

## **PROHLÁŠENÍ O AUTORSTVÍ**

Předkládám tímto k posouzení disertační práci zpracovanou na téma:

*Porušování koroze pod napětím v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku*

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně, dle Studijního a zkušebního řádu Západočeské univerzity v Plzni, pod odborným dohledem školitele a s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni dne:.....

.....

Podpis autora

## **PODĚKOVÁNÍ**

Především bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří mi pomáhali a podporovali mě při tvorbě této práce. Největší díky patří pro univerzitu v Manchesteru, zejména pro Fabia Sceniniho a jeho doktoranda Liberata Volpeho, za předání velkého množství know-how. Dále bych chtěl poděkovat Anně Hojné, za dodání impulsů pro větší pracovní nasazení, které pro mě bylo jakousi hnací silou k získání a objevování nových informací. Rovněž dík patří Josefovi Strejciusovi za výběr tématu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat všem přátelům, ať už z vědeckého prostředí nebo i z osobního života.

Práce byla vytvořena v rámci projektu EC Horizon 2020 MEACTOS GA No. 755151. Prezentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108, a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15\_008/0000293, která je finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LM2015093 Infrastruktura SUSEN.

## ANOTACE

<b>AUTOR</b>	Příjmení (včetně titulů) Ing. Janoušek	Jméno Jaromír
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie	
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) prof. Dr. Ing. Kříž, IWE	Jméno Antonín
<b>PRACOVIŠTĚ VEDOUcíHO</b>	Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni KATEDRA MATERIÁLU A STROJÍRENSKÉ METALURGIE (KMM)	
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>disertační</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Porušování korozí pod napětím v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku	

Fakulta: Strojní  
Katedra: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie  
Rok odevzdání: 2023

### Počet stránek (A4 a ekvivalentů A4)

<b>Celkem</b>	135	<b>Textová část</b>	101	<b>Grafická část</b>	34
---------------	-----	---------------------	-----	----------------------	----

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Urychlení kinetiky procesů poškozování při zachování podmínek podobných prostředí tlakovodních reaktorů. Porovnání s výsledky z tlakové vody a stanovení ekvivalence mezi vodním a parním prostředím. Vytvoření výpočtového modelu pro predikci chování austenitické oceli AISI 316L v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	praskání vlivem prostředí; trhliny vzniklé korozí pod napětím; přehřátá pára s obsahem vodíku; austenitická ocel

## SUMMARY

<b>AUTHOR</b>	Surname (including of Degrees) Janoušek	Name Jaromír
<b>FIELD OF STUDY</b>	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (including of Degrees) prof. Dr. Ing. Kříž, IWE	Name Antonín
<b>INSTITUTION</b>	Faculty of Mechanical Engineering DEPARTMENT OF MATERIALS AND ENGINEERING METALLURGY	
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>PhD. Thesis</b>	
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Stress Corrosion Cracking in Low Pressure Superheated Hydrogenated Steam Environments	

Faculty: Mechanical Engineering

Department: Materials Engineering and Engineering Metallurgy

Submitted in: 2023

### Number of pages (A4 a eq. A4)

<b>Totally</b>	135		<b>Text part</b>	101		<b>Graphical part</b>	34
----------------	-----	--	------------------	-----	--	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	Acceleration the oxidation kinetics while keeping the electrochemical conditions similar to those of the primary water in a pressurized water reactor. Comparison with results from pressurized water and determination of equivalence between water and steam environment. Creation of a computational model for the prediction of the behaviour of austenitic steel AISI 316L in low pressure superheated hydrogenated steam environment.
<b>KEY WORDS</b>	Environmentally Assisted Cracking; Stress Corrosion Cracking; superheated hydrogenated steam; austenitic steel

## Obsah

Seznam obrázků .....	7
Seznam tabulek .....	11
Seznam zkratk .....	12
Úvod .....	15
1 Cíle disertační práce .....	18
2 Přehled současné problematiky .....	19
2.1 Jaderná štěpná reakce.....	19
2.2 Vodou chlazené reaktory II. GEN .....	25
2.3 Poškození vlivem radiace .....	27
2.4 Reaktor chlazený superkritickou vodou .....	32
2.5 Koroze kovových materiálů .....	35
2.6 Korozní praskání pod napětím (SCC) .....	41
2.7 Mezikrystalové korozní praskání pod napětím (IGSCC) .....	47
2.8 Vliv vodíku na korozní praskání.....	50
2.9 Chování niklových slitin v prostředí přehřáté páry .....	52
2.10 Popis prostředí pomocí termodynamických výpočtů .....	60
2.11 Ekvivalence prostředí .....	62
2.12 Austenitické nerezové oceli .....	64
2.13 Vliv tváření za studena (Cold Work).....	70
2.14 Příspěvek tečení materiálu k SCC .....	71
3 Experimentální zařízení a metodika .....	73
3.1 Parametry a definice prostředí .....	73
3.2 Zkušební zařízení .....	75
3.3 Zkoušený materiál – ocel AISI 316L.....	78
3.4 Vzorky a jejich příprava .....	80
3.5 Procesy zatěžování .....	85
3.6 Pozorování povrchu a metodika detekce trhlin .....	86
3.7 DCPD.....	89
4 Výsledky a diskuse .....	91
4.1 Mechanické chování při pokojové a zvýšené teplotě 350 °C.....	91
4.2 Mikrostruktura a fraktografie pro teplotu 350 °C.....	92
4.3 Porovnání s výsledky v tlakové vodě autoklávu .....	94
4.4 Mechanické vlastnosti a metalografie pro teploty 400 až 480 °C .....	99
4.5 Kdy jsou trhliny v páře podobné těm vodním? .....	109

4.6	Testy v inertním a redukčním prostředí.....	113
4.7	Vytvoření výpočtového modelu .....	115
4.8	Iniciace korozních trhlin na vzorcích s vrubem .....	117
	Závěr.....	124
5	Citovaná literatura.....	126

## Seznam obrázků

OBRÁZEK 1: A) JADERNÁ ELEKTRÁRNA DUKOVANY – ZÁSTUPCE II. GENERACE ELEKTRÁREN V ČESKÉ REPUBLICE A B) JADERNÁ ELEKTRÁRNA TEMELÍN – ZÁSTUPCE III. GENERACE ELEKTRÁREN V ČESKÉ REPUBLICE. [10] .....	16
OBRÁZEK 2: JADERNÁ ŠTĚPNÁ REAKCE IZOTOPU URANU $^{235}\text{U}$ PŘI SRÁŽCE SE ZPOMALENÝM TEPELNÝM NEUTRONEM S ENERGIÍ OKOLO 0,025 EV. [28] .....	22
OBRÁZEK 3: OBRÁZEK 3: IZOTOPY VODÍKU, PROTON – ČERVENÁ ČÁSTICE, ELEKTRON – ZELENÁ ČÁSTICE, NEUTRON – MODRÁ ČÁSTICE [38] A VÝSKYT IZOTOPŮ URANU. [39] .....	24
OBRÁZEK 4: SCHÉMA JADERNÉHO REAKTORU TYPU PWR. [7] .....	26
OBRÁZEK 5: SCHÉMA JADERNÉHO REAKTORU TYPU BWR. [7] .....	27
OBRÁZEK 6: ODSTÍNĚNÍ ZÁŘENÍ ALFA, BETA A GAMA. [24] .....	29
OBRÁZEK 7: RELATIVNÍ ČETNOST NEUTRONŮ ZE ŠTĚPENÍ $^{235}\text{U}$ V ZÁVISLOSTI NA ENERGIÍ. [24] .....	30
OBRÁZEK 8: SCHÉMA JADERNÉHO REAKTORU TYPU SCWR. [57] .....	33
OBRÁZEK 9: FÁZOVÝ DIAGRAM TLAK–TEPLOTA PRO VODU (T – TROJNÝ BOD, K – KRITICKÝ BOD) A UKÁZKA HYDROTERMÁLNÍHO PRŮDUCHU V HLOUBCE 2980 M, STŘEDOATLANTICKÝ HŘEBEN. [62] .....	34
OBRÁZEK 10: NEROVNOMĚRNÉ DRUHY KOROZE: 1. KOROZE PŮSOBENÍ GALVANICKÝCH MAKROČLÁNKŮ – OCELOVÉ NÝTY V MĚDĚNÉM PLECHU, 2. ŠTĚRBINOVÁ KOROZE KOROZIVZDORNÉ OCELE, 3. BODOVÁ KOROZE HLINÍKU, 4. KOROZE MEZIKRYSTALOVÁ, 5. KOROZE SELEKTIVNÍ – SELEKTIVNÍ ROZPOUŠTĚNÍ ŽELEZA V ŠEDÉ LITINĚ (SPONGIÓZA), 6. PRASKÁNÍ VYVOLANÉ PROSTŘEDÍM – KOROZIVZDORNÁ OCEL, 7. EROZNÍ KOROZE – UHLÍKOVÁ OCEL A 8. POŠKOZENÍ VODÍKEM – VODÍKOVÉ PUCHÝŘE. [65, 67] .....	36
OBRÁZEK 11: MĚŘENÍ STANDARDNÍHO POTENCIÁLU $E_0$ VŮČI VODÍKOVÉ ELEKTRODĚ $V_{\text{SHE}}$ . .....	38
OBRÁZEK 12: POLARIZAČNÍ KŘIVKY – ZÁVISLOST POTENCIÁLU ECP NA RYCHLOSTI REAKCE (PROUDU V NORMÁLNÍCH A LOGARITMICKÝCH SOUŘADNICÍCH). .....	39
OBRÁZEK 13: POURBAIXŮV DIAGRAM ECP – PH PRO ŽELEZO. ....	40
OBRÁZEK 14: PŘÍKLAD KOROZNÍHO PRASKÁNÍ V MOSAZI ZPŮSOBENÉ ČPAVKEM. [77] .....	42
OBRÁZEK 15: ROZDĚLENÍ PROCESŮ PORUŠENÍ KOMPONENT JADERNÝCH ELEKTRÁREN TYPU PWR A BWR V NĚMECKU V LETECH 1968 – 2001. [82] .....	43
OBRÁZEK 16: FAKTORY, JEJICHŽ SPOLEČNÉ PŮSOBENÍ VEDE K INICIACI KOROZNÍHO PRASKÁNÍ POD NAPĚTÍM (SCC). ....	43
OBRÁZEK 17: FÁZE KOROZNÍHO PRASKÁNÍ. [77] .....	44
OBRÁZEK 18: ZÁVISLOST ČASU POŠKOZENÍ NA APLIKOVANÉM NAPĚTÍ A DEFINICE PRAHOVÉHO NAPĚTÍ. ....	46
OBRÁZEK 19: INTERGRANULÁRNÍ TRHLINA V MOSAZI [78] A TYPICKÝ INTERGRANULÁRNÍ LOMOVÝ POVRCH OCELI AISI 316L S 20 % TVÁŘENÍM ZA STUDENA (COLD WORK) V PROSTŘEDÍ PWR. [81] .....	48
OBRÁZEK 20: MECHANISMUS MEZIKRYSTALOVÉ KOROZE [78] A VYSRÁŽENÉ PRECIPITÁTY $\text{M}_{23}\text{C}_6$ POZOROVANÉ NA HRANICI ZRNA AUSTENITICKÉ NEREZOVÉ OCELI POMOCÍ TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE. [88] .....	49
OBRÁZEK 21: TVAR TRHLIN PŘI ASISTENCI PROSTŘEDÍ. [89] .....	51
OBRÁZEK 22: TYPY PRVNÍCH VZORKŮ POUŽÍVANÝCH PRO ZKOUŠKY KOROZNÍHO PRASKÁNÍ: A) VZOREK REVERZNÍHO U-OHYBU, TZV. RUB VZOREK [19], B) C-RING, C) O-KROUŽEK [89] .....	53
OBRÁZEK 23: POMĚR KYSLÍKU KU NIKLU PODLE EDS ANALÝZY PRO PARNÍ PROSTŘEDÍ S POMĚREM PPR OD 0,001 DO 0,9 PRO TEPLITU 400 °C S VYZNAČENÝM ROZHRAŇÍ ROVNOVÁHY A SKOKOVÉ ZMĚNY Z OXIDAČNÍHO NA REDUKČNÍ PROSTŘEDÍ. [17] .....	55
OBRÁZEK 24: XPS ANALÝZA SLOŽENÍ POVRCHOVÉ OBLASTI ČLENĚNÉ NA KOVOVÉ A OXIDOVÉ FÁZE PRO PARNÍ PROSTŘEDÍ S POMĚREM PPR = 0,09 A 0,5 PRO TEPLITU 400 °C. [17] .....	56
OBRÁZEK 25: SNÍMKY SEM HRANIC ZRN KOROZNÍCH KUPÓNŮ PO EXPOZICI 72 HODIN V PARNÍM REDUKČNÍM PROSTŘEDÍ S POMĚREM PPR = 0,5 PRO TEPLITU 400 °C A) SLITINA NI-9FE, OXIDICKÉ FÁZE VE FORMĚ BLOKOVÝCH ČÁSTIC O VELIKOSTI PŘIBLIŽNĚ 200 NM, B) SLITINA NI-5CR, LOKÁLNÍ SOUVISLÉ OXIDICKÉ PÁSY O TLOUŠŤCE 500 NM, C) NI-5CR-9FE (OZNAČENÍ LCR), BLOKOVÉ ČÁSTICE I SOUVISLÉ PÁSY. [17] .....	57
OBRÁZEK 26: FIB MĚŘENÍ MAXIMÁLNÍ HLOUBKY PENETRACE OXIDICKÝCH ČÁSTIC NA HRANICÍCH ZRN PO EXPOZICI 72 HODIN V PARNÍM PROSTŘEDÍ S POMĚREM PPR = 0,09 A 0,5 PRO TEPLITU 400 °C. [17] .....	57

OBRÁZEK 27: PODÍL HRANIC ZRN S DETEKOVANÝM IGSCC PO CERT ZATĚŽOVÁNÍ (TEPLOTA 400 °C, RYCHLOST ZATĚŽOVÁNÍ $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) PRO ROVNOVÁŽNÉ A REDUKČNÍ PROSTŘEDÍ. [17] .....	58
OBRÁZEK 28: PRŮMĚRNÁ DÉLKA MEZIKRYSTALOVÉ TRHLINY PO CERT ZATĚŽOVÁNÍ (TEPLOTA 400 °C, RYCHLOST ZATĚŽOVÁNÍ $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) PRO ROVNOVÁŽNÉ A REDUKČNÍ PROSTŘEDÍ. [17] .....	59
OBRÁZEK 29: VZHLED LOMOVÝCH PLOCH MEZIKRYSTALOVÝCH TRHLIN VZNIKLYCH VE SLITINĚ NI-5CR PO CERT ZATĚŽOVÁNÍ S RYCHLOSTÍ DEFORMACE $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ PRO TEPLITU 400 °C A) PRO PPR = 0,50 S DŮLKY B) PPR = 0,09 HLADKÝ POVRCH. [17].....	59
OBRÁZEK 30: ROZDĚLENÍ PROSTŘEDÍ PODLE POMĚRU MEZI DISOCIAČNÍM/ROVNOVÁŽNÝM TLAKEM PŘI PŘECHODU NI/NIO ( <i>pO2 Ni/NiO</i> ) KU PARCIÁLNÍMU TLAKU KYSLÍKU V PROSTŘEDÍ ( <i>pO2</i> ). ..	61
OBRÁZEK 31: ZÁVISLOST RYCHLOSTI RŮSTU TRHLINY SCC NA TEPLITĚ (PRO 0 A 2000 MG/KG ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU) A NA MNOŽSTVÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU PRO VZOREK OCELI AISI 316L (30 % CW) PRO VODNÍ PROSTŘEDÍ O TLAKU 15.5 MPA. [84] .....	66
OBRÁZEK 32: ZÁVISLOST RYCHLOSTI RŮSTU TRHLINY SCC NA MNOŽSTVÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU PRO VZOREK OCELI AISI 316L (20 % CW) PRO VODNÍ PROSTŘEDÍ O TEPLITĚ 325 °C A ZÁVISLOST ECP NA MNOŽSTVÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU PRO AUSTENITICKÉ OCELI 304/316 V 288 °C VODĚ. [81]....	67
OBRÁZEK 33: SCHÉMA CHEMICKÝCH PROCESŮ V BLÍZKOSTI ČELA TRHLINY AUSTENITICKÝCH OCELÍ. [96] .....	67
OBRÁZEK 34: DIAGRAMY POTENCIÁLU-PH PRO FE, NI, CR VYPOČTENÉ PŘI 300 °C A PRO $10^{-6}$ M ROZPUSTNOST ROZPUSTNÝCH LÁTEK. [96].....	69
OBRÁZEK 35: VZOREK OCELI AISI 304L VYSTAVENÝ 1400 HOD. PROSTŘEDÍ PRIMÁRNÍ VODY PŘI TAHOVÉM ZATÍŽENÍ A) IGSCC INICIACE B) NÁSLEDUJÍCÍ TGSCC ŠÍŘENÍ. [97].....	69
OBRÁZEK 36: EDX PROFIL NA POVRCHU OCELI AISI 304L VYSTAVENÝ 519 HOD. PROSTŘEDÍ PRIMÁRNÍ VODY PŘI 360 °C. [97] .....	70
OBRÁZEK 37: SESTAVENÍ FUNKČNÍ ZÁVISLOSTI RŮSTU TRHLINY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ SYNERGICKÝM PŮSOBENÍM KOROZNÍHO PRASKÁNÍ SCC A CREEPOVÉHO POŠKOZENÍ. [83] .....	72
OBRÁZEK 38: NI/NIO YTTRIEM STABILIZOVANÁ ZIRKONIOVÁ REFERENČNÍ ELEKTRODA (YSZ SSRE) S PLATINOVÝM DRÁTEM JAKO PRACOVNÍ ELEKTRODOU.....	75
OBRÁZEK 39: PLÁN A REALIZACE MODIFIKACE ELEKTROMECHANICKÉHO CREEPOVÉHO STROJE KAPPA SS-CF O KOROZNÍ CELU S APARATUROU PRO GENEROVÁNÍ PROSTŘEDÍ NÍZKOTLAKÉ PŘEHŘÁTÉ PÁRY S OBSAHEM VODÍKU.....	75
OBRÁZEK 40: ŘEZ KOMOROU A POHLED NA UCHYCENÍ VZORKU SE SPIRÁLOVÝM VÝMĚNÍKEM. ....	76
OBRÁZEK 41: PAROGENERÁTOR A SMĚŠOVAČ S PARALELNÍ POTRUBNÍ VĚTVÍ S VARIGONEM. ....	76
OBRÁZEK 42: INOVACE PAROGENERÁTORU PRO EFEKTIVNĚJŠÍ TRANSFORMACI VODY NA PÁRU. ....	77
OBRÁZEK 43: POTRUBNÍ SYSTÉM CHLADIČE A KONDENZÁTORU A PROBUBLÁVACÍ KOLONA. ....	78
OBRÁZEK 44: PLÁT OCELI 316L, ZE KTERÉHO BYLY VYROBENY VZORKY. ....	79
OBRÁZEK 45: NAZNAČENÍ ORIENTACE VZORKŮ Z VÁLCOVANÉHO PLÁTU ZA STUDENA V PŘÍPADĚ STUDIA INICIACE TRHLIN NA SENT VZORCÍCH.....	80
OBRÁZEK 46: A) VÝKRES POUŽITÉHO ZUŽUJÍCÍHO SE (TAPERED) VZORKU S ROZMĚRY, B) ROZLOŽENÍ DÉLEK A PRŮŘEZŮ NA VZORKU.....	81
OBRÁZEK 47: BSE SNÍMKY UKAZUJÍCÍ REPREZENTATIVNÍ ČÁSTI A) LEŠTĚNÉHO A B) BROUŠENÉHO POVRCHU, C) PRŮŘEZOVÝ BSE SNÍMEK UKAZUJE DEFORMOVANOU OBLAST POD POVRCHEM ZPŮSOBENOU PROCESEM BROUŠENÍ. ....	82
OBRÁZEK 48: ZÁVISLOST NANOTVRDOSTI NA VZDÁLENOSTI OD LEŠTĚNÉHO A BROUŠENÉHO POVRCHU. ....	83
OBRÁZEK 49: ZBYTKOVÁ PNUTÍ STANOVENÁ RENTGENOVOU DIFRAKČÍ. ....	83
OBRÁZEK 50: VÝKRES SENT VZORKU, KTERÝ BYL POUŽITÝ PRO STUDIUM INICIACE KOROZNÍCH TRHLIN. ....	84
OBRÁZEK 51: VÝSTUP Z 3D LASEROVÉHO PROFILOMĚRU. MĚŘENÍ BYLO PROVEDENO U KAŽDÉHO VZORKU PŘED TESTEM. ....	85
OBRÁZEK 52: STANOVENÍ HODNOT NAPĚTÍ PRO RŮZNÉ TEPLITY PŘI TESTECH V PROSTŘEDÍ PÁRY, KTERÁ ODPOVÍDÁ REDUKČNÍMU VODNÍMU PROSTŘEDÍ S KONCENTRACÍ 12 [CC/KG] VODÍKU PŘI TEPLITĚ 320 °C.....	86
OBRÁZEK 53: ROZDĚLENÍ VRUBU NA 16 SLEDOVANÝCH OBLASTÍ S ROZMĚREM 0,5 X 1 MM SE ZORNÝM POLEM 100 μM. ....	88
OBRÁZEK 54: ROZMÍSTĚNÍ ELEKTROD NA SENT VZORKU PRO DCPD MĚŘENÍ, VČETNĚ UKÁZKY IZOLAČNÍ VRSTVY. ....	89
OBRÁZEK 55: IZOLACE DRÁTŮ UVNITŘ KOROZNÍ CELY POMOCÍ KERAMICKÝCH KORÁLKŮ A VODIVÉ NAPOJENÍ NA KABELÁŽ DCPD VÝVODŮ POMOCÍ POZLACENÝCH ŠROUBŮ A MATEK. ....	90
OBRÁZEK 56: MĚŘENÉ KŘIVKY ZATÍŽENÍ CERT PRO VZORKY VYSTAVENÉ SPECIFICKÉMU PROSTŘEDÍ.....	91



OBRÁZEK 57: MĚŘENÉ KŘIVKY ZATÍŽENÍ CERT PRO VZORKY VYSTAVENÉ SPECIFICKÉMU PROSTŘEDÍ A RYCHLOSTI POSUVU. ....	92
OBRÁZEK 58: A) LOMOVÁ PLOCHA PO CERT TESTU S RYCHLOSTÍ $2 \times 10^{-6} \text{ MS}^{-1}$ V PROSTŘEDÍ $\text{H}_2$ -PÁRY $R_{O2} = 6$ PŘI $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , B) DETAIL LOMOVÉ PLOCHY. ....	93
OBRÁZEK 59: VZHLED POVRCHU VZORKU VYSTAVENÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLOTOU $350 \text{ }^\circ\text{C}$ A) TRHLINA NA LEŠTĚNÉM POVRCHU B) TRHLINA DETEKOVANÁ NA BROUŠENÉM POVRCHU. ....	93
OBRÁZEK 60: A) MIKROGRAF SEKUNDÁRNÍCH ELEKTRONŮ POVRCHU NIKLOVÉHO KUPONU (99,5 % HMOTN.) V PROSTŘEDÍ $\text{H}_2$ -PÁRY $R_{O2} = 1/6$ PŘI $350 \text{ }^\circ\text{C}$ PO DOBU 5 DNŮ, B) DETAIL HRANICE ZRN S DROBNÝMI OXIDY. ....	94
OBRÁZEK 61: AUTOKLÁVOVÝ SYSTÉM PRO TLAKOVOU VODU S VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍM. ....	94
OBRÁZEK 62: MNOŽSTVÍ ROZPUŠTĚNÉHO VODÍKU VE VODĚ V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ – KŘIVKA ROVNOVÁHY VYMEZUJE REDUKČNÍ PROSTŘEDÍ, KDE JE STABILNÍ KOVOVÝ REŽIM A OBLAST, KDE DOMINUJE OXIDACE, A TEDY VZNIKAJÍ OXIDY – OXIDOVÝ REŽIM. [15]. ....	95
OBRÁZEK 63: KŘIVKY NAPĚTÍ-POSUNUTÍ CERT TESTŮ NA VZDUCHU, V TLAKOVÉ VODĚ A V NÍZKOTLAKÉ PÁŘE PROVÁDĚNÉ PRO TEPLOTU $350 \text{ }^\circ\text{C}$ SE DVĚMA TESTOVACÍMI RYCHLOSTMI, $S_1 > S_2$ . ....	96
OBRÁZEK 64: TENKÉ OXIDICKÉ POVRCHOVÉ VRSTVY A ULTRA JEMNOZRNNÁ A DEFORMOVANÁ PODPOVRCHOVÁ OBLAST VYTVOŘENÁ NA A) LEŠTĚNÉM A B) BROUŠENÉM POVRCHU V BLÍZKOSTI POSLEDNÍ TRHLINY PRO VZOREK EXPONOVANÝ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ TLAKOVODNÍMU PROSTŘEDÍ PO RYCHLOSTI DEFORMACE $S_2$ . ....	96
OBRÁZEK 65: POVRCH VZORKU PO TESTOVÁNÍ RYCHLOSTÍ $S_1$ V TLAKOVÉ VODĚ O TEPLOTĚ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ A) LEŠTĚNÁ STRANA (3,6 MM OD MINIMÁLNÍHO PRŮŘEZU) B) BROUŠENÁ STRANA (1 MM OD MINIMÁLNÍHO PRŮŘEZU). ....	97
OBRÁZEK 66: POVRCH VZORKU PO TESTOVÁNÍ RYCHLOSTÍ $S_2$ V TLAKOVÉ VODĚ O TEPLOTĚ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ A) LEŠTĚNÁ STRANA B) BROUŠENÁ STRANA. ....	97
OBRÁZEK 67: FIB PODÉLNÉ ŘEZY VZORKU PO TESTOVÁNÍ RYCHLOSTÍ $S_2$ V TLAKOVÉ VODĚ O TEPLOTĚ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ A) IG TRHLINA NA LEŠTĚNÉM POVRCHU (5,6 MM, 413 MPA); B) IG TRHLINA NA BROUŠENÉM POVRCHU (5,8 MM, 411 MPA), C) SMÍŠENÁ TRHLINA (395 MPA) UKAZUJÍCÍ INICIACI TG PŘES ULTRAJEMNOZRNNOU VRSTVU (UFG) A OBLAST TOKU PLASTICKÉ DEFORMACE (PF). ČERVENÁ ŠIPKA OZNAČUJE UMÍSTĚNÍ FIB ŘEZU V TRHLINĚ. SMĚR ZATÍŽENÍ JE VODOROVNÝ. ....	99
OBRÁZEK 68: MĚŘENÉ KŘIVKY ZATÍŽENÍ CERT PRO VZORKY VYSTAVENÉ STEJNÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ S $R_{O2} = 1/6$ S POMALEJŠÍ RYCHLOSTÍ DEFORMACE $S_2$ V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ V ROZSAHU $350$ AŽ $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	100
OBRÁZEK 69: VZHLED POVRCHU VZORKU VYSTAVENÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLOTOU $400 \text{ }^\circ\text{C}$ A POMALEJŠÍ RYCHLOSTI DEFORMACE $S_2$ : A) TRHLINA NA LEŠTĚNÉM POVRCHU, B) DETAIL TRHLINY A C) EAC TRHLINY DETEKOVANÉ NA BROUŠENÉM POVRCHU. ....	101
OBRÁZEK 70: POVRCHOVÁ OXIDACE VE STŘEDU ZKUŠEBNÍ DÉLKY (285 MPA) U VZORKU VYSTAVENÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLOTOU $440 \text{ }^\circ\text{C}$ A POMALEJŠÍ RYCHLOSTI DEFORMACE $S_2$ : A) LEŠTĚNÝ POVRCH – SEM BSE SNÍMEK A ODPOVÍDAJÍCÍ ELEMENTÁRNÍ MAPY $EDX 150 \times 150 \text{ MM}$ (PŘERUŠOVANÝ ČTVEREC); B) SEM-SE DETAIL VYZNAČENÉHO ČTVERCE A MAPA $EDX 60 \times 60 \text{ MM}$ ; C) DETAIL DEFORMAČNÍHO PÁSU UKAZUJÍCÍ ŘETĚZCE JEMNÝCH PÓRŮ, D) SEM BSE SNÍMEK BROUŠENÉHO POVRCHU A ODPOVÍDAJÍCÍ $150 \times 150 \text{ MM}$ $EDX$ ELEMENTÁRNÍ MAPY. ....	102
OBRÁZEK 71: VZHLED POVRCHU VZORKU VYSTAVENÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLOTOU $440 \text{ }^\circ\text{C}$ A POMALEJŠÍ RYCHLOSTI DEFORMACE $S_2$ : A) OXIDOVÉ ČÁSTICE A OBLASTI SILNĚJŠÍ VNĚJŠÍ VRSTVY OXIDU NA LEŠTĚNÉM POVRCHU B) MEZIKRYSTALOVÁ TRHLINA (549 MPA) NA LEŠTĚNÉM POVRCHU; C) TRHLINY NA BROUŠENÉM POVRCHU S OXIDICKÝMI OSTROVY. ....	103
OBRÁZEK 72: UMÍSTĚNÍ ŘEZU FIB A DVA DETAILS OBLASTI UKAZUJÍCÍ LOKALIZOVANOU OXIDACI KOLEM POVRCHOVÝCH TRHLIN A ULTRAJEMNOZRNITÉ (UFG) A PLASTICKY DEFORMOVANÉ OBLASTI (PF) (429 MPA). ....	104
OBRÁZEK 73: VZHLED POVRCHU VZORKU VYSTAVENÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLOTOU $480 \text{ }^\circ\text{C}$ A POMALEJŠÍ RYCHLOSTI DEFORMACE $S_2$ : A) OXIDACE NA LEŠTĚNÉM POVRCHU B) OTEVŘENÁ MEZIKRYSTALOVÁ TRHLINA (549 MPA) NA LEŠTĚNÉM POVRCHU VE STŘEDU ZKUŠEBNÍ DÉLKY; C) BROUŠENÝ POVRCH POKRYTÝ NESPOJITÝM OXIDEM. ....	105
OBRÁZEK 74: MĚŘENÉ KŘIVKY ZATÍŽENÍ CERT PRO VZORKY VYSTAVENÉ STEJNÉMU OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ S $R_{O2} = 1/6$ S RYCHLEJŠÍ RYCHLOSTÍ DEFORMACE $S_1$ V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ V ROZSAHU $350$ AŽ $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	106

OBRÁZEK 75: VLIV RYCHLOSTI DEFORMACE NA MĚŘENÉ KŘIVKY ZATÍŽENÍ CERT PRO VZORKY VYSTAVENÉ OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ S $R_{O2} = 1/6$ PRO TEPLoty 440 A 480 °C. ....	106
OBRÁZEK 76: VYNESENÍ A POROVNÁNÍ ZÍSKANÝCH HODNOT PRAHOVÉHO NAPĚTÍ PRO DANÉ TEPLoty A OBĚ RYCHLOSTI PRODLOUŽENÍ. ....	108
OBRÁZEK 77: POVRCHY NIKLOVÝCH KUPONŮ (99,5 % HMOTN.) PO DOBĚ 212 HODIN EXPOZICE PROSTŘEDÍ H <sub>2</sub> -PÁRY $R_{O2} = 1/6$ PRO TEPLoty A) 400, B) 440 A C) 480 °C. ....	108
OBRÁZEK 78: KŘIVKY ZATÍŽENÍ-POSUNUTÍ TESTŮ CERT PROVEDENÝCH NA ZÚŽENÝCH VZORCÍCH 316L VYSTAVENÝCH HTW (HIGH TEMPERATURE WATER) A HSV (HYDROGENATED-STEAM VAPOR) PŘI RŮZNÝCH TEPLotÁCH A PŘI DVOU RYCHLOSTECH PRODLOUŽENÍ S <sub>1</sub> A S <sub>2</sub> . ....	109
OBRÁZEK 79: A) SNÍMEK LEŠTĚNÉHO POVRCHU PRO PARNÍ PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ S TEPLotOU 440 °C A POMALEJŠÍ RYCHLOSTÍ DEFORMACE S <sub>2</sub> . TEČKOVANÁ ČÁRA OZNAČUJE POLOHU FIB ŘEZU ČÁSTI BEZ TRHLIN A ŠIPKA OZNAČUJE ČÁST S TRHLINOU, B) FIB ŘEZ S TRHLINOU, KTERÝ UKAZUJE OXIDACI KOLEM HRANICE ZRNA A ZÁRODEK TRHLINY (393 MPA). ....	113
OBRÁZEK 80: POROVNÁNÍ TESTŮ PRO TEPLotu 400 °C A POMALEJŠÍ RYCHLOST PRODLOUŽENÍ S <sub>2</sub> : $2 \times 10^{-8} \text{ MS}^{-1}$ PRO INERTNÍ PROSTŘEDÍ ARGONU A OXIDAČNÍ PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ . ....	114
OBRÁZEK 81: POROVNÁNÍ TESTŮ PRO TEPLotu 440 °C S POMALEJŠÍ RYCHLOSTÍ PRODLOUŽENÍ S <sub>2</sub> : $2 \times 10^{-8} \text{ MS}^{-1}$ MEZI OXIDAČNÍM PROSTŘEDÍM $R_{O2} = 1/6$ A REDUKČNÍM PROSTŘEDÍM $R_{O2} = 1,7$ . ....	114
OBRÁZEK 82: POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH KŘIVEK S KŘIVKAMI OBDRŽENÝMI VÝPOČTEM POMOCÍ MATEMATICKÉHO MODELU PRO POMALEJŠÍ RYCHLOST POSUNUTÍ S <sub>2</sub> : $2 \times 10^{-8} \text{ MS}^{-1}$ V OXIDAČNÍM PARNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ PRO TEPLoty A) 350, B) 400, C) 440 D) 480 °C A E) INERTNÍ PROSTŘEDÍ (AR) PŘI 400 °C, F) REDUKČNÍ PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ PŘI 440 °C. ....	116
OBRÁZEK 83: POROVNÁNÍ NAMODELOVANÝCH KŘIVEK PRO POMALEJŠÍ RYCHLOST POSUNUTÍ S <sub>2</sub> : $2 \times 10^{-8} \text{ MS}^{-1}$ . ....	117
OBRÁZEK 84: POROVNÁNÍ STAVU VRUBŮ PŘED A PO 500 H ZATÍŽENÍ V OXIDAČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ , PŘI 440 °C A CLT 224 MPA. ....	118
OBRÁZEK 85: A) PANORAMATICKÝ SNÍMEK PRVNÍHO SEGMENTU VRUBU U SENT VZORKU OCELI 316L PO TESTU CLT 400 MPA PŘI EXPOZICI 500 H V OXIDAČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ A 440 °C, C-D) DETAILS POVRCHU VRUBU. ....	119
OBRÁZEK 86: MECHANICKÉ CHOVÁNÍ MATERIÁLU AISI 316L PŘI VYSTAVENÍ OXIDAČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1/6$ A 440 °C PO DOBU 500 H, PRO CLT 224 A 400 MPA. ....	119
OBRÁZEK 87: A) VYBRANÝ 6. SEGMENT PANORAMATICKÉHO SE SNÍMKU VRUBU SENT VZORKU OCELI AISI 316L S 13 % CW PO EXPOZICI B) 0 H, C) 250 H A D) 500 HODIN V REDUKČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 440 °C A CLT 545 MPA. ....	120
OBRÁZEK 88: A) VYBRANÝ 1. SEGMENT PANORAMATICKÉHO SE SNÍMKU VRUBU SENT VZORKU OCELI AISI 316L S 13 % CW PO EXPOZICI 557 HODIN V REDUKČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 440 °C A CLT 545 MPA, B) DETAIL VYBRANÉ OBLASTI OKRAJOVÉ ČÁSTI VRUBU, C) A D) KOROZNÍ TRHLINY VZNIKLÉ VE STŘEDNÍ ČÁSTI VRUBU. ....	121
OBRÁZEK 89: MECHANICKÉ CHOVÁNÍ MATERIÁLU AISI 316L S 13 % CW PŘI VYSTAVENÍ REDUKČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 440 °C A CLT 545 MPA. ....	121
OBRÁZEK 90: A) VYBRANÝ 6. SEGMENT PANORAMATICKÉHO SE SNÍMKU VRUBU SENT VZORKU OCELI AISI 316L S 13 % CW PO EXPOZICI B) 0 H, C) 250 H A D) 500 HODIN V REDUKČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 360 °C A CLT 565 MPA. ....	122
OBRÁZEK 91: ROZLOŽENÍ, VZHLED A TVAR TRHLIN VRUBU SENT VZORKU OCELI AISI 316L S 13 % CW PO EXPOZICI 750 HODIN V REDUKČNÍM PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 360 °C A CLT 565 MPA. ....	122
OBRÁZEK 92: MECHANICKÉ CHOVÁNÍ MATERIÁLU AISI 316L S 13 % CW PŘI VYSTAVENÍ REDUKČNÍMU PROSTŘEDÍ $R_{O2} = 1,7$ , PŘI 360 °C A CLT 565 MPA. ....	123

## Seznam tabulek

TABULKA 1: MODERAČNÍ VLASTNOSTI LÁTEK. [31] .....	23
TABULKA 2: VÝBĚR Z BEKETOVY ŘADY PŘI 20 °C. [68] .....	38
TABULKA 3: SLOŽENÍ OXIDICKÝCH FÁZÍ NA HRANICÍCH ZRN PO EXPOZICI 72 HODIN V PARNÍM PROSTŘEDÍ PRO TEPLITU 400 °C. [17].....	58
TABULKA 4: KONSTANTY PRO VÝPOČET GIBBSOVY VOLNÉ ENERGIE PRO OXID NIKELNATÝ A VODU. [90] .....	60
TABULKA 5: KONSTANTY PRO STANOVENÍ HUSTOTY PÁRY.....	61
TABULKA 6: PŘEHLED VŠECH VYPOČTENÝCH HODNOT PRO GENEROVÁNÍ PROSTŘEDÍ NÍZKOTLAKÉ PÁRY S ŘÍZENÝM OBSAHEM VODÍKU PŘI POUŽITÍ PLYNOVÉ SMĚSI 6,5 % VODÍKU S 93,5 % ARGONEM... 73	73
TABULKA 7: CHEMICKÉ SLOŽENÍ AUSTENITICKÉ NEREZOVÉ OCELI 316L (WT. %).....	79
TABULKA 8: MECHANICKÉ VLASTNOSTI AUSTENITICKÉ NEREZOVÉ OCELI 316L .....	80
TABULKA 9: POŽADOVANÉ CHEMIKÁLIE PRO VYBRANÉ METODY PRO ODSTRANĚNÍ OXIDICKÝCH VRSTEV.....	87
TABULKA 10: MAXIMÁLNÍ DOSAŽENÉ NAPĚTÍ S NAMĚŘENÝMI PRAHOVÝMI HODNOTAMI PRO VZNIK KOROZNÍCH TRHLIN PRO CERT TESTY V TLAKOVODNÍM PROSTŘEDÍ O TEPLITĚ 350 °C.....	98
TABULKA 11: MAXIMÁLNÍ DOSAŽENÉ NAPĚTÍ S NAMĚŘENÝMI PRAHOVÝMI HODNOTAMI PRO VZNIK KOROZNÍCH TRHLIN PRO CERT TESTY S RYCHLOSTI DEFORMACE S2: $2 \times 10^{-8} \text{ MS}^{-1}$ .....	105
TABULKA 12: MAXIMÁLNÍ DOSAŽENÉ NAPĚTÍ S NAMĚŘENÝMI PRAHOVÝMI HODNOTAMI PRO VZNIK KOROZNÍCH TRHLIN PRO CERT TESTY S RYCHLOSTI DEFORMACE S1: $2 \times 10^{-6} \text{ MS}^{-1}$ .....	107
TABULKA 13: VÝSLEDKY STANOVENÍ KONSTANT C1 A C2 MATEMATICKÉHO MODELU PRO JEDNOTLIVÉ KŘIVKY V PROSTŘEDÍ PŘEHŘÁTÉ NÍZKOTLAKÉ PÁRY S OXIDAČNÍM PROSTŘEDÍM $R_{O2}=1/6$ PRO TEPLITY 350–480 °C, VČETNĚ INERTNÍHO PROSTŘEDÍ (AR) PŘI 400 °C A REDUKČNÍHO PROSTŘEDÍ $R_{O2}=1,7$ PŘI TEPLITĚ 440 °C. ....	115
TABULKA 14: PŘEHLED PARAMETRŮ PRO GENEROVÁNÍ PROSTŘEDÍ NÍZKOTLAKÉ PÁRY S ŘÍZENÝM OBSAHEM VODÍKU PŘI POUŽITÍ PLYNOVÉ SMĚSI 6,5 % VODÍKU S 93,5 % ARGONEM.....	120

## Seznam zkratk

ABWR – Advanced Boiling Water Reactor  
ACPD – Alternating Current Potential Drop  
AGR – Advanced Gas-cooled Reactor  
AISI – American Iron and Steel Institute  
APWR – Advanced Pressurized Water Reactor  
ASME – American Society of Mechanical Engineers  
ASS – Austenitic Stainless Steels  
AZ – aktivní zóna  
BG – Bulharsko  
BHB – Bifurcated hydrogen bonds  
BSE – Backscattered Electrons in SEM Imaging  
BWR – Boiling Water Reactor  
CANDU – CANada Deuterium Uranium  
CERT – Constant Extension Rate Tensile loading  
CGR – Crack growth rate  
CLT – Constant tensile load test  
COST – Co-operation in the field of Science and Technology  
ČSN – chráněné označení českých technických norem  
DCPD – Direct Current Potential Drop  
DOS – Degree of sensitization, stupeň zcitlivění  
DSA – Dynamic Strain Ageing  
EAC – Environmentally Assisted Cracking  
EBSD – Electron backscatter diffraction  
EcP – Elektrochemický (korozní) potenciál  
EDM – electrical discharge machine  
EDS, EDX – Energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiově disperzní spektroskopie  
EMF – electromagnetic field  
EPR – European Pressurized water Reactor  
EPS – Electrical Power Supply  
ESBWR – Economic Simplified Boiling Water Reactor  
FBR – Fast Breeder Reactor  
FCC – face-centred cubic structure

FEGSEM – Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy

FIB – Focused ion beam

FIN – Finsko

GCR – Gas Cooled Reactor

GFR – Gas-Cooled Fast Reactor

HDSCW – vysokohustotní superkritická voda

HSV – Hydrogenated-Steam Vapor

HTW – High Temperature Water

HUN – Maďarsko

HWC – hydrogenated water chemistry

CH – Švýcarsko

IASCC – Irradiation-assisted stress corrosion cracking

IG – intergranular, interkrystalický lom

IGSCC – intergranular stress corrosion cracking

ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor

J – Japonsko

JE – jaderná elektrárna

JEDU – jaderná elektrárna Dukovany

LDSCW – nízkohustotní superkritická voda

LFR – Lead-Cooled Fast Reactor

LHB – linear hydrogen bonds

LWGR – Light Water Cooled Graphite Moderated Reactor

MNP – Manganese-Nickel rich Precipitates

MOX – Mixed Oxides, směs oxidu uranu a oxidu plutonia

MSR – Molten Salt Reactor

NC – Not all Criteria

NDT – Non-destructive testing

NL – Holandsko

PF – oblast toku plastické deformace

PHWR – Pressurized Heavy Water Reactor

PWR – Pressurized Water Reactor

RPV – reactor pressure vessel

RS – reference surface

RUB – reverzní U-ohyb  
SAM – surface from advanced machining  
SCC – Stress Corrosion Cracking  
SCWR – Supercritical Water Reactor  
SE – sekundární elektrony  
SEM – Scanning Electron Microscopy  
SENT – single edge notched tension  
SFR – Sodium-Cooled Fast Reactor  
SHE – Standard Hydrogen Electrode  
SIO – selective internal oxidation  
SK – Slovensko  
SLO – Slovinsko  
SSSR – Svaz sovětských socialistických republik  
SSRT – Slow Strain Rate Tensile test  
STI – surface treatment industrial  
SWE – Švédsko  
TEM – transmisní elektronová mikroskopie  
TG – transgranular, transkrystalický  
TGSCC – transgranular stress corrosion cracking  
UA – Ukrajina  
UFG – ultra fine grained, jemnozrnná struktura  
UHP – Ultra-high performance  
UK – Velká Británie  
USA – United States of America  
USC – ultra super kritické parametry  
UTS – ultimate tensile strength, pevnost v tahu  
VHT – Very High Temperature  
VHTR – Very-High-Temperature Reactor  
VVER – Vodo-Vodjanyj Energetičeskij Reaktor  
XPS – X-ray photoelectron spectroscopy  
XRD – X-ray diffraction  
YS – yield strength, smluvní mez kluzu  
YSZ SSRE – Yttria-Stabilized Zirconia solid-state reference electrode

## Úvod

Současná společnost je charakterizována rychlým technologickým rozvojem v řadě odvětví. Tento rozvoj, opomíne-li se plánované zastarávání (planned obsolescence - výrobní politika udržení obratu způsobující, že se produkty opotřebují, zastarávají či jim končí životnost ještě před tím, než by skutečně potřebovaly obměnu), je zejména řízen požadavky na kvalitu vyráběných produktů při nízkých nákladech, ekonomickými aspekty (např. odbyt – soubor činností, jehož úkolem je zajistit uplatnění výrobku; konkurenceschopnost), vyšší bezpečností a požadavkem na snížení negativního dopadu na životní prostředí. Takový optimalizační proces je závislý na stanovení životnosti komponent.

Pomocí deterministického zákona, tj. fyzikální zákon, který je schopen předvídat se stoprocentní určitostí některé aspekty chování klasických (resp. nekvantových) objektů, by mělo být možné s jistou dávkou přesnosti stanovení životnosti splnit. Problematika ovšem není nijak jednoduchá, zejména z důvodu své komplexnosti (vlivu velkého množství faktorů). Například z hlediska ekonomických ztrát, míry ohrožení lidských životů a prostředí při havárii, se dle [1] rozlišují 3 základní skupiny konstrukcí:

- 1) Konstrukce, jejichž havárie ohrožuje velký počet lidí a znehodnocuje životní prostředí na dlouhou dobu. Používají se výhradně vybrané typy ocelí s předepsanou technologií výroby. Konzervativnost používaných materiálů, s důkladně znalou charakteristikou, souvisí s vysokou mírou ohrožení. Do této skupiny patří zejména jaderná technika, těžká a toxická chemie, zpracování ropy, dálkové plynovody apod.
- 2) Náročné ocelové konstrukce, jejichž havárie ohrožuje více lidí, může způsobit velké ekonomické škody a ohrozit životní prostředí na kratší dobu. Příkladem jsou mosty, výškové budovy, vodní a tepelné elektrárny, zásobníky kapalných plynů. Používají se cenově dostupnější materiály se známými charakteristikami.
- 3) Ocelové konstrukce všeobecného použití, jejichž havárie může způsobit jen ojedinělé úrazy a představují menší ekonomické škody. Do této skupiny patří například menší mosty, jeřáby, stožáry vysokého napětí atd.

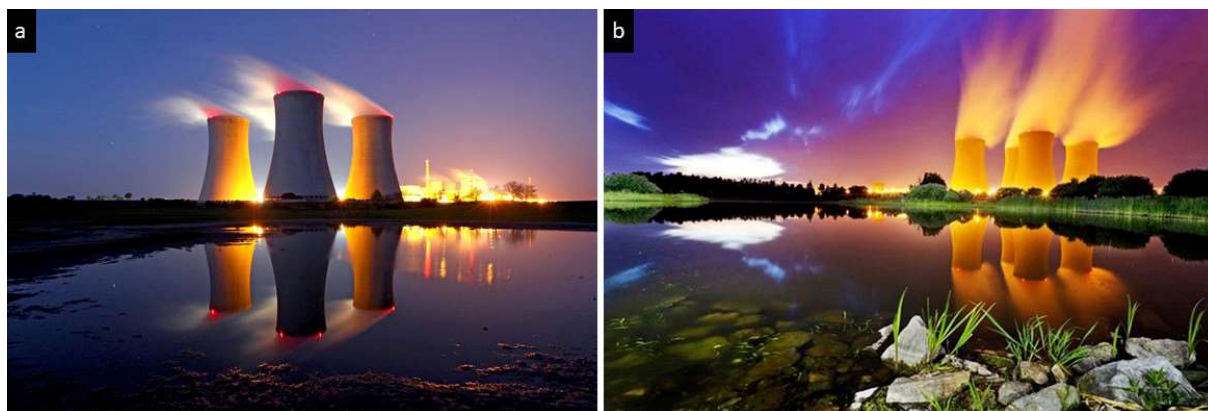
Podle kauzality (nic se neděje bez příčiny) je vhodné zaměřit se na příčinu, která předchází důsledku poškození materiálu. Životnost celé konstrukce je do značné míry determinována zatížením za provozu. Pro návrh konstrukce je proto potřebné získat nebo zvolit reprezentativní záznam provozních zatížení, tj. typickou skladbu provozu. Kromě základních materiálových hodnot získaných z tahové zkoušky, je tedy důležité aplikovat životnostní analýzu pro daný způsob zatížení (konstantní nebo cyklické namáhání) a pro dané prostředí a teplotu. Stanovení materiálových parametrů je vázáno na konkrétní těleso, tj. na jeho tvar, kvalitu technologického opracování, tepelného zpracování a zejména na jeho absolutní velikost (důležité pro stanovení lomových charakteristik). Významnou roli hraje také jakost povrchu včetně zbytkových napětí z technologie výroby. U většiny kovových strojních částí je právě povrchová vrstva místem iniciace defektů [2]. Realitou je také časová změna mnohých materiálových parametrů při provozu, která může souviset s cyklickým změkčováním nebo zpevňováním [3]. Analýza napjatosti je nedílnou součástí predikce životnosti. Jedná se zejména o zjištění koncentrátorů napětí, které bývají iniciačními místy. Velikost a rozložení vnitřních defektů má také vliv na životnost. Inkluze, vakance, intersticiály, dislokace a další, totiž působí jako koncentrátoři napětí. I velikost a orientace zrn je v tomto směru důležitým faktorem. Obecně jemnější struktura by měla prodlužovat životnost [4], avšak jak bylo ukázáno v [5] tato hypotéza nemusí vždy platit. Vliv agresivity prostředí lze potom popsat jako

degradační proces materiálu. Pokud není možné provést náležité testy v daném prostředí, bývá vliv agresivního prostředí obvykle zohledněn zvýšením součinitelů bezpečnosti [2].

Výše uvedené parametry mají vliv na životnost, která je spojována s termínem mezní stav. Mezní stav je definován jako okamžik, kdy konstrukce přestane plnit svoji funkci [6]. Mezního stavu může být docíleno např. překročením statické pevnosti, nadměrnou deformací (plastickou i elastickou), zhroucením (ztrátou stability), únavou materiálu, křehkým lomem, creepem.

Mezi konstrukce vyžadující nejvyšší bezpečnost patří jaderná technika. Dle [7] je využití energie štěpení jader těžkých prvků zatím nejperspektivnějším způsobem získávání energie. V důsledku modernizace a zvyšování výkonu vyžaduje rozvoj technologií a inovační programy využitelnost lepších materiálů, na které jsou kladeny neustále vyšší nároky. Podle společnosti World Nuclear Association bylo v roce 2020 v provozu 439 reaktorů s instalovaným výkonem přes 389 500 MW<sub>e</sub>. V jaderných elektrárnách se vyrábí přibližně 16 % celosvětové produkce elektřiny, ve státech Evropské unie dosahuje podíl jádra na výrobě elektřiny přes 30 % [7]. Bez recyklace jsou současné těžitelné zásoby uranu odhadovány na 100 let, v případě přepracování a recyklace by mělo palivo stačit na cca 2,5 tisíce let [7]. Stávající reaktory, které jsou v provozu, vycházejí z generace II, kde největší podíl zastoupení má typ, kde jako chladivo i moderátor slouží buď lehká nebo těžká voda. Aktuálně řešená koncepce jaderných reaktorů IV. generace je se zvýšenou pasivní a aktivní bezpečností. Jedná se většinou o rychlé reaktory s vysokými výstupními parametry. Jejich velkou předností je, že mohou vyrábět nejen elektřinu, ale také teplo bezpečně, bez emisí a takřka bez produkce odpadu. Za palivo mohou mít jaderný odpad ze současných jaderných elektráren. Tím se vyřeší problém s jeho ukládáním. Jaderné elektrárny čtvrté generace mají vyrábět také vodík, který je univerzálním nositelem energie a velké naděje jsou do něho vkládány zejména při rozvoji čisté dopravy [8].

V České republice je největší výrobce elektřiny jaderná elektrárna (JE) Temelín (viz obrázek 1b), která v roce 2019 vyrobila 15,76 terawatthodiny (TWh) elektřiny [9]. ČEZ spustil elektrárnu v prosinci 2000. JE Temelín má dva tlakovodní reaktory VVER 1000 typu V 320 s výkonem 2000 MW. V elektrárně Dukovany (obrázek 1a) jsou ve dvou dvojblocích instalovány celkem čtyři tlakovodní reaktory typu VVER 440 model V 213. Všechny bloky mají elektrický výkon 510 MW. Roční výroba elektrické energie v JE Dukovany se pohybuje okolo 14 TWh, což představuje cca 20 % z celkové spotřeby elektřiny v České republice.



Obrázek 1: a) Jaderná elektrárna Dukovany – zástupce II. generace elektráren v České republice a b) jaderná elektrárna Temelín – zástupce III. generace elektráren v České republice. [10]



Z roční zprávy o provozu elektrizační soustavy České republiky [11], vypracované Energetickým regulačním úřadem, vyplývá, že největší podíl na výrobě elektrické energie mají tepelné elektrárny spalující černé a hnědé uhlí. Tepelný oběh páry v uhelných elektrárnách je založen na principu Rankine-Clausiova oběhu. Za standardní parametry páry na vstupu do turbíny u těchto elektráren se považuje teplota 540–570 °C a tlak 17–18 MPa. Tyto podkritické parametry páry odpovídají účinnosti tepelných elektráren kolem 35–38 % [12]. Navýšením hodnot na tzv. ultra super kritické (USC) parametry s teplotou 610 °C a tlakem až 30 MPa dojde ke snížení emisí  $CO_2$  o cca 20 % při zvýšení účinnosti o cca 8 % [13]. Ovšem zvýšení tlaku a teploty s sebou přináší rovněž i vyšší požadavky na použité materiály stejně tak, jako v případě rozvoje jaderných technologií. Zejména pak na rezistenci vůči oxidaci v prostředí vodní páry s kombinací odolnosti proti mechanickému zatěžování.

Výše popsané technologie a požadavky na zlepšení indukují potřebu provádět odpovídající materiálový výzkum. S tím souvisí i vývoj používaných materiálů a jejich testování v daných prostředích při provozních parametrech. Jednou z cest je i modifikace aktuálně používaných konstrukčních materiálů. Příkladem může být program COST (Co-operation in the field of Science and Technology) [13], ve kterém byly vyvinuty řady ocelí COST F a COST FB2, které jsou používány pro výrobu svařovaných rotorů turbín. V případě tlakových reaktorů se nejčastěji používají slitiny na bázi niklu [14–17].

Na základě získaných poznatků z materiálových zkoušek je možné vypracovat teorii predikce chování materiálů. Podle Hawkinga [18] je teorie dobrá, splňuje-li dva požadavky: musí přesně popisovat velké množství pozorování na základě malého počtu vstupních prvků (předpokladů) a musí být schopna předpovídat budoucí události. Je však nutné vzít v úvahu, že každá fyzikální teorie je prozatímni. Vždy jde vlastně pouze o domněnku, neboť žádnou vědeckou teorii nelze dokázat. Nezáleží na tom, kolikrát byla potvrzena různými pokusy a pozorováními; nikdy si nemůžete být úplně jisti, že se příště nevyonoří nějaký nesoulad. Vzhledem k tomu, jak chování materiálů je složité, zejména v realistických situacích, potom vývoj lepších aproximačních postupů umožňuje nalézat užitečné předpovědi pravděpodobných výsledků.

## 1 Cíle disertační práce

Hlavní cíle disertační práce byly následující:

1. Sepsat a shrnout přehled současné problematiky.
2. Ve spolupráci s univerzitou v Manchesteru (UK) navrhnout konstrukci zkušební aparatury pro mechanické testování v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku.
3. Realizace zkušební aparatury pro mechanické testování v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku na elektromechanickém creepovém zkušebním stroji Kappa 100 SS-CF od firmy Zwick/Roell.
4. Stanovit teoretickou ekvivalenci mezi prostředím parního systému s řízeným množstvím vodíku a vodním prostředím.
5. Vyšetření iniciace a náchylnosti (citlivosti) k praskání korozi za napětí (SCC) pro různá redukční a oxidační prostředí.
6. Provedení a vyhodnocení mechanických testů v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku.
7. Porovnat výsledky parního prostředí s výsledky získanými v autoklávu s vodním tlakovým prostředím a ověřit, za jakých okolností by se výsledky mohly shodovat.
8. Vytvořit výpočtový model pro predikci chování austenitické nerezové oceli AISI 316L v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku.
9. Navrhnout zvýšení bezpečnosti a spolehlivosti reaktorů II. a III. generace pomocí zvýšení odolnosti proti praskání vlivem prostředí (EAC).

## 2 Přehled současné problematiky

Kapitola zejména zahrnuje problematiku, která je nezbytná pro oblast odpovídající experimentální části této práce. Praskání korozí za napětí je již od roku 1959 [19] předmětem intenzivního zájmu řady vědeckých publikací a laboratoří zabývajících se testováním. Zájem je soustředěn zejména na jadernou techniku, kde se plánuje největší uplatnění dosažených výsledků. V úvodních sekcích této kapitoly jsou stručně uvedeny principy jaderné štěpné reakce a popsány možnosti využití v praxi v jaderném průmyslu. Oblast zájmu je dále cílena na reaktory využívající vodní prostředí, včetně poškození vlivem radiace. Korozí a korozní praskání s aplikací na prostředí přehřáté páry je řešena pod důkladným pohledem s popisem prostředí a mechanismů porušování. Speciální pozornost je věnována niklovým slitinám a vlivu vodíku na poškozující proces. Pro porovnání výsledků mezi vodním a parním prostředím s vysokým nebo nízkým tlakem je důležité zachovat ekvivalentní oxidační/redukční podmínky. Tato problematika je řešena pomocí termodynamických výpočtů. Závěr kapitoly se zabývá chováním austenitických ocelí v daných prostředích a vlivu tváření za studena a příspěvku tečení materiálu jako dalšího poškozujícího efektu.

### 2.1 Jaderná štěpná reakce

Ve studiu struktury hmoty měla zásadní význam práce britského chemika a fyzika Johna Daltona (1766-1844) z roku 1803, kde vyslovil hypotézu, že základními jednotkami sloučenin jsou atomy [18]. V roce 1896 byla objevena radioaktivita francouzským chemikem Henrim Becquerelem (1852-1908) [20] a oceněna Nobelovou cenou v roce 1903. Za radioaktivní rozpad je odpovědná slabá jaderná síla [18]. Silové působení lze zatím rozdělit do 4 skupin podle intenzity síly a podle druhu částic, které interagují. Další silná jaderná a elektromagnetická síla budou popsány v následujícím textu. Nejslabší gravitační síla je jedinou, která působí na velké vzdálenosti na veškerou hmotu [21]. Je na místě zmínit, že rozpínání vesmíru vyžaduje pátoú základní sílu a je možné, že bude nalezena sjednocená teorie, která všechny síly pojme jako různé projevy jediné interakce. Poločas rozpadu byl stanoven v roce 1900 Ernestem Rutherfordem (1871-1937), když sledoval, že po uplynutí určitého časového intervalu zůstala polovina atomů neporušena; po uplynutí stejné doby opět polovina z poloviny, tj. čtvrtina atd. Poločasy různých radioaktivních materiálů se liší v rozmezí od nepatrného zlomku sekundy po mnoho miliard let. V případě uranu je poločas rozpadu enormních 4,5 miliardy let [22].

V roce 1895 objevil britský fyzik Joseph John Thomson (1856-1940) elektron [20]. Při studiu katodového záření zjistil, že je tvořeno proudem záporných částic – elektronů [23]. Za tento objev získal v roce 1906 Nobelovu cenu za fyziku. V roce 1911 se již zmíněnému britskému fyzikovi Ernestu Rutherfordovi podařilo odhalit strukturu atomů použitím tenké zlaté folie a studiem pohybu částic alfa (jader hélia – 2 protony a 2 neutrony), které spontánně vyletují z radioaktivních atomů s energií řádově milionů elektronvoltů [18] (konkrétně šlo o radon  $Rn$  s energií 5,5 MeV [24]). Elektronvolt představuje energii, kterou získá elektron při průchodu elektrickým polem o napětí jednoho voltu ( $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$  [25]). Elektromagnetické přitahování nutí záporně nabitě elektrony ( $e = -1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $m_e = 9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$  [26]) obíhat kolem kladně nabitých protonů ( $q = +1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $m_p = 1,67264 \times 10^{-27} \text{ kg}$  [25]). Počet protonů je potom tím, co udává identitu prvku. Působící elektrická síla mezi protony a elektrony je mnohem slabší (cca 50x) než jaderná síla (silná interakce), která působí v jádře atomu. Proto je elektronový obal stotisíckrát větší než jádro.

Kdyby existovala možnost, jak toto prázdno „vymáčknot“ z atomů, lidstvo by se vešlo do objemu jediné kostky cukru [20].

Podle [20] může elektron existovat jen na určitých oběžných drahách kolem jádra podle toho, jakou má elektronová vlna frekvenci. Vyšší frekvence odpovídají rychlejšímu a energičtějšimu elektronu, který je schopen vzdorovat přitažlivým elektrickým silám jádra na vzdálenější dráze. Nejbližší oběžná dráha elektronu je dána Heisenbergovým principem neurčitosti, který udává, že pokud se proton a elektron nacházejí ve stejně velkém prostoru, elektron se bude pohybovat asi 2000x rychleji [20]. Ve skutečnosti se oběžnou dráhou rozumí jen místo, kde se elektron s největší pravděpodobností vyskytuje, protože neexistuje žádná stoprocentně určitelná dráha elektronu či jakékoli jiné mikroskopické částice. Proto tyto „dráhy“ dostaly speciální jméno orbitaly. Pauliho vylučovací princip potom stanovuje, že dva elektrony nemohou být ve stejném kvantovém stavu a zakazuje dvěma fermionům dělat totéž, pokud jsou identické. Díky této vlastnosti mohou tentýž prostor sdílet dva elektrony, které se od sebe liší svým spinem. Právě díky faktu, že se elektrony nemohou vršit jeden na druhý, může být hmota pevná.

Elektron může přecházet mezi povolenými drahami. Tyto přechody souvisí s dodáním (absorpcí) nebo uvolněním (emise) energie ve formě fotonu. Když elektron „přeskočí“ z jedné dráhy do dráhy jádra bližší, atom ztratí energii, která je vyzářena (emise) v podobě světelného fotonu. Energie fotonu se rovná rozdílu v energii obou drah. Při opačném procesu atom absorbuje foton o energii rovné rozdílu v energii obou drah. V tomto případě přeskočí elektron do dráhy od jádra vzdálenější. Každý druh atomu má své jedinečné spektrum vyzářených fotonů podle energetických rozdílů mezi povolenými drahami. Tento jev se využívá při identifikaci prvkového složení látek.

To, že se v jádře kromě protonů, mohou vyskytovat také další částice, bylo zjištěno v roce 1932, kdy James Chadwick (Rutherfordův kolega z Cambridge) objevil neutrony, které mají téměř stejnou hmotnost jako protony, ale nejsou elektricky nabité. Měření Curieho a Laborda odhalila uvnitř atomárních jader obrovskou zásobárnu energie. Dle speciální teorie relativity (Einstein, 1905) je hmota jednou z forem energie. Podle zákona zachování energie nemůže energie vznikat či zanikat, může se pouze přeměnit z jedné formy do druhé. Energie  $E$  obsažená v hmotě  $m$  je vyjádřena zřejmě nejnámější rovnicí

$$E = m \cdot c^2, \quad (1)$$

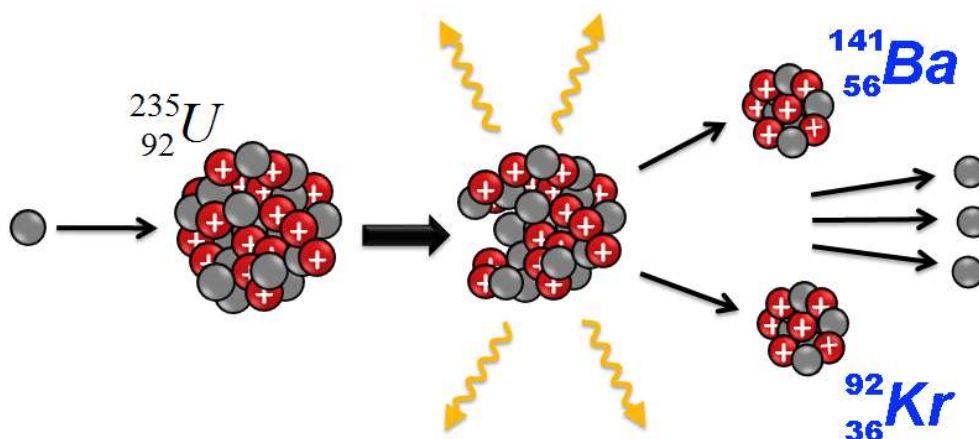
kde  $c$  představuje fyzikální symbol pro rychlost světla (cca 300 000 km/s). Platí nejen, že hmota je formou energie, ale také, že energie má efektivní hmotnost. V rovnici se operuje s kvadrátem rychlosti světla, což vypovídá o tom, že obsažená energie ve hmotě je vskutku obrovská. Aplikuje-li se tento vzorec na jeden kilogram hmoty, lze zjistit, že obsahuje energii  $9 \times 10^{16}$  joulů – dost energie na to, aby dle [20] celé lidstvo vynesla do vesmíru! Otázkou je, jak neefektivněji danou energii získat?

Například dříve lidé uvažovali, zda na Slunci nehoří uhlí. Když však stanovili, jak dlouho by takový proces probíhal, zjistili, že to není možné. Efektivnější získávání energie z hmoty nabízí jaderná reakce. Pod tímto pojmem si lze představit proces přeměny jednoho typu atomárního jádra v jádro jiné, přičemž dochází k uvolnění přebytku energie. Symbolicky se jaderná reakce zapisuje



kde  $a$  je bombardující částice,  $A$  je jádro terče,  $b$  je vyletující částice a  $B$  je nově vzniklé jádro. Plný zápis jaderné reakce obsahuje symboly prvků a protonová a hmotnostní čísla. Při srážce bombardující částice s jádrem terče mohou nastat 4 možné procesy. Prvním je pružný rozptyl, kdy dochází pouze k předání kinetické energie mezi částicí a jádrem a uvedením do pohybu. Nemění se složení ani vnitřní energie jádra [7]. Při nepružném rozptylu je část kinetické energie bombardující částice spotřebována na vybuzení (excitace – změna vnitřního stavu) jádra, složení jádra se nemění. Přejít na základní stav je provázen emisí fotonu záření gama [7]. Při radiačním záchytu je bombardující částice jádrem pohlcena za emise jednoho či více fotonů záření gama. Tímto způsobem jsou například velmi účinně zachytávány tepelné neutrony na jádrech kadmia Cd [7]. Proto jsou tyto látky často používány jako součást stínění neutronových zdrojů nebo při řízení štěpné řetězové reakce v reaktoru. Další možností při pohlcení je možná emise částice (proton, neutron, částice alfa). Takové srážky jsou nejpravděpodobnější pro lehká jádra a rychlé neutrony, např. bór, často ve formě kyseliny borité, je používán k řízení štěpné řetězové reakce v různých konstrukcích reaktorů [7]. V případě vlastní jaderné reakce se mění složení i vnitřní energie jádra a nastává přeměna atomového jádra, kterou provázejí mnohem hlubší změny vlastností látek než při chemických reakcích. Platí zde zákony zachování elektrického náboje, zákon zachování počtu nukleonů, zákon zachování energie, zákon zachování hybnosti a momentu hybnosti.

Štěpení jader atomů je takový typ jaderné reakce, při které se jádro rozdělí na dvě části (fragments). Konkrétně například štěpení těžkého jádra  $^{235}\text{U}$  probíhá tak, že je absorbován jeden neutron a tím se vytvoří excitované jádro  $^{236}\text{U}$ . Toto jádro má nadbytek energie, osciluje a začne se vytvářet útvar připomínající dvě kapky spojené úzkým hrdlem. Tento útvar je natahován odpudivou elektrostatickou silou. V momentě, kdy velikost elektrostatické síly přesáhne velikost síly jaderné, dochází ke štěpení a k uvolnění energie a dalších 2 až 3 rychlých neutronů s průměrnou kinetickou energií do 2 MeV [23], které po zpomalení moderátorem mohou štěpit další jádra. Tato řetězová reakce je zobrazena na obrázku 2. Pokud je řetězová reakce řízená, výsledkem je jaderný reaktor. V případě, že jde o nekontrolovanou, překotnou řetězovou reakci, výsledkem je jaderná bomba. První teoretický model jaderného štěpení vypracoval John Archibald Wheeler společně s Nielsem Bohrem v roce 1939 [27]. Podmínkou štěpení jádra je, aby hmotnost dělicího se jádra byla větší než součet hmotností úlomků. Největší význam při dělení jader mají neutrony. Jelikož neutron nemá elektrický náboj, není kladně nabitým jádrem odpuzován a při vniknutí do jádra způsobí vybuzení a kmitání jádra, které se protáhne do elipsoidu [7]. Při dostatečné energii jádra protahování pokračuje dále, až se jádro rozdělí na dvě části, které jsou zpočátku zdeformované, později však získají kulový tvar.



Obrázek 2: Jaderná štěpná reakce izotopu uranu  $^{235}\text{U}$  při srážce se zpomaleným tepelným neutronem s energií okolo 0,025 eV. [28]

Řetězová reakce probíhá velmi rychle. Například za 10 s by se rozštěpila všechna jádra v jednom gramu uranu  $^{235}\text{U}$  [7], což je jediný přírodní štěpitelný materiál. Energie, kterou je možno uvolnit štěpením 1 kg  $^{235}\text{U}$  je  $8 \times 10^{13}$  J, což je ekvivalentní 2,7 miliónům kg měrného paliva [7]. Při předpokladu účinnosti 1/3 přeměny uvolňovaného tepla v elektrickou energii by k celoročnímu provozu elektrárny o energetickém výkonu 1000 MW stačila zhruba 1 tuna  $^{235}\text{U}$ . Primární štěpné fragmenty mají vysoký přebytek neutronů a jsou proto radioaktivní. Produkty rozpadu fragmentů jsou proto rovněž radioaktivní a přecházejí na stabilní izotop postupnou emisí elektronu provázenou často vysoce energetickým elektromagnetickým zářením gama (dle definice bývá energie fotonu nad 10 keV) [7]. Konečným produktem radioaktivního rozpadu těžkých jader, jakým je uran, obecně bývá stabilní prvek olovo [22].

Vzniklé neutrony vnikají rovněž do materiálů ve svém blízkém okolí (konstrukční materiály, moderátor, chladiivo), čímž dochází ke ztrátám neutronů potřebných k řetězové reakci. Podle [7] pravděpodobnost štěpení závisí na energii neutronu a energii jádra, se kterým daný neutron interaguje. Pro udržování štěpné řetězové reakce je důležité rychlé neutrony s průměrnou energií 2 MeV [7] vznikajících při štěpení jader zpomalit na tepelné neutrony s energií okolo 0,025 eV [29], neboť pro malé energie neutronu je pravděpodobnost štěpení mnohonásobně vyšší než pravděpodobnost radiačního zachytu [7]. Pro tento účel slouží v jaderném reaktoru moderátor. Nejčastěji se používá běžná (lehká, demineralizovaná) voda, grafit nebo těžká voda. Podle [30] se jako nejefektivnější v tomto smyslu jeví těžká voda, která má nejvyšší poměr neutronové moderace k absorpčnímu průřezu (2100), 12krát vyšší než grafit. Kromě toho může těžká voda prodloužit dobu moderování a difúze neutronů, což má za následek delší životnost neutronů (140 ms) ve srovnání s jinými moderátory (např. 17 ms pro grafit; 0,21 ms pro lehkou vodu a 3,9 ms pro beryllium).

Mikroskopický účinný průřez rozptylu  $\sigma_s$  [ $\text{m}^2$ ] charakterizuje efektivnost jaderné reakce. Je to pravděpodobnost vzniku dané přeměny za 1 sekundu, když jádro je bombardováno tokem částic s hustotou 1 částice za 1 s na 1  $\text{m}^2$ . Veličina je tedy vztažená k ploše. Hodnoty bývají většinou natolik malé, že se může používat jednotka barn [b,  $10^{-28}$   $\text{m}^2$ ]. Při interakci částice (neutronu) s velkým počtem jader atomů v látce nastává absorpce. Veličina charakterizující tento objemový proces se nazývá makroskopický účinný průřez rozptylu (macroscopic scattering cross section)

$$\Sigma_s = N \cdot \sigma_s \text{ [m}^{-1}\text{]}, \quad (3)$$

kde  $N [m^{-3}]$  je počet jader v jednotce objemu. Hodnoty, které vypovídají o kvalitě moderátoru, jsou: střední logaritmický dekrement energie (z angl. the average lethargy gain per collision nebo také the average logarithmic energy loss per collision)  $\xi$ , moderující síla  $\xi\Sigma_s$  a moderační poměr (nazývaný také jako koeficient zpomalení)  $\frac{\xi\Sigma_s}{\Sigma_a}$ . Moderační poměr bere v úvahu absorpční účinky, které jsou dány absorpčním účinným průřezem  $\Sigma_a$ . Pokud jsou absorpční účinky vysoké, bude většina neutronů absorbována moderátorem, což povede k nižší moderaci nebo nižší dostupnosti tepelných neutronů.

Počet rozptylovacích kolizí nezbytných ke zpomalení neutronu na tepelné energie je nepřímo úměrná  $\xi$  [31] a tedy lepší látky pro moderaci se budou vyznačovat většími hodnotami  $\xi$ . Musí však být také charakterizovány velkými průřezy rozptylu  $\Sigma_s$ , protože jinak bude pravděpodobnost výskytu kolize rozptylu příliš malá. Vhodnějším měřítkem moderující nebo zpomalující síly materiálu je tedy produkt  $\xi\Sigma_s$ . Ani tento parametr však sám o sobě nestačí k popisu účinnosti materiálu pro moderování neutronů, protože je také požadavek, aby byl moderátor slabým absorbérem neutronů. Proto je obvyklé zvolit jako rozhodující parametr hodnotu moderačního poměru  $\frac{\xi\Sigma_s}{\Sigma_a}$ . Pro běžně používané materiály jsou tyto parametry uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Moderační vlastnosti látek. [31]

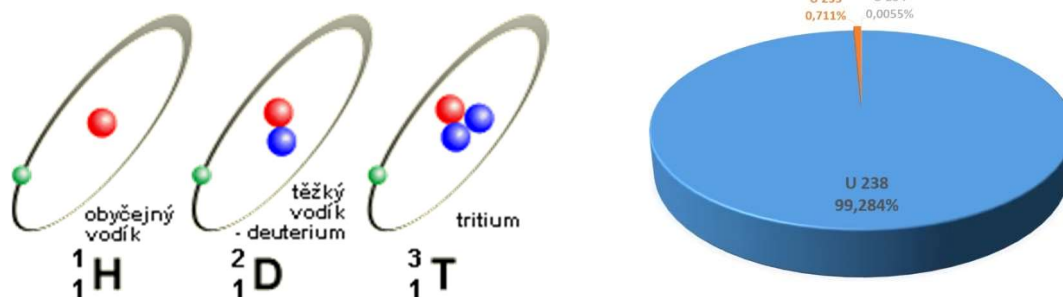
materiál	$\xi$	$\xi\Sigma_s$	$\frac{\xi\Sigma_s}{\Sigma_a}$
voda $H_2O$	0,920	1,350	71
těžká voda $D_2O$	0,509	0,176	5670
helium $He$	0,425	$1,6 \times 10^{-5}$	83
beryllium $Be$	0,207	0,162	172
grafit $C$	0,158	0,060	192
uran $^{238}U$	0,008	0,003	0,0092

Lehká voda má mezi moderátory nejvyšší střední logaritmický dekrement energie  $\xi$  a  $\sigma_s$  (což má za následek nejvyšší makroskopické zpomalení výkonu), ale její poměr moderování je nízký kvůli relativně vyššímu absorpčnímu průřezu. Na druhou stranu, těžká voda má nižší  $\xi$  a  $\sigma_s$ , ale má nejvyšší poměr moderace díky svému nejnižšímu průřezu absorpce neutronů. Ačkoli grafit má mnohem nižší  $\xi$  a  $\sigma_s$ , je díky nižšímu absorpčnímu průřezu ve srovnání s lehkou vodou lepší moderátor než lehká voda [32].

Řetězovou reakci v reaktoru lze udržet bez přítomnosti moderátoru, pokud je zvýšeno obohacení paliva, což však představuje značné zvýšení nákladů [33]. Co vlastně znamená obohacení paliva? K popisu je nejprve nutné definovat pojem izotop. Atomy, které mají stejný počet protonů v jádře a elektronů v obalu, ale různý počet neutronů, se nazývají izotopy daného prvku. Mají stejné chemické vlastnosti a většina prvků v přírodě je směsí právě dvou nebo více izotopů. [7] Z hlediska jaderné techniky jsou nejdůležitější izotopy vodíku a uranu. Uran má protonové číslo 92 a vyskytuje se jako směs izotopů s různým počtem neutronů v jádře (viz obrázek 3):  $^{238}U$  (99,274 %, 146 neutronů) a  $^{235}U$  (0,720 %, 143 neutronů) a jen

ve velmi malé míře  $^{234}\text{U}$  (0,006 %, 142 neutronů) [7]. V obohaceném uranu je zvýšen podíl izotopu  $^{235}\text{U}$  nad jeho přirozený podíl 0,720 %. Například pro výrobu jaderných zbraní musí toto obohacení být minimálně 90 % [34]. Izotop  $^{238}\text{U}$  po ozáření v reaktoru v důsledku zachytu neutronu přechází na  $^{239}\text{U}$  a ten se rozpadá na  $^{239}\text{Pu}$  (94 protonů). Plutonium je  $\alpha$  zářič (ionizující záření tvořené částicemi alfa – jádry helia) s poločasem rozpadu 24300 let a v přírodě se prakticky nevyskytuje, pouze ve velmi malém množství v uranových rudách [7]. Plutonium se chová obdobně jako  $^{235}\text{U}$  a může být použito jako štěpný materiál, protože se po svém vyprodukování v reaktoru začíná samovolně štěpit. Typická bilance tepelného reaktoru PWR (bude popsán dále) bývá z hlediska produkce plutonia 710 Ekg, ovšem současně je spotřebováno při štěpných reakcích 440 Ekg plutonia [7]. Bilance je provedena v tzv. ekvivalentních kilogramech  $^{239}\text{Pu}$  (Ekg), což představuje hmotnost  $^{239}\text{Pu}$ , jež se svou štěpitelnou hodnotou rovná směsi izotopů Pu vznikající v reaktoru.

Vodíkové jádro sestává pouze z jednoho protonu (viz obrázek 3). Atomy vodíku tvoří téměř 90 % všech atomů ve vesmíru, druhým nejběžněji se vyskytujícím prvkem je helium (téměř 10 %) [22]. Jako deuterium se označuje atom s jádrem  $^2\text{H}$ , které obsahuje jeden proton a jeden neutron. Od běžného vodíku se liší téměř dvojnásobnou atomovou hmotností [35]. Bývá mu přiřazováno označení D, přestože se nejedná o jiný prvek. Těžká voda,  $\text{D}_2\text{O}$ , oxid deuteria je voda, jejíž molekuly obsahují izotop deuterium místo atomů vodíku. Oproti běžné (lehké) vodě ( $\text{H}_2\text{O}$ ) má  $\text{D}_2\text{O}$  odlišné fyzikální vlastnosti. Těžká voda má větší hustotu, viskozitu, teplotu varu a tání [35]. Je méně reaktivní a má horší rozpustné vlastnosti [36]. V přírodě se vyskytuje jako 0,02% směs s běžnou vodou a pro její izolaci bývá využíváno faktu, že vazba D-O je silnější, nežli H-O [29]. Tedy při elektrolýze běžné směsi těžké a lehké vody dochází nejprve k rozpadu vazeb  $\text{H}_2\text{O}$ . Tritium je radioaktivní izotop vodíku ( $^3\text{H}$ ) a má poločas přeměny 12,32 let [37]. Jádro tritia obsahuje jeden proton a dva neutrony. Vzniká společně s vodíkem při jaderné syntéze deuteria.



Obrázek 3: Obrázek 3: Izotopy vodíku, proton – červená částice, elektron – zelená částice, neutron – modrá částice [38] a výskyt izotopů uranu. [39]

Jaderná syntéza (jaderná fúze, termonukleární reakce) je opačnou reakcí než štěpení jader. To znamená, že ze dvou lehčích jader se utvoří jedno jádro těžké. Uvolněná energie vztážená na jeden nukleon účastníci se reakce může být i několikanásobkem energie uvolněné při štěpení. I když je tato reakce silně exotermická, je nesmírně obtížné dosáhnout podmínek, nezbytných pro její vznik a udržení se. K jaderné syntéze dochází při obrovských teplotách, kdy jsou atomy zbaveny všech svých orbitálních elektronů a vytvoří se plazma, složené z kladných iontů a elektronů. Mají-li ionty při tepelném pohybu dostatečnou energii, aby byly schopny překonat coulombovskou potenciálovou bariéru (odpudivé síly mezi sebou), mohou se teprve spojit a uvolnit přebytečnou vazebnou energii. Výška této potenciálové bariéry určuje minimální teplotu, potřebnou ke vzniku reakce. Například k uskutečnění termonukleární



reakce směsi deuteria a tritia je potřeba směs zahřát na teplotu cca 200 milionů K [7]. Jen pro představu, teplota jádra slunce je 15,7 milionů K [40]. Tato teplota teoreticky není dostatečná pro překonání odporu v důsledku souhlasného elektrického náboje 2 protonů (jader vodíku). Ty se musí dostat velmi blízko k sobě, protože silná jaderná síla má velmi malý dosah. Dle [20] by se musely protony srazit v ohromné rychlosti, resp. nezbytná teplota by byla 10 miliard stupňů, tj. 1000x vyšší. Přesto na Slunci dochází k fúzi díky tunelovému jevu.

Udržení vytvořeného plazmatu lze provést sevřením pomocí magnetických polí (zařízení typu tokamak) a vytvoření na velmi krátkou dobu pulsním soustředěním mohutné energie laserového svazku nebo urychlením částic do malého objemu. V současnosti je ve Francii budován v mezinárodní spolupráci tokamak ITER. Ten by měl dosahovat výkonu 500 MW po dobu cca 1000 s, což by mělo představovat desetinásobek energie potřebné k ohřevu plazmatu a udržení termojaderné fúze [7].

Aby bylo možné z hmoty získat veškerou obsaženou energii, bylo by samozřejmě nutné zcela ji přeměnit na jiný druh energie – tedy zničit veškerou její hmotnost. Dle [20] jaderné procesy na Slunci a ve vodíkové bombě uvolňují pouhé 1 % energie uvězněné v hmotě. Pouze antihmota dokáže při setkání s hmotou anihilovat, přičemž dojde ke 100 % přeměně hmotové energie v jediném záblesku na jiné formy energie. Například vakuum je plné tzv. virtuálních částic, které se vždy vyskytují v párech tvořících částici a antičástici. Tyto virtuální částice nesou opačné náboje a existují jen po nepatrnou dobu menší než  $10^{-43}$  sekundy [21]. Potom se srazí a anihilují. Tento proces si lze představit tak, že si vakuum „vypůjčí“ energii potřebnou k vytvoření částic a pak ji při anihilaci navrátí zpět. Jenže za dobu kratičké existence mohou virtuální částice působit na okolí a tím by mohla být vysvětlena hledaná pátá interakce. Nicméně je velice lákavé najít cestu v budoucnosti pro využití daného nejperspektivnějšího zdroje energie.

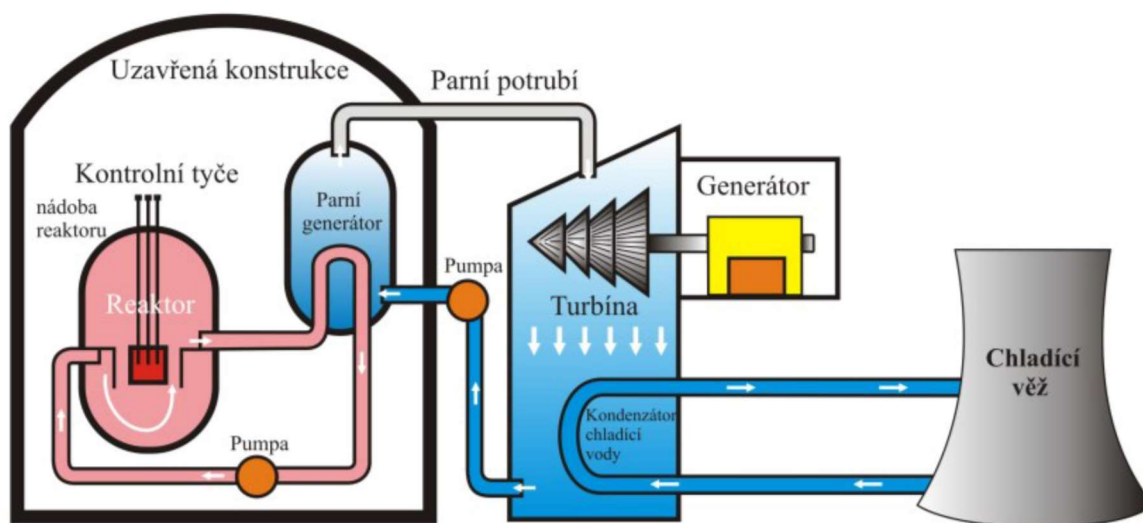
## 2.2 Vodou chlazené reaktory II. GEN

Nejpoužívanějším typem vodou chlazených reaktorů je PWR – Pressurized Water Reactor, tlakovodní reaktor (viz obrázek 4). Ačkoliv mezinárodní agentura pro atomovou energii ve svém přehledu provozovaných reaktorů používá pro východní (VVER – Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor) a západní koncepci tlakovodních reaktorů stejné označení PWR, jsou jisté rozdíly, ve kterých se obě konstrukce liší [41]. V tomto typu reaktoru slouží jako chladiivo i moderátor demineralizovaná lehká voda. První jaderný reaktor Chicago Pile-1 zkonstruoval v roce 1942 italský fyzik Enrico Fermi na opuštěném squashovém kurtu univerzity v Chicagu [23, 42] pod západním sloupem podpírajícím diváckou tribunu [22]. Jednalo se o koncepci reaktoru moderovaného grafitem. Reaktor vyrobil plutonium pro jednu ze dvou jaderných bomb, kterou Američané shodili na Japonsko. Tyto bomby byly testovány v poušti Nového Mexika. Plutonium-239 je jedním ze dvou těžkých jader (druhým je uran-235), u nichž dochází k dělení neboli „štěpení“ za vyloučení velkého množství energie, pokud do nich narazí neutron [22]. Jelikož tím dochází k tvorbě dalších volných neutronů, štěpí se další jádra, což způsobí překotnou jadernou řetězovou reakci a uvolní stavidla výbuchu energie. To je principem atomové bomby.

Až s příchodem obohaceného uranu se otevřela cesta použít jako moderátor vodu, čímž se rozměry reaktoru dramaticky zmenšily [43]. Tlakovodní reaktory byly vyvíjeny americkou firmou Westinghouse jako zdroj energie pro americké námořnictvo. Avšak jejich přednosti se ukázaly natolik významné, že se uplatnily i v jaderných elektrárnách. První prototyp jaderné

elektrárny s tlakovodním reaktorem byla elektrárna Shippingport (USA), která zahájila provoz v roce 1957 [44]. V tomto typu reaktoru nedochází k varu vody, voda je ohřívána na 270–320 °C za vysokého tlaku kolem 15 MPa [7]. Hlavní výhodou tohoto typu reaktoru je relativně vysoká bezpečnost založená na fyzikálních principech. Vzhledem ke skutečnosti, že voda v primárním okruhu slouží zároveň jako chladivo i moderátor, v případě úniku či varu chladiva dojde k utlumení jaderné reakce.

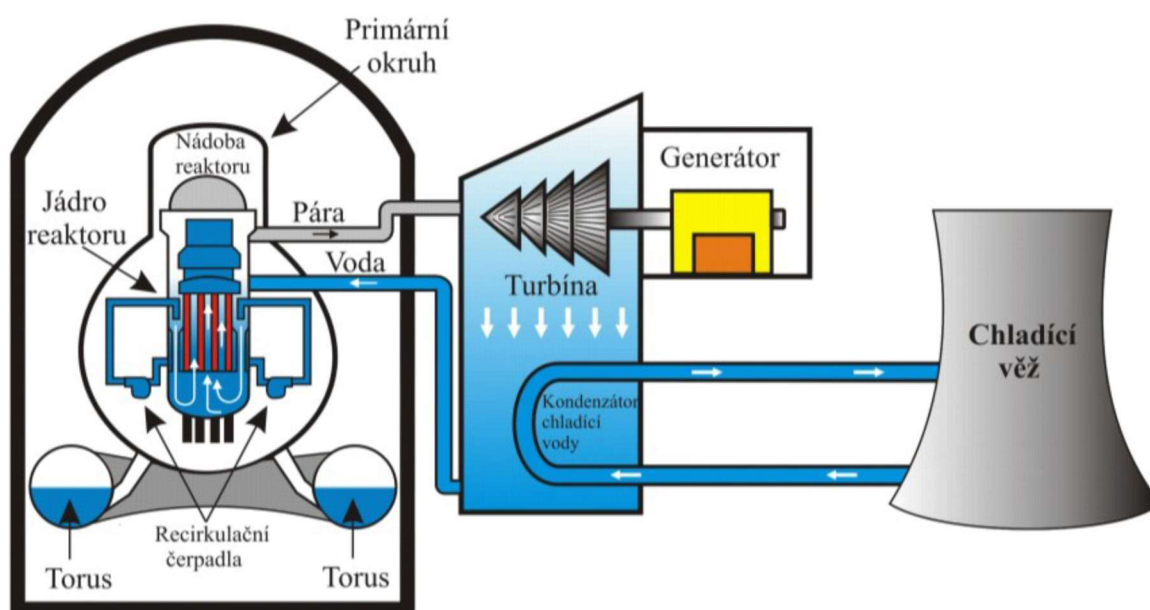
Obohacené palivo ve formě oxidu uraničitého  $UO_2$  je používáno s obsahem obohaceného uranu  $^{235}U$  3,1 až 4,4 % [7]. Malé válečky (tabletky, pelety) z  $UO_2$  naskládané a hermeticky uzavřené v obalové trubce ze zirkoniové slitiny (pokrytí, cladding [45]) tvoří palivový proutek. Svazky těchto proutek tvoří palivové články (palivové soubory/kazety), ze kterých je sestavena aktivní zóna (AZ) uvnitř tlakové nádoby [46]. Ohřátá voda z aktivní zóny je vedena do tzv. parogenerátorů, kde ohřívá vodu sekundárního okruhu, ve kterém je mnohem nižší tlak. Vznikající čistá (nekontaminovaná) pára teprve pohání turbínu generátoru. Účinnost se pohybuje okolo 33 % [47]. Výkon reaktoru se řídí pomocí regulačních tyčí, které slouží jako absorbátory vznikajících neutronů, a tedy reguluje se množství volných neutronů a tím i rychlost štěpení. Okamžité zastavení reakce zajišťují bezpečnostní tyče, které obsahují mnohem vyšší koncentraci absorbátoru. Pozvolné regulace změn výkonu se dosahuje změnou koncentrace kyseliny borité v chladivu [23]. Tímto typem reaktorů je vybavena většina současných elektráren (Temelín, Dukovany (CZ), Mochovce, Bohunice (SK), Krško (SLO), Kozloduj (BG), Paks (HUN), Zápороží, Rovno, Jižní Ukrajina, Khmel'nitskij (UA), Ringhals (SWE), Loviisa (FIN), Borssele (NL – prodloužení licence až do roku 2034 [48]), Jižní Korea, USA, Francie, UK, Rusko, Čína, Japonsko, Irán [49]), rovněž tak i lodě a jaderné ponorky.



Obrázek 4: Schéma jaderného reaktoru typu PWR. [7]

BWR – Boiling Water Reactor neboli varný reaktor (viz obrázek 5) je druhý nejpoužívanější typ jaderného energetického reaktoru. Podobně jako v případě PWR, i zde je moderátorem i chladivem demineralizovaná lehká voda. Rozdíl oproti PWR spočívá ve skutečnosti, že k varu vody (a tvorbě páry) dochází už v primárním okruhu. Tento typ zařízení nepotřebuje sekundární okruh. Voda primárního okruhu tedy přímo pohání turbíny a tím má reaktor vyšší účinnost. Palivo je používáno ve formě  $UO_2$  obohacené izotopem  $^{235}U$  na 2,1 – 2,6 % [7]. Tlak v primárním okruhu dosahuje cca 7 MPa a teplota na výstupu z AZ bývá kolem 285 °C [7]. Předností je tedy nižší tlak v primárním okruhu, avšak nevýhodou je přenos radioaktivity

na turbínu a nižší koeficient bezpečnosti. Reaktory tohoto typu byly používány např. v JE Fukušima (J), Leibstadt (CH), Forsmark, Oskarshamn (SWE), Olkiluoto (FIN). Modifikací použití grafitu k moderaci neutronů namísto vody vznikl typ reaktoru nazývaný RBMK – Reaktor bolšoj moščnosti kanalnyj nebo v angličtině LWGR – Light Water Cooled Graphite Moderated Reactor. Výhodou u tohoto typu bylo, že jednotlivé kanálky se daly odpojit tak, že výměna paliva mohla probíhat za provozu, nebyla nutná nákladná konstrukce tlakové nádoby. Hlavní nevýhodou ovšem je nestabilita, která spočívá v tom, že když se reaktor začne přehřívat, vyvaří se z něj voda a jaderná reakce se tím ještě zrychlí, protože v něm bude stále přítomen grafitový moderátor (tato situace např. v reaktoru typu PWR nastat nemůže – voda slouží jako chladivo i moderátor). Tento typ jaderného energetického reaktoru byl vyvinut v SSSR a byl používán výhradně na jeho území. Příkladem je jaderná elektrárna Černobyl anebo v podstatě také úplně první elektrárna v Obninsku, která dodávala proud do sítě a která byla zprovozněna v bývalém SSSR v roce 1954.



Obrázek 5: Schéma jaderného reaktoru typu BWR. [7]

PHWR – Pressurized Heavy Water Reactor neboli těžkovodní tlakový reaktor CANDU (CANada Deuterium Uranium) je typ reaktoru vyvinutý v Kanadě a je používán i v dalších zemích jako je například Argentina, Indie, Pákistán, Jižní Korea (Wolsong), Rumunsko (Cernavodě). Aktivní zóna má tvar ležícího válce, v němž jsou vodorovné průduchy pro tlakové trubky. Jako palivo je používán přírodní uran ve formě  $UO_2$ . Kanada se tak vyhnula potřebě obohacování uranu, které je jak energeticky, tak technologicky velmi náročné. Zahřátá těžká voda z primárního chladicího okruhu v parogenerátoru ohřívá obyčejnou vodu a ta pak podobně jako v reaktoru PWR pohání turbínu. Tlak v primárním okruhu bývá kolem 9 MPa, teplota na výstupu z AZ cca 300 °C [7].

### 2.3 Poškození vlivem radiace

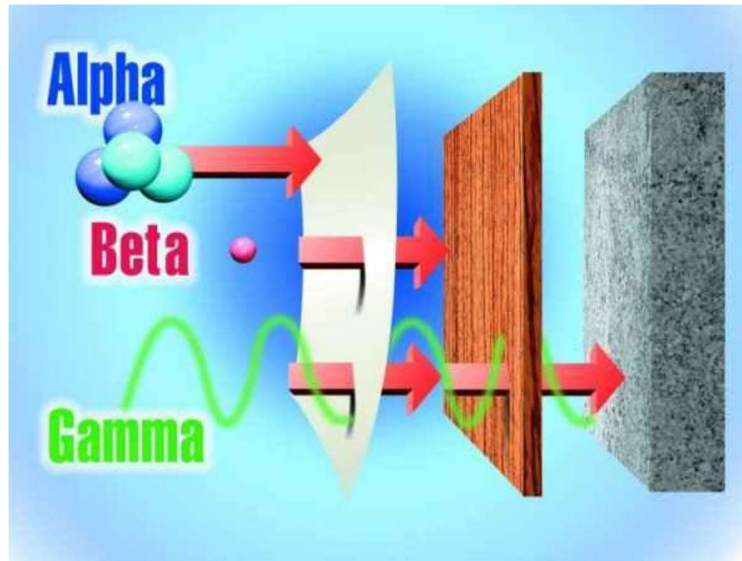
Přestože tato práce nebude obsahovat žádné výsledky z chování ozářených materiálů, vzhledem k funkci materiálů v jaderných reaktorech je vhodné zahrnout i problematiku degradačního mechanismu vlivem radiálního působení. Pojem radiace je totožný se slovem

záření, iradiace potom znamená ozařování. Existuje několik druhů záření. Například při radioaktivním rozpadu (rozklad nestabilních těžkých atomů na atomy lehčí a stabilnější) může být proces doprovázen vyzařováním alfa  $\alpha$  (vysokorychlostní jádro helia – 2 protony a 2 neutrony), beta  $\beta$  (vysokorychlostní elektron nebo pozitron, který je vytvořen vlivem slabé síly při změně neutronu na proton) nebo gama  $\gamma$  záření [22]. Lze se také setkat s termínem ionizační nebo ionizující záření. To odpovídá takovému záření, které je schopné provést u interagujícího atomu ionizaci, tj. vytvořit iont. Dále je podstatný pojem tzv. aktivita vzorku radioaktivního materiálu, která představuje rychlost přeměny, a tedy její jednotka Becquerel [Bq] představuje jednu přeměnu za sekundu. Aktivita je dána vztahem

$$A = -\frac{dN}{dt}, \quad (4)$$

kde  $N$  [-] je počet přeměněných jader za čas  $t$  [s].

Radioaktivní atom představuje těžký atom, ve kterém to vře přebytečnou energií [20]. Této nadbytečné energie se zbavuje tak, že se rozpadne na atomy lehčího prvku a při té příležitosti ve vysoké rychlosti uvolní nějakou částici. V roce 1903 Rutherford změřil rychlost alfa částic uvolňovaných z atomů radioaktivního radia Ra a byla neuvěřitelných 25 000 Km/s [20]. Nicméně alfa záření se dá snadno odstínit, jak naznačuje obrázek 6, např. i kusem papíru. Beta přeměna může být dvojího druhu, a to, když se neutron rozpadá na proton a elektron a je emitováno antineutrino nebo když se proton přeměňuje na neutron a vzniká pozitron a je emitováno neutrino. Neutrino jsou téměř nehmotné subatomární částice, které jen zřídka interagují s jinými částicemi, což je činí těžko odhalitelnými. K jejich první detekci došlo v jaderném reaktoru v roce 1956, neboť příležitostně interagují s protonem v molekule vody a vzniká „Čerenkovovo záření“ – typické modré světlo v nádržích jaderných reaktorů [50]. Každou sekundu vaše tělo rychlostí světla zaplaví přibližně 400 bilionů neutrin z vesmíru [50]. Beta záření tedy odpovídá vysokorychlostnímu [22] elektronu nebo pozitronu. Záření beta je pronikavější než těžká jádra helia, nicméně k jeho odstínění postačí několik centimetrů tlustá vrstva dřeva nebo skla (viz obrázek 6). Deexcitací vybuzeného jádra, tedy přechodem energetické hladiny z vyšší na nižší, dojde k emisi fotonů o ultra vysoké energii v řádech MeV [24]. Toto elektromagnetické vlnění se nazývá záření gama, má vlnovou délku  $\lambda < 0,01$  nm [50] a je pronikavější než předchozí druhy záření. Odstínění je dle obrázku 6 možné provést silnou vrstvou betonu nebo olova. Pro člověka může být smrtelné [50].

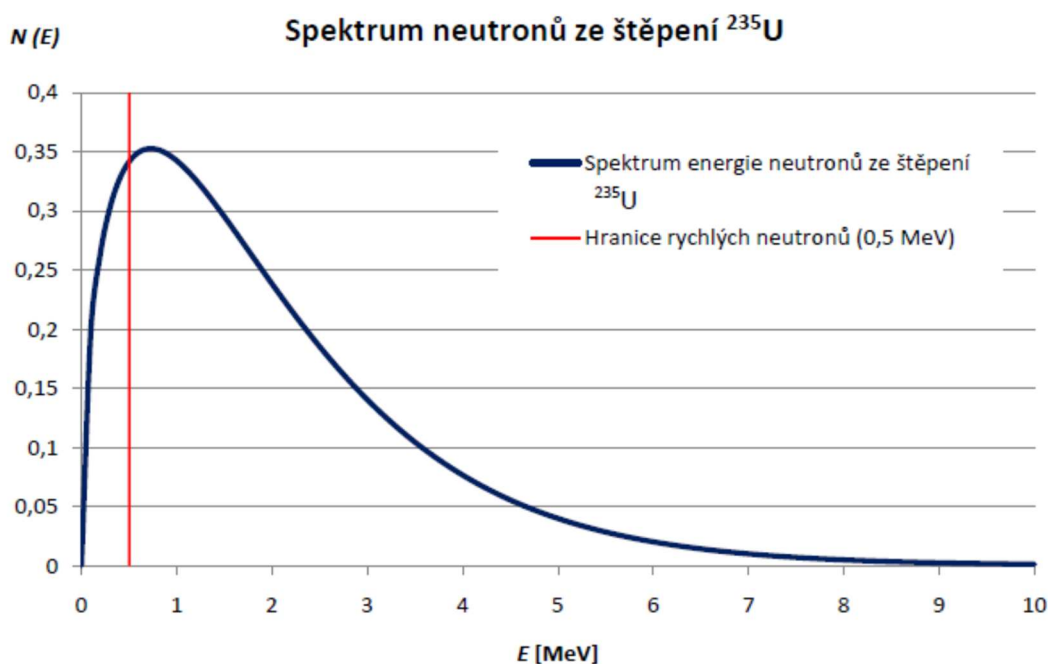


Obrázek 6: Odstínění záření alfa, beta a gama. [24]

Produkty přeměn alfa a beta jsou díky své nízké schopnosti prostoupit materiálem pohlceny takřka v místě svého vzniku [24]. Paprsky gama prochází konstrukčními materiály a mohou ovlivnit jejich strukturu. První bariérou je obal palivových článků, tzv. pokrytí, druhou je hranice primárního okruhu oddělující jadernou a nejadernou část elektrárny. Sem patří například tlaková nádoba reaktoru. Třetí bariérou je kontejnment – ochranná obálka z předepjatého betonu, ve které je jaderný blok uzavřen. Gama záření tvoří omezený počet Frenkelových párů, tj. dvoučlenných komplexů vakance-intersticiála, které jsou tak blízko sebe, že velmi brzy zanikají a v konečném důsledku mají velmi malý vliv na změnu vlastností materiálu [24].

Každý druh záření může být charakterizován přenášenou energií, která závisí i na době, po které záření působí. Tedy na tzv. dávce záření. Využívání štěpné řetězové reakce k získávání energie vyžaduje exaktní znalost všech podstatných fyzikálních procesů, ke kterým dochází během děje. Je to zejména neutronové pole a přenos tepla [51]. Dle [51] se na celkové energii uvolněné z jednoho štěpení uranu  $^{235}\text{U}$  ( $204 \pm 7$  MeV) podílí cca 167 MeV kinetická energie odštěpků, cca 6 MeV okamžité záření gama, cca 5 MeV kinetická energie štěpných neutronů, a to ve všech případech s prakticky okamžitou přeměnou na teplo a dále energie cca 14 MeV z rozpadů beta a gama odštěpků a cca 12 MeV energie neutrin v obou případech s jistým časovým zpožděním přeměny na teplo.

Podle [52] největší nebezpečí pro reaktorové tlakové nádoby představuje porušení za provozu křehkým lomem, který vzniká vlivem neutronového záření (Irradiation Embrittlement Effect). Křehnutí se projevuje zvýšením tvrdosti a sníženou schopností absorpce energie ve formě plastické deformace. Vzniku bodových defektů po dopadu neutronů se říká Wingerův efekt, podle Eugena Wignera [33]. Z reference [52] je možné rovněž zjistit, že velikost radiačního zkřehnutí je nejvíce ovlivněna neutronovou dávkou, ozařovací teplotou a chemickým složením oceli včetně její mikrostruktury. Ostatní činitele, jako např. použitý druh oceli a její výrobní technologie, neutronové spektrum, velikost namáhání během ozařování, neutronový tok apod. by se měly také brát v úvahu, nicméně hrají podstatně menší roli.



Obrázek 7: Relativní četnost neutronů ze štěpení  $^{235}\text{U}$  v závislosti na energii. [24]

Neutrony mají téměř stejnou hmotnost jako protony (resp. jejich hmotnost je nižší o rozdíl hmotnosti elektronu, která je velice malá), nenesou však žádný náboj. Vně jádra jsou však nestabilní a k jejich rozpadu dochází během přibližně 10 minut [22]. Tvorba Frenkelových párů (vakance-intersticiála) neutrony je asi o tři řády vyšší než působením gama záření [24]. Popis neutronového pole v jaderném reaktoru se provádí fyzikálními veličinami, jako je energie neutronů  $E$  [eV], resp. relativní četnost neutronů v určitém intervalu hodnot energie, hustota neutronového toku  $\phi$  [ $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ] a fluence neutronů  $F$  [ $\text{m}^{-2}$ ]. Samotné štěpení se může uskutečnit více než čtyřiceti způsoby a mezi štěpné produkty patří více než 250 izotopů [24]. Energetické rozložení četnosti neutronů vzniklých štěpením  $^{235}\text{U}$  ukazuje obrázek 7. Neutrony s energií větší než 0,5 MeV (v některé literatuře, zvláště týkající se PWR, se za tuto hranici považuje hodnota 1 MeV) jsou z hlediska radiační degradace materiálu nejhorší [24]. Hustota neutronového toku vyjadřuje počet neutronů o energii  $E$  procházejících plochou jednoho čtverečního metru během jedné sekundy. Fluence představuje množství neutronů prošlých plochou jednoho čtverečního metru nezávisle na časovém rozměru. Lze se setkat i s českým označením fluence jako dávky.

Dle [24] mohou interakce volného neutronu při srážkách s atomy materiálu probíhat různými způsoby. Prvním případem je pružný rozptyl, kdy dojde pouze k přenosu kinetické energie, ale nenastane jaderná reakce. Neutron se odrazí a předá část své kinetické energie atomu v krystalové mřížce. Reakce se značí (n,n). Přerozdělení kinetické energie vede pouze ke zvýšené oscilaci atomů v okolí srážky a tím k lokálnímu zvýšení teploty. Ovšem pokud má neutron energii větší než 1 keV, dojde k překonání prahové vazebné energie (u kovů se pohybuje v rozmezí 20–50 eV) a dochází k vyražení atomu z krystalové mřížky. Vzniká tak primárně vyražený atom. Ten může mít stále tolik energie, že je schopný vyrazit další atom z mřížky, který se označuje jako sekundárně vyražený atom.

Při nepružném rozptylu (n,n') se neutron po srážce s terčovým jádrem na okamžik stane jeho součástí. Složené jádro se ihned rozpadá a je emitován neutron, ovšem s nižší kinetickou

energií než před tím. Složení jádra se sice nezmění, ale energie neutronu se využije k excitaci jádra. Aby jádro dosáhlo stabilnějšího stavu, nastává jeho deexcitace vyzářením fotonu v podobě gama záření [24].

Radiační záchyt, reakce typu  $(n,\gamma)$  souvisí s tepelnými a epitermálními neutrony, tj. střední hodnota energie do 100 eV. Jde o zachycení neutronu jádrem atomu, bez emitace částice, pouze s následnou deexcitací v podobě uvolněného gama záření. Takto například vzniká gama zářič  $^{60}\text{Co}$  s poločasem rozpadu 5,3 roku [24], proto je požadavek na co nejmenší obsah kobaltu v reaktorových ocelích. Každopádně energie této reakce není dostatečná k vytvoření trvalého poškození, přestože v důsledku impulsu při emisi fotonu může vzniknout blízký Frenkelův pár, který během krátké doby anihiluje [24].

Dalším typem interakce, kdy dojde k zachycení neutronu, jsou reakce typu  $(n,\alpha)$  a  $(n,p)$ . V prvním případě dojde k vyzáření alfa částic, tj. jádra se 2 protony a 2 neutrony, v druhém případě k vyzáření protonu. Jelikož dochází ke změně protonového čísla, tedy ke změně prvku, označují se takové reakce jako transmutace [24]. Vše může být doprovázeno zářením gama. Oba typy reakcí jsou svými účinky na mikrostrukturu materiálu podobné. Kromě toho, že dochází k tvorbě odražených atomů, při transmutaci atom mění svoje protonové číslo a začíná působit v matici v podstatě jako nečistota. Navíc vyzářené částice vlivem svého kladného náboje přitahují volné elektrony a dochází tak k tvorbě atomů vodíku a helia. Tyto atomy potom velmi dobře difundují do kavit, vznikají plynové bubliny, které zvyšují vnitřní napjatost materiálu a tím dochází k zvýšení tvrdosti a ke křehnutí materiálu.

To, která z výše uvedených reakcí nastane, se řídí pravděpodobností, která je daná pomocí mikroskopického ( $\sigma$ ) a makroskopického ( $\Sigma$ ) účinného průřezu. Tyto veličiny byly popsány v první kapitole v části týkající se moderace. Pro porovnání poškození materiálů způsobené neutrony, byl zaveden parametr  $dpa$  (displacement per atom). Tento parametr udává, kolik vyzářených atomů připadá na jeden atom krystalové mřížky a je dán vztahem:

$$dpa = \sigma \cdot F, \quad (5)$$

kde  $\sigma$  je již zmíněný mikroskopický účinný průřez a  $F [\text{m}^{-2}]$  je fluence.

Používané materiály dle [24] bývají slitiny typu Mn-Ni-Mo (používané v USA a Francii pod názvy ASTM A 533-B a A 508, v SRN a Japonsku pod názvy DIN 20 MnMoNi 55 a 22 NiMoCr 37), Cr-Mo-V (používané VVER pod označením GOST 15Ch2MFA a 25Ch2MFA) a Cr-Ni-Mo (používané u VVER 1000 pod označením GOST 15Ch2NMFA a 15Ch2NMFAA). Radiační poškození feritických ocelí v reaktorové tlakové nádobě (RPV – reactor pressure vessel) je předmětem intenzivního studia od 50. let 20. století [53]. V [53] bylo ukázáno, že ačkoliv úroveň křehnutí je citlivá na teplotu a tok záření, největší citlivost byla zaznamenána na složení oceli. Zejména se jednalo o množství mědi Cu. V prvotních nádobách základní kov a svary často obsahovaly významné množství Cu, buď z kovového šrotu, nebo z Cu povlaků na svařovacích drátech. Avšak hladiny tak nízké jako 0,1 % hmotn. Cu už způsobují významné křehnutí. Existuje ovšem řada synergických efektů mezi jednotlivými prvky a jejich obsahem v materiálu, které je nutné vzít v úvahu. Jedná se hlavně o vliv prvků: fosfor P, síra S, nikl Ni a mangan Mn [24]. Dle [24] vede ozařování oceli obsahující síru k precipitaci sulfidických struktur (např. MnS či FeS) a stejně jako u fosforu, je zde tendence segregovat na hranicích zrn. Tím je způsobena interkrystalická dekoheze. Mangan a nikl mohou tvořit precipitáty MNP (Manganese-Nickel rich Precipitates). Nicméně tyto dva prvky jsou brány jako legující prvky, neboť pozitivně ovlivňují mechanické vlastnosti, takže jejich vliv tedy nelze označit přímo za nežádoucí.

Z hlediska provozní bezpečnosti je snaha o vyloučení přítomnosti kobaltu, z důvodů popsanych výše. Také obsah cínu Sn v rozmezí 0,004 – 0,24 % je nežádoucí z důvodu urychlení křehnutí [24].

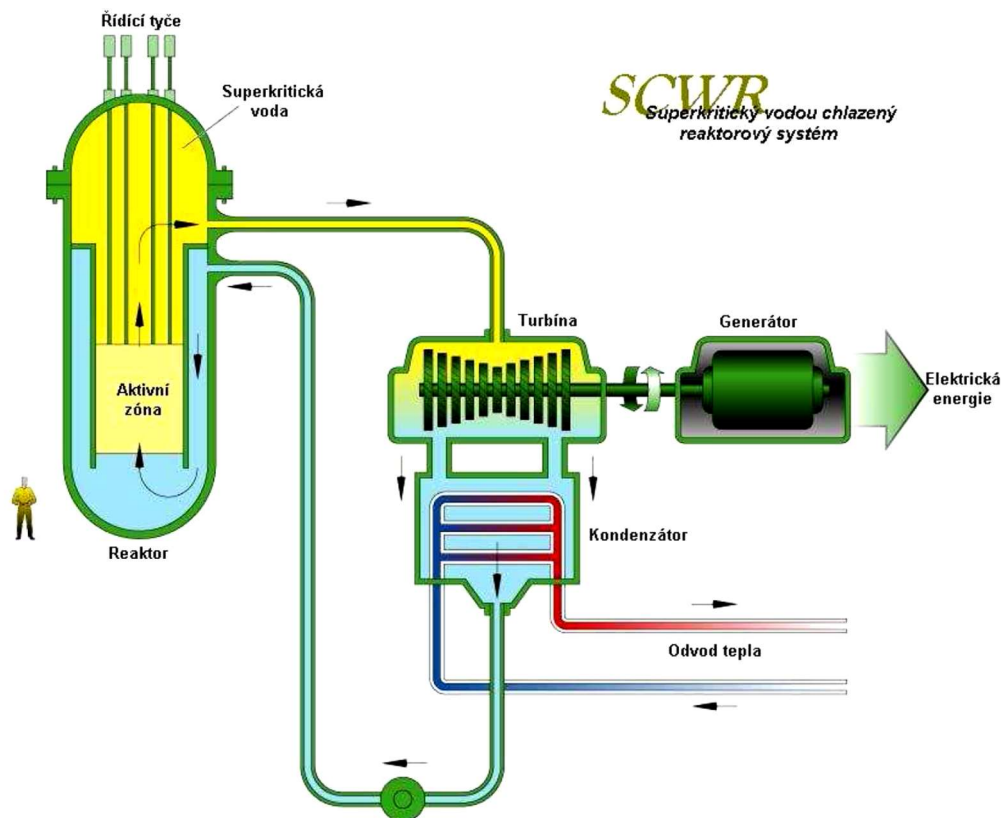
Pro určení míry radiačního poškození bývá v tlakové reaktorové nádobě systém těles uzavřených v pouzdrech a zavěšených na okraji aktivní zóny (tzv. svědečný program) [33]. Tyto vzorky jsou pravidelně testovány a stanovuje se, zda mechanické vlastnosti se pohybují v povolených mezích. Dalším kontrolním zařízením je modulární tlakový systém, který provádí při odstávce nedestruktivní (NDT) defektoskopické testy. Ukazuje se, že právě konstrukční materiály, jakými jsou austenitické nerezové oceli, jsou velice náchylné na bobtnání (swelling) vlivem radiace [54], a proto je zcela zásadní, mít k dispozici výsledky důkladného zkušebního programu a vědět, jak se dané materiály za daných okolností budou chovat.

Ozáření také ovlivňuje náchylnost ke koroznímu praskání, které bude popsáno v dalších kapitolách. V tomto případě se čtenář může setkat s termínem Irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC). Z [55] vyplývá, že se zvyšujícím se provozem zařízení a zlepšenými laboratorními schopnostmi se dospělo k závěru, že skutečná imunita vůči růstu korozních trhlin zjevně neexistuje. Různé podmínky mohou způsobit velké změny v náchylnosti ke koroznímu praskání. Jelikož trend pro jaderné elektrárny je v prodlužování životnosti, lze očekávat zvýšený výskyt korozního praskání, pokud nebudou přijata aktivní opatření k jeho zmírnění.

## 2.4 Reaktor chlazený superkritickou vodou

Pro reaktory IV. generace existuje celkem 6 různých konceptů [56]. V rámci této práce bude pozornost věnována SCWR (Supercritical Water Reactor) – reaktoru chlazenému superkritickou vodou [57–59]. Obecně u reaktorů generace IV je vysoká výstupní teplota chladícího média, což dovoluje nejen efektivnější výrobu elektrické energie, ale také i velice efektivní produkci vodíku pro předpokládané vodíkové hospodářství. Produkovaný vodík bude sloužit pro využití v průmyslu nebo pro transport a uchovávání energie. Také by mohl v budoucnu nahradit fosilní paliva v dopravě. Aby se dal využívat v reaktorech uran 238, musí se zachytem neutronu a následnými dvěma rozpady beta přeměnit na plutonium 239, které má lichý počet neutronů a může sloužit jako palivo. V klasických reaktorech kvůli nízkému toku neutronů probíhá tento proces jen v omezené míře. Naopak v rychlých reaktorech se při správné konfiguraci díky intenzivnímu toku neutronů může vytvořit více plutonia 239, než se ho ve formě paliva spotřebuje (tzv. množivé reaktory). Efektivněji dokážou spalovat i transurany, které jsou nejproblematictější složkou vyhořelého paliva, a značně tak snižují objem i nebezpečnost jaderného odpadu, který se ukládá do trvalého podzemního úložiště. Rychlý reaktor dokáže využít téměř veškerou energii obsaženou v přírodním uranu, což je výrazný posun oproti reaktoru s tepelnými neutrony. Vysokoenergetické neutrony v rychlých reaktorech lze navíc použít k produkci nového paliva nebo k likvidaci štěpných produktů s dlouhou dobou života a plutonia z vyřazených jaderných zbraní.



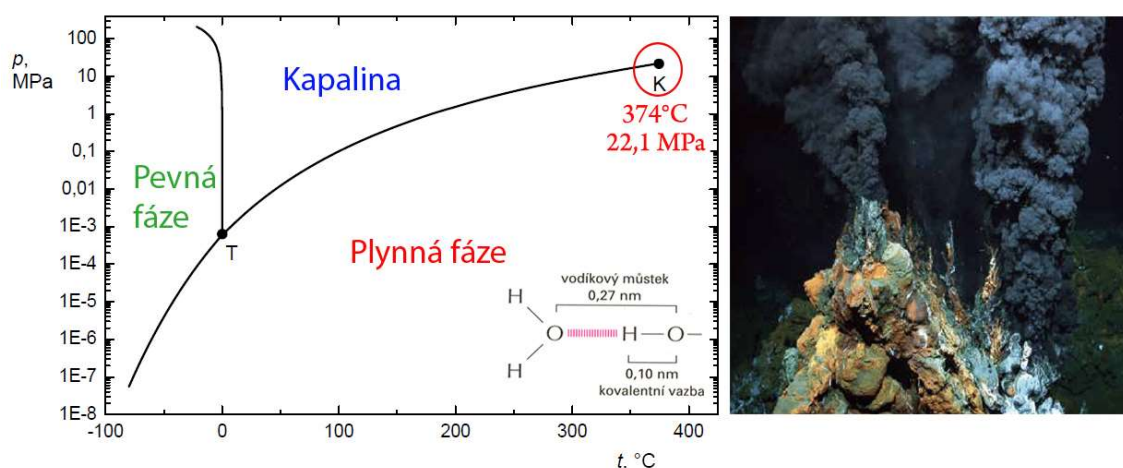


Obrázek 8: Schéma jaderného reaktoru typu SCWR. [57]

Superkritický vodou chlazený reaktor SCWR (Supercritical Water Reactor, viz obrázek 8) je systém, který má být pokračováním klasických tlakovodních reaktorů PWR. Jedná se o vysokotlaký a vysokoteplotní reaktor, který bude pracovat nad termodynamickým kritickým bodem vody 374 °C a 22,1 MPa. Při těchto parametrech a superkritickém Rankinovu cyklu lze dosáhnout tepelné účinnosti až okolo 45 % [47, 57]. Tento typ reaktoru může být realizován ve dvou variantách. První je reaktor na tepelné neutrony s otevřeným uranovým cyklem, druhý s rychlými neutrony, uzavřeným uranovým cyklem a úplnou recyklací aktinoidů, založenou na pokročilém vodním zpracování. U první varianty s tepelnými neutrony bude nutno přidat dodatečný moderátor kvůli nízké hustotě superkritické tekutiny. Referenční elektrárna by měla mít výkon 1700 MWe při provozním tlaku 25 MPa a teplotou chladiva na vstupu 280 °C a výstupu 510 °C. V tomto systému se spojují tlakovodní a varný reaktor do jedné koncepce. Chladicí voda v reaktoru přechází v superkritickou tekutinu, která je pak vedena přímo do turbíny, stejně jako u varného reaktoru. Tím odpadá výroba páry (parogenerátor, odlučovače a sušiče páry) a rozdělení do primárního a sekundárního okruhu.

Tento systém vykazuje v porovnání se současnými lehkovodními reaktory kromě vyšší tepelné účinnosti i další výhody, jako je nižší množství chladiva, absence varné krize (díky neexistenci druhé fáze chladiva), absence parogenerátorů, separátorů, vysoušečů páry a oběhových čerpadel. Systém tak vyniká výbornou ekonomičností. Jednoznačné výhody má tento koncept i z hlediska fyzické ochrany, bezpečnosti, možnosti zneužití, a i v oblasti udržitelnosti v případě varianty s rychlými neutrony. Velkou nevýhodou je však zvýšená korozivita vody v superkritickém stavu, což klade zvýšené požadavky na použité materiály a k potřebě dalšího materiálového výzkumu.

Superkritická voda má běžně používanou anglickou zkratku SCW (supercritical water). Jedná se o vodu, která překračuje kritický bod daný teplotou 374 °C a tlakem 22,1 MPa [60, 61] (viz obrázek 9). Po překročení kritického bodu se dramaticky mění vlastnosti a mizí rozdíly mezi kapalnou a plynnou fází. V podkritickém stavu jsou atomy vodíku v polární kovalentní vazbě s kyslíkem, ke kterému vlivem přiblížení a náboje se vážou vodíkovými můstky další atomy vodíku. Vznik těchto vazeb je exotermický proces, proto se vzrůstající teplotou se síť vodíkových můstků narušuje. Po překročení kritického bodu síť zaniká a vzniká soubor samostatných klastrů molekul H<sub>2</sub>O bez vzájemných interakcí [61]. Vodíkové můstky přítomné v klastrech mění strukturu a mezi původně přítomnými lineárními vodíkovými vazbami (LHB – linear hydrogen bonds) se objevují tzv. rozštěpené vodíkové vazby (BHB – bifurcated hydrogen bonds) [61]. Vlivem toho se stává dané nadkritické medium bipolárním rozpouštědlem, což ovlivňuje lokální elektrostatické prostředí a solvatační schopnosti. Superkritická voda si zachovává charakteristické vlastnosti plynu, zvláště vlastnosti transportní, například difuzivitu. Na straně druhé se vyznačuje i vlastnostmi charakteristickými pro kapaliny. Voda do cca 400 °C a tlaku 25 MPa se chová podobně jako voda při pokojové teplotě a označuje se jako vysokohustotní superkritická voda (HDSCW). V HDSCW jsou rozpustné jak iontové látky, tak plyny a organické látky a současně jsou zde upřednostňovány iontové reakce. Po překročení teploty 400 °C se voda dostane do tzv. nízkohustotní oblasti (LDSCW) a charakter závislosti pro fyzikálně-chemické veličiny se zcela obrátí, např. rozpustnost polárních látek, která ve vodě obvykle s teplotou roste, začne v LDSCW s rostoucí teplotou prudce klesat.



Obrázek 9: Fázový diagram tlak–teplota pro vodu (T – trojný bod, K – kritický bod) a ukázka hydrotermálního průduchu v hloubce 2980 m, střeoaatlantický hřeben. [62]

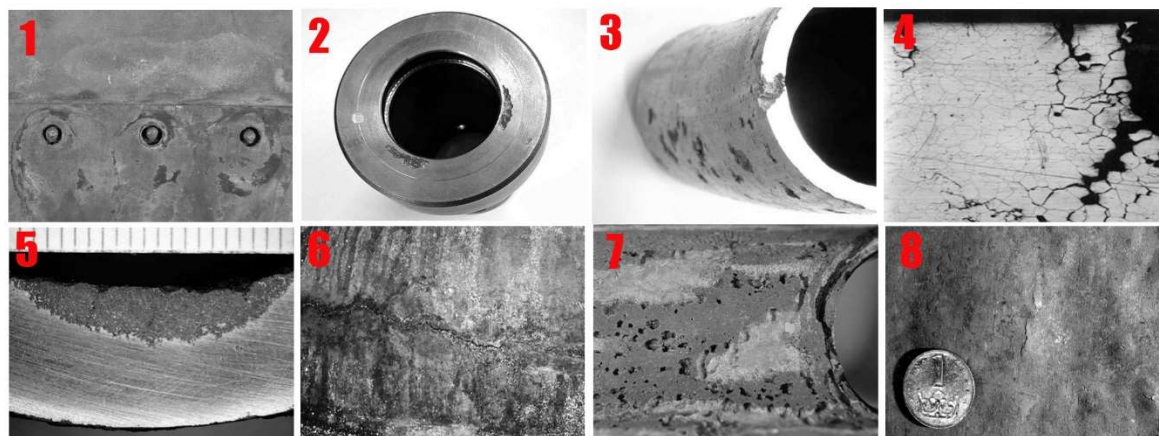
V přírodě lze SCW nalézt na oceánském dně nebo v zóně hlubokomořských oceánských příkopů pod fenoménem zvaným jako „černí kuřáci“ (z angl. „black smokers“). Relativně extrémních podmínek je dosaženo hydrostatickým tlakem vody a ohřevem od zemského magmatu. Díky svým unikátním vlastnostem rozpouští SCW v horninovém podloží řadu za běžných okolností nerozpustných minerálů. Černá barva sraženin je dána přítomností nanočástic sulfidů železa (pyrit) s přítomností mědi a zinku [63].

Velkou výhodou vody oproti ostatním médiím používaným v obdobných procesech je její nízká cena a nulová toxicita. Znalosti a zkušenosti s použitím SCW jako chladiva ve fosilních superkritických blocích lze využít pro výše popsany typ jaderného reaktoru IV. generace. Problém ovšem stále představuje výběr vhodných konstrukčních materiálů, neboť SCW jako

prostředí je velmi korozně náročné. Navíc i vzhledem k vysoké teplotě by měl materiál vykazovat nízkou teplotní roztažnost a dobře odolávat tečení.

## 2.5 Koroze kovových materiálů

Korozi lze definovat jako nevratné znehodnocení (degradace) materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálně chemickým působením okolního prostředí za určité teploty a tlaku [64]. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a s méně uspořádanou strukturou, přeměňuje se na korozní produkty, které jsou vzhledem i svým složením blízké výchozí surovině pro výrobu kovu – rudě [65]. Je mnoho hledisek, jak lze korozi třídit. Příkladem může být třídění podle vzhledu (makroskopický nebo mikroskopický, např. mezikrystalová koroze), místa vzniku (např. v rovině hladiny, pod povlakem, u svaru - weld decay, štěrbinová, pod úsadami, pod těsněním, pod tepelnou izolací apod.), podle korozního prostředí (koroze v elektrolytech nebo v neelektrolytech), materiálu (např. koroze oceli, niklu atd.), fyzikálních podmínek vzniku (např. koroze za vysokých teplot nebo pod/za napětím), korozních produktů (např. rezivění železa), rozsahu poškození (plošná nebo místní, lokalizovaná koroze), druhu chemické reakce (toto dělení má problém v tom, že i elektrochemická reakce je reakce chemická), příčiny a podle mechanismu hlavního poškozujícího děje [66, 67]. Hlavním poškozujícím dějem při korozi je nejčastěji anodické (oxidativní) rozpouštění kovu – tj. oxidace kovu. V opačném případě, kdy je vlastní poškozující mechanismus zcela fyzikální, může docházet k poškození vlivem vstupu atomárního vodíku do mřížky kovu. Projevy koroze závisí na materiálových vlastnostech (složení, čistotě, struktuře apod.) a na podmínkách prostředí (teplota, napětí, tlak, složení apod.). Koroze v daných případech může postupovat rovnoměrně nebo nerovnoměrně. Za účelné lze pokládat dělení koroze kovů v elektrolytech na korozi plošnou a osm nerovnoměrných druhů: 1. koroze působením galvanických makročlánků, 2. koroze štěrbinová, 3. koroze bodová (pitting corrosion), 4. koroze mezikrystalová, 5. koroze selektivní, 6. praskání vyvolané prostředím, 7. erozní koroze a 8. poškození vodíkem. Ukázky jednotlivých typů jsou zachyceny na obrázku 10. Pro dobře pasivovatelné materiály je charakteristická důlková nebo bodová koroze. Štěrbínová koroze nastává v místech, kde dochází k usazování elektrolytu v netěsnostech konstrukce např. u šroubových spojů. Štěrbiny mívají malé rozměry, často pod 10 μm [68] a procesy uvnitř štěrbin vedou ke zvýšení agresivity roztoku. Na hranicích zrn korozivzdorných ocelí často dochází k interkrystalické (mezikrystalové) korozi, která bývá způsobena snížením obsahu chromu [68]. Podobným způsobem funguje i selektivní koroze, kde probíhá přednostní rozpouštění jedné složky, např. odzinkování mosazi nebo selektivní rozpouštění železa v šedé litině. V případě, že se při 20 °C vlhkost vzduchu pohybuje v rozmezí 60–80 %, dochází na kovových materiálech k atmosférické korozi, která má podstatu elektrochemické koroze, neboť ke korozi dochází stykem vlhkosti vzduchu s povrchem materiálu. Díky vyšší vlhkosti se vytvoří vrstva elektrolytu na povrchu materiálu. V případě vodního prostředí je nejvýznamnějším korozním činidlem kyslík. Přítomnost kyslíku může způsobovat buď přímo korozi anebo tvorbu pasivačních oxidických vrstev.

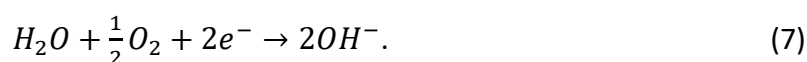


Obrázek 10: Nerovnoměrné druhy koroze: 1. koroze působením galvanických makročlánků – ocelové nýty v měděném plechu, 2. štěrbinová koroze korozi vzdorné ocele, 3. bodová koroze hliníku, 4. koroze mezikrystalová, 5. koroze selektivní – selektivní rozpouštění železa v šedé litině (spongióza), 6. praskání vyvolané prostředím – korozi vzdorná ocel, 7. erozní koroze – uhlíková ocel a 8. poškození vodíkem – vodíkové puchýře. [65, 67]

Podle mechanismu korozních dějů a dle druhu chemické reakce se koroze rozlišuje na chemickou a elektrochemickou [69]. Mezi těmito dvěma ději není pevná hranice, neboť dle [68] je elektrochemická koroze zároveň korozi chemickou. Chemická koroze kovů je samovolná vzájemná interakce kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu (obecné označení  $M$ , jako metal) a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně [66]. V případě oxidační reakce dochází ke ztrátě valenčních elektronů kovu, navýšení oxidačního čísla a vzniku kationtu kovu dle rovnice:



kde  $z$  je počet valenčních elektronů. Pokud by rovnice (6) probíhala opačně, jednalo by se o redukční rovnici. Prostředí může být plynné za normálních a zvýšených teplot anebo kapalné, elektricky nevodivé. V případě vodného prostředí (demineralizovaná voda) dochází v prostředí k depolarizační reakci:



Typickou vlastností tohoto druhu koroze je vytvoření vrstvy korozních produktů (korozních zplodin) na povrchu [68] a to dle reakce, která představuje završení korozního děje:



Vrstva korozních produktů má velký význam, jelikož ovlivňuje pronikání korozního prostředí k povrchu a tím i rychlost koroze. Například v případě železa ( $Fe(OH)_2$ ), mědi, titanu nebo hliníku ( $Al_2O_3$ ) mají povrchové vrstvy oxidů ochranné účinky, tzv. pasivační vrstva. Důležitou vlastností korozních produktů je také jejich přilnavost k základnímu materiálu, kterou ovlivňuje řada činitelů. Především se zde uplatňují mechanická pnutí vznikající na rozhraní kov – vrstva vlivem rozdílných parametrů krystalových mřížek. Jakmile pnutí překročí mez pevnosti kovu, vrstva se oddělí, odprýskne [69].

Ellinghamovy diagramy (závislost teploty na změně Gibsovy energie  $\Delta G$  při konstantním tlaku) lze použít pro termodynamický popis nejen oxidační reakce, ale i pro redukci kovů z oxidů za vysokých teplot pomocí vodíku. Změna Gibsovy energie (volné entalpie) je

charakterizována jako energie uvolněná při vytvoření jednoho molu oxidu [68]. Proces koroze je pravděpodobný, pokud je  $\Delta G < 0$ , při  $\Delta G > 0$  koroze pravděpodobně probíhat nebude [64].

Pilling – Bedworthovo číslo  $r_{PB}$  je poměr molárního objemu oxidu vytvořeného na povrchu  $V_O$  a atomového objemu kovu  $V_M$ . Dle tohoto poměru jsou korozní děje v oxidujícím prostředí rozlišovány do dvou skupin [68]:

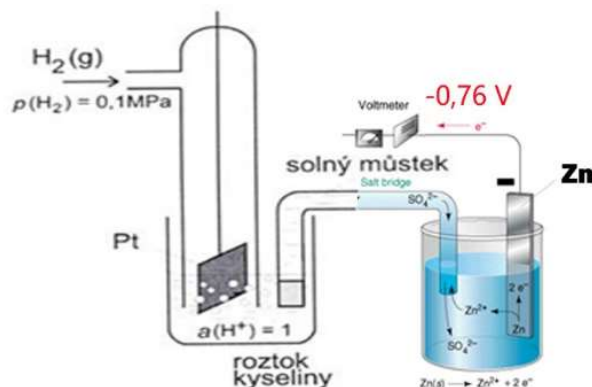
- a)  $r_{PB} < 1$ , na povrchu materiálu je vytvářena nesouměrná tenká vrstva korozních produktů, která kov nechrání před přímým kontaktem s korozním prostředím. Rychlost koroze dosahuje vysokých rychlostí (případ alkalických kovů).
- b)  $r_{PB} \geq 1$ , na povrchu se vytváří souvislá a celistvá vrstva, která odděluje povrch materiálu od okolního prostředí. Je dosaženo zpomalení rychlosti koroze. Ke kontaktu kovu a prostředí dochází pouze difuzí.

V případech, kdy poměr objemů  $r_{PB}$  dosáhne vysokých hodnot, je na povrchu vytvořena vrstva velké tloušťky, u které dochází k praskání a odlupování a ztrácí tím své ochranné vlastnosti. Hodnoty Pillingova-Bedworthova čísla pro oxidy železa jsou 1,8 pro FeO a 2,14 pro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69].

U elektrochemické koroze probíhá přenos elektronů za pomoci elektricky vodivého roztoku – elektrolytu. Korozní rychlost není v praktických podmínkách nikdy nulová z důvodu přítomnosti obsahu vody, která vytváří podmínky pro vznik elektrolytu. Aby byla kapalina elektricky vodivá, musí obsahovat směs kationtů a aniontů. Taková kapalina vznikne například ponořením kovu do roztoku své vlastní soli a daná soustava se označuje jako poločlánek. Jelikož absolutní hodnotu potenciálu nelze měřit, lze měřit pouze rozdíl potenciálů dvojice elektrod v roztoku (rozdíl potenciálů odpovídá napětí), je nutné pro takové měření vytvořit propojením dvou poločlánků soustavu označovanou jako článek. Pokud proud mezi elektrodami prochází v důsledku samovolných procesů na elektrodách, pak se jedná o galvanický nebo koncentrační článek. Pokud proud mezi elektrodami prochází v důsledku připojení elektrod na póly zdroje stejnosměrného proudu, jedná se o vynucený děj (polarizace) a ten probíhá v elektrolytickém článku (elektrolyzéru). Při elektrolyze vznikají ionty v kapalině disociací a vlivem napětí dochází k pohybu kladných iontů k záporné elektrodě a záporných iontů ke kladné elektrodě, kde dochází k chemickým reakcím – mezi ionty a elektrodou, mezi ionty samotnými nebo mezi ionty a kapalinou. Pokud při elektrochemické korozi korodujícím kovem neprochází žádný vnější proud, probíhá katodická (redukční) a anodická (oxidační) reakce současně se stejnou rychlostí [70]. Na anodě převládá oxidace a přenesení iontů z anody do elektrolytu, přičemž elektrony jsou ponechány elektrodě. Podle [65] koroze kovových materiálů téměř vždy probíhá ve formě elektrochemické přeměny anodickým rozpouštěním. Na katodě převládá redukce kyslíku, vylučování vodíku do elektrolytu a spotřeba elektronů. Obecně je tedy oxidace (anodický děj) reakcí, při které dochází k uvolnění elektronu. Redukce (katodický děj) je reakce, při které dochází k přijetí elektronu. Polarita elektrod závisí na tom, jedná-li se o samovolný nebo vynucený děj [65]. Při vynuceném průchodu proudu je katoda záporná a anoda kladná (elektrony jsou "odsávány"). Při samovolných procesech je naopak katoda kladná a anoda záporná (elektrony jsou uvolňovány).

Elektrochemický (korozní) potenciál  $E_{cP}$  potom představuje veličinu spojenou s elektrickou prací, která je nutná k přesunu elektrického náboje. Při transportu iontů musí být v každém objemu elektrolytu splněna podmínka stejného počtu kladných a záporných nábojů – podmínka elektroneutality [65]. Pouze v těsné blízkosti povrchu elektrody, v tzv. dvojvrstvě,

je přebytečný náboj v elektrolytu kompenzován stejným nábojem na povrchu elektrody. Standardní (referenční) potenciál  $E_0$  elektrody se měří dle obrázku 11 vůči standardní vodíkové elektrodě, pro kterou byla hodnota jejího rovnovážného potenciálu smluvně prohlášena za nulovou při všech teplotách [65], neboli  $E_0 = 0$  V (používá se také značení  $V_{SHE}$ , kde index je zkratkou anglického názvu Standard Hydrogen Electrode). Standardní vodíková elektroda je realizovaná, dle obrázku 11, jako platinová elektroda pokrytá platinovou černí, nasycená plynným vodíkem a ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě  $[H^+]$  iontů.



Obrázek 11: Měření standardního potenciálu  $E_0$  vůči vodíkové elektrodě  $V_{SHE}$ .

Standardní potenciál  $E_0$  určuje tzv. ušlechtilost kovů. Ušlechtilost kovů představuje schopnost kovu přecházet do iontového stavu a uvolňovat elektrony a tím popisuje náchylnost kovu ke korozi. Nikolajev Nikolajevič Beketov, ruský fyzikální chemik, jednotlivé hodnoty sestavil do řady. Nejnižší korozní odolnosti dosahují materiály s nejnižší ušlechtilostí (s nejvyšší zápornou hodnotou), naopak nejvyšší korozní odolností se vyznačují nejušlechtilejší kovy (nejvyšší kladná hodnota), viz tabulka 2.

Tabulka 2: Výběr z Beketovy řady při 20 °C. [68]

kov (elektroda)	potenciál $E_0$ [V]	kov (elektroda)	potenciál $E_0$ [V]
sodík <i>Na</i>	-2,71	cín <i>Sn</i>	-0,14
hořčík <i>Mg</i>	-1,55	olovo <i>Pb</i>	-0,12
hliník <i>Al</i>	-1,33	vodík <i>H</i>	0,00
zinek <i>Zn</i>	-0,76	antimon <i>Sb</i>	+0,20
chrom <i>Cr</i>	-0,56	měď <i>Cu</i>	+0,34
železo <i>Fe</i>	-0,44	stříbro <i>Ag</i>	+0,80
kobalt <i>Co</i>	-0,29	rtuť <i>Hg</i>	+0,86
nikl <i>Ni</i>	-0,23	zlato <i>Au</i>	+1,36

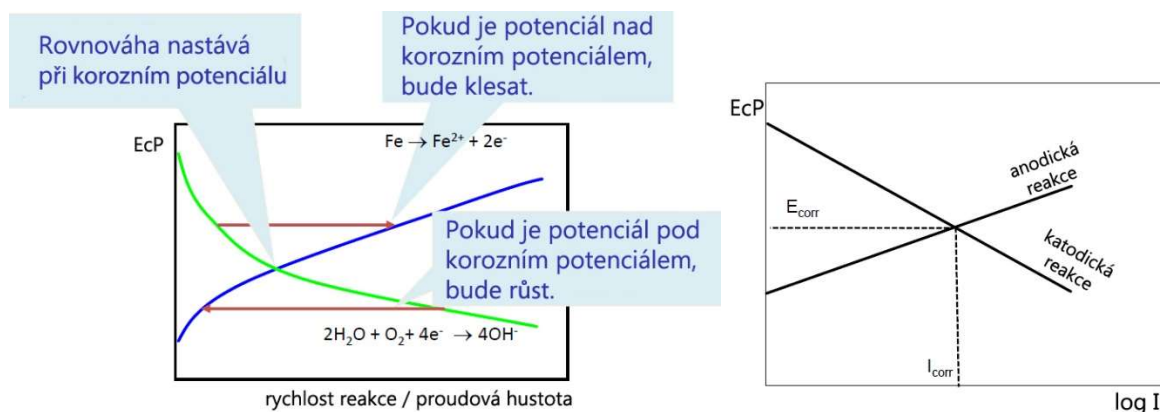
Jestliže probíhá katodická (redukční) a anodická (oxidační) reakce současně se stejnou rychlostí, tj. soustava článku není připojena k žádnému vnějšímu proudu, dochází k rovnováze elektrody s vlastními ionty v roztoku. Na elektrodě se v takovém případě ustavuje rovnovážný potenciál  $E_r$ , pro který platí vztah pocházející z Nernstovy rovnice:

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{|M^{z+}|} = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (9)$$

kde  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$  je molární plynová konstanta,  $T$  absolutní teplota v kelvinech,  $z$  počet vyměněných elektronů při elektrochemické reakci,  $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  je Faradayova konstanta a  $M^{z+}$  koncentrace (aktivita) iontů kovu v roztoku. Z druhé části rovnice je patrné, že rovnovážný potenciál je také spojen se změnou Gibbsovy energie  $\Delta G$ , tj. mírou termodynamické uskutečnitelnosti děje, která bývá definovaná známým vzorcem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (10)$$

kde  $H$  a  $S$  odpovídá entalpii a entropii. Z makroskopického hlediska neprobíhá při rovnovážném potenciálu  $E_r$  žádný děj, což je dáno tím, že rychlost oxidace je při tomto potenciálu stejná jako rychlost redukce, viz obrázek 12. Kov se rozpouští stejnou rychlostí, jako dochází k jeho zpětné redukci. Rychlost elektrochemické reakce je potom možné vyjádřit elektrickým proudem. Například při rovnovážném potenciálu je rychlost vyjádřena tzv. výměnnou proudovou hustotou [65].



Obrázek 12: Polarizační křivky – závislost potenciálu  $E_{cP}$  na rychlosti reakce (proudu v normálních a logaritmických souřadnicích).

Podmínky rovnováhy však nastávají zřídka, neboť vlastní ionty bývají v roztocích přítomny pouze v malém množství. Také průchodem proudu je každá elektroda vychylována z rovnováhy a mění se potenciál každé z nich [65]. Rovněž korozní produkty vedoucí k pasivaci (oxidy) mívají vyšší standardní potenciál, tedy by měly méně podléhat korozi [68]. Informace o pasivitě lze získat z tzv. polarizačních křivek (viz obrázek 12), které představují závislost potenciálu  $E_{cP}$  na proudu. V logaritmických souřadnicích potom závislost přechází na lineární (Tafelovo chování) [71]. Rozdíl mezi potenciálem každé z elektrod za průchodu proudu ( $E_i$ ) a jejím rovnovážným potenciálem ( $E_r$ ) je přepětí

$$\eta = E_i - E_r. \quad (11)$$

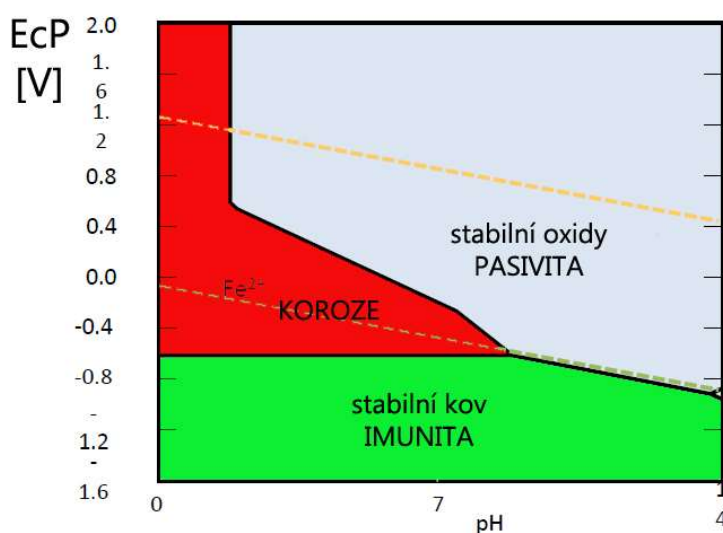
Přepětí je způsobeno pomalostí některého z dějů při přenosu náboje z elektrolytu do elektrody (nebo naopak) [65]. Napětí  $U$  nutné pro průchod proudu  $i$  mezi elektrodami v elektrolytu je dáno vztahem:

$$U = (E_{rA} - E_{rK}) + (E_i - E_r) + i l \rho_E, \quad (12)$$

kde je  $\rho_E$  měrný odpor elektrolytu a  $l$  je vzdálenost elektrod. Pravá strana vztahu se skládá ze tří členů. První člen je termodynamický – rozdíl rovnovážných potenciálů anody a katody, druhý je kinetický – rozdíl přepětí na anodě a katodě a třetí je odporový [65]. Při korozních

procesech se projevuje zvýšením odporu vliv nerozpustných korozních produktů, zvláště pasivní vrstvy.

Tvorbu korozních produktů zohledňují také diagramy  $E_{cP} - pH$  (Pourbaixovy diagramy, označení E-pH). Míra oxidačních schopností prostředí bývá vyjádřena tzv. redox potenciálem, což je měřitelná veličina na inertní, např. platinové elektrodě. Diagramy  $E_{cP}-pH$  vymezují při dané konstantní teplotě oblasti oxidační schopnosti prostředí a hodnoty pH, v nichž je termodynamicky stabilní buď kov (imunita), jeho kationty  $M^+$  až  $M^{2+}$ , příp. oxoanionty ( $MO_x^{z-}$ ) v roztoku (aktivita-koroze), nebo nerozpustné oxidy ( $M_xO_y$ ) či hydroxidy ( $M(OH)_x$ ) (pasivita) [65]. Diagramy  $E_{cP}-pH$  vznikly pouze podle literárních termodynamických údajů, za předpokladu chemické rovnováhy mezi všemi možnými složkami v systému kov-voda (případně kov – voda – další složka určité koncentrace) s použitím Nernstovy rovnice, součinů rozpustnosti tuhých produktů a Gibbsova fázového pravidla. Pokud by za míru termodynamické korozní odolnosti odpovídala velikost oblasti imunity a pasivity dohromady, pak lze dostat lepší pořadí kovů než v Beketovově řadě. Oblast stability vody překrývá svou imunitou pouze zlato, ovšem pokud by bylo do prostředí přidáno komplexotvorné činidlo, např. kyanidy, posunula by se hranice oblasti imunity výrazně k nižším potenciálům. Druhý nejodolnější kov je tantal, ale jeho odolnost je založena na zcela odlišné příčině, neboť celá oblast stability vody je překryta pasivitou. Pourbaixův diagram pro železo je vyneseno na obrázku 13. Železo je teoreticky použitelné díky pasivitě v oblasti stability vody, nelze jej ale používat v kyselém prostředí. V případě  $E_{cP}-pH$  diagramů je nutné se zmínit také o tom, že diagramy jsou pouze pro dané prvky a neříkají nic o rychlosti korozních reakcí, což je pro použití kovů z korozního hlediska rozhodující kritérium. Další složky mohou významně ovlivnit oblasti stability tvorbou dalších nerozpustných produktů nebo naopak vytvářením rozpustných komplexů, které zásadně posunují rovnováhy.



Obrázek 13: Pourbaixův diagram  $E_{cP} - pH$  pro železo.

Aby jedna z reakcí byla dominantní, je nutné provést polarizaci, tj. odchýlení elektrodeového potenciálu od rovnovážné polohy. Vzhledem k tomu, že povrch kovu není nikdy zcela homogenní, tak dílčí anodická a katodická reakce probíhají přednostně na určitých místech povrchu. Po anodické reakci, která odpovídá oxidaci kovu, u oceli konkrétně železa, tyto ionty potom vstupují do hydrolyzy:





kde se produkují vodíkové ionty, které okyselují vodní prostředí u čela trhliny a zároveň mohou být absorbovány a transportovány do oblastí, ve kterých vyvolávají zkřehnutí. Tímto způsobem dochází ke společnému uplatnění mechanismů anodického rozpouštění a vodíkového zkřehnutí. Nutno upozornit, že "dvojmocný" kation  $Fe^{2+}$  je na vzduchu s ohledem na oxidaci nestabilní a spontánně přechází na  $Fe^{3+}$  čili rez. Pro uchování  $Fe^{2+}$  musel by být okolo inert nebo vakuum, ne kyslík.

Na závěr této kapitoly by bylo vhodné zmínit, že koroze je vždy nežádoucí jev a snahou je ji potlačit na minimum. Je důležité si uvědomit, že v tomto případě je poškození kovu nevratné a protikorozi ochranou se kov neopraví ani nezacelí. Příroda směřuje k energeticky výhodnějšímu stavu a neuspořádanosti, takže protikorozi ochrana má význam pouze preventivní. V protikorozi ochraně se volí postupy podle příznaků a příčin [67]. Pro každý způsob použití může řešení vedoucí k zabránění koroze být různé, jako například přidání inhibitorů, odstranění solí, snížení obsahu kyslíku, zvolení nižší teploty, změna kovu, manipulace s *pH*, či aplikace katodické protekce [71]. Problematika obecně také souvisí s přechodovými svary, které jsou náchylné na korozi, zejména vlivem tepelně ovlivněné zóny, kde dochází ke zkřehnutí a zvýšení citlivosti na korozní praskání. Nutno podotknout, že takových svarů se nachází v reaktoru velké množství. Nicméně vzhledem k obsáhlosti dané problematiky se disertační práce tímto nemůže nezabývat a v daném směru se tak nabízí prostor pro případnou další výzkumnou činnost.

## 2.6 Korozní praskání pod napětím (SCC)

Termín praskání vlivem prostředí nebo také praskání vyvolané prostředím jako český ekvivalent termínu „Environmentally Assisted Cracking“ (EAC) v sobě dle [72] zahrnuje vznik a rozvoj poškození vlivem prostředí při působení tahového namáhání bez rozlišení druhu zatěžování (tj. konstantního, rostoucího, cyklického, proměnného atd.) a bez rozlišení druhu prostředí. V případě cyklického namáhání s tahovou složkou se ale spíše používá termín korozní únava. Jak bude dále uvedeno, složka statického tahového napětí může vznikat i v důsledku vnitřního pnutí.

Podle [73] je nutné se danou problematikou zabývat při určování spolehlivosti většiny komerčních zařízení a aplikací, které jsou řízeny interakcemi mezi konstrukčními materiály, chladicím prostředím a provozním namáháním. V důsledku tvrzené povrchové / podpovrchové vrstvy indukované během výrobního procesu již došlo v minulosti k praskání vlivem prostředí u komponent jak varných vodních reaktorů (BWR), tak i tlakovodních vodních reaktorů (PWR) [74, 75]. Degradace EAC se může vyvíjet v provozních podmínkách během 20-30 let [76]. Z tohoto důvodu je potřeba studovat vliv pomocí urychleného testování v laboratoři. Testy mohou být urychleny několika faktory, především zvýšením teploty, úrovní napětí, chemií prostředí, rychlostí deformace anebo dynamikou procesu.

Termín praskání koroze za/pod napětím (m) odpovídá anglickému názvu „Stress Corrosion Cracking“ (SCC). V literatuře [71] bývá používán i termín „stress corrosion“, tedy napěťová koroze. V textu dále bude o daném jevu hovořeno jako o korozním praskání. První významnější setkání s touto problematikou nastalo v polovině 19. století v Indii s použitím mosazi tvářené za studena. Britská armáda řešila praskání vojenských nábojnic (viz obrázek 14) v důsledku rozkladu amoniaku z koňského hnoje [77]. Korozní praskání je charakterizováno snížením deformační práce nutné k porušení materiálu oproti namáhání v inertním prostředí [67]. Jedná se o kombinované působení tahového napětí a korozního prostředí, které vede

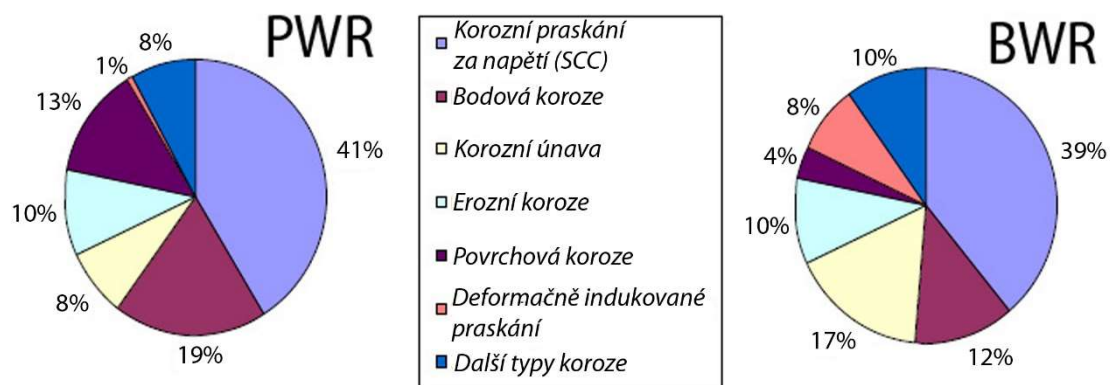
k praskání a křehkému lomu konstrukčních materiálů. Porušení má křehký charakter, přestože kovová slitina vykazuje celkově houževnaté chování [78, 79]. Navíc SCC se obvykle vyznačuje velmi dlouhou inkubační dobou, například u austenitických nerezových ocelích nedošlo k iniciaci pro vzorky s reverzním U-ohybem (RUB) testované v primární vodě při 345 °C po dobu 5 000 hodin a až 11 500 hodin při 360 °C [80]. Do konce 90. let se běžně předpokládalo, že aplikované napětí, kromě zbytkových napětí potřebných pro SCC, musí být relativně vysoké, kolem meze kluzu slitiny. Avšak ukazuje se, že úroveň aplikovaného tahového napětí požadovaného pro zahájení a šíření trhlin může být mnohem nižší, než se původně věřilo, např. i pouze polovina meze kluzu [79]. Navíc tvářením za studena CW (cold work) dochází, vlivem heterogenního rozložení napětí na mikroúrovni a vnesením zbytkové residuální napjatosti, k poklesu této hodnoty [79]. Dokonce i samotné tvářením za studena by mohlo stačit k vyvolání korozního praskání, a to i bez aplikovaného tahového napětí. SCC běžně vede k poškození jaderných elektráren [81]. Navíc pokud se uvolňují hořlavé plyny, jako je vodík, nelze vyloučit požáry a dokonce ani výbuchy.



Obrázek 14: Příklad korozního praskání v mosazi způsobené čpavkem. [77]

Trhliny často vycházejí z místa lokálního porušení pasivní vrstvy (např. bodové koroze) a šíří se ve struktuře kovu buď po hranicích zrn (interkrystalicky) nebo napříč zrny (transkrystalicky). Směr šíření by měl být kolmý na aplikované tahové napětí [78]. Většina korozivzdorných ocelí je citlivá na korozní praskání v roztocích obsahujících chloridové ionty. Zatímco mosazi jsou obzvláště náchylné k SCC, když jsou vystaveny amoniaku. Z porovnání definic je možné vyvodit závěr, že oba termíny EAC a SCC jsou ekvivalentní.

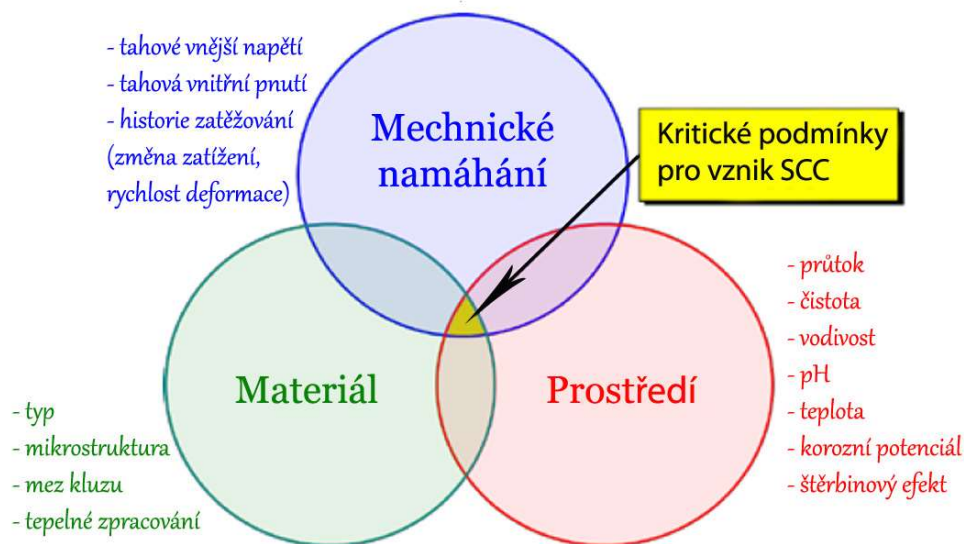
Tento typ degradace materiálu patří mezi nejvýznamnější v případě komponent vodou chlazených bloků jaderných elektráren (viz obrázek 15), kde tahová napětí vznikají od vnějších namáhání nebo vnitřních pnutí. Korozní praskání v primárním okruhu může nastat v podstatě vlivem vysokých provozních teplot a přítomností čisté vody s vodíkem. Proto se mezi praskání vyvolané prostředím často řadí i vznik trhlin a lomů na zatíženém materiálu při praskání vyvolaném vodíkem [67]. K rozlišení mezi druhy praskání vyvolaného prostředím přispívá hodnocení trhlin a lomové plochy i podmínek vzniku. Právě plynný vodík podporuje proces korozního praskání a bude o tom napsáno v dalších kapitolách. Praskání se může potom iniciovat na hladkých površích bez přítomnosti již dříve existujících vad, jako jsou například důlky, mezikrystalové penetrace nebo mechanické vady.



Obrázek 15: Rozdělení procesů porušení komponent jaderných elektráren typu PWR a BWR v Německu v letech 1968 – 2001. [82]

V úvodních definicích chybí ještě jedna nutná složka, která vede ke vzniku korozního praskání, a to je interakce citlivosti materiálu. Potom tedy dochází k jevu EAC nebo SCC, jak je znázorněno na obrázku 16, dosáhne-li určité kritické úrovně (mezních hodnot) současné působení (synergická interakce) 3 činitelů [70]:

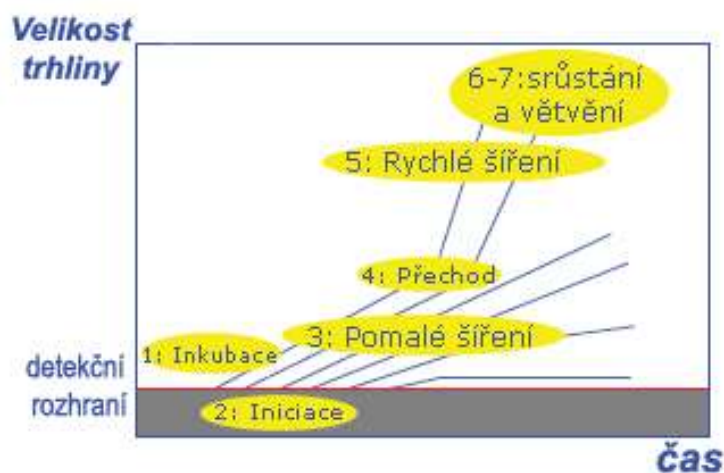
- vlastnosti materiálu (chemické složení, struktura, mechanické vlastnosti),
- úroveň napětí (vnější zatížení a jeho historie včetně vnitřních pnutí),
- vlastnosti prostředí (působení na exponovaný materiál, složení, teplota, tlak apod.).



Obrázek 16: Faktory, jejichž společné působení vede k iniciaci korozního praskání pod napětím (SCC).

Z této definice vyplývá, že všechny kovy a jejich slitiny mohou být citlivé ke koroznímu praskání. Některé materiály, které jsou prakticky inertní v určitém korozivním médiu, se při aplikaci napětí stávají korozně náchylnými [78]. Součásti bývají často předdimenzované vůči aplikovanému vnějšímu zatížení, a přesto k porušení korozním praskáním dochází vlivem zbytkových pnutí. Ty mohou vznikat v důsledku výrobních technologických procesů. Lze je odstranit žíháním a pomalým, rovnoměrným ochlazováním. Korozní praskání může mít charakter interkrystalický nebo transkrystalický, v některých případech mohou nastat oba

typy lomů současně, navíc se charakter růstu trhlin může měnit v závislosti na prostředí, kterému je materiál vystaven [70]. Mezi hlavní faktory ovlivňující chování SCC nerezových ocelí v prostředí lehkovodných reaktorů patří chemie vody, teplota testování, stupeň a způsoby předpětí a povrchové elektrochemické charakteristiky nerezových ocelí [80]. Korozní praskání je proces rozdělený do několika fází, jak je uvedeno na obrázku 17. Po inkubační době, která může trvat stovky až tisíce hodin, mohou na povrchu vzorku vzniknout krátké praskliny. Trhliny jsou detekovány pouze tehdy, když je jejich velikost větší než prahová hodnota detekce použité metody a iniciační fáze je proto rozložena v čase. Po iniciační fázi se trhliny šíří v pomalém režimu až tisíce hodin, poté v režimu rychlého šíření, kde se rychlost nejhlubších trhlin zvyšuje alespoň o řád [77]. Rychlost nejkratších trhlin (sekundárních trhlin) se zpomaluje a může se dokonce zastavit, pokud je hustota trhlin dostatečně vysoká. K přechodu mezi dvěma režimy šíření dochází, když je faktor intenzity napětí  $K$  větší než kritická hodnota zvaná  $K_{ISCC}$ . V případě vysokých hustot trhlin se mohou trhliny začít spojovat, což zvyšuje rychlost šíření trhlin, a může dramaticky zkrátit dobu do selhání součásti.



Obrázek 17: Fáze korozního praskání. [77]

Jako nejlepší ochrana proti tomuto typu korozního poškození je snížení napjatosti pod prahovou hodnotu, pod kterou již nedochází k iniciaci trhlin. Právě proto je důležité materiály testovat a nalézt prahové hodnoty pro dané aplikace. Lze také nalézt informaci, že růst korozních trhlin je proces aktivovaný teplotou, který sleduje Arrheniovu rovnici:

$$k = A e^{-Q/RT}, \quad (14)$$

kde figuruje aktivační energie ( $Q$ ),  $k$  je rychlostní konstanta,  $A$  frekvenční faktor,  $R$  plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota v Kelvinech. Například pro niklovou slitinu Alloy 690 s 30 % tvářením za studena (CW – cold work) byla ve studii [83] uvedena běžně přijímaná hodnota aktivační energie 135 kJ/mol v prostředí podkritické vody. Jak vyplývá z předchozích kapitol, tato práce se bude zaměřovat na korozní praskání při teplotách podkritické a superkritické vody. To, jestli jsou hodnoty aktivační energie pro obě prostředí stejné, je stále diskutabilní. Podle [83] existují studie, které navrhují, že mechanismy poškození jsou stejné, ale také studie, které vykazují rozdílné oxidické struktury a morfologie. Ve studii [84] je zmíněno, že hlavní mechanismus korozního praskání souvisí s teplotní aktivací o energii v rozmezí 64–100 kJ/mol. Vliv teploty na SCC materiálů jaderných zařízení, zejména austenitických nerezových ocelí a slitin na bázi niklu, byl zkoumán již více než čtyři desetiletí. Stále však zůstává řada nejednoznačností kvůli složitosti mechanismu SCC. Nejednoznačnost

Ize spatřovat i v různě uvedených výsledcích, ze kterých lze vybírat. Například je uvedeno, že maximum SCC nastává při teplotách kolem 200 °C, zatímco jiné výsledky uvádějí monotónní zvýšení s teplotou, nebo že rychlost růstu trhliny se zvyšuje s nárůstem teploty v rozmezí 250–320 °C a zpomaluje se při teplotách nad 330 °C [84]. Panuje zde tedy značná rozdílnost a je potřeba získávat v tomto směru další experimentální poznatky. Například jiný úhel pohledu na iniciaci je uveden v [80], kde práh mikrotvrdosti 250 HV<sub>0,1</sub> je nezbytný pro iniciaci trhlin pro nerezovou ocel v primární vodě PWR během zkoušek tahem s konstantní rychlostí prodloužení a iniciace odpovídá aplikovanému napětí ~ 430 MPa.

Jak bylo výše zmíněno, směr šíření by měl být kolmý na aplikované tahové napětí [78]. U tenkostěnných komponent (např. teplosměnné trubky parogenerátoru) stádium iniciace obvykle představuje převážnou část životnosti. Pokud jsou ovšem v materiálu již přítomné vady např. z výroby a dalších technologických procesů, bývá stádium iniciace zcela potlačeno a životnost je určena odolností vůči subkritickému růstu makrotrhliny [70]. Pro systém ocel – vodní prostředí existují dva základní mechanismy subkritického růstu trhliny v důsledku korozního praskání:

- 1) anodické rozpouštění na čele rostoucí trhliny,
- 2) vodíkové zkřehnutí mikroobjemu materiálu před čelem rostoucí trhliny.

Oba mechanismy mohou působit současně a nelze je vzájemně jednoznačně oddělovat. Důvodem je uvolňování atomů vodíku při hydrolyze iontů železa při anodickém rozpouštění [70]. Odlišné složení vodního prostředí v objemu celého roztoku oproti okolí čela trhliny je jednou z hlavních příčin korozního praskání. Makrotrhlinka je definovaná vysokým poměrem délky k šířce a představuje tak stíněný prostor s omezenou možností cirkulace a obnovy roztoku. Uvnitř trhliny dochází ke zvýšení koncentrace nečistot, a tím i ke zvýšení agresivity prostředí. Rychlost růstu trhliny mechanismem anodického rozpouštění lze vyjádřit pomocí Faradayova zákona jako úbytek množství kovu rozpouštěného na čele trhliny:

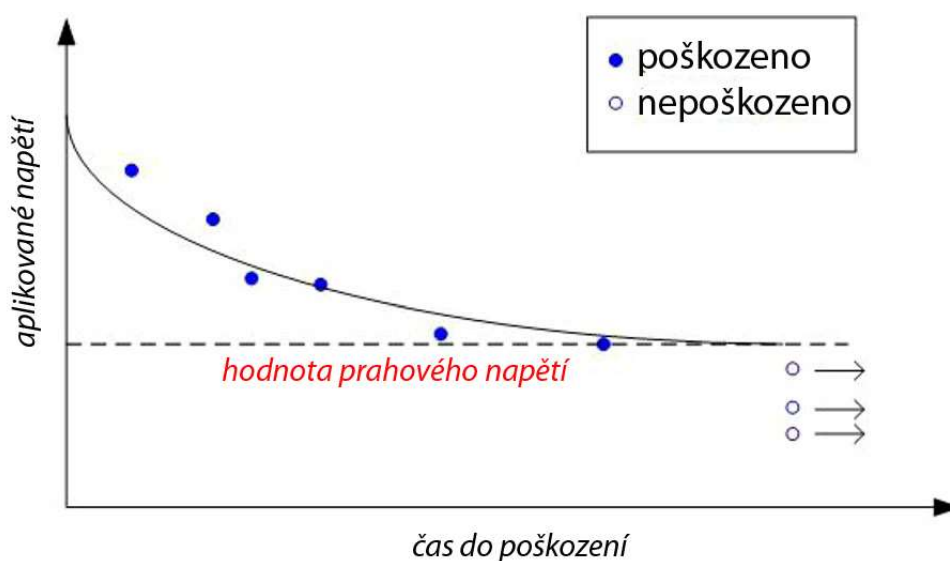
$$DR = \frac{m}{t} = i \cdot \frac{a_w}{\rho \cdot z \cdot F}, \quad (15)$$

kde  $DR$  je rychlost rozpouštění,  $m$  je hmotnost,  $t$  je čas,  $i$  je proudová hustota, tj. proud prošlý jednotkou plochy,  $a_w$  je atomová hmotnost,  $\rho$  je hustota,  $F$  je Faradayova konstanta ( $9,6485 \times 10^4$  C.mol<sup>-1</sup>) a  $z$  je počet elektronů zapojených do anodické reakce. Jinak řečeno: hmotnost látky spotřebované nebo vzniklé v soustavě je úměrná prošlému náboji a hmotnosti těchto látek jsou při průchodu proudu stejného náboje v poměru chemických ekvivalentů [65].

Rychlost deformace na čele trhliny rozhoduje o četnosti porušování oxidického filmu na čele trhliny. Tím ovlivňuje kinetiku růstu trhliny. Při nízkých rychlostech deformace se ochranný film stačí rychle obnovovat a růstu trhliny v důsledku korozního praskání nedochází. Při vyšších rychlostech deformace klesá čas do porušení oxidického filmu a roste doba, po kterou je obnažený povrch kovu vystaven koroznímu prostředí. Oproti zkoušení na vzduchu, kdy je další růst trhliny závislý na dodávání dalšího vnějšího napětí, může se korozní trhlinka šířit i při konstantním napětí. Podmínkou však je, že byla překročena hodnota prahového faktoru intenzity napětí. K porušování oxidického filmu a růstu trhliny pak dochází tím, že na čele trhliny může vznikat creep, nebo gradientem plastické deformace, anebo se ochranný film pomalu rozpouští v agresivním prostředí.

Jak je uvedeno v článku [85], přestože se zvýšila spolehlivost jaderných elektráren, výkonovou a provozní použitelnost elektrárny i nadále výrazně ovlivňuje korozní praskání

(SCC). Zaznamenané jsou případy degradace SCC slitin na bázi niklu, používaných v tlakovodních reaktorech (PWR), za studena tvářených (CW) austenitických nerezových ocelí (ASS – Austenitic Stainless Steels) a odlišných (disimilar) kovových svarů ve varných vodních reaktorech (BWR) a případy SCC s asistovaným ozářením [85]. Proto je spolehlivá predikce chování SCC daných materiálů s různými povrchovými úpravami považována za velmi důležitou pro dlouhodobý provoz stávajících elektráren, stejně tak i vývoj zmírňujících (mitigation) metod zabránění SCC. V minulých desetiletích byl výzkum SCC chování primárně zaměřen spíše na růst trhlin než na iniciaci, částečně proto, že iniciační studie jsou extrémně náročné i z hlediska času. Nicméně šíření trhlin je podmíněné inicializací trhlin, proto se tento prvek stává klíčovým pro stanovení doby selhání / poškození a pro bezpečnou a ekonomickou výrobu jaderné energie. Doba do selhání / poškození je určena jako funkce aplikovaného napětí podle obrázku 18.



Obrázek 18: Závislost času poškození na aplikovaném napětí a definice prahového napětí.

Čím je hodnota aplikovaného napětí nižší, tím se prodlužuje čas do poškození. Pod určitým hraničním kritickým napětím, které se nazývá tzv. prahové napětí, by k poškození nemělo dojít. Nalezení této hodnoty bývá velice náročné, protože čas do poškození může být extrémně dlouhý. Například korozní praskání v primární vodě (PWSCC) u slitin na bázi niklu může trvat déle než 10–20 let [85]. Proto je cílem vyvinout zrychlenou zkušební metodu pro posouzení zahájení SCC. Zrychlená zkušební metoda by měla sloužit ke zjištění prahových hodnot tahového napětí pro iniciaci trhlin v příslušných prostředích. Zkušební metoda by navíc měla umožnit zkoumání různých parametrů, které ovlivňují náchylnost materiálu k SCC, jako je teplota, deformace/rychlost deformace, povrchová úprava a drsnost, stejně jako mikrostruktura materiálu. Možnou technikou zrychleného testu k identifikaci prahového napětí v jednom testu je použití zúženého (tapered) vzorku v tahu. První vzorek takového tvaru byl použit již v roce 1978 [85]. U zkušební metody se zúženým vzorkem je kovový vzorek proměnlivého průřezu vystaven danému prostředí. Současně se na vzorek aplikuje konstantní nebo proměnlivé zatížení. Cílem je určit vztah mezi aplikovaným zatížením a prvními povrchovými trhlinami, což pak může souviset s tzv. prahovou hodnotou napětí pro iniciaci SCC. Hlavní výhodou použití zúžené geometrie tapered vzorku je to, že v jediném testu se získá gradient napětí přes měřenou délku, a proto lze v rozumném časovém rámci stanovit hodnotu prahového napětí pro zahájení SCC. Lze použít jak ploché vzorky, tak s kruhovým průřezem.

V [85] bylo ukázáno, že mezi naměřenými prahovými hodnotami napětí u obou typů zúžených vzorků byl pouze minimální rozdíl. Nicméně jednou z hlavních výhod plochého zúženého vzorku je lepší vyhodnocení po testu a možnost sledovat 2 různé zpracování povrchů např. leštěného a broušeného. Právě zpracování povrchu představuje jeden z urychlujících faktorů, neboť trhlinka vždy začíná na povrchu. Vzhledem k tomu, že v životnosti součásti, která je náchylná k SCC, dominuje hlavně iniciační fáze [80], je třeba věnovat větší pozornost předprovozním podmínkám, včetně výroby komponent, výroby a povrchové kontaminace, které silně ovlivňují iniciační fázi. Povrchové vady, které vznikly při obrábění a broušení, mohou snadno vést ke koncentraci agresivních iontů a mohou působit jako místa nukleace trhlin. Avšak v primárním okruhu PWR, kde je chemie vody méně agresivní než voda BWR [80], protože je pečlivěji řízena, může při zahájení SCC hrát ještě důležitější roli povrchová úprava. Bez ohledu na chemii vody se trhliny vždy začínají vytvářet na zpevněném povrchu a poté se šíří do substrátu [80]. Obrábění je obvykle poslední fází výroby a při odstraňování materiálu může být k povrchu zavedena silně deformovaná vrstva se zbytkovým tahovým napětím, které může urychlit iniciaci SCC. Interakce s např. obráběcím nástrojem zanechává stopy po obrábění na kovovém povrchu, které mohou působit jako mikroskopické koncentrátoři napětí. Některé operace povrchových úprav se často provádějí na jaderných součástech po obrábění, nicméně deformovanou vrstvu téměř nikdy nelze zcela odstranit.

Ovšem vzhledem ke zkosenému tvaru, je kromě gradientu napětí také získán gradient rychlosti deformace, neboť rychlost deformace závisí na průřezu. To znamená, že deformace a rychlost deformace se během zkoušky mění jako funkce času a polohy podél měřicí základny vzorku. Proto se pracuje s termínem nominální rychlost deformace (rychlost prodloužení, případně posunutí nebo posunu, z angl. displacement), která je vztažena k měřicí základně vzorku. Předpokládá se, že extrapolace na velmi nízkou („téměř statickou“) nominální rychlost deformace by se podobala prahové hodnotě „konstantního zatížení“, tj. prahové hodnotě napětí, která je nezávislá na rychlosti deformace.

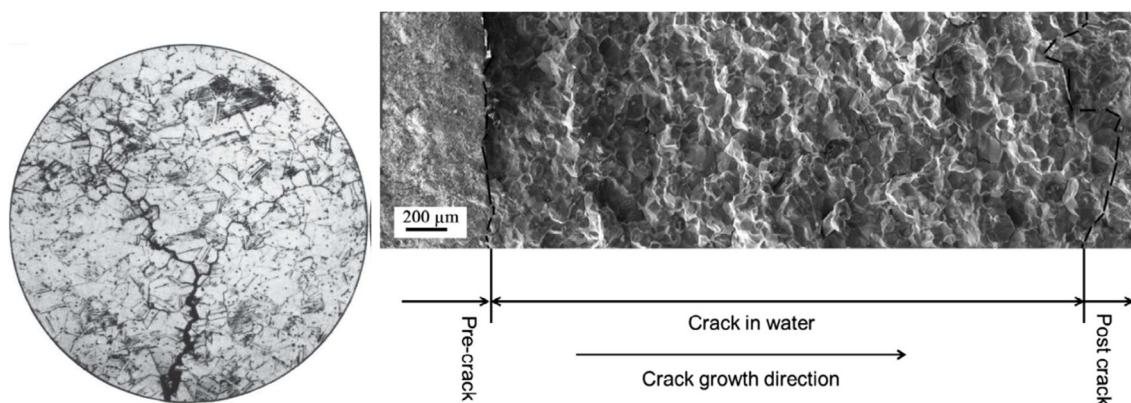
Stanovení prahového napětí je potom získáno ve dvou krocích. Maximální síla je získána z tahového diagramu a hodnocením povrchu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) je získána pozice poslední korozní trhliny. Určení poslední trhliny podél zúžené měřicí délky vzorku může být značně subjektivní záležitostí, proto je třeba vždy definovat použitou metodu. Například v [85] byla po stanovení lokace poslední korozní trhliny použita původní plocha průřezu dané lokace. Hodnota prahového napětí se potom vypočítá podílem maximální síly a průřezu poslední korozní trhliny. Proto nalezení objektivní, reprodukovatelné a univerzální metody pro stanovení prahového napětí se stává výzvou nejen této práce.

Z reference [85] je možná dále uvést následující důležité poznatky. Pokles prahových hodnot souvisí s rostoucí teplotou a s klesající rychlostí deformace. Při porovnání interakce povrchů ve vodním prostředí byla broušená strana, pochopitelně z důvodu větší členitosti / drsnosti, více oxidována než leštěná. Proto leštěné povrchy vykazují vyšší hodnoty prahového napětí, a tedy nižší tendenci k iniciaci SCC než povrchy broušené. Avšak tento rozdíl se zmenšuje směrem s rostoucí teplotou.

## 2.7 Mezikrystalové korozní praskání pod napětím (IGSCC)

Jelikož kovy a jejich slitiny jsou tvořeny ze zrn, které jsou ohraničeny hranicemi, bývají často hranice místem hromadění defektů, segregací nečistot a druhých fází, a tedy obecně místem koncentrátorů napětí (z angl. stress raisers). Tím může docházet k šíření trhliny právě podél

hranic zrn, jak zachycuje obrázek 19. Hranice zrn jsou zvláště reaktivní a slabší z hlediska odolnosti proti korozi, takže v některých případech může dojít k lokalizované korozi, nazývané mezikrystalová (intergranulární) koroze. Jedná se o formu nerovnoměrného korozního napadení. U korozivzdorných ocelí bývá způsobena snížením obsahu chromu v bezprostřední blízkosti hranic zrn, pod hranici snadné pasivovatelnosti. Lokální snížení obsahu chromu v korozivzdorných ocelích pod hranici snadné pasivovatelnosti 12 % [86] vzniká precipitací karbidů s vysokým obsahem chromu na hranicích zrn při ohřevu v kritické teplotní oblasti, např. při svařování [67, 87]. Podle [67] oblasti ochuzené o chrom korodují v agresivním prostředí přednostně. Zrna ztrácejí soudržnost a materiál mechanickou pevnost, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně.



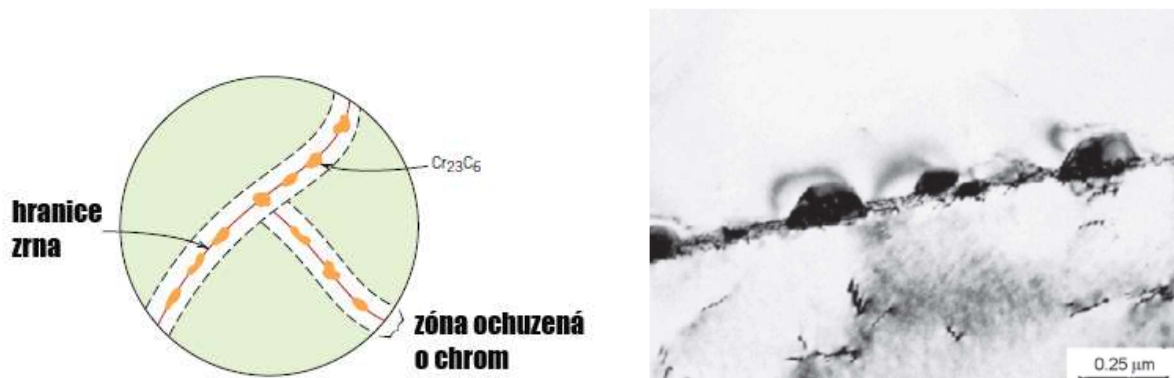
Obrázek 19: Intergranulární trhliny v mosazi [78] a typický intergranulární lomový povrch oceli AISI 316L s 20 % tvářením za studena (cold work) v prostředí PWR. [81]

V přítomnosti tahového napětí způsobuje tento typ korozního napadení tzv. mezikrystalové korozní praskání pod napětím (IGSCC, z anglického intergranular stress corrosion cracking), které bývá spojené s křehkým lomem. Tento typ koroze je obzvláště převládající u některých nerezových ocelí. Předpokládá se, že tepelné zpracování umožňuje tvorbu malých částic precipitátů (sraženin) karbidu chromu ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) reakcí mezi chromem a uhlíkem v nerezových ocelích [78]. Tím vzniká na hranicích zóna, která je ochuzená o chrom a z toho důvodu je křehká. Ukázka takového procesu je zachycena na obrázku 20. Jako možnost ochrany se jeví vysokoteplotní tepelné zpracování, při kterém jsou všechny částice karbidu chromu znovu rozpuštěny. Této podmínky je dosaženo tepelným zpracováním zvaným solubilizace, která spočívá v následujícím tepelném cyklu: při udržování teploty 1050 °C po dobu 1 hodiny na tloušťku 1 palce (25,4 mm) se karbidy rozpouštějí a uhlík solubilizuje v kovové matici, poté následuje rychlé ochlazení, aby se zabránilo opětovnému vytvoření karbidů [86]. Další možností je snížení obsahu uhlíku pod 0,03 hmotnostní %. V takovém případě se tvorba karbidů několika násobně zpomaluje [86]. Také legování nerezové oceli s jiným kovem, jako je niob nebo titan, který má větší tendenci tvořit karbidy než chrom, takže Cr zůstává v pevném roztoku, se může jevit jako vhodné opatření.

Chování niklových slitin v rámci IGSCC ve vodě s vysokou čistotou nebo v primárním chladicím prostředí reaktoru pod tlakem při teplotách vyšších než 360 °C začalo být intenzivně zkoumáno od první zprávy o této problematice v roce 1959 [19]. Mnoho vědců uvedlo, že odolnost niklových slitin vůči IGSCC velmi úzce souvisí s přítomnými specifickými mikrostrukturálními podmínkami. Tepelné úpravy materiálů, které mají velkou velikost zrn a vysrážené karbidy na hranicích, obvykle vedou ke zlepšení odolnosti vůči IGSCC v prostředí čisté a primární vody [19]. Precipitace karbidů na hranicích zrn může být indukována tepelným



zpracováním po žíhání 15 hod. při 704 °C [19]. Z výsledků lze vyčíst, že závislost iniciace IGSCC je dána tzv. náchylností (z anglického susceptibility) ke koroznímu praskání a souvisí zejména s tepelným zpracováním a s používanou teplotou. Je všeobecně přijímáno, že tzv. zcitlivění (sensitization) může významně zvýšit náchylnost materiálů k SCC ve vodě o vysoké teplotě v důsledku úbytku Cr na hranicích zrn. Tento proces je předpokladem pro mezikrystalovou korozi v mírně agresivním nebo silně oxidujícím prostředí [86]. Obecně austeniticko-feritické oceli mají dobrou odolnost proti zcitlivění, zatímco niklové superslitiny nikoli [86]. U austenitických ocelí dochází k zcitlivění při vystavení teplotám mezi 400 až 800 °C, přičemž kromě stupně tváření za studena, může tyto teploty snížit i růst již existujících karbidů [83]. Dochází ke srážení karbidů chromu na hranicích zrn a jelikož je karbid chromu obohacen chromem (poměr chromu k uhlíku je 16: 1 hmotnostně), toto srážení vyčerpává chrom v blízké matici z 18 % - což je typické pro nejběžnější použití nerezových ocelí – až pod 12 %, což pak ohrožuje mez pasivity [86]. Efekt zcitlivění lze snížit redukcí obsahu uhlíku do stavu nízkouhlíkové nerezové oceli, stabilizačními prvky, jako je niob a titan a vytvořením hydrogenovaného vodního prostředí (HWC – hydrogenated water chemistry).



Obrázek 20: Mechanismus mezikrystalové koroze [78] a vysrážené precipitáty  $M_{23}C_6$  pozorované na hranici zrna austenitické nerezové oceli pomocí transmisní elektronové mikroskopie. [88]

Ve studii [83] bylo zjištěno, že v prostředí vody o teplotě 360 °C dochází k mírnému zcitlivění (DOS – degree of sensitization, stupeň zcitlivění odpovídal cca 3 %), při parametrech superkritické vody již stupeň zcitlivění odpovídá 30 % a souvisí s úbytkem chromu v blízkém okolí hranic zrn – v případě slitiny Alloy 690 bylo objemové množství Cr 29,3 %, v okolí hranic v prostředí vody 360 °C (20 MPa a 26 ml/kg  $H_2$ ) bylo množství Cr 22 % a v superkritické vodě potom Cr  $\approx$  11 %. Za zmínku stojí, že obecně dochází k úbytku Fe a Cr v důsledku vyšší selektivní oxidace, než je u Ni, což má za následek vyčerpání Fe, Cr a obohacení Ni před čelem trhliny. Rychlosti růstu korozních trhlin byly významně ovlivněny objemovou koncentrací Cr nebo úrovní Cr na hranici zrn a byly pozorovány vyšší rychlosti růstu trhliny CGR (crack growth rate), když hladina Cr klesla pod prahovou hodnotu. Přijímané mechanismy SCC ve vodě jsou modely praskání filmu a vnitřní oxidace. Se snižujícím množstvím Cr má oxid na čele trhliny niklových slitin tendenci měnit se z více stabilního spinelu  $NiCr_2O_4$  nebo korundu  $Cr_2O_3$  na typ  $NiO$  [83], u kterého je pravděpodobnější lom vlivem vnějšího napětí.

Dle [17] byla v průběhu let navržena řada mechanismů pro IGSCC, jako je skluzová oxidace, lokalizovaná plasticita se zvýšenou koncentrací vodíku, plasticita zvýšená korozi, zvýšená pohyblivost povrchu a tvorba bublin. Z těchto mechanismů byla úspěšně použita skluzová oxidace jako základ pro predikci praskání u komponent BWR z nerezové oceli. Skluzová oxidace je založena na periodickém praskání povrchového filmu slitiny v důsledku deformačního nahromadění, kterému je vystavena odkrytá podpovrchová část. Poté, buď

rozpuštěním, nebo oxidací, se holý kov odstraní, což vede k prodloužení trhlin, dokud se povrch znovu nepasivuje. Ovšem tato interpretace modelu oxidace skluzu se však nezdá být konzistentní s experimenty v tlakové vodě. V roce 1993 bylo navrženo, že k IGSCC by mohlo docházet podobným způsobem jako je vnitřní oxidace [17]. Vnitřní oxidace představuje tvorbu oxidových částic méně ušlechtilé legující složky v důsledku vnitřní difuze kyslíku. Je obecně spojená s vysokými teplotami nad 800 °C, kde probíhá objemová difuze kyslíku relativně rychle. Při poklesu teploty dochází i k poklesu objemové difuze. Naopak význam difuze na hranicích zrn se zvyšuje, což podporuje difuzi kyslíku podél hranic zrn. Tvorba vnitřních oxidů se změní z rovnoměrně rozložených částic v celé slitině na diskrétní, ale těsně rozložené oxidové částice podél hranic zrn. Příkladem je vytvoření křehké vrstvy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  podél hranic zrn, která se periodicky láme pod napětím, což vede k intergranulárnímu poškození. Pro odlišení od vysokoteplotního jevu se potom pro tento nízkoteplotní jev používá označení selektivní vnitřní oxidace (SIO – selective internal oxidation).

Závislost na přístupu kyslíku pro difuzi podél hranic zrn, ovlivňuje vytvoření ochranného povrchového filmu. Vysoké korozní potenciály odpovídají vytvoření ochranného povrchového filmu, který snižuje pronikání kyslíku. Nejvýznamnější koroze se potom soustředí na přechodu rovnováhy mezi Ni/NiO, kde lze očekávat vznik trhlin. Tvorba částic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  je možná pro všechny parciální tlaky kyslíku primární vody, zejména tam, kde se netvoří povrchový oxid NiO. Pro daný typ modelu selektivní vnitřní oxidace hovoří i odhadovaná aktivační energie pro difuzi kyslíku  $164 \text{ kJ/mol}$ , která je téměř shodná s typickou hodnotou aktivační energie pro IGSCC [17].

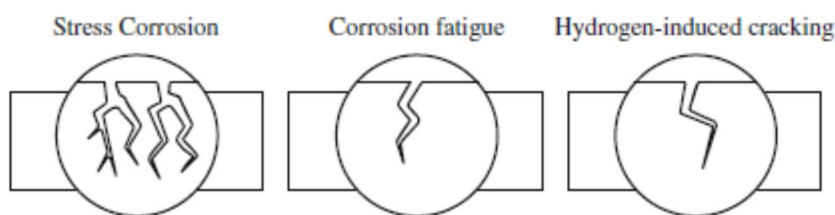
Teoreticky, je IGSCC tedy jev zahrnující synergickou kombinaci náchylnosti slitiny (obsah niklu a chrómu, obsah uhlíku a křemíku, tvářenosti za studena, cesta deformace, hranice zrn, velikost zrna a vedlejší prvky), agresivního prostředí (teplota, potenciál a obsah rozpuštěného vodíku, kyselina boritá, hydroxid lithný a  $\text{pH}$ ) a napjatosti (napětí nebo deformace nebo rychlost deformace). Oproti mezikrystalovému koroznímu praskání jsou známé také případy, kdy dochází k transkrystalovému praskání (TGSCC). TGSCC se vyskytuje ve slitinách s vysokým obsahem železa pouze ve vodě obsahující chloridy [77]. Dalším příkladem takového chování mohou být křemíkové duplexní nerezové oceli, například A078 [85]. Důvodem je, že Si je nejen obohacen na hranicích zrn, ale je přítomen v celé oceli, takže nedochází k selektivnímu oslabení hranic zrn.

## 2.8 Vliv vodíku na korozní praskání

Vzhledem k množství používaných vodou chlazených elektráren BWR a PWR ve světě a k plánovanému konceptu SCWR reaktoru IV. generace bude potřeba provádět mechanické testy v daném prostředí. Problém však představuje vysoký tlak, který zvyšuje náklady na výstavbu zkušebních aparatur a rovněž i riziko bezpečnosti. Proto se jako zajímavá alternativa jeví nízkotlaká přehřátá pára s obsahem vodíku, která může sloužit i jako urychlující prostředek pro jinak zdlouhavé procesy iniciace IGSCC.

Vodík se často přidává do vody o vysoké teplotě, aby se udržela nízká hladina rozpuštěného kyslíku, čímž se minimalizuje koroze strukturálních kovů. Korozní praskání vlivem přítomnosti vodíku se může iniciovat na povrchu, který je absolutně hladký a nevykazuje žádné předchozí defekty, jako jsou důlky, intergranulární penetrace nebo mechanické defekty [73]. Koncentrace rozpuštěného vodíku v primárním vodním okruhu PWR se podle provozních pokynů pohybuje mezi 25 a 35 ml/kg [85]. Při urychlení kinetiky a

zachování elektrochemicky podobných podmínek primární vody, lze v parním prostředí řídit obsah vodíku. Je tedy možné ovlivnit, zda bude probíhat více redukční nebo oxidační reakce. V případě nižších koncentrací vodíku převládají vlivem kyslíku oxidační procesy a prostředí se stává oxidačním. Jak již bylo výše popsáno, na povrchu vznikají korozní vrstvy. Při reakci kovu s kyslíkem vznikají oxidy, v prostředí vodní páry pak vznikají také hydroxidy. Zvyšováním koncentrace vodíku se bude prostředí stávat více redukční a po překročení mezní koncentrace nebudou vznikat korozní produkty, protože bude probíhat difuze složek redukujícího prostředí do materiálu [68]. Vstupem atomárního vodíku do mřížky kovu bude docházet k jeho křehnutí. Výsledný vliv rozpuštěného vodíku na morfologii materiálu se potom může projevat jako vodíkem vyvolané praskání (danému termínu odpovídají v angličtině HIC – hydrogen induced cracking, HSC – hydrogen stress cracking, HAC – hydrogen affected cracking, HEAC – hydrogen-environment-assisted cracking), vodíková křehkost (HE – hydrogen embrittlement, hydride embrittlement), vodíkové puchýře (hydrogen blistering) anebo vodíková koroze (hydrogen damage, hydrogen attack) [66, 67]. Vzhled typické trhliny HIC je znázorněn na obrázku 21. Vlastní poškozovací mechanismus může být pak zcela fyzikální. Při teplotách pod 100 °C vzniká vodík na povrchu kovu hlavně katodickou korozní reakcí a vstupuje do oceli v atomární formě [67]. Rekombinace difundujícího atomárního vodíku v místech poruch struktury kovu, nejčastěji oceli, má za následek vznik velkých vnitřních tlaků (desítky až stovky MPa).



Obrázek 21: Tvar trhlín při asistenci prostředí. [89]

K procesu stabilního růstu trhliny v důsledku vodíkového zkřehnutí dochází vlivem na sebe navazujících dějů, jako je transport vodíku z prostředí k povrchu, adsorpce a absorpce, difuze a interakce s atomy materiálu. Výsledná rychlost růstu je potom dána nejpomalejším z uvedených procesů. To, zda se mechanismus vodíkového zkřehnutí bude uplatňovat, úzce souvisí zejména s teplotou. Neboť difuzní koeficient vodíku v oceli se prudce snižuje při teplotách nižších než 200 °C [70]. Při teplotách nad 200 °C představuje pasivační oxidická vrstva na povrchu překážku pro absorpci vodíku. Při oxidaci železa kyslíkem se vrstva korozních produktů skládá ze tří oxidů. Na rozhraní vrstvy a plynu vzniká oxid nejbohatší na kyslík  $Fe_2O_3$  (hematit), střed tvoří oxid  $Fe_3O_4$  (magnetit) a na rozhraní vrstvy s kovem se tvoří oxid nejchudší na kyslík  $FeO$  (wústit) [69]. Při teplotě do 600 °C je vrstva korozních zplodin složena převážně z magnetitu, při teplotě nad 600 °C je tvořena převážně z wústitu (např. okuje při tváření za tepla – kování) [69].

Mezi nejdůležitější korozní reakce patří Volmerova rovnice, která popisuje anodické rozpouštění železa. Atomy vodíku, resp. kationy  $H^+$ , mají snahu vystoupit z krystalické mřížky.



Výsledkem jsou atomy adsorbovaného vodíku. Takto rekombinovaný vodík se difuzí hromadí na místech, které mají k vodíku vysokou vazebnou entalpii, tzv. vodíkové pasti. Vodíkové pasti jsou dělené na slabé (hodnota vazebné entalpie je menší než  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) a silné (hodnota vazebné entalpie je větší než  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Za silné pasti mohou být považovány například jádra

dislokací a hranice zrn, jako slabé pasti působí například místa prodloužení mřížky v blízkosti defektů. Atomy vodíku potom interagují, neboť mají snahu vytvořit vodík molekulární  $H_2$ . Opětovné spojení adsorbovaného vodíku na molekulární potom popisuje rovnice:



Tlak v místě hromadění vodíku roste a vznikají trhliny (uvnitř materiálu) či puchýře (na povrchu) [69]. V případě vratné vodíkové křehkosti lze ještě vyžháním zkřehnutí odstranit. Rovnovážná rozpustnost vodíku v železe  $\alpha$ , které není vystaveno působení vnějšího namáhání

$$c_H = 0,00184(p_H)^{1/2} \exp\left(-\frac{H_S}{RT}\right), \quad (18)$$

vychází ze Sievertsova zákona stanovení koncentrace vodíku. Ve vztahu (18) představuje  $p_H$  parciální tlak vodíku,  $H_S$  vazebnou entalpii vodíku k mřížce,  $R = 8,314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  je molární plynová konstanta a  $T$  je absolutní teplota. Aktivitu vodíku v oceli lze potom stanovit dle vztahu

$$a_H = \frac{c_H}{c_H^0} = \left(\frac{p_H}{p_H^0}\right)^{1/2}, \quad (19)$$

jako poměr koncentrace vodíku ku koncentraci vodíku při teplotě  $0^\circ\text{C}$  a po úpravě i jako poměr parciálních tlaků vodíku, kde  $p_H^0 = 1 \text{ bar}$  [70].

Molekulární vodík  $H_2$  nemá za normální teploty a tlaku až desítek MPa na vlastnosti ocelí téměř žádný vliv [69]. Až za tlaků nad 200 MPa a při zvýšených teplotách dochází k disociaci vodíku a ionizovaný atomární vodík potom difunduje krystalovou mřížkou [69]. Při pronikání vodíku do materiálu za takových podmínek potom může docházet k reakci s uhlíkem rozpuštěným v tuhém roztoku (tzv. proces oduhličování) a vzniká metan, např. reakce s cementitem podle rovnice:



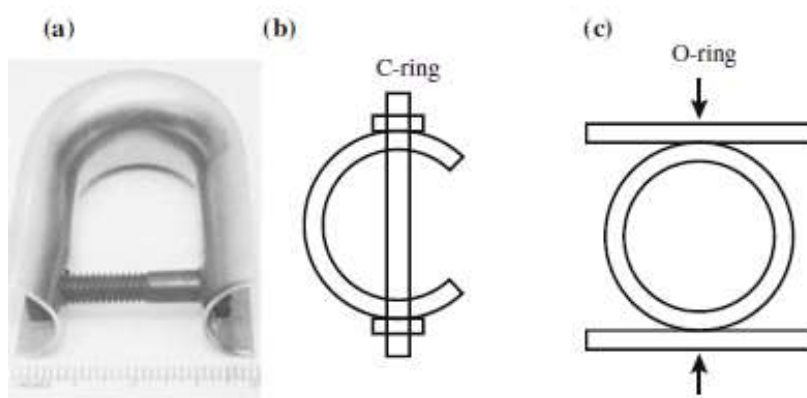
Vznikající metan není schopen difuze [66, 69] a koncentruje se na hranicích zrn. Tlakem potom vyvolává vysoká vnitřní pnutí vedoucí až k porušení celistvosti materiálu. Vodíková koroze i křehkost jsou nebezpečné hlavně proto, že probíhají uvnitř materiálu často bez jakýchkoliv povrchových známek. Ty se projeví až ve finální fázi poškození. Na růstu trhliny ve vodním prostředí se na rozdíl od vzduchu podílí i mezikrystalická dekoheze původních austenitických zrn. Vodíkové zkřehnutí se tedy projevuje snížením houževnatosti a kohezní pevnosti materiálu a vede ke změně mikromechanismu porušování [70].

## 2.9 Chování niklových slitin v prostředí přehřáté páry

Niklové slitiny s obsahem niklu mezi 20 a 65 %, jako je například slitina Alloy 690 (27-31 % Cr), jsou široce používané v současných lehkovodních reaktorech (LWR) pro své obecně příznivé vlastnosti, zejména díky dobré odolnosti proti koroznímu praskání v čisté vodě i v případě přítomnosti chloridů [77]. Konkrétně Alloy 690 je také jeden z nejslibnějších kandidátských konstrukčních materiálů pro superkritický vodou chlazený reaktor (SCWR), avšak rizikem je, že slitiny mohou být po určitém stupni tváření za studena (CW) náchylné k SCC [83]. Více o vlivu CW je uvedeno v následující samostatné kapitole.

V blízkosti elektrochemického přechodu Ni/NiO jsou slitiny na bázi niklu nejcitlivější na korozní praskání [85]. Jako první vykázal závislost doby iniciace SCC v prostředí páry a vody v roce 1987 G. Economy v rámci studie [19] pro Westinghouse Research and Development Centrum v Pittsburghu. Z této práce lze získat několik cenných poznatků. Jednalo se o zkoušky

niklové slitiny 600 v tlakové vodě a páře při teplotách od 320 do 427 °C. Jako vzorky byly použity tzv. RUB (reverzního U-ohybu) vzorky, viz obrázek 22. Aktivita vodíku ovlivňuje chování niklové slitiny v prostředí a má vliv na dobu iniciace korozního praskání. Např. v [19] je uváděno, že při teplotě 360 °C bylo sledováno IGSSC po 500 hodinách expozice tlakové vody s přítomností vodíku, zatímco bez přítomnosti vodíku ke stejnému poškození došlo až po 6500 hodinách. Nicméně i zde je uvedeno, že záleží hlavně na tepelném zpracování, kdy po změně a vzniku karbidových precipitátů na hranicích zrn k IGSCC nedocházelo ani v přítomnosti vodíku. Zkoumání výsledků dále ukázalo, že iniciace IGSCC sleduje Arrheniovu rovnici v celém teplotním rozsahu, dokonce přes fázovou hranici od vody k páře. Pro páry rozpuštěné látky platí přímá úměra mezi tlakem par rozpuštěné látky a molárním zlomkem této látky v roztoku. Konstantou úměrnosti je Henryho konstanta, která je charakteristická pro daný plyn. Aktivační energie by se měla pohybovat v rozmezí 30 až 70 kcal/mol.



Obrázek 22: Typy prvních vzorků používaných pro zkoušky korozního praskání: a) vzorek reverzního U-ohybu, tzv. RUB vzorek [19], b) C-ring, c) O-kroužek [89].

Pára při 400 °C a 20,7 MPa (3000 psi), obsahující vodík s parciálním tlakem 76 kPa (11 psi), byla vysoce účinná při iniciaci IGSCC v niklové slitině 600. Čas zahájení IGSCC v tomto prostředí byl řádově rychlejší než ve vysoce čisté vodě při teplotě 360 °C s přítomností vodíku. Když nebyl vodík do páry o teplotě 400 °C přidán, byl čas k zahájení IGSCC 10krát větší. Tento účinek byl kvalitativně podobný účinku pozorovanému v tlakové vodě bez vodíku a ve srovnání s přidáním vodíkem při teplotě 360 °C. Ovšem zvýšení parciálního tlaku vodíku z 76 na 636 kPa v prostředí páry zvýšilo čas k zahájení IGSCC. Nízkotlaká pára při 400 °C a 0,7 MPa (100 psi), obsahující vodík o parciálním tlaku 6,3 MPa (900 psi), neprodukovala IGSCC za 1000 h, a to ani v nejcitlivějším stavu tepelného zpracování. Snížení tlaku páry z 20,7 MPa na 10,4 MPa (1500 psi) prodloužilo dobu k zahájení IGSCC dvakrát až pětkrát. Výsledky testů iniciace IGSCC slitiny 600 v páře 19,3 MPa při teplotě 368 °C s přítomností vodíku 2,8 kPa byly velmi podobné výsledkům dosaženým v tlakové vodě 20,5 MPa při stejné teplotě a stejném obsahu vodíku. Vzhledem k těmto dosaženým výsledkům lze předpokládat, že iniciační mechanismus porušení je v obou prostředích podobný.

Vzhledem k tomu, že Economy našel podobné chování IGSCC mezi oběma testovacími prostředím, jsou testy v hydrogenované páře všeobecně přijímány jako postup pro predikci praskání PWR [17]. V roce 2007 byla autorem B. M. Capellem z univerzity v Michiganu sepsána studie, která publikovala řadu experimentů v prostředí přehřáté páry pro teplotu 400 °C. Bylo testováno 5 niklových slitin, 2 binární Ni-9Fe a Ni-5Cr a 3 ternární Ni-5Cr-9Fe (označení LCr), Ni-16Cr-9Fe (slitina 600, označení CD85) a Ni-30Cr-9Fe (slitina 690, označení HCr). Vzorky měly ve zkušební části průměr 2 mm a 15 mm délku. Bylo provedeno tepelné zpracování

rozpouštěcím žháním (solution annealing) při 1100 °C po dobu 20 minut v proudícím argonu. Dále byly vzorky mechanicky broušeny SiC papírem, leštěné 1- $\mu\text{m}$  diamantovou pastou, a pak elektrolyticky leštěny za použití 10 % roztoku kyseliny chloristé  $\text{HClO}_4$  a methanolu při -50 °C při 30 V po dobu 30 sekund.

Pro stanovení a ovládání prostředí zkonstruoval Capell testovací systém tak, aby kontroloval poměr parciálního tlaku vodíku k vodní páře. Tento poměr bývá označován jako *PPR* (z anglického The hydrogen-to-water vapor partial pressure ratio). Vycházel přitom z reakce pro tvorbu ochranné povrchové vrstvy NiO:



Při rovnováze lze změnu Gibbsovi volné energie  $\Delta G_{f \text{ NiO}}^\ominus$  pro tuto reakci stanovit jako:

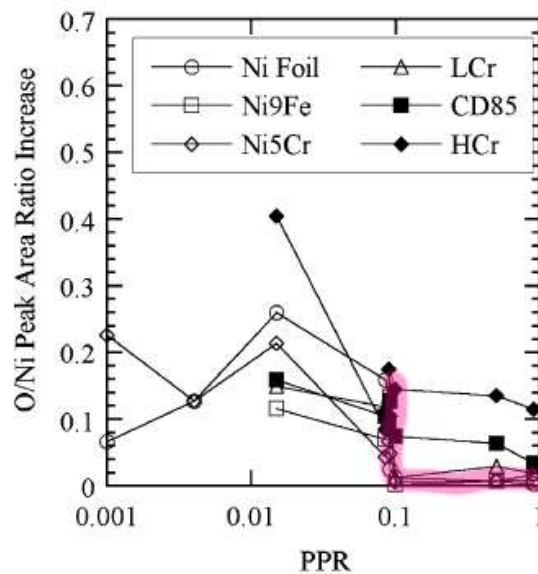
$$\Delta G_{f \text{ NiO}}^\ominus = -RT \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{steam}}}\right) = -RT \ln(\text{PPR}), \quad (22)$$

kde  $R$  představuje známou molární plynovou konstantu rovnou 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $T$  odpovídá absolutní teplotě prostředí (testu). Veličina *PPR* představuje poměr parciálního tlaku vodíku  $p_{\text{H}_2}$  ku tlaku páry  $p_{\text{steam}}$ :

$$\text{PPR} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{steam}}}. \quad (23)$$

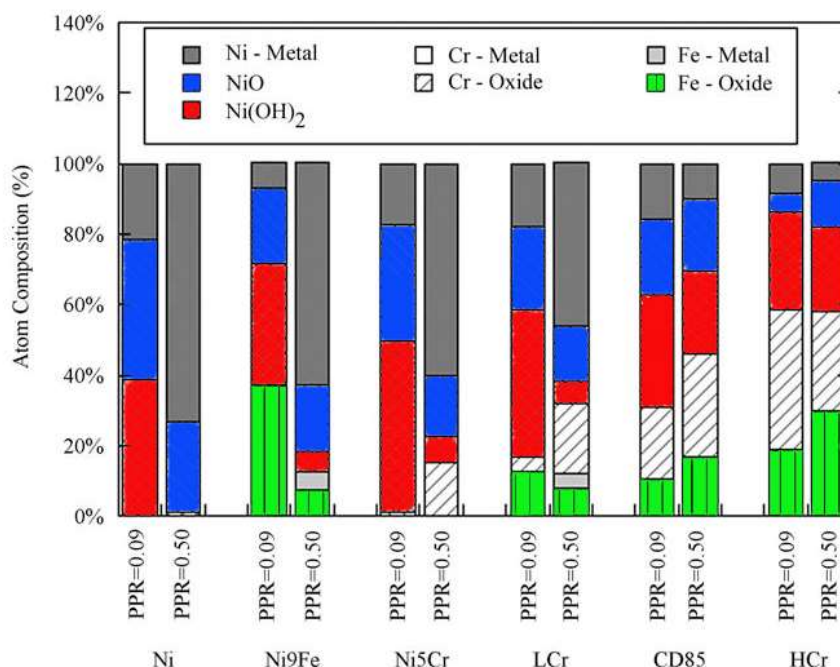
Rovnovážná hodnota  $\text{PPR}_{eq}$  byla stanovena dosazením tabelované volné energie. Pro teplotu 400 °C je rovna hodnotě 0,004. Nad touto hodnotou by měl být kovový nikl stabilní, tj. redukční prostředí, zatímco pod ní by měl být stabilní oxid niklu, tj. oxidační prostředí. Systém byl navržen tak, aby pracoval při atmosférickém tlaku. Hodnota *PPR* byla řízena pomocí průtokového plynu obsahujícího vodík a argon, který probublával zahřátou destilovanou vodní lázní a zachycoval vodní páru. Prostřednictvím měřiče rosného bodu byla určena teplota rosného bodu tekoucí směsi. Rosný bod použitý pro všechny experimenty byl 70 °C, což odpovídá parciálnímu tlaku vodní páry 31,2 kPa. Parciální tlak vodíku byl určen pomocí složení průtokového plynu a celkového tlaku systému. Použité hodnoty *PPR* se pohybovaly od 0,001 do 0,9. Plyná směs byla přehřátá na 550 °C v trubkách z nerezové oceli AISI 304. Testy byly prováděny při teplotě 400 °C. Celkový tlak systému byl 140 kPa. Doba expozice pro korozní kupóny byla 72 hodin, vzorky pro mechanické testování (CERT – Constant Extension Rate Tensile loading, případně SSRT – Slow Strain Rate Tensile test) byly exponovány 12 hodin před začátkem testu. Test byl ukončen při dosažení 20 % celkového prodloužení vzorků. Rychlost deformace byla 3,3 x 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>.

Z publikovaných výsledků je možné získat informace o složení povrchu. Právě formování ochranné vrstvy na povrchu nejvíce ovlivňuje pronikání kyslíku a tvorbu oxidů na hranicích zrn. Pro čistý nikl a slitiny až do obsahu 5 % Cr dochází při  $\text{PPR} = 0,09$  k výrazné změně v poměru O-Ni (viz obrázek 23). Tato změna odpovídá přechodu při tvorbě povrchového filmu. Pro *PPR* nižší než 0,09 byla na povrchu vytvořena vrstva oxidu, zatímco pro větší hodnoty než 0,09 zůstal povrch v rámci rozlišení metody měření bez vrstvy oxidu. Hodnota  $\text{PPR} = 0,09$  tedy definuje experimentálně sledovanou rovnovážnou hodnotu  $\text{PPR}_{eq}$  a výrazně se odlišuje od teoreticky spočítané hodnoty 0,004. Pro slitiny obsahující více jak 5 % Cr nehrál poměr *PPR* žádnou roli a k vytvoření povrchové oxidické vrstvy došlo vždy.



Obrázek 23: Poměr kyslíku ku niklu podle EDS analýzy pro parní prostředí s poměrem PPR od 0,001 do 0,9 pro teplotu 400 °C s vyznačeným rozhraní rovnováhy a skokové změny z oxidačního na redukční prostředí. [17]

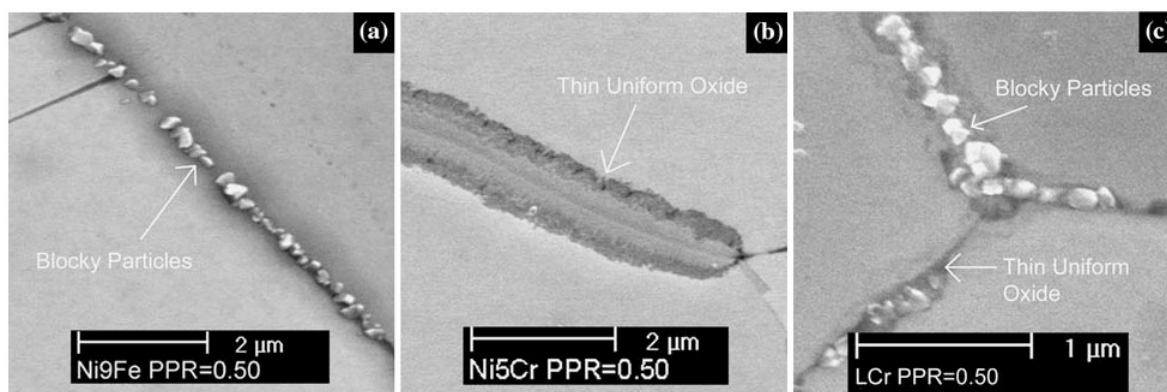
Pro potvrzení tvorby oxidu a stanovení složení povrchu byla provedena XPS analýza (X-ray photoelectron spectroscopy) pro 2 prostředí s  $PPR = 0,09$  a  $0,5$ . Bylo sledováno sedm složek: Ni-kov, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, Cr-kov, Cr-oxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe-kov a Fe-oxid. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 24. Koncentrace Cr byla rovnoměrně rozdělena mezi kovovou a oxidovou fází, podobně jako v případě Fe, kromě 2 případů. Největší zastoupení má Ni, NiO a Ni(OH)<sub>2</sub>. Jejich poměr se samozřejmě mění podle vzdálenosti od oxidačního prostředí. Za zmínku dále stojí přítomnost oxidů chromu a železa. Rozdíl mezi měřenou a spočítanou hodnotou  $PPR_{eq}$  souvisí s rozdílem Gibbsovi volné energie  $\Delta G_f^\ominus$  pro tvorbu NiO a Ni(OH)<sub>2</sub>. Volná energie pro tvorbu Ni(OH)<sub>2</sub> byla stanovena na  $13\,500\text{ J/mol}$ . Právě povrchová vrstva Ni(OH)<sub>2</sub> je porézní a neochranná, resp. nezabraňuje přístupu kyslíku do slitiny a tvorbě oxidů na hranicích zrn. Jak ukazuje obrázek 24, pro přechodové hodnoty rovnováhy je povrch tvořen převážně Ni(OH)<sub>2</sub> než NiO. Pro hodnoty nižší přechází režim do oxidačního módu a dochází k vytvoření ochranné vrstvy NiO. Pro vyšší hodnoty je povrch ovlivněn redukčním režimem a nedochází k pronikání kyslíku dále do kovu/slitiny. Protože Ni(OH)<sub>2</sub> se tvoří při  $PPR = 0,09$ , lze předpokládat, že parciální tlak kyslíku odpovídá mezi rozpustnosti O v Ni, která byla pro teplotu 400 °C stanovena na 4,5 ppm. Další prvky ve slitině hrají také důležitou roli při tvorbě oxidických povrchových vrstev. Zejména chrom, který dokáže při koncentraci větší než 10 % tvořit oxidickou vrstvu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato oxidická vrstva má ochranné vlastnosti.



Obrázek 24: XPS analýza složení povrchové oblasti členěné na kovové a oxidové fáze pro parní prostředí s poměrem PPR = 0,09 a 0,5 pro teplotu 400 °C. [17]

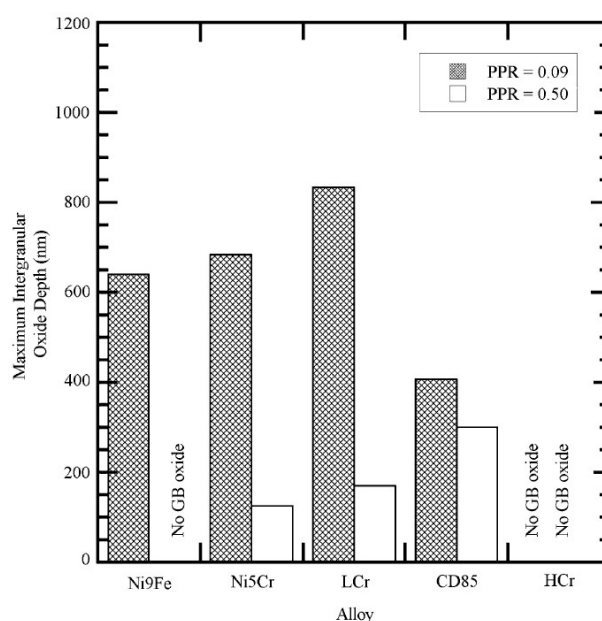
Sledování chemického složení na hranicích zrn bylo provedeno na korozních kupónech. Tím tato studie přinesla zajímavý výsledek, že oxidy hraničních zrn se mohou tvořit bez přítomnosti aplikovaného napětí. Na hranicích zrn se formují oxidické fáze v závislosti na složení slitiny a prostředí definovaného poměrem *PPR*. Právě přítomnost oxidů na hranicích zrn hraje klíčovou roli v případě modelu selektivní vnitřní oxidace, neboť lze očekávat, že vede k praskání. Snímky z elektronového mikroskopu pro redukční prostředí s *PPR* = 0,5 jsou zobrazeny na obrázku 25. V případě slitiny Ni-9Fe vznikaly na hranicích zrn oxidické fáze ve formě blokových částic o velikosti přibližně 200 nm. EDS (energieově disperzní spektroskopie) analýza prvkového složení prokázala přítomnost Fe a O. V případě slitiny Ni-5Cr vznikaly lokální souvislé oxidické pásy o tloušťce 500 nm. Tyto pásy byly mírně obohaceny o Cr a O. V případě slitiny Ni-5Cr-9Fe (označení LCr) vznikaly na hranicích zrn jak blokové částice, tak souvislé pásy. Pro *PPR* = 0,09 byl celý povrch pokrytý souvislou vrstvou, nicméně v případě slitiny Ni-9Fe bylo možné stále sledovat blokové částice. V případě slitin Ni-16Cr-9Fe (CD85, 600) a Ni-30Cr-9Fe (HCr, 690) pro *PPR* = 0,09 a 0,5 vykazoval povrch souvislou vrstvou a žádné oxidické částice nebyly na hranicích zrn detekovány. Kromě těchto povrchových oxidických fází, bylo detekováno i podpovrchové pronikání kyslíku do vzdálenosti 1 μm pod povrchem. Takto vzniklé hlubší oxidy vznikaly pouze v případech, kde došlo k vytvoření neochranné vrstvy Ni(OH)<sub>2</sub>.





Obrázek 25: Snímky SEM hranic zrn korozních kupónů po expozici 72 hodin v parním redukčním prostředí s poměrem  $PPR = 0,5$  pro teplotu  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a) slitina Ni-9Fe, oxidická fáze ve formě blokových částic o velikosti přibližně 200 nm, b) slitina Ni-5Cr, lokální souvislé oxidické pásy o tloušťce 500 nm, c) Ni-5Cr-9Fe (označení LCr), blokové částice i souvislé pásy. [17]

Pro stanovení růstu oxidických částic na hranicích zrn pod povrchem byla použita metoda FIB (focused ion beam), cíleného iontového svazku. Hloubka penetrace oxidických částic ukázala významné změny v závislosti na prostředí a složení slitin. Velice zajímavé výsledky jsou zobrazeny na obrázku 26. Slitiny Ni-9Fe, Ni-5Cr a LCr vykázaly pro  $PPR = 0,09$  výraznou hloubkovou penetraci oxidů nad 600 nm, zatímco pro poměr  $PPR = 0,5$  nebyla penetrace výrazná. Slitina Ni-16Cr-9Fe (CD85, 600) vykázala stejnou hloubkovou penetraci oxidů pro obě prostředí, a naopak slitina s nejvyšším množstvím chromu Ni-30Cr-9Fe (HCr, 690) neměla žádné oxidické formace.



Obrázek 26: FIB měření maximální hloubky penetrace oxidických částic na hranicích zrn po expozici 72 hodin v parním prostředí s poměrem  $PPR = 0,09$  a  $0,5$  pro teplotu  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . [17]

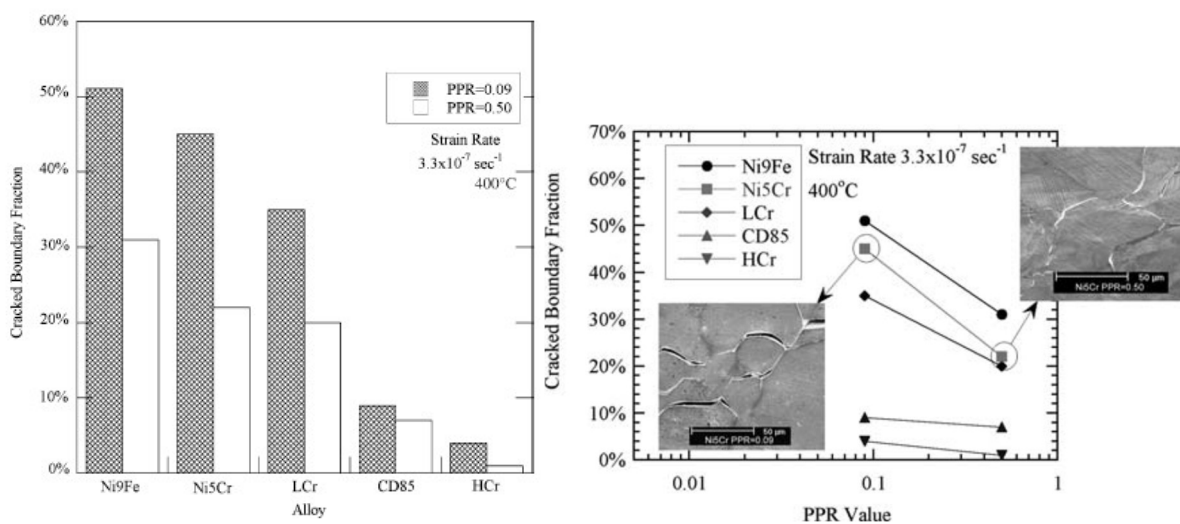
Ke stanovení složení oxidických fází na hranicích zrn byly použity vzorky připravené FIBem. Kvůli relativně velkému množství rentgenové excitace (poloměr větší než 100 nm) během použité metody SEM/EDS a kvůli malé velikosti (menší než 100 nm) oxidických částí, nemohlo být složení přesně stanoveno. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce 3. U slitin obsahujících

chrom, obsahují oxidy větší koncentrace chromu a železa. U slitiny Ni-9Fe byly hraniční oxidy obohaceny o železo.

Tabulka 3: Složení oxidických fází na hranicích zrn po expozici 72 hodin v parním prostředí pro teplotu 400 °C. [17]

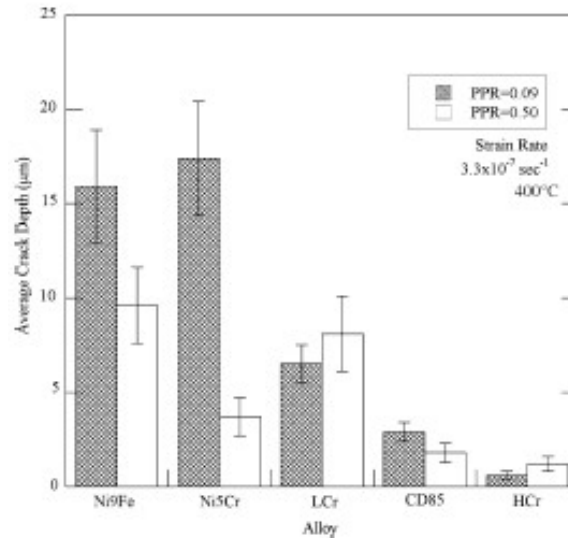
slitina	OPPR = 0,09	PPR = 0,50
Ni – 9Fe	72Ni, 17Fe, 11O	žádné oxidy
Ni – 5Cr	86Ni, 12Cr, 2O	neměřitelné
Ni – 5Cr – 9Fe (LCr)	64Ni, 12Cr, 12Fe, 12O	75Ni, 12Cr, 10Fe, 3O
Ni–16Cr–9Fe (CD85, 600)	62Ni, 22Cr, 12Fe, 4O	58Ni, 25Cr, 13Fe, 4O
Ni–30Cr–9Fe (HCr, 690)	žádné oxidy	žádné oxidy

Při tahovém namáhání docházelo k mezikrystalovému praskání (IGSSC). Nejvyšší podíl hranic zrn s detekovaným IGSSC byl zjištěn v případě Ni-9Fe a to ve výši lehce přes 50 % pro prostředí s PPR = 0,09. Výsledky, které jsou na obrázku 27, ukázaly, že ve všech případech byl podíl IGSSC pro toto prostředí vyšší, než pro redukční prostředí s PPR = 0,50. S vyšším obsahem chromu se podíl IGSSC snižoval. Pokles je nejrazantnější pro slitiny s vysokým podílem hranic zrn s detekovaným IGSSC a s nejmenším množstvím obsahu chromu. To souvisí i se změnou morfologie lomové plochy. Pro redukční prostředí s PPR = 0,50 dominovaly fasety s 1 µm důlky, zatímco pro prostředí s PPR = 0,09 byl detekován zřetelně hladší povrch lomové plochy (viz obrázek 29). Výskyt důlkových lomových fazet souvisí s intergranulárním mechanismem poškození generovaným creepovým srůstáním mikro dutin (microvoid coalescence). Změna plastického důlkového fraktografického povrchu na hladší naznačuje změnu od creepem indukovaného mechanismu praskání k environmentálně řízenému mechanismu. Vzhledem k tomu, že výsledky vykazaly pro PPR = 0,09 výraznou hloubkovou penetraci oxidů, souvisí tedy hladký lomový povrch se selektivní vnitřní oxidací a IGSSC. Jinak řečeno, všechna tato pozorování naznačují, že tvorba oxidů na hranicích zrn odpovídá mezikrystalovému praskání. Podmínky, které podporují tvorbu oxidu na hranici zrna, odpovídají podmínkám, kde je praskání řízeno prostředím.



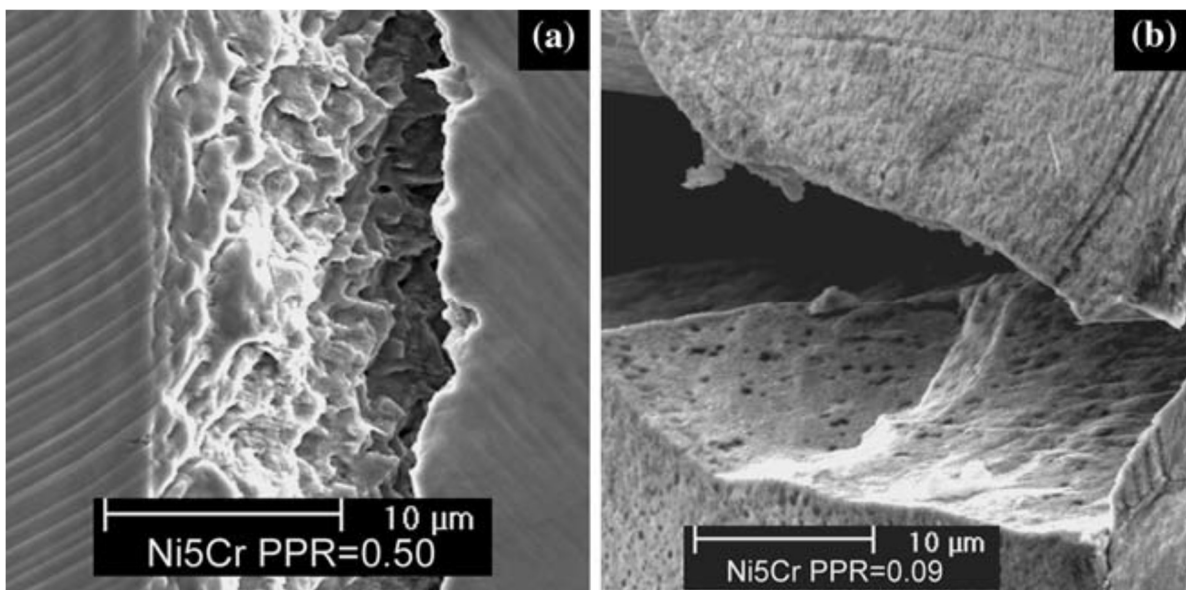
Obrázek 27: Podíl hranic zrn s detekovaným IGSSC po CERT zatěžování (teplota 400 °C, rychlost zatěžování  $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) pro rovnovážné a redukční prostředí. [17]

Na obrázku 28 je zobrazena průměrná délka mezikrystalových trhlin pro dané materiály v daném prostředí. Pro slitiny Ni-9Fe a Ni-5Cr vznikaly pro prostředí s  $PPR = 0,09$  trhliny větší než  $15 \mu\text{m}$  a byly větší než v případě redukčního prostředí. Pro ostatní slitiny byla délka trhlin podobná pro obě prostředí.



Obrázek 28: Průměrná délka mezikrystalové trhliny po CERT zatěžování (teplota  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , rychlost zatěžování  $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) pro rovnovážné a redukční prostředí. [17]

Pro slitiny Ni-9Fe a Ni-5Cr byly trhliny pro prostředí s  $PPR = 0,09$  naplněny oxidy, zatímco pro redukční prostředí s  $PPR = 0,50$  se v trhlínách žádné významné oxidy nevyskytovaly. Podobně tomu bylo i pro případ slitiny LCr (Ni-5Cr-9Fe), kde ovšem pro více redukční prostředí byla v polovině trhlín detekována přítomnost oxidů. Pro zbývající slitiny s vyšším obsahem chromu nebylo možné podobné analýzy provést, protože dané trhliny byly velice malé.



Obrázek 29: Vzhled lomových ploch mezikrystalových trhlin vzniklých ve slitině Ni-5Cr po CERT zatěžování s rychlostí deformace  $3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pro teplotu  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a) pro  $PPR = 0,50$  s důlky b)  $PPR = 0,09$  hladký povrch. [17]

## 2.10 Popis prostředí pomocí termodynamických výpočtů

V prostředí páry dochází k termickému rozkladu vody a k vratnému ději tak, aby nastala termodynamická rovnováha mezi molekulami páry s vodíkem a kyslíkem podle rovnice



S ohledem na to, že jako produkty reakce nejsou ionty, nelze v tomto případě použít termín disociace. Ve směsi páry, vodíku a argonu je potom možné řídit parciální tlak kyslíku ( $p_{O_2}$ ) pomocí vztahu

$$p_{O_2} = \left(\frac{1}{PPR}\right)^2 e^{\left(-\frac{2\Delta G_f^\ominus H_2O}{RT}\right)}. \quad (25)$$

$R$  představuje známou molární plynovou konstantu rovnou  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  odpovídá absolutní teplotě prostředí (testu) a  $\Delta G_f^\ominus H_2O$  je Gibbsova volná energie, která může být spočítána dle rovnice

$$\Delta G_f^\ominus = A_1 + B_1 T \log T + C_1 T, \quad (26)$$

kde konstanty  $A_1$ ,  $B_1$  a  $C_1$  jsou uvedeny v tabulce 4 pro oxid nikelnatý a pro vodu. Hodnoty jsou uvedeny v kaloriích, kdy  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ .

Tabulka 4: Konstanty pro výpočet Gibbsovy volné energie pro oxid nikelnatý a vodu. [90]

	NiO [cal]	H <sub>2</sub> O [cal]
<b>A<sub>1</sub></b>	56 010	58 900
<b>B<sub>1</sub></b>	0	0
<b>C<sub>1</sub></b>	-20,37	-13,10

Veličina  $PPR$  představuje poměr parciálního tlaku vodíku ku tlaku páry [17].

$$PPR = \frac{p_{H_2}}{p_{steam}} = \frac{F_{H_2} \cdot \rho_{steam} \cdot T_{test}}{F_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} \cdot T_{room}}. \quad (27)$$

V rovnici (27) vystupují proměnné, které jsou závislé na systému a které lze zvolit.  $F_{H_2O}$  je průtok vody při pokojové teplotě,  $\rho_{H_2O}$  je hustota vody při pokojové teplotě,  $T_{room}$  je pokojová teplota,  $T_t$  je teplota testu/prostředí a  $\rho_{steam}$  je hustota páry při teplotě testu nebo daného prostředí. Průtok vodíku  $F_{H_2}$  závisí na druhu plynové směsi. Například pokud směs obsahuje 4 % vodíku a 96 % argonu, průtok vodíku potom bude  $0,04 \cdot$  celkový průtok  $F_{H_2+Ar}$ . Průtok vody  $F_{H_2O}$  je zajišťován čerpadlem v mililitrech za minutu. Hustota páry může být určena následujícím vztahem:

$$\rho_{steam} = A_2 T^0 + B_2 T^1 + C_2 T^2 + D_2 T^3 + E_2 T^4 + F_2 T^5 + G_2 T^6, \quad (28)$$

kde konstanty  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $D_2$ ,  $E_2$ ,  $F_2$ ,  $G_2$  jsou zadány v tabulce 5.

Tabulka 5: Konstanty pro stanovení hustoty páry.

$A_2$	$B_2$	$C_2$	$D_2$	$E_2$	$F_2$	$G_2$
8,26774	-2,83640	7,75890	1,48420	1,79870	1,22340	3,50000
E-04	E-06	E-09	E-11	E-14	E-17	E-21

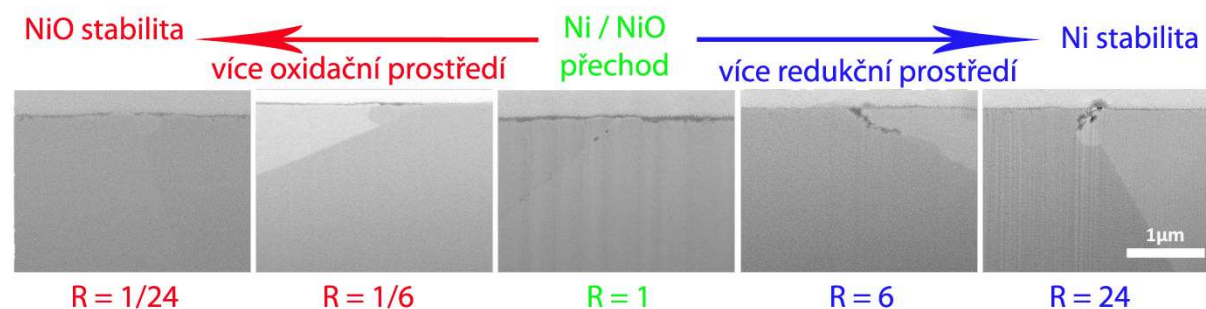
Rovnovážný tlak kyslíku odpovídající přechodu Ni/NiO je dán rovnicí:

$$p_{O_2 Ni/NiO} = \exp\left(-\frac{2\Delta G_{NiO}^0}{RT}\right). \quad (29)$$

Poměr mezi disociačním/rovnovážným tlakem při přechodu Ni/NiO ( $p_{O_2 Ni/NiO}$ ) ku parciálnímu tlaku kyslíku v prostředí ( $p_{O_2}$ ) potom představuje parametr, kterým je možné popsat kompletní termodynamiku systému. Tento parametr tak udává, jestli má prostředí oxidační nebo redukční účinky s ohledem na přechod Ni/NiO.

$$R_{O_2} = \frac{p_{O_2 Ni/NiO}}{p_{O_2}} = const_1. \quad (30)$$

Z výše uvedeného vyplývá, že nastavením průtoku vody, plynu a teploty, je možné definovat celkové prostředí pro páru. V případě, že poměr  $R_{O_2}$  je roven 1, znamená to, že dané prostředí se nalézá přímo na rozhraní Ni/NiO. Pokud je poměr menší než 1, odpovídající prostředí potom koresponduje s oxidačními podmínkami, kdy NiO se stává stabilním. Tedy například pokud je poměr roven 1/6, tak oxidační podmínky odpovídají parciálnímu tlaku kyslíku v systému šestkrát většímu, než je disociační tlak NiO. Naopak poměr větší než 1 odpovídá redukčním podmínkám, kdy je Ni stabilní. Při pozorování chování povrchu čistého niklu je potom možné sestavit rozdělení, které je zachyceno na obrázku 30.



Obrázek 30: Rozdělení prostředí podle poměru mezi disociačním/rovnovážným tlakem při přechodu Ni/NiO ( $p_{O_2 Ni/NiO}$ ) ku parciálnímu tlaku kyslíku v prostředí ( $p_{O_2}$ ).

Často bývá potřeba pro dané prostředí také definovat kromě parciálního tlaku kyslíku i parciální tlak vodíku. Podle Mortona [14] je možné použít rovnici

$$p_{H_2} = \exp[-(20\,100 - 11T)/RT], \quad (31)$$

kde dané konstanty jsou zjištěné empiricky lineární regresní analýzou a odpovídají entalpii (20,1 kJ) a entropii (0,011 kJ/K) tvoření pro fázově přechodové rovnice.

## 2.11 Ekvivalence prostředí

U niklových slitin byla pozorována silná závislost oxidačního chování na koncentraci vodíku [14, 91]. Konkrétně bylo zjištěno, že když se provádějí testy při různých teplotách, ale s konstantním množstvím rozpuštěného vodíku, jsou oxidační podmínky identické. Například koncentrace 20 ml/kg rozpuštěného vodíku při 280 °C představuje redukční prostředí vzhledem k přechodu Ni/NiO, ale při teplotě 360 °C se jedná již o oxidační prostředí. Proto při provádění experimentů při různých teplotách nebo prostředích je důležité udržovat stejné oxidační podmínky.

Pro simulaci prostředí primární vody PWR se používají nejčastěji experimenty v autoklávu ve vysokotlaké vysokoteplotní hydrogenované vodě nebo v nízkotlaké přehřáté páře s obsahem vodíku anebo ve vysokotlaké hydrogenované páře. Je proto důležité získat rovnocennost z hlediska oxidačních podmínek, aby bylo možné porovnat výsledky získané z různých systémů a teplot. Jedním z možných přístupů k dosažení rovnocennosti mezi různými zkušebními podmínkami je zaměřit se na stejný elektrochemický potenciál; což ovšem nelze dobře aplikovat v parním prostředí, neboť tato veličina je definovaná pro elektrolyty.

Ekvivalence může být získána termodynamickým přístupem, který uvádí Volpe a ostatní v [92], kde figuruje poměr mezi koncentrací rozpuštěného vodíku ve vodě odpovídající přechodu Ni/NiO ( $[H_2]_{Ni/NiO}$ ) a skutečnou koncentrací rozpuštěného vodíku ve vodě.

$$\frac{[H_2]_{Ni/NiO}}{[H_2]} = const_2 = \frac{p_{H_2 Ni/NiO}}{p_{H_2}} \quad (32)$$

Hodnota koncentrace rozpuštěného vodíku pro rozhraní přechodu niklu na oxid nikelnatý  $[H_2]_{Ni/NiO}$  pro vysokotlakou vodu se pro danou teplotu vypočítá pomocí rovnice (33), která byla uvedena v referenci [93].

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 10^{(0,0111 \cdot T(^{\circ}C) - 2,59)} \quad (33)$$

Například pokud je známo, že při teplotě 320 °C obsahuje voda 12 ml/kg rozpuštěného vodíku, lze pomocí rovnice (32) stanovit hodnotu koncentrace vodíku pro libovolnou teplotu tím, že se vypočítá koncentrace vodíku na rozhraní Ni/NiO pro obě teploty a při zachování poměru se vypočítá i koncentrace vodíku v prostředí o požadované teplotě.

Podobné úvahy lze provést za účelem porovnání podmínek zkoušky vysokotlaké vody v autoklávu s nízkotlakou přehřátou párou s řízeným obsahem vodíku. Poměr koncentrací vodíku v autoklávu je v případě nízkotlakého systému H<sub>2</sub>-páry však nahrazen, jak je ukázáno ve vztahu (32), poměrem parciálních tlaků. Požadovaný parciální tlak vodíku  $p_{H_2}$  se řídí změnou poměru páry a vodíku. Tento předpoklad je platný, protože poměr mezi parciálními tlaky je stejný jako objemový poměr při atmosférickém tlaku mezi vodou a vodíkem. Dosazením za hodnoty parciálních tlaků [92] je možné získat rovnici (34), kde  $PPR$  představuje poměr parciálního tlaku vodíku a páry,  $R$  je plynová konstanta a  $\Delta G$  představuje standardní volnou energii pro vodu a oxid nikelnatý.

$$\frac{p_{H_2 Ni/NiO}}{p_{H_2}} = \frac{1}{PPR} \cdot \sqrt{\frac{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^{H_2O}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^{NiO}}{RT}\right)}} \quad (34)$$

Dosažením za PPR ze vztahu (27) se získá vztah, ze kterého je možné zjistit jednotlivé vstupní parametry pro generování ekvivalentního parního prostředí:

$$\frac{p_{H_2 Ni/NiO}}{p_{H_2}} = \frac{F_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} \cdot T_{room}}{F_{H_2} \cdot \rho_{steam} \cdot T_t} \cdot \sqrt{\frac{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^\ominus H_2O}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^\ominus NiO}{RT}\right)}} \quad (35)$$

Stojí za zmínku, že s tímto předpokladem jsou podmínky prostředí při různých teplotách rovnocenné, ačkoli elektrochemický korozní potenciál není srovnatelný, protože závisí na teplotě [92].

Jako ukázkový případ může být zadáno vodní prostředí při teplotě  $T_1 = 320 \text{ °C}$  a koncentraci rozpuštěného vodíku  $[H_2]_{T_1} = 12 \text{ ml/kg}$  a otázka bude, jaká musí být použitá koncentrace pro vyšší teplotu  $T_2 = 360 \text{ °C}$ , aby byly zachovány oxidační podmínky prostředí. Použije se postup uvedený výše. Podle rovnice (33) se vypočítá koncentrace vodíku na rozhraní Ni/NiO pro obě teploty:

$$[H_2]_{Ni/NiO 320 \text{ °C}} = 10^{(0,0111 \cdot 320 - 2,59)} = 9,16 \text{ cm}^3/\text{kg}, \quad (36)$$

$$[H_2]_{Ni/NiO 360 \text{ °C}} = 10^{(0,0111 \cdot 360 - 2,59)} = 25,47 \text{ cm}^3/\text{kg}. \quad (37)$$

Z rovnice (32) potom plyne zachování poměru a získává se vztah pro hledanou neznámou:

$$\frac{[H_2]_{Ni/NiO T_1}}{[H_2]_{T_1}} = const_2 = \frac{[H_2]_{Ni/NiO T_2}}{[H_2]_{T_2}} \Rightarrow [H_2]_{T_2} = \frac{[H_2]_{Ni/NiO T_2}}{[H_2]_{Ni/NiO T_1}} \cdot [H_2]_{T_1}. \quad (38)$$

Dosažením číselných hodnot se potom získává informace o koncentraci pro teplotu  $360 \text{ °C}$  tak, aby byly zachovány oxidační podmínky prostředí. Výsledek je v tomto případě:

$$[H_2]_{T_2} = \frac{25,47}{9,16} \cdot 12 = 33,36 \text{ ml/kg}. \quad (39)$$

V případě parního prostředí se poměr koncentrací mění na poměr parciálních tlaků.

$$\frac{[H_2]_{Ni/NiO T_2}}{[H_2]_{T_2}} = \frac{25,47}{33,36} = 0,76 = \frac{p_{H_2 Ni/NiO}}{p_{H_2}} = \frac{1}{PPR} \cdot \sqrt{\frac{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^\ominus H_2O}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{2\Delta G_f^\ominus NiO}{RT}\right)}} \quad (40)$$

Nyní je nutné vyjádřit výraz pod odmocninou. Gibbsova volná energie se bude počítat dle předchozího vztahu:

$$\Delta G_f^\ominus H_2O = (58900 + 0, T \log T - 13,1, T) \cdot 4,184 = 211 734 \text{ J/mol}, \quad (41)$$

$$\Delta G_f^\ominus NiO = (56010 + 0, T \log T - 20,37, T) \cdot 4,184 = 180 383 \text{ J/mol}. \quad (42)$$

Potom

$$\exp\left(-\frac{423468}{RT}\right) = \exp(-80,44) = 1,1624 \times 10^{-35} \quad (43)$$

$$\exp\left(-\frac{360766}{RT}\right) = \exp(-68,53) = 1,7290 \times 10^{-30} \quad (44)$$

a výraz pod odmocninou bude roven:

$$\sqrt{\frac{1,1624e-35}{1,7290e-30}} = \sqrt{6,7229 \times 10^{-6}} = 0,0026. \quad (45)$$

Tím se získá hodnota pro *PPR*:

$$PPR = \frac{0,0026}{0,76} = 0,0034 = \frac{F_{H_2} \cdot \rho_{steam} \cdot T_{test}}{F_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} \cdot T_{room}} \quad (46)$$

Po dosažení hustoty páry pro danou teplotu 360 °C

$$\rho_{steam} = 3,55 \times 10^{-4} \text{ kg/dm}^3, \quad (47)$$

se získává vztah

$$F_{H_2O} = \frac{F_{H_2} \cdot 3,55 \times 10^{-4} \cdot 633,15}{0,0034 \cdot 1 \cdot 298,15}. \quad (48)$$

Tedy pokud bude k dispozici směs 6,5 % vodíku a 93,5 % argonu o průtoku 50 ml/min, bude průtok vodíku  $F_{H_2} = 3,25 \text{ ml/min}$ . Potom pro zachování stejného prostředí bude potřeba nastavit průtok vody

$$F_{H_2O} = 0,72 \text{ ml/min}. \quad (49)$$

## 2.12 Austenitické nerezové oceli

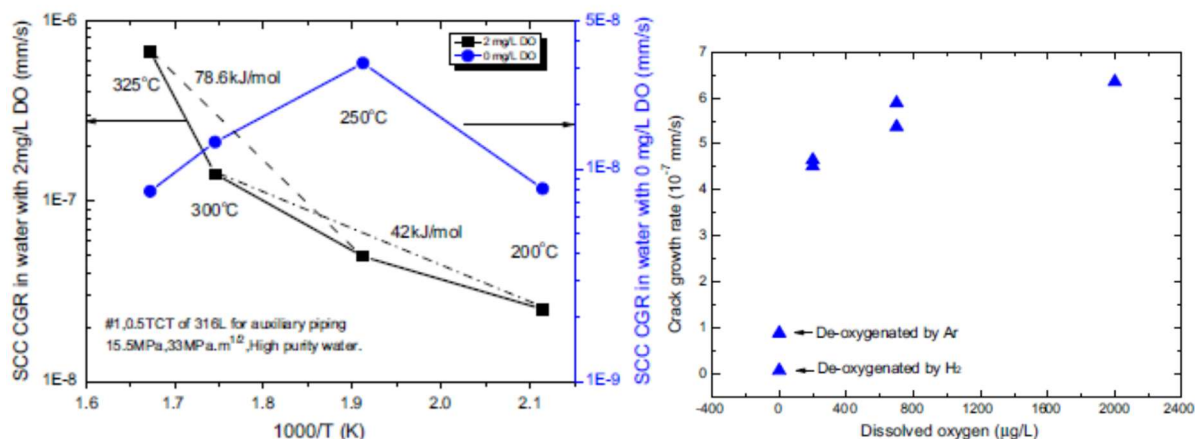
Podle [94] nerezové oceli obsahují minimálně 11 % Cr, což umožňuje vytvoření tenké ochranné povrchové vrstvy oxidu chromu, když je ocel vystavena působení kyslíku. Právě chrom je tedy příměsí, která umožňuje ocelím být beze skvrn, jak lépe vystihuje překlad z anglického stainless. Ovšem chrom je také prvek stabilizující ferit a způsobuje zmenšování austenitické oblasti. Oproti tomu nikl stabilizuje austenit a zvyšuje velikost austenitického pole a téměř eliminuje ferit ze slitin železo-chrom-uhlík. Pokud je obsah uhlíku nižší než 0,03 wt%, karbidy by se neměly tvořit a ocel je při pokojové teplotě prakticky austenitická [94]. Austenitické nerezové oceli jsou v mnoha průmyslových odvětvích široce používanými materiály, a to díky jejich dobré tažnosti, houževnatosti, zpracovatelnosti a schopnosti zachovat mechanickou integritu při vysoké teplotě, jakož i díky své vynikající odolnosti proti korozi ve srovnání s feritickými oceli [54]. Kombinace žádaných vlastností s rozsáhlými průmyslovými zkušenostmi z nich činí kandidátské materiály pro pokročilé jaderné reaktory. Nicméně vysoká rychlost bobtnání (swelling) v důsledku ozáření představuje však hlavní konstrukční nevýhodu [54].

Mezi nejznámější zástupce patří ocel AISI 304 (také se používá označení austenitická nerezová ocel 18Cr-10Ni) s chemickým složením Cr 18-20 wt%, Ni 8-10 wt% a zbytkovým Fe (cca 68 wt%) a ocel AISI 316 (podobně i zde se lze setkat s označením 16Cr-10Ni-2Mo) o složení Cr 16,5-18,5 wt%, Ni 10-13 wt%, Mo 2-2,5 wt% a zbytkovým Fe (cca 66 wt%) [95]. Přidání písmena L (low) značí snížený obsah uhlíku z původních 0,08 wt% na 0,03 wt%. Kromě toho, že snížené množství uhlíku souvisí s menší křehkostí, a tedy lepší obrobiteľností, důvod snížení lze nalézt i v kapitole o mezikrystalové korozi, tedy že dochází ke snížení možnosti tvorby chromových karbidů. Tím nedochází k ochuzování chromu podél hranic zrn a materiál by měl vykazovat nižší náchylnost na mezikrystalovou korozi a zcitlivění. Na rozdíl od 316L, 304L obsahuje méně než 5 % zbytkového  $\delta$ -feritu [95]. Mechanické vlastnosti u oceli AISI 304L odpovídají smluvní mezi kluzu 344 MPa, mezi pevnosti 663 MPa a tažnosti 55 %, přičemž po odstranění vnitřního pnutí (stress relief) žiháním na 900 °C po dobu 30 minut se dosahuje meze kluzu 210 MPa [79]. Trubky parního generátoru prvních tlakovodních reaktorů byly vyrobeny právě z této austenitické nerezové oceli AISI 304 (18Cr-10Ni), avšak vzhledem k náchylnosti ke koroznímu praskání ve vodě o vysoké čistotě v přítomnosti chloridů a kyslíku,



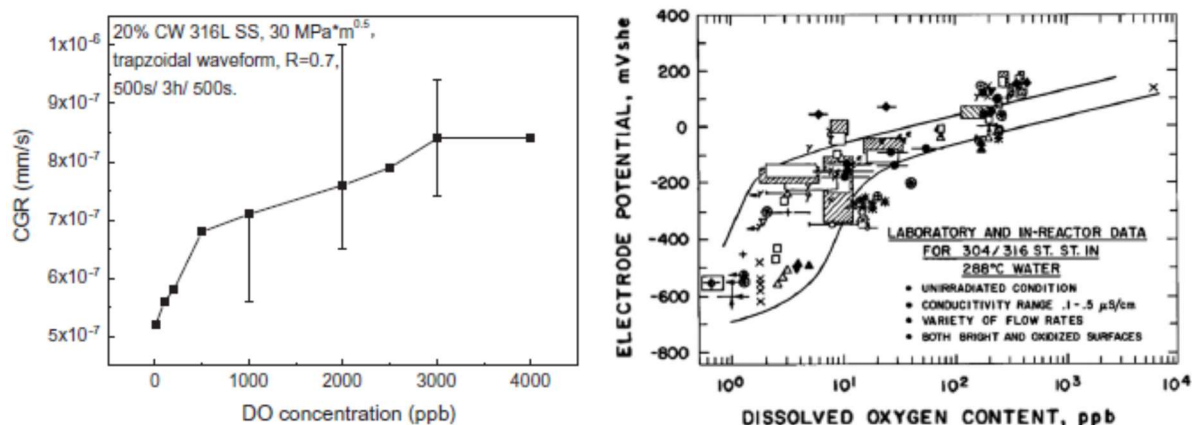
byl tento materiál nahrazen odolnějšími niklovými slitinami [77]. Jeden z prvních výzkumů korozního praskání austenitických nerezových slitin v čisté vodě s přidáním chloridů provedl Coriou již v roce 1969 [77]. Bylo zjištěno, že všechny slitiny bohaté na Ni jsou náchylnější k SCC v čisté vodě než slitiny bohaté na Fe (právě jako je AISI 304 nebo 316). Dále lze nalézt studie, jako je např. [79], kde byl zkoumán účinek chloridů  $MgCl_2$  (za atmosférického tlaku) při 75 °C a 70% relativní vlhkosti při aplikovaném napětí 60 MPa po dobu 500 hodin. Vliv chloridů se zkoumá zejména kvůli vlivu mořského vzduchu, neboť se tato ocel často používá pro výrobu sudů na uskladnění vyhořelého paliva. Obecně nečistoty ve vodě, jako jsou chloridy nebo sírany, mohou dokonce při hladinách  $10^{-9}$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  urychlit tempo růstu trhlin, pokud je korozní potenciál ( $E_{cP}$ ) vysoký [96]. V případě PWR mohou dané nečistoty vznikat např. z nefunkčních izolačních a těsnících materiálů, prosakujících chladičů nebo z demineralizátorů. Následné usazování v uzavřených oblastech, jako jsou třeba štěrbin, snižuje ochrannost oxidových filmů. Mohou také vyvolávat důlkové a iniciační mikrotrhliny. V kombinaci s rozpuštěným kyslíkem, který může být zadržován ve stojatých koncích a uzavřených oblastech, představuje největší nebezpečí urychlení korozního praskání [96]. Například právě ve studiích [84] a [96] bylo dosaženo pro vzorky oceli AISI 316 (10 % CW) a 316L (21 % a 30 % CW) testovaných ve vodě o tlaku 15,5 MPa při teplotě 200–325 °C řady pozoruhodných zjištění. Jsou shrnuty v následujícím odstavci.

Nejnižší rychlosti růstu trhlin bylo dosaženo v hydrogenované čisté vodě (1580  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $H_2$ ). Přítomnost chloridů má menší účinek na zrychlení růstu trhliny v hydrogenované vodě než ve vodě s rozpuštěným kyslíkem. Přidání 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $Cl^-$  v hydrogenované vodě vyprodukovalo přibližně 3× vyšší rychlost růstu trhliny (CGR). Rozpuštěný kyslík ve vodě významně zrychlil rychlosti růstu trhlin SCC bez ohledu na to, zda je voda čistá nebo znečištěná chloridovými ionty. Korozní praskání vzrostlo přibližně 20× po změně z hydrogenované na okysličenou vodu (2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  rozpuštěného kyslíku), zatímco v hydrogenované vodě obsahující chloridové ionty byl nárůst cca 15× vyšší. Ovšem společné synergické působení chloridů mělo za následek až 40-násobné urychlení růstu trhliny oproti čisté hydrogenované vodě HWC (15,5 MPa, 325 °C, 1580  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $H_2$ ). Na obrázku 31 je zachycena závislost rychlosti růstu trhliny SCC měřené na vzorku z oceli AISI 316L (30 % CW) ve vodě o vysoké čistotě při teplotách od 200 do 325 °C, s množstvím rozpuštěného kyslíku 0 a 2000  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Provozní teplota řídí SCC zejména pomocí ovlivnění iontové rozpustnosti materiálu, korozního potenciálu vody, stability povrchových oxidů a chemické rovnováhy mezi čelem trhliny a objemem prostředí [84]. V chemii okysličené vody o koncentraci 2000  $\mu\text{g}/\text{l}$  je SCC CGR mnohem vyšší než v argonem odkysličené vodě a zvyšuje se s nárůstem teploty, přičemž hodnota aktivační energie byla stanovena na 78,6 kJ/mol mezi 250–325 °C a 42 kJ/mol mezi 200 až 300 °C. V chemii odkysličené vody bylo pozorováno maximum při teplotě 250 °C. Jelikož SCC zahrnuje velmi složité mechanismy a je ovlivňováno mnoha faktory, mezi něž patří provozní teplota a rozpuštěný kyslík, proto druhá část obrázku 31 ukazuje závislost na rozpuštěném kyslíku. Rychlost růstu trhlin v argonem odvdušněné vodě je vyšší než ve vodě hydrogenované, což by mohlo odrážet malé množství zbytkového kyslíku ve smyčce ve vodě zbavené kyslíku. Z grafu je možné také vyvodit, že ovlivnění SCC se již přidáním malého množství kyslíku (do 200  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) razantně mění. Zatímco když při vyšším množství přidaného kyslíku je rychlost růstu korozních trhlin relativně vysoká a téměř konstantní.



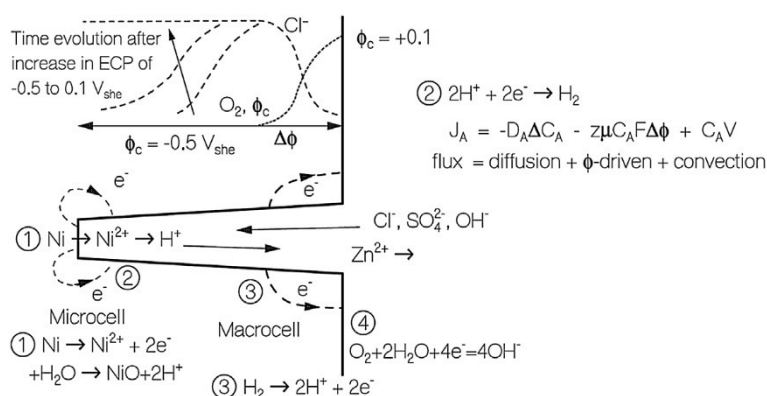
Obrázek 31: Závislost rychlosti růstu trhliny SCC na teplotě (pro 0 a 2000 µg/kg rozpuštěného kyslíku) a na množství rozpuštěného kyslíku pro vzorek oceli AISI 316L (30 % CW) pro vodní prostředí o tlaku 15.5 MPa. [84]

Velice podobnou závislost rychlosti růstu trhliny lze nalézt v [81] a pro názornost je uvedena na obrázku 32. Závislost ukazuje, že rychlost růstu trhliny u vzorku oceli AISI 316L s 20 % CW se zvyšuje s rostoucím obsahem rozpuštěného kyslíku v simulovaném prostředí primární vody PWR při teplotě 325 °C s 1500 ppm B v podobě H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a 2,3 ppm Li ve formě LiOH. Oxidický film vytvořený během provozu hraje důležitou roli v procesu SCC. V případě oceli AISI 316L je oxidický film tvořený ze dvou vrstev: vnější vrstva s velkými částicemi spinelu a malými hematitovými částicemi a jemnozrná vnitřní vrstva chromem obohaceného spinelu. Hematitové částice by mohly být formovány jako  $\alpha$ -(Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zatímco spinel by mohl být typu (Fe, Cr, Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Z Pourbaixových diagramů, jak je znázorněno na obrázku 34, lze odvodit, že hematitová struktura je stabilní při vysokém obsahu rozpuštěném kyslíku (DO), zatímco spinel je stabilní při nízkém obsahu DO. Experimentální data ukazují, že podíl hematitu se postupně snižuje s poklesem DO, zatímco podíl spinelu se zvyšuje [81]. Hematit a spinel mají odlišný ochranný účinek a tím dochází i k ovlivnění procesu SCC. Druhá část obrázku 32. ukazuje sigmoidální závislost elektrochemického potenciálu  $E_{cP}$  na hladině rozpuštěného kyslíku ve vodě.  $E_{cP}$  se výrazně zvyšuje už s malým nárůstem obsahu rozpuštěného kyslíku, zatímco při vyšších obsazích DO se příliš nemění. Při zvýšení  $pH$  přidáním B/Li se korozní potenciál posune na nižší hodnoty, v zásadě by měl platit přibližný posun o 120 mV na jednotku  $pH$  [81]. Uvnitř trhliny by měla být hodnota  $E_{cP}$  nízká, protože spotřeba rozpuštěného kyslíku je rychlejší ve srovnání s kinetikou difuze kyslíku ve vodě o vysoké teplotě. Protože potenciální gradient řídí migraci iontů,  $E_{cP}$  by měl být velmi důležitý pro proces tvorby oxidového filmu na čele trhliny a tím ovlivňovat i rychlost šíření trhliny.



Obrázek 32: Závislost rychlosti růstu trhliny SCC na množství rozpuštěného kyslíku pro vzorek oceli AISI 316L (20 % CW) pro vodní prostředí o teplotě 325 °C a závislost  $E_{cP}$  na množství rozpuštěného kyslíku pro austenitické oceli 304/316 v 288 °C vodě. [81]

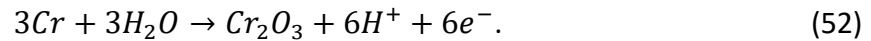
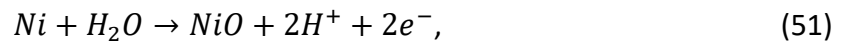
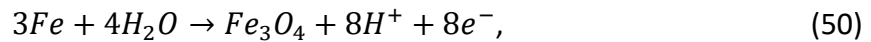
Korozní potenciál má dle [84] zásadnější význam na SCC než koncentrace oxidantu. Teoretické šíření korozní trhliny souvisí s narušením pasivního filmu smykovým napětím a se zrychlenou oxidací v této oblasti (skluzově-rozpouštěcí-oxidační model, slip-dissolution-oxidation model). Na čele trhliny může lokalizované mechanické přetvoření (nebo tečení materiálu) vést k vystavení holého kovu korozivnímu prostředí, ale může také jednoduše poškodit vnitřní ochrannou vrstvu oxidu, v závislosti na tloušťce oxidu a posunutí skluzu. Oxidace kovu (s velmi omezeným rozpouštěním kvůli nízké rozpustnosti kovových kationtů) nastane v důsledku poškození pasivního filmu. Doba porušení a repasivace povrchové vrstvy a oxidační rychlost na čele trhliny potom určují celkovou rychlost šíření trhliny. Nicméně porušení a opětovná pasivace na čele trhliny jsou ovlivňovány mnoha faktory, jako je zatížení (nebo velikost deformace), vlastnosti vrstvy, teplota, složení materiálu a chemie čela trhliny. Prostedí s nízkým  $E_{cP}$  ve vnitřku trhliny se vyvíjí i v okysličené vodě v důsledku omezené geometrie trhliny, jejíž otvírání (řádově mikrometry) je obvykle spojeno se spotřebou kyslíku, která je mnohem rychlejší než jeho difuze do trhliny. Proto je vytvořen gradient korozního potenciálu v ústí trhliny, jak je znázorněno na obrázku 33, který je určen jak vnějším, tak vnitřním potenciálem trhliny.



Obrázek 33: Schéma chemických procesů v blízkosti čela trhliny austenitických ocelí. [96]

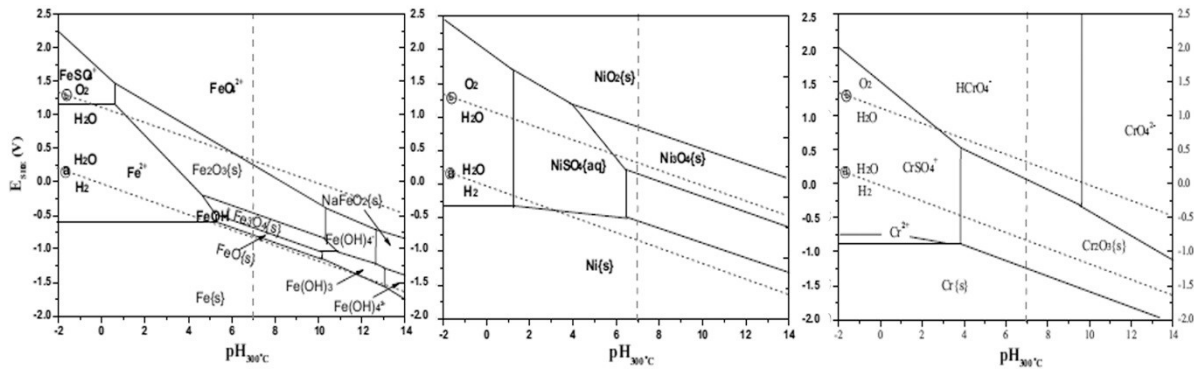
V hydrogenované vodě udržuje vnější povrch nízký potenciál  $E_{cP}$  a celá délka trhliny má vnitřní  $E_{cP}$  téměř identický s povrchem, protože v trhlíně není spotřebován žádný vodík. Čelo trhliny může vykazovat velmi mírně nižší potenciál z důvodu uvolňování vodíku v důsledku

koroze. Elektrochemickou reakci v trhlíně lze rozdělit na dvě makro a mikro oblasti, které jsou popsány na obrázku 33. Proces anodické reakce lze popsat pomocí rovnic:



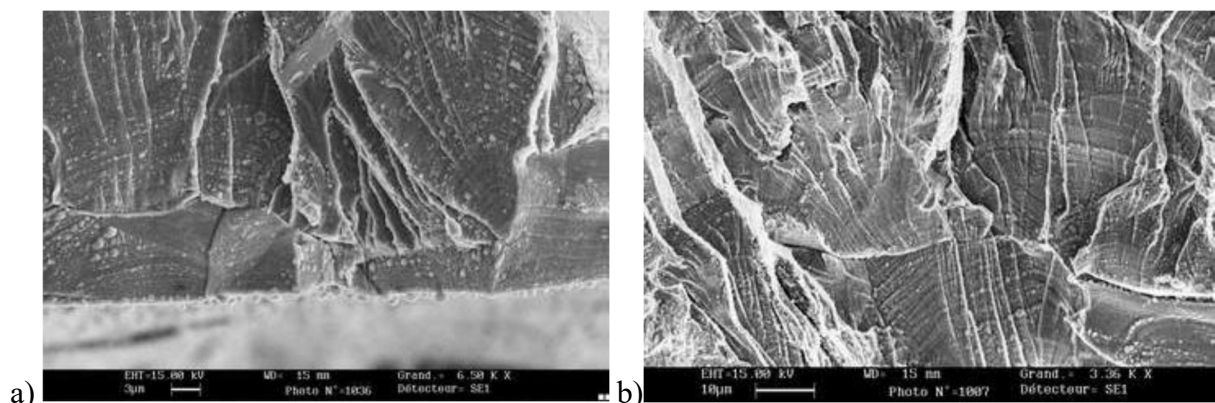
Holý kov vlivem porušeného pasivního filmu na čele trhliny reaguje velmi rychle s vodou o vysoké teplotě a pouze nízká koncentrace kovu Fe, Ni a Cr se rozpouští do vody kvůli jejich nízké rozpustnosti (výjimku může představovat agresivnější prostředí na čele trhliny). Voda v trhlíně (štěrbíně) je kvůli nízké rozpustnosti kationů rychle nasycena kovovými kationty. S metalickými ionty, které vyrovnávají vysokou koncentraci  $OH^-$ , se  $pH$  v trhlínách posune do alkalického směru, když je vystaveno vodě o velmi vysoké čistotě, která obsahuje oxidanty. Změna rozpustnosti oxidů železa, niklu a chrómu je 100 až 1000krát za jednotku změny  $pH$  v obou směrech. Kovové kationty se na čele trhliny rychle nasycují. Přebytečné kovové kationty buď difundují ven z trhliny pod silou potenciálového a koncentračního gradientu nebo se vysráží za vzniku oxidu podél povrchů trhlín. Proto se tedy rychlost růstu trhlín zvyšuje, když jsou ve vodě přítomny oxidanty. Zvýšení  $pH$  na čele trhliny souvisí s přítomností například  $HNiO_2^-$  a  $HFeO_2^-$ . Jsou-li přítomny nečistoty, jako je  $Cl^-$ , stává se prostředí čela trhliny kyselou oblastí, protože koncentrace záporného náboje musí být vyvážena pomocí kladných iontů  $H^+$ . Okyselení je omezeno zpětnou difuzí  $Cl^-$  ven z trhliny. Například při příslušné úrovni ( $\leq 30 \mu g/kg$ ) je koncentrace  $Cl^-$  na čele trhliny omezena na  $\sim 30\text{--}50\times$ . V hydrogenované vodě nebude mezi čelem a ústí trhliny stanoven žádný gradient potenciálu. Vodík difunduje do trhlín a udržuje zhruba stejnou prchavost (fugacity) uvnitř i vně trhliny. Bez gradientu potenciálu je možnost okyselení účinně omezena na to, co se vyskytuje ve vodě. To je hlavní důvod nízké rychlosti růstu trhlín v nerezové oceli v hydrogenované vodě.

Z diagramů  $E-pH$  zobrazených na obrázku 34 je možné pochopit, proč lze snadno poškodit pasivní film v trhlíně a zvýšit rychlost rozpouštění kovů snížením pasivační účinnosti. Když se do okysličené vody zavedou aniontové nečistoty, budou anionty migrovat do trhliny působením potenciálního gradientu a soustředí se na čele trhliny. Pokud jsou nečistotami  $Cl^-$  a  $SO_4^{2-}$ , dochází k okyselení. Pokud nečistoty obsahují pouze  $OH^-$ , jako např. NaOH, potom  $pH$  trhliny může jen stoupnout. Proces okysličení zvyšuje korozní potenciál v trhlíně kvůli účinku  $pH$ , viz přímkou  $a$  na obrázku 34, a snižuje se gradient potenciálu. Za příslušných podmínek BWR lze očekávat posun  $pH$  o  $-2$  doleva. Kromě toho může zabudování  $Cl^-$  do čela trhliny snížit ochranu nově vytvořeného filmu produkcí vyššího obsahu iontových defektů nebo změnou vlastností filmu. V hydrogenované vodě neexistuje žádný následný potenciální gradient trhliny a chemie trhlín je v zásadě stejná jako objemová voda. Když se přidá  $30 \mu g/kg$   $Cl^-$ , změní se  $pH$  v objemové vodě ( $pH$  325 °C = 5,73) o něco méně ve srovnání s vodou o vysoké čistotě ( $pH$  325 °C = 5,86). Zvýšené CGR 316 a 316L ve vodíkové vodě může být primárně způsobeno destruktivním účinkem  $Cl^-$  na složení a vlastnosti pasivního filmu na čele trhliny.



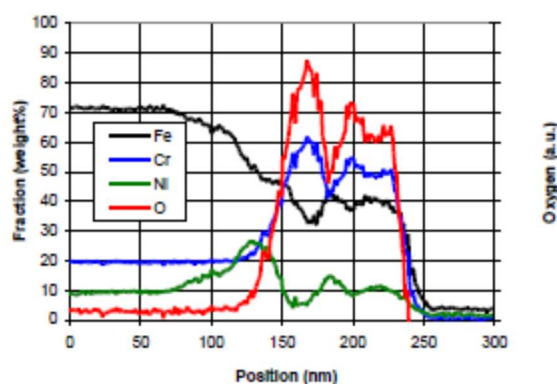
Obrázek 34: Diagramy potenciálu-pH pro Fe, Ni, Cr vypočtené při 300 °C a pro  $10^{-6}$  M rozpustnost rozpustných látek. [96]

Trhliny v přítomnosti chloridů mají tendenci se šířit transgranulárně, naopak intergranulární šíření je typické pro austenitické oceli s vyšším obsahem uhlíku (0,08 wt%) [79]. Ovšem ve studii [95] zaměřené na vyšetření povrchu bylo zjištěno, že transgranulární trhliny se iniciují na intenzivních skluzových pásech přednostně oxidovaných během expozice, zatímco mezikrystalické trhliny se iniciují po preferenční oxidaci podél hranic zrn, kde se objevuje koncentrace napětí mezi zrny. K iniciaci docházelo na hranicích oddělujících zrno se zdánlivě odlišnými úrovněmi plastické deformace. Trhliny byly vyplněny oxidem bohatým na Fe a stěna trhlin vykazovala penetraci oxidu bohatého na Cr, podobně jako v případě volných povrchů. Stabilita pasivní vrstvy bohaté na Cr je dosažena po několika hodinách vlivem oxidace. Oxidace na volných površích spočívá ve vnější vrstvě oxidu bohatého na Fe a ve vnitřním oxidu bohatém na Cr a zjevně se objevuje pod původním povrchem materiálu. Vrstva oxidu proniká hlouběji podél deformačních prvků a mikrostrukturálních defektů, jako je např. dislokační síť, smykový pás nebo hranice zrn. Penetrace oxidu se také zvyšuje s deformací materiálu, přičemž silný nárůst byl pozorován kolem 10 % lokální deformace [95]. V navazující práci [97] bylo sledováno, že preferenční mezikrystalová iniciace trhlin se objevuje v předpjeté oblasti vzorku. Naproti tomu bylo šíření SCC v nejméně deformované části vzorku v podstatě transgranulární, jak zachycuje obrázek 35. Takový výsledek souvisí s použitým dvouosým procesem zatěžování, kdy byly vzorky zatíženy nejprve kolmo na osu vzorku – tím vznikla podpora IGSCC. Následným zatěžováním v ose vzorku, vzhledem k použitému přístupu řízení deformace, bylo do vzorku dodáno dostatečné množství energie na transgranulární šíření. Nicméně zdá se, že právě použitím 2-osé deformace je interpretace výsledků značně těžkopádná a nelze vytvořit zcela jednoznačné závěry.



Obrázek 35: Vzorek oceli AISI 304L vystavený 1400 hod. prostředí primární vody při tahovém zatížení a) IGSCC iniciace b) následující TGSCC šíření. [97]

Také byly detekovány smykové pásy procházející rozhraním kov (slitina) – oxid a oxidická penetrace mohla postupovat podél těchto smykových pásů. Při provedení EDX analýzy byl získán obrázek 36, který začíná v kovu (slitině) a osa x pokračuje směrem k povrchu. V kovu (slitině) nebyla detekována téměř žádná přítomnost kyslíku. Teprve směrem k oxidické vrstvě začíná stoupat. Zároveň dochází k poklesu obsahu Fe. Pokles Fe je spojen se zvýšením obsahu Ni. Obsah Cr je stabilní až k oxidické vrstvě, kde dochází k prudkému nárůstu z 20 na cca 50 %. Maximální koncentrace Ni odpovídá rozhraní kov/oxidická vrstva. To naznačuje, že oxidace na rozhraní kov – oxid v podstatě vede k vyčerpání Fe následované jeho difuzí uvnitř vnitřní oxidové vrstvy k vnějšímu rozhraní oxidu bohatého na Cr. Trendy koncentrací O a Cr jsou podobné v kovu i v oxidu. Naproti tomu trendy koncentrací Ni a Fe jsou v kovu opačné a podobné v případě oxidu. Na obrázku 36 je ochuzená zóna o Fe v kovu hluboká přibližně 45 nm a tloušťka vrstvy oxidu Cr, ovlivněná lokalizovanou předchozí deformací, je asi 100 nm. Průměrné chemické složení ve vnitřním oxidu je 50 % Cr, 40 % Fe a 10 % Ni.



Obrázek 36: EDX profil na povrchu oceli AISI 304L vystavený 519 hod. prostředí primární vody při 360 °C. [97]

Podle [98] se při vystavení prostředí primární vody vytvoří na povrchu ASS tenká pasivační vrstva, která je charakterizována dvou strukturovou formou oxidu. Vnitřní vrstva proniká do kovu z původního povrchu a popisuje morfologii. Při expozici teplotám mezi 260–360 °C je tvořená nanokrystalickým FCC (face-centred cubic) spinelem bohatým na Cr typu  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , i když s určitou odchylkou měřené stechiometrie, a také stopy Ni. Tato vnitřní vrstva přednostně proniká po hranicích zrn a deformačních pásech, což může mít za následek narušení soudržné pevnosti přes hranice zrn a vznik IGSCC. Zatímco vnější vrstva je složena z větších krystalitů magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , případně se stopami Ni, uložených na povrchu.

### 2.13 Vliv tváření za studena (Cold Work)

Kromě událostí korozního praskání SCC spojeného s nečistotami typu chloridů a síranů s kombinací s rozpuštěným kyslíkem, byly dle [96] zaznamenány také incidenty SCC u komponentů vyrobených z nerezových ocelí tvářených za studena CW (cold work), které přitom byly vystaveny standardně hydrogenované chemii vody PWR. Mnoho laboratorních testů prokázalo, že CW významně zrychlila SCC austenitických nerezových ocelí v simulovaném prostředí lehkovodních reaktorů [84], někdy až o 3 řády ve srovnání s materiálem po rozpouštěcím žíhání. Snahou konstruktérů jaderných elektráren proto je, aby nerezové oceli byly používány především ve formě po rozpouštěcím žíhání [96]. V případě PWR bylo zjištěno, že 53 % poruch komponent je spojeno s CW z metalurgického hlediska a 83 % všech událostí souvisí s abnormálními chemickými podmínkami z hlediska chemie vody [96]. Jak již bylo uvedeno v kapitole o korozním praskání SCC, tvářením za studena dochází

k heterogennímu rozložení napětí na mikroúrovni a vnesení zbytkové residuální napjatosti v důsledku nehomogenity lokalizované deformace. Samotné tváření za studena potom může stačit k vyvolání korozního praskání SCC, a to i bez aplikovaného tahového napětí.

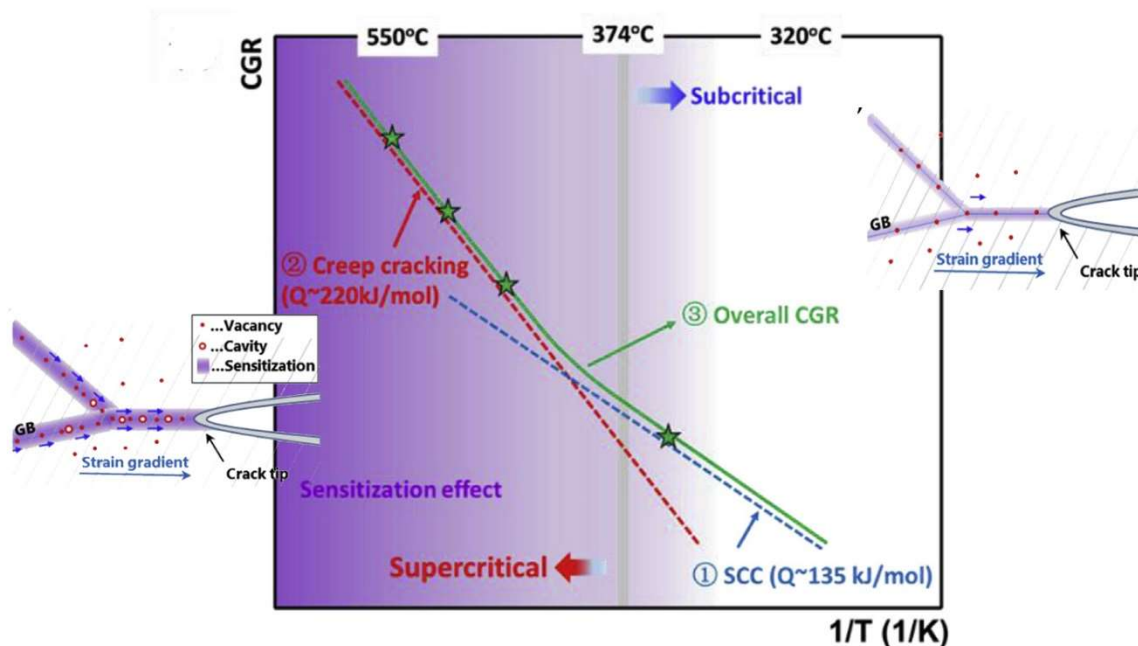
Tváření za studena může být do materiálu zavedeno jako součást výrobního procesu, ale také během montáže a údržby. Také prostřednictvím procesů, jako jsou: svařování anebo povrchové úpravy (broušení a obrábění). Svařování se běžně používá při instalaci a opravách součástí a během svařování austenitické nerezové oceli může být v tepelně ovlivněné zóně v blízkosti tavných linek zavedeno 15–25 % zbytkového napětí [96]. V kapitole o mezikrystalovém korozním praskání pod napětím (IGSCC) bylo řečeno, že tvářením za studena vzniká vysoká hustota dislokací, podél kterých je vysoká rychlost difuze chromu a zvyšuje se nukleace karbidů. Tím rovněž dochází k zcitlivění a náchylnosti k SCC. CW ovlivňuje všechny fáze praskání, od důlkových a iniciačních trhlin až po šíření trhlin [79]. Vyšší citlivost na SCC bývá pozorována u materiálu deformovaného při nízké teplotě než u materiálu deformovaného při vysoké teplotě [99]. Například ve studii [99], která se zabývala kováním, bylo zjištěno, že kovací rovina je nejpříznivější rovinou SCC kvůli distribuci lokální deformace podél hranic zrn. Testy provedené při teplotě 325 °C odhalily, že rovina kování má menší vliv na růst trhlin v okysličené vodě (2 ppm O<sub>2</sub>), avšak hraje hlavní roli v hydrogenované vodě (1,6 ppm H<sub>2</sub>). S vyšší deformací rostla i mezi kluzu a rychlost růstu trhlin se monotónně zvyšovala s mezi kluzu. Slabší závislost na mezi kluzu byla zjištěna v okysličené vodě než ve vodě hydrogenované. Morfologie lomů se se zvyšováním úrovně deformace postupně měnila z IG na směs IG a TG. Tento efekt byl pozorován i ve studii napětí [96]. Dalším typickým znakem pro SCC u austenitických ocelí tvářených za studena ve vysokoteplotní vodě je vysoká hustota sekundárních trhlin rozvětvených od hlavní trhliny [84].

Obecně tváření za studena je často považováno za škodlivou a nežádoucí záležitost. Avšak lze zjistit, že daná hypotéza nemusí nutně platit. Existují totiž studie, jako je např. [79], kde počet trhlin měl vrchol při 0,5 % CW, poté se snižoval a při 20 % a více CW nebyly pozorovány žádné trhliny, tj. k iniciaci SCC nedocházelo.

## 2.14 Příspěvek tečení materiálu k SCC

Při výzkumu korozního praskání slitiny Alloy 690 v superkritické vodě [83] bylo zjištěno, že na hranicích zrn vznikají při pomalém zatěžování dutiny, což zřejmě souvisí s přítomností creepového poškození, a tedy dochází k odlišnému režimu praskání. Podle množství těchto dutin lze potom stanovit i poměr účinku poškozujícího mechanismu. Ve srovnání s chováním v podkritické vodě, v superkritické dominovalo poškození creepem. Zdá se, že zcitlivění může zvýšit náchylnost materiálů také k tečení a tím urychlit celkový růst trhliny. Materiály s nižším obsahem Cr vykazují vyšší rychlost tečení, protože Cr působí v tuhých roztocích jako vytvrzující prvek, a tím snižuje náchylnost k tečení [83]. Proto zcitlivěné hranice zrn s nižším obsahem Cr tedy mohou vykazovat vyšší náchylnost k tečení a přispívat k celkovému urychlení poškozujícího efektu. Podle [83] ve vodním prostředí dochází při zatěžování s růstem teploty i k růstu creepového a SCC poškození, přičemž v superkritické oblasti creep přispíval k poškození více než 80 %, zatímco pouze 8 % v podkritické oblasti (tedy je téměř zanedbatelný). Morfologie povrchu lomu také odhalila mnohem vyšší hustotu dutin/kavit v superkritické vodě než v subkritické. Dutiny mohou být indukované také během tváření za studena. Takové dutiny mají potom tendenci difundovat a hromadit se směrem k místům s vysokým napětím, přesně tam, kde probíhá iniciace trhlin. Difuzní koeficient vakancí je

závislý na teplotě a je nízký při nízké teplotě, což má za následek nízkou náchylnost k tečení v podkritické vodě. To souvisí i s aktivační energií  $Q$ , která se pohybuje v případě podkritické vody pro creep okolo 220 kJ/mol, což je vyšší hodnota než běžně přijímaná hodnota pro SCC 135 kJ/mol [83]. Zvýšením teploty se aktivuje difuze vakancí a tím je podpořena tvorba dutin a zvyšuje se účinek creepového porušení. Proto je mechanismus tečení řídicím faktorem porušování v superkritické vodě, zatímco v subkritické vodě je téměř zanedbatelný. Ovšem je nutné podotknout, že různé metody zatěžování (např. různé rychlosti) mohou mít také určitý účinek na příspěvek ke creepovému poškození – vyšší plasticita (rychlost deformace) vyvolává náchylnější prostředí pro creep [83].



Obrázek 37: Sestavení funkční závislosti růstu trhliny ve vodním prostředí synergickým působením korozního praskání SCC a creepového poškození. [83]

Lze tedy konstatovat, že existují dva řídicí parametry synergického účinku pro poškození materiálů ve vodním a parním prostředí: koroze a tečení. Přičemž mezi modely vysvětlující mechanismy korozního praskání SCC patří porušování oxidického filmu a vnitřní oxidace [83, 95]. Oba modely předpokládají, že na čele trhliny existuje oxidační zóna nebo oxidová vrstva, která se porušuje vlivem vnějšího napětí, což ovlivňuje i rychlost růstu trhliny. Schéma působení koroze a creepu na celkový růst trhliny je znázorněno na obrázku 37.



### 3 Experimentální zařízení a metodika

Ve spolupráci s univerzitou v Manchesteru (UK) byla navržena konstrukce zkušební aparatury pro mechanické testování v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku. K její realizaci došlo prostřednictvím firmy ŠKODA JS a.s. na pracovišti Centra výzkumu Řež v Plzni. Korozní aparatura byla umístěna na elektromechanický creepový zkušební stroj Kappa 100 SS-CF od firmy Zwick/Roell. Pro testování EAC byla zvolena austenitická nerezová ocel typu 316L. Prostředí bylo řízeno teplotou, průtokem vody a průtokem směsi vodíku s argonem. V rámci mechanického testování, byla aplikována tahová zkouška s pomalou rychlostí deformace (tzv. CERT test) o velikosti  $2 \times 10^{-6}$  nebo  $2 \times 10^{-8}$  m/s. Testy byly provedeny na plochých vzorcích tvaru tapered se zužující se zkušební částí v poměru 4:6,42 a následně také na SENT (Single Edge Notched Tensile) vzorcích s U-vrubem, kde byla zkoumána iniciace trhlin. Teploty byly v rozsahu od 350 do 480 °C a doba expozice před spuštěním testu byla 120 hodin. Pro zjištění iniciace korozních trhlin byl aplikován test s konstantním zatížením CLT (z angl. Constant tensile Load Test) s využitím monitorovací metody poklesu napětí DCPD (Direct Current Potential Drop). Hodnocení výsledků bylo provedeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

#### 3.1 Parametry a definice prostředí

Prostředí nízkotlaké páry s obsahem vodíku bylo nastaveno dle poměru  $R_{O_2}$  mezi disociačním/rovnovážným tlakem při přechodu Ni/NiO ( $p_{O_2 Ni/NiO}$ ) ku parciálnímu tlaku kyslíku v prostředí ( $p_{O_2}$ ). Například pokud byl zvolen poměr 1/6, tak to znamenalo, že se jednalo o 6x více oxidačního prostředí, než je disociační tlak NiO (tj. mírně oxidační, než nastává na přechodu Ni/NiO). Pro vytvoření korozní atmosféry byla použita plynná směs 6,5 % vodíku a 93,5 % argonu. Průtok plynové směsi byl zvolen 50 ml/min. Průtok vody byl potom nastaven dle požadované teploty, jak je ukázáno v tabulce 6. Pro tyto účely byla používána výhradně ultra čistá voda o vodivosti 0,055  $\mu\text{S/cm}$ , která byla získána z reverzní osmózy.

Tabulka 6: Přehled všech vypočtených hodnot pro generování prostředí nízkotlaké páry s řízeným obsahem vodíku při použití plynové směsi 6,5 % vodíku s 93,5 % argonem.

Teplota [°C]	$R_{O_2}$	$F_{gas}$ [ml/min]	$F_{H_2O}$ [ml/min]	$PPR^1$	$p_{O_2}$ [atm]	$p_{H_2}$ [atm]	$E_{cP}$ [mV]	$[H_2]$ [ml/kg]
350	1/6	50	2,40	981	2,47E-30	0,078	24,05	8,05
	6		0,40	163	6,87E-32	0,078	-24,05	48,32
400	1/6		2,02	826	2,06E-27	0,103	26,02	28,86
	6		0,34	139	5,82E-29	0,103	-25,65	171,44
440	1/6		1,79	732	2,26E-25	0,127	27,60	80,14
	6		0,30	123	6,34E-27	0,127	-27,28	478,17
480	1/6		1,60	655	1,49E-23	0,152	29,05	223,46
	6		0,27	111	4,26E-25	0,152	-28,68	1324,18

Jako oxidační prostředí bylo vybráno prostředí s  $R_{O_2} = 1/6$ , jako redukční prostředí potom s  $R_{O_2} = 6$ . Právě oxidační prostředí při teplotě 350 °C bylo zvoleno pro porovnání s výsledky získanými v tlakovodním autoklávovém systému. Doba expozice před spuštěním testu byla 120 hodin. Celkový tlak potom odpovídal přetlaku 0,1 bar a byl dán konstrukčním sloupcem vody lokalizovaném na výstupu z korozní cely.

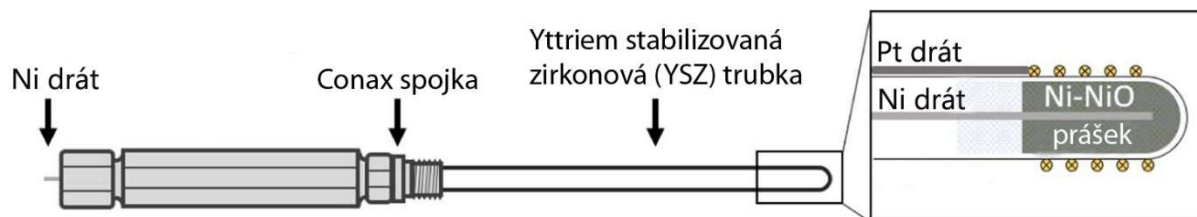
V druhé části práce, při experimentálním ověřování iniciace korozních trhlin, bylo kromě stejného oxidačního prostředí, zvoleno také redukční prostředí, které odpovídá více reálným podmínkám a mělo by se shodovat s vodním prostředím s obsahem rozpuštěného vodíku 12 ml/kg při 320 °C.

Pro kontrolu prostředí byly v blízkosti vzorku umístěny destičky o velikosti 20 x 20 x 2 mm, které byly vyříznuté z niklu o čistotě 99,5 %. Pro vyloučení jakéhokoliv způsobu kontaminace bylo nutné povrch vzorků metalograficky připravit. Každá destička byla nejprve zalisována do bakelitové pryskyřice pro lepší manipulaci. Následně byl povrch broušen brusnými papíry s kroky P500, P1200, P2000 a P4000. Každý krok byl aplikován po dobu minimálně 2 minut a mezi kroky byl vzorek umýván deionizovanou vodou. Po broušení byl vzorek leštěn 3 a 1 μm diamantovou pastou po dobu alespoň 5 minut na každý krok. Mezi kroky byl vzorek omytý mýdlovou vodou a opláchnutý ethanolem a vysušen horkým proudem vzduchu. V konečném procesu byla na povrch aplikována po dobu 2 x 45 minut 40 nm oxidová leštící suspenze. Potom byl vzorek čištěn ultrazvukem po dobu 15 minut a následně opláchnut ethanolem a vysušen proudem horkého vzduchu. Po těchto procedurách bylo provedeno vyjmutí destičky ze zalisované bakelitové pryskyřice.

Další možností, která umožňuje kontrolovat prostředí, je umístění potenciálního senzoru (oxymetru). Elektrochemický potenciál nebo také jinak nazývaný redoxní potenciál souvisí s termodynamickou rovností mezi párou na jedné straně a vodíkem s kyslíkem na straně druhé. Použitím Nernstovy rovnice pro konkrétní situaci lze vypočítat potenciál ve tvaru

$$E_{cP} = \frac{2,303RT}{4F} \log \left( \frac{p_{O_2}}{p_{O_2 Ni/NiO}} \right). \quad (53)$$

V páře lze monitorovat potenciál použitím potenciostatu a Ni/NiO Yttriem stabilizovanou zirkoniovou referenční elektrodou (YSZ SSRE – Yttria-Stabilized Zirconia solid-state reference electrode) s platinovým drátem jako pracovní elektrodou. Platina je chemicky inertní prvek a netvoří žádné oxidy. Platinový drát je vhodné obtočit na špičce referenční elektrody kvůli minimalizaci elektrického odporu páry s obsahem vodíku a tím se získává potenciál rozkladu páry na plynný vodík a kyslík. Takto navržený senzor je schematicky znázorněn na obrázku 38. Skládá se z Yttriem stabilizované zirkonové trubky, což je kombinace tuhého roztoku oxidů  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  s velkým počtem kyslíkových vakancí souvisejících s významnou difuzivitou kyslíkových iontů. Právě díky této vlastnosti může být Yttriem stabilizovaný zirkon použit pro monitorování parciálního tlaku kyslíku v širokém rozsahu teplot. Trubka je vyplněná argonem vyčištěným práškem Ni a NiO, protože požadovaný potenciál je vztažen právě k přechodu mezi Ni/NiO. Bývají použité Conax spojky a utěsnění je vhodné provést Rulon and Vespel disky, aby nedošlo k vnějšímu znečištění.

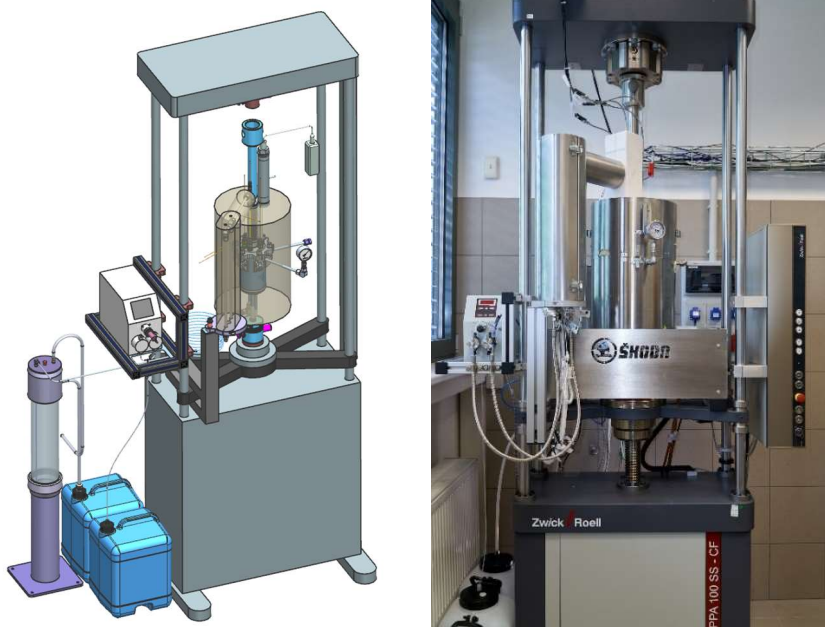


Obrázek 38: Ni/NiO Yttrium stabilizovaná zirkoniová referenční elektroda (YSZ SSRE) s platinovým drátem jako pracovní elektrodou.

### 3.2 Zkušební zařízení

Konstrukce zkušební aparatury pro mechanické testování v prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku vychází z konceptu oxidačního systému, který byl vyvinutý na univerzitě v Manchesteru [15] v roce 2005. Tento koncept byl aplikován na přestavbu korozní cely původně určené pro testování v těžkých tekutých kovech. Došlo tak ve spolupráci s univerzitou v Manchesteru k vývoji zcela nové konstrukce korozní cely. Popis cely byl zveřejněn v autorově publikaci [100] v roce 2018. V roce 2019 potom došlo pomocí firmy Škoda JS a.s. k její realizaci.

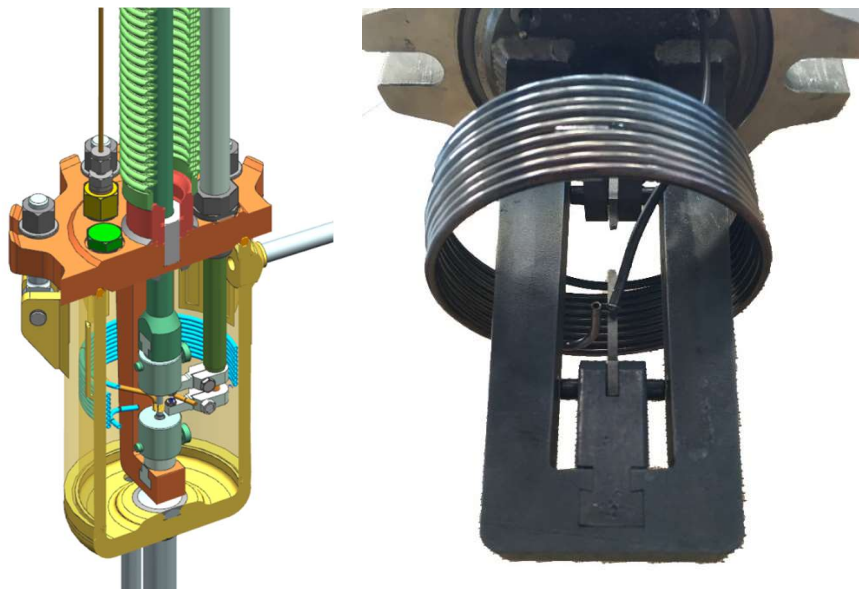
Technologický systém je zobrazen na obrázku 39 a skládá se z korozní komory, systému napouštění medií, systému organizovaných úniků a systému, který vyvozuje namáhání zkoušeného vzorku (zkušební stroj). Korozní cela byla instalována na elektromechanický creepový stroj Kappa SS-CF se silovou kapacitou 100 kN a rychlostí zatěžování v rozsahu od 1  $\mu\text{m/h}$  do 100 mm/min. Stroj je čtyřsloupového provedení a ke sloupům je uchycena korozní komora. Horní příčnice stroje je pevný a spodní příčnice stroje je posuvný. Posuvem spodního příčnice vyvozuje creepový stroj namáhání potřebné k provádění experimentů.



Obrázek 39: Plán a realizace modifikace elektromechanického creepového stroje Kappa SS-CF o korozní cely s aparaturou pro generování prostředí nízkotlaké přehřáté páry s obsahem vodíku.

Experimenty probíhají v korozní komoře, která je zobrazena na obrázku 40. Komoře se skládá ze dvou hlavních částí: víka a nádoby. Nádoba komory slouží především jako tlaková obálka. Víko zkušební komory je k nádobě přitaženo pomocí pevnostních šroubů a těsněno pomocí anuloidového těsnění. Ve víku zkušební komory je umístěn v prizmatických redukcích

zkoušený vzorek. Těsnění komory při lineárním posuvu zajišťuje vlnovec. Prizmatické uchycení redukcí vzorku umožňuje zkoušení různých typů vzorků. Ve víku komory jsou umístěny termočlánky a systém napouštění směsi. Dále může být ve víku umístěn extenzometr nebo referenční a pracovní elektroda.



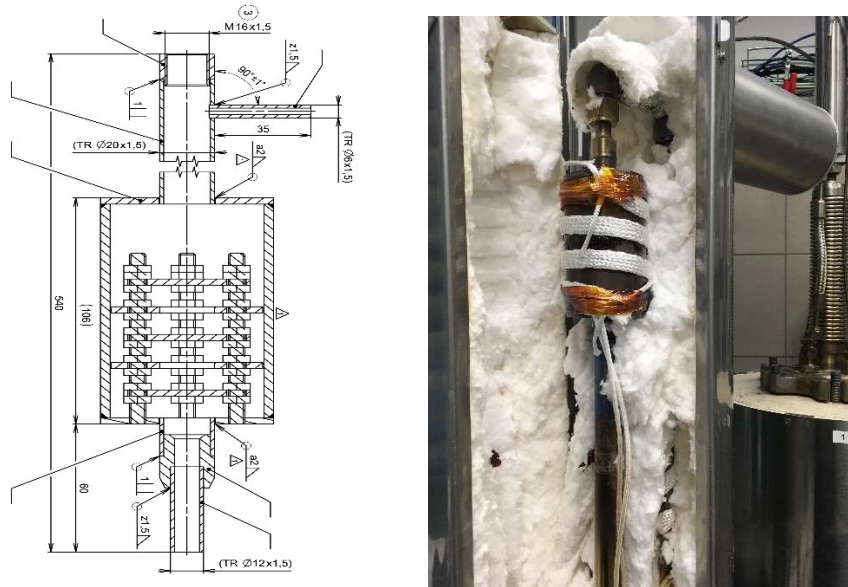
Obrázek 40: Řez komorou a pohled na uchycení vzorku se spirálovým výměníkem.

Systém napouštění směsi se skládá ze zásobní nádrže, dávkovacího čerpadla, parogenerátoru, systému dávkování Varigonu a směšovače. Ze zásobní nádrže nasává speciální chromatografické (HPLC – z angl. high-performance liquid chromatography, zkratka pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii) čerpadlo demi vodu a tu dávkuje do parogenerátoru. Používané čerpadlo je od firmy Watrex a má označení P102 s dávkováním od 0,01 do 9,99 ml/min.



Obrázek 41: Parogenerátor a směšovač s paralelní potrubní větví s Varigonem.

V parogenerátoru (viz obrázek 41), kde je použitý topný oplet BWH052020L, tj. půl palce široký a 2 stopy dlouhý, se voda odpaří a jako pára postupuje do směšovače. V paralelní potrubní větvi se ohřívá Varigon a postupuje do směšovače, kde se mísí s párou. Pořadí potrubí (voda, plyn) se ukázalo být při nájezdu cely na provozní parametry jako nevhodně zvolené, protože voda měla tendenci se vlivem tíhové síly dostávat do potrubí s plynou směsí. Tento problém byl odstraněn výkonnějším výměníkem tepla, který je na obrázku 42. Přesto vhodnější by bylo pořadí trubek prohodit. Dále se ve směšovači směs promísí a dohřeje na teplotu cca 200 °C, při které vstupuje do zkušební komory. Ve zkušební komoře se dále dohřeje pomocí spirálového výměníku (viz obrázek 40) až na požadovanou výstupní teplotu (maximálně 480 °C) a ústí na zkoušený vzorek.



Obrázek 42: Inovace parogenerátoru pro efektivnější transformaci vody na páru.

Jelikož se jedná o systém s kontinuálním dávkováním media, musí pára s Varigonem dále z komory vycházet systémem vypouštění. Systém vypouštění se skládá z chladiče, kondenzátoru, probublávací komory a zásobníku odpadní vody. Chladič a kondenzátor je zobrazen na obrázku 43. Jedná se o potrubní systém, ve kterém se plynná směs ochladí a díky poklesu teploty pod bod varu zkapalní a pokračuje do probublávací komory. Probublávací komora (viz obrázek 43) má volnou hladinu ve výšce cca 1 m, čímž hydrostaticky udržuje vnitřní přetlak systému cca 0,1 bar. Po probublání se oddělí plynná směs Varigону od vody. Varigon následně odchází do odtahu vzduchotechniky a voda přepadem do nádrže odpadní vody.



Obrázek 43: Potrubní systém chladiče a kondenzátoru a probublávací kolona.

Celý systém je autonomně ovládán pomocí řídicího systému, který pomocí termočlánků kontroluje správnou funkci systému a také zařízení zpětnovazebně řídí. Dále řídí dávkování Varigonu a demi vody. Kompletně jsou všechna analyzovaná data zálohovaná.

### 3.3 Zkoušený materiál – ocel AISI 316L

Pro účely této studie byla oblast zájmu zaměřena na výzkum chování austenitické nerezové oceli typu AISI 316L, která byla vyrobena firmou Industeel, skupiny Alcelor. Série 300 austenitických nerezových ocelí (ASS, z angl. Austenitic Stainless Steels) je široce používána v jaderném průmyslu kvůli své spolehlivé dlouhotrvající odolnosti vůči vodnímu prostředí i za vysokých teplot [101]. Vykazuje také korozní odolnost v přítomnosti chloridů při nízkých i vysokých teplotách [86], dle [86] by však měla být citlivá na štěrbinovou korozi. Dle ČSN 10088-1 má tato ocel označení 1.4404 (X2CrNiMo 17-12-2). Méně vhodná je pro kyselinu dusičnou a její výpary. Neměla by být náchylná na mezikrystalickou korozi v oblastech tepelného ovlivnění, to znamená, že je vhodná pro svařované konstrukce. Je nemagnetická a nekalitelná. Ocel byla k dispozici v podobě 15 mm silného plátu (viz obrázek 44), který byl válcován za tepla a následně byl tepelně zpracován. Bylo provedeno rozpouštěcí žíhání (solution annealing) při teplotě 1050-1100 °C na vzduchu.

Podle [88] je rozpouštěcí žíhání jako tepelné zpracování nejčastěji používané právě pro austenitické nerezové oceli před jejich skutečným použitím. Hlavním cílem tohoto tepelného zpracování, jak název napovídá, je rozpuštění fází, které se vysrážely během termomechanického zpracování materiálu, zejména karbidů bohatých na chrom typu  $M_{23}C_6$  (viz 2.7 Mezikrystalové korozní praskání pod napětím (IGSCC)), kde M odpovídá Cr, Fe nebo Mo. Protože ke srážení  $M_{23}C_6$  dochází v teplotním rozmezí 450 až 900 °C, měla by být dolní teplotní mez pro žíhání vyšší než 900 °C [88]. Karbidy by měly být zcela rozpuštěny, ale rozpouštění může být časově náročné. Z druhé strany je omezena maximální teplota žíhání růstem zrn. Zejména je třeba se vyhnout abnormálnímu růstu zrn, známému také jako sekundární rekrytalizace. U ocelí s vyšším obsahem uhlíku, jako je AISI 309 a 310 nebo ocelí obsahujících molybden, jako AISI 316, 316L, 317 a 317L, by měla být minimální teplota 1040 °C, zatímco maximum by mělo být na 1120 °C [88]. Chlazení z teplot tepelného zpracování by mělo být dostatečně rychlé, aby se zabránilo srážení karbidů chromu. Na druhou stranu, příliš vysoká rychlost chlazení může způsobit zkroucení komponent. Ocele obsahující molybden,

jako AISI 316, 316L, 317 a 317L, vykazují střední tendenci k senzibilizaci ve srovnání s nestabilizovanými konvenčními a stabilizovanými typy, tj. nevyžadují chlazení vodou z teploty žíhání, avšak je potřeba se vyvarovat jejich použití v teplotním rozsahu 540 až 760 °C [88]. Také by se měly vyhýbat delším expozicím při teplotách v rozmezí 650 až 870 °C kvůli srážení intermetalických fází, jako je sigma ( $\sigma$ ), chý ( $\chi$ ) a Lavesovy fáze ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ). Díky rozpuštění minoritních fází (karbidy, nitridy) v tuhém roztoku by mělo mít rozpouštěcí žíhání za následek vytvoření homogenní struktury s velkou tvárností, houževnatostí a odolností proti korozi.

Během tuhnutí nebo svařování může dojít k tvorbě  $\delta$ -feritu, což může být obtížné úplně eliminovat i během termomechanického zpracování. Pokud obsahuje ocel  $\delta$ -ferit, může být náchylnější ke srážení výše uvedených intermetalických fází [88]. Vyhodnocená mikrostruktura dodaného a testovaného materiálu se skládala z rovnoosých zrn austenitu a přibližně 5 % podélných pásů (stringers)  $\delta$ -feritu, které byly orientované ve směru válcování.



Obrázek 44: Plát oceli 316L, ze kterého byly vyrobeny vzorky.

Chemické složení oceli 316L je uvedeno v tabulce 7. Největší složku tvoří železo, které bývá zastoupené okolo 68 wt. %. Nejvýznamnější zastoupení z příměsí potom má chrom okolo 16 wt. % a nikel okolo 10 wt. %. Také 2 wt. % molybdenu stojí za povšimnutí, protože bývá uváděno i v názvu ocele. Označení L znamená low carbon, tedy že slitina obsahuje méně uhlíku ( $C < 0,03$  wt. %) než slitina s označením AISI 316 [102] a tedy by měla být méně křehká a více houževnatá. Zkratka AISI je pro Americký institut pro železo a ocel (z angl. American Iron and Steel Institute). Známé je také označení 316LN, kde N značí vyšší obsah dusíku v rozmezí 0,06 až 0,08 wt. % [103] a právě tato vyšší koncentrace má zajistit zvýšení mechanických vlastností a zlepšení odolnosti proti IGSCC [104].

Tabulka 7: Chemické složení austenitické nerezové oceli 316L (wt. %).

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C
Bal.	16,69	9,97	2,08	1,84	0,029	0,018

P	S	Al	Cu	Ti	V	Si
0,027	0,004	0,018	0,23	0,006	0,07	0,64

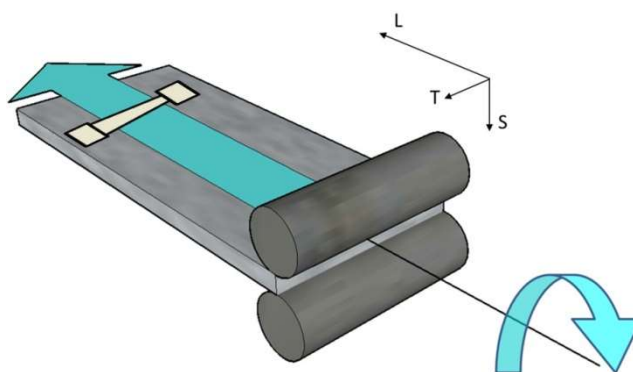
Mechanické vlastnosti jsou uvedeny pro pokojovou a zvýšenou teplotu 350 °C v tabulce 8. Pevnost v tahu (UTS – ultimate tensile strength) by se měla pohybovat v rozmezí 520–680 MPa. Smluvní mez kluzu (YS – yield strength) by měla být minimálně 220 MPa. Ocel vykazuje poměrně velkou tažnost. Má sklony ke zpevňování za studena při tváření. Tímto způsobem lze

získat hodnoty pevnosti v tahu až 1100 MPa a v kluzu až 690 MPa [86]. Nicméně podmínka pro použití v jaderném průmyslu je maximálně 15 % tváření za studena [105], neboť se materiál potom stává více náchylný na praskání. To bylo ukázáno v [106]. Regulační směrnice ASME [107] (case N60-2 až 5) stanovuje, že maximální mez kluzu austenitických nerezových ocelí by neměla překročit ~ 630 MPa, vzhledem k náchylnosti těchto materiálů ke koroznímu praskání [104]. To představuje omezení na CW v rozsahu 20–30 % právě v materiálech s používaným typickým nízkým obsahem uhlíku, jako je ocel AISI 316L [104].

Tabulka 8: Mechanické vlastnosti austenitické nerezové oceli 316L.

T [°C]	E [GPa]	YS [MPa]	UTS [MPa]	Ag [%]	A30 [%]	Z [%]
25	202	251	567	44	60	80
350	143	168	421	26	38	66

Náchylnost k EAC pro různé povrchové úpravy ASS byla zkoumána v [108]. Byla ukázána souvislost s vysokým zbytkovým napětím a také s ultra jemnozrnnou a deformovanou vrstvou, která dosahovala až několik mikronů pod povrch. Skutečné napětí potřebné k zahájení trhliny EAC je potom pravděpodobně součtem aplikovaných a zbytkových napětí. V [97] bylo zjištěno, že zahájení EAC 304L/316L SS v systémech chlazených vodou, provozovaných při přibližně 300 °C, bylo urychleno zvýšením teploty vody až na 360 °C. Zrychlená oxidace vedla k vytvoření vnějšího oxidu obohaceného o Cr a vnitřní vrstvy oxidu bohatého na Ni a také k oxidaci na hranicích zrn. V [109] bylo ukázáno, že intergranulární trhlinka by mohla být zahájena po narušení rozhraní oxid nebo kov-oxid. Se zvyšující se teplotou lze tedy očekávat vyšší rychlost EAC a kratší doby do zahájení iniciace.



Obrázek 45: Naznačení orientace vzorků z válcovaného plátu za studena v případě studia iniciace trhlin na SENT vzorcích.

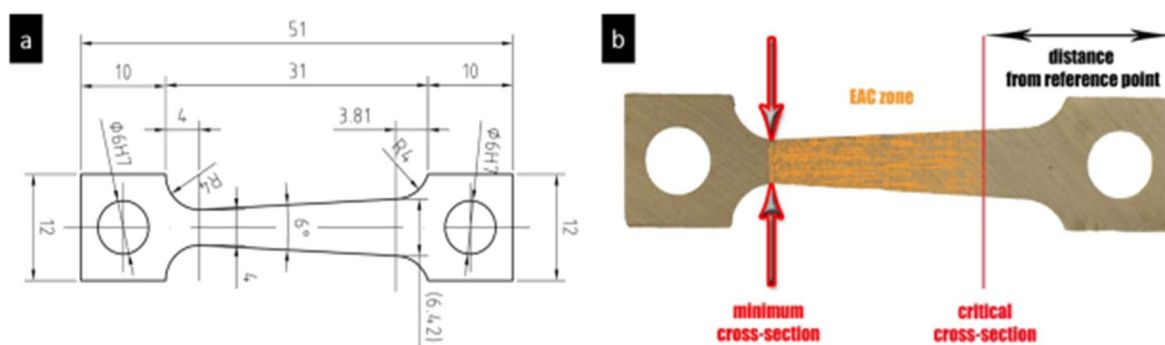
Pro studium iniciace korozních trhlin byl použitý jak výše popsany materiál, tak i upravený materiál tvářením za studena. Pro co nejbližší přiblížení k reálným podmínkám bylo zvoleno válcování za studena, jak ukazuje obrázek 45. Redukce objemu v tomto případě odpovídá 13 % CW.

### 3.4 Vzorky a jejich příprava

Vzorky typu tapered, se zužující se zkušební částí, byly poprvé použity v práci [110] a také již v projektu MICRIN+ [111] právě pro své výhody, které umožňují lepší identifikaci iniciačního

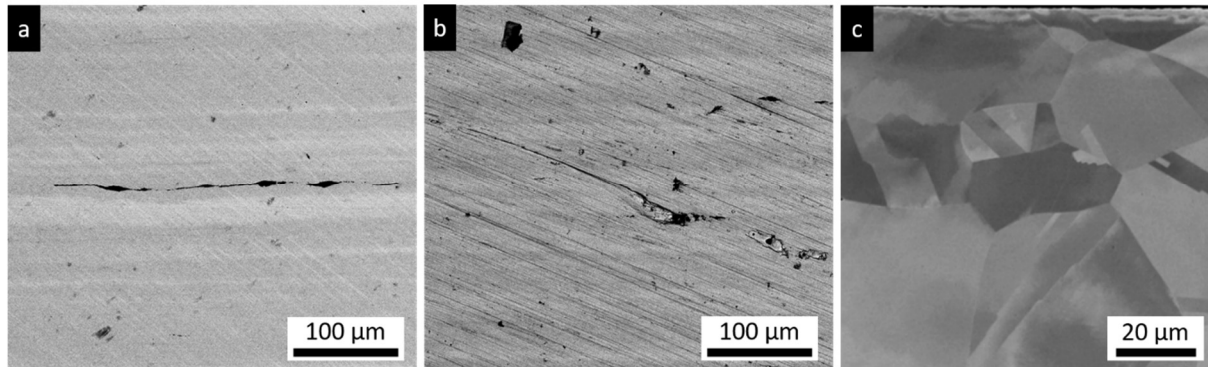


rozhraní trhlin. Pro tahové zkoušky s konstantní pomalou rychlostí deformace (CERT) byly použity ploché vzorky typu tapered s rozměry na obrázku 46a. Tloušťka vzorku byla 3 mm. Zkušební část o délce 26 mm měla v nejširší části velikost 6,4 mm a v nejužší části 4 mm. To odpovídá zkosení o velikosti 3°, které vytváří během mechanického namáhání různé rozložení napjatosti. Maximální hodnoty napětí jsou dosaženy v minimálním průřezu. Naopak oblast největšího průřezu zůstává v elastické oblasti. Tím je možné zjistit, při jaké napjatosti ještě dochází ke vzniku trhlin a tím stanovit prahové napětí (viz obrázek 46b), a to vše pouze díky jednomu vzorku. Takto získaná informace představuje obrovskou výhodu, protože odpadá nutnost zdlouhavého zkoušení řady vzorků s konstantním průřezem při různých hladinách zatížení. Ovšem vzhledem ke zkosenému tvaru, je kromě gradientu napětí také získán gradient rychlosti deformace, neboť rychlost deformace závisí na průřezu. To znamená, že deformace a rychlost deformace se během zkoušky mění jako funkce času a polohy podél měřicí základny vzorku. Proto se pracuje s termínem nominální rychlost deformace (rychlost prodloužení, případně posunutí nebo posunu), která je vztažena k měřicí základně vzorku. Důkladně je tato problematika řešena v [85]. Předpokládá se, že extrapolace na velmi nízkou („téměř statickou“) nominální rychlost deformace by se podobala prahové hodnotě „konstantního zatížení“, tj. prahové hodnotě napětí, která je nezávislá na rychlosti deformace.



Obrázek 46: a) výkres použitého zužujícího se (tapered) vzorku s rozměry, b) rozložení délek a průřezů na vzorku.

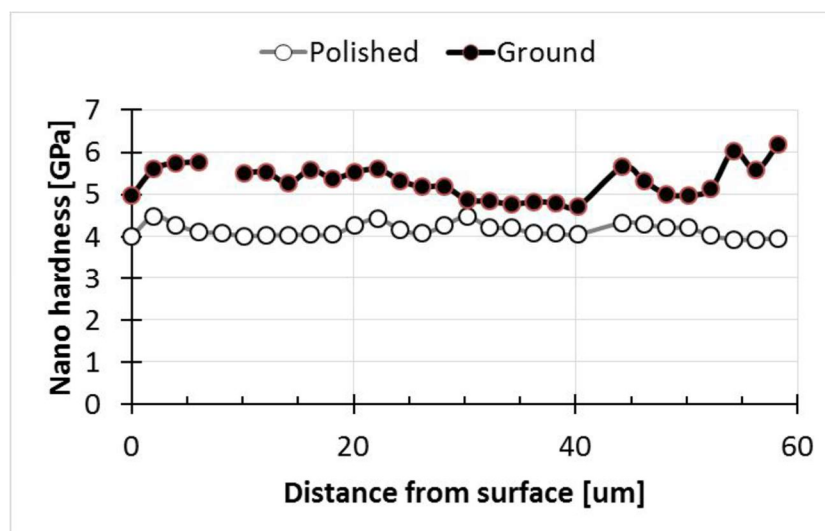
Zejména příprava povrchu vzorku hraje významnou roli, neboť může značně ovlivnit konečnou morfologii a tím výsledky zkoušky [112-114]. Vzorky byly vyrobeny řezáním drátu pomocí elektrojiskrového obráběcího stroje (EDM, z angl. electrical discharge machine) s delší stranou rovnoběžnou se směrem válcování desky. Po obrobení byly rovnoběžné ploché povrchy vzorků podrobeny různému povrchovému zpracování. První byl ručně broušen brusným papírem s hrubostí P500 ve směru nakloněném o  $25 \pm 10^\circ$  k ose zatížení. Druhá strana vzorku byla broušena brusnými papíry s kroky P500, P1200, P2000 a P4000. Každý krok byl aplikován po dobu minimálně 2 minuty a mezi kroky byl vzorek umýván deionizovanou vodou. Po broušení bylo na tuto stranu aplikováno leštění 3 and 1  $\mu\text{m}$  diamantovou pastou po dobu alespoň 5 minut na každý krok. Mezi kroky byl vzorek omytý mýdlovou vodou a opláchnutý ethanolem a vysušen horkým proudem vzduchu. Potom byl vzorek čištěn ultrazvukem po dobu 15 minut a následně opláchnut ethanolem a vysušen proudem horkého vzduchu. Výsledný vzhled je zachycený na obrázku 47 pro oba povrchy. Indentační body provedené na středu nejširší zkušební části slouží pro orientaci a měření délky poslední vzniklé trhliny.



Obrázek 47: BSE snímky ukazující reprezentativní části a) leštěného a b) broušeného povrchu, c) průřezový BSE snímek ukazuje deformovanou oblast pod povrchem způsobenou procesem broušení.

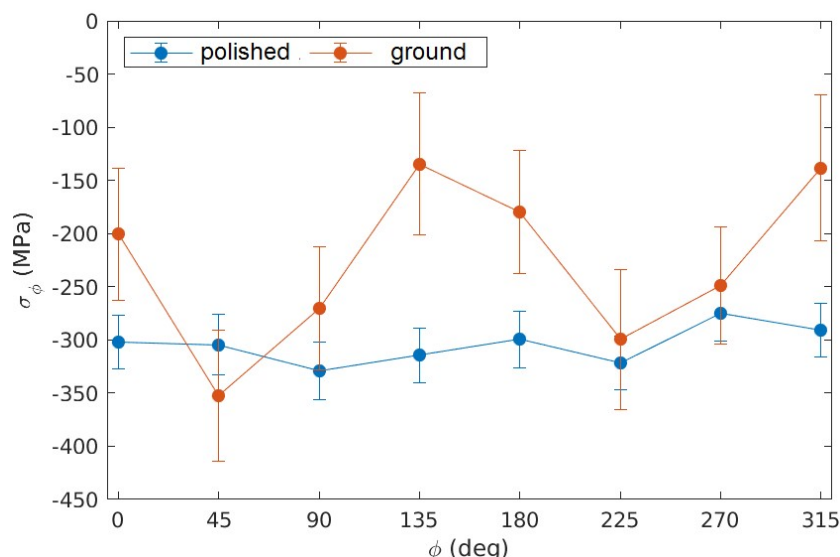
Dále už nebyla na vzorcích provedena žádná další tepelná ani povrchová úprava. Na leštěném povrchu se objevují sekundární částice, zatímco na broušené straně převládá rýhování po broušení. Analýza zpětně odražených elektronů (BSE, z angl. Backscattered Electrons) odhalila  $\sim 1 \mu\text{m}$  tenkou vrstvu s jinou mikrostrukturou poblíž povrchu (obrázek 47c). Tato deformovaná vrstva je vytvořena mechanickým zpracováním vzorku během přípravy (broušení a leštění) a je obvykle silnější ( $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$ ) pro broušené povrchy. To může generovat různou oxidaci v korozivním prostředí a také odlišné chování materiálu v tahu. Díky této vrstvě, která je mechanicky zpevněna, lze pozorovat různé chování materiálu na broušených / leštěných stranách.

Drsnost povrchu byla měřena podél podélné osy vzorku pomocí profileru DektakXT stylus (Bruker). Měřilo se pomocí 20 mm liniového skenování podél podélné osy za 60 s a analyzovalo se za použití širokých rozsahů  $250 \mu\text{m}$ . Aritmetická průměrná drsnost ( $R_a$ ) leštěného a broušeného povrchu byla  $0,005 \mu\text{m}$ , respektive  $0,032 \mu\text{m}$ . Hodnoty tvrdosti leštěného a broušeného povrchu byly  $226 \pm 5 \text{ HV}_{30}$ , respektive  $230 \pm 5 \text{ HV}_{30}$ . Hodnoty mikrotvrdosti  $\text{HV}_{0.01}$  byly měřeny v průřezu cca  $20 \mu\text{m}$  pod leštěným a broušeným povrchem a vyšly pro leštěný povrch  $1,94 \text{ GPa}$  ( $198\text{HV}_{0,01}$ ) a pro broušený povrch  $2,05 \text{ GPa}$  ( $209\text{HV}_{0,01}$ ). Měření profilu nanotvrdosti bylo provedeno při zatížení  $0,005 \text{ N}$  a výsledky jsou uvedeny na obrázku 48. V případě leštěného povrchu jsou pozorovány pouze mírné změny v rozložení hodnot, zatímco závislost nanotvrdosti od broušeného povrchu mírně klesá, pak se směrem do většího objemu zvyšuje. Oproti mikrotvrdosti v tomto případě vycházejí hodnoty  $4,1$  a  $5,3 \text{ GPa}$ , což může být vlivem velmi rozdílného závaží.



Obrázek 48: Závislost nanotvrdosti na vzdálenosti od leštěného a broušeného povrchu.

Zbytková napětí stanovená rentgenovou difrakcí jsou zobrazena na obrázku 49 a jsou spojena s kolmým směrem zatížení a se škrábanci na broušeném povrchu. Měření zbytkového napětí bylo provedeno laboratorním rentgenovým difraktometrem (Panalytical X'Pert MRD) vybaveným měděnou anodou a polykapilární optikou vytvářející paprsek o průřezu 1 mm x 1 mm. Úhlové rozlišení v  $2\theta$  bylo  $0,27^\circ$  dosaženo paralelním deskovým kolimátorem před proporcionálním detektorem OD. Fluorescenční signál ze železa byl redukován grafitovým monochromátorem v difrakční dráze paprsku. Pro měření Fe-gama (3 3 1) odrazů byla použita standardní  $\sin^2\psi$  metoda. Předpokládala se rovinná napjatost. Polohy píku byly získány z funkce Pearson VII pro dublet K-alfa, připevněný k difrakční křivce. Hodnoty zbytkového napětí rovnoběžné s povrchem v azimutálním směru  $\phi$ ,  $\sigma_\phi$  byly určeny ze sklonu získaných mezivinných vzdáleností  $d_\phi$  vynesenyých vzhledem k  $\sin^2\psi$ , kde  $\psi$  je axiální sklon vzorku.

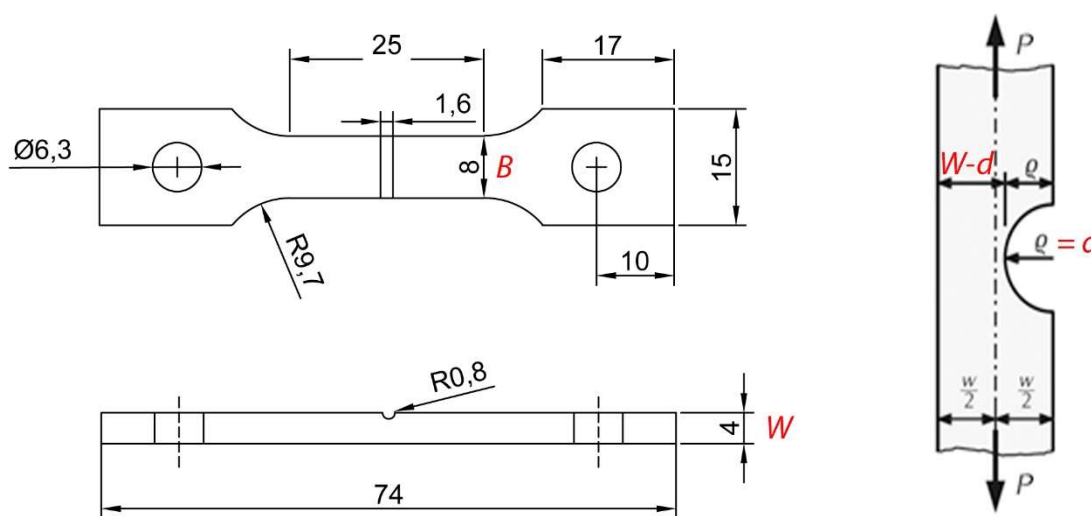


Obrázek 49: Zbytková pnutí stanovená rentgenovou difrakcí.

Obrázek 49 ukazuje hodnoty zbytkového napětí rovnoběžné s povrchem,  $\sigma_\phi$  závislost na různých azimutálních otáčkách  $\phi$ . Zbytkové napětí naměřené na obou površích je tlakové. Hodnoty  $\sigma_\phi$  jsou  $-300 \pm 60$  MPa pro leštěný povrch a  $-130 \pm 80$  až  $-350 \pm 80$  MPa pro broušený.

Rozptylující se hodnoty s azimutem v případě broušeného povrchu se objevují díky pravidelným brusným liniím.

Pro studium iniciace korozních trhlin byl použit SENT (Single Edge Notch Tensile) vzorek s parametry  $8 \times 4 \times 25$  mm (tloušťka  $\times$  šířka  $\times$  délka). Výkres vzorku je znázorněn na obrázku 50. Tento typ byl zvolen kvůli dobré možnosti lokalizace trhlin v místě vrubu při aplikaci konstantního zatížení (CLT – constant tensile load test). Tvar vrubu je půlkruhový, typu U v závislosti na nástroji dostupném pro obrábění. Charakteristiky povrchu vrubu, tj. drsnost a zbytkové napětí a podpovrchová mikrostruktura, by měly odpovídat referenčnímu povrchu (RS – reference surface), který je broušen #2000 (ISO/FEPA) SiC brusným papírem. Přednostně je tvar zářezu půlkruhový s poloměrem kořene ( $\rho$ ) 0,8 mm a hloubkou ( $d$ ) 0,8 mm. Vrub by následně měl být vyleštěn pomocí vybraného nástroje.



Obrázek 50: Výkres SENT vzorku, který byl použitý pro studium iniciace korozních trhlin.

Faktor koncentrace napětí  $k_t$  na čele vrubu je konstanta odvozená z tvaru zářezu. Může být určena jako tabulková hodnota nebo je vypočítána pomocí metody konečných prvků. Potom lze maximální napětí v kořeni zářezu, odvodit jako

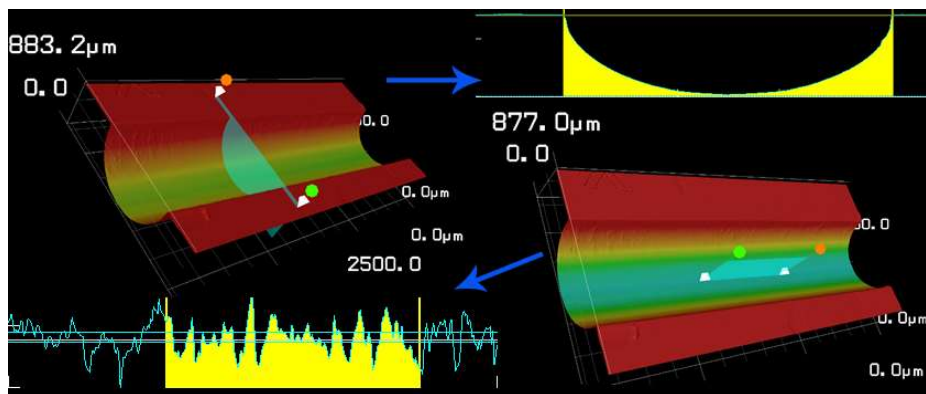
$$\sigma_{max} = k_t \times \sigma_n. \quad (54)$$

Nominální napětí, je v daném případě určeno vzorcem

$$\sigma_n = \left\{ P \times \frac{\left(1 + \frac{3\rho}{a}\right)}{(a \times B)} \right\}, \quad (55)$$

kde  $P$  je zatížení,  $a$  je délka ligamentu  $a = W - d$ ,  $W$  je šířka vzorku ( $W = 4$  mm), a  $B$  je tloušťka vzorku ( $B = 8$  mm). Hodnota  $k_t$  by měla v daném případě odpovídat faktoru zesílení 1,786 [115].

Před každým měřením je potom nutné provést kompletní přeměření vrubu, aby bylo možné stanovit hodnoty napětí. Příklad takového měření je na obrázku 51, kde byla pomocí 3D laserového profiloměru stanovena, kromě rozměrů a celkového profilu vrubu, také drsnost. Další měření bylo provedeno rovněž pomocí replik vrubů.



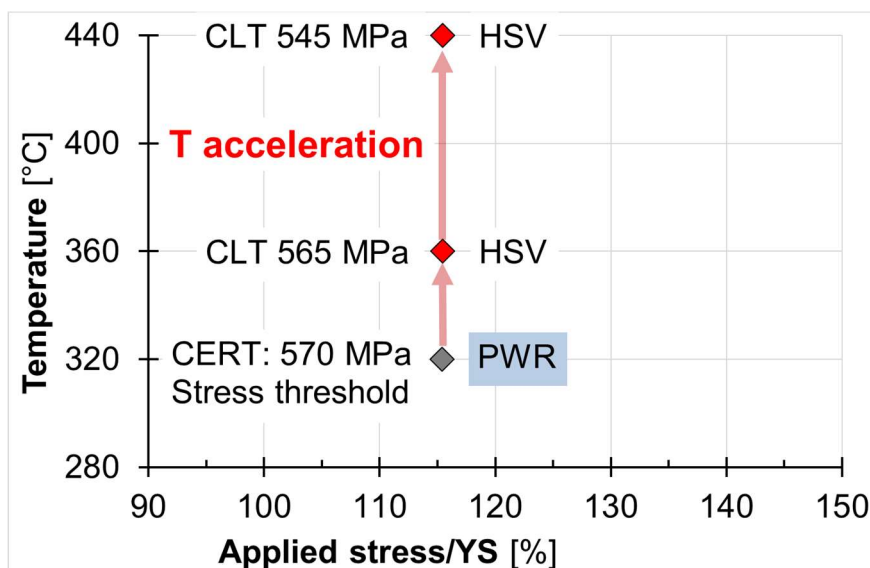
Obrázek 51: Výstup z 3D laserového profiloměru. Měření bylo provedeno u každého vzorku před testem.

### 3.5 Procesy zatěžování

Existuje několik metodik a norem, podle kterých je možné testovat materiál. Jako první lze uvést ČSN EN ISO 7539 Koroze kovů a slitin – Zkoušky koroze za napětí – Část 1 až 7: Zkoušení při malé rychlosti deformace. V tomto případě se jedná o zkoušku tahem. V případě normy ČSN EN ISO 11782-1 Koroze kovů a slitin – Zkoušení korozní únavy – Část 1: Zkoušky cyklování do porušení, se jedná o testování pomocí kmitavě proměnné síly.

V této práci bylo použito 2 typů zatěžování. První typ odpovídal vyvinutému zatížení pomocí pomalu vzrůstající deformace s konstantní rychlostí (CERT). Tato technika používá jednoosé tahové testování prováděné s velmi pomalou konstantní rychlostí prodloužení. Byly použity dvě různé hodnoty pro rychlosti deformace, a to rychlost S1:  $2 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a rychlost S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cílem testování bylo test přerušit po dosažení blízkého okolí maximálního napětí tak, aby nedošlo k přetržení vzorku. Tím lze zachovat deformační oblasti, které nejsou příliš zkresleny. Před zahájením testu byl vzorek vystaven podmínkám prostředí po dobu 120 hodin (5 dní) bez silového zatížení (udržováno jen drobné tahové předpětí 100 N). Taková expoziční by měla zajistit dostatečnou stabilizaci prostředí.

Druhý typ zatížení odpovídal pomalému nájezdu na konstantní sílu (CLT – constant tensile load test) a byl použitý v případě studia iniciace korozních trhlin na vzorcích typu SENT. Předexpoziční v tomto případě odpovídala 7 dnům (168 hodin), kdy byl vzorek vystavený danému prostředí a lehce zatížen pouze 1 % požadované síly pro test. Tato doba by měla být dostačující pro stabilizaci potenciálu na elektrodách DCPD zařízení. Nájezdová rychlost byla  $2,5 \times 10^{-7} \text{ m/s}$  a byla zvolena tak, aby náběh na konečnou konstantní sílu odpovídal přibližně 1 hodině, tj. aby byl dostatečně pomalý. Test byl přerušen po každých 250 hodinách, kdy byl vrub vzorku analyzován na elektronovém mikroskopu, aby byla zjištěna případná přítomnost trhlin. Zvolená napětí odpovídala 115 % hodnotám mezi kluzu (YS) a vycházela z hodnoty přechodového napětí pro iniciaci trhlin při teplotě 320 °C, jak ukazuje obrázek 52.



Obrázek 52: Stanovení hodnot napětí pro různé teploty při testech v prostředí páry, která odpovídá redukčnímu vodnímu prostředí s koncentrací 12 [cc/kg] vodíku při teplotě 320 °C.

### 3.6 Pozorování povrchu a metodika detekce trhlin

Po mechanickém testování byly vzorky pozorovány mikroskopickými technikami, kde byl hodnocen výskyt trhlin. Poté byly připraveny vzorky příčného a podélného řezu pro podrobný průzkum mikrostruktury. Mikrostruktura byla hodnocena pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu TESCAN MIRA3 (FEGSEM – Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) a na TESCAN LYRA3 pomocí cíleného iontového svazku (FIB). Po dokončení SCC testů byly vzorky vyšetřeny v rámci vyhodnocení morfologie povrchu a fraktografie lomových ploch. Průřezové vzorky byly vyhodnoceny pomocí systému LYRA3 FIB-FEGSEM.

Dokumentace vzorku a mikroanalýza byly provedeny na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan LYRA3 GMU s maximálním urychlovacím napětím 30 kV. Mikroskop je vybaven autoemisní katodou (Field Emission Gun) s rozlišením až 1.2 nm, detektory SE a BSE (s in-beam konfigurací) a analyzátory chemického složení EDS Oxford X-Max 80 a WDS Oxford INCAWave. Zařízení je rovněž vybaveno detektorem EBSD (Electron backscatter diffraction) pro provedení krystalografické analýzy a iontovým zdrojem (FIB) pro možnost přípravy cross-section řezů a TEM (transmisní elektronová mikroskopie) lamel v komoře mikroskopu. Pro analýzu kovových materiálů bylo využito zobrazení povrchu v módu sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE), byly pořízeny EDS prvkové mapy k popisu rozložení prvků ve vzorku a bodové EDS analýzy k charakterizaci přítomných fází. Pomocí fokusovaného iontového svazku byly v zájmových oblastech provedeny cross-section řezy, pro získání informací o charakteru a rozložení korozních vrstev na povrchu vzorku po expozici v prostředí.

K vyhodnocení povrchových trhlin a oxidů na vzorcích testovaných CERT metodou bylo použito zobrazení sekundárními elektrony (SE), zatímco zobrazení zpětně odražených elektronů (BSE) poskytlo mikrostrukturální informace ze vzorků leštěného průřezu. Kontrast směřování elektronů v obrazech BSE odhalil jak zrna, tak rozsah deformace spojené s úpravou povrchu, jakož i povahu oxidové vrstvy. Hranice mezi zónou s EAC a zónou bez EAC byla stanovena na každé straně vzorku pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) LYRA3 GMU (společnost TESCAN). EAC bylo nejvýrazněji viditelné poblíž nejužší části měřené délky.

Hustota trhlin se snižovala směrem k širšímu konci měřené části. Pro zjištění polohy poslední korozní trhliny je mezi touto trhlinou a „širokým“ koncem vzorku určena vzdálenost poslední trhliny  $l_{EAC}$  (pouze v tahovém směru). Schématické rozdělení délek pro minimální a kritický průřez na vzorku je znázorněno na obrázku 46b. Trhliny byly považovány za spojené s EAC pouze v případě, že byly i) alespoň 20  $\mu\text{m}$  dlouhé, ii) většinou rovné, iii) jejich orientace byla zhruba kolmá k ose zatížení a iv) při větším zvětšení bylo možné skrz otvor trhliny vidět uvnitř štěpný nebo mezikrystalový vzhled. Odpovídající šířka vzorku byla stanovena pro každou známou vzdálenost  $l_{EAC}$  v poloze  $l_{EAC}$  před CERT testem (na nezdeformovaném vzorku). Tloušťka v poloze  $l_{EAC}$  se stanoví ze vzorku po CERT testu (natažený vzorek). Přibližný kritický průřez  $A_{crit}$  se získá z těchto dvou rozměrů. Maximální zatížení se získá z křivky zatížení-posunutí a je vztahované k minimálnímu průřezu vzorku. Křivka zatížení-posunutí není nicméně plynulá, takže byla zaznamenána nejen maximální hodnota, ale také odpovídající minimální a střední hodnota. Prahová hodnota napětí se nakonec získá dělením maximálního zatížení (střední hodnota maximálního zatížení) kritickým průřezem pro každou stranu vzorku.

Morfologie trhlin EAC vytvořených během testů byla analyzována pomocí LYRA3 FIB-SEM za použití konvenčního procesu přípravy vzorků FIB. K přípravě každého průřezu zvolené trhliny nebo hranice zrn byla nejprve identifikována specifická místa trhlin nebo hranic zrn a poté byla nanášena ochranná vrstva Pt na ochranu průřezů před poškozením během procesu odprašování. FIB odprašování bylo provedeno za použití 30 kV  $\text{Ga}^+$  iontového paprsku s proudy  $\sim 10$  nA,  $\sim 1$  nA a  $\sim 0,2$  nA pro konečné vyleštění průřezu.

Po testu ve vodním prostředí za vysoké teploty bývá povrch kovových slitin vždy pokryt vrstvami oxidu, které jsou obvykle husté a mají vícevrstvé oxidy (vnitřní a vnější). Tyto oxidové vrstvy výrazně ztěžují analýzu praskání v prostředí (EAC) nebo pozorování lomového povrchu. Proto byly testovány metody k odstranění oxidových vrstev před použitím SEM pro měření trhlin EAC. Potíž s technikami odstraňování oxidů spočívá v tom, že buď nečistí povrchy efektivně, nebo vyvstává závažná otázka, jak moc může být morfologie povrchu změněna postupem čištění. Cílem nejen této práce je vyvinout postupy, které neobsahují výše uvedené problémy.

Tabulka 9: Požadované chemikálie pro vybrané metody pro odstranění oxidických vrstev.

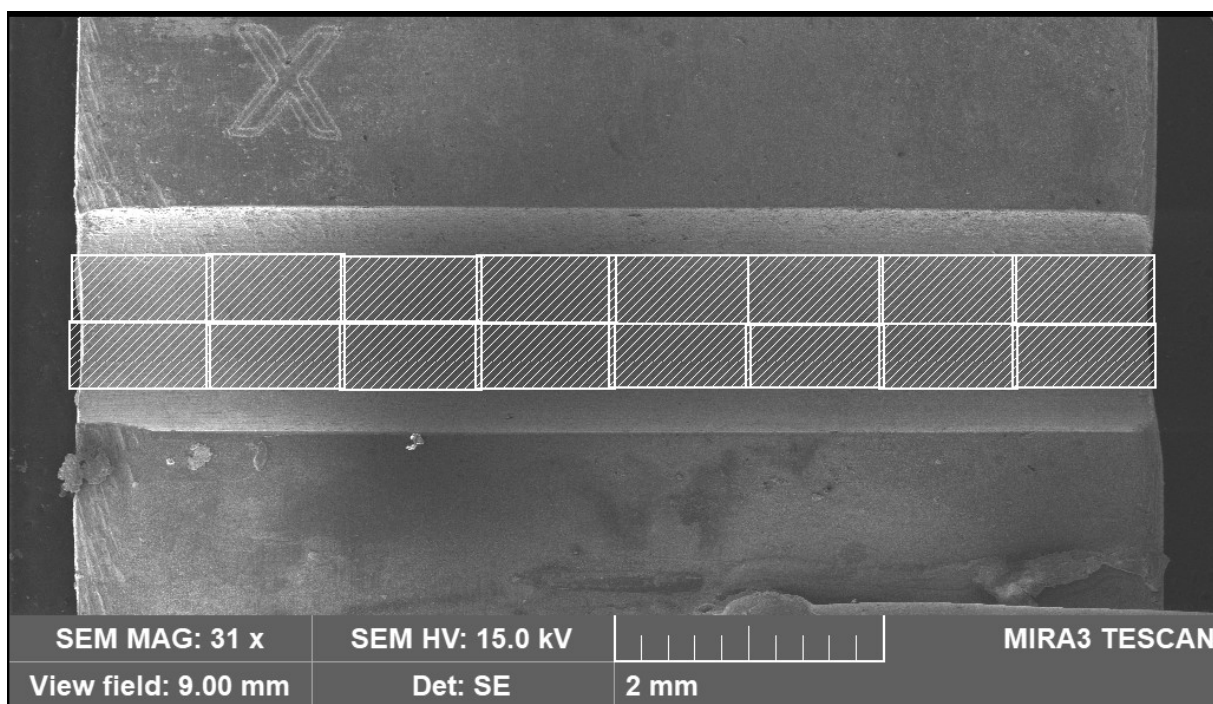
Metoda	Chemikálie
A	roztok A1: 5 % NaOH + 1 % $\text{KMnO}_4$ roztok A2: 5 % citronan diamonný
B	roztok B1: 15 % HCl roztok B2: 10 % $\text{H}_2\text{SO}_4$
C	ENDOX, Kodak Photo-flo
D	Fluorovodík, fluorid amonný, fluorid alkalického kovu, methanol
E	Kyselina fosforečná

Na základě literatury [116] a dalších zkušeností bylo identifikováno celkem pět možných metod (A-E). Požadované chemikálie pro těchto pět metod jsou uvedeny v tabulce 9. Tyto metody zahrnují buď moření (A-B, D-E) nebo elektro-redukční procesy (C). Kvůli toxicitě určitých chemikálií byla jako nejvhodnější pro pokusy v této práci zvolena metoda A a B.

Obecně je metoda A účinná při odstraňování vnější vrstvy oxidu, zatímco metoda B může být vhodnější k odstranění vnitřní vrstvy oxidu. V případě metody A je vzorek očištěný acetonem nebo ethanolem v ultrazvukové lázni vložen do roztoku A1 při 65 °C na 10-20 minut v digestoři. Po tomto kroku je nutné vzorek opláchnout nejprve demineralizovanou vodou a poté ethanolem a povrch vzorku jemně očistit plastovým kartáčkem v ethanolu. Poté se vzorek ponoří do roztoku A2 při teplotě 65 °C na 10-20 minut. Po tomto kroku je třeba vzorek stejným způsobem opláchnout a jemně kartáčovat v ethanolu a osušit. Je třeba ale podotknout, že potřebná teplota (může se zvýšit až na 95 °C) a doba trvání (může se prodloužit až o 1 hodinu) závisí na typu materiálu a tloušťce vrstvy oxidu. Pro vyloučení příliš agresivního napadení hranic zrn je vhodné provést několik pokusů a proces optimalizovat pro stav konkrétního vzorku.

V metodě B se očištěný vzorek acetonem/ethanolem v ultrazvukové lázni nejprve ponoří do roztoku B1 v digestoři při pokojové teplotě po dobu 3-5 minut. Po tomto kroku je nutné vzorek opláchnout nejprve demineralizovanou vodou a poté ethanolem a povrch vzorku jemně očistit plastovým kartáčkem v ethanolu. Následně se vzorek vloží do roztoku B2 při pokojové teplotě po dobu 3-5 minut a opět se postupuje stejným způsobem v oplachu. Pokud nejsou povrchové oxidy zcela odstraněny, lze kroky opakovat.

V případě sledování iniciace trhlin ve vrubu SENT vzorku se provádí skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) pomocí režimu sekundární elektronů (SE). Zobrazování v sekundárních elektronech umožňuje sledovat topografický kontrast, drsnost povrchu a trhliny v mikrostruktuře. Oblast zájmu v U-vrubu byla rozdělena na 2 x 8 podoblastí tvaru obdélníku s rozměry 0,5 x 1 mm podél celé délky dna vrubu, jak je to zobrazeno na obrázku 53. Každý plošný obraz o rozměrech 0,5 x 1 mm byl složen ze 72 SE obrazů o velikosti zorného pole 100 µm. První pořízení snímků se provádí před testem, kdy je vhodné označit jednu stranu křížkem, například pomocí laserové popisovače, aby byl zaručen vždy stejný poziční náhled. Optimálně by mělo být výstupem rozložení a hustota trhlin jako počet trhlin na 1 mm<sup>2</sup>.

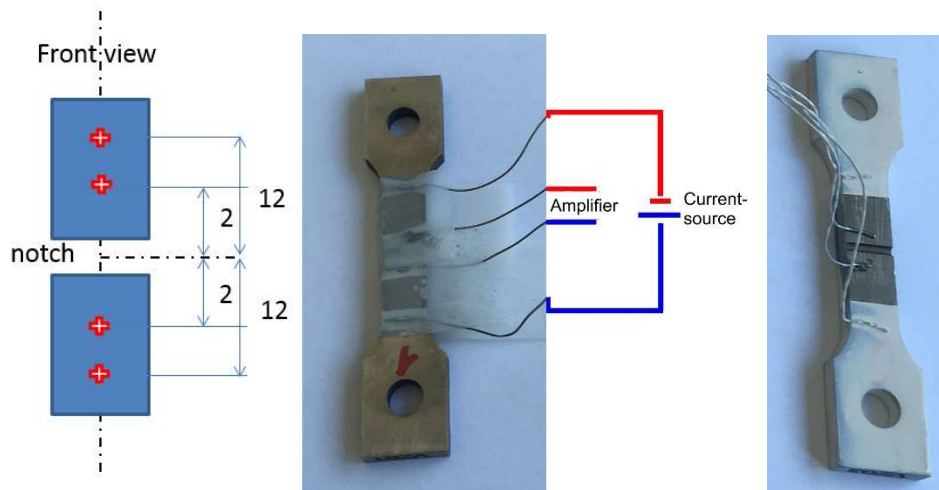


Obrázek 53: Rozdělení vrubu na 16 sledovaných oblastí s rozměrem 0,5 x 1 mm se zorným polem 100 µm.



### 3.7 DCPD

Technika poklesu potencionálu (PD – Potential Drop) závisí na průchodu konstantního proudu vzorkem a následném měření napětí generovaného přes oblast (obvykle místo trhliny) na vzorku. Existují dvě formy techniky, při ACPD (AC – Alternating Current) vzorkem procházejí malé střídavé proudy, kdežto při DCPD (DC – Direct Current) se používají velké stejnosměrné proudy. Techniky v podstatě měří odpor (DCPD) nebo impedanci (ACPD). Změna je generována šířením defektu (obvykle se odpor zvyšuje) a vede ke zvýšení poklesu potencionálu, který se měří. ACPD poskytuje lineární nárůst napětí s hloubkou trhlín, a proto umožňuje jednodušší kalibraci. Měla by být také teoreticky citlivější než DC technika, protože většina proudu ve vzorku je omezena na povrchové oblasti pomocí fenoménu známého jako povrchový jev (skin effect). Tyto vlastnosti vedou k možnosti měření hloubky trhlín. Tok stejnosměrného proudu testovacím vzorkem nastává v celém objemu tohoto vzorku [117]. V důsledku charakteristiky objemového toku jsou zapotřebí vysoké budicí proudy, aby se generovaly citlivé úrovně signálu, ze kterých se získávají informace o růstu trhlín. DCPD se obvykle omezuje na aplikace pro testování a výzkum materiálů a je tradičnější, a tudíž přijímanou metodou poklesu potencionálu.



Obrázek 54: Rozmístění elektrod na SENT vzorku pro DCPD měření, včetně ukázky izolační vrstvy.

Pro sledování iniciace trhlín byl použit DCPD systém GW Instek PSM-2010 v automatickém pulzním režimu. Rozmístění elektrod na SENT vzorku je znázorněno na obrázku 54. Jako vedení byl použit niklový drát o průměru 0,8 mm. Izolační keramická vrstva na vzorku byla vytvořena pomocí žáruvzdorné barvy ve spreji VHT (Very High Temperature) Flameproof s teplotní odolností až do 704–1093 °C. Puls v podobě konstantního proudu 10,29 A se zapínal v určitých intervalech, konkrétně 1x za 10 minut při expozici a 1x za 1 nebo 2 minuty během testu. Při nájezdu na sílu byl puls nastaven na 1x za 20 sekund. Krátce před zapnutím je odečteno napětí a další odečet je proveden dle nastaveného inicializačního času 2 sekundy po zapnutí. Po druhém odečtu se napájecí zdroj vypne. Rozdíl těchto dvou hodnot je potom použitý k výpočtu velikosti trhlíny. Daný proud 10,29 A běžně odpovídal hodnotě napětí 7,4 V. Největší výhodou získanou pulzováním proudu je eliminace termoelektrických EMFs (electromagnetic fields). Termoelektrické EMF jsou přítomny bez ohledu na to, zda budicí proud teče, a proto by se měly odečtením dvou hodnot účinně eliminovat. Signály DCPD jsou velmi malé, typicky v řádu mikrovoltů. K měření těchto signálů je nutné je zesílit. Dokonce i voltmetr používá ke zpracování signálu zesilovací stupně. I to může představovat jistý problém kvůli šumu a

driftu. Hladiny šumu jsou ovlivňovány mnoha zdroji, jak vnitřními, tak vnějšími, zatímco drift je většinou způsoben změnami teploty v okolí obvodů [117].

Podstatný problém spočíval ve vyvedení drátů z korozní cely s potřebou utěsnění a izolací. Vyřešení bylo provedeno pomocí keramických vývodů a utěsnění pomocí kamnářského tmelu. Uvnitř cely byly dráty izolovány pomocí keramických korálků. Další komplikace nastala v připojení vývodů od DCPD k drátům vzorku. Vysoká teplota nedovoluje běžné připojení svorkou, a navíc i vlivem vysoké teploty dochází ke zvýšené oxidaci a tím může dojít k přerušení vedení. Proto byly použity pro spojení pozlacené šrouby a matice. Celkové řešení je zachycené na obrázku 55.



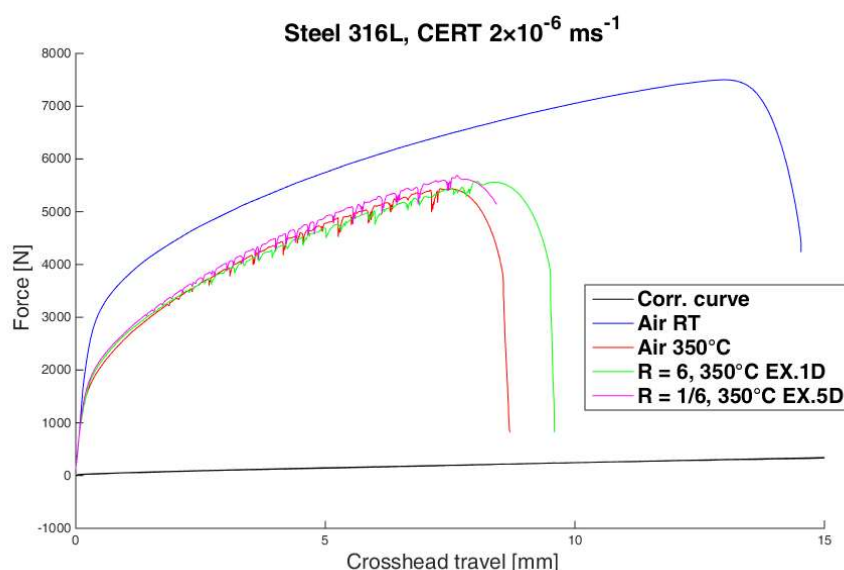
Obrázek 55: Izolace drátů uvnitř korozní cely pomocí keramických korálků a vodivé napojení na kabeláž DCPD vývodů pomocí pozlacených šroubů a matic.

## 4 Výsledky a diskuse

Pro správnou interpretaci výsledků bylo nejprve nutné provést testy bez vzorků pro kompletní dráhu, aby se zjistil odpor vlnovce a ostatních částí komory. Tím byly získány korekční křivky, které musely být odečteny od získaných hodnot. Bylo zjištěno, že teplota na tvar korekční křivky nemá vliv. Směrnice zůstávala stejná, a to zřejmě tím, že vlnovec je umístěn mimo topnou oblast. Vlnovec generuje také tahové předpětí hned při vkládání vzorku. Nicméně toto předpětí bylo vynulováno při aplikaci stejného opačného zatížení zkušebním strojem. V rámci mechanického CERT testování byl proveden počáteční test při pokojové teplotě a na vzduchu, tj. bez prostředí. Další testy byly provedeny pro teploty 350, 400, 440 a 480 °C s rychlostmi S1:  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  a S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ . Doba expozice byla 5 dnů (120 hodin) před zahájením zatížení. Bylo testováno prostředí odpovídající 6x více oxidačnímu nebo redukčnímu, než je přechod mezi Ni/NiO. Testy byly porovnány s adekvátním tlakovodním prostředím, aby byla potvrzena nebo vyvrácena shoda. Následně byl proveden test i v inertním prostředí čistého argonu a v redukčním prostředí, které by mělo věrohodně simulovat vodní prostředí při 320 °C s obsahem rozpuštěného vodíku 12 [cc/kg]. Do sekce výsledků byl zařazen i vytvořený matematický model, díky kterému bylo možné namodelovat jednotlivé CERT křivky. Výhodou vypočtených křivek je odstranění oscilací a tím byla dosažena možnost lepší porovnatelnosti výsledků. V případě iniciace EAC na SENT vzorcích byly provedeny testy jak v oxidačním, tak v redukčním prostředí. Testován byl materiál po rozpouštěcím žihání i s 13 % CW tvářením za studena.

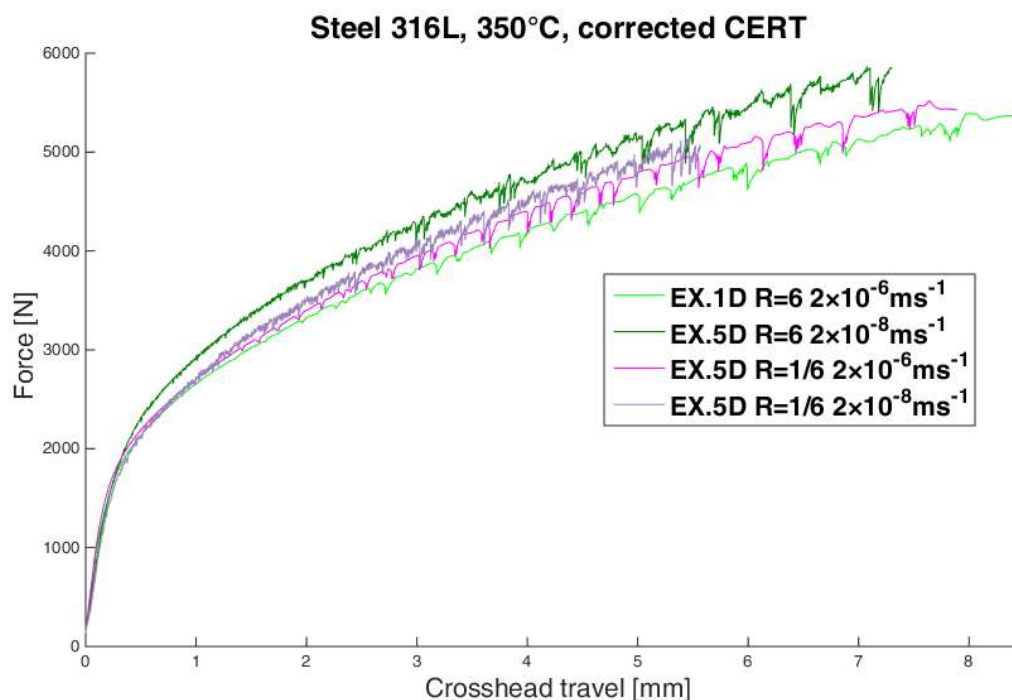
### 4.1 Mechanické chování při pokojové a zvýšené teplotě 350 °C

Po provedeném CERT testu s rychlostí deformace S1:  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  na vzduchu za pokojové teploty byl následně proveden test pro teplotu 350 °C, ale také bez prostředí. Pro danou teplotu byly potom provedeny testy v prostředí odpovídající 6x více oxidačnímu nebo redukčnímu, než je přechod mezi Ni/NiO. Parametry pro generování takového prostředí jsou uvedeny v tabulce 6. Výsledky měřených křivek, včetně korekční křivky danou odporem vlnovce, pro rychlost S1:  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  jsou zachyceny na obrázku 56.



Obrázek 56: Měřené křivky zatížení CERT pro vzorky vystavené specifickému prostředí.

Z obrázku 56 lze vyvodit, že lepší pevnostní charakteristiky vykázal test v oxidačním prostředí, naopak horší vykázal test v redukčním prostředí. Avšak rozdíly jsou minimální, křivky se v podstatě překrývají, a proto je vhodné takové chování komentovat tak, že pro danou teplotu 350 °C a danou rychlost  $S1: 2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  téměř nedochází k ovlivnění prostředím. U vzorku zkoušeného při pokojové teplotě bylo maximální napětí v minimálním průřezu vyhodnoceno jako 612 MPa (viz tabulka 8, UTS hodnota je 567 MPa). Pro vzorek při 350 °C bylo maximální napětí 458 MPa (hodnota UTS v tabulce 8 je 421 MPa). Obě křivky v prostředí páry vykazovaly delší prodloužení. Při 350 °C vykazují všechny tři křivky oscilace zatížení, které jsou typické pro dynamické stárnutí. Výsledky byly publikovány v [118].

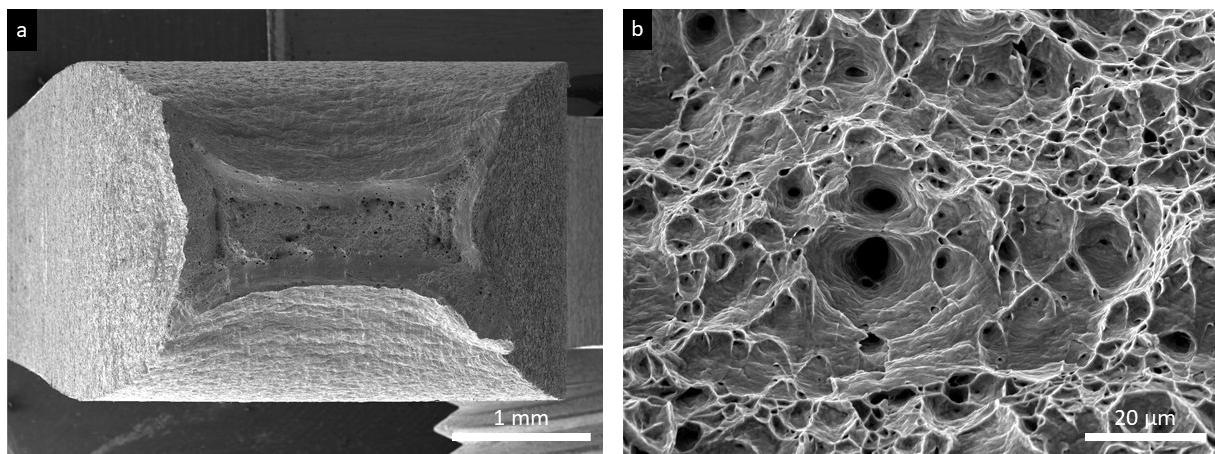


Obrázek 57: Měřené křivky zatížení CERT pro vzorky vystavené specifickému prostředí a rychlosti posuvu.

Testy při pomalejší rychlosti protažení  $S2: 2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ , jak je ukázáno na obrázku 57, vedly k vyšší pevnosti. V tomto případě již je rozdíl mezi oxidačním a redukčním prostředím patrnější právě díky aplikované pomalejší rychlosti protažení. Křivka v redukčním prostředí dosahuje vyšších hodnot napjatosti oproti křivce v oxidačním prostředí. Tedy redukční prostředí vykazuje menší poškozuující účinek. Výsledky byly publikovány v [76]. Důležité je zkontrolovat morfologii povrchu vzorků a charakter trhlin. Tyto informace obsahuje následující kapitola.

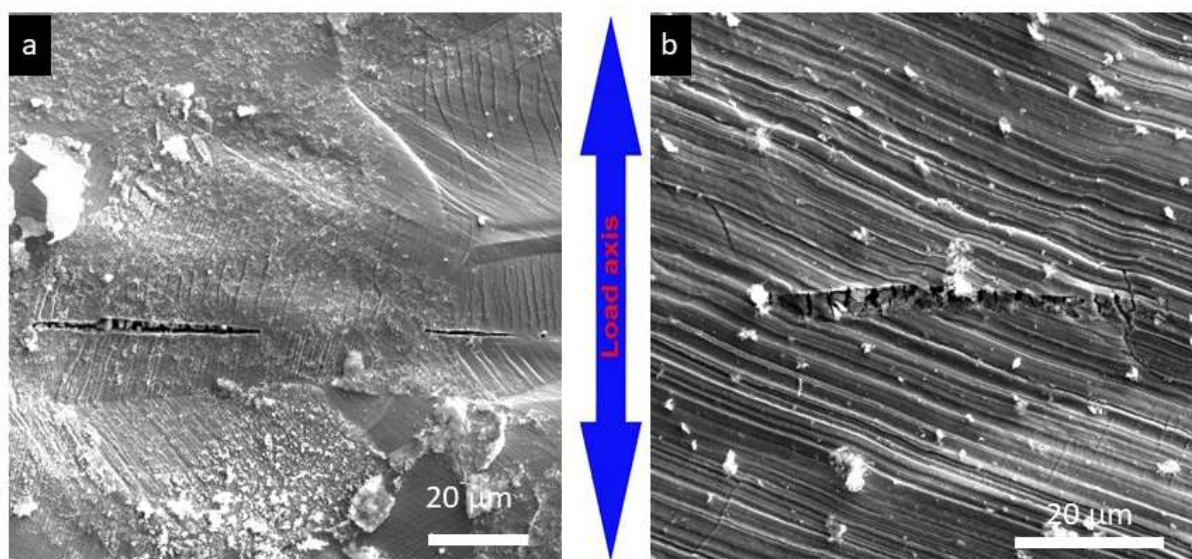
## 4.2 Mikrostruktura a fraktografie pro teplotu 350 °C

Po testování byly vzorky hodnoceny pomocí SEM, aby byl zjištěn rozsah a charakter trhlin. Všechny vzorky byly poškozeny houževnatým lomem s rozsáhlou plastickou deformací, jak je vidět na obrázku 58. Vyhodnocení ukázalo, že ploché povrchy byly čisté, prakticky bez jakýchkoli částic oxidu. Leštěné i broušené povrchy se chovaly podobně. Pozorování lomu ukázalo typické důlkové znaky houževnatého lomu.



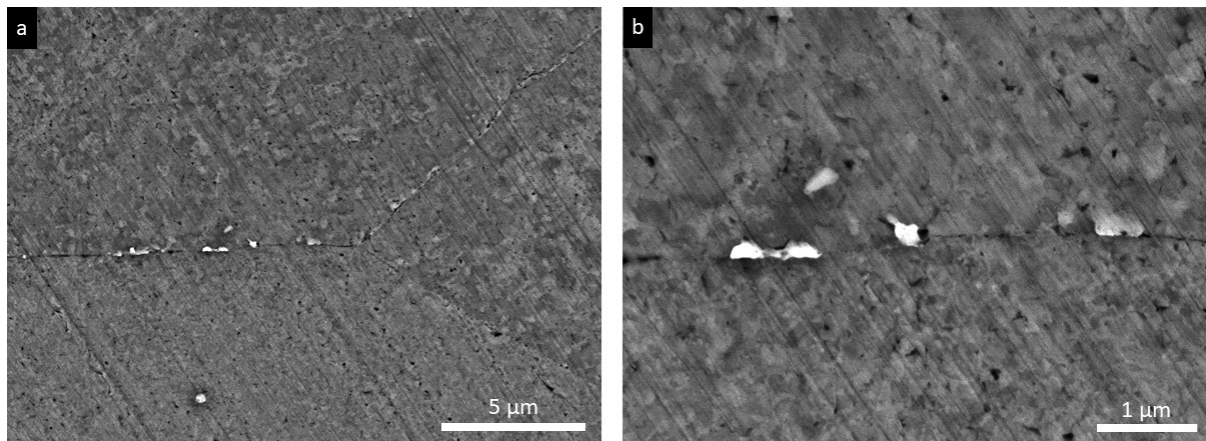
Obrázek 58: a) Lomová plocha po CERT testu s rychlostí  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  v prostředí  $\text{H}_2$ -páry  $R_{\text{O}_2} = 6$  při  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) detail lomové plochy.

Ve skluzových pásích vznikajících na povrchu se objevila plastická deformace různého rozsahu. Na obrázku 59 jsou znázorněny houževnaté trhliny detekované na leštěném a broušeném povrchu. Jejich iniciace byla ze skluzových pásů. Trhliny EAC s charakteristickým režimem lomu a orientací kolmo k zatížení nebyly pozorovány. Snímky povrchu vzorku pořízené v módu sekundárních elektronů odhalily, že vzhled broušených a leštěných povrchů byl podobný.



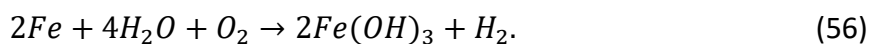
Obrázek 59: Vzhled povrchu vzorku vystavenému oxidačnímu prostředí  $R_{\text{O}_2} = 1/6$  s teplotou  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  a) trhlina na leštěném povrchu b) trhlina detekovaná na broušeném povrchu.

V každém experimentu byly použity malé kupony z čistého niklu (99,5 % hmotn.) pro ověření elektrochemického potenciálu s ohledem na přechod Ni/NiO. Sporadické částice oxidu různých velikostí byly pozorovány na povrchu pro 5-denní expozice. Je pravděpodobné, že v důsledku dostupnosti kyslíku v prostředí je stimulován vývoj oxidů. Vzhled povrchu niklového kuponu vystaveného po dobu 5 dnů při  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  šestkrát více oxidačnímu prostředí s ohledem na přechod Ni/NiO je znázorněn na obrázku 60.



Obrázek 60: a) Mikrograf sekundárních elektronů povrchu niklového kuponu (99,5 % hmotn.) v prostředí  $H_2$ -páry  $R_{O_2} = 1/6$  při 350 °C po dobu 5 dnů, b) detail hranice zrn s drobnými oxidy.

Pro vyhodnocení morfologických změn by bylo vhodné provést XPS nebo XRD analýzu, která by mohla potvrdit přítomnost hydroxidu železitého, který by měl vznikat dle rovnice



### 4.3 Porovnání s výsledky v tlakové vodě autoklávu

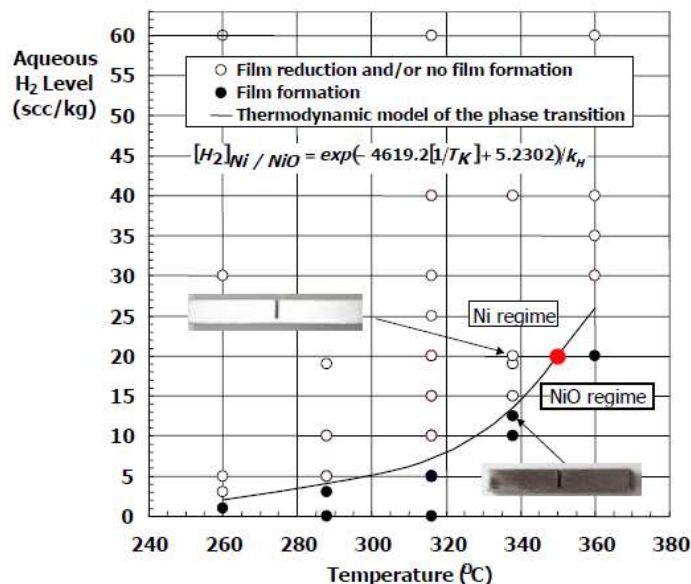
Výsledky testů v parním prostředí je možné porovnat s výsledky dosaženými v tlakové vodě autoklávu. Vodní autoklávový systém s možností mechanického testování se nachází v Řeži u Prahy ve společnosti Centrum výzkumu Řež, s.r.o. a je umístěn v samostatném rámu, viz obrázek 61. Vodní smyčka má průtok 1,5-2 l/min. Voda obsahovala 1200 ppb Li, 2700 ppb  $H_3BO_3$  a 1,1 ppb  $O_2$  bez přidání vodíkového plynu. Nízký obsah kyslíku ve vodě byl udržován pomocí probublávání  $N_2$  skrz plnicí nádrž. Vodivost byla měřena in situ, odběr vody byl prováděn periodicky. Testování bylo provedeno pro teplotu 350 °C a tlak 16,6 MPa.



Obrázek 61: Autoklávový systém pro tlakovou vodu s vodním hospodářstvím.

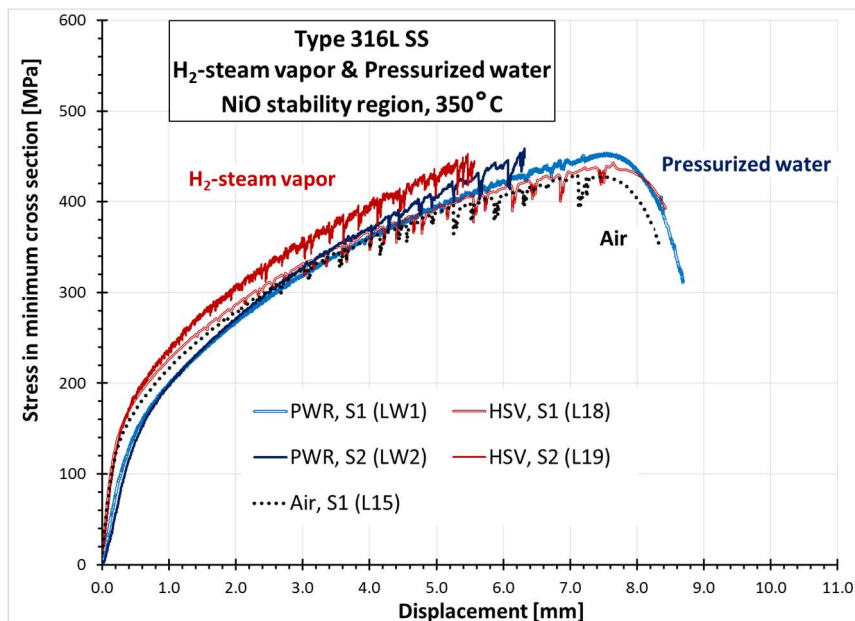
Aby bylo možné obě zkušební prostředí porovnat, je důležité zachovat stejné oxidační a redukční podmínky při dané teplotě. Jak je tomu ukázáno v [15] podle množství rozpuštěného vodíku je stanoveno rozhraní oxidačního a redukčního módu s typickým zabarvením dle

obrázku 62. Při 350 °C je pro dosažení přechodu zapotřebí cca 20 ml/kg H<sub>2</sub>. Je možné poznamenat, že typická primární voda PWR obsahuje cca 25-35 ml/kg H<sub>2</sub> při 320 °C [85], což odpovídá redukčnímu, stabilnímu režimu Ni. V této práci bylo provedeno testování ve vodě 350 °C bez přídavku H<sub>2</sub>, což odpovídá stabilní oblasti NiO a snahou urychlit proces poškozování.



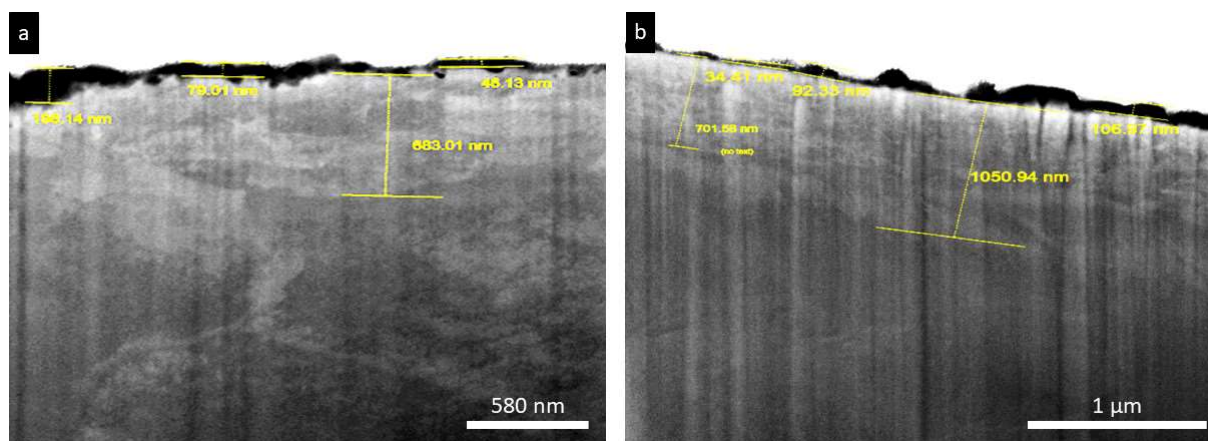
Obrázek 62: Množství rozpuštěného vodíku ve vodě v závislosti na teplotě – křivka rovnováhy vymezuje redukční prostředí, kde je stabilní kovový režim a oblast, kde dominuje oxidace, a tedy vznikají oxidy – oxidový režim. [15]

Křivky napětí vůči posunutí jsou znázorněny na obrázku 63. Z grafu lze vyčíst, že zkouška v prostředí páry při 350 °C má téměř stejný průběh jako v případě testu provedeného bez prostředí na vzduchu. Kdežto zkoušky v tlakové vodě mají jiný průběh, který zřejmě souvisí s tvorbou korozních trhlin. Tento rozdíl oproti vodnímu prostředí je patrný zejména na začátku. Dále je maximální napětí v minimálním průřezu dosaženo po cca 7,5 mm celkového posunutí. Na všech křivkách včetně křivky na vzduchu nad 280 MPa se objevily napěťové oscilace. To ukazuje na aktivitu dynamického stárnutí v podmínkách zvýšené teploty a rychlosti deformace. Nejedná se tedy o vliv prostředí.



Obrázek 63: Křivky napětí-posunutí CERT testů na vzduchu, v tlakové vodě a v nízkotlaké páře prováděné pro teplotu 350 °C se dvěma testovacími rychlostmi, S1> S2.

Po expozici v simulovaném prostředí primární vody PWR na S1 a S2 byly vzorky pokryty tenkou vrstvou duplexního oxidu vytvořenou spojitou vnitřní vrstvou a vnější vrstvou tvořenou velkými oxidovými částicemi. Na obrázku 64 jsou vidět tenké souvislé temné zobrazovací znaky spojené s vrstvou povrchového oxidu a podpovrchově deformovanými oblastmi. Oxidová vrstva měla tloušťku mezi 30 a 200 nm. Celková velikost deformovaných oblastí pod broušeným a leštěným povrchem se nelišila a byla odhadnuta na 680 - 1 000 nm. Oddělující nanopodpovrchová vrstva byla jasně pozorována pouze pod broušeným povrchem okolo 700 nm (obrázek 64b). Pod leštěným povrchem se velikost zrna v deformované oblasti nezměnila.

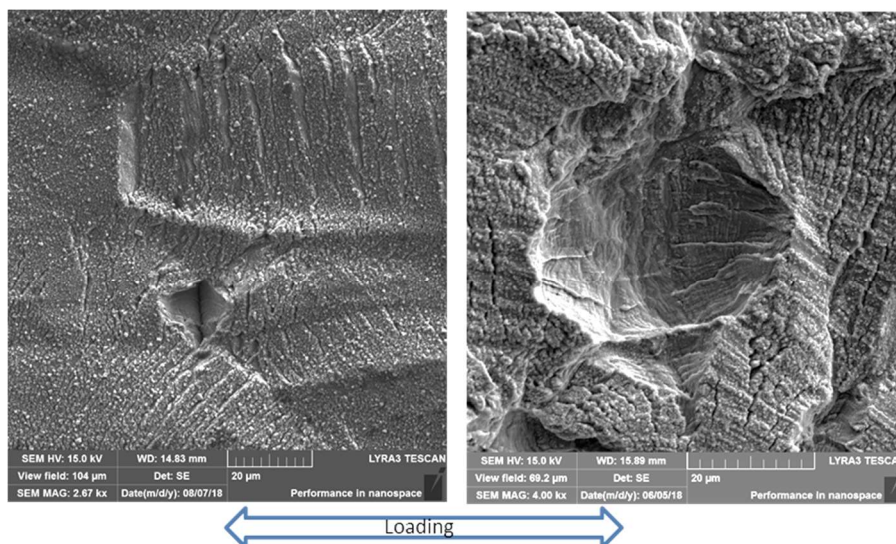


Obrázek 64: Tenké oxidické povrchové vrstvy a ultra jemnozrná a deformovaná podpovrchová oblast vytvořená na a) leštěném a b) broušeném povrchu v blízkosti poslední trhliny pro vzorek exponovaný 350 °C tlakovodnímu prostředí po rychlosti deformace S2.

Deformace se objevila na obou površích, ale skluzové pásy byly jasně viditelné pouze na leštěném. Krátké trhliny se objevily jak na leštěném (obrázek 65a), tak na broušeném povrchu (obrázek 65b). Největší počet trhlín byl v oblasti maximálního napětí a přetvoření, tj. v blízkosti minimálního průřezu. Mnoho krátkých trhlín vznikalo kolmo ke směru zatížení, zejména v oblasti vysokého plastického namáhání. Na lomových plochách byl pozorován

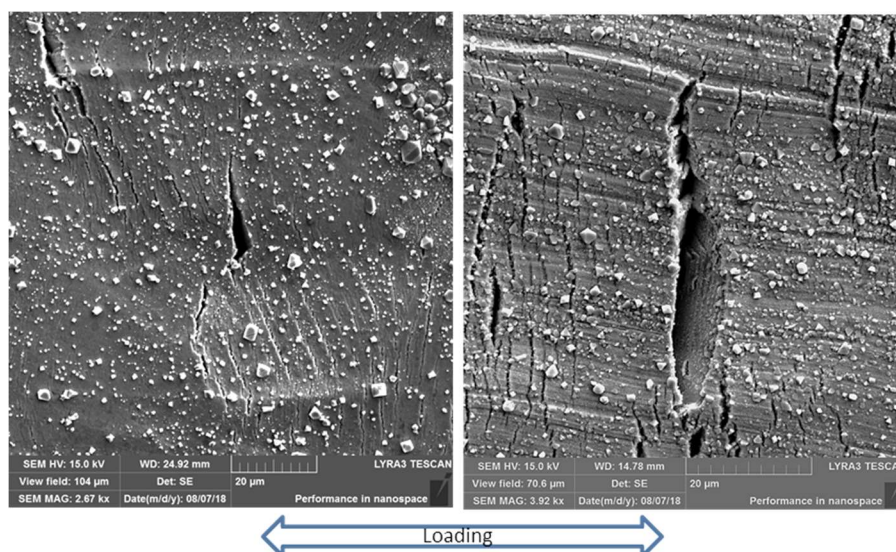


režim lomu podobný štěpení. Intergranulární režim lomů je typičtější pro provozní podmínky zařízení. Intergranulární morfologie se pod vlivem vyšší rychlosti deformace mění na více podobnou štěpení. Typická EAC štěpná/intergranulární trhlinka se iniciuje při lomu na rozhraní oxid nebo kov-oxid [80]. V případě rychlosti  $S1$  se krátké trhlinky objevily jak na leštěném (obrázek 65a), tak na broušeném povrchu (obrázek 65b). Snímky byly získány v blízkosti 1 mm (obrázek 65b) a 3,6 mm (obrázek 65a) od minimálního průřezu.



Obrázek 65: Povrch vzorku po testování rychlostí  $S1$  v tlakové vodě o teplotě  $350\text{ °C}$  a) leštěná strana (3,6 mm od minimálního průřezu) b) broušená strana (1 mm od minimálního průřezu).

Hustota trhlin se snižovala z oblasti maximálního napětí a deformace (odpovídající minimálnímu průřezu) směrem k širšímu konci zkosené zkušební délky vzorku. Byly pozorovány jak tažné trhlinky, tak i trhlinky podporované prostředím (EAC). Na bocích několika otevřených trhlin byl pozorován režim lomu podobný štěpení. U vzorku zatíženého pomalejší deformační rychlostí  $S2$  byly vykázány trhlinky intergranulárního a štěpného typu v oblasti minimálního průřezu (obrázek 66a), ale směrem k širšímu konci vzorku převládal intergranulární lom (obrázek 66b).



Obrázek 66: Povrch vzorku po testování rychlostí  $S2$  v tlakové vodě o teplotě  $350\text{ °C}$  a) leštěná strana b) broušená strana.

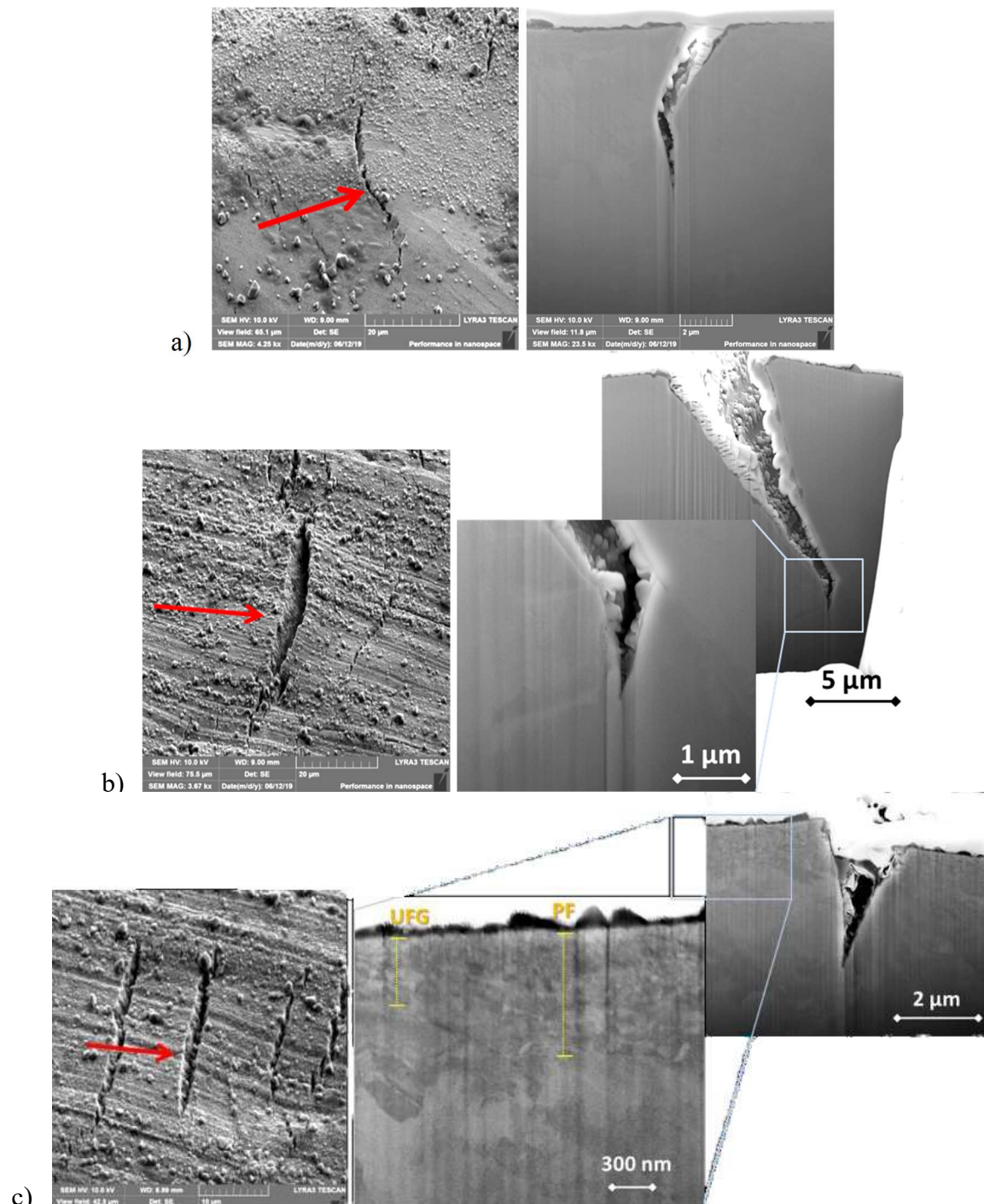
Byly zjišťovány polohy trhlin EAC podél zúžené měřicí délky tak, aby byla nalezena poslední trhlina EAC zahájená při nejnižším napětí, tj. při prahovém napětí EAC. Identifikace poslední trhliny EAC nebyla vždy jednoznačná kvůli vysokému počtu trhlin a velké odchylce v jejich morfologii. Odpovídající prahová napětí byla stanovena pro leštěné i broušené povrchy. Souhrn je uveden v tabulce 10 a zahrnuje i maximální zatížení odpovídající minimálnímu průřezu pomocí konečných rozměrů pro nepřetržené vzorky a mezní/prahové napětí, které bylo hodnoceno pro oba povrchy. Pro leštěný povrch byla iniciační hodnota výrazně vyšší v případě rychlejší rychlosti zatížení. V případě pomalejší rychlosti prodloužení S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  jsou tyto hodnoty téměř totožné. Pro získání prahové hodnoty napětí, byla dokumentována pozice trhlin EAC na zkušební délce vzorku. Poslední trhlina byla definována jako evidentní trhlina EAC delší než  $20 \mu\text{m}$ , většinou kolmá ke směru zatížení, s přímým a mírně otevřeným vzhledem. Poloha poslední trhliny byla stanovena kvůli vysokému počtu trhlin a velké odchylce v jejich morfologiích pouze přibližně.

Tabulka 10: Maximální dosažené napětí s naměřenými prahovými hodnotami pro vznik korozních trhlin pro CERT testy v tlakovodním prostředí o teplotě  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Rychlost [ $\text{m.s}^{-1}$ ]	Maximální skutečné napětí [ $\text{MPa}$ ]	Broušený povrch prahové napětí [ $\text{MPa}$ ]	Leštěný povrch prahové napětí [ $\text{MPa}$ ]
S1: $2 \times 10^{-6}$	453	353	407
S2: $2 \times 10^{-8}$	458	395	399

Hloubka EAC trhlin byla zkoumána v podélném řezu v ose vzorku. Toto pozorování ukázalo, že průměrné hloubky byly asi  $5 \mu\text{m}$  a  $12 \mu\text{m}$  pro leštěné a broušené povrchy. Analýzy morfologie trhlin EAC vzorků byly provedeny pomocí průřezu FIB a výsledky jsou uvedeny na obrázku 67. Kromě toho byly na broušeném povrchu pozorovány trhliny EAC začínající ve větší vzdálenosti od minimálního průřezu než trhliny na leštěném povrchu při stejné zkušební rychlosti, což ukazuje na nižší prahové napětí. Pozorování hlubších trhlin začínajících z leštěného povrchu ve srovnání s broušeným je plně v souladu s ostatními pozorováními např. v [119]. Bylo to vysvětleno přítomností vrstvy podpovrchového materiálu s různou odolností proti korozi a praskání.

Intergranulární charakter trhlin byl potvrzen pomocí místně specifických FIB řezů. Pro vzorek zatížený rychlostí S2 byla na leštěném povrchu pozorována trhlina o délce  $25 \mu\text{m}$ , která se nacházela ve vzdálenosti  $5,6 \text{ mm}$  od minimálního průřezu. Byla zjištěna hloubka  $6,5 \mu\text{m}$  (obrázek 67a). Také byla pozorována kratší trhlina, která měla povrchovou délku cca  $13 \mu\text{m}$  a hloubku cca  $8,5 \mu\text{m}$ . Současně byla pod povrchem pozorována tenká zóna deformované mikrostruktury. Tuto zónu lze označit jako oblast toku plastické deformace. Na broušeném povrchu byla pomocí řezu FIB objevena mezikrystalová trhlina o délce  $38 \mu\text{m}$  a hloubce  $13,5 \mu\text{m}$  (obrázek 67b). Další trhlina s neurčitým charakterem (obrázek 67c) byla také pozorována. Tato trhlina vykazovala transgranulární (TG) iniciaci přes ultrajemnozrnou (UFG) vrstvu mikrostruktury.

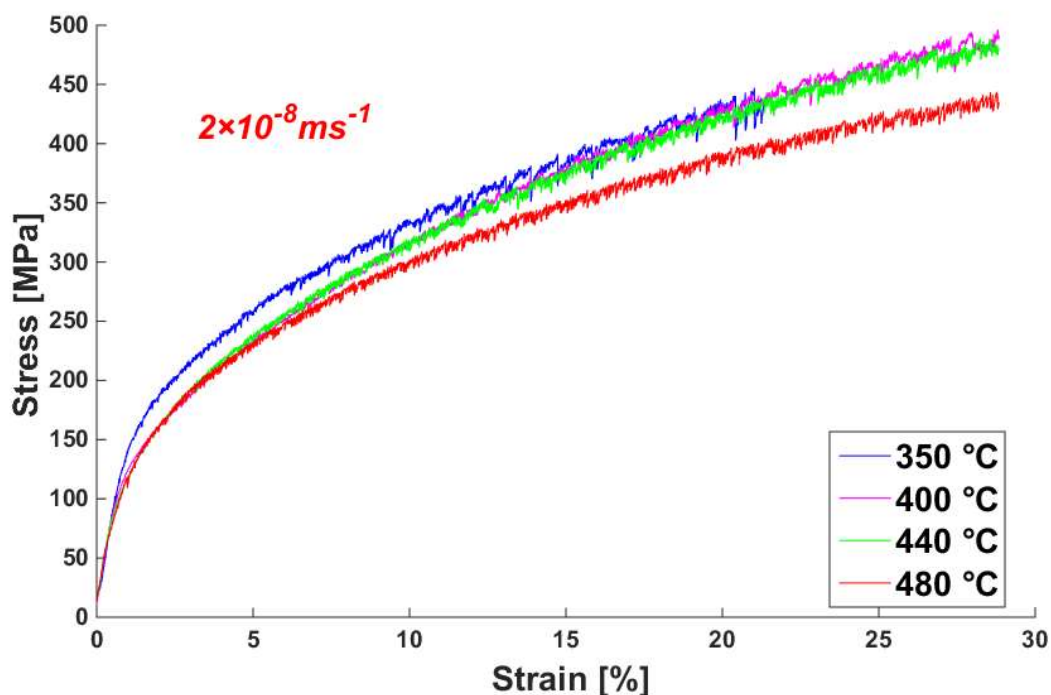


Obrázek 67: FIB podélné řezy vzorku po testování rychlostí S2 v tlakové vodě o teplotě 350 °C a) IG trhlina na leštěném povrchu (5,6 mm, 413 MPa); b) IG trhlina na broušeném povrchu (5,8 mm, 411 MPa), c) smíšená trhlina (395 MPa) ukazující iniciaci TG přes ultrajemnozrnnou vrstvu (UFG) a oblast toku plastické deformace (PF). Červená šipka označuje umístění FIB řezu v trhlině. Směr zatížení je vodorovný.

#### 4.4 Mechanické vlastnosti a metalografie pro teploty 400 až 480 °C

Jako další byly provedeny CERT testy s pomalejší rychlostí deformace S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  pro teploty 400, 440 a 480 °C a pro oxidační prostředí  $R_{O_2} = 1/6$ . Na obrázku 68 jsou zobrazeny výsledky testů. Pro porovnání byl přidán i výsledek pro stejné prostředí při teplotě 350 °C. Křivka pro 350 °C má zcela jiný trend oproti křivkám pro teploty nad 400 °C, kde dochází ke změně chování: při vyšších teplotách je pro dosažení stejného prodloužení zapotřebí

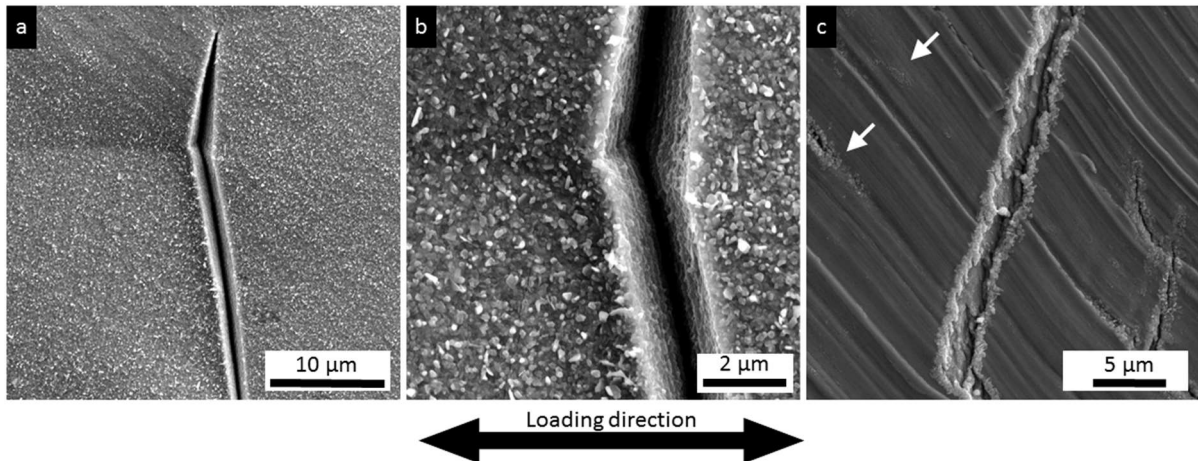
menšího napětí. Tento efekt je také viditelný, pokud jsou porovnány maximální dosažené hodnoty (viz tabulka 11). Taková změna může souviset s dostatečným časem pro vývoj korozních trhlin, které následně byly prokázány pro teploty vyšší než 400 °C. Tyto výsledky jsou v souladu s ostatními již publikovanými výstupy [17, 19]. Oscilace v zatížení, které vykazují všechny křivky, jsou typické pro dynamické stárnutí a nemají žádnou souvislost s vlivem prostředí. Výsledky dosažených maximálních napětí (vztahují se na minimální průřez vzorku), včetně naměřených prahových hodnot pro vznik korozních trhlin (vztahují se k poslední pozici korozní trhliny), jsou uvedeny v tabulce 11. Výsledky při 350 °C nejsou uvedeny, protože test byl ukončen dříve, a tak nebylo dosaženo stejného prodloužení, jak ukazuje obrázek 68. Navíc nebyly nalezeny při této teplotě žádné korozní trhliny. Po expozici při 350 °C byly pozorovány nerovnoměrně rozmístěné částice oxidu na povrchu jak broušených, tak leštěných povrchů vzorků. Rozsah plastické deformace byl patrný z rozsáhlých skluzových pásů vycházejících z obou povrchů; v těchto oblastech byly identifikovány tvárné trhliny, avšak nebyly pozorovány žádné trhliny EAC s charakteristickým lomovým režimem a orientací kolmou na zatížení.



Obrázek 68: Měřené křivky zatížení CERT pro vzorky vystavené stejnému oxidačnímu prostředí s  $R_{O_2} = 1/6$  s pomalejší rychlostí deformace  $S_2$  v závislosti na teplotě v rozsahu 350 až 480 °C.

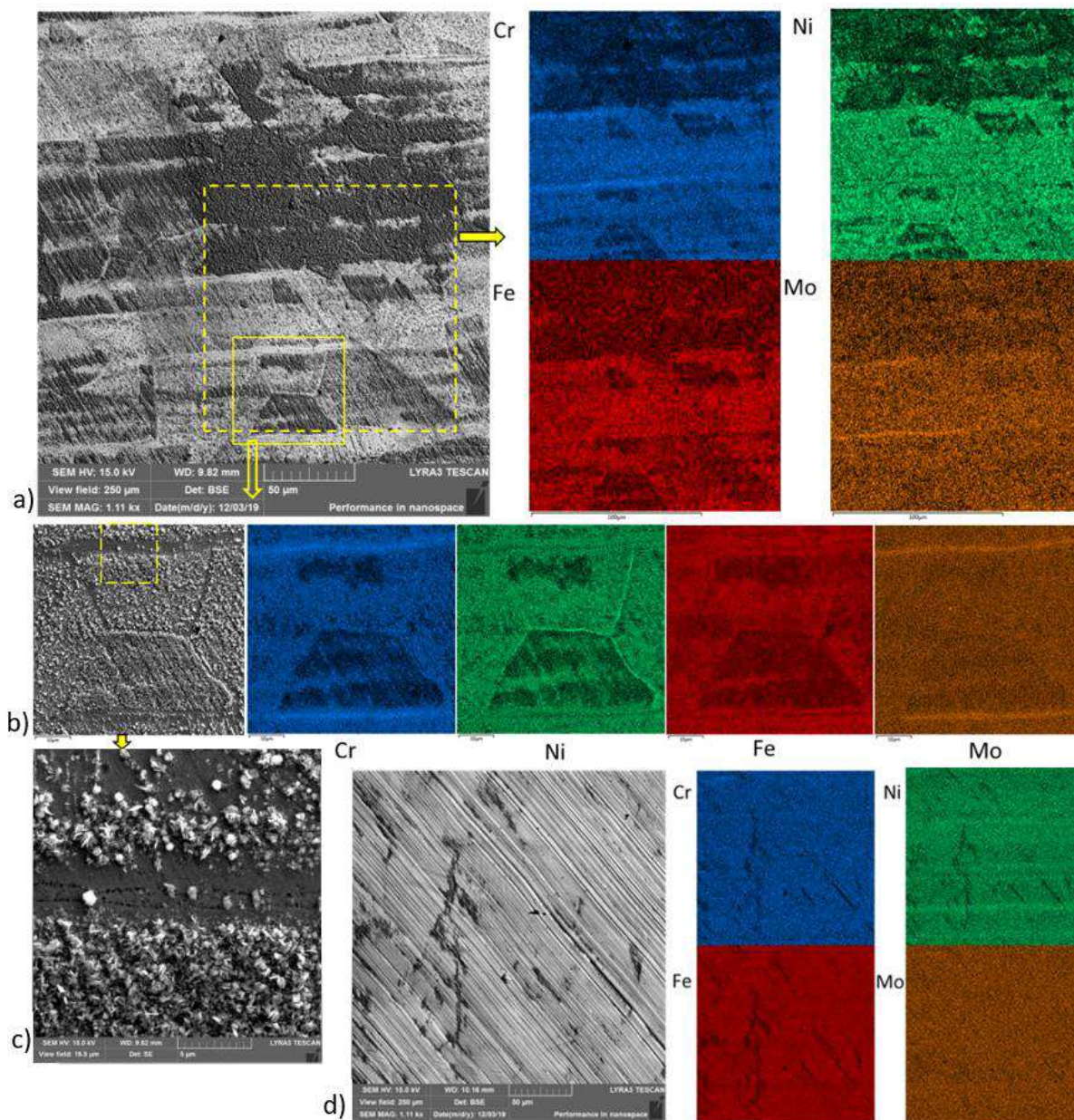
Pro teploty 400 °C a více byly při pozorování mikrostruktury nalezeny korozní trhliny, které pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny na obrázcích 69 až 73. Oxidické fáze se tvořily na obou stranách vzorku, jen jejich morfologie byla jiná. Vzorek při 400 °C byl pokrytý na vyleštěné straně tenkou vrstvou oxidu (obrázek 69a, b), na broušené straně vzorku je dominantním prvkem reliéf povrchu po opracování (obrázek 69c). Při bližším pozorování je však vidět, že oxidická vrstva se tvoří i na této straně vzorku. Kromě toho se objevily výrazné vnější oxidy, které tvořily částice krystalů uspořádané do řad, pravděpodobně podél skluzových pásů. Na vyleštěném povrchu byly pozorovány sporadické rovné mezikrystalické trhliny, typické pro EAC. Leštěný povrch (obrázek 69a, b) je pokryt tenkou vrstvou oxidu vytvořenou z náhodně orientovaných krystalitů, jak je viditelné při vysokém zvětšení SE mikrofotografie

na obrázku 69b. EAC trhliny byly pozorovány pro oba povrchy a byly hlavně kolmé ke směru zatížení. Žádné jiné druhy trhlin nebyly pozorovány. Shluky malých oxidů jsou také viditelné na broušeném povrchu mezi rýhami po broušení a jsou vyznačené bílými šipkami na obrázku 69c. Je pravděpodobné, že různé povrchové úpravy jsou odpovědné za různé difuzivity O a Cr, které vedou ke vzniku vnějšího oxidu s odlišnou morfologií. Na broušeném povrchu se mezi rýhami po broušení objevovaly také shluky krátkých trhlin orientovaných většinou s mírným náklonem nebo kolmo ke směru zatížení (obrázek 69c). Vzniklé trhliny připomínají některé trhliny pozorované ve vodě.



Obrázek 69: Vzhled povrchu vzorku vystavenému oxidačnímu prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  s teplotou 400 °C a pomalejší rychlosti deformace S2: a) trhlina na leštěném povrchu, b) detail trhliny a c) EAC trhliny detekované na broušeném povrchu.

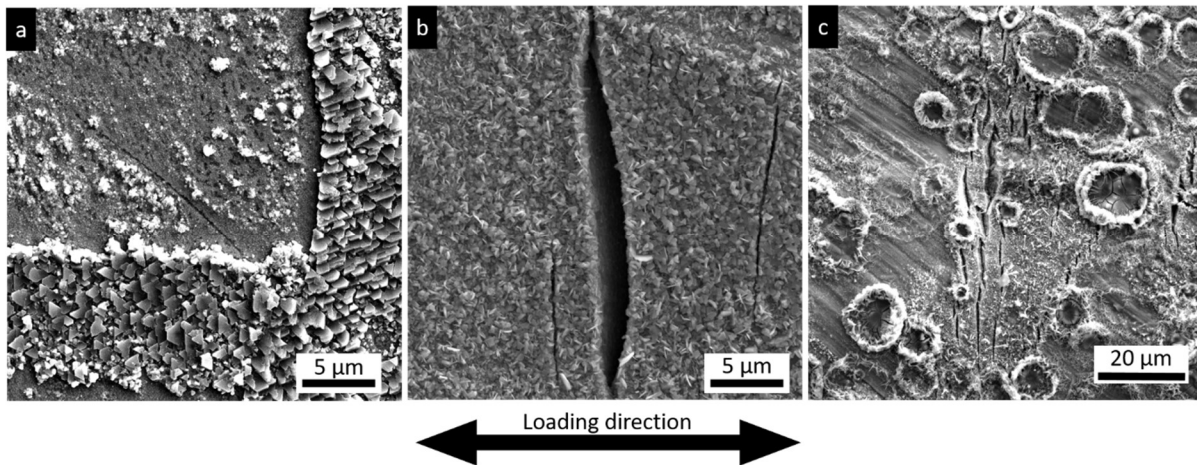
Při teplotě 440 °C byly pozorovány různé oxidační morfologie pro oba povrchy. Kromě toho byla v některých oblastech na EDX mapách oxidů pozorována různá složení prvků mezi vnitřkem zrna a hranicemi (obrázek 70). Přestože mapy EDX poskytují informace o objemu až do hloubky  $\sim 2 \mu\text{m}$ , tj. výrazně hlubší než tloušťka oxidové vrstvy (odhadovaná na 400 nm), byla data EDX použita pouze ke zvýraznění rozdílu v oxidaci na obou površích. Na broušeném povrchu částice oxidu tvořily malé ostrůvky přes tenkou souvislou vrstvu oxidu (obrázek 70d). Kromě toho se ve směru zatěžování na celé zkušební části vzorků vyskytovaly dlouhé deformační pásy; jemné póry se objevovaly v deformačních páslech a podél některých hranic zrn (obrázek 70c).



Obrázek 70: Povrchová oxidace ve středu zkušební délky (285 MPa) u vzorku vystavenému oxidačnímu prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  s teplotou 440 °C a pomalejší rychlosti deformace S2: a) leštěný povrch – SEM BSE snímek a odpovídající elementární mapy EDX 150 × 150 μm (přerušovaný čtverec); b) SEM-SE detail vyznačeného čtverce a mapa EDX 60 × 60 μm; c) detail deformačního pásu ukazující řetězce jemných pórů, d) SEM BSE snímek broušeného povrchu a odpovídající 150 × 150 μm EDX elementární mapy.

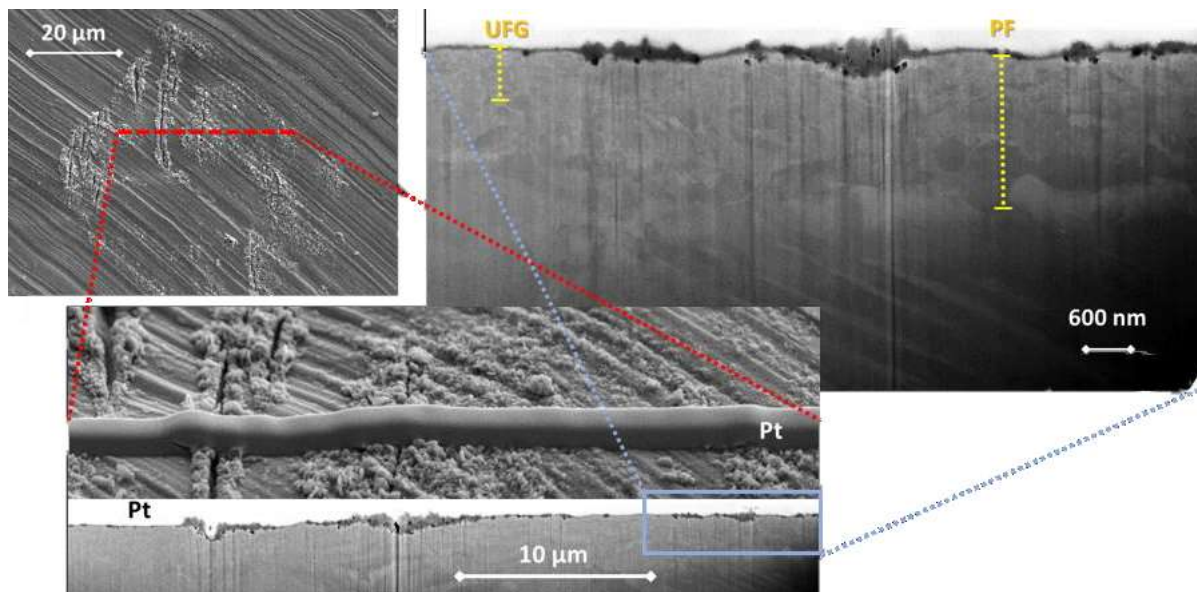
Tenká vrstva porézního oxidu pokrývala celý povrch. Kromě toho se objevily oddělené částice a oblasti silnější vnější vrstvy oxidu (obrázek 71a), jejich nárůst kopíruje směry krystalografické orientace zrn ve vzorku. Leštěný povrch byl navíc pokryt většími oxidy krystalitů (obrázek 71a), než byly oxidy nalezené na vzorcích exponovaných při nižší teplotě. Leštěný povrch vykazoval známky intenzivnější oxidace a byl také vyhodnocen jako citlivější k praskání způsobenému prostředím. Na povrchu se objevilo mnoho krátkých intergranulárních trhlin (obrázek 71b), otevřenějších ve vysoce napjaté oblasti a méně otevřených směrem k širšímu konci zkušební délky. Žádné tvárné trhliny nebyly pozorovány. Vedle jedné z mezikrystalových trhlin byla průřezem FIB identifikována hranice oxidovaného

zrna, což naznačuje způsob zahájení této trhliny. Na čele jedné otevřené IG trhliny byly objeveny stupňovité růstové značky.



Obrázek 71: Vzhled povrchu vzorku vystavenému oxidačnímu prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  s teplotou 440 °C a pomalejší rychlosti deformace S2: a) oxidové částice a oblasti silnější vnější vrstvy oxidu na leštěném povrchu b) mezikrystalová trhlina (549 MPa) na leštěném povrchu; c) trhliny na broušeném povrchu s oxidickými ostrovy.

Na broušeném povrchu v blízkosti minimálního průřezu bylo nalezeno mnoho otevřených krátkých trhlin a nejhlubší byly houževnaté povahy. Dále byly pozorovány transgranulární trhliny uspořádané do typických shluků. Některé rysy, které lze připsat vlivům prostředí, se objevily v mělkých prasklinách, které byly zahájeny na oxidových ostrovech v charakteristických shlucích (obrázek 71c). Přes jeden ze shluků trhlin byly pod povrchovými trhlinami v průřezu FIB nalezeny hlubší lokální oxidy, které ukazují časná stadia iniciace trhlin (obrázek 72). Pomocí průřezu FIB byly vytvořeny viditelné tenké tmavé zobrazovací prvky spojené s vrstvami povrchových oxidů a podpovrchově deformovanými oblastmi. Oxidová vrstva měla tloušťku až 300 nm a byla kontinuální na leštěném povrchu a nekontinuální na broušeném povrchu. Celková velikost oblasti deformovaného plastického toku (PF) pod broušeným a leštěným povrchem odpovídala cca 1500 nm, respektive 700 nm. Ultrajemnozrná (UFG) podpovrchová vrstva o velikosti přibližně 600 nm byla pozorována pouze pod broušeným povrchem.

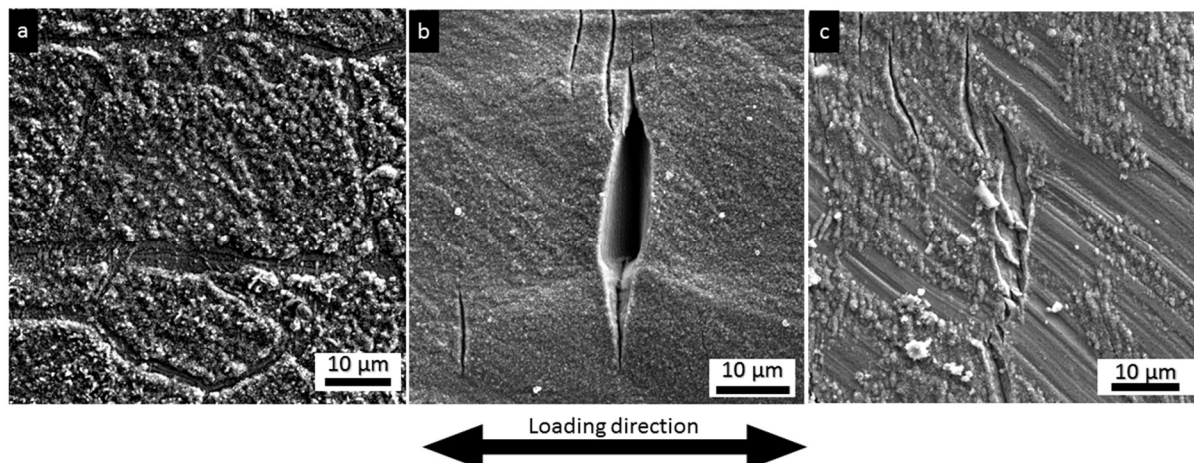


Obrázek 72: Umístění řezu FIB a dva detaily oblasti ukazující lokalizovanou oxidaci kolem povrchových trhlin a ultrajemnozrnité (UFG) a plasticky deformované oblasti (PF) (429 MPa).

Pro teplotu 480 °C byla na vzorku pozorována diskontinuální a preferenční oxidace. Oxidová vrstva byla jasně silnější než při nižších teplotách (obrázek 73a). Na obou površích se oxidace chovala podobně jako při 440 °C a objevily se podélné deformační pásy. Na leštěném povrchu (obrázek 73b) bylo zahájeno velké množství mezikrystalových trhlin, a to bez ohledu na rychlost deformace. Na broušeném povrchu byla pozorovaná morfologie trhlin ovlivněna rychlostí prodloužení. Byly pozorovány transkrystalické trhliny s příznaky plastické deformace a tvárného charakteru zejména na vzorku zatíženém testovací rychlostí S1. Ale na vzorku zatíženém pomalejší testovací rychlostí S2 se objevily přímé trhliny, které lze klasifikovat jako trhliny EAC podle výše uvedených kritérií (obrázek 73c). Kromě toho byly na oxidových ostrovech detekovány otevřené povrchové trhliny, některé delší než 20 µm.

Dále byly provedeny příčné řezy ke zjištění charakteru a hloubky trhlin. Tyto výsledky ukazují, že ultra jemnozrná vrstva, vytvořená pod broušeným povrchem během zpracování vzorku, účinně potlačila iniciaci mezikrystalických trhlin. Při 480 °C už byla oxidace velice intenzivní a charakter trhlin se značně lišil od mechanismu korozního praskání za provozních podmínek. Zvýšením teploty se totiž aktivuje difuze vakancí a tím je podpořena tvorba dutin a zvyšuje se účinek creepového porušení. Takový výsledek je kompatibilní s výstupem z [83], kde bylo zjištěno, že v superkritické oblasti creep přispívá k poškození více než 80 %, zatímco pouze 8 % v podkritické oblasti (tedy je téměř zanedbatelný).





Obrázek 73: Vzhled povrchu vzorku vystavenému oxidačnímu prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  s teplotou 480 °C a pomalejší rychlosti deformace S2: a) oxidace na leštěném povrchu b) otevřená mezikrystalová trhлина (549 MPa) na leštěném povrchu ve středu zkušební délky; c) broušený povrch pokrytý nespojitým oxidem.

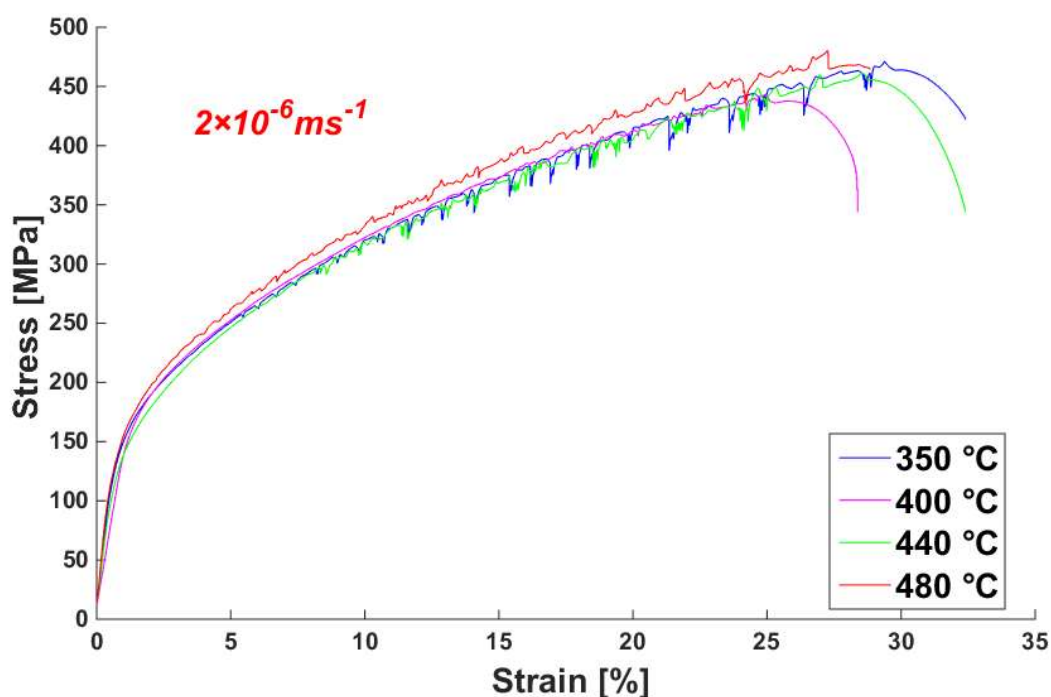
Souhrn výsledků zkoušek pro rychlost S2 je uveden v tabulce 11 a zahrnuje maximální zatížení, skutečné maximální napětí vypočítané pomocí konečných rozměrů při minimálním průřezu a mezní (prahová) napětí hodnocené pro oba povrchy. Prahová hodnota pro broušený povrch je v případě teploty 400 °C nižší než pro leštěný povrch. Pro vyšší teploty je tomu naopak, tedy poslední korozní trhliny byly na leštěném povrchu sledovány dále od místa nejmenšího průřezu, tj. k jejich iniciaci vedlo nižší napětí. Údaje v tabulce 11 odhalily, že zbytkové napětí vyvolané tvářením nebo broušením urychlilo zahájení trhlin, což je v souladu s urychleným praskáním za studena tvářené nerezové oceli, které předložili Peter Andresen, Steve Bruemmer, Tetsuo Shoji [106] a mnoho dalších vědců. Zatímco při teplotách 440 °C, oxidace na hranici zrn a tečení významně ovlivňují praskání, což ukazuje na mechanismus oxidace nebo tečení. Povrchová deformace velmi napomáhá tvorbě ochranného oxidového filmu. Vysoká hustota dislokací v plasticky deformované vrstvě urychluje difuzi Cr, což zvyšuje ochranu povrchového oxidu (tvorba Cr spinelu). Proto byly získány vyšší prahové hodnoty na broušeném povrchu než na leštěném.

Tabulka 11: Maximální dosažené napětí s naměřenými prahovými hodnotami pro vznik korozních trhlin pro CERT testy s rychlosti deformace S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ .

Teplota [°C]	Maximální napětí [MPa]	Maximální skutečné napětí [MPa]	Broušený povrch prahové napětí [MPa]	Leštěný povrch prahové napětí [MPa]
400	496	566	386	412
440	489	549	406	383
480	444	490	397	367

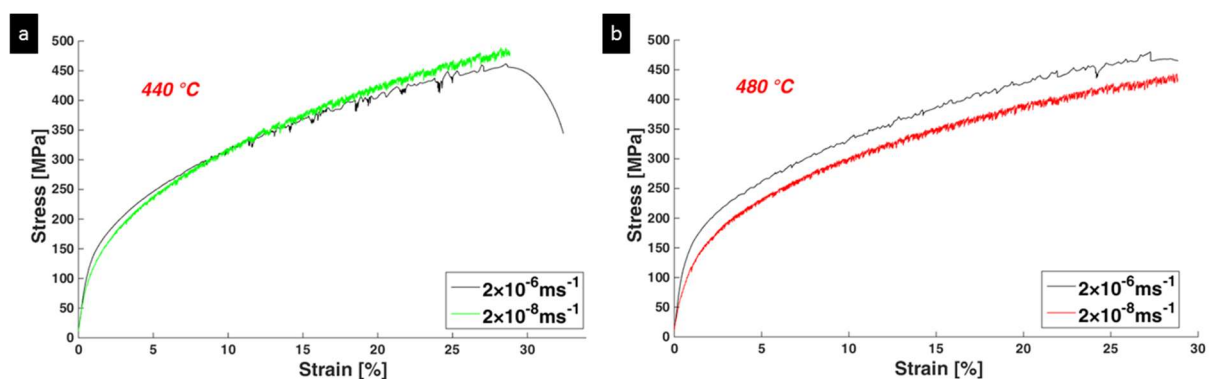
Pro teploty 400, 440 a 480 °C byly provedeny také CERT testy s rychlejší rychlostí deformace S1:  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ . Při porovnání s křivkou pro teplotu 350 °C nebyla pozorována žádná výrazná změna. Porovnání je zobrazeno na obrázku 74. Křivka pro test při 480 °C v podstatě kopíruje křivku pro 350 °C. Z toho lze vyvodit, že pro danou rychlost zatížení nedochází k ovlivnění výsledku, neboť rychlost je značně rychlá na to, aby se dostatečně

projevil vliv prostředí. Pro celkové vyhodnocení by bylo dobré ověřit reprodukovatelnost výsledků, ale také přidat více testů pro dané teploty a provést lepší statistické zpracování.



Obrázek 74: Měřené křivky zatížení CERT pro vzorky vystavené stejnému oxidačnímu prostředí s  $R_{O_2} = 1/6$  s rychlejší rychlostí deformace  $S1$  v závislosti na teplotě v rozsahu 350 až 480 °C.

Zajímavá změna nastala při srovnání rychlostí posunutí pro každou teplotu zvlášť. Jak ukazuje obrázek 75, stejné závěry jako pro teplotu 350 °C platí pro teplotu 440 °C (obrázek 75a), konkrétně že nižší rychlost posunutí vede k vyšším hodnotám pevnosti. Nicméně, na začátku v rozsahu  $\frac{1}{4}$  deformace křivky dané chování nevykazují. Zcela jiná situace nastala pro teplotu 480 °C (obrázek 75b). Při této teplotě vyšší rychlost deformace vedla k vyšším pevnostním charakteristikám. To naznačuje, že se změnami rychlosti zřejmě dochází i ke změnám deformačního mechanismu.



Obrázek 75: Vliv rychlosti deformace na měřené křivky zatížení CERT pro vzorky vystavené oxidačnímu prostředí s  $R_{O_2} = 1/6$  pro teploty 440 a 480 °C.

Souvislost lze také najít s dosaženými maximálními hodnotami napětí, které jsou uvedeny v tabulce 12. Nižší maximální napětí bylo dosaženo při 440 °C pro vyšší rychlost posunutí ( $S1$ : 537 MPa,  $S2$ : 549 MPa), podobně jako tomu bylo při teplotě 350 °C v publikaci [76]. Na druhou stranu, při teplotě 480 °C bylo při vyšší rychlosti posunu dosaženo výrazně vyššího

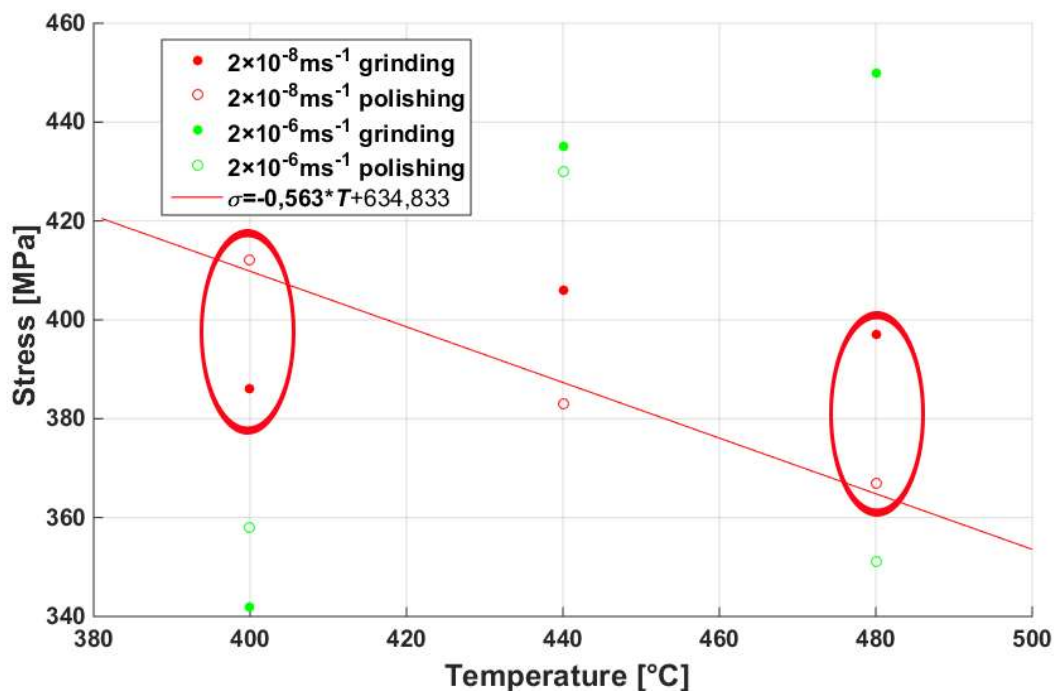
maximálního napětí ( $S1$ : 567 MPa,  $S2$ : 490 MPa). V tomto případě lze konstatovat, že nižší rychlost deformace umožňuje rozvoj trhliny EAC, protože mechanický účinek je při této rychlosti méně evidentní. Pokud jde o prahové hodnoty napětí pro korozní praskání, byla pro rychlost  $S1$  získána stejná zjištění jako u nižší rychlosti posunu  $S2$  a výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Maximální dosažené napětí s naměřenými prahovými hodnotami pro vznik korozních trhlin pro CERT testy s rychlostí deformace  $S1$ :  $2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ .

Teplota [°C]	Maximální napětí [MPa]	Maximální skutečné napětí [MPa]	Broušený povrch prahové napětí [MPa]	Leštěný povrch prahové napětí [MPa]
400	443	634	342	358
440	462	537	435	430
480	480	567	450	351

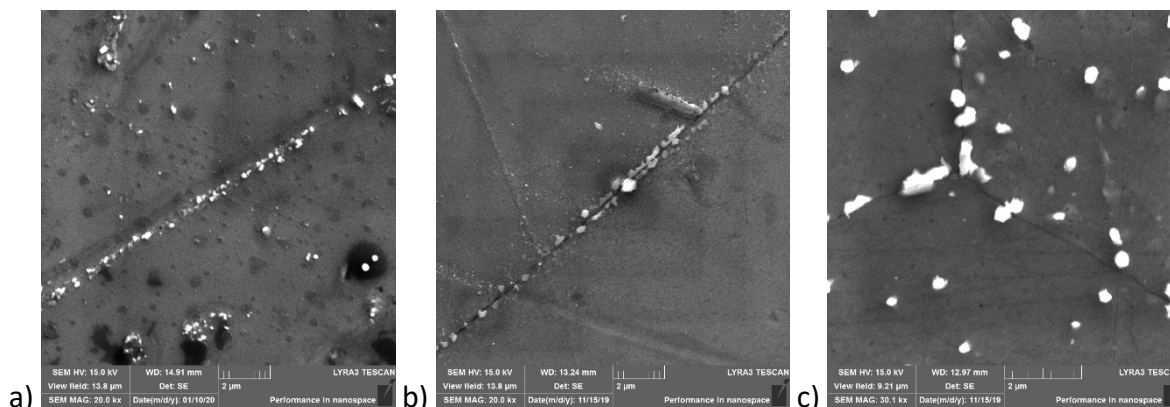
Za povšimnutí stojí výrazný rozdíl téměř  $\sim 100$  MPa v hodnotách prahového napětí při teplotě 480 °C, kde na leštěném povrchu vznikaly trhliny při nižších napětích. Vizualizace jednotlivých hodnot je vynesena v obrázku 76. Z obrázku je patrná výrazná odlišnost získaných výsledků hlavně v porovnání hodnot při různých rychlostech prodloužení. V případě prahového napětí na leštěné straně je vidět přímková závislost klesající s teplotou a metodou nejmenších čtverců je možné ji stanovit. Největší vliv v tomto smyslu měla zřejmě tenká podpovrchová deformační vrstva, která měla odlišnou mikrostrukturu v důsledku mechanické úpravy povrchu. Jak bylo řečeno výše, tato vrstva odpovídala tloušťce  $\sim 1 \mu\text{m}$  na leštěném povrchu a v případě broušeného povrchu byla silnější ( $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$ ). Tato deformační vrstva sestávala z ultra jemnozrné struktury, která byla mechanicky zpevněna. Právě mechanické zpevnění souvisí i s vnesením větší reziduální napjatosti, a jak bylo ukázáno v [84], právě to může vést až k trojnásobnému urychlení procesu SCC. Ultra jemnozrné materiály mají vždy velmi vysokou pevnost, ale sníženou houževnatost, například nanokrystalická nerezová ocel AISI 316L s velikostí zrna 40 nm vykazuje mez kluzu 1450 MPa a tažnost jen 3,4 %. [120]. Po expozici leštěné povrchy vyvinuly tenčí a rovnoměrnější vnitřní vrstvu oxidu, zatímco u broušených povrchů byla oxidická vrstva proměnlivější a více porézní. Tedy lze vyvodit, že k rychlejší oxidaci docházelo na broušených površích, kde ale vznikala vysoce pórovitý a méně ochranný oxid. Difuzivita prvků v ultra jemnozrném materiálu nebo v deformovaných materiálech je významně vyšší než u hrubozrného materiálu z důvodu vyššího objemového podílu hranic zrn a snížené aktivační energie pro difuzi [80]. Kompaktnější oxidická vrstva naznačuje, že existuje nižší rychlost transportu hmoty a nižší rychlost koroze. Rovněž se předpokládá, že povrch bez napětí má méně preferenčních míst pro nukleaci oxidu ve srovnání s broušeným nebo obrobeným povrchem, takže se na povrchu může vytvořit kompaktnější vnitřní vrstva oxidu. Vlivem vyšší křehkosti a zvýšeného reziduálního napětí může rychleji při zatížení dojít ke vzniku mikrotrhlin. Kov je potom vystaven vodnímu/parnímu prostředí, což vede k další oxidaci kovu a k další iniciaci trhlin. Na obrázku 76 je takové chování, kdy broušený povrch vykazuje horší korozní odolnost, zachyceno pro případ teploty 400 °C. Ovšem při aplikaci vyšší teploty dochází k ovlivnění výsledku tečením materiálu a na scénu vstupuje

dominance creepového poškození, kdy trhliny se snadněji iniciují na leštěném povrchu. Při teplotě 480 °C je tento efekt nejvýraznější.



Obrázek 76: Vynesení a porovnání získaných hodnot prahového napětí pro dané teploty a obě rychlosti prodloužení.

V každém experimentu byl navíc použit malý kupon z čistého niklu (99,5 % hmotn.) pro ověření elektrochemického potenciálu s ohledem na přechod Ni/NiO. Expoziční doba v tomto případě odpovídala 120 hodinám před testem plus čas vlastního CERT testu. Pro pomalejší rychlost S2 odpovídala doba testu 5510 minutám, tj. necelým 92 hodinám. Tedy celková doba expozice potom představovala téměř 212 hodin. Jak ukazuje obrázek 77 a) a b), oproti teplotě 350 °C došlo pro vyšší teploty ke zvýšení drobných oxidických fází ve formě blokových částic vznikajících na hranicích zrn. Při teplotě 480 °C tyto drobné částice vznikaly po celém povrchu, jak ukazuje obrázek 77c).

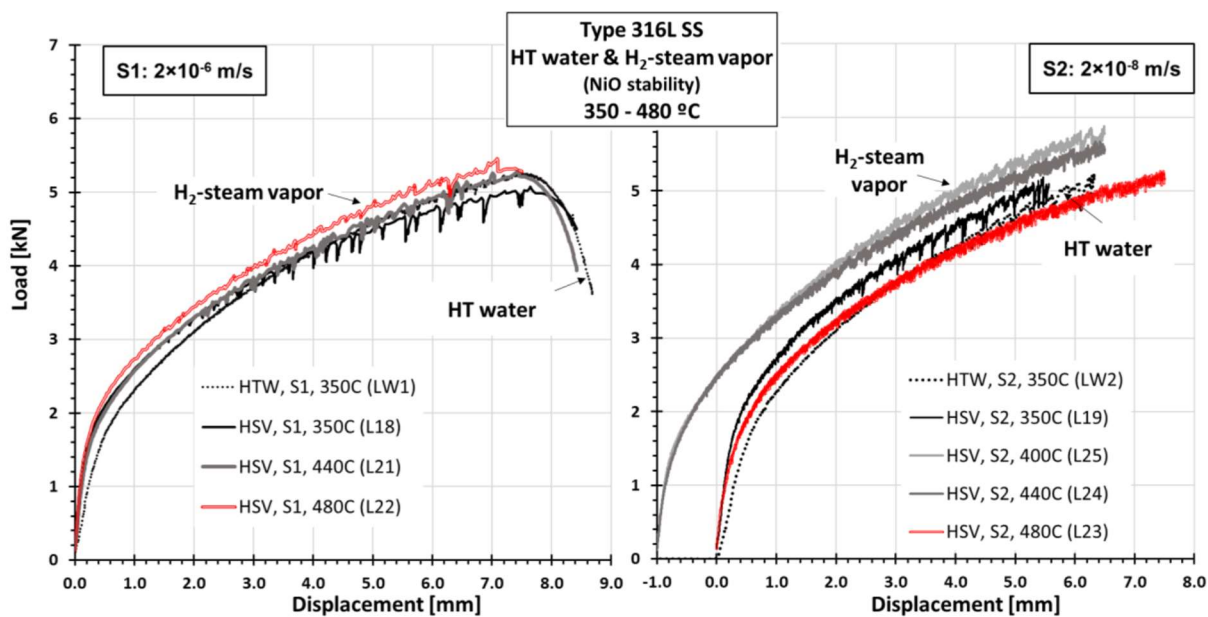


Obrázek 77: Povrchy niklových kuponů (99,5 % hmotn.) po době 212 hodin expozice prostředí H<sub>2</sub>-páry  $R_{O_2} = 1/6$  pro teploty a) 400, b) 440 a c) 480 °C.

#### 4.5 Kdy jsou trhliny v páře podobné těm vodním?

Smyslem této práce bylo vygenerovat trhliny, které by se co nejvíce podobaly trhlinám, které byly vytvořené v tlakovodním prostředí. Řada skeptiků jistě namítne, že něco takového je nepřipustné a neporovnatelné. Ovšem jsou skutečně takové výroky opodstatněné? Jak bylo v předchozích kapitolách poznamenáno, při teplotě 350 °C nedocházelo v parním prostředí k tvorbě korozních trhlin, což je významný rozdíl oproti tlakové vodě. Proto skutečně pro shodné teploty nemá smysl obě prostředí porovnávat. Ovšem při zvýšení teploty páry, již tyto trhliny začaly vznikat. Nyní je tedy vhodné trhliny porovnat a zjistit, jak moc se podobají těm vodním.

Křivky zatížení-posunutí spojené s experimenty CERT jsou zobrazeny na obrázku 78. Vzhled křivek byl mírně ovlivněn jak testovací rychlostí, tak teplotou. Při 350 °C vykazovaly křivky rychlostí *S1* a *S2* velmi podobný průběh v obou prostředích i ve vzduchu. Při vyšších teplotách v HSV (Hydrogenated-Steam Vapor) bylo maximální zatížení ovlivněno rychlostí zkoušky. Při vyšší rychlosti testu *S1* byla maximální zatížení křivek 350, 400 a 440 °C podobná, zatímco zatížení křivky 480 °C se mírně zvýšilo. Při nižší rychlosti testu *S2* bylo maximální zatížení křivky 350 °C nižší ve srovnání se zátěží křivek 400 a 440 °C a vyšší ve srovnání se zátěží křivky 480 °C.



Obrázek 78: Křivky zatížení-posunutí testů CERT provedených na zúžených vzorcích 316L vystavených HTW (High Temperature Water) a HSV (Hydrogenated-Steam Vapor) při různých teplotách a při dvou rychlostech prodloužení *S1* a *S2*.

Kromě toho se ve všech testovacích křivkách *S1* a *S2* objevilo zoubkování nad 3 kN, respektive 2,6 kN. Přítomnost zoubkování a účinek zkušební rychlosti na maximální zatížení indukuje dynamické stárnutí (DSA – dynamic strain ageing) v oceli při těchto teplotních a zkušebních podmínkách. Je třeba poznamenat, že DSA bylo detekováno také na vzduchu při teplotě 350 °C, což znamená, že výskyt DSA u zde popsanych experimentů nebyl indukovan vodou a HSV prostředím. Bylo zjištěno, že po každém testu byla plasticky zdeformována celá měřící základna vzorku. Úroveň plastického namáhání bylo možné odhadnout pouze s ohledem na zúžený tvar měřené části. Maximální plastické přetvoření, kterého bylo dosaženo v minimálním průřezu, bylo odhadnuto jako procento z celkového prodloužení děleno délkou měřící základny. Maximální přetvoření odpovídalo ~ 15-19 % ve všech testech. Pro odhad

plastického přetvoření dosaženého na širším konci měřicí části, tj. minimálního plastického přetvoření v testu, se předpokládalo, že plastické přetvoření lineárně pokleslo podél měřicí délky z maxima dosaženého při minimálním průřezu na nulové plastické přetvoření v místě, kde se napětí rovnalo mezi kluzu  $YS$ . Na základě toho bylo ve všech testech odhadnuto minimální prodloužení na  $\sim 10\%$ .

Křivky posunutí-zatížení ukázaly změnu zatížení v důsledku různé testovací rychlosti a teploty, jakož i účinků DSA. Tyto funkce se zdají být propojeny, protože změny maximálního zatížení vyplývají z aktivního efektu DSA. Mechanismus, který je základem DSA, také známý jako Portevin-LeChatelierův efekt [121], je difuze specifických atomů do skluzových dislokací, což ovlivňuje deformační chování materiálu omezením příčného skluzu a tím dochází k podpoře lokalizovaného přetvoření. Typický zoubkovaný znak DSA se může vyskytovat pouze pro některé intervaly akumulovaného plastického přetvoření, tj. pouze pro určitý poměr hustoty pohyblivé a nepohyblivé dislokace [122], takže tento efekt je pozorovatelný pouze v okně určité specifické rychlosti deformace a teploty. U oceli typu AISI 316L byl účinek DSA pozorován při vysokých teplotách a pomalých rychlostech deformace. Například u oceli se 17 % tvářením za studena (CW), byl DSA nalezen při aplikaci nízkocyklového únavového zatížení na vzduchu s deformačními rychlostmi kolem  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  při teplotním rozsahu 250–550 °C [123]. Nejvyšší aktivita DSA byla pozorována pro vyšší teploty při vyšších rychlostech deformace než pro nižší teploty. V oceli byl DSA vysvětlen jako účinek difuze intersticiálních rozpuštěných látek, jako je C nebo N, při 250–400 °C, a účinek substitučních atomů Cr při 400–550 °C. V další studii s komerční ocelí AISI 316 NG (žíhaná a 20 % CW) byl účinek DSA prokázán při 288 a 400 °C při použití rychlosti deformace  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , kde role difundujícího dusíku byla identifikována jako technika vnitřního tření.

Rychlosti prodloužení  $S1$  a  $S2$  odpovídají rychlostem deformace  $1 \times 10^{-4}$ , respektive  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , pokud jsou aplikovány na vzorek s rovnoměrným průřezem místo zúženého vzorku. Při rychlostech deformace a teplotách použitých při zkouškách se v oceli očekává aktivita DSA. Pro křivky získané testovací rychlostí  $S2$  byl nárůst zatížení nejvyšší při 440 °C v důsledku aktivity DSA na svém vrcholu. Materiálová odezva na aplikované posunutí, tj. zatížení, byla zvýšena vnitřními omezeními dislokačního pohybu. Při 480 °C byla k dosažení vrcholu aktivity DSA zapotřebí rychlost deformace vyšší než  $S2$ , a proto bylo maximální zatížení dosažené při 480 °C nižší než při 440 °C. Použití testovací rychlosti  $S1$ , o dva řády vyšší než  $S2$ , tedy způsobilo, že maximální zatížení bylo vyšší při 480 než při 440 °C.

Na zkušebních vzorcích byla pozorována iniciace a propagace trhlin v podobě transgranulární (TG) a intergranulární (IG) formy. Při 350 °C převládala TG při vyšší testovací rychlosti  $S1$ , zatímco IG trhliny dominovaly při pomalejší testovací rychlosti  $S2$ . Při 400 a 440 °C byla morfologie trhliny IG velmi podobná morfologii pozorované při 350 °C, bez ohledu na rychlost prodloužení, ale otevřené trhliny podobné TG formě zmizely. Místo toho došlo v typických klastrech k úzkým krátkým trhlinám TG. S klesající rychlostí zkoušek se charakter trhlín TG měnil z rovných na mírně zvlněné. Se zvýšenou teplotou až na 480 °C byly IG trhliny a vlnitě tvárné TG trhliny často iniciovány testovací rychlostí  $S1$ . Kromě toho při testovací rychlosti  $S2$  iniciaci IG velmi pravděpodobně napomáhala dotvarování hranic zrn, protože tvary některých trhlín připomínaly splynutí několika dutin na hranicích zrn.

Je třeba poznamenat, že ke stimulaci procesu praskání bylo testování CERT provedeno v prostředí s režimem stability NiO, zatímco primární voda PWR, typicky 25 cc/kg  $H_2$  při 320 °C, je udržována v prostředí režimu stability Ni. Pokud je obsah  $H_2$  mnohem nižší ve vodě

při 350 °C, elektrochemické podmínky se přesunou do režimu stability NiO a k dosažení přechodu Ni/NiO by bylo zapotřebí cca 20 cc/kg H<sub>2</sub>, jak uvádí Attanasio a Morton [15]. Pomocí vody bez přídavku H<sub>2</sub> bylo v oblasti stability NiO provedeno testování CERT. K udržení stejných elektrochemických podmínek ve vodě a HSV byl použit parciální tlak kyslíku. V HSV byly nastaveny požadované elektrochemické podmínky tak, aby hodnota parciálního tlaku kyslíku byla šestkrát vyšší než parciální tlak přechodu Ni/NiO. Když se teplota HSV zvýšila ze 400 °C na 480 °C, byly zachovány požadované elektrochemické podmínky, ale zvýšil se korozní potenciál. V důsledku toho byla oxidace vzorků zesílena. Na leštěných površích změny pozorované v morfologiích oxidů a naznačené chemickým složením EDX na některých hranicích zrn pravděpodobně souvisely s intenzivní oxidací.

Ve stejné době byla oxidace také zesílena v důsledku difuze stimulované napětím a deformací. I když je EDX pouze ilustrativní, ukazuje na obohacení o oxidy Cr, Ni a Fe. Toto obohacení bylo nejvýraznější ve směru rovnoběžném se zatížením a v deformačních pásech, kde se objevilo dokonce obohacení Mo. Kromě toho jemné póry pozorované na hranicích zrn a v podélných pásech naznačovaly, že ve vzorcích za těchto podmínek pravděpodobně probíhalo tečení. Cr, Ni a Fe patří k hlavním složkám dvouvrstevných oxidů zabudovaných v parních/vodních systémech, kde vnitřní vrstvu tvoří spinel bohatý na chrom a vnější vrstvu tvoří magnetit nebo spinel ze železa a niklu [124, 125]. Specifické elektrochemické podmínky stanovené pro experimenty stimulovaly vývoj oxidu. Protože tyto změny oxidových struktur byly nalezeny na leštěných površích, ale neobjevily se na broušených površích, indikuje to velký vliv povrchové úpravy na oxidační proces.

Bylo uvedeno [80, 126, 127], že příprava povrchu ovlivňuje iniciaci EAC austenitických nerezových ocelí ve vodě o vysoké teplotě. V testech SSRT oceli typu 304L v simulovaném primárním vodním prostředí PWR Chang et al. [128] uvedli, že jednotnější oxidace a zvýšená odolnost proti iniciaci EAC byla spojena se silnou povrchovou vrstvou UFG vytvořenou v oceli během přípravy povrchu, na rozdíl od chování EAC pro vysoce leštěný povrch téměř bez deformací. Na základě výsledků testů EAC oceli 316L se třemi různými povrchovými úpravami při teplotě 288 °C Abe et al. [126] ukázali, že vrstva UFG a přítomnost oblasti PF by neměly mít špatný vliv na odolnost EAC. Bylo zjištěno, že množství lokální akumulace deformace poblíž hranice zrna, těsně pod vrstvou UFG, je pro iniciaci IG EAC nejvýznamnější.

Je třeba poznamenat, že důležitost nahromaděné deformace pod vrstvou UFG nelze ověřit pomocí testování CERT. Historie namáhání materiálu pod vrstvou UFG byla zjevně přepsána aplikovaným zatížením. Tento účinek byl pravděpodobně důvodem, proč bylo v prezentovaných experimentech zjištěno pouze to, že vrstva UFG byla důležitá, zatímco nic takového nebylo objeveno ohledně přítomnosti oblasti PF. V experimentech se pod povrchem plochých zúžených vzorků během jejich EDM obrábění vyvinula velmi tenká vytvrzující vrstva, tj. oblast PF. Další povrchová deformace byla důsledkem leštění nebo broušení povrchu vzorku. Průřez FIB odhalil, že tvorba vrstvy UFG byla pravděpodobně vyvolána povrchovým broušením, protože pod leštěnými povrchy nebyla pozorována. Ukázalo se, že vrstva UFG hrála nejdůležitější roli při iniciaci trhlin za oxidačních podmínek HSV. Pozorování povrchů experimentálních vzorků jasně ukázalo, že velké EAC IG trhliny začaly na leštěném povrchu, ale ne na broušeném povrchu. Asi 600-700 nm tenká vrstva UFG dokázala zabránit původní mikrostruktuře materiálu včetně hranic zrn v přímém kontaktu s prostředím voda/pára. Místo toho se oxidy tvořily homogenně po celé vrstvě UFG, a tak se mohly iniciovat pouze ultrajemné IG trhliny.

Pro studii byl zvolen typ vzorku se zúženou zkušební částí, aby bylo možné vyhodnotit podmínky napětí a deformace při iniciaci trhliny. S vědomím, že by bylo možné určit prahové napětí potřebné pro zahájení EAC.

U vzorků nebyl pozorován jediný typ trhlin. Proto byly vybrány dva následující typy trhlin jako základ pro hodnocení prahových napětí ve vzorcích: i) trhlina EAC a ii) pozorované NC (Not all Criteria) trhliny na broušeném povrchu při 440 a 480 °C. Leštěné a broušené povrchy každého vzorku byly pozorovány SEM k nalezení posledního místa trhliny, které bylo poté použito ke stanovení prahového napětí. Ukazuje se, že maximální napětí dosažená při testování CERT jsou vždy vyšší než UTS, v důsledku pomalejších testovacích rychlostí indukujících efekt DSA. Proto neexistuje přímé srovnání mechanického chování při různých rychlostech deformace uvnitř a vně oblasti účinku DSA.

Zdá se, že úroveň prahového napětí je ve srovnání s mezí kluzu poměrně vysoká a v průměru nezávisí na teplotě. Prahové napětí EAC pro oba povrchy vystavené vodě při 350 °C bylo určeno na přibližně 400 MPa, přičemž bylo použito poslední umístění trhlin IG a TG EAC. Na HSV lze tuto prahovou úroveň napětí 400 MPa pozorovat také při 400 °C pro oba povrchy jediného vzorku testovaného testovací rychlostí S2; přibližně stejné úrovně napětí byly opět pozorovány při 440 a 480 °C na povrchu broušeného vzorku, přestože byly hodnoceny pomocí různé morfologie trhlin vlnité tvárné nebo NC trhliny. Současně se zdá, že prahové hodnoty napětí jsou vystaveny rozptylu přibližně  $\pm 30$  MPa, který se zvyšuje s teplotou. Tento rozptyl může být způsoben několika důvody: (i) stanovením poslední trhliny pomocí pouze povrchového pozorování pomocí SEM; ii) rozdíly ve velikosti poslední trhliny; iii) nejistota nalezení úzké trhliny o délce 20  $\mu\text{m}$  na oxidovaném povrchu, kterou lze snadno přehlédnout, zvláště když je hustota trhlin velmi nízká. Tento rozptyl pravděpodobně znemožňuje posoudit účinek přípravy povrchu.

Navzdory tomu všemu je prahová hodnota napětí  $400 \pm 30$  MPa rozumná, s ohledem na velmi vzácný výskyt EAC v primárních chladicích systémech PWR. Tato hodnota napětí a plastická deformace  $\sim 10$  % spojená s touto prahovou hodnotou je mnohem vyšší než povolená provozní napětí a deformace při koncepci jaderné elektrárny. To znamená, že inicializace EAC v provozních podmínkách musí být řízena lokálním napětím a napětím na úrovni mikrostruktury. Nalezení způsobu, jak nastavit podobné elektrochemické podmínky ve vodním a parním prostředí, otevírá slibný způsob, jak urychlit proces iniciace EAC, který se běžně vyskytuje až po dlouhé době v chladicích okruzích zařízení při teplotách kolem 300 °C. Současně je třeba vždy dodržovat princip zachování neměnného mechanismu praskání při jeho zrychlení v laboratoři. Ze všech charakteristik, které je třeba zachovat, aby se dosáhlo adekvátní podobnosti praskání pozorovaného v provozních podmínkách a zrychleného procesu iniciace EAC, se jedná především o preferenční oxidaci na hranicích zrn, tvorbu mikrotrhlin a krokový růst (step-like growth).

Ze všech morfologií trhlin pozorovaných v experimentech této práce se zejména morfologie trhlin EAC IG, které se objevily na leštěných površích vzorků v podmínkách zrychleného testování při všech teplotách až do 440 °C, nejvíce podobaly morfologiím trhlin známých z provozních podmínek [74]. Při 480 °C však iniciaci trhlin IG pravděpodobně napomáhalo creepové poškození na hranicích zrn a výsledná morfologie se velmi lišila od provozních podmínek.

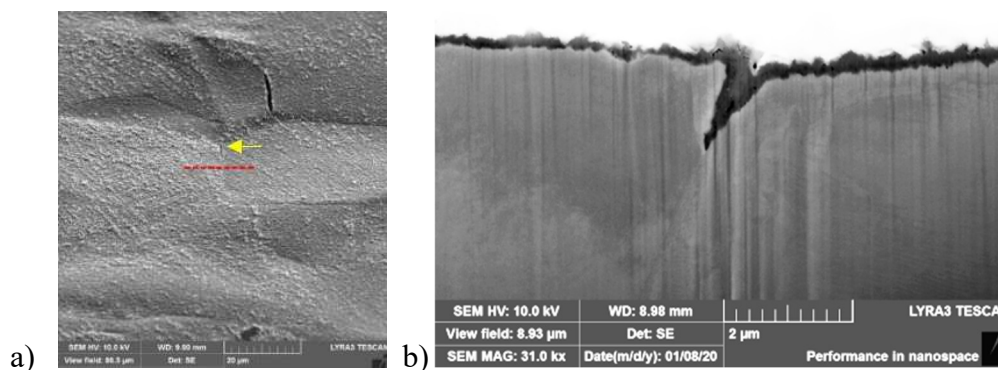
První fáze mechanismu iniciace EAC sestávají z tvorby a prasknutí povrchových oxidů a/nebo rozhraní oxidu a kovu, jak je uvedeno např. pro typ 304 SS [80]. Preferenční oxidace



hranic zrn obvykle předchází mezikrystalovému praskání [17, 109, 129, 130]. V této studii byl první krok vývoje EAC pozorován na povrchu vzorku testovaného v HSV při 400 °C. Průřezy FIB odhalily hlubokou oxidaci hranice zrn, která se následně vyvíjí do IG trhlin.

Mikrotrhliny, které vzniknou po prasknutí povrchových oxidů, se dále vyvíjejí v nano nebo mikrokrocích [131-134], dokud není trhlina kritické velikosti schopna se rovnoměrně šířit. Tyto kroky lze nalézt na plochách povrchových trhlin, pokud jsou dostatečně otevřené, aby umožňovaly SEM zobrazování. Jemné kroky lze nalézt také na příčných řezech FIB. Lze dospět k závěru, že mechanismy EAC vyvinuté v rámci testovacích podmínek HSV při 400 °C – alespoň proces IG porušení – poskytují všechny charakteristiky typické pro vývoj EAC v této oblasti.

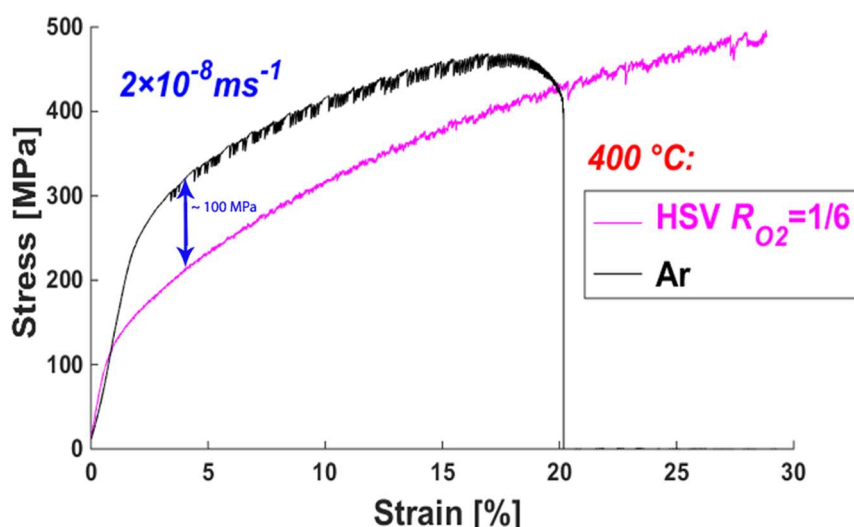
Pro teplotu 440 °C bylo provedeno také vyhodnocení obou povrchů pomocí FIB (Focused ion beam). Ze snímku na obrázku 79a pro leštěný povrch je patrné, že mělké trhliny hloubky ~1-2 μm vznikají na hranicích zrn a jsou vyplněné oxidickou korozní vrstvou. Tečkovaná čára potom ukazuje polohu provedeného FIB řezu, který je na obrázku 79b. Snímek ukazuje vznik povrchových trhlin v oxidické vrstvě uvnitř austenitických zrn (393 MPa). Podobné trhliny vznikaly i v tlakové vodě, jak je možné porovnat s obrázkem 67c (poslední obrázek v kapitole 4.3).



Obrázek 79: a) Snímek leštěného povrchu pro parní prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  s teplotou 440 °C a pomalejší rychlostí deformace S2. Tečkovaná čára označuje polohu FIB řezu části bez trhlin a šipka označuje část s trhlinou, b) FIB řez s trhlinou, který ukazuje oxidaci kolem hranice zrna a zárodek trhliny (393 MPa).

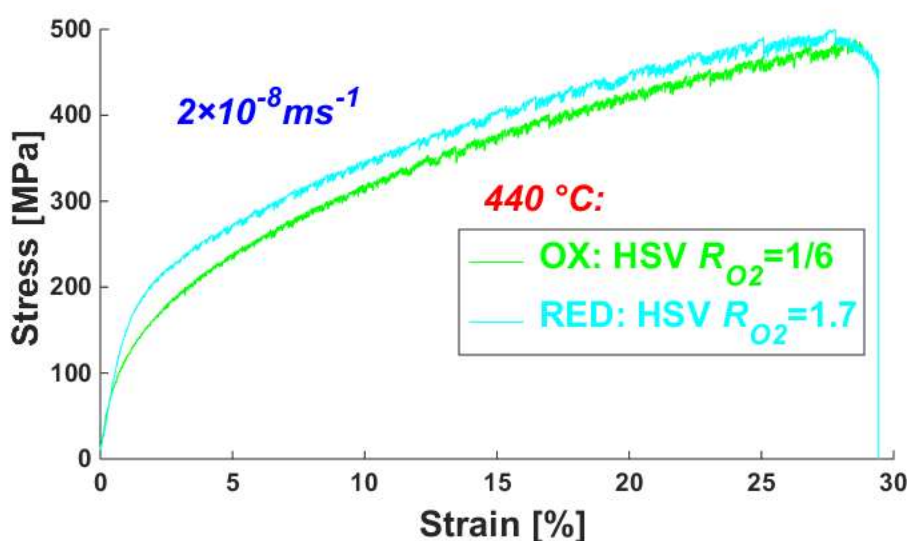
#### 4.6 Testy v inertním a redukčním prostředí

Aby bylo možné porovnat a ověřit efekt poškození způsobený vlivem prostředí, je vhodné provést testy pro danou teplotu i v inertním prostředí. V tomto případě byl použit argon o čistotě 99,9999 %. Byla zvolena pomalejší rychlost deformace S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  a teplota 400 °C. Výsledná křivka je na obrázku 80, kde je také vynesena křivka pro oxidační prostředí. Při porovnání obou křivek lze zjistit, že vliv aplikovaného oxidačního prostředí snižuje pevnost materiálu až o 100 MPa. Bohužel křivka pro inertní prostředí byla ukončena předčasně, a to zřejmě z důvodu působení zbytkového kyslíku, který byl nahromaděný ve vedení a také na stěnách korozní cely, neboť zařízení nevyužívá žádnou čerpací vývěvu. O tom svědčí i stav vnitřku korozní cely a vzorku po konci testu, kdy došlo ke značné oxidaci. Nicméně i tak je možné první část dané křivky využít pro zjištění vlivu prostředí.



Obrázek 80: Porovnání testů pro teplotu 400 °C a pomalejší rychlost prodloužení S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  pro inertní prostředí argonu a oxidační prostředí  $R_{O_2} = 1/6$ .

Pro další test bylo aplikováno redukční prostředí, které bylo stanoveno tak, aby pokud možno co nejvíce odpovídalo nejagresivnějšímu vodnímu prostředí, které působí v PWR. Cílem bylo napodobit vodní prostředí při teplotě 320 °C s koncentrací rozpuštěného vodíku 12 ml/kg. Po přepočtech by tomu mělo odpovídat parní prostředí s poměrem mezi disociačním/rovnovážným tlakem při přechodu Ni/NiO ( $p_{O_2 \text{ Ni/NiO}}$ ) ku parciálnímu tlaku kyslíku v prostředí ( $p_{O_2}$ ) o hodnotě  $R_{O_2} = 1,7$ . Pro teplotu 440 °C lze potom stanovit průtok vody, který byl 0,78 ml/min při průtoku 6,5 % H<sub>2</sub> varigonu 70 ml/min. Výsledek testu je zachycen na obrázku 81, kde je také zobrazena křivka pro oxidační prostředí  $R_{O_2} = 1/6$ . Při porovnání obou křivek, dosahuje redukční prostředí vyšších pevností, a tedy vykazuje menší poškozuující účinek. Zajímavé je i porovnání sklonů obou křivek, kdy při redukčním prostředí bude převažovat vlivem dostatečné teploty creepové poškození, kdežto v případě oxidačního prostředí zřejmě bude převažovat poškozuující účinek vlivem prostředí.



Obrázek 81: Porovnání testů pro teplotu 440 °C s pomalejší rychlostí prodloužení S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  mezi oxidačním prostředím  $R_{O_2} = 1/6$  a redukčním prostředím  $R_{O_2} = 1,7$ .

## 4.7 Vytvoření výpočtového modelu

Při tvorbě modelu pro stanovení chování austenitické nerezové oceli AISI 316L v prostředí nízkotlaké přehřáté páry bylo vycházeno ze znalostí chování ocelí při vysokocyklové únavě. Únava materiálů je předmětem zkoumání mnoha badatelů na celém světě již od poloviny 19. století [135]. Do tohoto procesu se nezapomenutelně zapsal německý výzkumník August Wöhler, který zjistil, že na relativním poškození závisí počet cyklů do lomu  $N$ , které sledovaný objekt vydrží. Navíc relativní poškození s velikostí napětí  $\sigma$  exponenciálně roste podle vztahu

$$\sigma^w N = konst, \quad (57)$$

kde  $w$  je takzvaný exponent šikmé větve. Právě zmíněná exponenciální závislost je patrná i v získaných výsledcích z prostředí přehřáté páry. Na základě této úvahy byl vytvořen matematický model

$$\log \varepsilon = C1 + C2 \cdot \log \sigma. \quad (58)$$

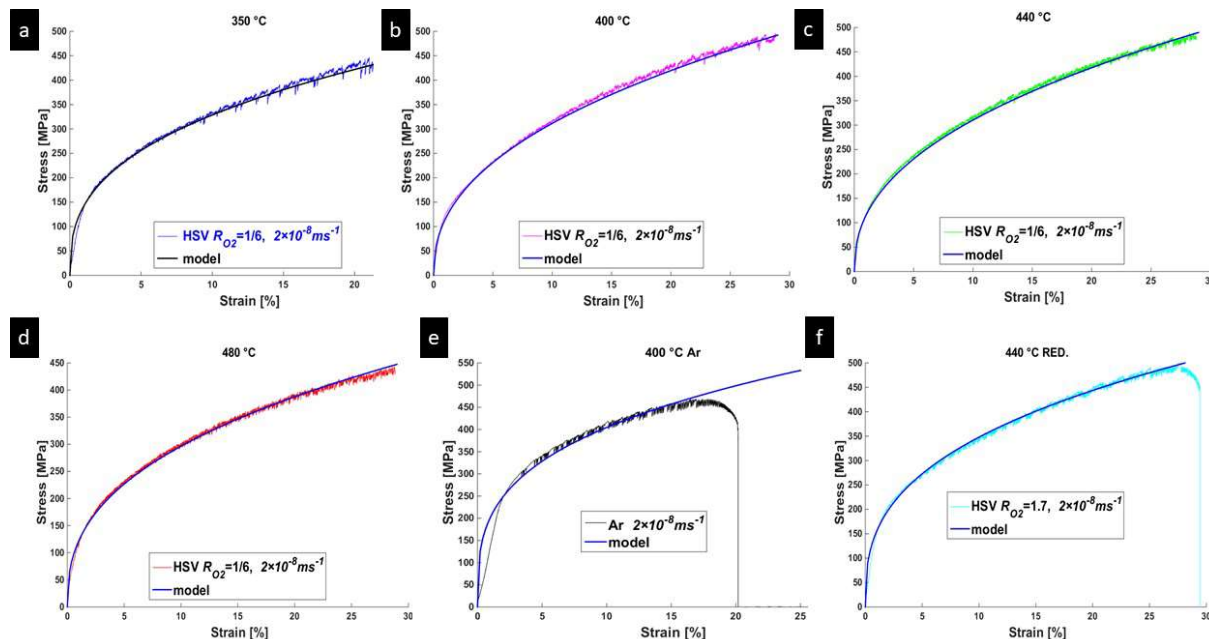
V tomto případě se dostává funkce závislosti deformace  $\varepsilon$  na napětí  $\sigma$ , která je definována pomocí dvou konstant  $C1$  a  $C2$ . Podobně jako se postupuje při stanovení šikmé větve Wöhlerovi křivky, kdy je použita lineární regrese, i zde lze tento mechanismus dobře využít. Proto pro stanovení konstant  $C1$  a  $C2$  byla využita Fletcherova verze Levenberg-Maquardt algoritmu pro minimalizaci sumy kvadrátů vektoru reziduí. Existuje řada rozumných důvodů pro náhradu měřených informací funkčními předpisy. Nejen, že je možné jimi vyrovnávat chyby měření, ale lze je s výhodou uplatnit i pro nezávisle proměnné, při nichž nebylo měřeno [135]. Regresí nazýváme proces aproximace měřené závislosti dané sérií diskrétních bodů  $\{x, y\}$  funkčním předpisem  $f(x, c)$ , obsahujícím neznámé (regresní) parametry  $c$ . Zkráceně lze provést zápis

$$f(x, c) = y + r, \quad (59)$$

kde  $r$  je právě oním vektorem reziduí, který je nutno minimalizovat v podobě sumy kvadrátů pomocí speciální iterační metody, jako je například Levenbergova-Marquardtova s vylepšenou konvergencí od Fletchera [135]. Program byl vytvořen v numerickém výpočetním prostředí a programovacím jazyce MATLAB. Vektor reziduí byl v programu definován jako anonymní funkce. Vždy bylo nutné vložit počáteční odhad řešení. Konečné řešení potom bylo získáno vynásobením tímto počátečním odhadem. Výsledky jednotlivých konstant jsou uvedeny v tabulce 13 a jednotlivá proložení jsou na obrázku 82.

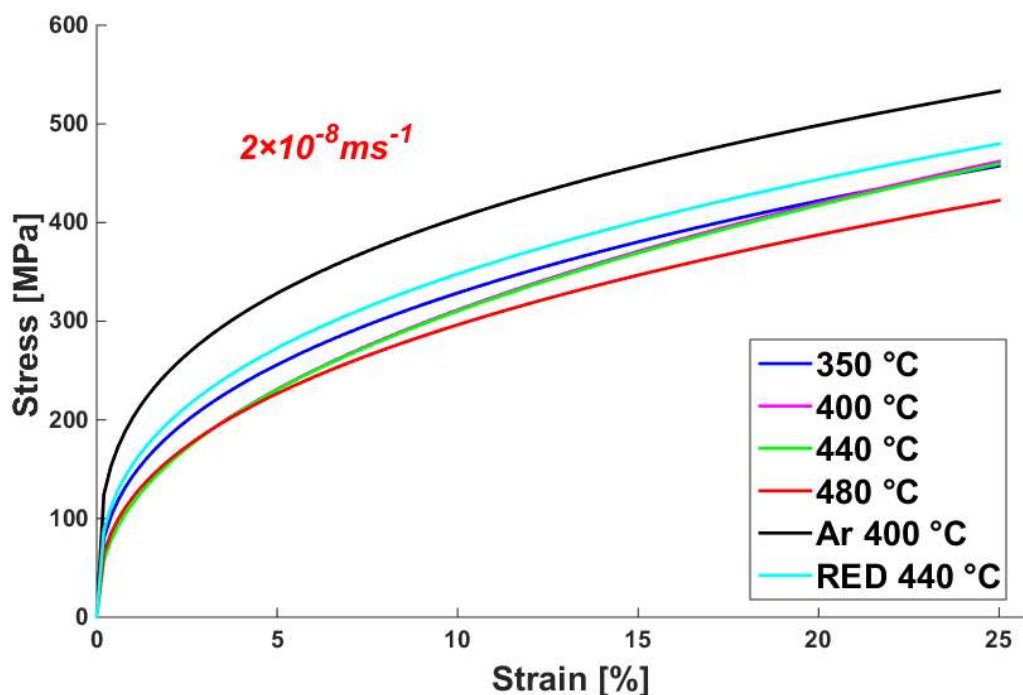
Tabulka 13: Výsledky stanovení konstant  $C1$  a  $C2$  matematického modelu pro jednotlivé křivky v prostředí přehřáté nízkotlaké páry s oxidačním prostředím  $R_{O_2}=1/6$  pro teploty 350–480 °C, včetně inertního prostředí (Ar) při 400 °C a redukčního prostředí  $R_{O_2}=1,7$  při teplotě 440 °C.

Teplota [°C]	350	400	440	480	400 (Ar)	440 (RED)
<b>C1</b>	-5,9743	-4,7951	-4,8166	-5,3892	-7,6538	-6,2418
<b>C2</b>	2,7712	2,3242	2,3343	2,5848	3,3194	2,8495



Obrázek 82: Porovnání naměřených křivek s křivkami obdrženy výpočtem pomocí matematického modelu pro pomalejší rychlost posunutí  $S_2: 2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  v oxidačním parním prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  pro teploty a) 350, b) 400, c) 440 d) 480 °C a e) inertní prostředí (Ar) při 400 °C, f) redukční prostředí  $R_{O_2} = 1,7$  při 440 °C.

Vzhledem k tomu, že na začátku každé křivky by měl platit Hookův zákon, tj. lineární závislost popisující pružnou deformaci materiálu, nelze předpokládat, že uvedený matematický model bude v této oblasti ve shodě s výsledky. Přesto v parním prostředí, kromě nejnižší sledované teploty 350 °C, vypočítané křivky dobře popisují celý průběh. Další výraznější neshoda nastala pro zcela inertní prostředí v čistém argonu. Velice zajímavá situace ovšem nastane, pokud se namodelované křivky vzájemně porovnají, jak je tomu na obrázku 83. Dojde totiž k vyhlazení křivek a k odstranění oscilací zatížení, které jsou typické pro dynamické stárnutí. Tím je možné mnohem lépe stanovit trend křivek a vyhodnotit lépe chování materiálu v daném prostředí. Podobný průběh mají křivky inertního a redukčního prostředí společně s parním prostředím v oxidačním režimu při teplotách 350 a 480 °C, akorát jsou od sebe jednotlivé křivky odděleny posunem, který vypovídá o agresivitě a poškozujícím efektu prostředí. Očividně nejméně agresivním prostředím by mělo být inertní. Následuje redukční, které i přes relativně vysokou teplotu, vykazuje vyšší hodnoty pevnosti. Také není žádným překvapením, že pro maximální teplotu v kombinaci s oxidačním režimem, jsou dosaženy nejnižší hodnoty pevnosti materiálu. Ovšem zcela zásadní je téměř identický průběh křivek pro teploty 400 a 440 °C, který se liší od ostatních. Právě při těchto teplotách byl prokázán vznik korozního praskání, které bylo srovnatelné s vodním prostředím tlakové vody.



Obrázek 83: Porovnání namodelovaných křivek pro pomalejší rychlost posunutí S2:  $2 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ .

#### 4.8 Iniclace korozních trhlin na vzorcích s vrubem

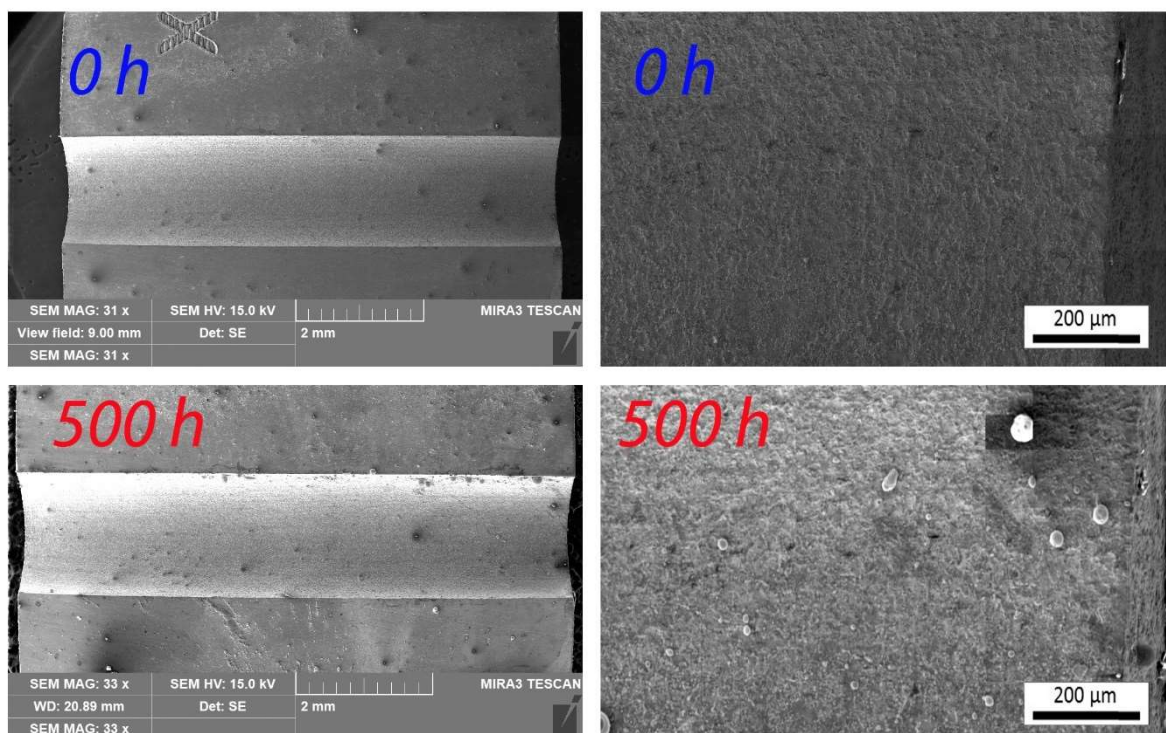
Testy iniciace trhlin s konstantním zatížením CLT (z angl. Constant tensile Load Test) byly aplikovány na SENT (Single Edge Notched Tensile) vzorky s parametry  $8 \times 4 \times 25$  mm (tloušťka  $\times$  šířka  $\times$  délka) s U-vrubem. Tento typ byl zvolen kvůli dobré možnosti lokalizace trhlin v místě vrubu. Charakteristiky povrchu vrubu, tj. drsnost a zbytkové napětí a podpovrchová mikrostruktura, by měly odpovídat referenčnímu povrchu (RS – reference surface), který je broušen #2000 (ISO/FEPA) SiC brusným papírem. Přednostně je tvar zářezu půlkruhový s poloměrem kořene ( $\rho$ ) 0,8 mm a hloubkou ( $d$ ) 0,8 mm. Faktor koncentrace napětí  $k_t$  na čele vrubu by měl v daném případě odpovídat faktoru zesílení 1,786. Vrub byl následně vyleštěn. Pro zjištění iniciace trhlin byla využita monitorovací metoda poklesu napětí DCPD (Direct Current Potential Drop).

Pro sledování iniciace trhlin byl použit DCPD systém GW Instek PSM-2010 v automatickém pulzním režimu. Napájení se zapínalo v určitých intervalech, konkrétně 1x za 10 minut při expozici a 1x za 1 nebo 2 minuty během testu. Při nájezdu na sílu byl puls nastaven na 1x za 20 sekund. Krátce před zapnutím je odečteno napětí a další odečet je proveden dle nastaveného inicializačního času 2 sekundy po zapnutí. Po druhém odečtu se napájecí zdroj vypne. Rozdíl těchto dvou hodnot je potom použitý k výpočtu velikosti trhliny. Největší výhodou získanou pulzováním proudu je eliminace termoelektrických EMFs (electromagnetic fields).

Předexpozice v tomto případě odpovídala 7 dnům (168 hodin), kdy byl vzorek vystavený danému prostředí a lehce zatížen pouze 1 % požadované síly pro test. Tato doba by měla být dostačující pro stabilizaci potenciálu na elektrodách DCPD zařízení. Nájezdová rychlost byla  $2,5 \times 10^{-7}$  m/s a byla zvolena tak, aby náběh na konečnou konstantní sílu odpovídal přibližně 1 hodinu, tj. aby byl dostatečně pomalý. Test byl přerušen po každých 250 hodinách, kdy byl vrub vzorku analyzován skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) pomocí režimu

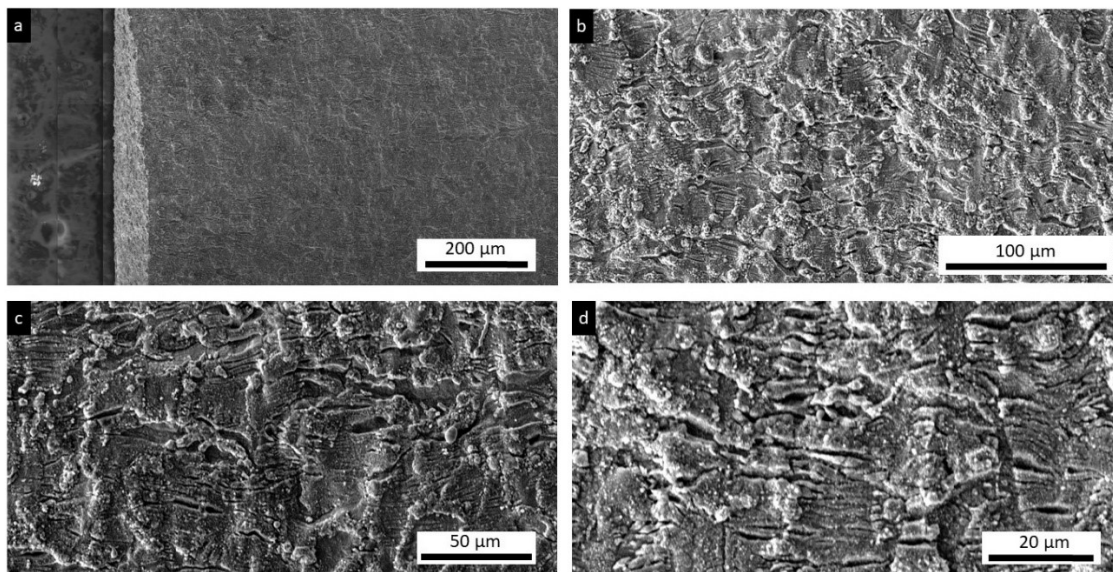
sekundárních elektronů (SE) tak, aby byla zjištěna případná přítomnost trhlin. Zobrazování v sekundárních elektronech umožňuje sledovat topografický kontrast, drsnost povrchu a trhliny v mikrostruktuře. Oblast zájmu v U-vrubu byla rozdělena na 2 x 8 podoblastí tvaru obdélníku s rozměry 0,5 x 1 mm podél celé délky dna vrubu. Každý plošný obraz o rozměrech 0,5 x 1 mm byl složen ze 72 SE obrazů o velikosti zorného pole 100  $\mu\text{m}$ . První pořízení snímků proběhlo před testem. Byla označena jedna strana křížkem, pomocí laserového popisovače, aby byl zaručen vždy stejný poziční náhled.

Jako první byl otestován vzorek s nominálním napětím CLT 224 MPa při 440 °C. Pokud se vezme v úvahu koeficient zesílení, měla by pod vrubem nastat situace napjatosti o velikosti 400 MPa. A to je v podstatě získaná hodnota prahového napětí nutného pro iniciaci trhlin. Test po 500 hodinách v oxidačním prostředí s poměrem  $R_{O_2} = 1/6$  nevykázal vznik žádných trhlin a jak ukazuje obrázek 84, povrch se po expozici téměř nezměnil, opomine-li se drobná oxidace.



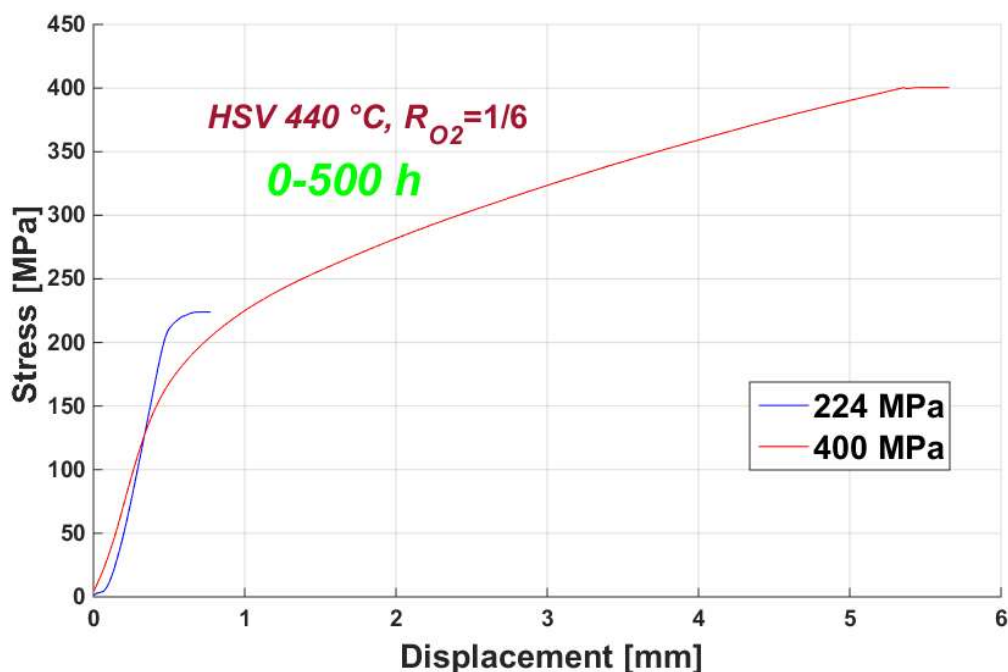
Obrázek 84: Porovnání stavu vrubů před a po 500 h zatížení v oxidačním prostředí  $R_{O_2} = 1/6$ , při 440 °C a CLT 224 MPa.

Problém je ovšem ve zpracování vrubu. Jelikož se jednalo o první vzorky, nebyl ještě zcela vybrán korektní postup, který je popsán výše. A tak povrch vrubu příliš nedovoluje zcela objektivní posouzení korozních účinků. Nicméně mnohem zajímavější situace nastala při zachování podmínek prostředí a zvýšení hodnoty napjatosti na nominální napětí 400 MPa. Na obrázku 85 jsou zachyceny detaily povrchů vrubu po 500 hodinách expozice a jsou zde patrné typické korozní zvrásnění a trhliny. Nejvíce zřejmé jsou při největším zvětšení na obrázku 85d. Právě tento obrázek zachycuje velké množství drobných korozních trhlin v tzv. shluku, který bývá typický pro korozní porušování.



Obrázek 85: a) panoramatický snímek prvního segmentu vrubu u SENT vzorku oceli 316L po testu CLT 400 MPa při expozici 500 h v oxidačním prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  a 440 °C, c-d) detaily povrchu vrubu.

Z hlediska mechanického chování, které je zobrazeno na obrázku 86, došlo ke dvěma zajímavým výstupům. Při nominálním napětí 224 MPa je křivka závislosti napětí – prodloužení relativně krátká a nedochází k nijak výrazné plastické deformaci. Rovněž z průběhu ploché části na vrcholu křivky, který právě odpovídá prodloužení během expozice prostředí při konstantním napětí, je vidět, že není nijak dlouhá. To svědčí o tom, že nedocházelo ke vzniku žádných trhlin. Oproti tomu při napětí 400 MPa je situace zcela odlišná. Jednak celkový průběh ukazuje, že docházelo ke značné plastické deformaci a protažení v konstantní části potom indikuje, že během 500 hodinové výdrže docházelo v materiálu k nárstu deformace v souvislosti právě s iniciací korozních trhlin.



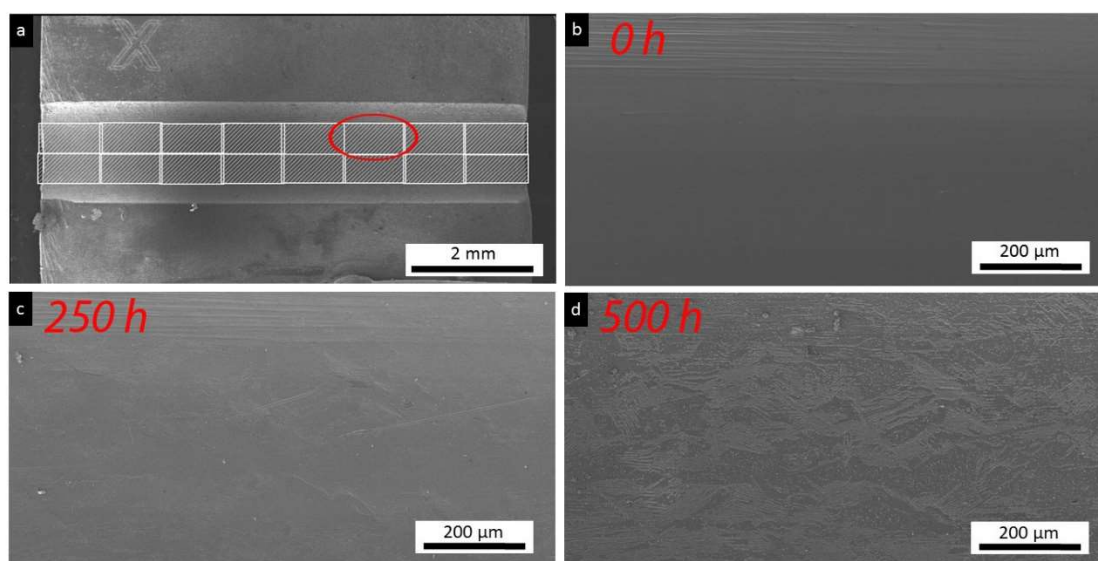
Obrázek 86: Mechanické chování materiálu AISI 316L při vystavení oxidačnímu prostředí  $R_{O_2} = 1/6$  a 440 °C po dobu 500 h, pro CLT 224 a 400 MPa.

Kromě výše popsaného materiálu byl testován také i materiál upravený tvářením za studena. Pro co nejbližší přiblížení k reálným podmínkám bylo zvoleno válcování za studena. Redukce objemu v tomto případě odpovídala 13 % CW. Navíc bylo aplikováno redukční prostředí, které bylo stanoveno tak, aby pokud možno co nejvíce odpovídalo nejagresivnějšímu vodnímu prostředí, které působí v PWR. Cílem bylo napodobit vodní prostředí při teplotě 320 °C s koncentrací rozpuštěného vodíku 12 ml/kg. Po přepočtech by tomu mělo odpovídat parní prostředí s poměrem mezi disociačním/rovnovážným tlakem při přechodu Ni/NiO ( $p_{O_2 Ni/NiO}$ ) ku parciálnímu tlaku kyslíku ( $p_{O_2}$ ) o hodnotě  $R_{O_2} = 1,7$ . Byly zvoleny teploty 360 a 440 °C, pro které byl nastaven průtok vody a průtok 6,5 % H<sub>2</sub> varigону dle tabulky 14. Zvolená napětí odpovídala 115 % hodnotám mezi kluzu (YS) a vycházela z hodnoty přechodového napětí pro iniciaci trhlin při teplotě 320 °C.

Tabulka 14: Přehled parametrů pro generování prostředí nízkotlaké páry s řízeným obsahem vodíku při použití plynové směsi 6,5 % vodíku s 93,5 % argonem.

$T$ [°C]	$\sigma$ [MPa]	$R_{O_2}$	$PPR^{-1}$	$F_{gas}$ [ml/min]	$F_{H_2O}$ [ml/min]	$p_{O_2}$ [atm]	$E_{cP}$ [mV]
360	565	1.7	295	70	1.01	$1.00 \times 10^{-30}$	-7.34
440	545	1.7	228	70	0.78	$2.19 \times 10^{-26}$	-8.26

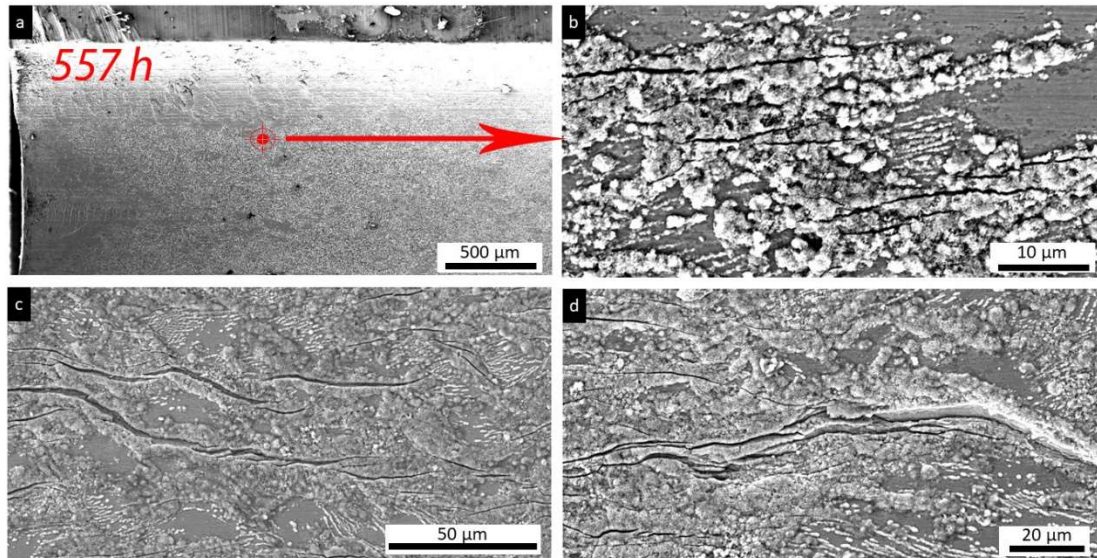
Obrázek 87 ukazuje vybraný 6. segment panoramatického snímku pro vzorek oceli AISI 316L s 13 % CW vystavený zkoušce konstantního tahového zatížení (CLT) při jmenovitém napětí 545 MPa při 440 °C (redukční prostředí HSV  $R_{O_2} = 1,7$ ). Tato teplota stačí k tomu, aby v relativně krátké době způsobila společně s prostředím změny povrchu. Po 250 hodinách expozice (obrázek 87c) sice nebyly pozorovány žádné významné změny. Avšak po 500 hodinách se na povrchu začaly objevovat shluky oxidu (obrázek 87d).



Obrázek 87: a) Vybraný 6. segment panoramatického SE snímku vrubu SENT vzorku oceli AISI 316L s 13 % CW po expozici b) 0 h, c) 250 h a d) 500 hodin v redukčním prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 440 °C a CLT 545 MPa.

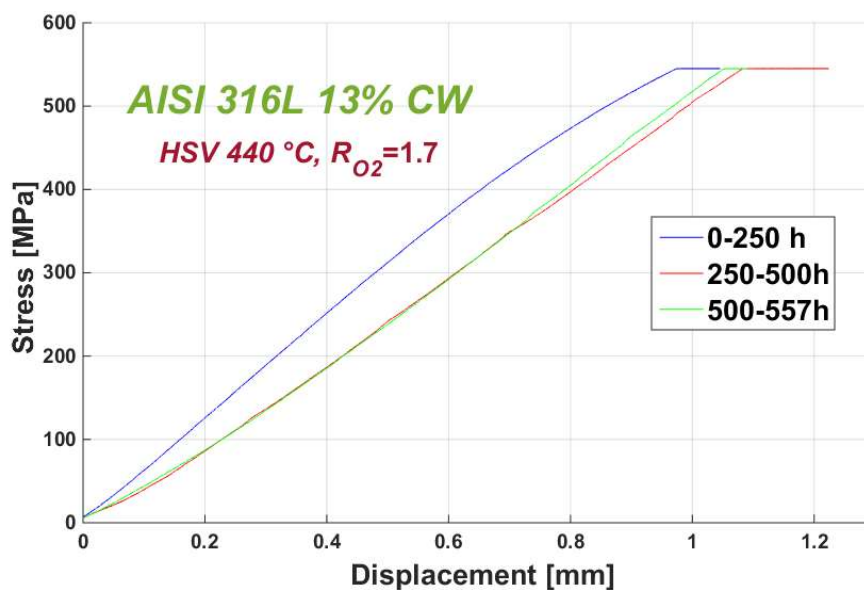


Oxidační struktury potom byly ještě více zvýrazněny, jak je patrné na obrázku 88a. Iniciační trhlin byla zaznamenána po 557 hodinách expozice, jak je zachyceno na obrázku 88b-d. Největší a nejdelší trhliny byly pozorovány ve střední části vrubu.



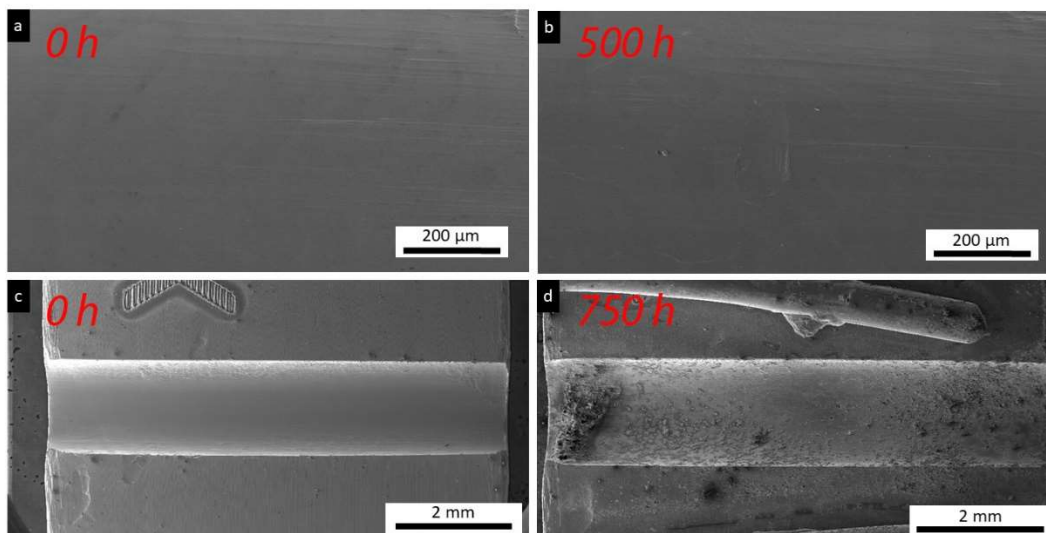
Obrázek 88: a) Vybraný 1. segment panoramatického SE snímku vrubu SENT vzorku oceli AISI 316L s 13 % CW po expozici 557 hodin v redukčním prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 440 °C a CLT 545 MPa, b) detail vybrané oblasti okrajové části vrubu, c) a d) korozní trhliny vzniklé ve střední části vrubu.

Ohledně vyhodnocení mechanického chování byly obdrženy 3 zátěžné křivky podle toho, jak byl test přerušován po každých 250 hodinách. Křivky jsou vyneseny na obrázku 89. Při porovnání s předchozími křivkami u materiálu bez tváření za studena, je patrné, že u tvářeného materiálu jsou křivky při nájezdu na konstantní požadované napětí téměř lineární. V případě křivky 250-500 h potom dlouhý úsek na výdrži napětí naznačuje, že již zde mohl započít jakýsi přediniciační stupeň, kdy docházelo k větší plastické deformaci, ale žádné trhliny nebyly ještě detekovány. To svědčí i o vlivu creepového poškození.



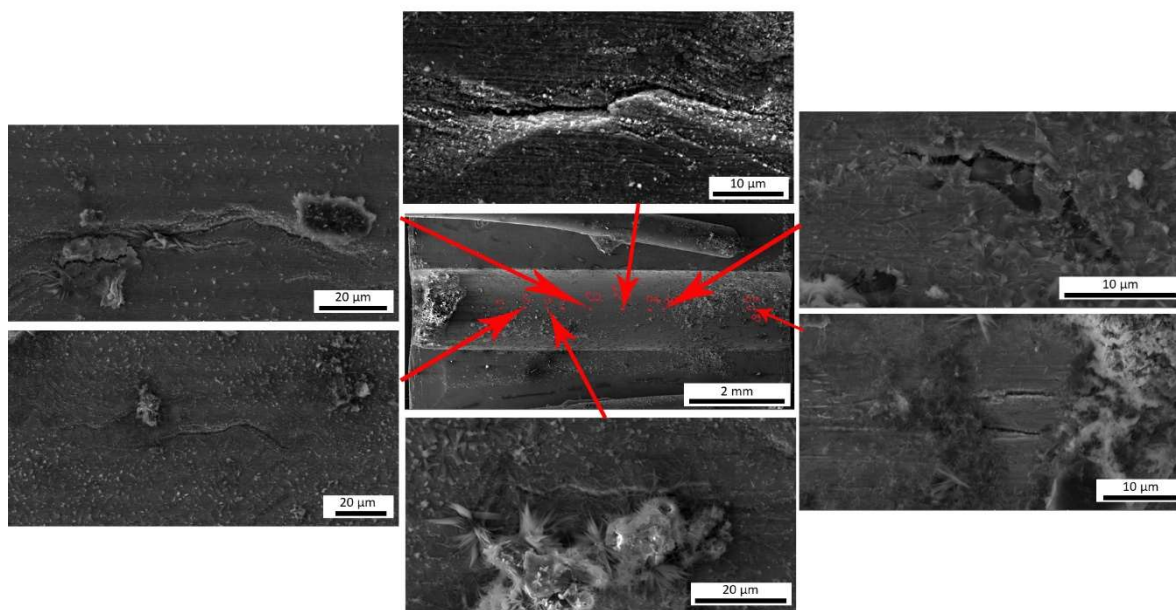
Obrázek 89: Mechanické chování materiálu AISI 316L s 13 % CW při vystavení redukčnímu prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 440 °C a CLT 545 MPa.

Vzorek vystavený nominálnímu napětí CLT 565 MPa při 360 °C (redukční prostředí HSV  $R_{O_2} = 1,7$ ) nevykazoval po 500 hodinách expozice žádné významné změny, jak je vidět ze snímků na obrázku 90a-b. Z těchto snímků je patrné, že i po 500 hodinách expozice se vzhled povrchu téměř nezměnil. Ovšem změna nastala při pokračování testu a po 750 hodinách už vzhled vrubu vypadal zcela odlišně od výchozího stavu – viz obrázek 90c-d. Jak je vidět, na některých místech je povrch značně zoxidován.



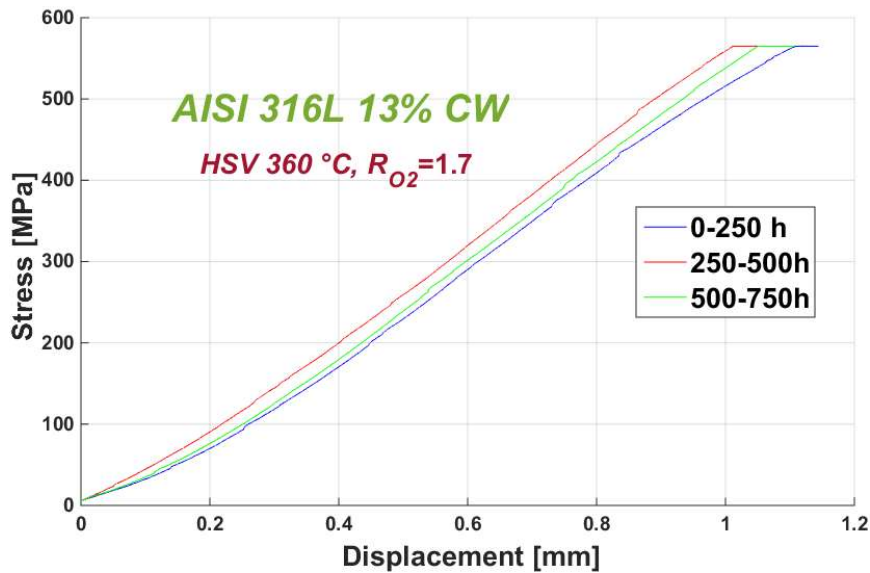
Obrázek 90: a) Vybraný 6. segment panoramatického SE snímku vrubu SENT vzorku oceli AISI 316L s 13 % CW po expozici b) 0 h, c) 250 h a d) 500 hodin v redukčním prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 360 °C a CLT 565 MPa.

Po důkladné analýze povrchu vzorku byla provedena lokace trhlin. Oba kraje vrubu kvůli své velké oxidaci neumožňovaly nalezení trhlin. Trhliny se opět vyskytovaly nejvíce ve střední části vrubu, kde je největší koncentrace napětí. Výstupní snímek s ukázkou vzhledu a tvaru jednotlivých trhlin ukazuje obrázek 91.



Obrázek 91: Rozložení, vzhled a tvar trhlin vrubu SENT vzorku oceli AISI 316L s 13 % CW po expozici 750 hodin v redukčním prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 360 °C a CLT 565 MPa.

Křivky zatížení jsou vyneseny na obrázku 92. Všechny mají téměř stejný průběh a oproti materiálu bez tváření za studena vykazují víceméně lineární chování. Z velikosti výdrže při konstantním napětí je možné soudit, že u křivek do 500 hodin jsou deformace téměř totožné. Oproti tomu při překročení 500 hodin expozice již prodloužení je výraznější a jak se ukázalo, souviselo i se vznikem trhlin.



Obrázek 92: Mechanické chování materiálu AISI 316L s 13 % CW při vystavení redukčnímu prostředí  $R_{O_2} = 1,7$ , při 360 °C a CLT 565 MPa.

## Závěr

Porozumění korozním mechanismům má zásadní význam pro jaderný průmysl. Díky tomu lze lépe diagnostikovat životnost materiálů jaderných elektráren a zásobních nádrží a používat nejvhodnější možnosti údržby a zmírňování tak, aby se zajistil bezpečný a ekonomicky výhodný dlouhodobý provoz. To se týká i skladování odpadu. Proto v rámci této práce byl shrnut přehled současné problematiky korozního praskání a souvisejících záležitostí v oblasti použití pro jaderný průmysl. Oblast zájmu byla soustředěna na korozní praskání pod napětím (SCC) v prostředí přehřáté páry s obsahem vodíku. Byly sepsány mechanismy porušování, z nichž nejdůležitější je mezikrystalový (IGSCC), který bývá způsoben snížením obsahu chromu. Pro porovnání výsledků mezi vodním a parním prostředím s vysokým nebo nízkým tlakem je nejdůležitější dodržet zachování stejných oxidačních / redukčních podmínek. K tomu byla v této práci sepsána část výpočtů, které umožňují stanovit ekvivalentní prostředí.

Na základě zkušeností získaných na univerzitě v Manchesteru (UK) a následnou spoluprací s touto univerzitou, byl sestaven koncept zkušebního systému pro prostředí nízkotlaké přehřáté páry s řízeným obsahem vodíku. K implementaci korozní cely na zkušební creepový stroj Kappa 100 SS-CF (Zwick/Roell) potom došlo na dislokovaném pracovišti Centra výzkumu Řež v Plzni ve spolupráci s firmou Škoda JS. I přes několik studií provedených různými výzkumnými skupinami v prostředí H<sub>2</sub>-páry, stále existuje značná nejistota ohledně termodynamiky oxidačního procesu. Nová korozní cely byla postavena k účelu zkoumání a odstranění těchto nejistot.

Reakce na EAC austenitické nerezové oceli AISI 316L byla zkoumána v prostředí tlakové vody (16,6 MPa) při 350 °C a vodní páry při 350, 400, 440 a 480 °C. Byly provedeny experimenty na plochých zúžených vzorcích se dvěma různými povrchovými úpravami, při zachování elektrochemických korozních potenciálů v režimu stability NiO a za použití metodiky tahové konstantní rychlosti prodloužení. Ve vodním prostředí autoklávu při 350 °C s testovací rychlostí  $2 \times 10^{-8}$  m/s byla úspěšně reprodukována typická intergranulární iniciace a šíření EAC na povrchu broušených a leštěných vzorků. Prahové napětí EAC bylo vyhodnoceno jako  $400 \pm 30$  MPa. V prostředí páry s obsahem vodíku při 350 °C testy neindukovaly iniciaci EAC, zatímco při 400 a 440 °C byl pozorován nárůst oxidace a typické mezikrystalové trhliny EAC, zejména na leštěných površích, kdežto vlnité tvárné trhliny smíšeného charakteru byly iniciované spíše na broušeném povrchu. Výsledky naznačují, že ultrajemnozrnná vrstva vytvořená v blízkosti broušeného povrchu účinně potlačila zahájení mezikrystalové trhliny. Při 480 °C vykazovaly pozorované morfologie oxidace a praskání vlastnosti vysoké teploty, které neodpovídají mechanismu EAC za provozních podmínek PWR.

K posouzení vlivu daného prostředí, byly provedeny testy v redukčním a inertním prostředí. Pro možnosti predikce byl vytvořen matematický model, který velice dobře popisuje chování materiálu v daném prostředí. Ověření získaných poznatků bylo provedeno pomocí testů s aplikací na SENT vzorky s vrubem, kde byla pozorována iniciace trhlin v závislosti na čase pro dané prostředí. Výstupem práce je, že vysoce zrychlené testování vhodné pro studium raných fází EAC, pro použití v dlouhodobém provozu PWR, je testování v parním prostředí s obsahem vodíku při 400 °C v oxidačním režimu za použití rychlosti deformace  $2 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup> a menší.

Výsledky otevírají celou řadu způsobů, kterými by mohl výzkum pokračovat. Jedním z nich je důkladné vyšetření vlivu rychlosti zatížení na mechanické chování daného materiálu jako

funkce teploty. Neboť se změnami rychlosti může nastat jiný deformační mechanismus, který souvisí s dosaženými maximálními hodnotami napětí. Další možností je také vliv různých povrchových úprav, nejen broušení a leštění, na korozně-mechanické chování. Pokud by se podařilo zvýšit odolnost proti praskání vlivem prostředí (EAC), došlo by rovněž ke zvýšení bezpečnosti a spolehlivosti reaktorů II. a III. generace. Jako možné řešení se jeví vhodná úprava povrchu. Mezi nejběžnější mechanismy povrchových úprav používaných v jaderném průmyslu patří rovinné frézování STI (surface treatment industrial). V provozu jsou tyto komponenty obvykle v kontaktu s vysokoteplotní vodou. Povrchová úprava pokročilého obrábění SAM (surface from advanced machining) má dvě varianty: SAM1 – superkritický CO<sub>2</sub> s lubrikantem (sójový olej) a SAM2 – superkritický CO<sub>2</sub> bez lubrikantu. Případně se ještě používá povrchové otryskávání (Surface Peening), ve formě otryskávání nebo kavitace (Ultra-high performance, UHP). Zajímavá by mohla být i třeba metoda laser shock peening (LSP).

Degradace mechanických vlastností materiálu ve vodním prostředí jaderného reaktoru dále úzce souvisí s elektrochemickou koncentrací korozivních látek, jako jsou chloridové ionty, okyselení šterbinové vody a rozpouštění atomů kovů na čele trhliny. Zvýšená teplota současně zavádí náchylnost k praskání vyvolanému tečením (creep). Také křehnutí vlivem pronikání vodíku by nemělo být zanedbáno. Samozřejmě pokud se materiál uplatňuje v aktivní zóně, bylo by potřebné zahrnout i vliv poškození od radiace. Testování IASCC (irradiation assisted stress corrosion cracking), tj. korozní praskání při napětí za přítomnosti ozáření je značně komplikované a realizovatelné pouze v horkých komorách. Z hlediska korozního poškození se nabízí možnost aplikace daných testů i na svařované díly. Každopádně vlivem velkého množství faktorů, je daná problematika velice komplikovaná.

## 5 Citovaná literatura

- [1] PLÁNIČKA, František. *Životnost strojních částí a konstrukcí namáhaných proměnlivými kmitavými silami*. Plzeň: Západočeská univerzita, 1994.
- [2] RŮŽIČKA, Milan. *Kritéria a postupy při posuzování únavové pevnosti a životnosti konstrukcí*. ČVUT Praha, 1998.
- [3] SEDLÁK, Josef, HALAMA Radim. *Experimentální poznatky cyklické plasticity*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2012.
- [4] SURESH, Subra. *Fatigue of Materials*, Second edition. Cambridge: Cambridge university press, 1998. ISBN 0–521–57847–7. [679 s].
- [5] NAVRÁTILOVÁ, Lucie. Mikrostruktura, její stabilita a únavové vlastnosti ultrajemné mědi připravené metodou ECAP. Brno 2012. Disertační práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ludvík KUNZ.
- [6] FIALA, Jaroslav, MENTL, Václav, ŠUTTA, Pavol. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, 2003.
- [7] KURSA, Miroslav, SZURMAN, Ivo. *Materiály pro jadernou techniku*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013.
- [8] Česko chce jadernou elektrárnu v Blahutovicích už v roce 2025 [online]. Atominfo.cz. [cit. 26.1.2011]. Dostupné z: <http://atominfo.cz/2011/01/cesko-chce-jadernou-elektrarnu-v-blahutovicich-uz-v-roce-2025>
- [9] Obří náklad pro Temelín už jede po českých silnicích. Novinky.cz [online]. ČTK, Poslední změna 6. 5. 2020. Dostupné z: <https://www.novinky.cz/clanek/domaci-obri-naklad-pro-temelin-uz-jede-po-ceskych-silnicich-40323205>
- [10] LEMBERK, Petr. Dukovany [fotografie]. Kalhous, Radek. Temelín [fotografie]. Mediální skupina MAFRA.
- [11] Roční zpráva o provozu ES ČR 2016 [online]. Oddělení statistiky a sledování kvality, Energetický regulační úřad, Praha 2017. Dostupné z: [http://www.eru.cz/documents/10540/462820/Rocni\\_zprava\\_provoz\\_ES\\_2016.pdf](http://www.eru.cz/documents/10540/462820/Rocni_zprava_provoz_ES_2016.pdf)
- [12] ZACTRUBA, John. The Efficiency of Power Plants of Different Types, *BrightHub Engineering*. Retrieved 2019-04-24.
- [13] BOHÁČ, Josef. Vlastnosti heterogenních svarových spojů ocelí COST F a 27NiCrMoV15-6 s mezivrstvou používaných pro rotory parních turbín v energetickém průmyslu. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní. Vedoucí práce Dagmar JANDOVÁ.
- [14] MORTON, S. David, ATTANASIO, A. Steven, YOUNG, A. George. Primary Water SCC Understanding and Characterization Through Fundamental Testing in the Vicinity of the Nickel/Nickel Oxide Phase Transition. *10th Int. Conf. on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*. Houston, USA, 2002 NACE International.

- [15] ATTANASIO, A. Steven, MORTON, S. David. Measurement of the Nickel/Nickel Oxide Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of Aqueous Hydrogen on Primary Water SCC. *11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson*. WA, Aug. 10–14, 2003.
- [16] SCENINI, Fabio, NEWMAN, Roger Charles, COTTIS, A. Robert, JACKO, J. Richard. Alloy 600 oxidation studies related to PWSCC. *In 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors*. Lake Tahoe: Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 2005, pp. 891–902.
- [17] CAPELL, M. Brent, WAS, S. Gary. Selective Internal Oxidation as a Mechanism for Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. 2007, vol. 38A, pp. 1244–1259.
- [18] HAWKING, Stephen. *Stručná historie času*. Dokořán, 2007.
- [19] ECONOMY, George, JACKO, J. Richard, PEMENT, W. Fredrick. IGSCC Behavior of Alloy 600 Steam-Generator Tubing in Water or Steam Tests above 360 C. *Corrosion*. 1987, **43**(12), 727–734.
- [20] CHOWN, Marcus. *Quantum Theory Cannot Hurt You*. Faber and Faber, 2014.
- [21] MAY, Brian, MOORE, Patrick, LINTOTT, Chris. *Bang! Velký třesk a historie vesmíru*. Slovart, 2007.
- [22] CHOWN, Marcus. *Musíme si promluvit o Kelvinovi*, KNIHA ZLÍN, 2010.
- [23] KUSALA, Jaroslav. Miniencyklopedie. Jaderná energetika [online]. Součást vzdělávacího programu SVĚT ENERGIE, ČEZ ©2004. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/nuklearni/nuklear.htm>
- [24] ŘÍHA, Tomáš. Studium radičního poškození nádoby reaktoru VVER-440 jaderné elektrárny Dukovany. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Hugo ŠEN.
- [25] RAZEGHI, Manijeh. Fundamentals of Solid State Engineering. *Springer International Publishing AG, part of Springer Nature*. 2019.
- [26] BOHÁČEK, Karel, BRABCOVÁ, Jitka, CÚTH, Jakub, KŘELINA, Michal, SKOUPIL, Dalibor. *Rozptyl elektronů na terči*. FJFI CVUT 2010/2011.
- [27] HAŠKOVEC, Vít, MÜLLER, Ondřej. *Galerie géniů I. - 222 osobností, které změnily svět: Věda, filozofie, umění*. Albatros, 2003.
- [28] RAUNER, Karel, HAVEL Václav, RANDA, Miroslav. *Fyzika 9: učebnice pro základní školy a víceletá gymnázia*. FRAUS, 2007. ISBN 978-80-7238-617-8.
- [29] VAVŘIČKA, Vojtěch. Simulace a modelování procesů v jaderné elektrárně. Ostrava, 2015. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní. Vedoucí práce Pavel KOLAT.
- [30] WU, Jianhui, CHEN, Jingen, KANG, Xuzhong, LI, Xiaoxiao, YU, Chenggang, ZOU, Chunyan, CAI, Xiangzhou. A novel concept for a molten salt reactor moderated by heavy water. *Annals of Nuclear Energy*. 2019, **132**, 391–403.

- [31] DUDERSTADT, J. James., HAMILTON, J. Louis. *Nuclear Reactor Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. 1976.
- [32] Moderating Ratio – MR. Nuclear Power for Everybody [online]. Nuclear Power contributors, 'Shutdown Margin – SDM', Nuclear Power [cit. 10.8.2018]. Dostupné z: <https://www.nuclear-power.net/glossary/moderating-ratio-mr/>
- [33] ARBEIT, Vít. Metody detekce neutronů. Brno, 2020. Bakalářská práce. Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Peter MIČIAN.
- [34] KOMOR, Peter Maier. Uranium isotope separation from 1941 to the present. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2010, A **613**, 465–472.
- [35] KUČERA, Josef. Studium zhášení luminiscence vybraných molekul v systému H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O. Brno, 2017. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Petr TÁBORSKÝ.
- [36] DEUTERIUM OXIDE [online]. ChemicalBook © 2016 [cit. 27.7.2020]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com:deuterium oxide](https://www.chemicalbook.com:deuterium%20oxide)
- [37] LUCAS, Luzabelle Larry, UNTERWEGER, P. Michael. Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000, **105**(4), 541. doi:10.6028/jres.105.043.
- [38] Jaderná syntéza [online]. Encyklopedie energetiky, ČEZ, ©2019. Dostupné z: [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/03/synteza\\_9.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/03/synteza_9.html)
- [39] Uranium - THE MOST DANGEROUS METAL ON EARTH! [online]. Thoiso2 - Chemical Experiments!, ©youtube.com. Poslední změna 16. 6. 2018. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=Kkd2bYAVtOU>
- [40] NASA/Marshall Solar Physics. Marshall Space Flight Center. 18 January 2007. Retrieved 11 July 2009.
- [41] PUCHNAR, Jiří. Svět jaderných reaktorů: Rozdíly mezi PWR a VVER [online]. OEnergetice.cz, ©OM Solutions s.r.o., Třebíč. Poslední změna 24.7.2015 17:34. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrina/svet-jadernych-reaktoru-rozdily-mezi-pwr-a-vver>
- [42] MACOUN, Jiří. Atomový věk začal přesně před 70 roky. Reaktorem ze dřeva [online]. MAFRA, a. s., a dodavatelé Profimedia, Reuters, ČTK, AP ©1999–2022. Poslední změna 2. prosince 2012. Dostupné z: [https://technet.idnes.cz/fermi-a-prvni-jaderny-reaktor-d21-/veda.aspx?c=A121130\\_170709\\_veda\\_mla](https://technet.idnes.cz/fermi-a-prvni-jaderny-reaktor-d21-/veda.aspx?c=A121130_170709_veda_mla)
- [43] BUNKER, E. Merle. Early Reactors From Fermi's Water Boiler to Novel Power Prototypes [online]. LOS ALAMOS SCIENCE Winter/Spring 1983, 124 – 131. Dostupné z: <http://www.fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/pubs/00416628.pdf>
- [44] Preface to Shippingport Atomic Power Station thematic issue, *Progress in Nuclear Energy* 102 (2018) 1-8.
- [45] AZEVEDO, Cesar Roberto de Farias. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors. *Engineering Failure Analysis*. 2011, **18**, 1943–1962.



- [46] Vyhláška SÚJB č. 195/1999 Sb. ze dne 21. srpna 1999, o požadavcích na jaderná zařízení k zajištění jaderné bezpečnosti, radiální ochrany a havarijní připravenosti, § 2.
- [47] SU, Yali, SALEEM CHAUDRI, Khurram, TIAN, Wenxi, SU, Guanghui, QIU, Suizheng. Optimization study for thermal efficiency of supercritical water reactor nuclear power plant. *Annals of Nuclear Energy*. 2014, **63**, 541–547.
- [48] ŽÍDEK, Bohumír. Démonizované jádro může zastavit klimatickou změnu. Věří mu stále více zemí [online]. Novinky.cz. Poslední změna 14.1.2021. Dostupné z <https://www.novinky.cz/clanek/ekonomika-demonizovane-jadro-muze-zastavit-klimatickou-zmenu-veri-mu-stale-vice-zemi-40338414>
- [49] List of commercial nuclear reactors [online]. Wikipedia, the free encyclopedia, Poslední změna 5 November 2022, at 09:18 (UTC) [cit. 14.12.2021]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_nuclear\\_reactors](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_nuclear_reactors)
- [50] CHOWN, Marcus, SCHILLING, Govert. *Vesmír v tweetech*. KNIHA ZLÍN, 2012.
- [51] MATAL, Oldřich, ŠEN, Hugo. *Jaderná zařízení a jejich bezpečnost*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011.
- [52] BRUMOVSKÝ, Milan, ČERVÁŠEK Jiří, VACEK Miroslav. Výsledky experimentálního studia radiálního poškození ocelí reaktorových tlakových nádob v ČSSR. *Radiální poškození materiálů jaderných reaktorů*. Praha, 1976.
- [53] ENGLISH, Cindy, HYDE, Jonathan. 4.05 - Radiation Damage of Reactor Pressure Vessel Steels. *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2012, **4**, 151-180.
- [54] LEO, José Rodolpho, PIRFO BARROSO, Soraia, FITZPATRICK, Michael Edward, WANG, Man, ZHOU, Zhangjian. Microstructure, tensile and creep properties of an austenitic ODS 316L steel. *Materials Science & Engineering A*. 2019, **749**, 158–165.
- [55] ANDRESEN, Louis Peter, WAS, S. Gary. 5.08 - Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking. *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier 2012, **5**, 177-205.
- [56] LOCATELLI, Giorgio, MANCINI, Mauro, TODESCHINI, Nicola. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects. *Energy Policy*. 2013, **61**, 1503–1520.
- [57] CERVI, Eric, CAMMI, Antonio. Stability analysis of the Supercritical Water Reactor by means of the root locus criterion. *Nuclear Engineering and Design*. 2018, **338**, 137–157.
- [58] GUO, Xianglong, FAN, Yi, GAO, Wenhua, TANG, Rui, CHEN, Kai, SHEN, Zhao, ZHANG, Lefu. Corrosion resistance of candidate cladding materials for supercritical water reactor. *Annals of Nuclear Energy*. 2019, **127**, 351–363.
- [59] RUZICKOVA, Mariana, SCHULENBERG, Thomas, VISSER, C. Dirk, NOVOTNY, Radek, KISS, Attila, MARACZY, Cs, TOIVONEN, Aki. Overview and progress in the European project: “Supercritical Water Reactor – Fuel Qualification Test”. *Progress in Nuclear Energy*. 2014, **77**, 381-389.
- [60] GALKIN, A. Alexander, LUNIN V. Valery. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russian Chemical Reviews*. 2005, **74**(1), 21 – 35.
- [61] ZYCHOVÁ, Markéta, RŮŽIČKOVÁ, Mariana, MACÁK, Jan, JANDA, Václav. Vlastnosti a použití superkritické vody. *Chemické Listy*. 2013, **107**, 126-135.

- [62] ROGERS, Alex David, BRIERLEY, Andrew Brierley, CROOT, L. Croot, CUNHA, R. Marina, DANOVARO, Roberto, DEVERY, Colin, HOEL, Alf Håkon, RUHL, Henry, SARRADIN Pierre-Marie, TREVISANUT, Seline, VAN DEN HOVE, Sybille, VIEIRA, Helena, VISBECK, Martin. Delving Deeper: Critical challenges for 21st century deep-sea research. *Position Paper 22 of the European Marine Board, Ostend, Belgium*. 2015, 224 pp. ISBN 978-94-920431-1-5.
- [63] GARTMAN, Amy, FINDLAY, J. Alyssa, LUTHER III, W. George. Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chemical Geology*. 2014, **366**, 32–41.
- [64] AMBROŽ, Ondřej. Vliv podmínek tuhnutí na strukturu a vlastnosti austenitických chromniklových ocelí. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Antonín ZÁDĚRA.
- [65] NOVÁK, Pavel. Korozie kovů. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno, 2011, 136-198. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Korozie%20kov%C5%AF.pdf>
- [66] VYKOUKALOVÁ, Tereza. Korozní poškození austenitických ocelí. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Lenka KLAKURKOVÁ.
- [67] NOVÁK, Pavel. Druhy korozie kovů. *Korozie a ochrana materiálu*. 2005, **49(4)**, 75–82.
- [68] NOVÁKOVÁ, Michaela. Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu. Plzeň, 2016. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní. Vedoucí práce Antonín KŘÍŽ.
- [69] HAVLÍK, Luboš. Korozie slitin železa a způsoby jejich vyhodnocování. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Bohumil PACAL.
- [70] ČÍŽEK, Petr. Korozní praskání konstrukčních ocelí ve vodním prostředí o vysoké teplotě a tlaku. Ostrava, 2013. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Vedoucí práce Karel MATOCHA.
- [71] Nuclear Corrosion Summer School, NUCOSS 2019, Slovinsko.
- [72] HOJNÁ, Anna, BURDA, Jaroslav, ERNESTOVÁ, Miroslava, KEILOVÁ, Eliška, KOCÍK, Jan. Citlivost austenitické oceli 08CH18N10T k praskání vlivem prostředí primárního okruhu JE. *Korozie*. 2007.
- [73] RAJA, V. Srinivasa, SHOJI, Tetsuo. *Stress corrosion cracking, Theory and practice*. Woodhead Publishing Limited, 2011. ISBN 978-0-85709-376-9.
- [74] COUVANT, Thierry, MOULART, Philippe, LEGRAS, Laurent, BORDES, P., CAPELLE, J., ROUILLON, Yves, BALON, T.. PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers. *Proc. 6th Symposium Fontevraud*. September 2006 (Fontevraud, France: SFEN).
- [75] SHOJI, Tetsuo. Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and Its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants. *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*. Stevenson, 2003, 588-599.
- [76] JANOUŠEK, Jaromír, SCENINI, Fabio, VOLPE, Liberato, HOJNÁ, Anna, BURKE, Mary Grace. Environmentally-Assisted Cracking of Type 316L Austenitic Stainless Steel in Low

- Pressure Hydrogen Steam Environments. *Procedia Structural Integrity*. 2019, **17**, 440–447.
- [77] FABIEN, Léonard. Study of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature High Pressure water. Manchester, 2010. Disertační práce. University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences. Vedoucí práce Robert A. COTTIS.
- [78] CALLISTER, D. William, RETHWISCH, G. David. *Materials Science and Engineering*. Wiley Binder Version, 2014. ISBN: 978-1-118-47770-0.
- [79] SCATIGNO, Giovanni Giuseppe, RYAN, P. Mary, GIULIANI, Finn, WENMAN, R. Mark. The effect of prior cold work on the chloride stress corrosion cracking of 304L austenitic stainless steel under atmospheric conditions. *Materials Science & Engineering A*. 2016, **668**, 20–29.
- [80] CHANG Litao, BURKE, Mary Grace, SCENINI, Fabio. Stress corrosion crack initiation in machined type 316L austenitic stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water. *Corrosion Science*. 2018, **138**, 54–65.
- [81] ZHANG, Litao, WANG, Jianqiu. Effect of dissolved oxygen content on stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water environment. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, **446**, 15–26.
- [82] BERG, Heinz-Peter. Corrosion Mechanisms and Their Consequences For Nuclear Power Plants With Light Water Reactors. *R&RATA*. 2009, **2**, 57-68.
- [83] CHEN, Kai, WANG, Jiamei, SHEN, Zhao, DU, Donghai, GUO, Xianglong, GONG, Bin, LIU, Jinhua, ZHANG, Lefu. Comparison of the stress corrosion cracking growth behavior of cold worked Alloy 690 in subcritical and supercritical water. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, **520**, 235-244.
- [84] DU, Donghai, CHEN, Kai, YU, Lun, LU, Hui, ZHANG, Lefu, SHI, Xiuqiang, XU, Xuelian. SCC crack growth rate of cold worked 316L stainless steel in PWR environment. *Journal of Nuclear Materials*. 2015, **456**, 228–234.
- [85] BOSCH, Rik-Wouter, RITTER, Stefan, HERBST, Matthias, KILIAN, Renate, BURKE, Mary Grace, DUFF, Jonathan, SCENINI, Fabio, GU, Yuchen, DINU, Alice, EHRNSTÉN, Ulla, TOIVONEN, Aki, NOVOTNY, Radek, MARTIN, Oliver, PEROSANZ, Francisco-Javier, LEGAT, Andraž, ZAJEC, Bojan. Stress corrosion crack initiation testing with tapered specimens in high-temperature water – results of a collaborative research project. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2020. DOI: 10.1080/1478422X.2020.1815460
- [86] PEDEFERRI, Pietro. *Corrosion Science and Engineering*. Springer, 2018. ISBN 978-3-319-97625-9.
- [87] ISHIYAMA, Nobuhisa, MAYUZUMI, Masami, MIZUTANI, Yoshihiro, TANI, Jun-ichi. Stress Corrosion Cracking of Type 316 and 316L Stainless Steel in High Temperature Water. *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*. 2005, 57-64.
- [88] PADILHA, Angelo, LESLEY, Ronald, RIOS, Paulo. Stainless steels heat treatment (Chapter 12). *Steel Heat Treatment Handbook*. Second Edition. 2007, 695-739.

- [89] WAS, S. Gary. *Fundamentals of Radiation Materials Science*. Springer Science+Business Media New York 2007, 2017.
- [90] KUBASCHEWSKI, Oswald, ALCOCK, B. Charles. *Metallurgical Thermochemistry*. 5th Edition, Revised and Enlarged. Pergamon Press Oxford, 1980.
- [91] ATTANASIO, A. Steven, MORTON, S. David, ANDO, A. Mark, PANAYOTOU, F. Nicholas, THOMPSON D. Charles, Measurement of the Nickel/Nickel Oxide Phase Transition in High Temperature Hydrogenated Water Using the Contact Electric Resistance (CER) Technique. *Proceedings of the Tenth International Symposium on the Environmental Degradations of Materials in Nuclear Power Systems*, Lake Tahoe, NV, August 2001.
- [92] VOLPE, Liberato, BERTALI, Giacomo, CURIONI, Michele, BURKE, Mary Grace, SCENINI, Fabio. Replicating PWR Primary Water Conditions in Low Pressure H<sub>2</sub>-Steam Environment to Study Alloy 600 Oxidation Processes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019, **166**, C1–C8. doi:10.1149/2.0081902jes.
- [93] Materials Reliability Program: Mitigation of PWSCC in Nickel-Base Alloys by Optimizing Hydrogen in the Primary Water (MRP-213). EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1015288.
- [94] ASKELAND, R. Donald, FULAY, P. Pradeep, WRIGHT, J. Wendelin. *The Science and Engineering of Materials*. 6th edition. Cengage Learning, 2011. ISBN-13: 978-0-495-29602-7.
- [95] HERBELIN, Antoine, COUVANT, Thierry, LEGRAS, Laurent, DELAFOSSE, David, ILEVBARÉ, Gabriel. Oxidation of austenitic stainless steels in PWR primary water. *EUROCORR*, 2009.
- [96] DU, Donghai, CHEN, Kai, LU, Hui, ZHANG, Lefu, SHI, Xiuqiang, XU, Xuelian, ANDRESEN, Louis Peter. Effects of chloride and oxygen on stress corrosion cracking of coldworked 316/316L austenitic stainless steel in high temperature water. *Corrosion Science*. 2016, **110**, 134–142.
- [97] COUVANT, Thierry, LEGRAS, Laurent, HERBELIN, Antoine, MUSIENKO, Andrey, ILEVBARÉ, Gabriel, DELAFOSSE, David, CAILLETAUD, Georges, HICKLING, John. Development of Understanding of the Interaction Between Localized Deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed To Primary PWR Environment. *14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. Virginia Beach, United States. 2010, 182-194.
- [98] MATTHEWS, R. P., KNUTSEN, D. Robert, WESTRAADT, Johan Ewald, COUVANT, Thierry. Intergranular oxidation of 316L stainless steel in the PWR primary water environment. *Corrosion Science*. 2017, **125**, 175-183.
- [99] DU, Donghai, SONG, Miao, CHEN, Kai, ZHANG, Lefu, ANDRESEN, Louis Peter. Effect of deformation level and orientation on SCC of 316L stainless steel in simulated light water environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2020, **531**, 152038.
- [100] JANOUŠEK, Jaromír, SCENINI, Fabio, VOLPE, Liberato, HOJNÁ, Anna, TROJAN, Tomáš. Instrumentation for SCC testing in low pressure superheated hydrogen steam environments. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, **461**(1).
- [101] HOJNÁ, Anna, ZIMINA, Mariia, ROZUMOVÁ, Lucia. Effect of the Surface Grinding on the Environmentally Assisted Crack Initiation of 316 L Steel in Simulated Pressurized Water

- Reactor Water. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*. 2019, **5**. DOI: 10.1115/1.4043099.
- [102] HRYNIEWICZ, Tadeusz, ROKOSZ, Krzysztof, ROKICKI, Ryszard. Electrochemical and XPS studies of AISI 316L stainless steel after electropolishing in a magnetic field. *Corrosion Science*. 2008, **50**, 2676–2681.
- [103] PRAVEEN, C., CHRISTOPHER, J., GANESAN, Vaidyanathan, PRASAD REDDY, Gondesh Varaprasad, CHOUDHARY, Binod Kumar. Dislocation density based modeling of three-stage work hardening behaviour of type 316LN SS with varying nitrogen content and its finite element implementation for different notch radii. *Materials Chemistry and Physics*. 2020, **241**, 122342.
- [104] FERON, Damien. *Nuclear corrosion science and engineering*. Woodhead, 2012.
- [105] Vnitřní předpisy společnosti Framatom.
- [106] YAMAZAKI, Seiya, LU, Zhanpeng, ITO, Yuzuru, TAKEDA, Yoichi, SHOJI, Tetsuo. The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water. *Corrosion Science*. 2008, **50**, 835–846.
- [107] U S NRC Regulatory Guide 1.84, revision 33, August 2005, 'Design, Fabrication, and Materials Code Case Acceptability, ASME Section III., U S NRC Regulatory Guide 1.85
- [108] TURNBULL, Alan, MINGARD, Ken, LORD, Jerry David, ROEBUCK, Brayan, TICE, R. David, MOTTERSHEAD, Kevin, FAIRWEATHER, N. D., BRADBURY, A. K.. Sensitivity of stress corrosion cracking of stainless steel to surface machining and grinding procedure. *Corrosion Science*. 2011, **53**, 3398–3415.
- [109] PERSAUD, Suraj, KORINEK, Andreas, HUANG, J., BOTTON, G. A., NEWMAN, Roger Charles. Internal oxidation of Alloy 600 exposed to hydrogenated steam and the beneficial effects of thermal treatment. *Corrosion Science*. 2014, **86**, 108–122.
- [110] YU, Jian, XUE, L. J., ZHAO, Z. J., CHI, G. X., PARKINS, N. Redvers. Determination of Stress Corrosion Crack Initiation Stress and Crack Velocities using Slowly Strained Tapered Specimens. *Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures*. 1989, **12**, 481-493.
- [111] BERGER, Steffen, KILIAN, Renate, RITTER, Stefan, EHRNSTÉN, Ulla, BOSCH, Rik-Wouter, PEROSANZ, Francisco-Javier. Mitigation of crack initiation in LWRs (MICRIN+). *EUROCORR*. 2016, Montpellier, Paper No. 65952.
- [112] SCENINI, Fabio. The Effect of Surface Preparation on the Oxidation and SCC Behaviour of Alloy 600 and 690 in Hydrogenated Steam. Manchester, 2006. Disertační práce. The University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences. Vedoucí práce Roger NEWMAN, Robert COTTIS.
- [113] LINDSAY, John. Stress Corrosion Cracking and Internal Oxidation of Alloy 600 in High Temperature Hydrogenated Steam and Water. Manchester, 2014. Disertační práce. The University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences. Vedoucí práce Robert COTTIS.
- [114] VOLPE, Liberato. "High" Temperature Oxidation Studies of Ni-base Alloys: Understanding the Role of the "Precursor Events" during the Early Stages of Stress

- Corrosion Cracking. Manchester, 2014. Disertační práce. The University of Manchester, Faculty of Science and Engineering. Vedoucí práce Fabio SCENINI.
- [115] SAVRUK, P. Mykhaylo, KAZBERUK, Andrzej. *Stress Concentration at Notches*. Springer International Publishing Switzerland, 2017. ISBN 978-3-319-44555-7 (eBook). DOI 10.1007/978-3-319-44555-7.
- [116] Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM G1-03 2011.
- [117] manuál testXpert II, Test Programme For Measurement of Creep Crack Growth Times in Metals According to ASTM E 1457.
- [118] JANOUŠEK, Jaromír, SCENINI, Fabio, VOLPE, Liberato, HOJNÁ, Anna, BURKE, Mary Grace. Environmentally-Assisted Cracking of Type 316L Austenitic Stainless Steel in a Hydrogenated Steam Environment. *METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*. 2019, 550–555.
- [119] SCENINI, Fabio, LINDSAY, John, CHANG, Litao, WANG, Yong Liang, BURKE, Mary Grace, LOZANO-PEREZ, Sergio, PIMENTEL, G., TICE, David, MOTTERSHEAD, Kevin, ADDEPALLI, V., Oxidation and SCC initiation studies of type 304L SS in PWR primary water. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018, **F9**, 793-810.
- [120] CHEN, Xiao-Hong, LU, Jian, LU, Linqiong, LU, K.. Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*. 2005, **52**, 1039–1044.
- [121] KARLSEN, Wade, IVANCHENKO, Mykola, EHRNSTÉN, Ulla, YAGODZINSKY, Yuriy, HÄNNINEN, Hannu. Microstructural manifestation of dynamic strain aging in AISI 316 stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **395**, 156–161.
- [122] MESAROVIC, Dj. Sinisa. Dynamic strain aging and plastic instabilities. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1995, **43**(5), 671-700.
- [123] HONG, Seong-Gu, LEE, Soon-Bok. Mechanism of dynamic strain aging and characterization of its effect on the low-cycle fatigue behavior in type 316L stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, **340**(2–3), 307-314.
- [124] STELLWAG, Bernhard. The Mechanism of Oxide Film Formation on Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water. *Corrosion Science*. 1998, **40**, 337-370.
- [125] CISSÉ, Sarata, LAFFONT, Lydia, TANGUY, Benoit, LAFONT, Marie-Christine, ANDRIEU, Eric. Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water. *Corrosion Science*. 2012, **56**, 209-216.
- [126] ABE, Hiroshi, WATANABE, Yutaka, MIYAZAKI, Takamichi. Characteristics of Work Hardened Surface Layer on Austenitic Stainless Steels and Its Relation to SCC Susceptibility in High Temperature Water. *Proceedings 19th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, Boston*. 2019, 165-173.
- [127] BERTALI, Giacomo, SCENINI, Fabio, BURKE, Mary Grace. Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600. *Corrosion Science*. 2015, **100**, 474-483.

- [128] CHANG, Litao, VOLPE, Liberato, WANG, Yong Liang, BURKE, Mary Grace, MAUROTTO, Agostino, TICE, David, LOZANO-PEREZ, Sergio, SCENINI, Fabio. Effect of machining on stress corrosion crack initiation in warm-forged type 304L stainless steel in high temperature water. *Acta Materialia*. 2019, **165**, 203–214.
- [129] BERTALI, Giacomo, BURKE, Mary Grace, SCENINI, Fabio, HUIN, Nicolas. The Effect of Temperature on the Preferential Intergranular Oxidation Susceptibility of Alloy 600. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2018, A **49**, 1879–1894.
- [130] VOLPE, Liberato, BURKE, Mary Grace, SCENINI, Fabio. Understanding the role of grain boundary migration on the initiation stages of PWSCC. *Proceedings 19th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, Boston*. 2019, 563-571.
- [131] FORD, F. Peter. Quantitative prediction of environmentally assisted cracking. *Corrosion*. 1996, **52**(5), 375–395.
- [132] SHOJI, Tetsuo. Quantitative prediction of environmentally-assisted cracking based on crack tip strain rate. *Proceedings ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, San Diego*. 2004, **479**, 175–184.
- [133] LYNCH, P. Stanley. Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip proces. *Acta Metallurgica*. 1988, **36**(10), 2639-2661.
- [134] LYNCH, P. Stanley. *Mechanistic and Fractographic Aspects of Stress-Corrosion Cracking*, in: *Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice, Chapter 1*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, 3-89.
- [135] BALDA, Miroslav. *Úvod do statistické mechaniky*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2001.

