2$ ). Ez okozza a görbék meredekségének csökkenését az utolsó szakaszon (44. ábra).



44. ábra: E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése különböző összetételű oxidáló közegekben, 900 °C és 1000 °C-on

A 6.1.1 fejezetben ismertetett, tiszta vízgőzben végzett kísérletek során a fémszivacsból előállított E110G burkolat felületén minden vizsgált hőmérsékleten fekete színű, jól záró oxidréteg képződött. Ugyanezen burkolat levegőtartalmú vízgőzben és tiszta levegőben történő oxidációjakor – a legtöbb esetben – még mindig sötét színű, viszonylag összefüggő, de már nem teljesen védő oxidréteg keletkezett (45. ábra felső sor).

Ezzel szemben, fehér színű, nagyon porózus és vastag oxid alakult ki a hagyományos E110 ötvözet felületén. Az oxidáló közeg levegőtartalmának növekedése egyre töredezettebb oxidréteget eredményezett. A 45. ábra alsó sorában jól látható az E110 mintadarabok oxidáció során elszenvedett deformálódása, duzzadása.



45. ábra: 10, 50 és 100% levegőt tartalmazó atmoszférában 1000 °C-on, 1800 s-ig oxidált E110G (felül) és E110 (alul) burkolatok fényképe

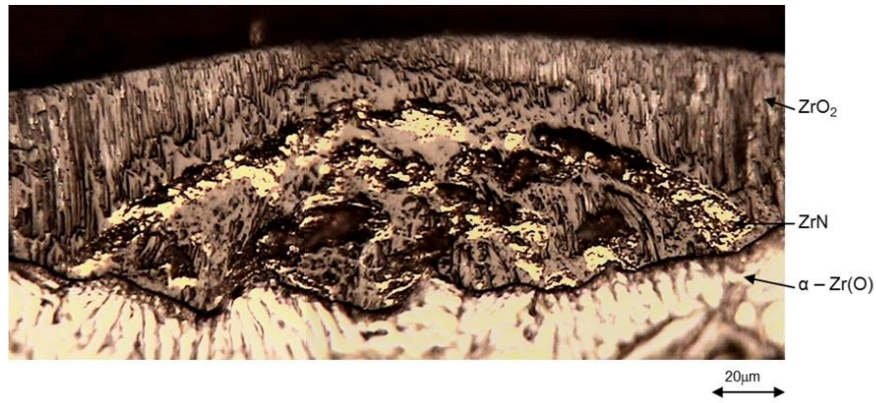
#### 6.4.2. Levegőt tartalmazó atmoszférában oxidált minták mikroszerkezete

Elvégeztük néhány kiválasztott, levegőben vagy levegő – vízgőz elegyben oxidált E110G és E110 minta metallográfiai vizsgálatát. A 46. ábra a 900 °C-on leghosszabb ideig (8000 s), 100% levegőben oxidált E110G minta csiszolati képét mutatja. A felvételen aransárga színű cirkónium-nitrid (ZrN) kiválások láthatók a fém-oxid fázishatár közelében. A ZrN kiválások környezetében porózus, vélhetően nitridből visszaalakult oxid figyelhető meg. A porózus oxid felett az oxidáció megindulásakor keletkezett, kompakt, oszlopos szerkezetű oxidréteg található.



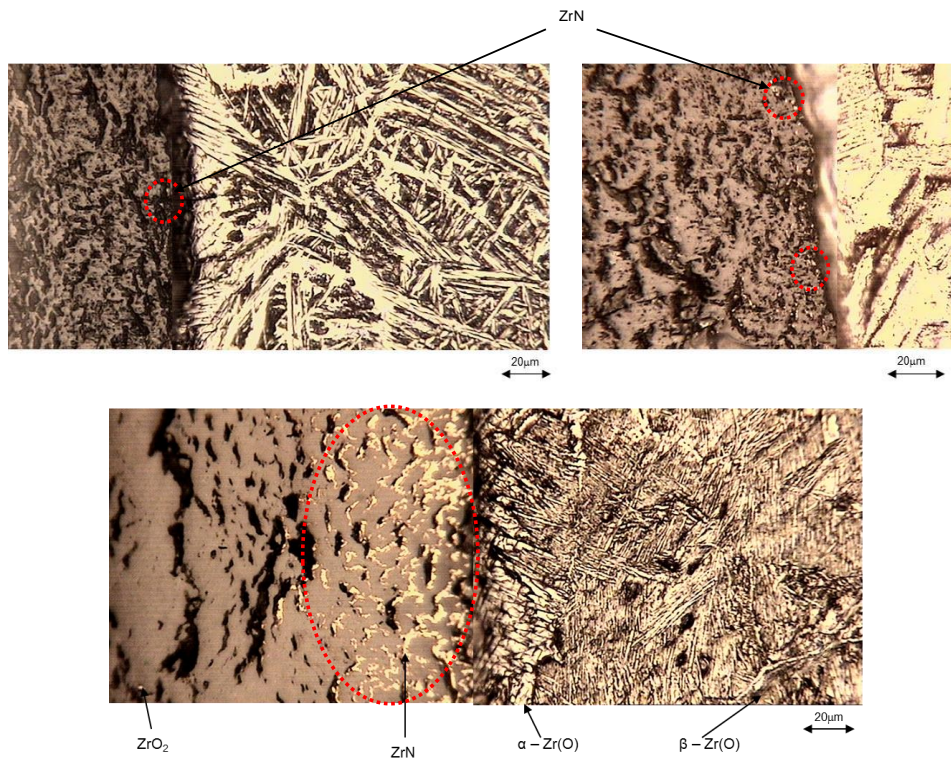
46. ábra: 100% levegőben 900 °C-on 8000 s-ig oxidált E110G minta csiszolati képe

A 100% levegőben, 1200 °C-on oxidált E110G minta optikai mikroszkópos felvételén az oszlopos szerkezetű, tömör cirkónium-dioxid réteg alatt szigetszerűen elhelyezkedő inhomogén fázis fedezhető fel (47. ábra). A lencse alakú régió nitridből és a külső, oszlopos oxidrétegtől eltérő morfológiájú oxidból áll, amely valószínűsíthetően a tömör oxidrétegen létrejött mikrorepedéseknél meginduló nitridizáció és oxidáció eredményeképpen jött létre. Az E110G burkolat levegőben, 1200 °C-on felvett tömegnövekedési görbéje (42. ábra) nem jelezte, hogy az oxidrétegben olyan mértékű repedés vagy rétegleválás következett volna be, hogy az a parabolikus oxidációs kinetika megváltozásával járt volna. Ezzel szemben a metallográfiai vizsgálat fényt derített arra, hogy az E110G burkolat látszólag összefüggő, védő oxidrétege helyenként elvékonyodott és károsodott.



47. ábra: 1200 °C-on, tiszta levegőben 200 s-ig oxidált E110G optikai mikroszkópos felvétele aransárga Zr-nitrid kiválásokkal

A 48. ábra az 1000 °C-on különböző levegőtartalmú atmoszférában oxidált E110 ötvözet mikroszkópos felvételeit mutatja. Az alacsony levegőtartalmú (10%) vízgőzben oxidált minta csiszolati képén (bal felső) csak néhány parányi, a képen jelölt nitrid kiválás észlelhető közel a fém-oxid fázishatárhoz. Az 50% levegőtartalmú vízgőzben oxidált minta felvételén (jobb felső) már több, de még mindig apró (világos, pontszerű) kiválás látható az oxidban. Ellenben a tiszta levegőben oxidált E110 minta csiszolati képén (alsó) már jelentős mennyiségű ZrN figyelhető meg.

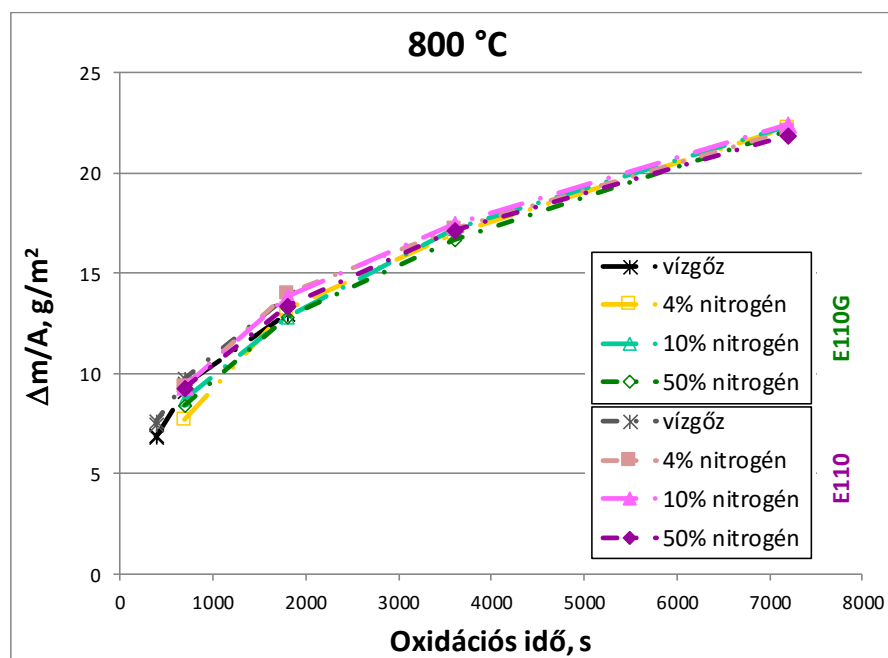


48. ábra: 10 és 50% levegőtartalmú vízgőz – levegő elegyben (bal felső és jobb felső), valamint 100% levegőben (alsó) oxidált E110 optikai mikroszkópos felvétele

### 6.4.3. Kísérletek vízgőz – nitrogén elegyben és tiszta nitrogénben

A cirkónium minták oxidációját 800 °C – 1200 °C közötti hőmérsékleteken, 4%, 10% és 50% nitrogént tartalmazó vízgőzben, továbbá tiszta nitrogénben végeztem (Melléklet, T9 és T10 táblázatok). Az alacsony (4%) nitrogéntartalmú közegben történő vizsgálatokat az indokolta, hogy Steinbrück és társai – Zircaloy-4 burkolat oxigén-nitrogén elegyben történő vizsgálata során – a nitrogén oxidációs kinetikára gyakorolt gyorsító hatását széles skálán észlelték, még egészen kis (1%) nitrogéntartalom esetén is [89].

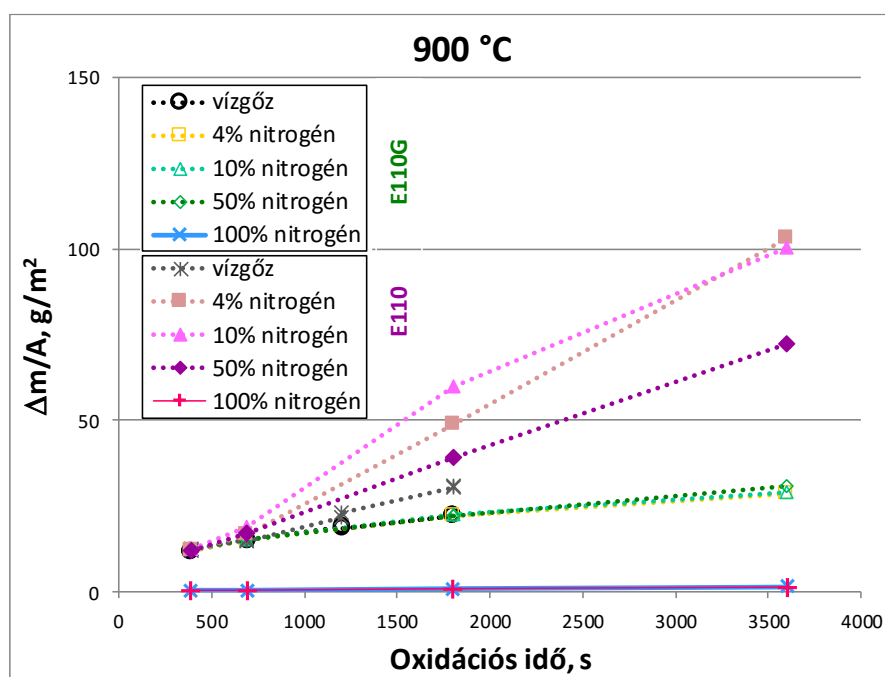
A tiszta vízgőzben végzett kísérletek eredményeihez viszonyítva, 800 °C-on közel azonos, mérsékelt tömegnövekedést tapasztaltam minden egyes vízgőz – nitrogén elegyben, mindkét burkolat esetében (49. ábra). A felületegységre eső tömegnövekedés a leghosszabb ideig (7200 s-ig) oxidált mintáknál sem érte el a 25 g/m<sup>2</sup>-t.



49. ábra: E110G és E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 800 °C-on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben

Ennél magasabb hőmérsékleteken azonban az E110 burkolat oxidációja nitrogént tartalmazó vízgőzben minden esetben nagyobb tömegnövekedést eredményezett a tiszta vízgőzhez képest. 900 °C-on a nitrogén lényegesen gyorsította az E110 oxidációját (50. ábra), ugyanakkor az E110G ötvözet oxidációját ezen a hőmérsékleten nem befolyásolta. A nitrogén hatása azonban a fent említett megállapításnál jóval összetettebb. Egyrészt rendkívül alacsony tömegnövekedés volt megfigyelhető a 100% nitrogénnel való reakció

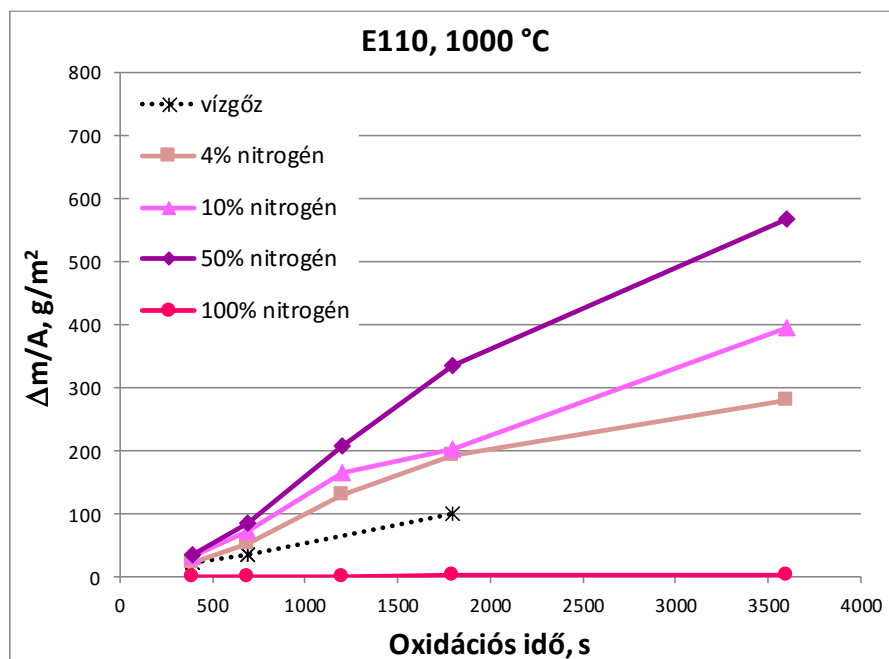
során, másrészt a vízgőz nitrogéntartalmának 50%-ra történő növelése már nem gyorsította olyan mértékben az E110 burkolat oxidációját (900 °C-on), mint ahogyan az várható lenne. Elképzelhető, hogy a nagyobb nitrogéntartalom és egyéb tényezők behatása folytán a minta közvetlen környezetében részleges vízgőzhiány alakult ki. A tömegnövekedés gázösszetételről való függését oxigén-nitrogén elegyben vizsgálva, német szakemberek szintén mérsékeltebb tömegnövekedést tapasztaltak nagyobb nitrogéntartalom ( $\geq 80\%$ ) mellett, amit vélhetően lokális oxigénhiány okozott [89].



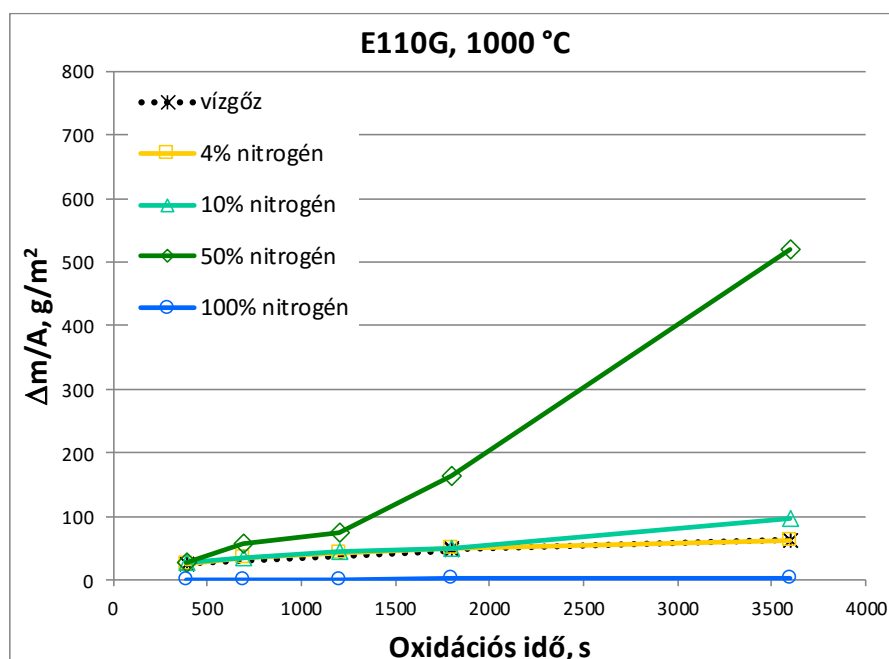
50. ábra: E110G és E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 900 °C-on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben

1000 °C-on 4% nitrogén jelenléte is az E110 burkolat fokozott oxidációjához vezetett. 50% nitrogént tartalmazó gőz atmoszférában ez a hatás még erőteljesebben jelentkezett, így a felületegységre eső tömegnövekedés 1200 s-nál már meghaladta a 200 g/m<sup>2</sup>-t (51. ábra).

E110G esetében csak nagyobb mennyiségű nitrogén (50%) befolyásolta számottevően az oxidációt (52. ábra). Ennek során 3600 s idő alatt az E110 ötvözetéhez hasonló mértékű tömegnövekedés (>500 g/m<sup>2</sup>) következett be, jóllehet a reakció gyorsulása (a breakaway oxidáció) itt későbbi időpontban (1200 s után) kezdődött. Az 1200 s oxidációs időnél kapott felületegységre eső tömegnövekedés még kisebb volt, mint 100 g/m<sup>2</sup>.



51. ábra: E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 1000 °C-on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben

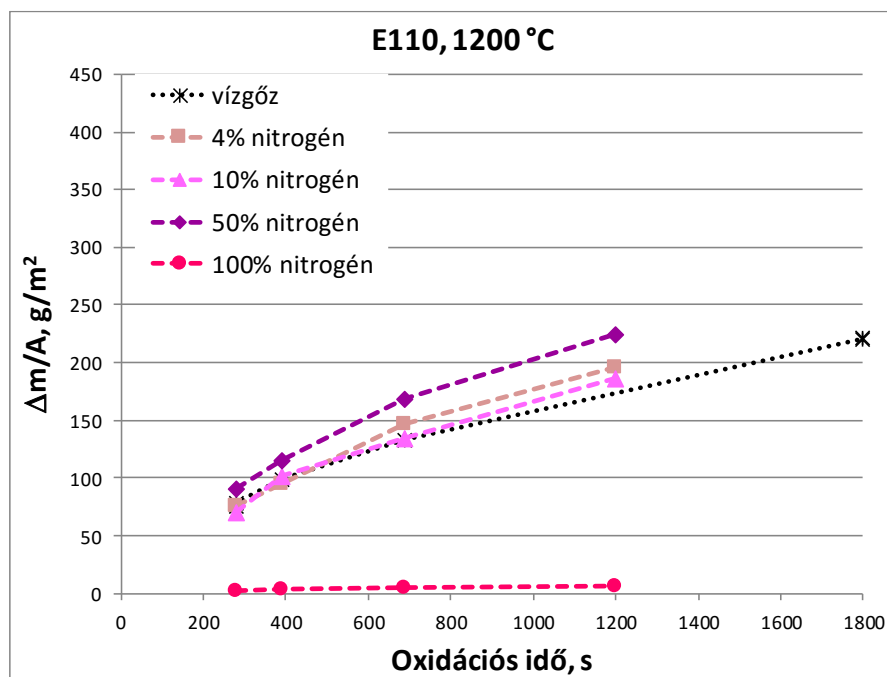


52. ábra: E110G ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 1000 °C-on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben

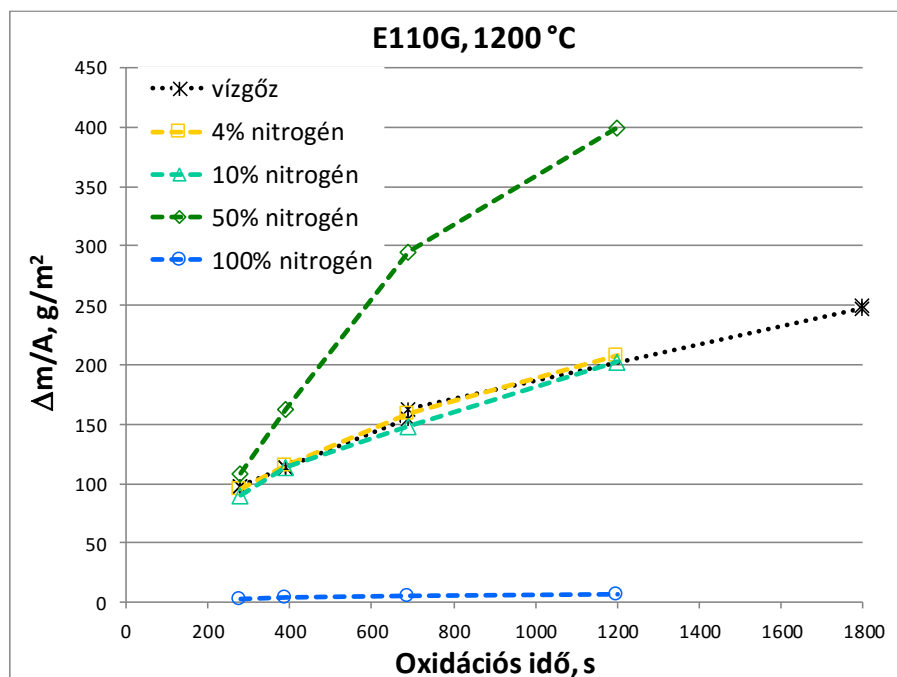
Az E110 burkolat nitrogént tartalmazó vízgőzben, 1200 °C-on kapott tömegnövekedési görbéi szinte párhuzamosak voltak egymással (53. ábra) és az egyes oxidációs időkhöz tartozó tömegváltozások csak kismértékben haladták meg a tiszta gőzben mért értékeket.



Az oxidációs kinetika megváltozása ezen a hőmérsékleten csak az 50% vízgőz – 50% nitrogén elegyben oxidált E110G burkolatnál volt megfigyelhető. Az oxidációs sebesség hirtelen növekedése azonban itt nagyon korán, már 280 s-nál megkezdődött (54. ábra). 1200 s idő alatt a felületegységre eső tömegnövekedés elérte a  $400 \text{ g/m}^2$ -t, ami több mint négyszerese az  $1000 \text{ °C}$ -on azonos oxidációs időnél kapott tömegváltozásnak.



53. ábra: E110 ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése  $1200 \text{ °C}$ -on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben



54. ábra: E110G ötvözet felületegységre eső tömegnövekedése 1200 °C-on, különböző összetételű vízgőz – nitrogén elegyekben és tiszta vízgőzben

Tiszta nitrogén atmoszférában történő kezelés után mindkét burkolat felületét fényes, aranyszínű nitridréteg borította. Az 1000 °C-on, különböző ideig hőkezelt E110 gyűrűmintákról készített fényképet az 55. ábra mutatja. A nitridizáció során tapasztalt tömegnövekedés minden hőmérsékleten jóval csekélyebb volt, mint a hasonló körülmények között vízgőzben vagy nitrogéntartalmú kevert atmoszférában (levegő, vízgőz – levegő és vízgőz – nitrogén elegy) mért tömeggyarapodás.

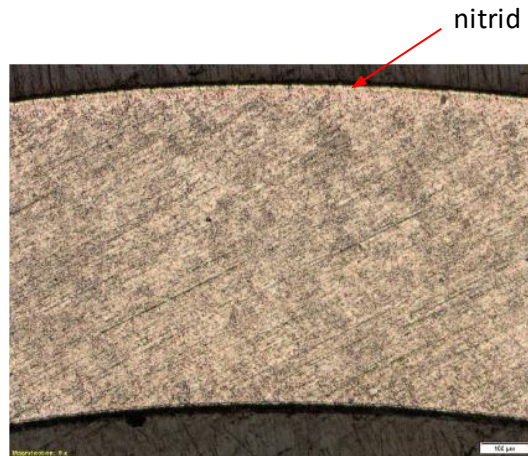


55. ábra: Tiszta nitrogénben 1000 °C-on, különböző ideig (390, 690, 1200, 1800, 3600 s) hőkezelt E110 minták fényképe (balról jobbra)

A kísérleti eredményeim alapján kijelenthető, hogy a nitrogén jelenléte 900 °C felett gyorsítja a vizsgált cirkónium ötvözetek vízgőzös oxidációját, de önmaga csak mérsékelt reakcióra képes a cirkóniummal.

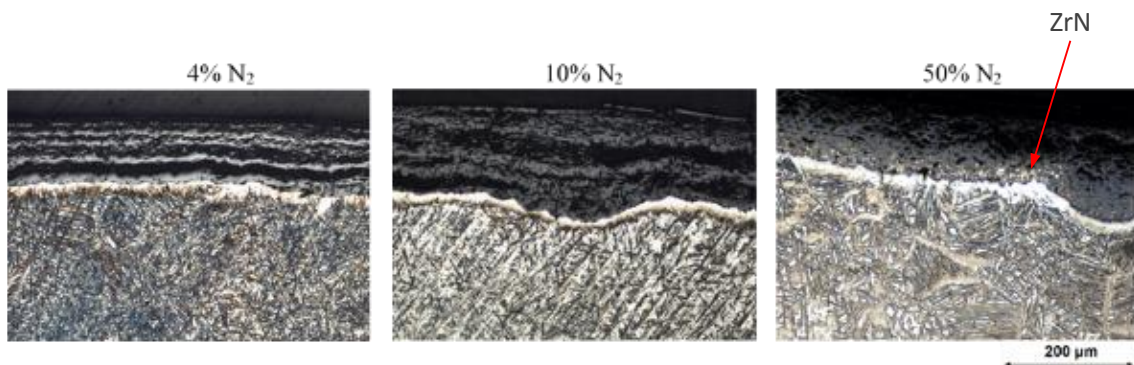
#### 6.4.4. Nitrogént tartalmazó atmoszférában oxidált minták mikroszerkezete

Az oxigén kizárása mellett, 100% nitrogénben, 1000 °C-on kezelt E110 gyűrű optikai mikroszkópos felvételén világos színű, vékony ( $\approx 10\mu\text{m}$ ), összefüggő nitridréteg figyelhető meg a minta felületén (56. ábra).



56. ábra: Tiszta nitrogénben 1000 °C-on, 1200 s-ig hőkezelt E110 minta csiszolati képe

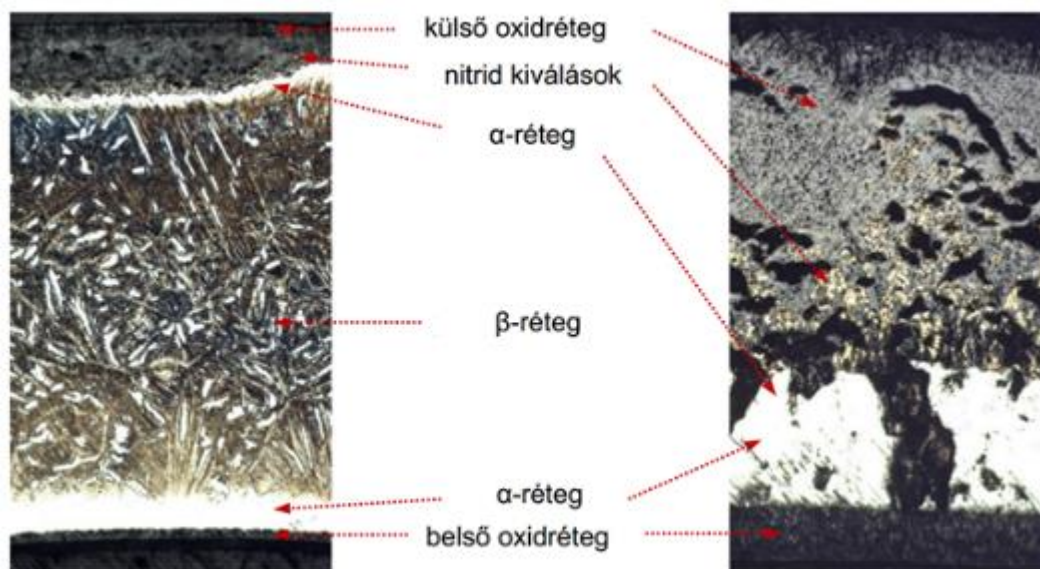
Az alacsony (4 és 10%) nitrogéntartalmú vízgőz atmoszférában oxidált E110 minták metallográfiai felvételein cirkónium-nitrid szemcsék jelenléte az oxidban nem mutatható ki. Ugyanakkor az 50% nitrogént tartalmazó elegyben oxidált minta csiszolati képén már egyértelműen megjelennek a világossárga színű ZrN kiválások az  $\alpha$ -réteg közelében (57. ábra).



57. ábra: Különböző nitrogéntartalmú vízgőzben oxidált (1000 °C, 1200 s) E110 minták optikai mikroszkópos felvételei

Ugyanezen hőmérsékleten, azonos ideig oxidált E110G ötvözetnél a nitridek megjelenése 50% nitrogéntartalom mellett is csak néhány helyen volt megfigyelhető (58. ábra, balra). Az eredmények birtokában ez nem meglepő, hiszen az E110G oxidáltsága csak feleakkora volt, mint az azonos körülmények között oxidált E110 mintáé.

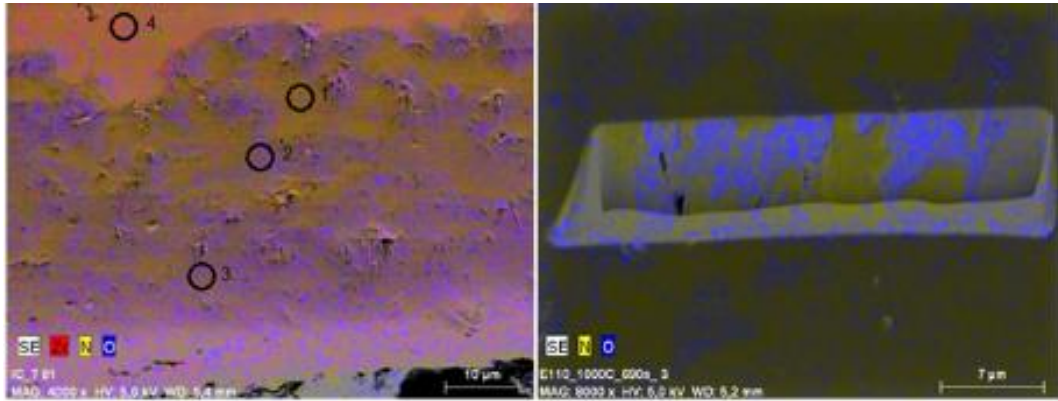
A hőmérséklet hatására vonatkozólag, az 1000 és 1200 °C-on ugyanannyi ideig (1200 s) oxidált E110G minták összehasonlításával megállapítható, hogy 1200 °C-on sokkal vastagabb oxidréteg képződött és a maradék fémréteg teljes mértékben  $\alpha$ -fázissá alakult (58. ábra jobbra). A korábbi  $\beta$ -réteg csak az 1000 °C-os mintán észlelhető. Nitridkiválások mind a két hőmérsékleten láthatók az oxidban. Legtöbb közülük az oxid-fém határfelület közelében fedezhető fel.



58. ábra: 1000 °C (balra) és 1200 °C (jobbra) hőmérsékleten 50% nitrogéntartalmú vízgőzben 1200 s-ig oxidált E110G minták optikai mikroszkópos felvételei

Az 50% vízgőz – 50% nitrogén elegyben 1000 °C-on, rövidebb ideig (690 s) oxidált E110 mintáról készített – N és O röntgen térképekkel kiegészített – SEM felvételen nitrogénben dúsabb szemcsehalmazok látszódnak (59. ábra balra). A nitrides szemcsék a fém-oxid határfelület környékén sűrűbben, a határfelülettől számítva kb. 20  $\mu$ m vastagságban fordulnak elő. A bal oldali felvételen kijelölt négy terület tájékoztató jellegű elemanalízise során kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze. A nitrogénben leggazdagabb részen 9,2 m/m% nitrogént detektáltunk, de hasonló mennyiségű oxigén is jelen volt. Az oxidszemcsék összetételét közel sztöchiometrikusnak találtuk, bár kevés nitrogén itt is kimutatható volt.

A gallium ionágyúval kialakított néhány mikrométeres mélyedésben, nitrogénben és oxigénben dúsabb szemcsék, illetve repedések is előfordulnak, amelyek főként a nitrogénben dúsabb halmazok széleinél húzódnak (59. ábra).



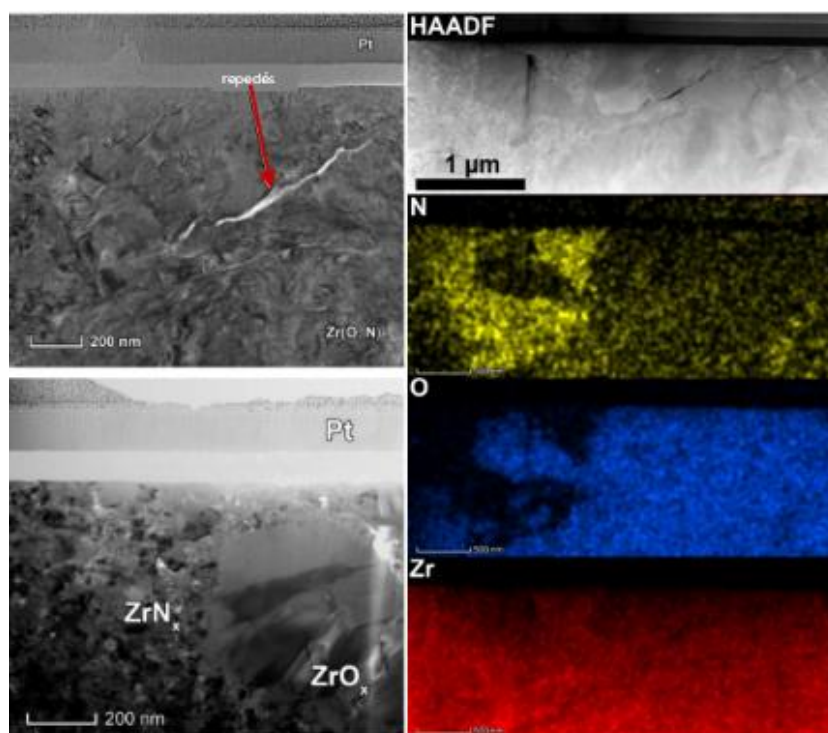
59. ábra: 1000 °C-on, 50% nitrogéntartalmú vízgőzben 690 s-ig oxidált E110 minta SEI felvétele (balra) és a Ga FIB-bel létrehozott keresztmetszet (jobbra) röntgen térképekkel együtt

4. táblázat: Az 1000 °C-on, 50% nitrogéntartalmú vízgőzben 690 s-ig oxidált E110 minta SEI felvételén kijelölt területeinek EDX eredményei tömeg%-ban

Mérési terület jele	N	O	Zr
1	9,24	10,62	80,14
2	2,65	25,92	71,43
3	3,22	25,30	71,49
4	2,55	9,63	87,81

Az 1000 °C-on 50% vízgőz – 50% nitrogén elegyben oxidált E110G (1800 s) minta kis részletének TEM vizsgálata egy nagyobb méretű repedést, valamint néhányszor 10 nm-es nitrid- és több száz nm vagy néhány μm méretű oxidszemcséket mutatott (60. ábra balra). Az oxidban látható repedés alátámasztja a tömegnövekedési görbe (52. ábra) lefutása alapján tett megállapítást, miszerint a breakaway oxidáció 1200 s után bekövetkezett.

A mintáról készített STEM-HAADF felvételen látható, hogy a kisméretű cirkónium-nitridek egy része nagyobb aggregátumokat képez az oxidszemcsék körül, a többi nitridszemcse véletlenszerűen oszlik el az oxidrétegben (60. ábra jobbra).



60. ábra: 1000 °C-on, 50% nitrogéntartalmú vízgőzben 1800 s-ig oxidált E110G minta TEM-BF felvételei (balra) és STEM-HAADF felvétele röntgen térképekkel (jobbra)

#### 6.4.5. Következtetések

Levegőtartalmú közegben végzett oxidáció során nemcsak az E110 burkolaton keletkezett porózus, töredezett oxid, hanem sok esetben az E110G oxidrétegének védő jellege is megszűnt. Az E110G ötvözetén képződő oxidréteg károsodása azonban kisebb mértékű volt és csak magasabb levegőtartalomnál (50 és 100% levegő) volt jellemző. Bár a levegő jelenléte erősebb hatással volt az E110 ötvözet oxidációjára, a vizsgált hőmérsékleteken mindkét ötvözet oxidációja gyorsabban zajlott, mint levegőmentes vízgőzben [VI]. Hasonló megfigyelést tett Steinbrück és társa [84], amikor Zircaloy-4, M5 és ZIRLO burkolat levegős oxidációját tanulmányozták. Az általuk vizsgált burkolatok is jelentősen károsodtak levegő jelenlétében, azonban a burkolatok breakaway oxidációra való hajlama különbözött egymástól. Az E110G-hez hasonló M5 burkolat volt legkevésbé hajlamos a breakaway oxidációra, így az oxidálódott a leglassabban.

A nitrogént tartalmazó vízgőzben kapott eredményeim több esetben az E110 és az E110G ötvözetek különböző oxidációs viselkedését mutatták. 900 °C felett – a nem védő oxidréteg kialakulása miatt – az E110 burkolatanyag oxidációja minden gőz-nitrogén elegyben gyorsabb volt, mint tiszta gőzben. E110G burkolat esetében csak a nitrogéndús vízgőznek (50% nitrogén) volt jelentős hatása az oxidációs kinetikára (1000 °C-on és

1200 °C-on), mert ezeken a hőmérsékleteken breakaway oxidáció következett be. Tiszta nitrogén atmoszférában viszont mindkét burkolat tömegnövekedése nagyon alacsony volt.

Eredményeim megerősítették Duriez [76] és Steinbrück [84] következtetéseit, miszerint magas hőmérsékletű oxidáció során a nitrogén jelenléte káros hatással van a keletkező oxidréteg tulajdonságaira. Annak ellenére, hogy az említett szerzők tanulmányai Zircaloy-4 és M5 burkolat vizsgálatára irányultak és az ötvözetek különbözőségéből adódóan számos eltérést tapasztaltunk az egyes ötvözetek viselkedésében, a nitrogén hozzájárulása a porózus oxid kialakulásához kétségbevonhatatlan. Anyagszerkezeti vizsgálataink kimutatták, hogy cirkónium-nitrid kiválás és eltérő morfológiájú oxid jelenik meg az E110 és E110G burkolatok oxidrétegében [VII][VIII].

#### **6.4.6. Rövid kitekintés a legfrissebb szakirodalmi publikációkra**

A nitrogéntartalmú közeg hatását vizsgáló tanulmányok főként az ónt tartalmazó Zircaloy-4 ötvözzel foglalkoztak. Jóval kevesebb közlemény áll rendelkezésre egyéb ötvözetek vizsgálatáról. Legjobb tudomásunk szerint a nitrogéntartalmú atmoszférában végzett kísérleteim első eredményeinek publikálása (2014) előtt fémszivacsból előállított E110G burkolattal nem végeztek kísérleteket sem levegőben, sem egyéb nitrogént tartalmazó közegben. Meg kell azonban említeni, hogy az utóbbi időben két – ugyanazon szerzők által írt – cseh publikáció is megjelent a szivacsos alapanyagból készült E110 ötvözet levegős oxidációjának vizsgálatáról [99][100].

A Krejčí és társai által publikált cikk bevezetőjében hivatkozásként szerepel is az E110 és E110G burkolatok vízgőz-levegő elegyben történő oxidációjáról tartott előadásom. A szerzők a fémszivacs alapú E110 burkolat és a levegő közötti reakciót tanulmányozták 700 °C–1200 °C közötti hőmérsékleteken. Alapállapotú és előzetesen vízgőzben oxidált mintákat is vizsgáltak. Az alapállapotú mintákra vonatkozó megállapításaik hasonlóak voltak az általam kapott eredményekhez. A levegős oxidáció a fémszivacs alapú burkolat jelentős degradációjához vezetett, de az ötvözet oxidációs viselkedése jobb volt, mint más ötvözeteké (Zircaloy, ZIRLO, M5). Metallográfiával kimutatták a cirkónium-nitrid jelenlétét, ami alacsonyabb hőmérsékleten (800 °C) csak az oxid/fém határfelületen volt jellemző. A hőmérséklet emelkedésével a ZrN területek mennyisége nagyobb volt, és az oxidrétegben is előfordult, nem csak a határfelületen.

## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

A normál üzemi körülmények között képlékeny és korrózióálló atomerőművi cirkónium fűtőelem-burkolat üzemzavari, ill. baleseti körülmények között oxidálódhat és hidrogént abszorbeálhat, ezáltal mechanikai tulajdonságai kedvezőtlenül változhatnak. A fűtőelem-burkolat olyan mértékű károsodása is bekövetkezhet, ami veszélyezteti a burkolat épségét. A károsodás mértéke számos tényezőtől függ, ezek egyike az oxidáló közeg minősége. Kutatómunkám során az E110 és E110G típusú, nióbiumtartalmú cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációját vizsgáltam, üzemzavari vagy baleseti helyzetekben várhatóan kialakuló oxidáló atmoszférákban.

Kiemelkedő fontosságúnak tartottam a vízgőzben történő oxidáció és a breakaway jelenség minél alaposabb megismerését. Vizsgálataim azt mutatták, hogy az E110 és E110G ötvözetek vízgőzös oxidációja 600 °C – 1200 °C között a legtöbb hőmérsékleten parabolikus kinetikával jellemezhető és ép, összefüggő oxidréteg képződésével jár. 900 és 1000 °C-on azonban az E110 ötvözet oxidációs viselkedése jelentősen megváltozott, felhasadt, leváló oxidréteg és közel lineáris kinetika volt megfigyelhető.

A kidolgozott online módszer segítségével lehetővé vált annak a – cirkónium ötvözetre jellemző – hőmérséklet-tartománynak a részletes feltérképezése, ahol breakaway oxidáció bekövetkezése várható egy LOCA esemény során. A vízgőzös oxidációkor felszabaduló hidrogén koncentrációjának változásából megállapítható, hogy az egyes hőmérsékleteken – az oxidáció kezdetétől tekintve – mennyi idő telik el az oxidréteg felhasadásáig.

Vízgőzben a hagyományos E110 ötvözet 1100 °C alatt mutatott breakaway oxidációt, főként 900 °C és 1050 °C között, ahol minden vizsgált hőmérsékleten igen korán (300 s – 500 s) megjelentek az oxidban az első repedések. Ebben a hőmérséklet-tartományban, az oxidáció előrehaladása során további felhasadások történtek, ami réteges szerkezetű oxid kialakulását eredményezte. Ezzel szemben a fémszivacsból előállított E110G burkolat 800 °C és 1200 °C között nem hajlamos breakaway oxidációra.

A vízgőzben lévő hidrogén nem gyorsította a két ötvözet magas hőmérsékletű (900 °C – 1100 °C) oxidációját. E110 ötvözetnél a hidrogén jelenléte lassulást okozott a tiszta vízgőzös oxidációhoz képest, de az E110G oxidációjára nem volt hatással. Az oxidáció folyamán elnyelt hidrogén mennyiségét tekintve azonban lényegesen nagyobb különbség volt a két burkolat között. Míg a breakaway oxidációt szenvedett E110 ötvözet



hidrogéntartalma akár négyszer nagyobb volt hidrogéndús vízgőzben, mint tiszta vízgőzben, addig az E110G ötvözet hidrogéndús gőzben is alig nyelt el hidrogént (<10 ppm).

A levegő jelenléte káros hatással volt a vizsgált ötvözeteken keletkező oxidréteg tulajdonságaira, főleg az E110 esetén, és oxidációjuk – jól záró oxidréteg hiányában – gyorsabban lezajlott, mint vízgőzben. A vízgőz – nitrogén elegyben végzett kísérletek a legtöbb esetben szintén az E110G ötvözet kedvezőbb viselkedését mutatták, bár 1200 °C-on, 50% nitrogént tartalmazó vízgőzben az E110G oxidációja jelentősen felgyorsult a tiszta vízgőzben végzett oxidációhoz képest. Az alkalmazott anyagszerkezeti vizsgálatok feltárták az oxidréteg szerkezetében bekövetkezett változásokat, a nitrid kiválások fém-oxid fázishatárhoz viszonyított elhelyezkedését és esetenként a nitrogén mélységbeli eloszlását.

### ***7.1. Eredményeim hasznosíthatósága***

Az atomerőművek biztonságának megőrzéséhez nélkülözhetetlen a fűtőelem-burkolatokban üzemzavari és baleseti körülmények között lezajló folyamatok, jelenségek vizsgálata és minél alaposabb megismerése. Az E110 és E110G burkolatok magas hőmérsékletű oxidációjával és hidrogénfelvételével kapcsolatos kutatási eredmények egyrészt segítik a nukleáris biztonsággal kapcsolatos hatósági tevékenységet, másfelől fűtőelem-viselkedési folyamatok számítógépes modellezéséhez használhatók.

Az E110G burkolattal végrehajtott kísérletek alapján az MTA EK-ban új oxidációs korrelációkat dolgoztak ki az E110G vízgőzös oxidációjának leírására, amelyek bekerültek a biztonsági elemzésekhez használt FRAPTRAN és TRANSURANUS kódokba [101]. Ezzel egyidejűleg az E110 burkolatra alkalmazott oxidációs korreláció is pontosításra került a breakaway tartományon kívül végbemenő oxidációra [98].

A tiszta vízgőzben végzett kísérletek során kapott eredmények hozzájárulhatnak az új LOCA kritériumok alátámasztásához [S14], ezáltal megkönnyíthetik a hazai szabályozást, amennyiben Magyarországon is sor kerül a jelenlegi előírások módosítására.

A hidrogéndús vízgőzben végrehajtott kísérletek eredményei elősegítették a paksi atomerőmű 2. blokki tisztítótartályának üzemzavaránál lezajlott folyamatok megértését [V].

A nitrogéntartalmú oxidáló közegben végzett nagyszámú kísérlet új, részletesebb adatokat szolgáltat az atomerőművi súlyos baleseti állapotok kinetikai modellezéséhez. A súlyos baleseti kódok többsége jelenleg nem rendelkezik olyan modellel, amely szimulálja a cirkónium-nitrogén reakciót, ezért is fontosak ezek az eredmények. Az oxidált mintadarabok anyagszerkezeti vizsgálata hozzájárul a súlyos baleset során létrejövő anyagszerkezetek részletes jellemzéséhez.

Az E110 és E110G ötvözetek különböző üzemzavari és baleseti körülmények közötti viselkedésének összehasonlítása igazolja, hogy a paksi atomerőműben nemrég bevezetésre került E110G burkolatanyag használata egyértelműen előnyös.

## 8. TÉZISPONTOK

1. Az oxidréteg felhasadásával járó breakaway oxidáció izoterm körülmények között történő vizsgálatára online mérési módszert dolgoztam ki. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy a cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációja során felszabaduló hidrogén folyamatos detektálása jól alkalmazható a breakaway oxidáció nyomon követésére. Ezzel a módszerrel gyorsan és egyértelműen megállapítható, hogy adott hőmérsékleten mikor következik be az oxidréteg felhasadása, ami a fűtőelem-burkolat oxidációjának gyorsulásához vezet. A breakaway folyamat bonyolultsága ellenére a mérés ezen módszerrel jól reprodukálható [I]. A tézispontoz tartozó eredményeket részletesen a 6.2.1. és a 6.2.2. fejezetekben mutattam be.

2. Elkészítettem az E110 típusú atomerőművi fűtőelemburkolat vízgőz atmoszférára vonatkozó, ún. „breakaway oxidációs térképét” és meghatároztam azt a hőmérséklet-tartományt (900 – 1050 °C), ahol az E110 burkolat breakaway oxidációja rövid idő alatt (300 – 500 s) bekövetkezik. A kidolgozott online módszer segítségével igazoltam, hogy az E110G burkolat a vizsgált hőmérséklet-tartományban (800 – 1200 °C), vízgőzben oxidálva nem mutat breakaway oxidációt [I][II][III]. A tézispontoz tartozó eredményeket részletesen a 6.2.3. és a 6.2.4. fejezetekben mutattam be.

3. Megállapítottam, hogy a hidrogén jelenléte a vízgőz atmoszférában nem gyorsítja az E110 és E110G ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációs kinetikáját. Kísérletekkel igazoltam, hogy a vizsgált tartományban (900 – 1100 °C,  $\leq 65\%$  hidrogéntartalom) az E110 ötvözet vízgőzös oxidációját a hidrogéndús atmoszféra lassítja, az E110G oxidációjára nincs kimutatható hatással [IV][V]. A tézispontoz tartozó eredményeket részletesen a 6.3.1. és a 6.3.4. fejezetekben mutattam be.

4. Megállapítottam, hogy az E110 burkolat hidrogén abszorpciója sokkal intenzívebb hidrogéndús vízgőzben, mint tiszta vízgőz atmoszférában. Mérésekkel kimutattam, hogy a hidrogéndús vízgőzben oxidált E110 burkolat hidrogéntartalma akár többszöröse is lehet a tiszta vízgőzben ugyanolyan mértékben oxidált burkolat

hidrogéntartalmának [IV]. A tézisponthoz tartozó eredményeket részletesen a 6.3.2. fejezetben mutattam be.

5. Kísérletekkel igazoltam, hogy magasabb levegőtartalmú (50%) vízgőzben és tiszta levegő atmoszférában az E110 és az E110G ötvözetek oxidációja a vizsgált hőmérsékleteken gyorsabb, mint levegőmentes vízgőzben. A levegőtartalmú oxidáló közeg E110 ötvözetre gyakorolt hatása jelentősebb. Részletes mérésekkel mindkét ötvözetre létrehoztam azt az adatbázist, amivel a levegős oxidáció kinetikája 10, 50 és 100% levegőtartalomnál jellemezhető [VI]. A tézisponthoz tartozó eredményeket részletesen a 6.4.1. fejezetben mutattam be.

6. Nitrogéntartalmú vízgőzben végzett oxidációs kísérletek alapján megállapítottam, hogy a nitrogén jelenléte bizonyos körülmények között gyorsítja az E110 és E110G ötvözetek tömegnövekedését a tiszta vízgőzös oxidációhoz képest, és rámutattam az ötvözetek eltérő viselkedésére. Megállapítottam, hogy az E110G ötvözet a vizsgált hőmérsékleteken (1200 °C kivételével) hasonlóan vagy kedvezőbben viselkedik, mint az E110 ötvözet. Megállapítottam továbbá, hogy magas nitrogéntartalmú (50%) vízgőzben az E110G ötvözetnél is bekövetkezhet breakaway oxidáció [VII][VIII]. A tézisponthoz tartozó eredményeket részletesen a 6.4.3. fejezetben mutattam be.

## 9. HIVATKOZÁSOK

- [1] Az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. weboldala (<http://www.atomeromu.hu/hu/Documents/Biztonsag.pdf>)
- [2] Frecska, J., Konczos, G., Maróti, L., Matus, L. (1995). Oxidation and Hydriding of Zr1%Nb Alloys by Steam. KFKI-1995-17/G Report.
- [3] Frecska, J., Matus, L., Vasáros, L., Maróti, L. (1997). Hydrogen uptake of Zr1%Nb cladding by steam oxidation during loss of coolant accident, IAEA research contract 9284/R0, Final report.
- [4] Hózer, Z., Györi, Cs., Matus, L., Windberg, P. (2003, October). Cleaning tank incident at Paks NPP. QUENCH Workshop, Karlsruhe.
- [5] Matus Lajos, Horváth Lászlóné, Vasáros László. (2000). Zr1%Nb és Zircaloy-4 összehasonlítása vízgőzös oxidációban, Kutatási jelentés, OAH-ABA-41/00.
- [6] Haynes, W. M. (2016-2017). The elements. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., 4-42.
- [7] Brown, P., Curti, E., Grambow, B., & Ekberg, C. (2005). Chemical Thermodynamics 8. Chemical Thermodynamics of Zirconium.
- [8] Rickover, H. G., Geiger, L.D., Lustman, B. (1975). History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors, US Energy Research and Development Administration, Washington D.C.
- [9] Griger Ágnes. (2018). Cirkónium mint az atomerőművek szerkezeti anyaga, Fizikai szemle, 68. évf. 11. sz. 371-376.
- [10] Northwood, D. O. (1985). The Development and Applications of Zirconium Alloys. Materials and Design, 6(2), 58-70.
- [11] Schweitzer, P. A. (2006). Fundamentals of metallic corrosion. Atmospheric and media corrosion of metals. CRC press, 571-616.
- [12] Krishnan, R., Asundi, M. K. (1981). Zirconium alloys in nuclear technology, Sadhana, 4(1), 41–56.
- [13] Duan, Z., Yang, H., Satoh, Y., Murakami, K., Kano, S., Zhao, Z., ... & Abe, H. (2017). Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors. Nuclear Engineering and Design, 316, 131-150.
- [14] Yang, H., Shen, J., Matsukawa, Y., Satoh, Y., Kano, S., Zhao, Z., ... & Abe, H. (2015). Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys. Journal of Nuclear Science and Technology, 52(9), 1162-1173.
- [15] Bell, B. D. C., Murphy, S. T., Burr, P. A., Comstock, R. J., Partezana, J. M., Grimes, R. W., Wenman, M. R. (2016). The influence of alloying elements on the corrosion of Zr alloys. Corrosion Science, 105, 36-43.
- [16] Nikulin, S. A., Rozhnov, A. B., Belov, V. A., Li, E. V., & Glazkina, V. S. (2011). 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, 418(1-3), 1-7.
- [17] Couet, A., Motta, A., and Comstock, R. (2015). Effect of alloying elements on hydrogen pickup in zirconium alloys. Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium, STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds.,

- p. 479–509, doi:10.1520/STP154320120215, ASTM International, West Conshohocken, PA 2014.
- [18] Malgin, A., Markelov, V., Gusev, A. (2017). Alloying Effect of Nb and Sn on the Zirconium Alloy Fuel Claddings Behavior at High Temperature Oxidation in Steam. Zirconium in the Nuclear Industry: Eighteenth International Symposium, ASTM STP 1597, ASTM International, West Conshohocken, PA, 983-1010.
- [19] Griger Ágnes. (2018). A besugárzás hatása a cirkónium burkolatanyagok tulajdonságaira normálüzemi körülmények között irodalmi adatok alapján. Kutatási jelentés, MTA EK-FRL-2018-229-1-2-M0.
- [20] Griger Ágnes. (2017). Hidrogén-felvétel normálüzemi körülmények között irodalmi adatok alapján. Kutatási jelentés, MTA EK-FRL-2017-231-1-2-M0.
- [21] Cox, B., Kritsky, V. G., Lemaignan, C., Polley, V., Ritchie, I. G., Ruhmann, H., ... & Nikulina, A. V. (1998). Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. IAEA TECDOC, 996, 124.
- [22] Dwight, A. E. (1953). Allotropic transformations in titanium, zirconium, and uranium alloys (No. ANL-5091). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- [23] Volume, A. H. (1992). 3: Alloy phase diagrams. ASM international, 10, 31.
- [24] Banerjee, S., & Mukhopadhyay, P. (2010). Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys. Elsevier.
- [25] Lemaignan, C. (2012). 2.07-Zirconium alloys: properties and characteristics. In Comprehensive nuclear materials, 217-232. Elsevier Oxford.
- [26] Cox, B., Garzarolli, F., & Rudling, P. (2004). Corrosion of Zr-Nb Alloys. ZIRAT-9, Special Topics Report.
- [27] Hózer, Z., Perez-Feró, E., Novotny, T., Nagy, I., Horváth, M., Pintér-Csordás, A., Vimi, A., Kunstár, M., Kemény, T. (2015). Experimental comparison of the behavior of E110 and E110G claddings at high temperature. In Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume. ASTM International, 932-951.
- [28] Parga, C. J. (2018). M5 Alloy Specification for TREAT Conceptual Fuel Cladding Selection (No. INL-MIS-18-50164-Rev000). Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States).
- [29] Charit, I., & Murty, K. L. (2008). Creep behavior of niobium-modified zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 374(3), 354-363.
- [30] WahChang gyár adatai, [https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/zirconium/alloy/Zr\\_nu ke\\_waste\\_disposal\\_v1.pdf](https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/zirconium/alloy/Zr_nu ke_waste_disposal_v1.pdf)
- [31] H. M. Chung. (2003). The Effects of Aliovalent Elements on Nodular Oxidation of Zr-Base Alloys, Nuclear Safety Research Conference. <https://www.nrc.gov/docs/ML0329/ML032950072.pdf>
- [32] Khanna, A. S. (2018). High-Temperature Oxidation. Handbook of Environmental Degradation of Materials, 117–132.
- [33] R.D. Kane. (2003). High-Temperature Gaseous Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol.13A, ASM Handbook, ASM International, 228-235.
- [34] Gosmain, L., Valot, C., Ciosmak, D., & Sicardy, O. (2001). Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4. Solid State Ionics, 141, 633-640.

- [35] Young, D. J. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals (Vol. 1). Elsevier, 71-77.
- [36] Khanna, A. S. (2012). High Temperature Oxidation. Handbook of Environmental Degradation of Materials, 127–194.
- [37] Steinbrück, M. (2009). Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures. Journal of Nuclear Materials, 392(3), 531-544.
- [38] Turque, I., Chosson, R., Le Saux, M., Brachet, J. C., Vandenberghe, V., Crépin, J., & Gourgues-Lorenzon, A. F. (2016, May). Mechanical Behavior at High Temperatures of Highly Oxygen- or Hydrogen-Enriched  $\alpha$  and (Prior-)  $\beta$  Phases of Zirconium Alloys. 18th International symposium on zirconium in the nuclear industry, Hilton Head, SC, USA.
- [39] Yan, Y., Burtseva, T. A., & Billone, M. C. (2009). High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110. Journal of Nuclear Materials, 393(3), 433-448.
- [40] Abriata, J. P., Garces, J., & Versaci, R. (1986). The O–Zr (oxygen-zirconium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7(2), 116-124.
- [41] Nagy, G. (2007). Cirkóniumötvözetek és korróziójuk atomerőművekben, A kémia újabb eredményei 97, 127-186.
- [42] Shifler, D. A. (2003). High-Temperature Gaseous Corrosion Testing, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol. 13A. ASM Handbook, ASM International.
- [43] Porte, H. A., Schnizlein, J. G., Vogel, R. C., & Fischer, D. F. (1960). Oxidation of zirconium and zirconium alloys. Journal of the Electrochemical Society, 107(6), 506.
- [44] Cox, B. (1962). Hydrogen Absorption by Zircaloy-2 and Some Other Alloys during Corrosion in Steam. Journal of the Electrochemical Society, 109(1), 6.
- [45] Baker Jr, L., & Just, L. C. (1962). Studies of metal-water reactions at high temperatures. III. Experimental and theoretical studies of the zirconium-water reaction (No. ANL-6548). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- [46] Westerman, R. E. (1964). High-Temperature Oxidation of Zirconium and Zircaloy-2 in Oxygen and Water Vapor. Journal of the Electrochemical Society, 111(2), 140.
- [47] Cathcart, J. V., Pawel, R. E., McKee, R. A., Druschel, R. E., Yurek, G. J., Campbell, J. J., & Jury, S. H. (1977). Zirconium metal-water oxidation kinetics. IV. Reaction rate studies (No. ORNL/NUREG-17). Oak Ridge National Lab.
- [48] Urbanic, V. F., & Heidrick, T. R. (1978). High-temperature oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in steam (No. AECL-6149). Atomic Energy of Canada Limited.
- [49] Leistikow, S., & Schanz, G. (1987). Oxidation kinetics and related phenomena of Zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions. Nuclear Engineering and Design, 103(1), 65-84.
- [50] Moalem, M., & Olander, D. R. (1991). Oxidation of Zircaloy by steam. Journal of Nuclear Materials, 182, 170-194.
- [51] Nagase, F., Otomo, T., & Uetsuka, H. (2003). Oxidation kinetics of low-Sn Zircaloy-4 at the temperature range from 773 to 1,573 K. Journal of Nuclear Science and Technology, 40(4), 213-219.

- [52] Yegorova, L. (2005). Experimental study of embrittlement of Zr-1% Nb VVER cladding under LOCA-relevant conditions (No. NUREG/IA-0211). Office of Nuclear Regulatory Research, US Nuclear Regulatory Commission.
- [53] Steinbrück, M., Birchley, J., Boldyrev, A. V., Goryachev, A. V., Grosse, M., Haste, T. J., ... & Sepold, L. (2010). High-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy-4 and E110 cladding alloys. *Progress in Nuclear Energy*, 52(1), 19-36.
- [54] Grosse, M. (2010). Comparison of the high-temperature steam oxidation kinetics of advanced cladding materials. *Nuclear technology*, 170(1), 272-279.
- [55] Steinbrück, M., Vér, N., & Große, M. (2011). Oxidation of advanced zirconium cladding alloys in steam at temperatures in the range of 600–1200 C. *Oxidation of metals*, 76(3-4), 215-232.
- [56] Négyesi, M., Chmela, T., Veselský, T., Krejčí, J., Novotný, L., Příbyl, A., ... & Vrtílková, V. (2015). Assessment of oxygen diffusion coefficients by studying high-temperature oxidation behaviour of Zr1Nb fuel cladding in the temperature range of 1100–1300 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 456, 211-219.
- [57] Salatov, A. V., Fedotov, P. V., Nechaeva, O. A., Goncharov, A. A., & Kumachev, A. V. (2009, July). Evaluation of E110 alloy claddings behaviour under LOCA conditions in a view of fuel safety criteria. In 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 (Vol. 28).
- [58] OECD-NEA. (2009). Nuclear Fuel Behaviour in Loss-Of-Coolant Accident (LOCA) Conditions. State-of-the-Art Report. NEA No. 6846, ISBN 978-92-64-99091-3, Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency.
- [59] Zrínyi, M. (2015). A fizikai kémia alapjai. Semmelweis Kiadó.
- [60] Solyany, V. I., Bibilashvili, Yu. K., Tonkov V. Yu. (1983, May). High temperature oxidation and deformation of Zr1%Nb alloy of VVER fuels. Proceedings OECD-NEA-CSNI/IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-Normal and Accident Conditions, Riso, Denmark.
- [61] Győri, C., Alföldy, B., Matus, L., Lassmann, K., Schubert, A., Van de Laar, J., Hatala, B., Cvan, M. (2003). Model development and code extension, Kutatási jelentés, FIKS-CT2001-00173, AEKI-FRL-2003-439-01.
- [62] Négyesi, M., Bláhová, O., Adámek, J., Siegl, J., Příbyl, A., & Vrtílková, V. (2011). Microstructure evolution in Zr1Nb fuel cladding during high-temperature oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 416(3), 298-302.
- [63] Zieliński, A., & Sobieszczyk, S. (2011). Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8619-8629.
- [64] Baek, J. H., & Jeong, Y. H. (2008). Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 372(2-3), 152-159.
- [65] Qin, W., Nam, C., Li, H. L., & Szpunar, J. A. (2007). Effects of local stress on the stability of tetragonal phase in ZrO<sub>2</sub> film. *Journal of Alloys and Compounds*, 437(1-2), 280-284.



- [66] Billone, M., Yan, Y., Burtseva, T., & Daum, R. (2008). Cladding embrittlement during postulated loss-of-coolant accidents (No. NUREG/CR-6967). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- [67] Cox, B. (1976). Oxidation of Zirconium and its Alloys. In *Advances in corrosion science and technology*, 173-391. Springer, Boston, MA.
- [68] Parry, V., Tran, M. T., & Wouters, Y. (2013). Detection of breakaway oxidation with acoustic emission during zirconium oxide scale growth. *Oxidation of metals*, 79(3-4), 279-288.
- [69] Schanz, G., & Leistikow, S. (1981). ZrO<sub>2</sub>-scale degradation during Zircaloy-4 high temperature steam exposure. In *Microstructural mechanisms and consequences for PWR safety analysis*, (Vol. 2, 342-353).
- [70] Schanz, G., & Leistikow, S. (1995, October). Experimental results on hydrogen pick-up and storage potential of Zircaloy-4. In *International QUENCH Workshop*, Karlsruhe.
- [71] Yegorova, L., Lioutov, K., & Smirnov, V. (2004, May). Major findings of E110 studies under LOCA conditions. In *SEGFSM Topical Meeting on LOCA Issues*. Argonne National Laboratory.
- [72] Markelov, V. A., Malgin, A. G., & Novikov, V. V. (2017, September). Providing durability in a LOCA design basis accident of fuel rod claddings made of electrolytic zirconium E110 alloy. In *Water Reactor Fuel Performance Meeting* (10-14).
- [73] Kulacsy Katalin. (2018). A breakaway oxidáció matematikai modellezhetőségének kutatása. Kutatási jelentés, MTA EK FRL-2018-721-01-01-M0.
- [74] Chung, H. M., & Thomas, G. R. (1984). High-temperature oxidation of Zircaloy in hydrogen-steam mixtures. In *Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM International.
- [75] Kim, Y. S., Wang, W. E., Lim, S., Olander, D. R., & Yagnik, S. K. (1997). High pressure oxidation of sponge-Zr in steam/hydrogen mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, 245(2-3), 152-160.
- [76] Duriez, C., Dupont, T., Schmet, B., & Enoch, F. (2008). Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3), 30-45.
- [77] Kostka Pál, Lajtha Gábor, Téchy Zsolt. (2018). Számítások a CODEX-NITRO kísérlethez. Kutatási jelentés, 211-619-00/2.
- [78] Nagy Imre, Farkas Róbert, Vér Nóra, Hózer Zoltán, Szabó Péter, Szabó Gergely. (2018). A CODEX-NITRO integrális atomerőművi súlyos baleseti kísérlet. Kutatási jelentés, MTA EK-FRL-2018-235-1-1-M0.
- [79] Hayes, E. T., & Roberson, A. H. (1949). Some effects of heating zirconium in air, oxygen, and nitrogen. *Journal of the Electrochemical Society*, 96(3), 142.
- [80] Kendall, L. F. (1955). Reaction kinetics of Zirconium and Zircaloy-2 in dry air at elevated temperatures (No. HW-39190). Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash.
- [81] Maekawa, T., & Ishii, B. (1962). Oxidation of zirconium in air. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 3(4), 203-209.

- [82] Duriez, C., Steinbrück, M., Ohai, D. E., Meleg, T., Birchley, J., & Haste, T. (2009). Separate-effect tests on zirconium cladding degradation in air ingress situations. *Nuclear Engineering and Design*, 239(2), 244-253.
- [83] Coindreau, O., Duriez, C., & Ederli, S. (2010). Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600–1000 C temperature range: Modeling for ASTEC code application. *Journal of Nuclear Materials*, 405(3), 207-215.
- [84] Steinbrück, M., & Böttcher, M. (2011). Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 414(2), 276-285.
- [85] Beuzet, E., Lamy, J. S., Bretault, A., & Simoni, E. (2011). Modelling of Zry-4 cladding oxidation by air, under severe accident conditions using the MAAP4 code. *Nuclear Engineering and Design*, 241(4), 1217-1224.
- [86] Steinbrück, M. (2014). High-temperature reaction of oxygen-stabilized  $\alpha$ -Zr (O) with nitrogen. *Journal of Nuclear Materials*, 447(1-3), 46-55.
- [87] Steinbrück, M. (2008). Oxidation of zirconium alloys in oxygen at high temperatures up to 1600 C. *Oxidation of Metals*, 70(5-6), 317-329.
- [88] Steinbrück, M. (2009, July). Separate-effects tests on high-temperature oxidation of zirconium alloys in various atmospheres. Workshop on Computational and Experimental Studies of the LWR fuel element behaviour under beyond design basis accidents and reflood conditions, IBRAE, Moscow.
- [89] Steinbrück, M., & Schaffer, S. (2013, November). Zry-4 oxidation in mixed oxygen-nitrogen atmospheres. In 19th International QUENCH Workshop Karlsruhe.
- [90] Steinbrück, M., & Schaffer, S. (2016). High-temperature oxidation of Zircaloy-4 in oxygen–nitrogen mixtures. *Oxidation of Metals*, 85(3-4), 245-262.
- [91] Hózer, Z., Windberg, P., Nagy, I., Maróti, L., Matus, L., Horváth, M., ... & Jani, P. (2003). Interaction of failed fuel rods under air ingress conditions. *Nuclear technology*, 141(3), 244-256.
- [92] Steinbrück, M., Miassoedov, A., Schanz, G., Sepold, L., Stegmaier, U., & Stuckert, J. (2006). Experiments on air ingress during severe accidents in LWRS. *Nuclear engineering and design*, 236(14-16), 1709-1719.
- [93] Stuckert, J., & Steinbrück, M. (2014). Experimental results of the QUENCH-16 bundle test on air ingress. *Progress in Nuclear Energy*, 71, 134-141.
- [94] Stuckert, J., Hózer, Z., Kiselev, A., & Steinbrück, M. (2016). Cladding oxidation during air ingress. Part I: Experiments on air ingress. *Annals of Nuclear Energy*, 93, 4-17.
- [95] Hobson, D. O. (1972). Ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding, Proceedings of the ANS Topical Meeting on Water Reactor Safety, Salt Lake City, 274-288.
- [96] Hache, G., & Chung, H. M. (2000). The history of LOCA embrittlement criteria. Proceedings of the 28th Water Reactor Safety Information meeting (No. NUREG/CP-0172). Bethesda, Maryland (USA), 205-237.
- [97] Corvalán-Moya, C., Desgranges, C., Toffolon-Masclat, C., Servant, C., & Brachet, J. C. (2010). Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall thickness of Low-Tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100–1250° C) steam oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3), 196-204.

- [98] Király Márton, Kulacsy Katalin, Perezné Feró Erzsébet. (2014). Az E110 és az E110G magas hőmérsékletű vízgőzben történő oxidációjának kinetikája. Kutatási jelentés, EK-FRL-2014-712-01/02-M1.
- [99] Krejčí, J., Kabátová, J., Kočí, J., Manoch, F., Vrtílková, V., & Vrbka, P. (2017, September). Air oxidation of sponge based E110 cladding alloy at high temperatures. International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support; Nesebar (Bulgaria).
- [100] Vrbka, P., Krejčí, J., Kabátová, J., Kočí, J., Manoch, F., & Vrtílková, V. (2018, September). High temperature oxidation of sponge-based E110 alloy in air. Topfuel, Prague.
- [101] Kozsda-Barsy Eszter, Kulacsy Katalin. (2016). Az E110G burkolatanyag magas hőmérsékletű oxidációját leíró modell beépítése a TRANSURANUS kódba. Kutatási jelentés, MTA EK FRL-2016-272-01-01-M0.

## 10. KÖZLEMÉNYEK

### 10.1. A tézispontokhoz kapcsolódó saját tudományos közlemények

- [I] **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., Pintér-Csordás, A., Kunstár, M., Hózer, Z., Horváth, M., & Matus, L. (2016). Experimental results on the breakaway oxidation of the E110 cladding alloy under high-temperature isothermal conditions. *Progress in Nuclear Energy*, 93, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.08.006> **IF:1,313**
- [II] **Perezné F. E.**, Horváth, L., Hózer, Z., Kracz, G., Kunstár, M., Nagy, I., Novotny, T., Pintérné Csordás, A., Vimi, A., Windberg, P. (2013, március). E110G jelű üzemanyag burkolat viselkedése LOCA körülmények között. *NUKLEON 6*, Paper 129.
- [III] **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., Hózer, Z., & Kunstár, M. (2013, September). High temperature oxidation experiments with sponge base E110G cladding. 10th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Sandanski, Bulgária. Bulgarian Academy of Sciences, Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy (INRNE), 274-278.
- [IV] **Perez-Feró, E.**, Győri, C., Matus, L., Vasáros, L., Hózer, Z., Windberg, P., ... & Novotny, T. (2010). Experimental database of E110 claddings exposed to accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 397(1-3), 48-54., <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.12.005> **IF:1,275**
- [V] Hózer, Z., Horváth, M., Kunstár, M., Matus, L., Nagy, I., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, ... & Windberg, P. (2011). Experimental simulation of the Paks-2 cleaning tank incident through separate effect and integral tests. *Nuclear Engineering and Design*, 241(3), 573-581. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.04.010> **IF:0,765**
- [VI] **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., Horváth, M., Kunstár, M., Vér, N., & Hózer, Z. (2014, September). High temperature behaviour of E110G and E110 fuel claddings in various mixtures of steam and air. *Proceedings of 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting (Top fuel)*. Sendai, Japán, Atomic Energy Society of Japan, 1-4.
- [VII] **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., Horváth, M., Pintér-Csordás, A., Illés, L., Hózer, Z. (2018, September). High Temperature Oxidation of E110G and

E110 Fuel Claddings in Nitrogen-containing Atmospheres. Proceedings of Nuclear Energy for New Europe (NENE). Portorož, Slovenia. Nuclear Society of Slovenia.

- [VIII] **Perez-Feró, E.**, Pintér-Csordás, A., Novotny, T., Hózer, Z., Illés, L., Radnóczy, Z. (2019, September). Oxidation of zirconium cladding in air, nitrogen and nitrogen rich steam atmospheres. Proceedings of 2019 Light Water Reactor Fuel Performance Conference. Seattle, WA. American Nuclear Society, 610-616.

## ***10.2. További saját tudományos közlemények***

[S1] Ševeček, M., Krejčí, J., Chalupová, A., Kabátová, J., Manoch, F., Kočí, J., **Perez-Feró, E.**,... Xu, P. (2020). Round robin exercise of the candidate ATF cladding materials within the IAEA ACTOF project. In 14th International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2019 and Light Water Reactor Fuel Performance Conference, TOP FUEL 2019, 283–290.

[S2] Király, M., Hózer, Z., Horváth, M., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, & Vér, N. (2019). Impact of thermal and chemical treatment on the mechanical properties of E110 and E110G cladding tubes. Nuclear Engineering and Technology, 51(2), 518–525. <http://doi.org/10.1016/j.net.2018.11.002>

[S3] Petrik, P., Romanenko, A., Kalas, B., Péter, L., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, ... Hózer, Z. (2019). Optical Properties of Oxidized, Hydrogenated, and Native Zirconium Surfaces for Wavelengths from 0.3 to 25  $\mu\text{m}$  – A Study by Ex Situ and In Situ Spectroscopic Ellipsometry. Physica Status Solidi (a) Applications and Materials Science, 216(8). <http://doi.org/10.1002/pssa.201800676>

[S4] Petrik, P., Romanenko, A., Agócs, E., Kalas, B., Lohner, T., **Perez-Feró, E.**, ... Hózer, Z. (2019). Fűtőelemek cirkóniumburkolatának optikai felületvizsgálata. NUKLEON, XII(7), 32–35.

[S5] Hózer, Z., Nagy, I., Vimi, A., Kunstar, M., Szabo, P., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**,... Grosse, M. (2018). High-Temperature Secondary Hydriding Experiments with E110 and E110G Cladding. American Society for Testing and Materials Special Technical Publications, 1597, 1093–1113. <http://doi.org/10.1520/STP159720160031>

[S6] Kozsda-Barsy, E., Kulacsy, K., Hózer, Z., Horváth, M., Kis, Z., Maróti, B., **Perez-Feró, E.**, ... Szentmiklósi, L. (2018). Post-test examinations on Zr-1%Nb claddings after ballooning and burst, high-temperature oxidation and secondary hydriding. *Journal of Nuclear Materials*, 508, 423–433. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.072>

[S7] Petrik, P., Agocs, E., Kalas, B., Fodor, B., Lohner, T., Nador, J., **Perez-Feró, E.**, ... Fried, M. (2017). Nanophotonics of biomaterials and inorganic nanostructures. *Journal of Physics: Conference Series*, 794(1). <http://doi.org/10.1088/1742-6596/794/1/012004>

[S8] Petrik, P., Sulyok, A., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, Kalas, B., Agocs, E., ... Hózer, Z. (2017). Optical properties of Zr and ZrO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 421, 744–747. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.072>

[S9] Király, M., Hózer, Z., Antók, D., Horváth, M., Nagy, I., Nagy, R., **Perez-Feró, E.**, ... Vér, N. (2016). Overview of the experiments performed with Russian claddings at MTA EK. In *Top Fuel 2016: LWR Fuels with Enhanced Safety and Performance*, 41–49.

[S10] Király, M., Kulacsy, K., Hózer, Z., **Perez-Feró, E.**, & Novotny, T. (2016). High-temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 475, 27–36. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.007>

[S11] Novotny, T., & **Perez-Feró, E.** (2016). Hydrogenation and High Temperature Oxidation of Zirconium Claddings. In *Proceedings of the 11th International Conference on WWER Fuel - Performance, Modelling and Experimental Support*.

[S12] Hozer, Z., Nagy, I., Kunstár, M., Szabó, P., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, ... Vimi, A. (2015). Mechanical Testing of Balloned E110 and E110G Claddings after High Temperature Oxidation in Steam. In *TopFuel Reactor Fuel Performance 2015 (Vol. II., 373–379)*.

[S13] Hózer, Z., **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., Nagy, I., Horváth, M., Pintér-Csordás, A., ... Kemény, T. (2015). Experimental Comparison of the Behavior of E110 and E110G Claddings at High Temperature. In *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium*, 932–951. <http://doi.org/10.1520/STP154320120165>

[S14] Yueh, H. K., Comstock, R. J., Dunn, B., Le Saux, M., Lin, Y. P., Lutz, D., Park, D.J., **Perez-Feró, E.**, & Yan, Y. . (2013). Loss of Coolant Accident Testing Round Robin. In *LWR Fuel Performance Meeting TopFuel 2013*.

[S15] Yueh, H. K., Comstock, R. J., Dunn, B., Lin, Y. P., Lutz, D., & **Perez-Feró, E.** (2013). Changes in Cladding Properties under LOCA Conditions. In LWR Fuel Performance Meeting TopFuel 2013.

[S16] Novotny, T., & **Perez-Feró, E.** (2012). High temperature oxidation of hydrogenated E110G cladding. In 18th International QUENCH Workshop Karlsruhe.

[S17] Novotny, T., Somfai, B., Hózer, Z., Nagy, I., **Perez-Feró, E.**, Vimi, P., & Windberg, P. (2011). High Temperature Behaviour of E110 Cladding Produced by New Technology. In 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting.

[S18] Hózer, Z., Aszódi, A., Barnak, M., Boros, I., Fogel, M., Guillard, V., **Perez-Feró, E.**,... Zvonarev, Y. (2010). Numerical analyses of an ex-core fuel incident: Results of the OECD-IAEA. Nuclear Engineering and Design, 240, 538–549. <http://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.09.031>

[S19] Hózer, Z., Balaskó, M., Horváth, M., Kunstár, M., Matus, L., Nagy, I., **Perez-Feró, E.**,... Windberg, P. (2010). Quenching of high temperature VVER fuel after long term oxidation in hydrogen rich steam. Annals of Nuclear Energy, 37(1), 71–82. <http://doi.org/10.1016/j.anucene.2009.09.014>

[S20] Pintér-Csordás, A., **Perez-Feró, E.**, & Novotny, T. (2010). Some examples from SEM-EDX studies related to the nuclear research. In Magyar Mikroszkópos Konferencia.

[S21] Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, Pintér-Csordás, A., Vér, N., & Matus, L. (2009). Steam Oxidation Experiments for Study of Breakaway Phenomena on Zirconium Surface. In 15th International QUENCH Workshop Karlsruhe Institute of Technology.

[S22] Vimi, A., Hózer, Z., Nagy, I., Windberg, P., **Perez-Feró, E.**, Novotny, T., & Pintér, C. A. (2009). A paksi üzemzavarhoz kapcsolódó rugós és kazettafelültekészési kísérletek. NUKLEON, 2.

[S23] Gyóri, C., Schubert, A., van der Laar, J., Van, U. P., **Perez-Feró, E.**, Szabó, E., & Hózer, Z. (2008). Recent LOCA-specific Developments of the TRANSURANUS Fuel Performance Code. In Enlarged Halden Programme Group Meeting. Proceedings.

[S24] Gyóri, C., Van, U. P., Schubert, A., van de Laar, J., **Perez-Feró, E.**, Szabó, E., ... Spykman, G. (2008). Model Developments for the Simulation of LOCA Events by means of the TRANSURANUS Code. In VVER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. 7TH International Conference 2007, 405–414.

[S25] Hózer, Z., Windberg, P., Nagy, I., Matus, L., Vér, N., Kunstár, M., **Perez-Feró, E** ... Balaskó, M. (2008). CODEX-CT-2 experiment: Long term treatment in high temperature hydrogen and water quenching of a fuel bundle. KFKI, 2008(02/G), 1–78. <http://doi.org/10.13140/2.1.3655.7605>

[S26] Hózer, Z., Windberg, P., Nagy, I., Matus, L., Vér, N., Kunstár, M., **Perez-Feró, E** ... Balaskó, M. (2008). CODEX-CT-1 experiment: Quenching of fuel bundle after long term oxidation in hydrogen rich steam. KFKI, 2008(01/G), 1–93. <http://doi.org/10.13140/2.1.4180.0482>

[S27] Hózer, Z., Novotny, T., **Perez-Feró, E.**, & Horváth, M. (2008). Failure and Ductile-to-Brittle Transition of Oxidized Zirconium. In Proceedings of the 2008 Water Reactor Fuel Performance Conference.

[S28] Novotny, T., & **Perez-Feró, E.** (2008). Oxidréteg felhasadása cirkónium felületen. In VII. Nukleáris Technikai Szimpózium.

[S29] Hózer, Z., Windberg, P., Nagy, I., Vimi, A., Kunstár, M., Vér, N., Matus, L., **Perezné, F. E.**, Novotny, T., & Balaskó, M. (2007). A paksi üzemzavar modellezése a CODEX berendezésen. Magyar Energetika, 15(5), 20–23.

[S30] Novotny, T., & **Perezné, F. E.** (2007). E110 burkolat rideg-képlékeny átmenetének meghatározása egyoldalú gőz oxidáció alapján. Magyar Energetika, 15(5), 110–112.

[S31] **Perez-Feró, E.**, Hózer, Z., Windberg, P., Nagy, I., Vimi, A., Vér, N., ... Győri, C. (2007). Behavior of Zr1%Nb Fuel Cladding under Accident Conditions. In LWR Fuel Performance/Top Fuel.

[S32] **Perez-Feró, E.**, Győri, C., Matus, L., Vasáros, L., Hózer, Z., Windberg, P., ... Novotny, T. (2007). Experimental database of E110 claddings under accident conditions.

[S33] Novotny, T., & **Perez-Feró, E.** (2006). E110 burkolat rideg-képlékeny átmenetének meghatározása egyoldalú gőz oxidáció alapján. In V. Nukleáris Technikai Szimpózium.

[S34] **Perez-Feró, E.**, Windberg, P., Hózer, Z., Horváth, M., Nagy, I., Pintér-Csordás, A., ... Kulacsy, K. (2006). Experimental Database of E110 Cladding Oxidized in Hydrogen Rich Steam. In LWR Fuel Performance. Transactions of TopFuel 2006. Salamanca, Spain, 112–116.



[S35] Gyóri, C., Hózer, Z., **Perez-Feró, E.**, van Uffelen, P., Schubert, A., & Van, de L. J. (2005). Applying the TRANSURANUS Code to VVER Fuel under Accident Conditions. In Structural Mechanics in Reactor Technology (SMIRT 18), 512–523.

[S36] **Perez-Feró, E.**, Vasáros, L., Windberg, P., Hózer, Z., & Horváth, M. (2005). Effects of oxidation and hydrogen uptake of E110 cladding oxidised in hydrogen rich steam atmosphere. In Proceedings of the 11th International QUENCH Workshop, Karlsruhe.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségemre voltak kutatómunkám során, valamint doktori disszertációm elkészítésében.

Elsőként szeretném megköszönni témavezetőmnek, Hózer Zoltánnak, hogy az elmúlt 17 évben minden támogatást megadott szakmai fejlődésem érdekében.

Köszönöm közvetlen Munkatársamnak Novotny Tamásnak, hogy eredményes kutatómunkám részese volt és a hosszú évek alatt segítségére, barátságára mindig számíthattam.

Köszönettel tartozom Horváth Lászlóné, Mártinak az optikai mikroszkópos vizsgálataiért, továbbá Pintérné Csordás-Tóth Annának, Illés Leventének és Radnóczy György Zoltánnak az elektronmikroszkópos vizsgálatok elvégzéséért. Külön köszönet illeti Mártit és Annát minden irányú, maximális segítőkészségükért.

Hálás vagyok Vér Nórának és Király Mártonnak, hogy szakmai tanácsaikkal hozzájárultak dolgozatom elkészítéséhez.

Szeretném megköszönni Férjemnek és Lányomnak, hogy megteremtették a boldog, nyugodt családi háttérrel és mindvégig mellettem álltak és támogattak. Végül, de nem utolsó sorban szeretném kifejezni hálámat drága Szüleimnek, akiknek köszönhetően eljuthattam idáig.

## MELLÉKLETEK

T1 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110 ötvözet vízgőzös oxidációja során

Minta jele	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növé., g	hossz, mm	átmérő, mm	felület, cm <sup>2</sup>	k mg/cm <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
EV-02	600	2400	0,95647	0,00092	7,98	9,14	4,60	0,004	2,00
EV-01	600	10800	0,95728	0,00185	7,98	9,14	4,60	0,004	4,02
EV-13	600	21600	0,95679	0,00279	7,97	9,14	4,60	0,004	6,07
EV-09	800	277	0,95774	0,00238	7,99	9,14	4,61	0,031	5,16
EV-06	800	1107	0,95411	0,00463	7,97	9,14	4,60	0,030	10,07
EV-08	800	3600	0,95057	0,00731	7,94	9,14	4,58	0,027	15,95
EV-10	800	7200	0,95595	0,00965	7,97	9,14	4,60	0,025	20,99
EV-18	900	350	0,95191	0,00522	7,96	9,14	4,59	0,061	11,37
EV-17	900	850	0,95722	0,00972	7,98	9,14	4,60	0,072	21,11
EV-15	900	3000	0,95319	0,02594	7,96	9,14	4,59	0,103	56,48
EV-14	900	5000	0,95337	0,03693	7,96	9,14	4,59	0,114	80,41
EV-16	900	7000	0,95608	0,05328	7,98	9,14	4,60	0,138	115,74
EV-19	900	14000	0,95692	0,07531	7,99	9,14	4,61	0,138	163,40
EV-20	1000	100	0,95389	0,00557	7,96	9,14	4,59	0,121	12,13
EV-21	1000	200	0,95161	0,00706	7,93	9,14	4,58	0,109	15,43
EV-22	1000	700	0,95334	0,02196	7,94	9,14	4,58	0,181	47,92
EV-23	1000	1200	0,95388	0,05156	7,96	9,14	4,59	0,324	112,26
EV-24	1000	1800	0,94738	0,07367	7,93	9,14	4,58	0,379	160,96
EV-26	1100	100	0,95292	0,01203	7,96	9,14	4,59	0,262	26,19
EV-27	1100	230	0,95986	0,01888	8,04	9,14	4,64	0,269	40,73
EV-28	1100	400	0,95186	0,02581	7,98	9,14	4,60	0,280	56,06
EV-29	1100	550	0,96360	0,03004	8,06	9,14	4,65	0,276	64,65
EV-30	1100	1100	0,95199	0,04282	7,95	9,14	4,59	0,281	93,34
EV-31	1100	1700	0,95656	0,05567	8,01	9,14	4,62	0,292	120,51
EV-32	1200	85	0,96003	0,02150	8,04	9,14	4,64	0,503	46,38
EV-33	1200	150	0,95721	0,02960	7,99	9,14	4,61	0,524	64,22
EV-34	1200	200	0,95037	0,03404	7,96	9,14	4,59	0,524	74,11
EV-35	1200	400	0,95853	0,05019	8,00	9,14	4,61	0,544	108,77
EV-36	1200	600	0,95862	0,06278	8,01	9,14	4,62	0,555	135,90
EV-37	1200	1100	0,95557	0,08667	8,00	9,14	4,61	0,566	187,83

T2 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110G ötvözet vízgőzös oxidációja során

Minta jele	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növé., g	hossz, mm	átmérő, mm	felület, cm <sup>2</sup>	k mg/cm <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
EGV-02	600	2400	0,94209	0,00122	8,09	9,11	4,65	0,005	2,63
EGV-01	600	10800	0,94647	0,00239	8,17	9,11	4,69	0,005	5,10
EGV-13	600	21600	0,93969	0,00343	8,06	9,10	4,62	0,005	7,42
EGV-07	800	69	0,94421	0,00102	8,11	9,10	4,65	0,026	2,19
EGV-09	800	277	0,94416	0,00307	8,10	9,10	4,65	0,040	6,61
EGV-06	800	1107	0,93668	0,00573	8,03	9,10	4,61	0,037	12,43
EGV-08	800	3600	0,93589	0,00891	8,02	9,10	4,60	0,032	19,36
EGV-10	800	7200	0,94871	0,01217	8,16	9,10	4,68	0,031	26,02
EGV-18	900	350	0,93615	0,00660	8,03	9,10	4,61	0,077	14,32
EGV-17	900	850	0,93519	0,00885	8,03	9,10	4,61	0,066	19,20
EGV-15	900	3000	0,93530	0,01387	8,02	9,10	4,60	0,055	30,13
EGV-14	900	5000	0,94444	0,01657	8,10	9,10	4,65	0,050	35,67
EGV-16	900	7000	0,94777	0,01889	8,13	9,10	4,66	0,048	40,52
EGV-19	900	14000	0,94270	0,02409	8,09	9,10	4,64	0,044	51,91
EGV-20	1000	100	0,94873	0,00759	8,17	9,10	4,68	0,162	16,21
EGV-21	1000	200	0,94020	0,01065	8,06	9,10	4,62	0,163	23,03
EGV-22	1000	700	0,95075	0,01855	8,22	9,10	4,71	0,149	39,39
EGV-23	1000	1200	0,93653	0,02153	8,05	9,10	4,62	0,135	46,61
EGV-24	1000	1800	0,93993	0,02506	8,07	9,10	4,63	0,128	54,13
EGV-25	1000	3600	0,94751	0,03154	8,18	9,10	4,69	0,112	67,28
EGV-26	1100	100	0,94058	0,01682	8,07	9,10	4,63	0,363	36,33
EGV-27	1100	230	0,93934	0,02631	8,06	9,10	4,62	0,375	56,89
EGV-28	1100	400	0,93593	0,03493	8,04	9,10	4,61	0,379	75,71
EGV-29	1100	550	0,93258	0,03949	8,01	9,10	4,60	0,366	85,89
EGV-30	1100	1100	0,93320	0,05536	8,04	9,10	4,61	0,362	119,99
EGV-31	1100	1700	0,93158	0,06781	8,05	9,10	4,62	0,356	146,80
EGV-32	1200	85	0,93634	0,02637	8,03	9,10	4,61	0,621	57,22
EGV-33	1200	150	0,93745	0,03535	8,04	9,10	4,61	0,626	76,62
EGV-34	1200	200	0,94307	0,04218	8,10	9,10	4,65	0,642	90,80
EGV-35	1200	400	0,94297	0,05809	8,08	9,10	4,64	0,627	125,33
EGV-36	1200	600	0,93543	0,07065	8,04	9,10	4,61	0,625	153,13
EGV-37	1200	1100	0,93209	0,09423	8,01	9,10	4,60	0,618	204,94

T3 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110 ötvözet 20 – 36 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben végzett oxidációja során

Minta jele	H <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növé., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	k mg/cm <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup>	Ox. mértéke ECR%
PUM-VH-1	20	1000	330	0,9843	0,0062	8,08	9,10	0,0736	1,8
PUM-VH-2	20	1000	840	0,9834	0,0167	8,04	9,10	0,1249	4,8
PUM-VH-3	20	1000	3720	0,9756	0,0370	8,08	9,12	0,1306	10,7
PUM-VH-4	20	1000	6600	0,9685	0,0521	8,01	9,16	0,1385	15,2
PUM-VH-5	28	1000	330	0,9703	0,0079	8,03	9,16	0,0937	2,3
PUM-VH-6	28	1000	510	0,9678	0,0157	8,04	9,16	0,1496	4,6
PUM-VH-7	28	1000	2700	0,9709	0,0362	8,02	9,16	0,1503	10,5
PUM-VH-8	28	1000	4380	0,9700	0,0508	8,04	9,16	0,1652	14,8
PUM-VH-9	36	1000	330	0,9851	0,0063	8,08	9,16	0,0744	1,8
PUM-VH-10	36	1000	840	0,9705	0,0191	8,03	9,16	0,1420	5,6
PUM-VH-11	36	1000	3000	0,9699	0,0391	8,02	9,16	0,1540	11,4
PUM-VH-12	36	1000	3900	0,9623	0,0588	7,97	9,16	0,2043	17,2
PUM-VH-13	36	900	810	0,9755	0,006	8,07	9,17	0,0452	1,7
PUM-VH-14	36	900	2520	0,9886	0,0176	8,15	9,16	0,0745	5,0
PUM-VH-15	36	900	6600	0,9859	0,0358	8,10	9,16	0,0942	10,2
PUM-VH-16	36	900	9720	0,9694	0,0481	8,02	9,15	0,1054	14,0
PUM-VH-17	28	900	600	0,9703	0,0057	8,02	9,15	0,0503	1,7
PUM-VH-18	28	900	2220	0,9686	0,0155	8,02	9,15	0,0710	4,5
PUM-VH-19	28	900	6000	0,9660	0,0359	8,02	9,15	0,1001	10,5
PUM-VH-20	28	900	11520	0,9869	0,0499	8,10	9,15	0,0995	14,3
PUM-VH-21	20	900	690	0,9867	0,0072	8,12	9,15	0,0585	2,1
PUM-VH-22	20	900	2640	0,9800	0,0184	8,18	9,16	0,0759	5,3
PUM-VH-23	20	900	7200	0,9850	0,0342	8,06	9,16	0,0865	9,8
PUM-VH-24	20	900	14880	0,9869	0,0485	8,11	9,15	0,0850	13,9
PUM-VH-25	20	1100	110	0,9867	0,0075	8,07	9,14	0,1537	2,1
PUM-VH-26	20	1100	300	0,9835	0,0159	8,10	9,15	0,1964	4,6
PUM-VH-27	20	1100	780	0,9881	0,0368	8,08	9,15	0,2826	10,5
PUM-VH-28	20	1100	1380	0,9830	0,0512	8,07	9,15	0,2960	14,7
PUM-VH-29	28	1100	100	0,9852	0,0075	8,08	9,15	0,1611	2,1
PUM-VH-30	28	1100	300	0,9748	0,0190	8,08	9,15	0,2353	5,5
PUM-VH-31	28	1100	720	0,9868	0,0369	8,02	9,15	0,2970	10,6
PUM-VH-32	28	1100	1140	0,9868	0,0499	8,10	9,16	0,3159	14,3
PUM-VH-33	36	1100	100	0,9839	0,0066	8,06	9,17	0,1419	1,9
PUM-VH-34	36	1100	300	0,9794	0,0169	8,05	9,16	0,2098	4,9
PUM-VH-35	36	1100	720	0,9822	0,0369	8,07	9,16	0,2949	10,6
PUM-VH-36	36	1100	1380	0,9833	0,0545	8,05	9,15	0,3158	15,6

T4 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110 ötvözet 5 és 65 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben végzett oxidációja során

Minta jele	H <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növe., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	k mg/cm <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup>	Ox. mértéke ECR%
VH-04	5	1000	810	0,9571	0,0182	8,0	9,14	0,1386	5,4
VH-05	5	1000	330	0,9535	0,0082	8,0	9,14	0,0978	2,4
VH-06	5	1000	2700	0,9544	0,0477	8,0	9,14	0,1990	14,1
VH-07	5	1000	1560	0,9561	0,0296	8,0	9,14	0,1624	8,7
VH-11	5	1000	2700	0,9581	0,0488	8,0	9,14	0,2035	14,4
VH-12	65	1000	2700	0,9581	0,0470	8,0	9,14	0,1960	13,8
VH-13	65	1000	1560	0,9547	0,0278	8,0	9,14	0,1525	8,2
VH-14	65	1000	810	0,9579	0,0153	8,0	9,14	0,1165	4,5
VH-18	65	1000	1560	0,9482	0,0302	8,0	9,14	0,1657	9,0
VH-19	65	1000	330	0,9597	0,0098	8,0	9,14	0,1169	2,9
VH-20	65	1000	2700	0,9487	0,0420	8,0	9,14	0,1752	12,5
VH-01	5	900	2520	0,9561	0,0138	8,0	9,14	0,0596	4,1
VH-02	5	900	7200	0,9540	0,0393	8,0	9,14	0,1004	11,6
VH-03	5	900	810	0,9567	0,0055	8,0	9,14	0,0419	1,6
VH-15	65	900	7200	0,9548	0,0254	8,0	9,14	0,0649	7,5
VH-16	65	900	810	0,9574	0,0060	8,0	9,14	0,0457	1,8
VH-17	65	900	2700	0,9477	0,0147	8,0	9,14	0,0613	4,4
VH-08	5	1100	300	0,9543	0,0198	8,0	9,14	0,2478	5,9
VH-09	5	1100	100	0,9551	0,0103	8,0	9,14	0,2232	3,0
VH-10	5	1100	720	0,9583	0,0307	8,0	9,14	0,2480	9,0
VH-21	65	1100	100	0,9477	0,0107	8,0	9,14	0,2319	3,2
VH-22	65	1100	390	0,9492	0,0241	8,0	9,14	0,2645	7,2
VH-23	65	1100	720	0,9476	0,0352	8,0	9,14	0,2843	10,5
VH-24	65	1100	720	0,9483	0,0333	8,0	9,14	0,2690	9,9
VH-25	65	1100	720	0,9471	0,0331	8,0	9,14	0,2673	9,9

T5 táblázat: Vízgőz – hidrogén elegyben oxidált E110 mintadarabok hidrogéntartalma

Minta jele	Vízgőz H <sub>2</sub> tartalma, %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Ox. mértéke ECR%	Mintában elnyelt hidrogén, ppm
PUM-VH-13	36	900	810	1,7	502
PUM-VH-14	36	900	2520	5,0	1041
PUM-VH-15	36	900	6600	10,2	2838
PUM-VH-16	36	900	9720	14,0	4361
PUM-VH-17	28	900	600	1,7	265
PUM-VH-18	28	900	2220	4,5	910
PUM-VH-19	28	900	6000	10,5	2851
PUM-VH-20	28	900	11520	14,3	3797
PUM-VH-21	20	900	690	2,1	748
PUM-VH-22	20	900	2640	5,3	708
PUM-VH-23	20	900	7200	9,8	2280
PUM-VH-24	20	900	14880	13,9	2554
PUM-VH-25	20	1100	110	2,1	530
PUM-VH-26	20	1100	300	4,6	492
PUM-VH-27	20	1100	780	10,5	1598
PUM-VH-28	20	1100	1380	14,7	1454
PUM-VH-29	28	1100	100	2,1	611
PUM-VH-30	28	1100	300	5,5	2189
PUM-VH-31	28	1100	720	10,6	2527
PUM-VH-32	28	1100	1140	14,3	3330
PUM-VH-33	36	1100	100	1,9	745
PUM-VH-34	36	1100	300	4,9	1259
PUM-VH-35	36	1100	720	10,6	2776
PUM-VH-36	36	1100	1380	15,6	2548
VH-01	5	900	2520	4,1	734
VH-02	5	900	7200	11,6	1970
VH-03	5	900	810	1,6	218
VH-15	65	900	7200	7,5	2473
VH-16	65	900	810	1,8	458
VH-17	65	900	2700	4,4	1036
VH-08	5	1100	300	5,9	571
VH-09	5	1100	100	3,0	497
VH-10	5	1100	720	9,0	1215
VH-21	65	1100	100	3,2	1000
VH-22	65	1100	390	7,2	2078
VH-25	65	1100	720	9,9	3565

T6 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110G ötvözet 65 v/v% hidrogént tartalmazó vízgőzben végzett oxidációja során

Minta jele	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ., g	hossz, mm	átmérő, mm	felület, cm <sup>2</sup>	k mg/cm <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
EGH-01	900	350	0,92227	0,00622	7,92	9,10	4,55	0,073	13,67
EGH-02	900	850	0,94398	0,00852	8,12	9,10	4,66	0,063	18,30
EGH-03	900	3000	0,93027	0,01381	7,99	9,10	4,59	0,055	30,11
EGH-04	900	7000	0,93853	0,01808	8,05	9,10	4,62	0,047	39,14
EGH-05	1000	200	0,94270	0,00999	8,12	9,10	4,66	0,152	21,46
EGH-06	1000	700	0,93558	0,01607	8,05	9,10	4,62	0,131	34,79
EGH-07	1000	1800	0,93587	0,02375	8,03	9,10	4,61	0,121	51,54
EGH-08	1000	3600	0,94709	0,02901	8,13	9,10	4,66	0,104	62,23
EGH-09	1100	100	0,94290	0,01636	8,12	9,10	4,66	0,351	35,14
EGH-10	1100	400	0,93677	0,03220	8,05	9,10	4,62	0,349	69,71
EGH-11	1100	1100	0,94124	0,05225	8,08	9,10	4,64	0,340	112,73
EGH-12	1100	1700	0,92778	0,06299	7,97	9,10	4,58	0,334	137,63

T7 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110G ötvözet vízgőz – levegő elegyben és 100% levegőben végzett oxidációja során

Minta jele	levegő tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő, mm	Felület, cm <sup>2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
EGL-38	10	900	350	0,92351	0,00635	7,97	9,11	4,58	13,86
EGL-35	10	900	850	0,92545	0,00914	7,96	9,11	4,58	19,97
EGL-36	10	900	3000	0,92325	0,01379	7,96	9,11	4,58	30,13
EGL-34	10	900	5000	0,92367	0,01687	7,98	9,11	4,59	36,78
EGL-37	10	900	7000	0,92304	0,01911	7,94	9,11	4,57	41,85
EGL-39	10	1000	200	0,92258	0,00969	7,94	9,11	4,57	21,22
EGL-40	10	1000	420	0,92670	0,01389	7,96	9,11	4,58	30,35
EGL-41	10	1000	700	0,91948	0,01661	7,93	9,11	4,56	36,42
EGL-43	10	1000	1200	0,92698	0,02072	7,99	9,11	4,59	45,12
EGL-44	10	1000	1800	0,92539	0,02459	7,97	9,11	4,58	53,67
EGL-42	10	1000	3600	0,92238	0,03373	7,94	9,11	4,57	73,87
EGL-07	50	900	350	0,92846	0,00747	8,02	9,11	4,61	16,21
EGL-08	50	900	850	0,92121	0,01090	7,96	9,11	4,58	23,82
EGL-09	50	900	3000	0,92722	0,01735	8,00	9,11	4,60	37,73
EGL-10	50	900	5000	0,92282	0,02145	7,96	9,11	4,58	46,87
EGL-11	50	900	7000	0,92972	0,02490	8,01	9,11	4,60	54,09
EGL-06	50	1000	200	0,92551	0,01078	7,99	9,11	4,59	23,47
EGL-05	50	1000	420	0,92170	0,01518	7,95	9,11	4,57	33,21
EGL-04	50	1000	700	0,92727	0,01999	8,00	9,11	4,60	43,42
EGL-03	50	1000	1200	0,93314	0,02722	8,00	9,11	4,60	59,20
EGL-02	50	1000	1800	0,93925	0,04282	8,06	9,14	4,65	92,16
EGL-01	50	1000	3600	0,93160	0,15574	8,04	9,11	4,62	337,16
EGL-16	100	900	350	0,92632	0,00804	7,99	9,11	4,59	17,51



Minta jele	levegő tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	$\Delta m/A$ , g/m <sup>2</sup>
EGL-12	100	900	850	0,93381	0,01211	8,05	9,11	4,62	26,19
EGL-13	100	900	3000	0,92227	0,02057	7,94	9,11	4,57	45,05
EGL-14	100	900	5000	0,92712	0,02657	8,03	9,11	4,61	57,59
EGL-17	100	900	7000	0,92504	0,03573	7,99	9,11	4,59	77,80
EGL-15	100	900	8000	0,92533	0,04322	8,00	9,11	4,60	94,00
EGL-18	100	1000	200	0,92863	0,01123	8,01	9,11	4,60	24,40
EGL-19	100	1000	420	0,92491	0,01632	7,97	9,11	4,58	35,62
EGL-20	100	1000	700	0,92410	0,02035	7,96	9,11	4,58	44,46
EGL-21	100	1000	1200	0,92110	0,02757	7,93	9,11	4,56	60,45
EGL-22	100	1000	1800	0,92096	0,04210	7,95	9,11	4,57	92,09
EGL-45	100	1000	2700	0,92992	0,10467	8,30	9,11	4,57	226,86
EGL-23	100	1000	3600	0,92411	0,19627	7,96	9,11	4,58	428,85
EGL-29	100	1100	230	0,92709	0,02842	8,00	9,11	4,60	61,81
EGL-27	100	1100	400	0,92104	0,03777	7,92	9,11	4,56	82,91
EGL-26	100	1100	550	0,92421	0,04466	7,98	9,11	4,59	97,35
EGL-24	100	1100	1100	0,92620	0,06614	7,99	9,11	4,59	144,01
EGL-28	100	1100	1700	0,92207	0,08159	7,94	9,11	4,57	178,69
EGL-46	100	1100	2700	0,91891	1,02900	7,98	9,11	4,59	239,99
EGL-47	100	1100	3600	0,91945	0,13309	7,94	9,11	4,57	291,48
EGL-33	100	1200	200	0,92372	0,04984	7,94	9,11	4,57	109,15
EGL-32	100	1200	400	0,92063	0,07296	7,93	9,11	4,56	159,97
EGL-31	100	1200	600	0,92396	0,08988	7,94	9,11	4,57	196,84
EGL-30	100	1200	1100	0,92338	0,12309	7,94	9,11	4,57	269,57

T8 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110 ötvözet vízgőz – levegő elegyben és 100% levegőben végzett oxidációja során

Minta jele	levegő tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növé., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	$\Delta m/A$ , g/m <sup>2</sup>
EL-38	10	900	350	0,95842	0,00571	7,97	9,16	4,58	12,46
EL-35	10	900	850	0,95287	0,01422	7,93	9,16	4,56	31,18
EL-36	10	900	3000	0,96094	0,06588	8,00	9,16	4,60	143,28
EL-34	10	900	5000	0,95649	0,10928	8,00	9,16	4,60	237,67
EL-37	10	900	7000	0,95152	0,20619	7,91	9,16	4,55	453,15
EL-39	10	1000	200	0,95768	0,00802	8,01	9,16	4,60	17,42
EL-40	10	1000	420	0,95844	0,01863	7,96	9,16	4,58	40,71
EL-41	10	1000	700	0,95673	0,04244	7,95	9,16	4,57	92,84
EL-43	10	1000	1200	0,95747	0,07152	8,02	9,16	4,61	155,19
EL-44	10	1000	1800	0,96111	0,10845	7,99	9,16	4,59	236,14
EL-42	10	1000	3600	0,95689	0,18792	8,04	9,16	4,62	406,82
EL-07	50	900	350	0,95554	0,00781	8,07	9,16	4,66	16,75
EL-08	50	900	850	0,95526	0,01657	8,01	9,16	4,63	35,78
EL-09	50	900	3000	0,96619	0,06662	8,07	9,16	4,66	142,88
EL-10	50	900	5000	0,95847	0,24375	7,98	9,16	4,61	528,23
EL-11	50	900	7000	0,95555	0,33823	8,02	9,16	4,64	729,60
EL-06	50	1000	200	0,95523	0,01127	7,99	9,16	4,62	24,39
EL-05	50	1000	420	0,95787	0,02939	8,00	9,16	4,61	63,69
EL-04	50	1000	700	0,96351	0,06241	8,07	9,16	4,66	133,85
EL-03	50	1000	1200	0,95719	0,12469	8,00	9,16	4,63	269,59
EL-02	50	1000	1800	0,95841	0,23032	7,99	9,18	4,63	497,38
EL-16	100	900	350	0,95472	0,00798	7,95	9,16	4,60	17,35
EL-12	100	900	850	0,95523	0,01654	7,95	9,16	4,60	35,97
EL-13	100	900	3000	0,96235	0,13932	8,01	9,16	4,63	300,88
EL-14	100	900	5000	0,95562	0,31750	7,95	9,16	4,60	690,46
EL-18	100	1000	200	0,94998	0,01705	7,90	9,16	4,57	37,29
EL-19	100	1000	420	0,95690	0,02974	7,93	9,16	4,59	64,83
EL-20	100	1000	700	0,95587	0,08053	8,03	9,16	4,64	173,51
EL-21	100	1000	1200	0,95560	0,14630	7,96	9,16	4,60	317,78
EL-22	100	1000	1800	0,96520	0,29696	8,03	9,16	4,64	639,84
EL-45	100	1000	2700	0,95865	0,33648	7,96	9,16	4,64	730,87
EL-29	100	1100	230	0,96204	0,04429	8,03	9,16	4,64	95,43
EL-27	100	1100	400	0,95739	0,06465	8,03	9,16	4,64	139,30
EL-26	100	1100	550	0,95610	0,08343	7,93	9,16	4,59	181,86
EL-24	100	1100	1100	0,96432	0,16397	8,05	9,16	4,65	352,48
EL-28	100	1100	1700	0,95392	0,19802	7,93	9,16	4,59	431,63
EL-46	100	1100	2700	0,96236	0,23494	8,05	9,16	4,59	505,04
EL-47	100	1100	3600	0,95160	0,27636	7,90	9,16	4,59	604,50
EL-33	100	1200	200	0,95349	0,04531	7,92	9,16	4,58	98,88
EL-32	100	1200	400	0,95561	0,08093	7,98	9,16	4,61	175,38
EL-31	100	1200	600	0,96012	0,09110	7,97	9,16	4,61	197,65
EL-30	100	1200	1100	0,95457	0,12197	7,92	9,16	4,58	266,17

T9 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110 ötvözet vízgőz – nitrogén elegyben és 100% nitrogénben történő reakciója során

Minta jele	N <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
VNE-01	4	800	690	0,93061	0,00429	7,97	9,09	4,57	9,4
VNE-02	4	800	1800	0,94191	0,00647	8,09	9,08	4,63	14,0
VNE-03	4	800	3600	0,93075	0,00791	8,00	9,10	4,59	17,2
VNE-04	4	800	7200	0,93597	0,01021	8,06	9,09	4,62	22,1
VNE-05	4	900	390	0,92678	0,00564	8,05	9,11	4,62	12,2
VNE-06	4	900	690	0,93896	0,00761	8,08	9,09	4,63	16,4
VNE-07	4	900	1800	0,92975	0,02238	7,99	9,08	4,58	48,9
VNE-08	4	900	3600	0,94117	0,04777	8,10	9,09	4,64	102,9
VNE-09	4	1000	390	0,92980	0,01104	7,98	9,11	4,59	24,1
VNE-10	4	1000	690	0,94014	0,02504	8,06	9,10	4,62	54,1
VNE-11	4	1000	1200	0,93061	0,06018	8,10	9,10	4,65	129,5
VNE-12	4	1000	1800	0,93106	0,08814	8,00	9,10	4,59	191,9
VNE-13	4	1000	3600	0,92787	0,12892	7,97	9,10	4,58	281,7
VNE-14	4	1200	280	0,93941	0,03521	8,09	9,10	4,64	75,9
VNE-15	4	1200	390	0,92536	0,04381	8,01	9,10	4,60	95,3
VNE-16	4	1200	690	0,93242	0,06743	8,00	9,11	4,60	146,7
VNE-17	4	1200	1200	0,94066	0,09107	8,10	9,10	4,65	196,0
VNE-18	4	1000	3600	0,94252	0,14247	8,11	9,10	4,65	306,3
VNE-19	10	800	690	0,93092	0,00431	8,00	9,11	4,60	9,4
VNE-20	10	800	1800	0,92976	0,00633	7,98	9,08	4,57	13,8
VNE-21	10	800	3600	0,92885	0,00800	7,97	9,11	4,58	17,5
VNE-22	10	800	7200	0,93048	0,01031	8,00	9,10	4,59	22,4
VNE-23	10	900	390	0,93101	0,00573	8,00	9,10	4,59	12,5
VNE-24	10	900	690	0,92755	0,00865	7,99	9,11	4,59	18,8
VNE-25	10	900	1800	0,92880	0,02758	8,01	9,10	4,60	60,0
VNE-26	10	900	3600	0,93259	0,04621	8,04	9,09	4,61	100,3
VNE-27	10	1000	390	0,93028	0,01509	7,98	9,09	4,58	33,0
VNE-28	10	1000	690	0,92840	0,03383	8,00	9,11	4,60	73,6
VNE-29	10	1000	1200	0,93781	0,07706	8,08	9,11	4,64	166,1
VNE-30	10	1000	1800	0,92949	0,09265	7,97	9,10	4,58	202,4
VNE-31	10	1000	3600	0,92623	0,18108	7,97	9,10	4,58	395,7
VNE-32	10	1200	280	0,92844	0,03265	7,99	9,09	4,58	71,3
VNE-33	10	1200	390	0,92981	0,04649	7,98	9,11	4,59	101,3
VNE-34	10	1200	690	0,93078	0,06207	7,99	9,11	4,59	135,2
VNE-35	10	1200	1200	0,94087	0,08672	8,09	9,10	4,64	186,9
VNE-36	50	800	690	0,92871	0,00427	7,99	9,10	4,59	9,3
VNE-37	50	800	1800	0,93014	0,00614	7,99	9,11	4,59	13,4
VNE-38	50	800	3600	0,92944	0,00785	7,98	9,11	4,59	17,1
VNE-39	50	800	7200	0,92989	0,01003	7,99	9,10	4,59	21,9
VNE-40	50	900	390	0,92901	0,00554	7,99	9,10	4,59	12,1
VNE-41	50	900	690	0,92905	0,00776	7,98	9,10	4,58	16,9

Minta jele	N <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ., g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
VNE-42	50	900	1800	0,92938	0,01794	7,99	9,11	4,59	39,1
VNE-43	50	900	3600	0,93062	0,03320	8,02	9,11	4,61	72,0
VNE-44	50	1000	390	0,92957	0,01621	8,01	9,11	4,60	35,2
VNE-45	50	1000	690	0,93000	0,03940	7,98	9,10	4,58	86,0
VNE-46	50	1000	1200	0,92862	0,09533	7,99	9,09	4,58	208,1
VNE-47	50	1000	1800	0,93159	0,15535	8,04	9,11	4,62	336,3
VNE-48	50	1000	3600	0,93004	0,26217	8,03	9,10	4,61	568,9
VNE-49	50	1200	280	0,92833	0,04184	7,97	9,10	4,58	91,4
VNE-50	50	1200	390	0,93050	0,05339	8,01	9,11	4,60	116,0
VNE-51	50	1200	690	0,94043	0,07865	8,13	9,10	4,66	168,7
VNE-52	50	1200	1200	0,92956	0,10331	7,99	9,11	4,59	224,9
VNE-53	100	800	690	0,94265	0,00012	8,12	9,11	4,66	0,3
VNE-54	100	800	1800	0,92857	0,00019	7,99	9,11	4,59	0,4
VNE-55	100	800	3600	0,94256	0,00038	8,10	9,10	4,65	0,8
VNE-56	100	800	7200	0,92984	0,00065	8,00	9,11	4,60	1,4
VNE-57	100	900	390	0,92922	0,00023	7,99	9,11	4,59	0,5
VNE-58	100	900	690	0,92837	0,00025	7,99	9,11	4,59	0,5
VNE-59	100	900	1800	0,92951	0,00045	8,01	9,10	4,60	1,0
VNE-60	100	900	3600	0,93199	0,00068	8,00	9,10	4,59	1,5
VNE-61	100	1000	390	0,92908	0,00035	8,02	9,10	4,60	0,8
VNE-62	100	1000	690	0,93933	0,00053	8,07	9,11	4,64	1,1
VNE-63	100	1000	1200	0,93876	0,00077	8,08	9,10	4,64	1,7
VNE-64	100	1000	1800	0,92932	0,00088	7,99	9,11	4,59	1,9
VNE-65	100	1000	3600	0,92792	0,00144	7,99	9,11	4,59	3,1
VNE-66	100	1200	280	0,93819	0,00123	8,09	9,11	4,65	2,6
VNE-67	100	1200	390	0,93648	0,00147	8,08	9,11	4,64	3,2
VNE-68	100	1200	690	0,93060	0,00209	8,01	9,10	4,60	4,5
VNE-69	100	1200	1200	0,93747	0,00288	8,08	9,11	4,64	6,2
VNE-70	100	1200	280	0,93017	0,00125	8,01	9,10	4,60	2,7
VNE-73	100	1200	1200	0,92801	0,00277	7,98	9,10	4,58	6,0
VNE-74	100	1200	1200	0,93915	0,00270	8,07	9,10	4,63	5,8

T10 táblázat: Kísérleti körülmények és eredmények az E110G ötvözet vízgőz – nitrogén elegyben és 100% nitrogénben történő reakciója során

Minta jele	N <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ, g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
VNG-01	4	800	690	0,93390	0,00352	7,98	9,09	4,58	7,7
VNG-02	4	800	1800	0,92949	0,00605	7,97	9,09	4,57	13,2
VNG-03	4	800	3600	0,94162	0,00788	8,08	9,09	4,63	17,0
VNG-04	4	800	7200	0,93008	0,01020	7,99	9,09	4,58	22,3
VNG-05	4	900	390	0,93036	0,00559	7,98	9,09	4,58	12,2
VNG-06	4	900	690	0,93041	0,00714	8,03	9,10	4,61	15,5
VNG-07	4	900	1800	0,92969	0,01008	8,00	9,10	4,59	21,9
VNG-08	4	900	3600	0,93268	0,01318	7,98	9,10	4,58	28,8
VNG-09	4	1000	390	0,94101	0,01186	8,09	9,09	4,63	25,6
VNG-10	4	1000	690	0,93953	0,01581	8,08	9,09	4,63	34,2
VNG-11	4	1000	1200	0,93129	0,01928	8,01	9,10	4,60	41,9
VNG-12	4	1000	1800	0,93264	0,02263	7,99	9,09	4,58	49,4
VNG-13	4	1000	3600	0,92924	0,02885	8,02	9,10	4,60	62,7
VNG-14	4	1200	280	0,93420	0,04375	7,99	9,08	4,58	95,6
VNG-15	4	1200	390	0,93302	0,05315	7,98	9,10	4,58	116,0
VNG-16	4	1200	690	0,92943	0,07328	8,02	9,10	4,60	159,2
VNG-17	4	1200	1200	0,92990	0,09574	8,04	9,10	4,61	207,5
VNG-18	4	1000	3600	0,92928	0,02997	7,96	9,10	4,57	65,6
VNG-19	10	800	690	0,93130	0,00400	7,97	9,08	4,57	8,8
VNG-20	10	800	1800	0,93009	0,00588	7,99	9,10	4,59	12,8
VNG-21	10	800	3600	0,93118	0,00793	8,00	9,10	4,59	17,3
VNG-22	10	800	7200	0,93136	0,01030	8,03	9,10	4,61	22,4
VNG-23	10	900	390	0,93368	0,00572	8,01	9,09	4,59	12,5
VNG-24	10	900	690	0,92975	0,00697	8,00	9,10	4,59	15,2
VNG-25	10	900	1800	0,93035	0,01035	8,00	9,10	4,59	22,5
VNG-26	10	900	3600	0,93098	0,01337	7,98	9,11	4,59	29,1
VNG-27	10	1000	390	0,93144	0,01227	7,99	9,09	4,58	26,8
VNG-28	10	1000	690	0,93506	0,01587	7,99	9,10	4,59	34,6
VNG-29	10	1000	1200	0,94341	0,02055	8,12	9,10	4,66	44,1
VNG-30	10	1000	1800	0,93436	0,02334	8,03	9,11	4,61	50,6
VNG-31	10	1000	3600	0,93165	0,04453	8,03	9,10	4,61	96,6
VNG-32	10	1200	280	0,93514	0,04165	7,99	9,10	4,59	90,8
VNG-33	10	1200	390	0,93060	0,05208	7,98	9,09	4,58	113,8
VNG-34	10	1200	690	0,93166	0,06835	8,00	9,10	4,59	148,8
VNG-35	10	1200	1200	0,94009	0,09404	8,09	9,10	4,64	202,7
VNG-36	50	800	690	0,94038	0,00392	8,11	9,10	4,65	8,4
VNG-37	50	800	1800	0,93894	0,00594	8,07	9,09	4,62	12,8
VNG-38	50	800	3600	0,93884	0,00773	8,08	9,10	4,64	16,7
VNG-39	50	800	7200	0,92945	0,01013	7,98	9,09	4,58	22,1
VNG-40	50	900	390	0,93139	0,00565	7,98	9,11	4,59	12,3
VNG-41	50	900	690	0,93320	0,00704	8,02	9,10	4,60	15,3
VNG-42	50	900	1800	0,92911	0,01014	8,01	9,10	4,60	22,1

Minta jele	N <sub>2</sub> tart., %	Ox. hőm., °C	Ox. idő, s	Minta tömege, g	Minta tömeg-növ, g	Minta hossza, mm	Minta átmérő mm	Felület cm <sup>2</sup>	Δm/A, g/m <sup>2</sup>
VNG-43	50	900	3600	0,94243	0,01438	8,11	9,09	4,65	31,0
VNG-44	50	1000	390	0,93225	0,01225	8,01	9,11	4,60	26,6
VNG-45	50	1000	690	0,92892	0,02661	7,99	9,10	4,59	58,0
VNG-46	50	1000	1200	0,93035	0,03417	7,99	9,08	4,58	74,7
VNG-47	50	1000	1800	0,94153	0,07572	8,08	9,09	4,63	163,6
VNG-48	50	1000	3600	0,93057	0,23864	8,00	9,10	4,59	519,6
VNG-49	50	1200	280	0,92967	0,04992	8,02	9,11	4,61	108,3
VNG-50	50	1200	390	0,93082	0,07499	8,00	9,10	4,59	163,3
VNG-51	50	1200	690	0,94184	0,13687	8,09	9,10	4,64	295,0
VNG-52	50	1200	1200	0,94343	0,18616	8,10	9,11	4,65	400,2
VNG-53	100	800	690	0,94114	0,00011	8,11	9,10	4,65	0,2
VNG-54	100	800	1800	0,92932	0,00028	7,99	9,10	4,59	0,6
VNG-55	100	800	3600	0,94209	0,00045	8,12	9,11	4,66	1,0
VNG-56	100	800	7200	0,92971	0,00101	8,01	9,11	4,60	2,2
VNG-57	100	900	390	0,92976	0,00024	8,01	9,10	4,60	0,5
VNG-58	100	900	690	0,93098	0,00022	8,00	9,11	4,60	0,5
VNG-59	100	900	1800	0,92980	0,00043	8,00	9,10	4,59	0,9
VNG-60	100	900	3600	0,93139	0,00078	8,02	9,10	4,60	1,7
VNG-61	100	1000	390	0,92717	0,00034	7,98	9,10	4,58	0,7
VNG-62	100	1000	690	0,94062	0,00050	8,09	9,10	4,64	1,1
VNG-63	100	1000	1200	0,93159	0,00071	8,01	9,10	4,60	1,5
VNG-64	100	1000	1800	0,93088	0,00089	8,01	9,10	4,60	1,9
VNG-65	100	1000	3600	0,93332	0,00153	8,00	9,10	4,59	3,3
VNG-66	100	1200	280	0,93240	0,00134	7,99	9,11	4,59	2,9
VNG-67	100	1200	390	0,93011	0,00170	8,02	9,10	4,60	3,7
VNG-68	100	1200	690	0,93954	0,00241	8,09	9,11	4,65	5,2
VNG-69	100	1200	1200	0,93087	0,00342	8,01	9,11	4,60	7,4
VNG-70	100	1200	280	0,94174	0,00137	8,08	9,09	4,63	3,0
VNG-73	100	1200	1200	0,93261	0,00327	7,98	9,10	4,58	7,1
VNG-74	100	1200	1200	0,92737	0,00308	7,97	9,10	4,58	6,7

**NYILATKOZAT**  
**A MUNKA ÖNÁLLÓSÁGÁRÓL, IRODALMI FORRÁSOK**  
**MEGFELELŐ MÓDON TÖRTÉNT IDÉZÉSÉRŐL**

Alulírott Perezné Feró Erzsébet kijelentem, hogy az

**Atomerőművekben használt cirkónium ötvözetek magas hőmérsékletű oxidációja**

című benyújtott doktori értekezést magam készítettem, és abban csak az irodalmi hivatkozások listáján megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, a forrás megadásával egyértelműen megjelöltem.

Budapest, 2021. 05. 14.



aláírás