SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

ÚSTAV JADROVÉHO A FYZIKÁLNEHO INŽINIERSTVA

Ing. Iveta Bartošová

Autoreferát dizertačnej práce

NON-DESTRUCTIVE RESEARCH METHODS APPLIED ON MATERIALS FOR THE NEW GENERATION OF NUCLEAR REACTORS

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v doktorandskom študijnom programe:

5.2.31. Jadrová energetika

Bratislava september 2015

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Ústave jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulty elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave.

Predkladateľ: **Ing. Iveta Bartošová**
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ: **prof. Ing. Vladimír Slugeň, DrSc.**
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Oponenti: **RNDr. Jan Kuriplach, CSc.**
Karlova Univerzita v Prahe,
Matematicko-fyzikálna fakulta,
Katedra fyziky nízkych teplôt,
V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8

prof. Ing. Jozef Janovec, DrSc.
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Materiálovo-technologická fakulta,
Ústav materiálov,
J. Bottu 25, 917 24 Trnava

Autoreferát bol rozoslaný:.....

Obhajoba dizertačnej práce sa koná.....o.....h. na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava v zasadačke ÚJFI, blok A, 6. poschodie, miestnosť 616.

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec
dekan fakulty
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

1. ÚVOD 4
2. SÚČASNÝ STAV 4
3. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE 5
4. POČIATOČNÉ PODMIENKY A POSTULÁTY 5
5. IMPLANTÁCIA HÉLIOM A OŽAROVANIE GAMA LÚČMI 7
6. APLIKOVANÉ METÓDY 8
6.1. Pozitrónová anihilačná spektroskopia, meranie doby života (PALS) 8
6.2. Koincidenčné Dopplerové rozšírenie (CDB) 9
6.3. Transmisná elektrónová mikroskopia a elektrónová difrakcia 9
6.4. Vickersova tvrdosť (HV) 9
6.5. Mössbauerova spektroskopia 9
7. VÝSLEDKY 10
7.1. Vzorky v základnom stave 10
7.2. Dôležitosť Y_2O_3 častíc 19
7.3. Héliom implantovaná vzorka ODS EP450 22
7.4. Gama irradiated KOC 4-3, 5-3 and 6-3 25
8. SÚHRN VÝSLEDKOV A NOVÝCH POZNATKOV, ZÁVERY PRE PRAX A ĎALŠÍ ROZVOJ VEDNEJ DISCIPLÍNY 26
POUŽITÁ LITERATÚRA 28
PUBLIKOVANÉ PRÁCE 30
SUMMARY 34
ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A ZNAČIEK

1. ÚVOD

Ľudstvo bolo vždy odkázané na dostatok energie na zabezpečenie svojich primárnych potrieb. Prioritou prehistorického človeka bolo najmä zabezpečiť dostatočné zásoby tepla, ale počas milénii evolúcie požiadavky náramne vzrástli. Prelomový okamih v spotrebe energie nastal s industriálnou revolúciou vynájdením parného stroja a nového manufaktúrneho procesu. Odvtedy spotreba energie neustále rastie a je veľká snaha o uspokojenie dopytu. Približne 5,7 % svetového energetického mixu tvorí energia z jadrových elektrární [1]. Je však pravdepodobné, že tento podiel bude rásť, keďže fosílne palivá ako ropa, zemný plyn a uhlie sa vyčerpajú v priebehu približne tristo rokov. Preto je pravdepodobné, že jadrová energia prispeje v budúcnosti väčším dielom v energetickom mixe.

Pokrok jadrových elektrární k vyššiemu tepelnému výkonu bol možný jedine kvôli dostupnosti vhodných konštrukčných materiálov, ktoré vedia zaručiť svoje vlastnosti v prevádzkových podmienkach. Z tohto dôvodu je realizácia novej generácie jadrových reaktorov výhradne podmienená konštrukčnými materiálmi. Tieto materiály musia preukázať vhodné vlastnosti pred použitím, udržať si tieto vlastnosti počas prevádzky a byť vhodné na zváranie. Väčšina vhodných materiálov je na báze feritických a martenzitických ocelí (aj ODS verzií), ale aj materiály založené na nikli, volfráme a keramike sú vhodné na použitie vďaka vysokej prevádzkovej teplote.

2. SÚČASNÝ STAV

Väčšina komerčných jadrových reaktorov patrí do druhej generácie (Gen II). Reaktory tretej generácie (Gen III) sa len začali zavádzať a Gen III+ sú v pokročilom stupni zavádzania do komerčnej prevázdky. V roku 2000 spustilo americké Ministerstvo pre energetiku nový program s názvom Iniciatíva pre generáciu IV, ktorý by mal naďalej rozvíjať dizajn jadrových elektrární a tak zabezpečiť širšie využitie jadrovej energie. Iniciatíva pre generáciu IV je medzinárodné snaženie, na ktorom sa zúčastňuje desať krajín spolu s Európskou Úniou, avšak počet zainteresovaných krajín bude naďalej stúpať [2]. Táto iniciatíva vyzýva k novým jadrovým systémom, ktoré signifikantne zvýšia bezpečnosť, udržateľnosť, dobu života tlakovej nádoby reaktora (šesťdesiat a viac rokov), proliferáciu a rentabilitu, čím sa budú výrazne líšiť od dnešných jadrových reaktorov. Spomedzi ostatných navrhnutých bolo vybraných šesť dizajnov na ďalší výskum a vývoj. Tieto koncepty sú sumarizované v ***Tabuľke 1*** aj s ďalšími relevantnými informáciami.

Tabuľka 1. Šesť vybraných prototypov reaktorov Gen IV [3].

Reaktor	**Chladivo**	**$^{1}_{0}n$ spektrum**	**Výstupná teplota**
Veľmi vysokoteplotný reaktor (VHTR)	*He*	*Tepelné*	*> 900 °C*
Super kritickou vodou chladený reaktor (SCWR)	*Voda*	*Tepelné/ Rýchle*	*350 – 620 °C*
Reaktor chladený roztavenými soľami (MSR)	*Fluoridové soli*	*Tepelné*	*700 – 800 °C*
Plynom chladený reaktor (GFR)	*He*	*Rýchle*	*~ 850 °C*
Sodíkom chladený reaktor (SFR)	*Na*	*Rýchle*	*~ 550 °C*
Olovom chladený reaktor (LFR)	*Pb, Pb – Bi*	*Rýchle*	*550 – 800 °C*

Z hľadiska Slovenska je najzaujímavejším reaktorom plynom chladený reaktor GFR, ktorý spolu s Českou republikou a Maďarskom vyvíjame pod názvom ALLEGRO.

Tento prototyp má predviesť technológiu plynom chladeného reaktora ako konkurenciu sodíkom chladeného reaktora. Úspešné prevedenie tohto pilotného projektu by zabezpečilo množstvo významných informácii s ohľadom na bezpečnosť a vysokoteplotnú odolnosť komponentov.

Je dôležité podotknúť, že väčšina komerčných reaktorov sotva prekročí prevádzkovú teplotu 350 °C. Ako je vidno z ***Tabuľky 1*** v novej generácii reaktorov sa predvídajú oveľa vyššie teploty a preto je zrejmé, že výber materiálov predstavuje veľký problém [4]. Najväčší ohľad sa berie na spoľahlivosť materiálov v primárnom okruhu. Musia vystáť oveľa väčšie prevádzkové teploty, vysoké dávky neutrónov a extrémne korozívne prostredie, s ktorými nemáme v súčasnej dobe dostatočné skúsenosti.

3. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Cieľom dizertačnej práce je poskytnúť komplexný prehľad skúmaných materiálov a mikroštruktúry pred a po aplikovaní rôznych metód. Pre jednoduchosť som zhrnula svoje ciele do nasledujúcich bodov:

- Určiť počiatočné vlastnosti skúmaných materiálov pomocou nedeštruktívnych a deštruktívnych techník.
- Skúmať rolu disperzných častíc ytria v mikroštruktúre.
- Porovnať efekt héliovej implantácie a ožiarenie gama lúčmi.
- Určiť vhodnosť gama radiácie ako nástroja na vytváranie defektov.

Numerické výpočty budú sprevádzať namerané hodnoty tam, kde to bude možné. Najprv však stanovím počiatočné podmienky a postuláty, ktoré zaručia správnosť použitých metód a procedúr. Bližšie špecifikácie budú popísané v nasledujúcej kapitole.

4. POČIATOČNÉ PODMIENKY A POSTULÁTY

Je mnoho žiadaných vlastností materiálov. Jedna z týchto vlastností je, aby mikroštruktúra materiálov bola stabilná, aby sa predišlo tečeniu. Inak by mohlo dôjsť k difúzii nestabilných fáz v materiáli. Ďalšími žiadúcimi vlastnosťami sú odolnosť voči korózii a oxidácii. Z pohľadu výroby je veľmi žiadúcou vlastnosťou možnosť zhotovenia vo forme plechov a taktiež zvariteľnosť. Kvôli tečeniu materiálu očakávame, že rozmery komponentov sa zmenia počas prevádzky. Typické tolerovateľné tempo tečenia je $3 \times 10^{-11} s^{-1}$, čo je menej než 3 % predĺženia počas tridsiatich rokov prevádzky, keď berieme do úvahy aj tepelné rozpínanie počas každého tepelného cyklu. Tempo tečenia sa zvyšuje aj počas prevádzky, čo je spôsobené chátraním mikroštruktúry. Taktiež mechanickú a tepelnú únavu treba brať do úvahy pri cyklickom a tepelnom zaťažení. Vplyv prostredia, v ktorom sa nachádzajú komponenty, môže viesť k oxidácií a ďalším formám korózie v závislosti na prevádzkových podmienkach. Možnosť skrehnutia vplyvom vodíka je ďalšou nástrahou. Prechodová teplota medzi krehkým a húževnatým lomom je dôležitý parameter, ktorý určí počiatočné podmienky. Táto teplota je dôležitá, pretože skrehnutie môže nastať počas prevádzky najmä kvôli segregácii prvkov na hranice zŕn a sú viac náchylné na skrehnutie. Väčšina žiaruvzdorných ocelí vykazuje bainitickú

alebo martenzitickú mikroštruktúru. Po normalizácii sa ocele intenzívne temperujú, aby sa dosiahla stabilnejšia mikroštruktúra, ktorá dosahuje ekvilibrium medzi feritom a karbidmi.

Nato, aby sme boli schopní hodnotiť namerané výsledky, potrebujeme poznať chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti a taktiež tepelné spracovanie vzoriek.

Technologický proces výroby ODS ocelí zahŕňa výrobu prášku základného materiálu s časticami v tvare sfér alebo pásikov pomocou centrifúgy. Následne sa pomocou zmiešavacieho zariadenia premieša prášok základného materiálu s práškom obsahujúcim Y_2O_3 nanočastice. Výsledný prášok je nasypaný do kanistier a lisovaný za tepla pomocou hydraulického lisu (šesťsto ton pri teplote 1 100 °C), aby sa vytvorili kompaktné peletky s maximálnou hustotou. Nasleduje extrudovanie za tepla [5, 6]. Skúmané materiály, označené ako KOC pochádzajú z univerzity v Kyoto a boli skúmané v spolupráci s IAEA programom. EP450 pochádza z Inštitútu Bochvar v Rusku a momentálne sa používa ako materiál niektorých komponentov v reaktoroch BN-600 a BOR-60.

Vzorky boli doručené v dvoch vyhotoveniach : plech a valec. Príprava vzoriek na meranie sa konala na Materiálovotechnologickej fakulte v Trnave a Bowling Green State University v Ohio, USA. V prípade plechov bola príprava jednoduchšia. Plech sa narezal na menšie časti s rozmermi približne 8,5 x 13,5 mm. Valce bolo potrebné narezať na menšie, čo bolo do istej miery problematické, aby sa zaručilo čo možno najšetrnejšie zaobchádzanie. Následne boli všetky vzorky vyleštené pomocou jemného brúsneho papiera a diamantovej pasty.

Chemické zloženie je zhrnuté v ***Tabuľke 2***. Všetky vzorky obsahujú vysoké zastúpenie chrómu a sú zosilnené časticami ytria. Ako môžeme vidieť, percentuálne zastúpenie Y_2O_3 je zhruba len 0,3 %, no napriek tomu budeme schopní zaznamenať očividné benefity týchto častíc.

Tabuľka 2. Chemické zloženie skúmaných vzoriek.

Wt %	Cr	W	Ti	Y_2O_3	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ar	Zr	O
KOC-43	15,33	1,9	0,12	0,26	0,027	0,03	0,02	0,005	0,002	3,8	0,009	0,006	0,32	0,14
KOC-53	15,15	1,9	0,11	0,26	0,031	0,03	0,02	0,005	0,002	3,9	0,005	0,005	0,58	0,14
													Hf	
KOC-63	15,41	1,8	0,12	0,26	0,028	0,03	0,01	0,005	0,002	3,87	0,007	0,005	0,59	0,14
								V	Mo	Ni	Nb			
EP450	13,1	–	0,25	0,35	0,13	0,23	0,44	0,18	1,61	0,12	0,35	–	–	–

Kvôli týmto informáciam sa zaviedli nasledovné postuláty:

- V dôsledku procesu extrudovania za tepla budú vzorky obsahovať vysoký podiel dislokácií a výsledky meraní budú adekvátne hodnotené.
- Príprava vzoriek nespôsobila relevantné mechanické zmeny v mikroštruktúre, kým nebude dokázaný opak.
- Medzi jednotlivými metódami nedošlo k chemickým, fyzickým alebo tepelným zmenám, ktoré by mohli narušiť alebo zmeniť vlastnosti vzoriek.

Po zavedení týchto postulátov môžeme prejsť k implantácii/ožarovaniu a aplikácii metód skúmania.

5. IMPLANTÁCIA HÉLIOM A OŽAROVANIE GAMA LÚČMI

Akumulácia hélia spôsobená transmutáciou jadier môže spôsobiť závažnú degradáciu mechanických vlastností materiálov, preto je dôležité skúmať tento jav. Vzorky sme naimplantovali iónmi hélia pomocou lineárneho urýchľovača v Laboratóriu iónových zväzkov STU. Niektoré práce naznačujú, že vplyvom implantácie dochádza k tvrdnutiu materiálu kvôli plastickým defektom, ktoré vznikajú v tomto procese. Predpokladá sa záchyt hélia v týchto defektoch, najmä vo vakanciách a póroch. Taktiež môže hélium segregovať v dislokáciach a na hraniciach zŕn. Hlavným dôvodom je fakt, že atóm hélia je dostatočne veľký nato, aby zabránil pohybu dislokácií [7]. Po implantácii hélia sa odolnosť voči lomu znižuje so znižujúcou sa teplotou. Z tohto vyplýva, že sa materiál môže zlomiť, ak bude dosiahnutá dostatočná koncentrácia hélia a nízka teplota [8].

V tejto práci boli použité $^{2+}$He ióny s kinetickou energiou 500 keV, čo spôsobilo poškodenie približne 10 dpa, čo zodpovedá 0,1 C/cm^2. Teplota počas implantácie bola v rozmedzí 52 až 60 °C.

Správanie sa ODS ocelí po gama ožarovaní nie je doposiaľ preskúmané. Gama lúče sú väčšinou používané na sterilizáciu potravín alebo ožarovanie polymérov a málokedy sa používajú v materiálovom výskume ocelí, pretože na narušenie štruktúry je potrebný len veľmi silný zdroj a dostatočný čas. V oblasti materiálového výskumu sa skúma najmä efekt gama ožarovania na vznik korózie v uhlíkových oceliach [9, 10] alebo vznik pasivačných filmov na nehrdzavejúcich oceliach, ktoré vykazujú lepšie mechanické vlastnosti [11] a poskytuje nový náhľad na tvorbu pasivačných filmov [12].

Skúmané vzorky boli ožiarené vo Washington State University Nuclear Radiation Center. Ožarovacie zariadenie sa skladá z tyče, ktorá obsahuje rádioaktívny kobaltový (^{60}Co) kov a je ponorený v bazéne s vodou v hĺbke 7,6 metra. V blízkosti kobaltového zdroja je hliníková tuba s priemerom 15 cm, ktorá siaha až po hladinu. Táto tuba slúži na dopravenie vzoriek do blízkosti zdroja. Aktivita ^{60}Co zdroja bola 6,09 TBq a ožarovanie prebiehalo po dobu 1742 hodín. Vzorky boli umiestnené vo vzdialenosti 9 cm od zdroja a teplota dosahovala 30 ± 5 °C počas celej ožarovacej doby.

6. APLIKOVANÉ METÓDY

Nedeštruktívne testovanie (NDT) je proces zahrňujúci inšpekciu, testovanie a vyhodnotenie materiálov alebo komponentov z pohľadu necelistvosti alebo zmien v charakteristikách bez narušenia prevádzkyschopnosti súčastí. Inými slovami, po skončení skúšania môže byť súčasť stále použitá.

Hlavnými nástrojmi skúmania je pozitrónová anihilačná spektroskopia (PAS), meranie doby života alebo metóda Dopplerovho rozšírenia (CDB). Doplnkové metódy ako Mössbauerova spektroskopia (MS), transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), Vickersova tvrdosť (HV) a elektrónová difrakcia (SAED) boli použité na posilnenie výsledkov získaných pomocou PAS. Pomocou týchto metód je možné celkom presne určiť, čo sa odohráva vo vnútri vzoriek a vyhodnotiť ich vhodnosť.

6.1. Pozitrónová anihilačná spektroskopia, meranie doby života (PALS)

Jednou z najsilnejších metód skúmania mikroštruktúry je PALS, kvôli vysokej citlivosti pozitrónov na objemové defekty akými sú vakancie, klastre vakancii, dislokácie, póry, hranice zŕn a iné.

Na našom oddelení je PAS často používaná metóda. Skúmali sa reaktorové ocele [13–15], héliom alebo vodíkom implantované vzorky [16–18], rozsiahle štúdie na Fe-Cr ocele, ocele s nízkou hladinou naaktivovania (RAFM), ODS [19, 20] a taktiež bol skúmaný efekt korózie [21].

Na zmeranie vzoriek sme použili viacero aparatúr. Popri našej domácej apratúre na ÚJFI sme použili aparatúru v Laboratóriu fyziky nízkych teplôt na Karlovej univerzite v Prahe a Oddelení fyziky a astronómie na univerzite Bowling Green v Ohio, U.S.A. Domáca aparatúra slúžila na overenie dosiahnutých výsledkov na zahraničných pracoviskách.

Pražská aparatúra

Ako zdroj pozitrónov bol použitý $^{22}Na_2CO_3$ s aktivitou okolo 1 MBq nakvapkaný na 2 μm mylarovej fólii. Aplikovali sme tzv. sendvičové usporiadanie, v ktorom dve identické vzorky pokrývajú zdroj na dosiahnutie vyššej štatistiky. Použitý bol digitálny spektrometer [22] s rozlišovacou schopnosťou 145 ps (FWHM ^{22}Na). V každom spektre bolo evidovaných a vyhodnotených privátnym softvérom minimálne 10^7 anihilácii. Príspevok od zdroja bol určený pomocou veľmi dobre vyžíhaného železa, ktorý slúžil ako referenčný materiál. Príspevok sa skladal z dvoch komponentov s dobou života 368 ps a 1,5 ns a intenzitami 7 % a 1 %, ktoré pochádzajú z anihilácie pozitrónov v centre zdroja a vo fólii.

Aparatúra Bowling Green

Na rozdiel od predchádzajúceho zdroja, v Bowling Green bola použitá kaptónová fólia na pokrytie ^{22}Na zdroja. Približná aktivita zdroja bola taktiež okolo 1 MBq a bolo použité sendvičové usporiadanie. Spektrum sa skladalo z 10^6 udalostí a bol aplikovaný vyhodnocovací program PATFIT'88. Rozlišovacia funkcia sa skladala z troch Gaussových funkcií s intenzitami 80 %, 10 %, 10 %. Spektrum je zložené z exponenciálne sa rozpadajúcich komponentov, $n(t)=\Sigma_i I_i \exp(-t/\tau_i)$, ktoré sú späté s Gaussovými funkciami a popisujú časovú rozlišovaciu schopnosť spektrometra pomocou programu POSITRONFIT. Komponenty spôsobené anihiláciou v NaCl (≈430 ps) a v kaptónovej fólii (≈382 ps) boli eliminované v procese.

Aparatúra ÚJFI

Naša aparatúra je založená na klasickom vyhotovení s použitím BaF_2 detektorov v tzv. fast-fast móde. Zdroj pozitrónov je taktiež ^{22}Na nakvapkaný na kaptónovú fóliu, ale je ešte posilnený hliníkovým držiakom. Typická meracia aparatúra sa skladá z dvoch scintilačných detektorov s fotonásobičmi, dvomi jednokanálovými analyzátormi (SCA), konvertormi času na amplitúdu (TAC) a multikanálovým analyzátorom (MCA), ktorý zaznamenáva jednotlivé anihilačné udalosti.

V súčasnosti bola nahradená digitálnou aparatúrou založenou na DRS4 vyhodnocovacom systéme, ktorá nahradila tradičnú ADC a TDC. Viac informácii o tejto aparatúre je dostupných v [23], avšak v čase meraní bola používaná analógová aparatúra popísaná vyššie. Spektrá boli vyhodnotené programom LifeTime9 [24]. Parameter FWHM mal hodnotu okolo 194 ps. Dosiahnutý Fit Variant, popisujúci presnosť fitovania, bol v rozmedzí 1 až 1,1.

6.2. Koincidenčné Dopplerové rozšírenie (CDB)

CDB merania boli uskutočnené na Karlovej univerzite v Prahe použitím totožného zdroja ako v prípade PALS. Bol použitý digitálny spektrometer [25] s dvomi HPGe detektormi dosahujúcimi rozlíšenie 0,9 keV. Podrobnejšie informácie o digitálnej aparatúre môžete nájsť v [25].

6.3. Transmisná elektrónová mikroskopia a elektrónová difrakcia

TEM je vizuálna metóda, ktorá umožňuje pozorovanie objektov rádovo v niekoľkých Angstromoch (10^{-10} m). V prípade skúmaných vzoriek bolo potrebné zhotoviť tenké fólie s hrúbkou 0,1 mm. Následne boli terčíky s rádiusom 3 mm ďalej stenčené zariadením Tenupol 5 v roztoku: 300 ml HNO_3 + 700 ml CH_3OH, napätím 15 V a teplotou elektrolytu 0 °C. Po očistení v etanole a usušení boli vzorky pripravené na meranie.

Príprava tenkých fólií z implantovaných vzoriek bola obtiažnejšia z dôvodu limitovanej implantačnej hĺbky. Na konečné stenčenie boli použité urýchlené argónové častice, ktorými boli bombardované vzorky. Napätie použité pri bombardovaní dosiahlo hodnotu 5 kV, maximálny prúd 2,5 A a doba prípravy približne pätnásť hodín. V obidvoch prípadoch sa použil elektrónový mikroskop JEOL 200CX s napätím 200 keV.

6.4. Vickersova tvrdosť (HV)

Vickersova tvrdosť je často používaná metóda na určenie pevnosti alebo zmien tvrdosti/krehkosti v materiáloch po namáhaní.

Vickersova tvrdosť bola meraná pomocou prístroja Struers Duramin 2 s prítlačnou silou 980,7 mN (0,1 kgf) po dobu desiatich sekúnd. Počiatočná tvrdosť KOC vzoriek bola vykreslená formou máp pomocou automatického mikrotestera LECO.

6.5. Mössbauerova spektroskopia

Emisia a absorpcia γ-fotónu bez straty energie a rozšírenia je známa pod názvom Mössbauerov efekt. Vzorky boli čiastočne opilníkované za účelom získania pilín, ktoré by boli vhodné na meranie. Meralo sa pri izbovej teplote použitím WissEl Mössbauerovho spektrometra a zdroja $^{57}Co(Rh)$ v transmisnej geometrií. Izomérne posuny boli určené v pomere k železu. Bol použitý fitovací program CONFIT [26].

7. VÝSLEDKY

V tejto kapitole v krátkosti odprezentujem výsledky mojej dizertačnej práce. Najprv sa budem venovať vzorkám v základnom stave a neskôr po héliovej implantácii, resp. gama ožarovaní a popíšem vplyv týchto javov na ich mechanické a fyzikálne vlastnosti.

7.1. Vzorky v základnom stave

Vzorky v základnom stave zodpovedajú stavu po finálnom naleštení. Vlastnosti materiálov v základnom stave je dôležité poznať, ak chceme posudzovať vplyv hélia alebo gama žiarenia na ich vlastnosti.

Pozitrónová anihilačná spektroskopia, meranie doby života (PALS)

Získané výsledky z PALS sú zosumarizované v ***Tabuľke 3***. Vo vzorkách označených KOC môžeme vidieť, že doba života pozitrónov v „bulku“ (v materiáli bez defektov) τ_1 neexistuje. Táto skutočnosť znamená, že všetky vyslané pozitróny anihilujú v defektoch. Tento jav sa nazýva saturovaný záchyt pozitrónov v defektoch. Preto môžeme usúdiť, že vzorky KOC obsahujú veľké množstvo defektov. Druhá doba života τ_2 (doba života pozitrónov v defektoch) indikuje, že sa jedná o dislokácie. Pozitróny zachytené v skrutkovej dislokácii majú dobu života približne 142 ps a v hranovej dislokácií približne 165 ps. Z tabuľky vidíme, že nameraná hodnota sa pohybuje v rozmedzí týchto dvoch hodôt. To znamená, že vzorky obsahujú obidva typy dislokácii. Vzorka EP450 má vyššiu hodnotu τ_2, takže v prípade tejto vzorky je vyššia koncentrácia hranových dislokácii. Doba života τ_3 reprezentuje ďalší typ defektov v materiáli. Táto vysoká doba života poukazuje na výskyt klastrov vakancií, kde priemerný počet vakancií v klastri je 8 až 9. Tieto klastre sú dosť veľké, avšak ich intenzita je menej ako 38 %. Dominantným typom defektu vo vzorkách KOC sú dislokácie s intenzitou nad 60 % a približne 50 % v EP450. Hlavným rozdielom je, že v EP450 približne 15 % pozitrónov anihiluje v bulku. Stredná doba života bola vyčíslená na 200 ps v KOC vzorkách. V vzorke EP450 je táto hodnota oveľa nižšia (176 ps), čo dokazuje, že tento materiál sa očividne líši v chovaní v porovnaní s KOC vzorkami.

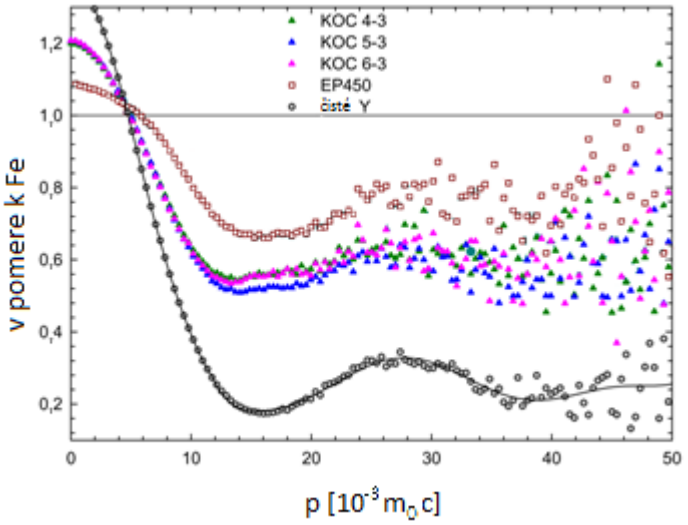
Tabuľka 3. Doby života pozitrónov v KOC a EP450 vzorkách.

Vzorka	τ_1 [ps]	I_1 [%]	τ_2 [ps]	I_2 [%]	τ_3 [ps]	I_3 [%]	τ_{mean} [ps]
KOC4-3	–	–	155(1)	64(1)	282(3)	36(1)	200,7(7)
KOC5-3	–	–	155(1)	66(1)	290(2)	34(1)	200,9(6)
KOC6-3	–	–	156(1)	62(1)	281(2)	38(1)	203,5(6)
EP450	39(8)	15(2)	160(2)	54(1)	269(1)	31(2)	176(1)

Koincidenčné Dopplerové rozšírenie (CDB)

Pomerové krivky z meraní Dopplerovho rozšírenia, ktoré sa vzťahujú na dobre vyžíhané železo, sú znázornené na ***Obrázku 1***. Krivky sú zvýšené v oblasti nízkych momentov ($p < 5 \times 10^{-3}$ m_0c) a znížené v oblasti vysokých momentov ($p > 10 \times 10^{-3}$ m_0c) kvôli záchytu pozitrónov v defektoch. Táto skutočnosť indikuje zvýšenú koncentráciu defektov, čo podporuje výsledky získané z PALS. Pomerová krivka pre čisté ytrium (99,9 %) je taktiež znázornená v ***Obrázku 1***. Krivka má zreteľné údolie v $p \approx 15 \times 10^{-3}$ m_0c, za ktorým nasleduje široké maximum v oblasti $p \approx 28 \times 10^{-3}$ m_0c. Tvar podielovej krivky pre KOC vzorky je podobný ako v prípade čistého ytria, čo dokazuje, že pozoruhodné množstvo pozitrónov anihiluje v blízkosti elektrónov ytria.

Krivka EP450 má iné správanie v oblasti nízkych momentov (od 0 do 6 × 10^{-3} m_0c). Krivka klesá veľmi pomaly a jej počiatočná hodnota je tiež nižšia v porovnaní s KOC vzorkami. Táto skutočnosť je spätá s hustotou dislokácií vo vzorkách.



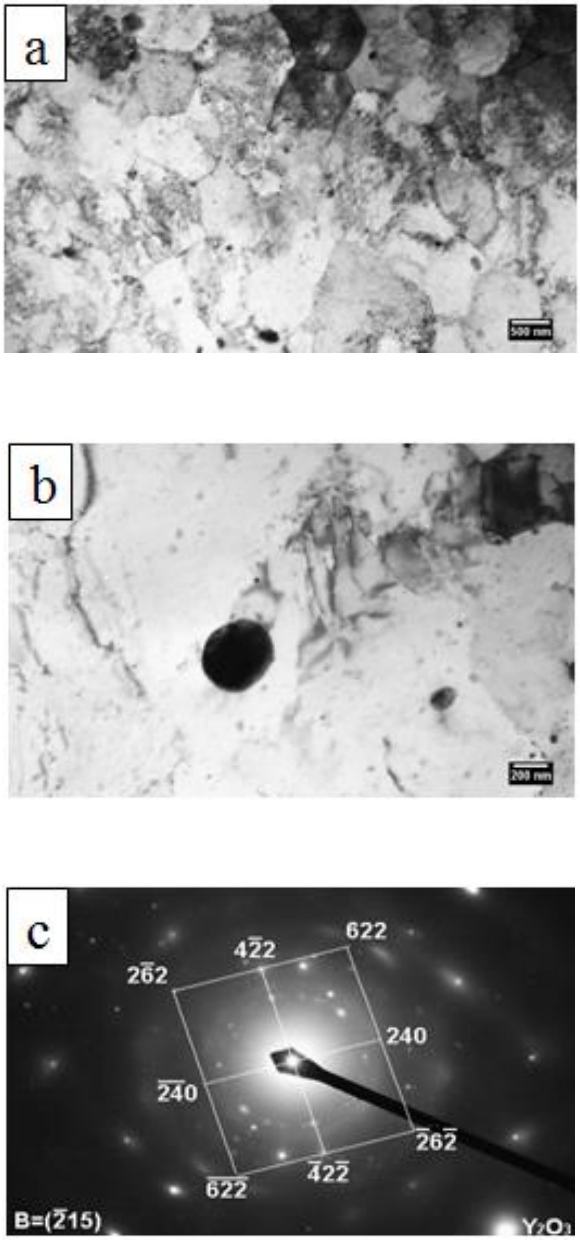
Obrázok 1. Pomerové krivky z meraní Dopplerovho rozšírenia pre KOC, EP450 a čisté ytrium.

Transmisná elektrónová mikroskopia, elektrónová difrakcia (TEM+SAED)

Základná mikroštruktúra KOC vzoriek je veľmi podobná, ako je vidno z ***Obrázku 2, Obrázku 3 a Obrázku 4***. Obrázky ukazujú existenciu polyedrických feritických zŕn, ktoré majú relatívne rovnaké rozmery. Priemerná veľkosť zŕn vo vzorkách 4-3, 5-3 a 6-3 je d_{str} = 550 ± 25 nm, d_{str} = 800 ± 100 nm a d_{str} = 650 ± 40 nm. Taktiež boli pozorované malé globulárne častice, ktorých veľkosť a výskyt bol značne nehomogénny (***Obrázok 2b***). Veľkosť častíc sa pohybovala v rozmedzí 2 až 300 nm, napriek tomu viac než 60 % častíc mala priemer 20 až 40 nm. Elektrónová difrakcia identifikovala tieto častice ako Y_2O_3 (***Obrázok 2c***). Zaujímavosťou je, že vo vzorke 5-3 sa našli dve fázové modifikácie Y_2O_3, a to bcc a fcc. Vo vzorkách KOC4-3 a KOC5-3 boli objavené aj častice nepravidelného tvaru, ktoré precipitujú najmä na hraniciach feritických zŕn. Keď berieme do úvahy chemické zloženie a výsledky z elektrónovej difrakcie, najpravdepodobnejšia sekundárna fáza je $M_{23}C_6$. Analýza taktiež preukázala možnú interakciu medzi dislokáciami a precipitátmi a Y_2O_3 časticami, ako môžeme vidieť z ***Obrázka 3c*** a ***Obrázka 4c***. Zdá sa, že malé ytriové častice sú vtiahnuté do hraníc zŕn, čo je pochopiteľné, keďže hranice zŕn predstavujú záchytné lokality. Lokality v príbuzenstve hraníc zŕn nevykazujú veľkú koncentráciu ytriových častíc. Ytriové častice zachytené na hraniciach zŕn deformujú okolitú štruktúru, čo má za následok vznik dislokácii v ich blízkosti.

Obrázok 5 ukazuje mikroštruktúru EP450. Štruktúra tejto vzorky nemá zrná s ostrými hranami ako v prípade ostatných vzoriek. Napriek tomu vieme identifikovať nehomogénne rozloženie kvázi globulárnych častíc vo feritickej matrici. Boli taktiež identifikované ako častice Y_2O_3 a ich priemer je taktiež silne nehomogénny. Priemer sa pohyboval v rozmedzí 5 až 450 nm, ale takmer 60 % všetkých častíc mali priemer 20 až 40 nm, ako je vidno z ***Obrázka 6***. Odhliadnuc od ytriových častíc boli identifikované aj karbidy $M_{23}C_6$, kde M je zmes Cr, Fe a Mo. Obsah týchto karbidov nie je žiaduci z hľadiska mikroštruktúry a nemá priaznivý efekt na celkové vlastnosti. Z TEM vieme získať ďalšie dôležité informácie, ktoré sú v Tabuľke 4.

Spolu s hodnotami meraní z PALS bude možné stanoviť faktor záchytu pre ytriové častice a defekty.

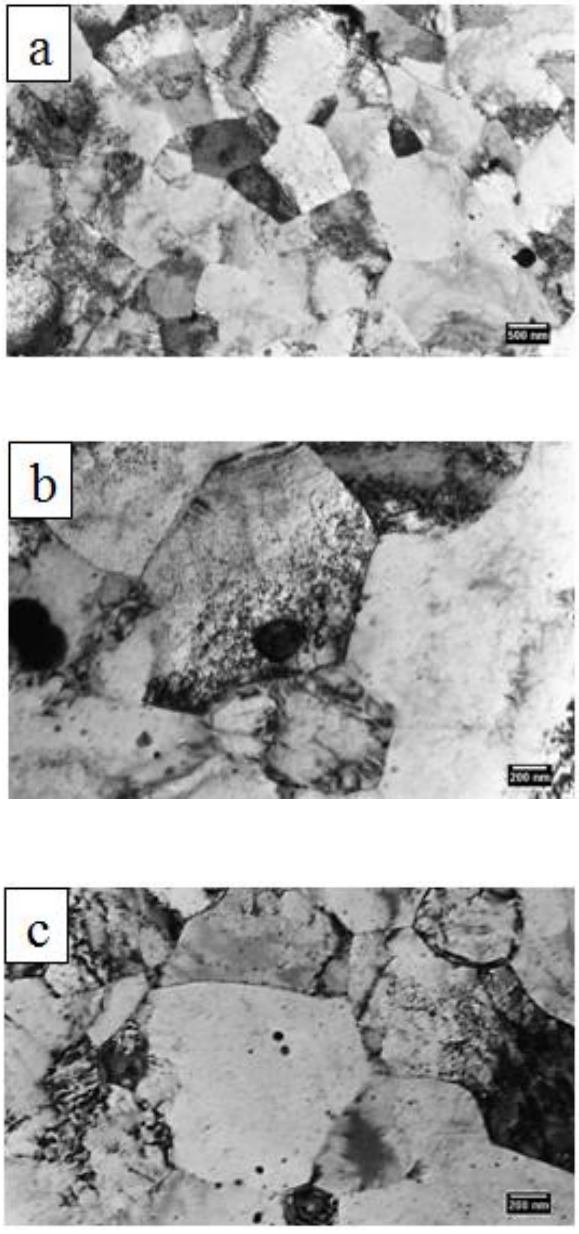


Obrázok 2. TEM snímok materiálu KOC4-3.

a) Snímok mikroštruktúry (svetlé pole).

b) Detail na časticu Y_2O_3.

c)Identifikácia častice Y_2O_3 pomocou elektrónovej difrakcie.

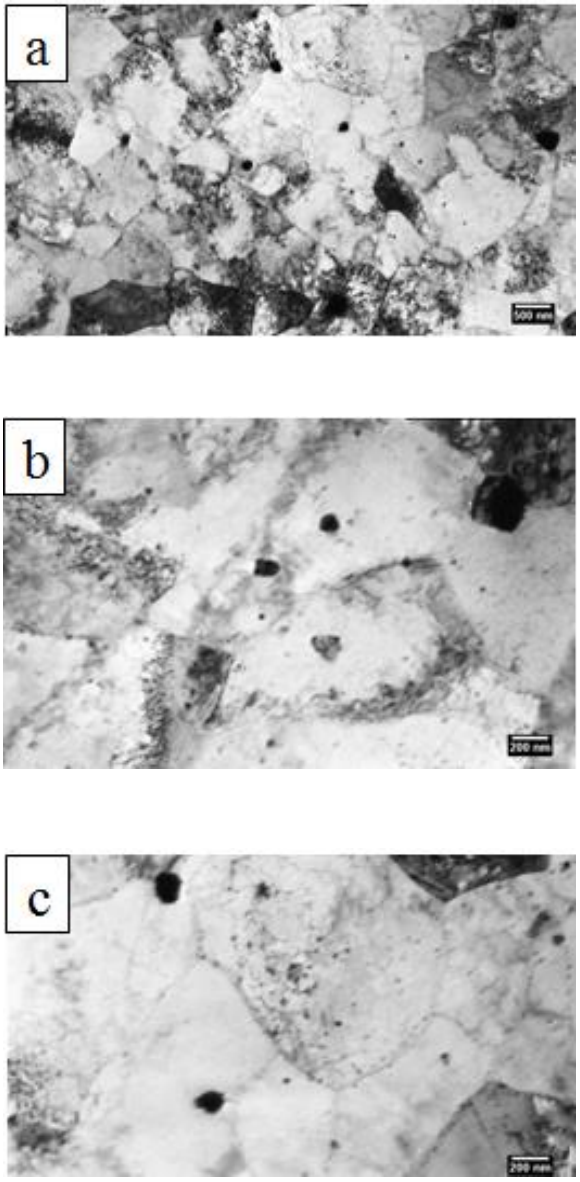


Obrázok 3. TEM snímok materiálu KOC5-3.

a) Snímok mikroštruktúry (svetlé pole).

b) Detail na polyedrické zrno.

c) Interakcia Y_2O_3 častíc s hranicou zrna.

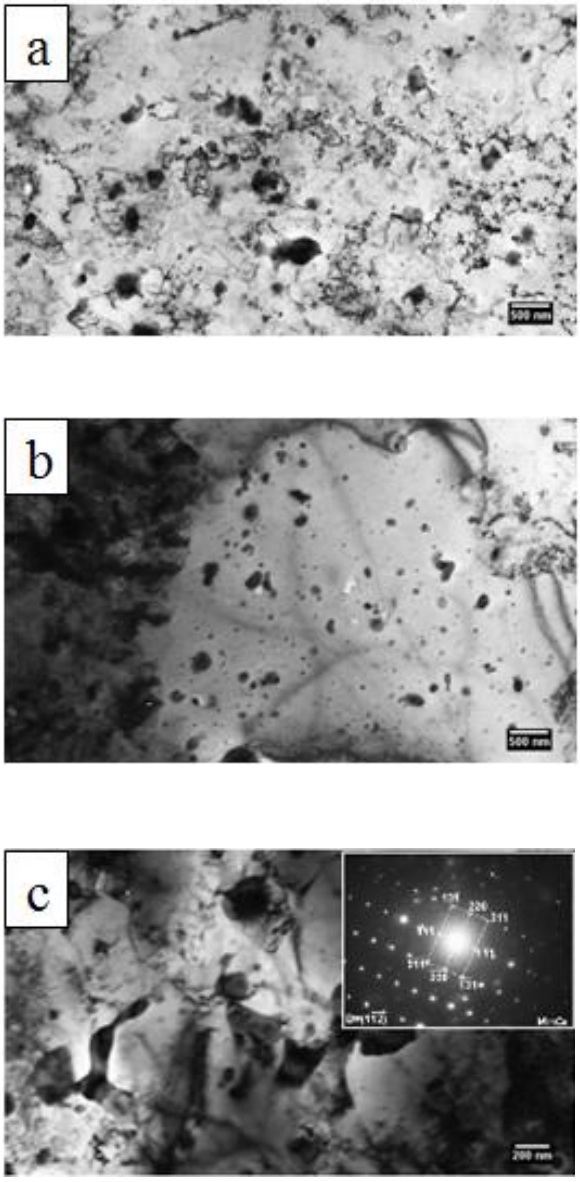


Obrázok 4. TEM snímok materiálu KOC6-3.

a) TEM snímok polyedrického feritického zrna (svetlé pole).

b) Lokalita s nízkou intenzitou Y_2O_3 častíc v matrici.

c) Interakcia Y_2O_3 častíc s hranicou zrna.

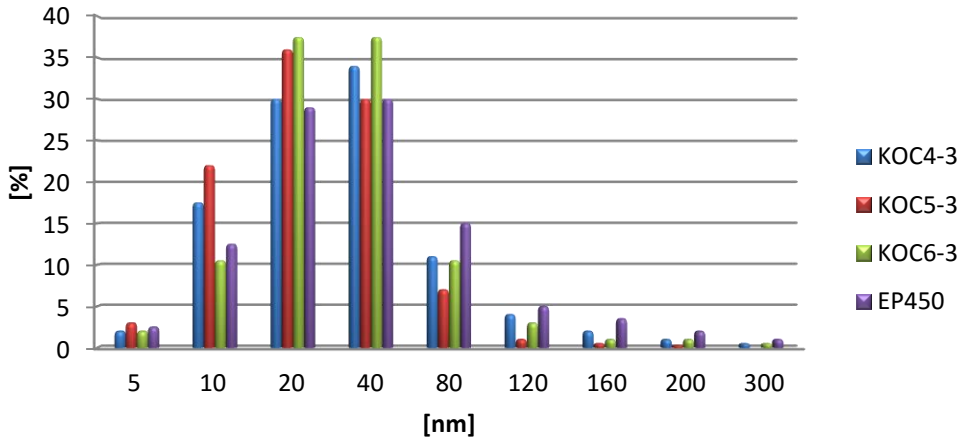


Obrázok 5. TEM snímok materiálu EP450.

a) TEM snímok mikroštruktúry bez ostrých hraníc zŕn.

b) Rozptýlené oxidy Y_2O_3 vo feritickej matrici.

c) Detail na karbid $M_{23}C_6$, ktorý precipituje na hraniciach zŕn.



Obrázok 6. Graf porovnávajúci veľkosť ytriových častíc v skúmaných vzorkách.

Tabuľka 4. Štatistické parametre získané z TEM meraní, kde

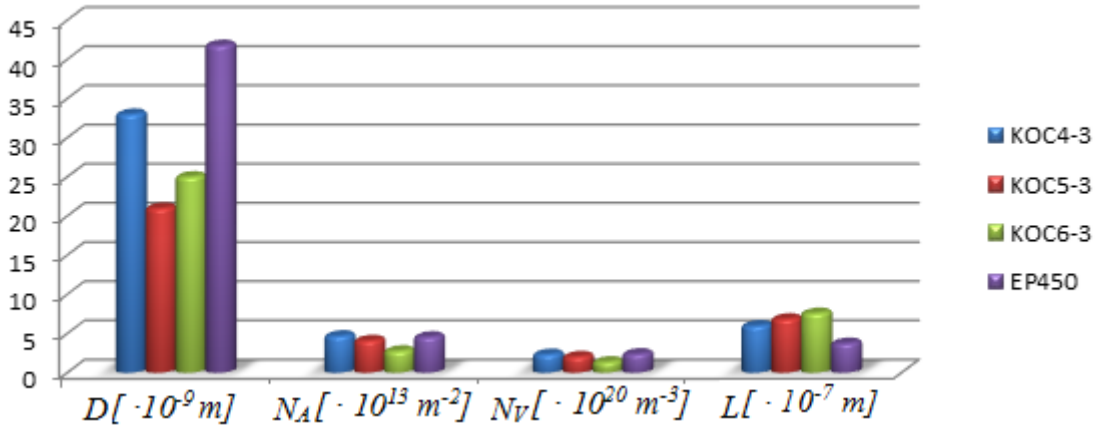
D – priemerná veľkosť častíc,

N_A – počet častíc na jednotku plochy,

N_V – počet častíc na jednotku objemu,

L – vzájomná vzdialenosť medzi časticami.

	D $[\cdot 10^{-9}\ m]$	N_A $[\cdot 10^{13}\ m^{-2}]$	N_V $[\cdot 10^{20}\ m^{-3}]$	L $[\cdot 10^{-7}\ m]$
KOC4-3	33,0 ± 13,3	4,698 ± 17,226	2,348 ± 3,279	5,988 ± 2,745
KOC5-3	21,0 ± 5,1	4,105 ± 3,606	2,056 ± 1,805	6,868 ± 2,707
KOC6-3	25,0 ± 5,2	2,781 ± 2,237	1,389 ± 1,119	7,592 ± 3,079
EP450	41,8 ± 18,9	4,573 ± 3,182	2,407 ± 1,659	3,758 ± 2,179



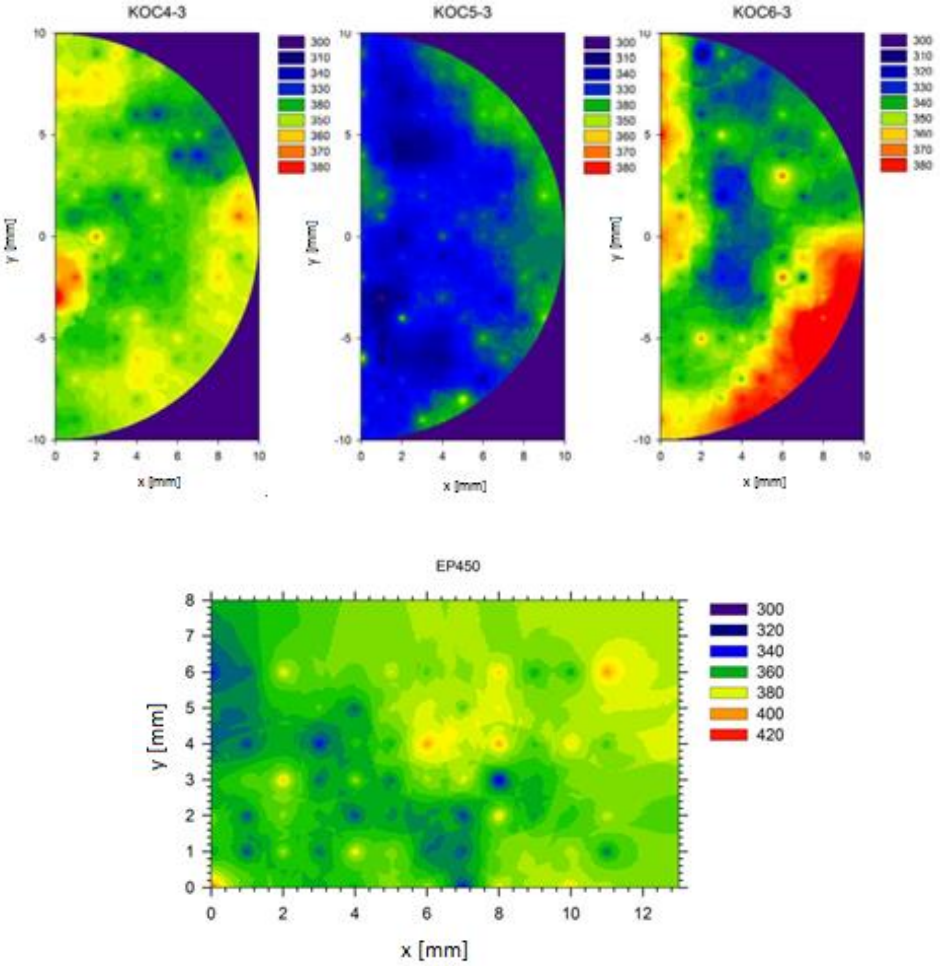
Obrázok 7. Vizuálna prezentácia Tabuľky 4.

Vickersova tvrdosť (HV)

Vickersova tvrdosť vzoriek je znázornená v ***Obrázku 8***. Bol použitý automatický LECO mikrotester na vytvorenie vizuálnej mapy tvrdosti v celom obsahu vzorky. Vzorka KOC5-3 je „mäkšia“ než KOC4-3, ale rozdiely v tvrdosti vrámci obsahu vzoriek sú zanedbateľné. Vo vzorke KOC6-3 môžeme vidieť značné rozhranie, reprezentované červenou farbou, ktoré značí oblasť s najvyššou tvrdosťou. Rozhranie je pravdepodobne spôsobené procesom prípravy, kedy sa valec rezal na menšie časti. Túto oblasť evidujeme a PALS merania budú situované v centre vzorky. Vzorka EP450 je celkovo homogénna až na výnimku ojedinelých červených oblastí v centre vzorky. V tejto oblasti s tvrdosťou okolo 380 HV boli vykonané PALS merania. V porovnaní s KOC vzorkami je tvrdšia, čo podporuje výsledky z PALS pri zvýšenej koncentrácii hranových dislokácii. Priemerné hodnoty Vickersovej tvrdosti sú uvedené v ***Tabuľke 5***.

Tabuľka 5. Priemerné hodnoty Vickersovej tvrdosti v skúmaných vzorkách.

Sample	*HV0.1*
KOC4-3	348 (2)
KOC5-3	328 (1)
KOC6-3	349 (2)
EP450	365 (2)

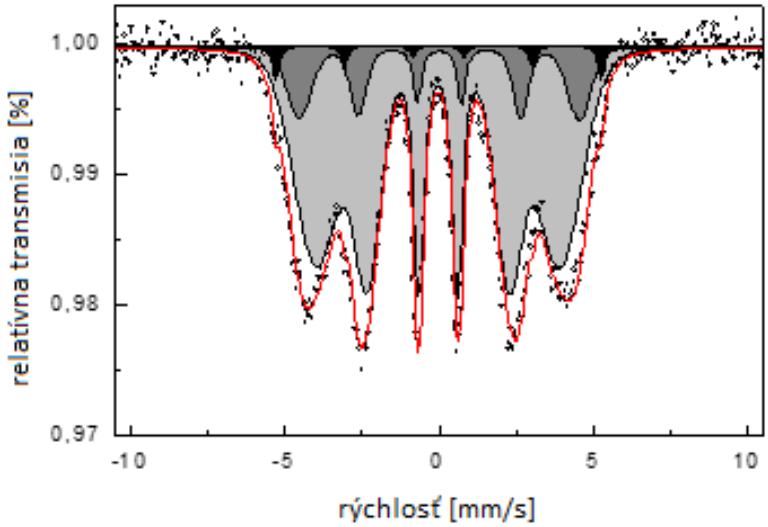


Obrázok 8. Mapa Vickersovej tvrdosti skúmaných vzoriek.

Mössbauerova spektroskopia (MS)

Výsledky z Mössbauerovej spektroskopie vzoriek 4-3, 5-3 a 6-3 sú znázornené na ***Obrázkoch 9***, ***10*** a ***11***. Parametre sú uvedené v ***Tabuľke 6***. Spektrá sa skladajú zo sextetov, ktoré sa v podstate nelíšia od spektier, ktoré zodpovedajú čistému bcc železu. Okrem tejto komponenty môžeme vidieť aj široké asymetrické prvky, ktoré opisujú magnetické vlastnosti materiálov. Použitím fitovacieho softvéru CONFIT bolo možné túto magnetickú komponentu rozložiť do troch komponent hyperjemného poľa. Prvá komponenta ($B_{hf0} \approx 32.7$ T) zodpovedá α-fáze, ktorá je bohatá na železo a neobsahuje takmer žiadne Cr nečistoty v bcc štruktúre. Zvyšné fázy ($B_{hf1} \approx 27$ T, $B_{hf2} \approx 24$ T) popisujú bcc železo so zvýšeným obsahom Cr v matrici v závislosti od strednej hodnoty hyperjemného poľa (B_{hf}).

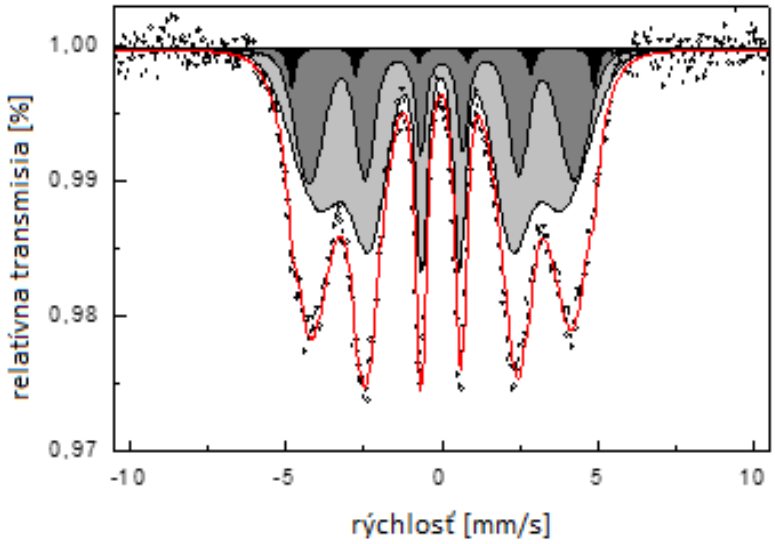
Mössbauerove spektrum vzorky EP 450 je uvedené na ***Obrázku 12*** a parametre v ***Tabuľke 7***. Rozdielom je malá paramagnetická komponenta v strede spektra. Táto komponenta zodpovedá bcc α' fáze, ktorá je bohatá na Cr. Na základe týchto meraní môžeme stanoviť, že α-fáza bohatá na železo tvorí 5 %, bcc železo so zvýšeným obsahom Cr tvorí 94 % a paramagnetická komponenta bohatá na Cr tvorí 1 %.



Obrázok 9. MS spektrum vzorky KOC 4-3.

Čierny sextet reprezentuje bcc Fe, tmavosivý sextet bcc Fe s nižším obsahom Cr.

Svetlosivý sextet bcc Fe s vyšším obsahom Cr.

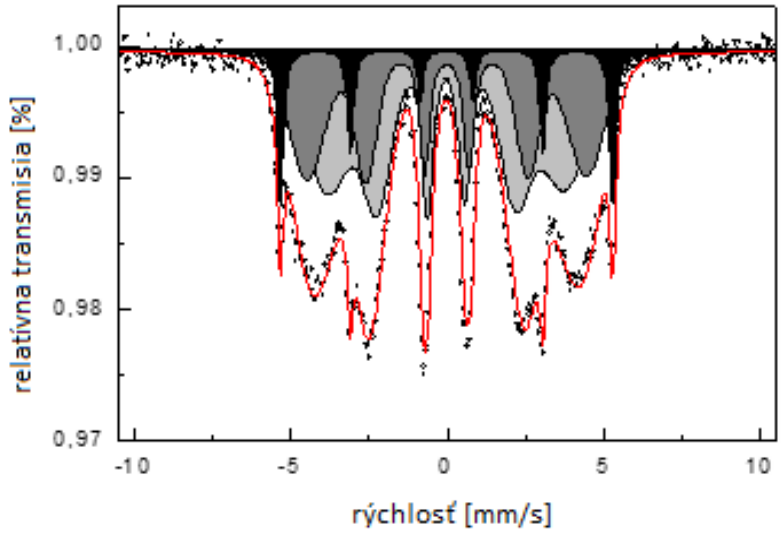


Obrázok 10. MS spektrum vzorky KOC 5-3.

Čierny sextet reprezentuje bcc Fe.

Tmavosivý sextet bcc Fe s nižším obsahom Cr.

Svetlosivý sextet bcc Fe s vyšším obsahom Cr.



Obrázok 11. MS spektrum vzorky KOC 6-3.

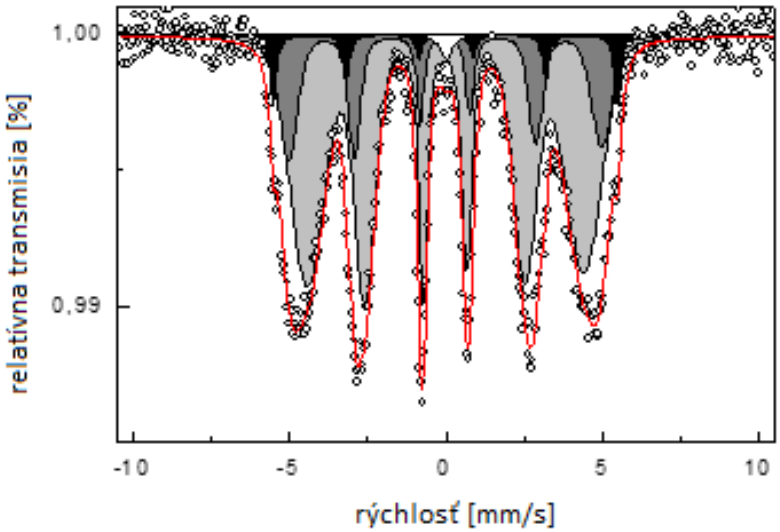
Čierny sextet reprezentuje bcc Fe.

Tmavosivý sextet bcc Fe s nižším obsahom Cr.

Svetlosivý sextet bcc Fe s vyšším obsahom Cr.

Tabuľka 6. Parametre získané z MS spektra pre vzorky KOC 4-3, 5-3, 6-3.

	Component	A_{rel}[%]	IS [mm/s]	B_{hf}[T]	B_{dist} [T]	Γ [mm/s]
KOC 4-3	A	3	-0,01	32,7	–	0,25
	Fe-Cr	16	0,02	28,2	4,8	0,28
	Fe-Cr’	81	-0,03	24,5	9,8	0,28
KOC 5-3	A	3	0,05	30, 1	–	0,25
	Fe-Cr	31	0,01	26,4	5,6	0,33
	Fe-Cr’	66	-0,04	24,1	10,3	0,24
KOC 6-3	A	11	-0,02	32,9	–	0,24
	Fe-Cr	37	-0,01	27,7	7,5	0,30
	Fe-Cr’	52	-0,03	23,5	10,3	0,29



Obrázok 12. MS spektrum vzorky EP 450.

Čierny sextet reprezentuje bcc Fe.

Tmavosivý sextet bcc Fe s nižším obsahom Cr.

Svetlosivý sextet bcc Fe s vyšším obsahom Cr.

Biely singlet reprezentuje fázu bohatú na bcc Cr s malým obsahom Fe.

Tabuľka 7. Parametre získané z MS spektra pre vzorku EP 450.

Component	A_{rel}[%]	IS [mm/s]	B_{hf}[T]	B_{dist} [T]	Γ [mm/s]
α	5	0,00	34,2	–	0,24
Fe-Cr	21	-0,02	31,1	3,8	0,24
Fe-Cr	73	-0,02	27,4	7,6	0,25
α'	1	0,01	–	–	0,48

7.2. Dôležitosť Y_2O_3 častíc

Dôležitosť ytriových častíc preukážem na vzorke ODS Eurofer97 a verzii tejto ocele bez obsahu ytriových častíc. ODS verzia obsahuje navyše 0,3 wt% Y_2O_3. Chemické zloženie je uvedené v ***Tabuľke 8***.

Tabuľka 8. Chemické zloženie vzorky Eurofer97 a ODS Eurofer, ktorá obsahuje 0,3 wt% Y_2O_3.

Prvok	Cr	W	Mn	Ta	V	Si	N	C	Co	P	S
wt%	9,25	1,1	0,4	0,07	0,2	0,005	0,06	0,105	0,006	0,005	0,005

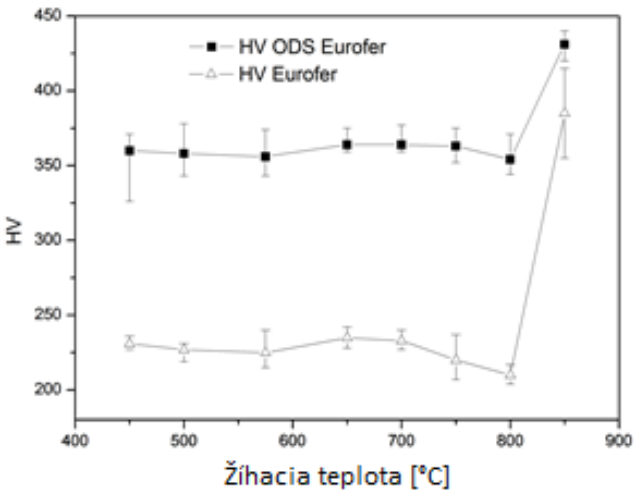
Experiment pozostával s nasledujúcich krokov:

- Posúdenie počiatočnej tvrdosti.
- Žíhanie vzoriek do teploty 900 °C a porovnanie zmien tvrdosti.
- CDB a PALS merania.

Vzorky sme žíhali v rozmedzí teplôt 400 až 900 °C. Žíhanie na danej teplote trvalo päťdesiat minút a bolo zakončené kalením vo vode izbovej teploty. Vrstva oxidov, ktoré sa vytvorili na povrchu bola odstránená 10 % roztokom Nitalu.

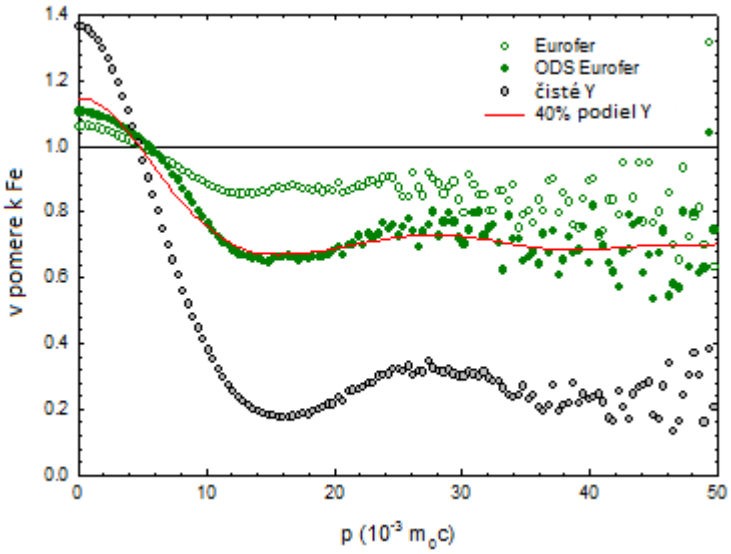
Obrázok 13 prezentuje Vickersovu tvrdosť ako funkciu žíhacej teploty. Eurofer vykazuje približne konštantnú tvrdosť až do 575 °C. Mierne zvýšenie môžeme pozorovať v oblasti teplôt 575 až 650 °C, v ktorej dochádza k difúzii legujúcich prvkov. Po prekročení 700 °C sa tvrdosť rázne zníži a dosiahne minimum pri 800 °C. Toto zjemnenie môže byť spôsobené zhrubnutím a precipitátov, čo má za následok konverziu temperovaného martenzitu na ferit so zhrubnutým zrnom. Avšak po prekročení 800 °C sa tvrdosť výrazne zvýši. Môže to byť vysvetlené predpokladom, že žíhacia teplota a následné schladenie bolo postačujúce na vytvorenie martenzitickej fázy s vysokou koncentráciou dislokácii [27].

Môžeme vidieť, že vzorka ODS Eurofer je oveľa tvrdšia, než základný Eurofer, čo je zapríčenené spevňujúcimi časticami Y_2O_3. Napriek tomu, závislosť tvrdosti od teploty materiálu ODS Eurofer je v dobrej korelácii so základným materiálom. Podobne ako v Euroferi sa tvrdosť po žíhaní taktiež zvýšila aj v ODS Euroferi po žíhaní nad 800 °C, ale v menšej miere kvôli počiatočnej vyššej tvrdosti.



Obrázok 13. Vickersova tvrdosť ako funkcia žíhacej teploty vzoriek for Eurofer a ODS Eurofer. Súvislé čiary medzi bodmi predstavujú len zrakovú pomôcku.

Pomerové krivky z Dopplerovho rozšírenia pre vzorky v základnom stave sú znázornené v ***Obrázku 14***. Krivky sú zvýšené v oblasti nízkych momentov ($p < 5 \times 10^{-3}$ m_0c) a znížené v oblasti vyšších momentov ($p > 10 \times 10^{-3}$ m_0c) kvôli záchytu pozitrónov v defektoch. Tento záchyt je značnejší v ODS Euroferi, čo značí vyššiu koncentráciu defektov vo vzorke. Krivka popisujúca Eurofer je pomerne plochá v oblasti vyšších momentov ($p > 10 \times 10^{-3}$ m_0c), čo značí, že pozitróny anihilujú s elektrónmi železa. Na druhej strane, v oblasti vysokých momentov ODS Euroferu krivka plochá nie je, čo naznačuje, že časť pozitrónov anihiluje v blízkosti Y_2O_3 častíc.

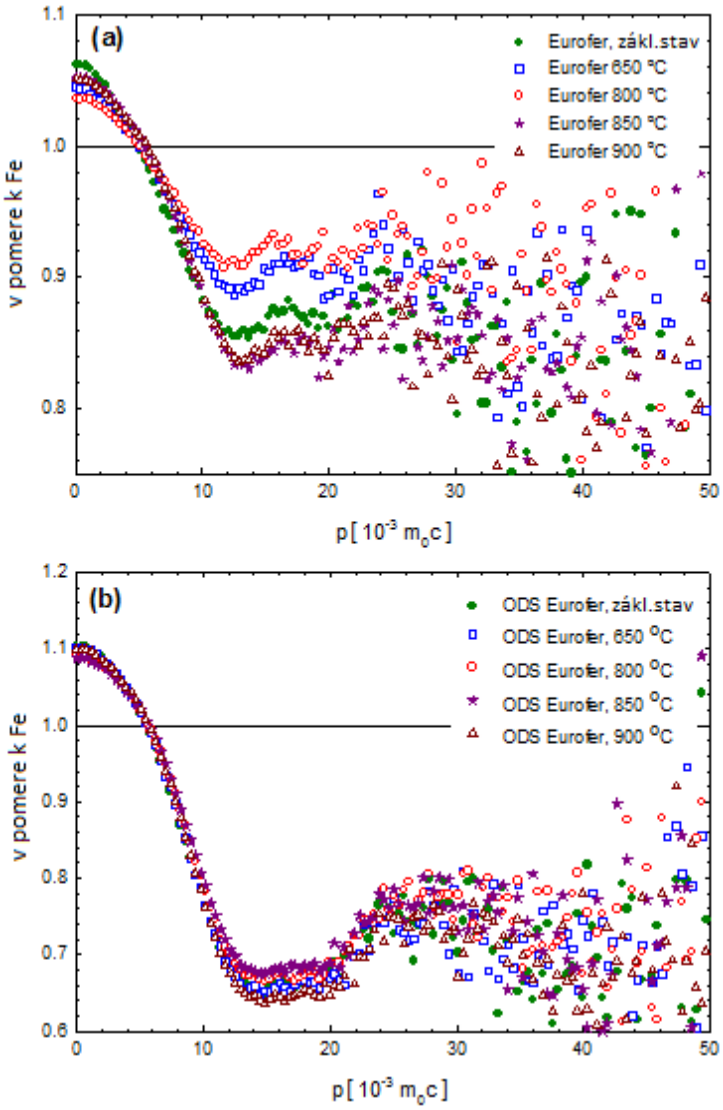


Obrázok 14. Podielové krivky (vzťahujúce sa k dobre vyžíhanému čistému železu) pre Eurofer a ODS Eurofer v základnom stave. V obrázku sa nachádza aj podielová krivka pre čisté ytrium (99,9 %) a plná čiara popisuje 40 % podiel pozitrónov, ktoré anihilujú s elektrónmi ytria.

Krivka pre čisté ytrium má podobný priebeh ako krivka pre ODS Eurofer. Krivka popisujúca 40 % podiel pozitrónov anihilujúcich s elektrónmi ytria je v dobrej korelácii s krivkou ODS Euroferu, najmä v oblasti vysokých momentov $p > 10 \times 10^{-3}$ m_0c. Z tohto vyplýva, že približne 40 % elektrónov anihiluje s elektrónmi ytria. Pozitróny sa pravdepodobne

zachytávajú v defektoch v prostredí, ktoré je bohaté na ytrium. Spomínané defekty sú s veľkou pravdepodobnosťou objemové defekty na rozhraniach medzi Y_2O_3 časticami a matricou.

Podielové krivky pre vzorky pri rôznych žíhacích teplotách sú na ***Obrázku 15a*** a ***15b***.

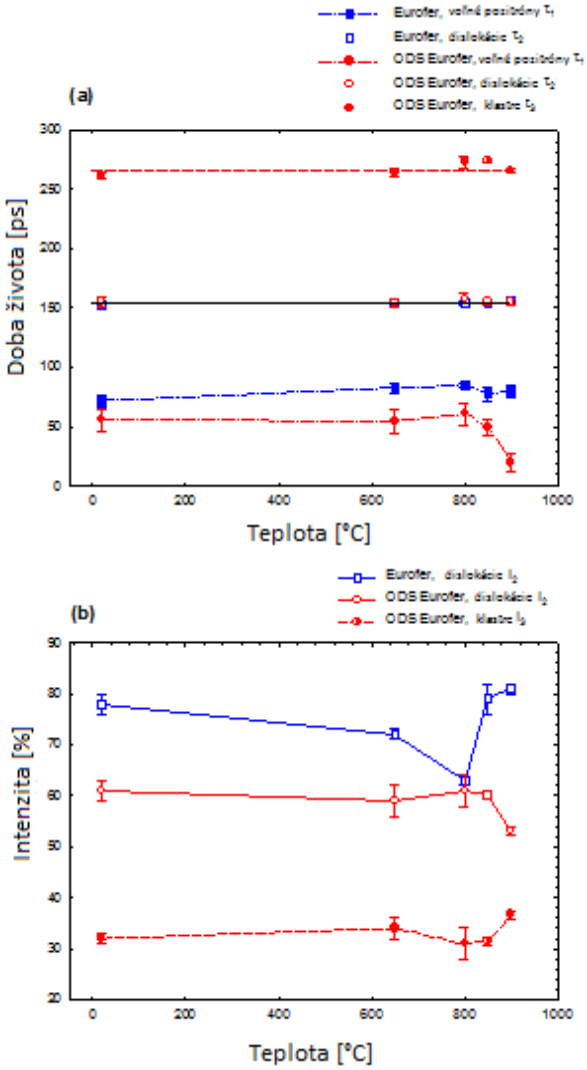


Obrázok 15. Podielové krivky Euroferu (a) a ODS Euroferu (b) pri rôznych žíhacích teplotách.

V prípade Euroferu sa maximálna hodnota krivky v oblasti nízkych momentov, ktorá popisuje príspevok pozitrónov, ktoré anihilujú s valenčnými elektrónmi s nízkym momentom hybnosti, postupne klesá so zvyšujúcou sa žíhacou teplotou až do 800 °C. To značí vyžíhanie defektov a obnovu štruktúry. Avšak pri teplote 850 °C sa príspevok pozitrónov anihilujúcich s valenčnými elektrónmi opäť zvýšil, čo značí formovanie nových defektov v štruktúre. V prípade ODS Euroferu sa krivka v oblasti nízkych momentov výrazne nemení do 650 °C. Po prekročení tejto teploty dochádza k vyžíhaniu defektov a pri 900 °C opäť dochádza k formácii defektov. Tento priebeh je podobný aj u základného materiálu Euroferu, len hodnoty sú posunuté k vyšším teplotám. Preto ODS Eurofer má vyššiu stabilitu mikroštruktúry pri vysokých teplotách než Eurofer, čo je spôsobené ytriovými časticami.

Výsledky z PALS sú uvedené na ***Obrázku 16***. Spektrum doby života pozitrónov Euroferu sa skaldá z dvoch komponentov: príspevok voľných elektrónov s dobou života $\tau_1 < 100$ ps

a komponentu s dobou života $\tau_2 \approx 155$ ps, čo sa zhoduje s dobou života dislokácii v železe [2, 29]. So zvyšujúcou sa teplotou sa intenzita I_2 znižovala až do 800 °C kvôli vyžíhaniu defektov. V ODS Euroferi sa nachádzajú aj väčšie defekty, ktoré pozostávajú v priemere zo štyroch vakancií. Môžeme zhrnúť, že výsledky z PALS podporujú výsledky z CDB a HV.



Obrázok 16. Výsledky z PALS:

a) komponenty doby života pozitrónov,

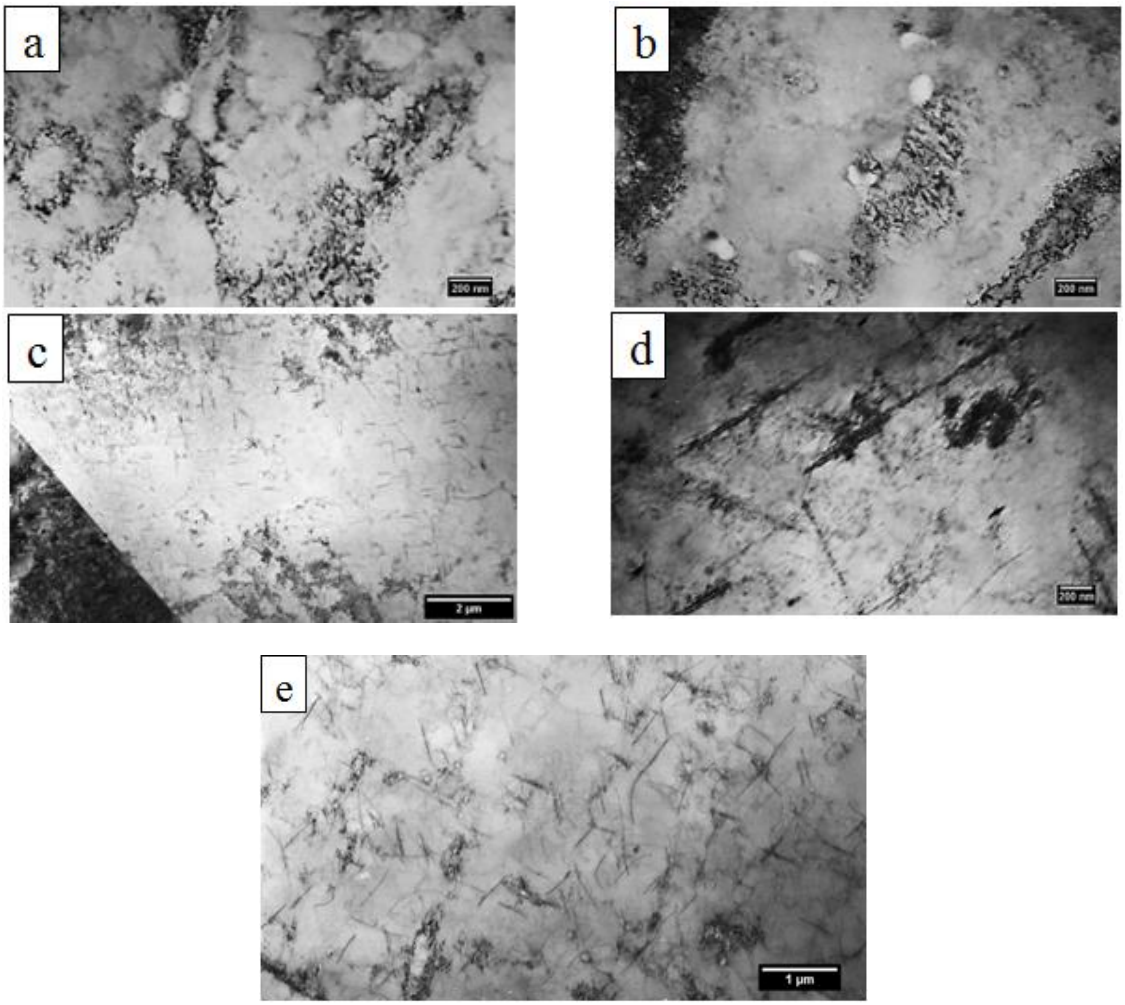
b) intenzity I_2, I_3 komponent, ktoré predstavujú záchyt pozitrónov v defektoch ako funkcia žíhacej teploty.

7.3. Héliom implantovaná vzorka ODS EP450

Obrázok 17 reprezentuje štruktúru héliom implantovanej vzorky EP450. Z tohto obrázku môžme vidieť, že implantačný process značne narušil mikroštruktúru. Pred implantáciou mala väčšina ytriových častíc veľkosť 20 až 40 nm. Po implantácii sa táto veľkosť znížila približne na polovicu a množstvo častíc na jednotku plochy sa taktiež znížilo. Vzájomná vzdialenosť medzi časticami sa zvýšila. Z toho je zrejmé, že implantačný process znížil množstvo ytriových častíc vo vzorke. Vo vzorke sa vytvorili aj ihličkovité častice vo feritickej matrici (***Obrázok***

17c, d, e). Zo správania sa týchto častíc, predpokladáme formovanie koherentných legujúcich elementov, ktoré sa zlúčili pod vplyvom implantačného procesu. V ***Tabuľke 9*** sú uvedené TEM parametre vzoriek pred a po implantácii.

PALS merania boli vykonané v BGSU pomocou vyhodnocovacieho softvéru PATFIT88'. Kvôli použitiu iného modelu sú hodnoty odlišné od výsledkov dosiahnutých v Prahe. Táto skutočnosť však neznamená, že nemôžme postupovať vo vyhodnocovaní. Treba len brať do úvahy získané výsledky.



Obrázok 17.

a) Mikroštruktúra vzorky EP450 ODS po héliovej implantácii.

b) Občasný výskyt Y_2O_3 častíc.

c) Všeobecný náhľad na ohličkovité častice vo feritickej matrici.

d) Detail na ihličkovité častice.

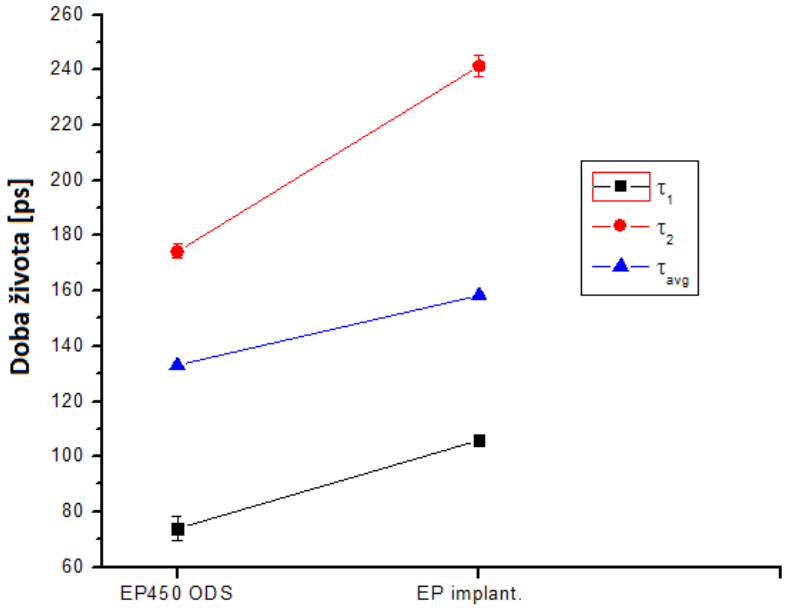
e) Preferenčná orientácia častíc v {211} habitovej rovine vo ferite.

Tabuľka 9. Štatistické parametre vzorky EP450 ODS pred a po implantácii hélia, kde D – stredná veľkosť častíc, N_A – počet častíc na jednotku plochy, N_V – počet častíc na jednotku objemu, L– vzájomná vzdialenosť medzi časticami.

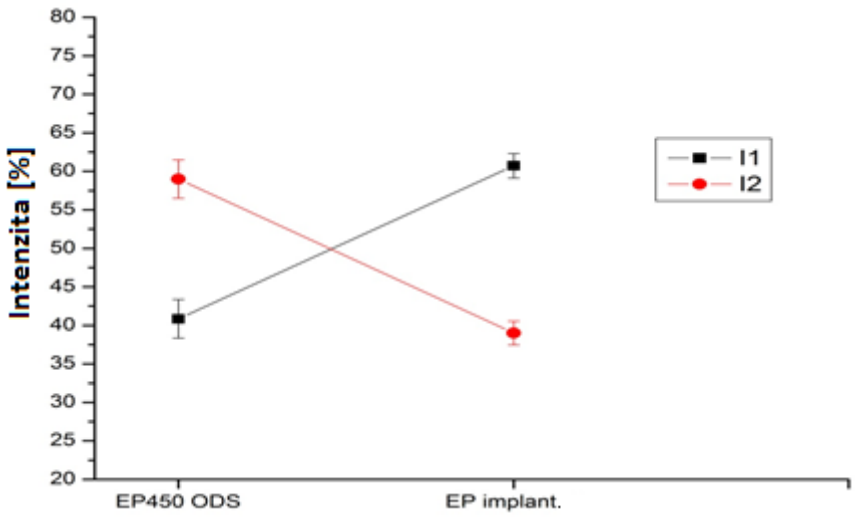
vzorka	***Štatistické parametre***			
	D [$\cdot 10^{-9}$ m]	N_A [$\cdot 10^{13}$ m]	N_V [$\cdot 10^{20}$ m]	L [$\cdot 10^{-7}$ m]
Základný stav	41,8 ± 18,9	4,573 ± 3,182	2,407 ± 1,659	3,758 ± 2,179
Implantovaný stav	24,0 ± 8,6	1,864 ± 0,985	0,932 ± 0,492	8,958 ± 4,023

Na ***Obrázku 18*** a ***19*** sú uvedené doby života pozitrónov a intenzity pred a po héliovej implantácii. Rozdiely v dobách života a ich intenzitách sú očividné. Po implantácii sa doba života pozitrónov zvýšila nad 240 ps, avšak intenzita tejto komponenty sa znížila na 40 %. Z toho vyplýva, že menšie defekty sa zlúčili do väčších defektov, ktoré ďalej ovpyvňujú mikroštruktúru. Existencia veľkých defektov v materiáli nie je žiadúca a je zrejmé, že héliová implantácia podporuje rast defektov. Stredná doba života vzrástla o 20 ps, takže nie je možné, že by došlo len k zmene pomeru doba života/intenzita, ale nasvedčuje to reálnej zmene mikroštruktúry, ktorá bola zaznamenaná aj metódou TEM sformovaním ihličkovitých častíc.

Héliová implantácia teda predstavuje efektívny nástroj na vytváranie defektov v ODS oceliach. Na rozdiel od ODS ocelí, štúdie ohľadom FM ocelí bez ytriových častíc [30] odhalili nepatrné zmeny v dobách života a intenzitách komponent.



Obrázok 18. Doby života pozitrónov v EP 450 ODS pred a po implantácii héliom.



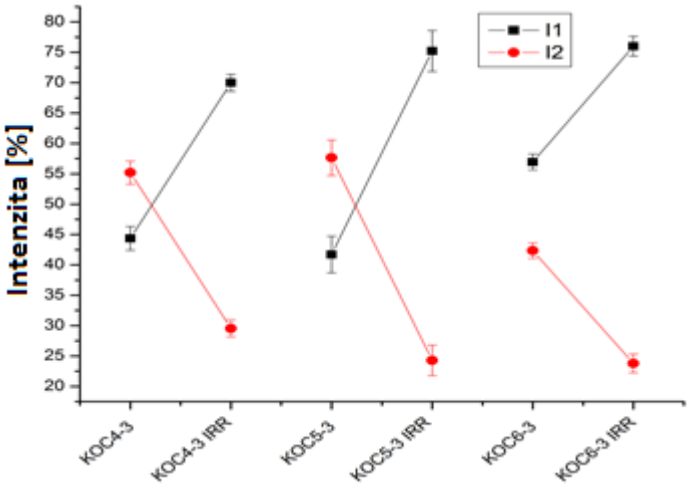
Obrázok 19. Intenzita komponentov τ_1 a τ_2 pred a po implantácii héliom vo vzorke EP 450 ODS.

7.4. Gama irradiated KOC 4-3, 5-3 and 6-3

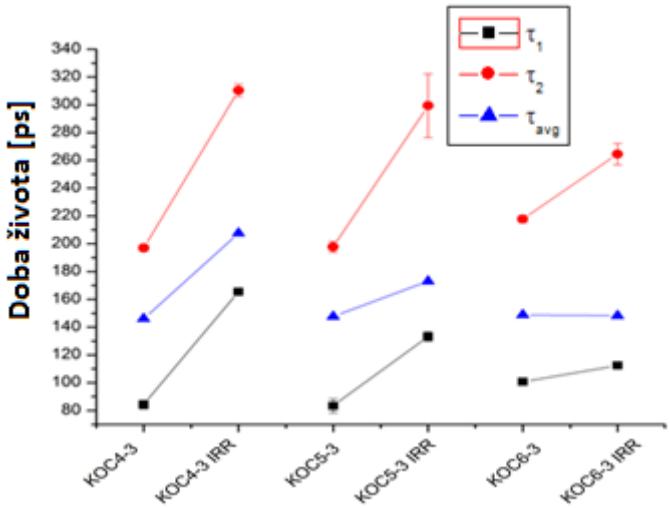
Obrázok 20 a ***Obrázok 21*** reprezentujú výsledky získané z metódy PALS. Použili sme fitovací program PATFIT88' na vyhodnotenie nameraného spektra. Komponenty predstavujúce defekty τ_2 sú vo všetkých vzorkách v rozmedzí 197 až 217 ps. Táto doba života zodpovedá di-vakanciám, v ktorých anihilujú pozitróny vo všetkých troch vzorkách. Intenzita týchto defektov je 55 až 57 % vo vzorkách KOC4-3 a 5-3, zatiaľ čo vo vzorke KOC6-3 je to len 42 % a intenzita I_1 je oveľa vyššia v porovnaní so zvyšnými vzorkami. Vzorka KOC6-3 obsahuje oveľa menej defektov v základnom stave než predchádzajúce vzorky. Z TEM bolo vidieť, že vo vzorke sa nachádzajú malé defekty- dislokácie. Všeobecne je uznávané, že dislokačná čiara predstavuje len plytkú pascu pre pozitróny. Pozitróny difundujú do materiálu, kým nenájdu vakanciu, ktorá je pripojená k dislokácii, a v nej anihilujú. Zo snímkov TEM sme videli, že dislokácie sa nachádzajú v blízkosti Y_2O_3. Z toho usudzujeme, že pozitróny difundujú do di-vakancii (z hodnôt τ_2), ktoré sú pripojené k dislokáciam, ktoré sú v blízkosti Y_2O_3 častíc. Redukovaná doba života vo všetkých vzorkách sa pohybovala v rozmedzí 83 ažc100 ps a je v silnej väzbe s hodnotou τ_2 kvôli fitovaciemu procesu. Stredná doba života vo všetkých vzorkách bola okolo 147 ± 1ps pred ožarovaním gama lúčmi.

Po gama ožarovaní vidíme značné zmeny v dobe života pozitrónov. Obidve doby života rázne vzrástli. Doba života τ_2 indikuje sformovanie veľkých klastrov vakancií vo vzorkách KOC4-3, 5-3 a klastre 4-vakancií vo vzorke KOC6-3. Po ožiarení sa intenzita I_2 znížila pod 30 % vo všetkých vzorkách. Intenzita I_1 naopak vzrástla nad 70 %. Gama ožarovanie teda spôsobilo väčšie defekty s niššou intenzitou. Vzorka KOC6-3 vykazuje menej defektov, čo značí väčšiu odolnosť voči ožiareniu.

Hlavným rozdielom v tejto vzorke je obsah 0,6 wt% hafnia namiesto zirkónu. V štúdii [31] implantovali hafniové ióny do fólii vyrobených z 9 wt% Cr feritických ocelí za účelom skúmania efektu hafnia na kinetiku precipitácie na hraniciach zŕn. Bolo zistené, že implantované hafniové ióny zemedzujú vzniku $M_{23}C_6$ karbidov. V našom prípade môžeme uvažovať podobný priebeh. Namiesto $M_{23}C_6$ karbidov vznikajú precipitáty MX, ktoré zvyšujú koncentráciu chrómia v matrici a zlepšuje medzikryštalickú odolnosť materiálu voči korózii [32].



Obrázok 20. Redukovaná doba života (τ_1), v defektoch (τ_2) a stredná doba života (τ_{avg}).



Obrázok 21. Intenzity jednotlivých komponent dôb života I_1, I_2.

8. SÚHRN VÝSLEDKOV A NOVÝCH POZNATKOV, ZÁVERY PRE PRAX A ĎALŠÍ ROZVOJ VEDNEJ DISCIPLÍNY

Závery zodpovedajú cieľom tejto dizertačnej práce, ktoré boli uvedené na začiatku. Závery boli stanovené na základe nameraných dát a metodologických postupov, ktoré boli uvedené v práci.

- **Určiť počiatočné vlastnosti skúmaných materiálov pomocou nedeštruktívnych a deštruktívnych techník.**

Nedeštruktívne metódy testovania materiálov sú hodnotnými nástrojmi na skúmanie materálov bez ich poškodenia. Popri nedeštruktívnych metódach bola použitá aj metóda TEM, na ktorú bolo nutné zhotoviť fólie a teda poškodiť vzorky. Boli však získané cenné informácie a neboli plánované žiadne ďalšie metódy skúmania. Týmito metódami sme určili počiatočné podmienky skúmaných materiálov, podľa ktorých sme mohli sledovať zmeny po héliovej implantácii a gama ožiareniu. Metódy PALS a CDB dodali informácie o type defektov vo

vzorkách a ich intenzitách, HV určila tvrdosť materiálov, MS určila fázy vzniknuté počas tepelného a mechanického spracovania. TEM slúžila ako vizuálny sprievodca mikroštruktúrou. Spolu dokázali tieto metódy verne popísať zmeny v mikroštruktúre skúmaných vzoriek.

- **Skúmať rolu disperzných častíc ytria v mikroštruktúre.**

Časť tejto práce bola venovaná dôležitosti ytriových častíc na vlastnosti ferito-martenzitických ocelí. Bolo dokázané, že častice ytria výrazne ovplyvňujú mikroštruktúru formavaním lokalít, v ktorých sa môžu cielene vytvárať defekty. Ytriové častice taktiež posilňujú tvrdosť ocelí. PALS a CDB štúdie dokázali, že základný material Eurofer97 obsahuje najmä dislokácie. ODS Eurofer obsahujúci ytriové častice obsahuje naviac klastre vakancií, ktoré súvisia hlavne s týmto legujúcim prvkom. Teplotná závislosť vzniku týchto defektov bola preukázaná v obidvoch materiáloch a identifikovali sme fázovú premenu, pri ktorej vzniká martenzit. V prípade ODS Euroferu táto premena vzniká pri vyšších teplotách. Z toho vyplýva, že ODS Eurofer je stabilnejší pri vysokých teplotách než verzia tejto ocele bez ytriových častíc, čo je späté práve s prítomnosťou tohto prvku, ktorý zadržiava dislokácie.

- **Porovnať efekt héliovej implantácie a ožiarenie gama lúčmi.**

Héliová implantácia je často používaným nástrojom za účelom indukovania defektov. Niekoľko prác tento jav popisuje, aj keď TEM snímky nie sú časté kvôli obtiažnej príprave vzoriek. Zo snímkov uvedených v tejto práci bolo možné vidieť zmeny v mikroštruktúre, pri ktorej vznikli ihličkovité častice. Ako ukážkovú vzorku sme použili material EP 450 ODS.
Vzorky KOC boli ožiarené gama lúčmi pomocou veľmi silného kobaltového zdroja. Vzorky KOC4-3 a KOC5-3 majú veľmi podobné vlastnosti, čo sa týka typu defektov a koncentrácií. Tretia vzorka KOC6-3, ktorá ako jediná postrádala zirkón a obsahovala hafnium, vykazuje rozdielne vlastnosti v počiatočnom stave a taktiež po ožarovaní. Túto zvýšenú odolnosť pripisujeme hafniu, ktorý do istej miere zabraňuje vzniku karbidu $M_{23}C_6$ a namiesto toho vytvára karbidy hafnia, ktoré majú priaznivý efekt na odolnosť materiálu.
Vo vzorkách boli spôsobené defekty rôznymi mechanizmami a použiteľnosť gama ožiarenia bude bližšie popísaná v nasledujúcom bode.

- **Určiť vhodnosť gama radiácie ako nástroja na vytváranie defektov.**

Práca preukázala nepreskúmanú metódu indukovania defektov v materiále. Silný zdroj gama žiarenia a dostatočný čas ožarovania dokázali stimulovať vznik značných defektov v mikroštruktúre, pomocou sekundárne vyrazených atómov. Gama žiarenie nekontradiktuje pozitrónovým meraniam ani TEM, keďže nevznikajú žiadne neželané vedľajšie produkty v porovnaní s ožarovaním neutrónmi. V budúcnosti by sme však chceli porovnať tieto dve ožarovacie techniky. A predsa veríme, že gama ožarovanie ocelí by mohlo byť nápomocným nástrojom tvorby defektov, ktorý postráda nevýhody tradičného ožarovania neutrónmi.

Prínos tejto práce spočíva v myšlienke alternatívnej metódy indukovania defektov. Bolo by prospešné, ak by vzrástol záujem o túto metódu, ktorý by poskytol simulácie tohto javu a stanovil mieru poškodenia materiálov.

Táto práca poskytla prehľad reaktorov Gen IV a ich prínosu k nadchádzajúcemu vývoju jadrového priemyslu. Ako už bolo spomínané, väčšina obmedzení spočíva v limitáciách konštrukčných materiálov a ďalšie vylepšenia budú potrebné na to, aby sme ich prekonali.

Môžeme povedať, že dopyt po elektrickej energii bude v nadchádzajúcom období stále aktuálny. Je zrejmé, že jadrová energetika bude prispievať do energetického mixu vďaka jej prevádzkovej stabilite. Avšak, ak chceme zabezpečiť bezpečnejšiu prevádzku a tak zvýšiť pozitívnu verejnú mienku k energii, získanej z atómov, aj jadrové zariadenia musia napredovať. Tento zámer môžeme dosiahnuť novou generáciou jadrových elektrární.

POUŽITÁ LITERATÚRA

[1] The Economist Intelligence Unit. 2015. www.eiu.com/industry/Energy

[2] MANSUR, L.: Materials needed for fusion, Generation IV fission reactors and spalation neutron souces-similarities and differences, J. Nucl. Mater., vol. 329-333, 2004, pp. 166.

[3] CORWIN, W. R.: U.S. Generation IV Reactor Integrated Materials Technology Program, Nucl. Eng. Technol., vol. 38, 2006, pp. 591.

[4] US DOE Nuclear Energy Advisory and the Generation IV International Forum. 2013. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems. http://www.gen4.org/PDFs/GenIVRoadmap. pdf.

[5] NIKITINA, A. A. et al.: Development Of ODS ferritic–martensitic steels for innovative nuclear fast breeder reactors structural materials for innovative nuclear systems. In: Workshop proceedings Karlstuhe, 2007.

[6] AGEEV, V. S. et al.: R&D Of ODS Steels for fuel pin claddings of fast neutron reactors, International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles. In: International conference on fast reactors and related fuel cycles, 2009.

[7] LINDAU, R. et al.: Influence of helium on impact properties of reduced activation ferritic/martensitique Cr-steels. J. Nucl. Mater, vol. 271-272, 1999, pp. 450.

[8] KLUEH, R. L., ALEXANDER, D. J.: Neutron irradiation effect on the ductile-brittle transition of ferritic-martensitic steel. Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, 2003.

[9] FUJITA, N., MATSUURA, CH., KAZUHIKO, S.: Irradiation-enhanced corrosion of carbon steel in high temperature water in view of a cell formation induced by γ-rays. Rad. Phys. and Chem., vol. 58, 2000, pp. 139.

[10] DAUB, K., et al.: Gamma-radiation-induced corrosion of carbon steel in neutral and mildly basic water at 150 °C. Corrosion Science, vol. 53, 2011, pp. 11.

[11] CAPOBIANCO, G. et al.: Passive films on stainless steels after gamma-ray irradiation, as studied by electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion Science, vol. 35, 1993, pp. 35.

[12] KNAPP, Q. W., WREN, J. C.: Film formation on type-316L stainless steel as a function of potential: Probing the role of gamma-radiation. Electrochimica Acta, vol. 80, 2012, pp. 90.

[13] SLUGEŇ, V. et al.: German and Russian irradiated reactor pressure vessel steels from PAS point of view, In: Proceedings of the 41st Polish Seminar on Positron Annihilation, Lublin, 2013.

[14] PECKO, S. et al.: Positron annihilation lifetime study of JRQ and JPA irradiated and annealed reactor pressure vessel steels, In: Positron Studies of Defects, 2014.

[15] SLUGEŇ, V., SOJAK, S., EGGER, W.: Long-term irradiated WWER reactor pressure vessel steels studied by PALS techniques, In: ISTC NIKIET-2014 : Third International

Scientific and Technical Conference "Innovative Designs and Technologies of Nuclear Power", 2014.

[16] SABELOVÁ, V., et al.: Characterization of helium implanted Fe-Cr alloys by means of positron annihilation methods. J. Nucl. Mater., vol. 450, 2014, pp. 54.

[17] PECKO, S., SOJAK, S., SLUGEŇ, V.: Advanced investigation of irradiated and hydrogen implantation damaged German RPV steels from PALS point of view, In: ISTC NIKIET-2014 : Third International Scientific and Technical Conference "Innovative Designs and Technologies of Nuclear Power", 2014.

[18] PECKO, S., SOJAK, S., SLUGEŇ, V.: Využitie iónovej implementácie pri výskume radiačného skrehnutia reaktorových ocelí, In: MG SNUS, 2014.

[19] SOJAK, S. et al.: PLEPS study of the chromium influence in RAFM steels, In: APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference, 2014.

[20] ŠIMEG VETERNÍKOVÁ, J. et al.: Surface study of radiation damaged oxide dispersion strengthened steels. App. Surf. Sc., vol. 312, 2014, pp. 199.

[21] ŠIMEG VETERNÍKOVÁ, J., DEGMOVÁ, J., SLUGEŇ, V.: Applicability of positron annihilation methods for corrosion study, In: APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter: Proceedings of the 20th International Conference, 2014.

[22] F. BEČVÁŘ, et al.: The asset of ultra-fast digitiyers for positron-lifetime spectroscopy. Nucl. Inst. Meth. in Phys.Research A, vol. 539, 2005, pp. 372.

[23] PETRISKA, M., SOJAK, S., SLUGEN, V.: Positron lifetime setup based on DRS4 evaluation board. J. of Phys.: Conf. Series, vol. 505, 2014, pp. 012044.

[24] KANSY, J.: Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, vol. 374, 1996, pp. 235.

[25] ČÍŽEK, J., VLČEK, M., PROCHÁZKA, I.: Digital spectrometer for coincidence measurement of Doppler broadening of positron annihilation radiation. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research A, vol. 623, 2010, pp. 982.

[26] ŽÁK, T., JIRÁSKOVÁ, Y.: CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. Surface and Interface Analysis, vol. 38, 2006, pp. 710.

[27] RAMAR, A., SCHÄUBLIN, R.: Analysis of hardening limits of oxide dispersion strengthened steel. J. Nucl. Mater., vol. 432, 2013, pp. 323-333.

[28] ČÍŽEK, J. et al.: Positron lifetime study of reactor pressure vessel steels. Phys. Stat. Sol. A, vol. 178, 2000, pp. 651.

[29] HIDALGO, C. et al.: Structure of dislocations in Al and Fe as studied by positron-annihilation spectroscopy. Phys. Rev. B, vol. 45, p. 7017, 1992.

[30] BARTOŠOVÁ, I., VETERNÍKOVÁ, J., SLUGEŇ, V.: Study of candidate materials for new reactor systems using positron annihilation spectroscopy and Barkhausen noise. Nuc. Eng. and Des., vol. 273, 2014, pp. 376.

[31] YIN, Y. F., FAULKNER, R. G.: Creep damage and grain boundary precipitation in power plant metals. Mat. Sc. and Tech., vol. 21, 2005, pp. 1239.

[32] KIM, J. K. et al.: Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems. Corr. Sc., vol. 52, 2012, pp. 1847.

PUBLIKOVANÉ PRÁCE

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

[1] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J. – SLUGEŇ, V.: *Study of candidate materials for new reactor systems using positron annihilation spectroscopy and Barkhausen noise.* In: *Nuclear Engineering and Design,* Vol. 273 (2014), s. 376-380, ISSN 0029-5493.

[2] BARTOŠOVÁ, I. – ČÍŽEK, J. – LUKÁČ, F. – SLUGEŇ, V.: *Vickers hardness and positron annihilation study of Eurofer97 and ODS Eurofer.* In: *Acta Physica Polonica A : Proceedings of the 41st Polish Seminar on Positron Annihilation,* Lublin, 9-13 Sept. 2013. s. 702-705, ISSN 0587-4246.

[3] SLUGEŇ, V. – HEIN, H. – SOJAK, S.– PECKO, S. – VETERNÍKOVÁ, J. – PETRISKA, M. – SABELOVÁ, V. – BARTOŠOVÁ, I. – STACHO, M.: *German and Russian irradiated reactor pressure vessel steels from PAS point of view.* In: *Acta Physica Polonica A : Proceedings of the 41st Polish Seminar on Positron Annihilation,* Lublin, 9-13 Sept. 2013., s. 726-728, ISSN 0587-4246.

[4] ŠIMEG VETERNÍKOVÁ, J. – SLUGEŇ, V. – SOJAK, S. – SKARBA, M. – KORHONEN, E. – STANČEK, S. – DEGMOVÁ, J. – SABELOVÁ, V. – BARTOŠOVÁ, I.: *Application of slow positron beam for study of commercial oxide-dispersion-strengthened steels.* In: *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 450 (2014), s. 99-103, ISSN 0022-3115.

ADE Vedecké práce v ostatných zahraničných časopisoch

[5] BARTOŠOVÁ, I.: *Výskum perspektívnych ocelí pre novú generáciu jadrových reaktorov.* In: *Bezpečnost jaderné energie,* ISSN 1210-7085, Roč. 21, č. 7/8 (2013), s. 228-232.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

[6] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J.: *Použitie nedeštruktívnych techník pre výskum materiálov štvrtej generácie jadrových reaktorov*. In: *Jaderná energetika, transmutační a vodíkové technologie v pracích mladé generace - 2010 : Mikulášské setkání mladé generace ČNS.* Brno, Czech Republic, 8.-10.12.2010. Praha : Česká nukleární společnost, 2010, s. 81-86, ISBN 978-80-02-02288-6.

[7] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J.: *Non-Destructive Research Methods Applied on Materials for the New Generation of Nuclear Reactors*. In: *NUSIM 2011 : 19th Annual Nuclear Seminar and Information Meeting*. Pilsen, Czech Republic, October 10-12, 2011. Prague : Česká nukleární společnost, 2011, s.CD-Rom.

[8] BARTOŠOVÁ, I. – SLUGEŇ, V. – WALL, D. – SELIM, F.A.: *Advanced non-destructive characterisation of ODS steels.* In: *ISTC NIKIET-2014 : Third International Scientific and Technical Conference "Innovative Designs and*

Technologies of Nuclear Power". Moscow, Russia, October 7-10, 2014. Moscow : JSC NIKIET, 2014, s. 230-223, ISBN 978-5-98706-085-8.

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

[9] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J.: *Konštrukčné materiály pre štvrtú generáciu jadrových reaktorov.* In: *ŠVOČ 2012 [elektronický zdroj] : Zborník vybraných prác*, Bratislava, 25. apríl 2012. Bratislava : FEI STU, 2012, s.CD-ROM, s. 204-210, ISBN 978-80-227-3697-8.

[10] BARTOŠOVÁ, I.:*Použitie nedeštruktívnych techník pre výskum materiálov novej generácie jadrových reaktorov.* In: *ŠVOČ 2010 : Zborník vybraných prác.* Bratislava, Slovak Republic, 21.4.2010. Bratislava : STU v Bratislave FEI, 2010, s.CD-Rom, ISBN 978-80-227-3286-4.

[11] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J.: *Výskum konštrukčných materiálov štvrtej generácie jadrových reaktorov.* In: *ŠVOČ 2011 : Študentská vedecká a odborná činnosť. Zborník vybraných prác*. Bratislava, Slovak Republic, 4.5.2011. Bratislava : STU v Bratislave FEI, 2011, s. 289-294, ISBN 978-80-227-3508-7.

[12] BARTOŠOVÁ, I. – ČÍŽEK, J.: *Perspective Steels for Generation IV and Fusion Reactors.* In: *APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 19th International Conference*. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19 –21, 2013. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2013, s. 127-130, ISBN 978-80-227-3956-6.

[13] BARTOŠOVÁ, I.: *Cladding Tube Materials for Advanced Nuclear Facilities with Closed Fuel Cycle.* In: *Študentská vedecká konferencia PriF UK 2013*, Bratislava, 24. apríl 2013 : zborník recenzovaných príspevkov. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo Univerzity Komenského, 2013, s. 899-904, ISBN 978-80-223-3392-4.

[14] BARTOŠOVÁ, I. – DEKAN, J.: *Study of 9Cr- ODS Steel by Positron Annihilation Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy.* In: *ELITECH´13 [elektronický zdroj] : 15th Conference of Doctoral Students*; Bratislava, Slovakia, 5 June 2013. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2013, s.CD-ROM, [4], ISBN 978-80-227-3947-4.

[15] BARTOŠOVÁ, I. – SOJAK, S. – SLUGEŇ, V.: *Research of perspective steels*. In: *20th conference of slovak physicists : proceedings*. Bratislava, 2-5 September 2013. 1.vyd. Bratislava : Slovenská fyzikálna spoločnosť, 2014, s. 45-46, ISBN 978-80-971450-2-6.

[16] BARTOŠOVÁ, I. – SLUGEŇ, V. – WALL, D. – SELIM, F. A.: *Theoretical and experimental characterisation of ODS steels.* In: *APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference*; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June 2014. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2014, s. 141-144, ISBN 978-80-227-4179-8.

[17] BARTOŠOVÁ, I. – ČÍŽEK, J. – DOMÁNKOVÁ, M. – SLUGEŇ, V.: *Complex analyses of ODS steels.* In: *ELITECH´15 [elektronický zdroj] : 17th Conference of doctoral students.* Bratislava, Slovak Republic, May 25, 2015. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2015, CD-ROM, [5], ISBN 978-80-227-4358-7.

[18] BARTOŠOVÁ, I. – BALLO, P.: *Application of Fokker-Planck equation in positron diffusion trapping model.* In: *APCOM 2015 : Proceedings of the 21th international conference on applied physics of condensed matter.* Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 24-26, 2015. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2015, s. 39-42, ISBN 978-80-227-4373-0.

AFG Zborníky zo zahraničných konferencií

[19] BARTOŠOVÁ, I. – SLUGEŇ, V. – VETERNÍKOVÁ, J. – SOJAK, S. – PETRISKA, M. – BOUHADDANE, A.: *Non-Destructive Research Methods Applied on Materials for the New Generation of Nuclear Reactors.* In: *International Workshop & Summer School on Plasma Physics* : Kiten, Bulgaria, 5.-10.7.2010, Sofia : University of Sofia, 2010.

[20] BARTOŠOVÁ, I. – BOUHADDANE, A. – SLUGEŇ, V. – WALL, D. – SELIM, F. A.: *Study of radiation damage in nuclear materials by positron lifetime spectroscopy.* In: *Bulletin of the American physical society,* Vol. 59, No. 3 (2014), s. E4.01, ISSN 1520-0477.

[21] BOUHADDANE, A. – SLUGEŇ, V. – SOJAK, S. – VETERNÍKOVÁ, J. – PETRISKA, M. – BARTOŠOVÁ, I.:*Investigation of Materials for Fusion Power Reactors.* In: *International Workshop & Summer School on Plasma Physics* : Kiten, Bulgaria, 5.-10.7.2010. Sofia : University of Sofia, 2010.

AFH Abstraktové príspevky z domácich konferencií

[22] BARTOŠOVÁ, I. – VETERNÍKOVÁ, J.: *Použitie nedeštruktívnych techník pre výskum materiálov novej generácie jadrových reaktorov.* In: *Odborná konferencia Mladej generácie Slovenskej nukleárnej spoločnosti [elektronickýc zdroj]* : Častá-Papiernička, 28.4.2011. Bratislava : Slovenská nukleárna spoločnosť, 2011, ISBN 978-80-969943-3-5.

AFK Postre z domácich konferencií

[23] BARTOŠOVÁ, I. – DOMÁNKOVÁ, M. – SELIM, F. A. – SLUGEŇ, V.: *Effect of Nano-Particle Additives on the Strength of Nuclear Reactor Materials.* In: *Ohio Photochemical Society Meeting* : Oregon, Ohio, May 14-16, 2014. Oregon, 2014.

BEE Odborné práce v zahraničných nerecenzovaných zborníkoch

[24] BARTOŠOVÁ, I.: *Perspektívne ocele pre novú generáciu jadrových reaktorov.* In: *Jaderná energetika v pracích mladé generace* – 2012 : Mikulášské setkání Mladé generace ČNS. Brno, Czech Republic, 5.- 7. 12. 2012. Praha : Česká nukleární společnost, 2013, s.[6], ISBN 978-80-02-02439-2.

[25] BARTOŠOVÁ, I. – SOJAK, S. – SLUGEŇ, V.: *Vplyv hélia na ODS ocele.* In: *Jaderná energetika v pracích mladé generace* –2013 : Mikulášské setkání Mladé generace ČNS. Brno, Czech Republic, 4.- 6. 12. 2013. Praha : Česká nukleární společnost, 2014, s. 134-138, ISBN 978-80-02-02513-9.

BFA Zborníky zo zahraničných konferencií

[26] BARTOŠOVÁ, I. – BOUHADDANE, A. – DOMÁNKOVÁ, M. – SLUGEŇ, V. – WALL, D. – SELIM, F. A.: *Study of radiation damage in ODS steels by positron annihilation spectroscopy.* In: *Positron Studies of Defects 2014. PSD-14 : Book of Abstracts*. Kyoto, Japan, September 14-19, 2014. Kyoto : Kyoto University, 2014, s. 60.

[27] BARTOŠOVÁ, I. – DOMÁNKOVÁ, M. – SLUGEŇ, V.: *Effect of yttria nanoparticles on steels for nuclear applications.* In: *Positron and Positronium Chemistry (PCC-11) : Book of Abstracts. 11th International Workshop.* Goa, India, 9-14 November 2014. Goa : BARC, 2014, s. 45.

[28] DEKAN, J. – DEGMOVÁ, J. – SLUGEŇ, V. – BARTOŠOVÁ, I.: *Phase composition of iron content in ODS determined by Mössbauer spectroscopy.* In: *MSMS 2014 : Mössbauer Spectroscopy in Materials Science. Book of abstracts.* Hlovovec, Czech Republic, 26-30 May 2014. Olomouc : Palacký University, 2014, s. 40.

GII Iné

[29] VETERNÍKOVÁ, J. – SLUGEŇ, V. – PETRISKA, M. – SKARBA, M. – SOJAK, S. – SABELOVÁ, V. – BARTOŠOVÁ, I.: *Study of Structural Anisotropy of Commercial Oxide-Dispersion Strengthened Steels.* In: *SLOPOS-13 : 13th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications.* Munich, Germany, September 15-20, 2013. München : Technische Universität München, 2013, s. 83.

SUMMARY

Conclusions of this thesis are according to the scientific goals which were appointed at the beginning of this work. These conclusions correspond to measured data and evaluation techniques which are described in chapter Results.

- **Determine initial characteristics of studied materials via different NDT.**

Non-destructive methods are very valuable tools when it comes to material studies due to the fact, that the samples are not destroyed in the process. That is the main reason why NDT methods like PALS, CDB, HV and MS were used. TEM is a destructive method since thin foils were prepared from the samples, however valuable information concerning the microstructure and properties were acquired and no further investigation techniques were planned. These methods served to amass valuable information of initial characteristics and properties of studied materials. All of the results of these methods corresponded well with each other and provided a wide overview of the studied materials. PALS and CDB provided information about type and intensity of defects, HV assigned the hardness, MS determined the phases which formed during thermal and mechanical preparation and TEM provided a visual guidance throughout the samples microstructure. Results of these methods were described in Chapter VI and it has been established that in all KOC samples the main defect type were dislocations with clusters of vacancies. Material EP450 differed from the other samples, however this sample was important from the helium implantation point of view.

- **Study the role of dispersed particles of yttria oxides on the microstructure.**

The first part of this thesis was devoted to the importance of yttrium particles on the behaviour of ferritic-martensitic steels. It has been proven that the dispersed particles obviously influence the microstructure by forming sites where defects can form more or less under control. Yttria particles also increased the strength which was proven in chapter 6.2. PALS and CDB studies revealed that Eurofer97 contains mainly dislocations. In addition the ODS Eurofer contains vacancy clusters associated with the yttria particles. The temperature dependence of defect formation was shown in both steels and we identified the phase transformation to quenched martensite. In the ODS Eurofer the recovery of dislocations is shifted to higher temperatures. The phase transformation to the quenched martensite occurs in the ODS Eurofer as well but is shifted to higher temperatures. Hence, the ODS variant of Eurofer exhibits higher temperature stability of microstructure than the Eurofer base material which is obviously due to the effect of yttria particles pinning dislocations.

- **Compare effect of helium implantation and gamma irradiation.**

Helium implantation is widely used as a defect inducing tool when real reactor environment is not available. Several works described this phenomena however TEM images are very hard to find due to the complexity of the preparation process. From TEM results found in this work we can see the microstructural changes which results in needle shaped particles. This is due to helium implantation and mechanisms which originate during implantation. As an exemplar specimen we used EP450 ODS to demonstrate the helium effect. The KOC samples were irradiated by a very strong cobalt source. Samples designated KOC4-3 and KOC5-3 seem to have very similar properties as to defect type and concentration. Third sample KOC6-3 which is the only sample lacking zirconium and containing hafnium instead shows different behaviour as to initial microstructure and irradiation resistance after gamma irradiation. We attribute this

improved resistance to hafnium which to some extent prohibits formation of $M_{23}C_6$ and forms hafnium carbides that have beneficial effect on the irradiation resistance.
All samples were affected by damage inducing mechanisms although by different kinds, therefore the feasibility of gamma ray irradiation is evident and will be further described in the consecutive bullet.

- **Determine the feasibility of gamma irradiation as a damage inducing tool.**

We demonstrated a novel approach how to induce and investigate defects in steels. A high gamma irradiation source and appropriate irradiation time has proven to be sufficient by inducing major defects to the microstructure by secondary knock out atoms. Gamma irradiation does not interfere with positron measurements or TEM by undesirable side effects like in the case of neutron irradiation. In our future work we will also compare neutron irradiation and gamma irradiation on these samples. Nevertheless we believe that gamma irradiation of steels could be a helpful defect inducing method lacking the disadvantages of classical neutron irradiation.

The contribution of this work rests in the notion of an alternative defect inducing technology based on gamma irradiation provided by a strong source. It would be beneficial if an interest rose in this subject providing simulations of this type of inducing mechanism so it would be possible to determine the degree of damage produced.

This work gave an overview of the Gen IV reactors and their benefits and upcoming issues involving deployment. As was mentioned all obstacles lay in the material limitations and further improvements are required to overcome these inconveniences. This work was focused on perspective ODS steels.

First of all it has been shown that ODS steels have supreme strength in comparison to their FM counterpart. From measurements it has been discovered that main defect types are dislocations and clusters of vacancies which form in the vicinity of yttrium particles which act as trapping sites for positrons.

To understand how these steels behave, damage has been induced by helium implantation and gamma irradiation. The most resistant proved to be KOC6-3 with hafnium content which is probably responsible for improved resistance. Even though the increase in positron lifetime was evident, if we consider the strength of the source, the samples prevailed quite well and could be applicable in severe environments.

It can be said that the demand for energy will be present for a long time. Nuclear power will surely belong to the energy mix due to stable supply of electricity. However, also nuclear technologies must improve in order to secure safe operation and raise public opinion on energy obtained from the atom. This could be assured by the new generation of nuclear power plants.

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A ZNAČIEK

BCC	Kubická priestorovo centrovaná mriežka
BGSU	Univerzita Bowling Green
CDB	Koincidenčné Dopplerové rozšírenie
FCC	Kubická plošne centrovaná mriežka
FM	Feriticko-martenzitická oceľ
FWHM	Výška v strede maxima
GFR	Plynom chladený rýchly reaktor
HV	Vickersova tvrdosť
ÚJFI	Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva
LFR	Olovom chladený rýchly reaktor
MS	Mössbauerova spektroskopia
MSR	Reaktor chladený roztavenými soľami
NDT	Nedeštruktívne testovanie
ODS	Spevnené disperznými časticami
PALS	Pozitrónová anihilačná spektroskopia- meranie doby života
PAS	Pozitrónová anihilačná spektroskopia
SAED	Elektrónová difrakcia
SCWR	Super kritickou vodou chladený reaktor
SFR	Sodíkom chladený rýchly reaktor
STU	Slovenská technická univerzita
TEM	Transmisná elektrónová mikroskopia
VHTR	Veľmi vysokoteplotný reaktor