

Ing. Tomáš Brodziansky

Autoreferát dizertačnej práce

Predložovanie životnosti JE

na získanie akademického titulu:	philosophiae doctor, PhD.
v doktorandskom študijnom programe:	Jadrová energetika
v študijnom odbore:	Elektrotechnika
Forma štúdia:	denná
Miesto a dátum:	Bratislava, 2021

Dizertačná práca bola vypracovaná na: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva

Predkladateľ: Ing. Tomáš Brodziansky
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: prof. Ing. Jozef Janovec, DrSc.
Slovenská akadémia vied
Ústav materiálového výskumu
Watsonova 47, 040 01 Košice

RNDr. Ondrej Šauša, CSc.
Slovenská akadémia vied
Fyzikálny ústav
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba diz. práce sa bude konať dňa:

na: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva
Miestnosť číslo:

Prof. Dr. Ing. Miloš Oravec

Dekan FEI STU

Obsah

Úvod.....	4
Ciele dizertačnej práce	4
1 Súčasný stav problematiky.....	5
1.1 Predlžovanie životnosti TNR	5
1.2 Faktor ovplyvňujúci životnosť JE (krehnutie TNR)	8
1.3 Žihanie.....	11
1.4 Iónová implantácia	14
2 Meracie techniky	15
3 Materiál a príprava vzoriek	17
3.1 Chemické zloženie materiálov	17
3.2 Príprava vzoriek	18
4 Výsledky.....	19
4.1 PALS a CDBS výsledky ocele 15Kh2MFAA.....	19
4.2 PLEPS výsledky ocele 15Kh2MFAA	23
4.3 CDBS výsledky Fe-Cr zliatin.....	24
5 Záver.....	28
Referencie.....	31
Zoznam publikácií.....	34
Summary	36

Úvod

Zatiaľ čo väčšina v súčasnosti prevádzkovaných jadrových elektrární (JE) bola pôvodne plánovaná na 30 až 40 rokov prevádzky, tak v skutočnosti neexistuje pevne stanovený technický limit, ktorý by obmedzoval ich životnosť. Prevádzkovanie JE nad rámec ich pôvodne plánovanej životnosti je v súčasnej dobe už bežná prax, pričom každá jedna elektrárň musí najskôr prejsť procesom licencovania, kde sa posúdi bezpečnosť a ekonomická výhodnosť eventuálneho predĺženia životnosti. Predĺženie životnosti JE bolo už viackrát úspešne demonštrované a stále viac a viac je medzinárodne považované za logické a štandardné riešenie do budúcnosti. Kľúčový nástroj pre zabezpečenie ekonomickej výhodnosti a efektívnej implementácie projektov predlžovania životnosti JE je vytvorenie programu riadenia životnosti elektrárne. Program riadenia životnosti elektrárne sa snaží identifikovať všetky faktory a požiadavky vplyvajúce na životnosť zariadení a komponentov elektrárne za účelom dodržania bezpečnosti a optimalizácie výkonu elektrárne. Kombinuje monitoring starnutia s ekonomickým plánovaním, rieši problémy súvisiace s predlžovaním životnosti JE a poskytuje prevádzkovateľovi potrebné informácie týkajúce sa možnosti prevádzkovania elektrárne nad rámec jej plánovanej životnosti. Kritickým prvkom pri zabezpečení jadrovej bezpečnosti je tlaková nádoba reaktora (TNR). TNR je z hľadiska riadenia starnutia elektrárne považovaná za nevymeniteľný komponent, čo znamená, že v prípade výraznej degradácie mechanickým vlastností môže byť limitujúcim prvkom životnosti celej JE. Počas prevádzky je TNR vystavená mnohým degradačným mechanizmom ako sú vysoká teplota a tlak, korózia a hlavne radiačné poškodenie. Z tohto dôvodu je dôležité neustále monitorovať stav TNR ako aj predpovedať progres degradácie v priebehu ďalších rokov prevádzky. Je všeobecne známe, že hlavným degradačným mechanizmom TNR počas prevádzky jadrového reaktora je poškodenie mikroštruktúry spôsobené neutrónovým žiarením. Tradičné metódy skúmania radiačného poškodenia materiálov sú založené na urýchlennom ožarovaní vzoriek v komerčných alebo experimentálnych reaktoroch. Takto vykonávané experimenty sú časovo aj finančne náročné, vyžadujú špeciálne povolenia a zariadenia ako aj vykazujú zostatkovú rádioaktivitu. Toto všetko komplikuje meranie a vyhodnotenie údajov a celý proces skúmania sa stáva málo efektívny. Z tohto dôvodu je potrebné hľadať alternatívne techniky skúmania radiačného poškodenia konštrukčných materiálov TNR. Jednou z takýchto metód je simulácia neutrónového žiarenia pomocou protónovej implantácie, ktorá poskytuje rýchlejšiu, lacnejšiu, menej nebezpečnú a opakovateľnú spôsob skúmania základných procesov radiačného poškodenia [1].

Ciele dizertačnej práce

Táto dizertačná práca bola zameraná na nasledujúce ciele:

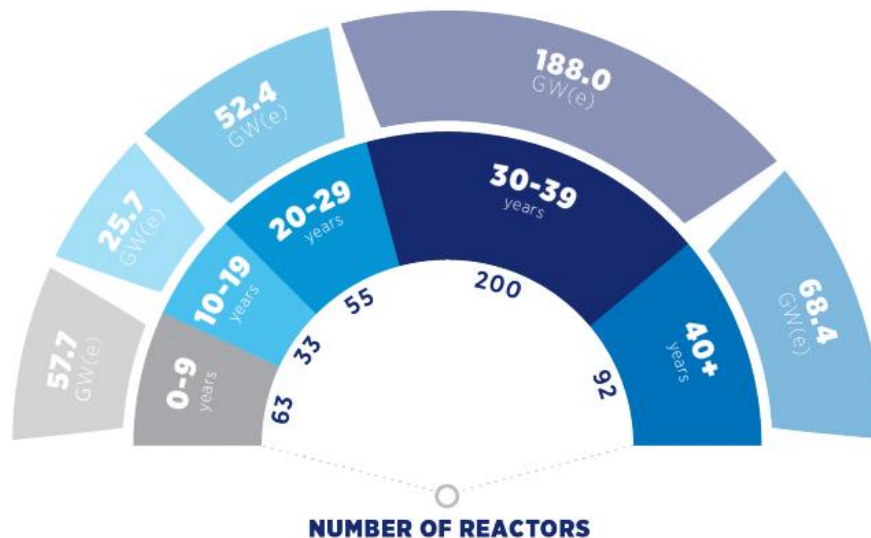
- ❖ Skúmanie protónovej implantácie ako potenciálnej náhrady neutrónového ožarovanie vo vzorkách ocele 15Kh2MFAA.
 - Potvrdiť schopnosť protónovej implantácie vniest' do materiálu poškodenie kryštálovej mriežky detekovateľné konvenčnými PAS technikami.
 - Porovnať vhodnosti použitia konkrétnych PAS techník v závislosti od energie implantačných protónov.

- Simulácia poškodenia kryštálovej mriežky pomocou počítačového programu SRIM a následné porovnanie s experimentálnymi výsledkami z PAS.
- ❖ Stanoviť najvhodnejšiu teplotu žihania pre protónmi implantované vzorky ocele 15Kh2MFAA.
 - Uskutočniť žihanie implantovaných vzoriek pri teplotách menších a väčších ako teplota žihania reálnych tlakových nádob reaktora.
 - Porovnať mieru regenerácie kryštálovej mriežky pri rôznych teplotách žihania pre protónmi a neutrónmi ožiarené materiály.
- ❖ Skúmanie vplyvu chemického zloženia na radiačné krehnutie ocelí.
 - Vplyv uhlíka a počiatkovej mikroštruktúry.
 - Vplyv chrómu.
 - Vplyv minoritných legujúcich prvkov.
- ❖ Skúmanie opätovného radiačného krehnutia (re-embrittlement) po tepelnom žihaní.
 - Porovnať radiačnú odozvu ocelí pri opätovnom ožarovaní neutrónmi a protónmi.

1 Súčasný stav problematiky

1.1 Predlžovanie životnosti TNR

Na konci roku 2019 bolo 292 reaktorov na svete starších ako 30 rokov (obr. 1.1), čo predstavuje viac ako 65% komerčných energetických reaktorov. Za posledné desaťročie bolo do siete pripojených iba 63 nových blokov. Prognózy v oblasti jadrovej energetiky ukazujú, že v najbližších 10 rokoch by na celom svete mohlo byť vyradených z prevádzky až 160 reaktorov na základe ich pôvodnej životnosti. Bez predĺženia životnosti by tak výrobná kapacita jadrových elektrární (JE) dramaticky poklesla v nasledujúcom desaťročí. Toto je umocnené aj faktom, že v dôsledku havárie vo Fukushime Daiichi sa spomalila aj výstavba nových JE. Predlžovanie životnosti existujúcich JE je dôležité nielen z hľadiska konkurencieschopnosť jadrového priemyslu v krajinách OECD, ale aj z environmentálneho hľadiska, keďže existujúce JE sú schopné vyrábať čistú, bezemisnú energiu pri nízkych a stabilných nákladoch na jednotku vyrobenej energie.



Obr. 1.1: Počet reaktorov vo svete na základe ich veku. Stav ku koncu roku 2019 [2].

V súčasnosti už niekoľko jadrových elektrární, najmä 73 blokov v USA, získalo povolenie na predĺženie životnosti až na 60 rokov. Tento vývoj sa veľmi pozorne sleduje aj v iných krajinách OECD. V mnohých krajinách (napr. Vo Francúzsku, Švajčiarsku) povolenie na prevádzku nemá koniec z právneho hľadiska, ale možnosť pokračovať v prevádzke je založené na výsledkoch pravidelných bezpečnostných kontrol. Prehľad programov predlžovania životnosti vo vybraných krajinách je uvedený v tabuľke 1.1.

Ekonomický aspekt predlžovania životnosti JE by mal brať do úvahy rôzne faktory a parametre, ktoré odrážajú súčasné a budúce finančné náklady prevádzky, politické a legislatívne riziká, stav zariadení a systémov elektrárne ako aj všeobecnú úlohu jadrovej energetiky v energetickej politike krajiny. Je potrebné poznamenať, že pozitívny výsledok ekonomickej analýzy nemusí nutne znamenať, že jadrová elektrárňa dostane povolenie na pokračovanie v prevádzke aj po skončení pôvodnej životnosti resp. termíne povolenom dozorným orgánom. Konečné rozhodnutie však patrí dozornému orgánu, ktorý posúdi, či elektrárňa spĺňa požiadavky na bezpečnú prevádzku a či jej je možné udeliť povolenie na ďalšiu prevádzku. Kritéria, ktoré hodnotia ekonomické aspekty predlžovania životnosti JE si vyžadujú zohľadnenie ako ekonomických tak aj technických charakteristík samotného procesu predĺženia prevádzky nad rámec projektovanej životnosti.

Tab. 1.1: Legislatívny prístup k prevádzke a predĺžovaniu životnosti JE [3].

Krajina	Typ prvotnej licencie	Dĺžka prvotnej licencie	Poznámky k prvotnej licenci	Dĺžka novej /obnovenej licencie	Poznámky k novej/obnovenej licenci
Argentína	Č.O.	10 rokov	Plánovaná doba života JE 30 rokov	10 rokov	Celkové PŽ o 20-30 rokov
Belgicko	Č.N.	Č.N.	Plánovaná doba života JE 40 rokov	10 rokov	Udelená licencia na PŽ trom JE o 10 rokov
Kanada	Č.O.	10 rokov	Plánovaná doba života JE 30 rokov	10 rokov	-
Česká rep.	Č.N.	Č.N.	Plánovaná doba života JE 30 rokov	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
Fínsko	Č.O.	30 / 40 rokov	Závisí od projektovanej životnosti JE	20 rokov	Bez limitu na počet PŽ
Francúzsko	Č.N.	Č.N.	Plánovaná doba života JE 40 rokov	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
Maďarsko	Č.O.	30 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	20 rokov	Umožňuje 1 PŽ
Japonsko	Č.O.	40 rokov	---	20 rokov	Umožňuje 1 PŽ
Kórea	Č.O.	30, 40 a 60 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	10 rokov	Bez limitu na počet PŽ
Holandsko	Č.N.	Č.N.	Plánovaná doba života JE 40 rokov	V závislosti od prípadu	-
Rumunsko	Č.O.	30 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	V závislosti od prípadu	Bez limitu na počet PŽ
Rusko	Č.O.	30 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	V závislosti od prípadu	Bez limitu na počet PŽ
Slovensko	Č.N.	Č.N.	---	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
Slovinsko	Č.O.	40 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	10 rokov	Umožňuje 2 PŽ
Španielsko	Č.O.	10 rokov	Plánovaná doba života JE 40 rokov	10 rokov	V závislosti od prípadu
Švédsko	Č.N.	Č.N.	Plánovaná doba života JE 40 rokov	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
Švajčiarsko	Č.N.	Č.N.	---	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
Ukrajina	Č.O.	30 rokov	Podľa projektovanej životnosti JE	10-20 rokov	Bez limitu na počet PŽ
Spojené kráľovstvo	Č.N.	Č.N.	---	Č.N.	Bez limitu, ak JE splní PBK
USA	Č.O.	40 rokov	---	20 rokov	Bez limitu na počet PŽ

V praxi je predĺženie životnosti možné iba vtedy, ak bola vykonaná príslušná bezpečnostná analýza a jadrová elektráreň splnila všetky požiadavky. Po splnení všetkých bezpečnostných kritérií bude rozhodnutie o ďalšom postupe založené taktiež aj na ekonomickej analýze predĺženia životnosti JE. V celkovej analýze pre posúdenie možnosti predĺženia životnosti JE sa môže v závislosti od krajiny prihliadať na nasledujúce kritériá [3]:

- Hodnotenie degradácie komponentov - hodnotí degradáciu systémov, zariadení a komponentov, ktoré by mohlo viesť k narušeniu ich bezpečnostných funkcií. Proces degradácie zahŕňa mechanizmy ako sú starnutie, radiačné a teplotné krehnutie, korózia a erózia materiálu

procesy ako aj únavové procesy. Tieto degradačné mechanizmy vedú k strate mechanických vlastností ako aj funkčnosti systémov a zariadení. Riadenie degradácie pomáha zabezpečiť, aby systémy, zariadenia a komponenty, boli schopné vykonávať požadované bezpečnostné funkcie aj v prípade predĺženia životnosti JE.

- Hodnotenie environmentálnych dopadov – ak to legislatíva danej požaduje tak súčasťou procesu licencovania je aj analýza environmentálnych dopadov predĺženia životnosti JE. V analýze sa vyhodnocujú aspekty ako napr. vplyv palivového cyklu, spracovanie rádioaktívnych odpadov, vplyv na povrchové a podzemné vody, vplyv na kvalitu ovzdušia, socioekonomické dopady ako konečné vyradenie JE z prevádzky.

- Prevádzkové skúsenosti – prevádzkovateľ JE by mal kontinuálne implementovať skúsenosti nadobudnuté počas prevádzky ako aj skúsenosti z prevádzkovania rovnakého typu reaktora, podobných typov reaktora ako aj všeobecné skúsenosti a znalosti prevádzkovateľov jadrových zariadení doma aj v zahraničí. Taktiež by mal brať do úvahy aj všeobecné skúsenosti s použitými materiálmi, systémami, komponentmi a pod.

- Zlepšovanie bezpečnosti – neustála kontrola a zlepšovanie bezpečnosti je dôležitým kritériom pre úspešné predĺženie životnosti JE. Medzi príklady konkrétneho zlepšenia bezpečnosti patrí napr. seizmické z odolňovanie budov a zariadení (dôsledok havárie vo Fukushime), výmena čerpadiel havarijných systémov, pridanie záložných zdrojov elektrickej energie (aby nenastal total blackout), inštalácia nových bezpečnostných systémov a pod.

- Bezpečnosť objektu JE – staršie JE nemusia byť navrhnuté tak, aby spĺňali najnovšie požiadavky na ochranu JE ako objektu. Prevádzkovateľ musí byť schopný dokázať, že JE je dostatočne zabezpečená voči neoprávneným vniknutiam osôb ako aj objektov (protiletadlové zábrany).

- Novovzniknuté problémy – reálny začiatok ďalšej prevádzky môže nastať aj niekoľko rokov po podaní žiadosti o predĺženie prevádzky, preto je potrebné aby prevádzkovateľ mal vytvorené mechanizmy, ktoré budú reagovať na problémy vzniknuté počas tejto doby.

1.2 Faktor ovplyvňujúci životnosť JE (krehnutie TNR)

Počas prevádzky jadrovej elektrárne je vymenených množstvo komponentov (čerpadlá, potrubia, ventily, káble, elektronika atď.). Existujú však aj komponenty, ktoré sa považujú za nevyhnutné a ktorých životnosť udáva aj celkovú životnosť jadrovej elektrárne. Takýmto komponentom je napr. tlaková nádoba reaktora.

Databáza

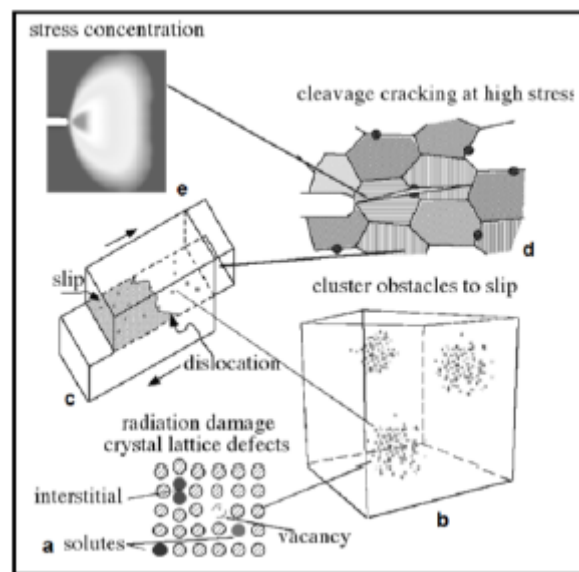
Základné mechanizmy radiačného krehnutia TNR sú dobre známe a potvrdené experimentálnymi údajmi získanými z programov svedočných vzoriek. V programoch svedočných vzoriek sa reprezentatívne vzorky ocele ožarujú v kapsulách, ktoré sú uložené v šachte reaktora blízko aktívnej zóny, kde je hustota toku neutrónov niekoľkonásobne vyššia ako pri TNR. Po stanovenom časovom intervale sa tieto vzorky vyberú a následne sa testujú rôznymi experimentálnymi metódami ako sú Charpyho test, skúška lomovej húževnatosti a pod. Okrem programov svedočných vzoriek sa uskutočnili taktiež aj ožarovacie programy v experimentálnych reaktoroch. V priebehu desaťročí poskytli ožarovacie programy množstvo experimentálnych údajov pre čoraz rozsiahlejšiu databázu, ktorá hrá dôležitú úlohu pri hodnotení a predpovedaní radiačného krehnutia ocelí TNR ako aj pri skúmaní základných mechanizmov krehnutia. Keďže plánovaná životnosť jadrových elektrární bola pôvodne okolo

30-40 rokov, tak aj pôvodné ožarovacie programy boli nastavené na takýto čas a tým pádom, že aj napriek množstvu údajov nazbieraných počas desiatok rokov experimentov je databáza z prevádzkových skúseností a ožarovacích programov, ktoré by hodnotili možnosti prevádzky JE nad 40 rokov relatívne malá [4].

Mechanizmus radiačného krehnutia

Medzi hlavné mechanizmy radiačného krehnutia patrí poškodenie kryštálovej mriežky, tvorba precipitátov s vysokým obsahom Cu alebo MnNi, ako aj segregácia P na hraniciach zŕn. Podľa [5] je predpoklad, že radiačné krehnutie materiálov je spôsobené tvrdnutím, ktoré vzniká ako dôsledok radiačne indukovaných procesov spojených s ožarovaním materiálu. Medzi tieto procesy, ktoré spôsobujú radiačné krehnutie patrí:

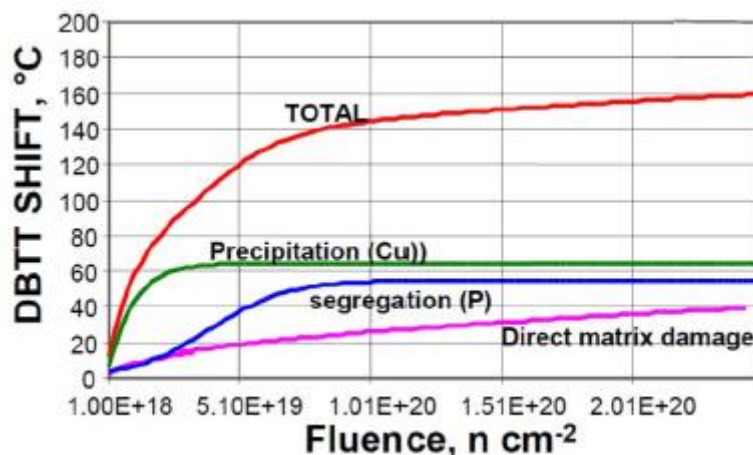
- Tvorba mriežkových defektov v kolíznych kaskádach spôsobených vysoko energetickými neutrónmi. Takto spôsobené defekty majú formu vakancií alebo zhlukov vakancií a intersticiálnych atómov (obrázok 1.2, a).
- Zvýšená miera difúzie, ktorá vedie k tvorbe zhlukov rozpustených látok, k segregácii a tvorbe precipitátov s vysokým obsahom medi alebo MnNi (obrázok 1.2, b).
- Tvorba defektov, ktoré bránia v pohybe voľných dislokácií a následnému tvrdnutiu (obrázok 1.2, c).
- Radiačne indukovaný posun tranzitnej teploty lomu (obrázok 1.2, d a obrázok 1.2, e).



Obr.1.2: Základné mechanizmy radiačného krehnutia materiálov [5].

Radiačne indukovaná zmena mechanických vlastností

Vyššie spomenuté mechanizmy radiačného krehnutia spôsobujú, že s rastúcou fluenciou neutrónov rastie radiačne indukované tvrdnutie a krehnutie ocelí, čo spôsobuje posun tranzitnej krivky krehkého lomu smerom k vyšším teplotám. Príspevok jednotlivých mechanizmov na celkový posun tranzitnej krivky je znázornený na Obr. 1.3.



Obr. 1.3: Posun tranzitnej krivky a príspevok jednotlivých mechanizmov radiačného krehnutia v závislosti od fluencie neutrónov [23].

V komerčných ľahkovodných tlakových reaktoroch sa hustota toku neutrónov pohybuje v rozmedzí od 10^9 do 10^{12} $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a celková fluencia je na úrovni 10^{19} $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}$. Do týchto hodnôt sa však nepočítajú všetky neutróny, ale len tie, ktorých energia je vyššia ako stanovená hranica. Pre reaktory v západných krajinách je táto hodnota stanovená na energie neutrónov $>1\text{MeV}$, zatiaľ čo pre reaktory typu VVER je táto energia $0,5\text{ MeV}$. Tlakové nádoby reaktorov sú prevádzkované v rozmedzí teplôt od ~ 260 do $\sim 330^\circ\text{C}$. Radiačne indukované defekty sa spolu s bežne vyskytujúcimi sa defektami kryštálovej mriežky správajú ako prekážky, ktoré blokujú pohyb voľným dislokáciami, čím dochádza k tvrdnutiu ocelí (nárast medze sklzu) a k radiačnému krehnutiu (posun tranzitnej krivky). S nárastom neutrónového ožiarenia rastie aj počet radiačne indukovaných defektov, čím nastáva ďalší posun medze sklzu a posun tranzitnej krivky, čo znamená, že ku krehkému lomu dochádza pri vyšších teplotách. Pri niektorých typoch ocelí dochádza aj k radiačnému krehnutiu bez predchádzajúceho stvrdnutia. K tomuto javu dochádza v dôsledku radiačne indukovanej segregácie atómov na hraniciach zŕn. Tento jav je charakteristický hlavne pre ocele s vysokým obsahom fosforu [6].

Vplyv chemického zloženia

Medzi chemické prvky, ktoré majú najväčší vplyv na radiačnú odozvu oceli sú nikel, fosfor a hlavne meď [4]:

- Meď patrí medzi prvky, ktoré majú najnepriaznivejší účinok na radiačné krehnutie ocelí tlakových nádob reaktora. Tento negatívny efekt sa začína prejavovať pri obsahu medi asi $0,04\%$ a zosilnie pri obsahoch nad $0,1\%$. Od 70. rokov bol preto celkový obsah medi v oceliach TNR a v ich zvarových kovochoch obmedzený na maximálnu hodnotu $0,1\%$.
- Účinky niklu na radiačnú odozvu ocelí sa intenzívne skúmajú od začiatku 80. rokov. Tento prvok má silný a zatiaľ nie úplne vysvetlený nepriaznivý vplyv na radiačné krehnutie ocelí TNR. Nepriaznivý efekt niklu začína byť veľmi významným pri obsahoch niklu v oceliach vyššom ako 1 alebo $1,2\%$. Tento efekt sa ďalej synergicky zvyšuje s narastajúcim obsahom medi v oceliach.
- Fosfor má dobre známe nepriaznivé účinky na tepelné starnutie feritických ocelí kvôli svojej náchylnosti k segregácii na hraniciach zŕn. Tento jav je obzvlášť významný v teplotnom rozmedzí 350 až 600°C . Na zníženie týchto nežiadúcich vplyvov bolo chemické zloženie feritických ocelí optimalizované (špecifikácia obsahu P, pridanie Mo atď.). Paralelne bolo vyvinutých aj niekoľko modelov na predpovedanie obsahu fosforu na hraniciach zŕn. Aj napriek optimalizácii chemického zloženia ocelí z dôvodu nepriaznivého vplyvu fosforu na tepelné starnutie bol na začiatku 70. rokov 20. storočia

odhalený aj jeho nepriaznivý vplyv na radiačné krehnutie ocelí TNR. Výskumy ukázali, že pri koncentráciách vyšších ako 0,015% dochádzalo s nárastom obsahu fosforu aj k výraznému posunu tranzitnej krivky. Avšak nebol zaznamenaný žiadny významný vplyv na tvrdosť, resp. posun medze sklzu, z čoho vyplýva, že k radiačnému krehnutiu dochádza vplyvom segregácie atómov fosforu na hraniciach zŕn. Experimentálne výsledky sú však nedostatočné na to, aby bolo možné jednoznačne určiť závislosť P segregácie od parametrov ako je dávkový príkon alebo teplota ožarovania. Od začiatku 70. rokov je koncentrácia fosforu v oceliach TNR a zvarových kovoch obmedzená na maximálnu hodnotu 0,015%. Pri reaktorových oceliach je odporúčaná koncentrácia fosforu menej ako 0,008%.

- Účinky mangánu ako legujúceho prvku v radiačne namáhaných oceliach TNR ešte neboli dostatočne experimentálne preskúmané a tým pádom jeho vplyv na radiačné krehnutie ocelí nie je dostatočne objasnený. Avšak najnovšie výskumy ukazujú, že mangán môže interagovať s radiačne indukovanými precipitátmi medi alebo niklu. Bolo dokázané, že pre daný obsah niklu v oceli a pri konštantných ostatných parametroch, vedie vysoký obsah mangánu k oveľa väčšiemu radiačnému krehnutiu v porovnaní s oceľou s nižším obsahom mangánu (napr. oceľ pre VVER-1000).

Vplyv hustoty toku neutrónov

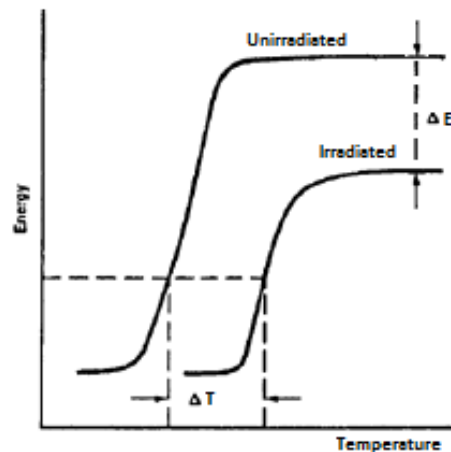
Na určenie vplyvu hustoty toku neutrónov na radiačné krehnutie ocelí TNR bolo vykonaných viacero experimentov. Avšak interpretácia dostupných údajov nie je jednoznačná z dôvodu rozličných podmienok pri ožarovaní počas jednotlivých experimentov (rozdielne hustoty toku neutrónov, chemické zloženie atď.). Pre NiMnMo ocele, ktoré obsahujú štandardné koncentrácie Ni a Mn boli prijaté tri rôzne závery [6]:

- Pre ocele, ktoré obsahujú nízke koncentrácie medi (menej než 0,1%) nie je hustota toku neutrónov významným faktorom pri radiačnom krehnutí, ak je pod prahovou hodnotou ($\Phi < 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $E > 1 \text{ MeV}$, $T = 290^\circ\text{C}$).
- Pre ocele, ktoré obsahujú relatívne vysoké koncentrácie medi a sú ožiarené relatívne nízkou fluenciou sa očakávajú tri priebehy v závislosti od hustoty toku neutrónov. Pre vysoké hustoty toku neutrónov ($\Phi \geq 7 \cdot 10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $E > 1 \text{ MeV}$, $T = 290^\circ\text{C}$) a nízke hustoty toku neutrónov (tu neexistuje konsenzus na presnú hodnotu) sa očakáva závislosť radiačného krehnutia od hustoty toku neutrónov. Pre stredné hodnoty hustoty toku neutrónov sa neočakáva závislosť radiačného krehnutia od hustoty toku neutrónov.
- Pre ocele, ktoré obsahujú relatívne vysoké koncentrácie medi a sú ožiarené relatívne vysokou fluenciou, výsledky naznačujú nezávislosť radiačného krehnutia z dôvodu precipitácie medi od hustoty toku neutrónov. Ak hustota toku neutrónov nie je príliš vysoká ($\Phi < 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $E > 1 \text{ MeV}$, $T = 290^\circ\text{C}$) tak radiačné krehnutie z dôvodu precipitácie medi by malo byť nezávislé od fluencie neutrónov (obr. 1.3).

1.3 Žihanie

Keďže sa v tlakovej nádobe reaktora nachádza obrovské množstvo rádioaktívneho materiálu, v prípade zlyhania nie je zálohovaná žiadnym ďalším systémom, jej životnosť určuje aj celú životnosť jadrovej elektrárne, keďže je prakticky nevymeniteľná, tak tlaková nádoba reaktora patrí medzi najdôležitejšie a najkritickejšie komponenty v JE. Životnosť tlakovej nádoby reaktora je prakticky daná jej odolnosťou voči zlyhaniu zapríčinenému vznikom krehkého lomu. Odolnosť voči vzniku krehkého lomu je určená degradačnými účinkami neutrónového žiarenia. Predĺženie životnosti JE z pôvodných 30-40 rokov na 60-80 rokov

prevádzky vedie aj k dvojnásobnému radiačnému zaťaženiu stien tlakovej nádoby reaktora. Odhadované hodnoty celkovej fluencie neutrónov by mali vzrásť z hodnôt 1 až 5×10^{19} n/cm² (>1 MeV) po 40 rokoch prevádzky na 2 až 10×10^{19} n/cm² po 80 rokoch [7]. Prechodová krivka krehkého lomu je zobrazená na obr. 1.4. Pri nízkych teplotách táto krivka zobrazuje oblasť krehkého lomu, pri vyšších teplotách oblasť húževnatého lomu a medzi týmito oblasťami sa nachádza prechodová oblasť medzi krehkým a húževnatým lomom. Vplyvom neutrónového žiarenia tak v konštrukčných materiáloch TNR dochádza k posunu tejto krivky (obr. 1.4), čo má za následok, že ku krehkému lomu dochádza pri vyšších teplotách ako pôvodne resp. pri danej teplote je množstvo energie potrebnej na prelomenie menšie.



Obr. 1.4: Posun prechodovej krivky v dôsledku neutrónového ožarovania [8].

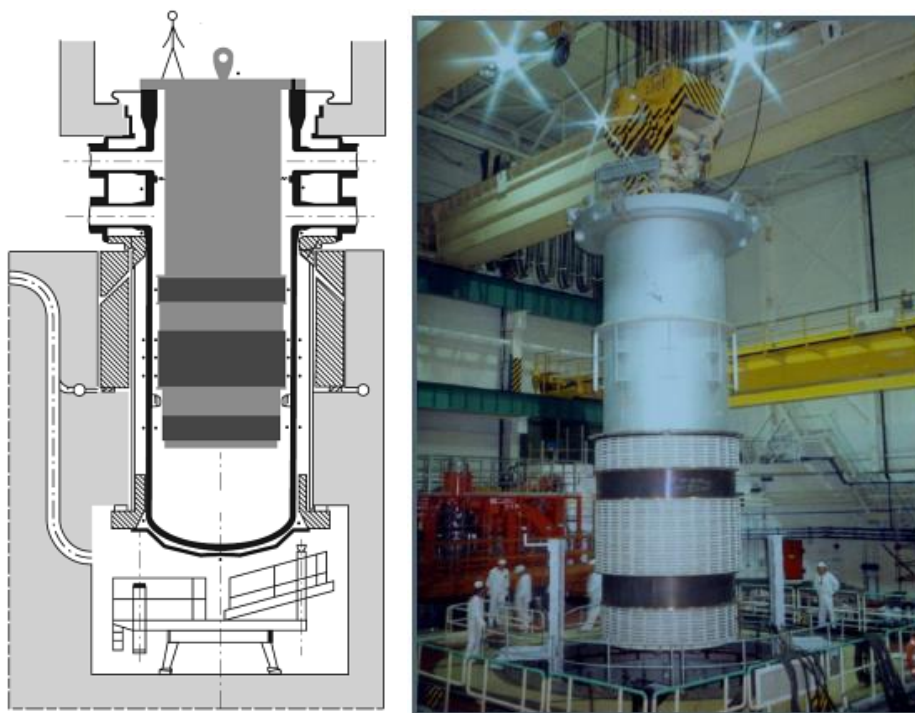
Pri prevádzke TNR tak vplyvom neutrónového žiarenia dochádza k dvom javom. Za prvé sa zužuje oblasť, v ktorej je dovolené prevádzkovať TNR (závislosť tlak-teplota) a za druhé to limituje životnosť TNR z hľadiska, že prechodová teplota krehkého lomu nemôže byť vyššia ako je teplota určená z výpočtov tlakovo-teplotného šoku.

V prípade výraznej degradácie mechanických vlastností materiálu tlakovej nádoby reaktora je jedinou možnosťou ako obnoviť pôvodné mechanické vlastnosti TNR tepelné žihanie. Pri tepelnom žíhaní sa celá tlaková nádoba reaktora (bez vnútorných komponentov tvoriacich AZ) zohreje na potrebnú teplotu použitím externého zdroja tepla, nechá sa zotrvať po určitú dobu a následne sa nechá pomaly vyhladnúť. Obnoveniu mechanických vlastností TNR bola a je venovaná značná pozornosť, keďže v rámci predlžovania životnosti jadrových elektrární sa mnohé JE približujú limitnej teplote pre tlakovo-teplotný šok. Tabuľka 1.2. zobrazuje prehľad žíhaných TNR vo svete.

Pri žíhaní tlakových nádob reaktorov VVER-440 bolo použité odporové zariadenie v tvare prstenca s výhrevnými telesami po vonkajšom obvode (obr. 1.5). Základné parametre sú: priemer 4,27 m, výška 10 m, váha 60 t a celkový inštalovaný výkon výhrevných telies 500 kW. Elektrické napájanie tohto zariadenia je z elektrických rozvodov hlavných cirkulačných čerpadiel (6 kV). Teplota žíhania bola navýšená na $475^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C} + 25^{\circ}\text{C}$ z pôvodnej teploty 450°C , ktorá bola aplikovaná na prvé žíhanie tlakových nádob reaktora, zatiaľ čo doba výdrže 168 h (1 týždeň) poklesla na 150 h. Trend náhrevu pri žíhaní bol 20°C za hodinu a trend chladnutia bol medzi $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$ za hodinu [9].

Tab. 1.2: Zoznam vyžíhaných TNR vo svete [10].

Reactor	Year	Temperature/time	SS clad
Novovoronezh-3	1987	430±20 °C/168h	No
Armeniya-1	1988	450±50 °C/168h	No
Greifswald-1	1988	475±15 °C/150h	No
Kola-1	1989	475±15 °C/150h	No
Kola-2	1989	475±15 °C/150h	No
Kozloduy-1	1989	475±15 °C/150h	No
Kozloduy-3	1989	475±15 °C/150h	Yes
Greifswald-2	1990	475±15 °C/150h	No
Greifswald-3	1990	475±15 °C/150h	Yes
Novovoronezh-3 (re-anneal)	1991	475±15 °C/150h	No
Novovoronezh-4	1991	475±15 °C/150h	No
Kozloduy-2	1992	475±15 °C/150h	No
J. Bohunice-2	1993	475-503 °C/160h	Yes
J. Bohunice-1	1993	475-496 °C/168h	Yes
Loviisa-1	1996	475±15 °C/100h	Yes
Rovno-1	2010	475±15 °C/150h	Yes



Obr. 1.5: Schéma žihacieho zariadenia pre reaktory VVER-440 (vľavo) a skutočné zariadenie použité v JE Bohunice (vpravo) [9].

1.4 Iónová implantácia

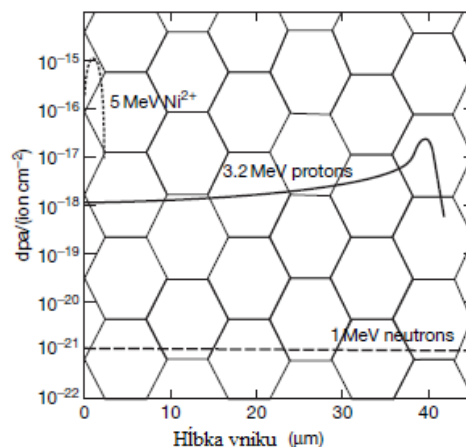
Výskum radiačného poškodenia materiálov sa uskutočňuje pomocou rôznych energetických častíc: neutrónov, elektrónov, ľahkých alebo ťažkých iónov. Iónová implantácia slúži na lepšie pochopenie účinkov neutrónového ožarovania v radiačne namáhaných komponentoch reaktora ako je napr. TNR. V posledných rokoch vzrástol záujem o aplikáciu iónovej implantácie vo výskume radiačného poškodenia materiálov. Úroveň poškodenia a zmeny mikroštruktúry materiálu, a teda miera, do ktorej iónová implantácia emuluje ožarovanie neutrónmi, závisí najmä od typu častíc a miery poškodenia. Použitie iónovej implantácie na štúdium radiačného poškodenia poskytuje viaceré výhody oproti experimentom, kde je použité klasické neutrónové ožarovanie. Táto technika ponúka okrem enormnej úspory času a peňazí aj potenciál na poskytnutie odpovedí na otázky týkajúcich sa základných procesov radiačného poškodenia. Simulácia radiačného poškodenia pomocou iónov umožňuje ľahko meniť rôzne parametre ožarovania, ako sú dávka, dávkový príkon a teplota v širokom rozmedzí hodnôt. Bežné experimenty, ktoré využívajú neutrónové ožarovanie v experimentálnych reaktorov vyžadujú 1 až 3 roky ožarovania v reaktore na to, aby sa dosiahla požadovaná úroveň fluencie neutrónov. Tieto experimenty sa však ďalej predlžujú o minimálne jeden ďalší rok, ktorý tvorí čas potrebný na vývoj a prípravu kapsúl, čas na obťažnejšiu manipuláciu so vzorkami v tzv. horúcich komorách a hlavne aj o čas, ktorý je potrebný na zníženie rádioaktivity skúmaných vzoriek. Výsledkom je, že jediný cyklus od ožarovania cez analýzu mikroštruktúry až po testovanie mechanických vlastností môže trvať tri až päť rokov. Takáto dlhá dĺžka cyklu neumožňuje iteráciu ožarovacích alebo materiálových podmienok, ktorá je kritická pre akýkoľvek experimentálny výskumný program. Dlhý čas potrebný na návrh a ožarovanie tiež znižuje flexibilitu pri zmene podmienok ožarovania, keď budú k dispozícii nové údaje. Kvôli dlhému času cyklu, požiadavkám na špeciálne zariadenia a špeciálnu manipuláciu so vzorkami sú aj finančné náklady na experimenty s neutrónovým ožarovaním veľmi vysoké. Iónová implantácia akéhokoľvek typu zriedka vyžaduje viac ako niekoľko desiatok hodín, aby sa dosiahli úrovne poškodenia v rozmedzí 1–10 dpa. Ožarovanie iónmi produkuje malú alebo žiadnu zvyškovú rádioaktivitu, čo umožňuje manipuláciu so vzorkami bez potreby osobitných bezpečnostných opatrení. Tieto vlastnosti sa premietajú do výrazne zníženej dĺžky cyklu a zníženej miery nákladov [11].

Ľahké ióny

V mnohých ohľadoch protónová implantácia prekonáva nevýhody elektrónového a neutrónového žiarenia. V experimentoch zaoberajúcich sa radiačným poškodením materiálov sa simulácia neutrónového žiarenia pomocou protónovej implantácie javí ako ideálna náhrada, pretože hmotnosť protónu a neutrónu sú takmer rovnaké. Hlavným rozdielom medzi ožarovaním neutrónmi a protónmi je náboj dopadajúcich častíc, a preto je ich interakcia v mriežke mierne odlišná. Ako už bolo spomenuté, existuje rozdiel v energetickom spektre PVA medzi ožarovaním neutrónmi a protónmi, pretože silná Coulombova odpudivá sila ovplyvňuje interakciu medzi protónmi a materiálom. Pri ekvivalentných energiách produkuje ožarovanie neutrónmi vyššiu priemernú energiu PVA a energetické spektrum PVA je aj užšie ako v prípade ožarovania protónmi. Energetické spektrum PVA má silný vplyv na tvorbu defektov vakančného typu, ktoré sa môžu vyvinúť do vzniku dislokačných slučiek, klastrov vakancií alebo tvorby dutín v materiáli [12].

Hĺbka penetrácie protónov o energii niekoľkých MeV môže dosiahnuť desiatky mikrometrov, kde profil poškodenia je pomerne plochý. Hĺbka penetrácie je v tomto prípade dostatočná na vyhodnotenie takých zmien vlastností ako je napr. radiačné tvrdnutie alebo korózne praskanie pod napätím. Obrázok 1.6 zobrazuje priebeh poškodenia v materiáli pre 3,2 MeV protón a 5 MeV Ni⁺⁺ [13].

Nevýhody protónovej implantácie spočívajú v tom, že v dôsledku malej hmotnosti protónu v porovnaní s ťažkými iónmi je energia spätného odrazu menšia a výsledná morfológia poškodenia je charakterizovaná menšími kolíznymi kaskádami so širším profilom poškodenia v porovnaní s ťažkými iónmi alebo neutrónmi. Menšia hmotnosť protónu má tiež za následok nižšiu dosiahnuteľnú mieru poškodenia v porovnaní s ťažkými iónmi. Taktiež aj počet vyrazených atómov na jeden protón je oveľa menší ako v prípade ťažkých iónov, v dôsledku čoho je na dosiahnutie rovnakej úrovne poškodenia za rovnaký čas potrebná vyššia hustota toku protónov. Vyššie hustoty toku protónov a väčšia hĺbka penetrácie protónov vedie k väčšiemu tepelnému zaťaženiu materiálu, čo má za následok, že na udržanie požadovanej teploty ožarovania je potrebné zabezpečiť dostatočný odvod tepla. Týmto sa obmedzuje aj miera poškodenia, ktorá je dosiahnuteľná protónovou implantáciou. Táto miera je približne stokrát nižšia ako v prípade implantácie ťažkými iónmi. Ďalšou nevýhodou je aj fakt, že na prekonanie Coulombovej bariéry pre ľahké ióny je potrebných iba niekoľko MeV a tým pádom dochádza aj k miernej aktivácii vzorky, ktorá sa zvyšuje so zvyšujúcou energiou protónov [12].



Obr. 1.6: Profil poškodenia pre 1 MeV neutróny, 3.2 MeV protóny a 5 MeV Ni⁺⁺ ióny v nehrdzavejúcej oceli [13].

2 Meracie techniky

Pozitronová anihilačná spektroskopia (PAS)

Pozitronová anihilačná spektroskopia (PAS) je radiačná detekčná technika, pomocou ktorej sa meria doba života pozitronov implantovaných do materiálu. Doba života pozitronu od jeho vzniku až po jeho anihiláciu priamo súvisí s mikroštruktúrou materiálu, a preto je mimoriadne užitočná pri skúmaní vlastností materiálov. Meracie techniky založené na princípe pozitronovej anihilácie patria medzi techniky, ktoré sú vhodné na charakterizáciu defektov kryštálovej mriežky z dôvodu ich vysokej citlivosti na defekty vakančného typu ako vakancie alebo zhluky vakancií. Pozitron počas svojej existencie v materiáli dokáže difundovať až do vzdialenosti

100 nm, čo má za následok vysokú citlivosť anihilačných techník, ktorá je na úrovni jedna vakancia na 107 atómov [14].

Princíp merania doby života pozitronov je založené na meraní časového intervalu medzi emitovaním a anihiláciou pozitronu. Pri emitovaní pozitronu z ^{22}Na je do niekoľkých pikosekúnd emitovaný aj 1274 keV fotón. Tento fotón je následne detegovaný detektorom a slúži ako štart signál pre začiatok merania časového intervalu. Emitovaný pozitron po vniknutí do materiálu nejaký čas existuje v tepelnej rovnováhe s okolím a následne anihiluje s jedným s okolitých elektrónov. Počas tejto anihilácie sú vyžiarené dva gama fotóny s energiou 511 keV. Takto vzniknuté fotóny sú následne detegované detektorom a slúžia ako stop signál pre zastavenie merania časového intervalu. Časový interval medzi detekciou štart a stop signálu teda odpovedá dobe života pozitronu v materiáli.

Koincidenčná spektroskopia Dopplerovho rozšírenia (CDBS)

Koincidenčná spektroskopia Dopplerovho rozšírenia je nedeštruktívna technika, pomocou ktorej je možné charakterizovať mikroštruktúru materiálu. Táto technika je založená na meraní distribúcie hybnosti elektrón-pozitronového páru, na základe ktorého je možné stanoviť jednak prítomnosť a veľkosť defektov vakančného typu ako aj chemické zloženie materiálu v oblasti anihilácie. Spektrum Dopplerovho rozšírenia je charakterizované dvoma parametrami: S parameter a W parameter. Tieto dva parametre sú extrahované z každého jedného spektra pomocou integrácie krivky v centrálnom a periférnom intervale. Každý z týchto dvoch parametrov nesie iný druh informácie ohľadom vlastností materiálu. Pri anihilácii pozitronu s valenčnými elektrónmi dochádza len k malým zmenám energie anihilačných fotónov, zatiaľ čo pri anihilácii s vnútornými elektrónmi môže dochádzať k zmenám energie rôznej veľkosti. V prvom prípade tak takýto typ anihilácie bude znamenať príspevok len k peak-u CDBS krivky, čo bude pozorované zmenou S parametra. S parameter teda nesie informáciu ohľadom defektov vakančného typu v materiáli (napr. vakancie). V druhom prípade však takýto typ anihilácie bude znamenať príspevok k periférnej oblasti CDBS krivky. Pomocou W parametra sa teda charakterizujú vnútorné elektróny a tým pádom nám zmeny v energii anihilačných fotónov v dôsledku anihilácie na týchto elektrónoch podávajú informáciu ohľadom chemického zloženia prostredia v oblasti anihilácie [15].

Pulzný nízkoenergetický pozitronový systém (PLEPS)

Pri konvenčných PAS technikách sa zdroj pozitronov ukladá priamo na meranú vzorku alebo do tzv. sendvičového usporiadania. Keďže pozitrony emitované z ^{22}Na majú široké energetické spektrum emitovaných pozitronov s maximálnou energiou ~ 550 keV a priemernou energiou ~ 200 keV, tak charakteristická hĺbka penetrácie je od 0,1 do 0,3 mm. Implantované pozitrony tak prenikajú hlboko do vnútra vzorky a preto konvenčné PAS techniky nie sú vhodné na skúmanie poškodenia blízko povrchu vzorky resp. poškodenie, ktoré sa nachádza vo vrstvách. Z tohto dôvodu bol vyvinutý pozitronový systém, ktorý využíva monoenergetické zväzky pozitronov s nastaviteľnou hodnotou energie implantácie - PLEPS (Pulsed Low Energy Positron System). Takýto systém teda umožňuje meniť hĺbku penetrácie pozitronov a tým aj oblasť skúmania, čím sa merania doby života pozitronov stávajú funkciou implantačnej hĺbky.

3 Materiál a príprava vzoriek

Experimentálna časť pozostáva z dvoch častí. Prvá časť analyzuje ožarovanie vzoriek ocelí tlakových nádob reaktora protónmi ako potencionálneho nástroja, ktorým by bolo možné experimentálne simulovať ožarovanie neutrónmi. Druhá (ťažisková) oblasť výskumu bola zameraná na skúmanie vplyvu chemického zloženia na radiačné krehnutie ocelí pomocou pozitronovej anihilačnej spektroskopie.

3.1 Chemické zloženie materiálov

15Kh2MFAA

Základným konštrukčným materiálom tlakových nádob reaktorov VVER-440/213 je oceľ 15Kh2MFAA. Merané vzorky boli získané z programu svedočných vzoriek JE Mochovce, blok 3,4 (vo výstavbe). Skúmané vzorky ocele 15Kh2MFAA boli narezané na veľkosť 10x7x0,2 mm a následne vyleštená 1 μm diamantovou pastou.

Tab. 3.1: Chemické zloženie (hm.%) ocele 15Kh2MFAA [16].

Materiál	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu
15Kh2MFAA	0,11	0,30	0,17	max	max	2,00	max	0,60	0,25	max
	0,16	0,60	0,37	0,012	0,015	2,50	0,40	0,80	0,35	0,10

Fe-Cr zliatiny

Fe-Cr zliatiny boli vytvorené rozpustením priemyselného železa v indukčnej vákuovej peci a pridaním požadovaného množstva legujúcich prvkov (pridávané ako čisté chemické prvky). Úroveň nečistôt v zliatinách je pod 100 ppm. Chemické zloženie jednotlivých materiálov je uvedené v tabuľke 7.1. Po odliatí boli zliatiny vložené do predhriatej pece na 1200°C a valcované za tepla. Následne sa materiály nechali vychladnúť vzduchom na izbovú teplotu. Okrem Fe-Cr zliatin sa skúmali aj dve 9Cr ocele. Prvou je komerčne dostupná feriticko-martenzitická oceľ T91 a druhou je feriticko-martenzitická oceľ so zníženým stupňom aktivovania EUROFER 97 (E97). E97 nám bola dodaná z FZK (Nemecko) a T91 z CEA/Saclay (Francúzsko) [17]. Príprava vzoriek spočívala v leštení 1 μm diamantovou pastou a chemickým leptaním vyleštenej vzorky pomocou HF+H₂O₂+H₂O za účelom odstránenia poškodenej povrchovej vrstvy materiálu (~0,05 nm).

Tabuľka 3.2: Chemické zloženie materiálov (hm.%).

Materiál	C	Cr	N	Si	P	Ni	S	Al
Fe	< 0,006	0,002	< 0,005	0,001	0,003	0,007	< 0,005	0,023
Fe-5Cr-NiSiP		4,9		0,219	0,033	0,097		0,026
Fe-9Cr (F)		9,1		0,004	0,003	0,009		0,027
Fe-9Cr-NiSiP		9,1		0,212	0,032	0,092		0,028
Fe-14Cr-NiSiP		14,4		0,194	0,031	0,087		0,025

Materiál	C	Cr	N	Si	P	Ni	V	Mn	S	Ti	Al	O
Fe-9Cr (F/M)	0,02	8,4	0,015	0,09	0,012	0,07	0,002	0,03	0,0007	0,0034	0,0069	0,066

Materiál	C	Cr	N	Si	P	Ni	V	Ta	W	Mn	Mo
E97 (F/M)	0,12	8,96	0,016	0,07	<0,005	0,07	0,19	0,13	1,1	0,43	-
T91 (F/M)	0,1	8,32	0,03	0,32	0,02	0,24	0,24	-	<0,01	0,43	0,96

3.2 Príprava vzoriek

Neutrónové ožarovanie

Jednotlivé vzorky boli neutrónovo ožiarené v Belgickom jadrovom reaktore (BR2) v areáli SCK•CEN v meste Mol. Podmienky neutrónového ožarovania sú uvedené v tabuľke 3.3. Hustota toku neutrónov bola zhruba $7,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a celková fluencia dosiahla úroveň $6,7\text{--}7,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Úroveň dosiahnutého poškodenia bola vypočítaná na hodnotu 0,11 dpa.

Tabuľka 3.3: Neutron irradiation conditions

Materiál	Teplota (°C)	Úroveň poškodenia (dpa)
Fe	290	-
Fe5CrNiSiP	290	450
Fe9Cr (F)	290	450
Fe9Cr (F/M)	290	450
Fe9CrNiSiP	290	450
Fe14CrNiSiP	290	450
T91 (F/M)	-	450
E97 (F/M)	290	450

Iónová implantácia

Protónová implantácia bola vykonaná pomocou 500 keV urýchľovača častíc v Slovenskom iónovom centre SlovakION, ktorý je súčasťou Univerziténeho vedeckého parku CAMBO MTF STU v Trnave. Urýchľovač je vybavený Bernasovým zdrojom iónov [18]. Každá vzorka bola implantovaná protónmi o energii 500 keV, fluencia protónov bola 10^{18} cm^{-2} a celkové radiačné poškodenie bolo vypočítané na 1 dpa, t.j. každý atóm bol vyrazený zo svojej pozície v kryštálovej mriežke v priemere 1 krát.

Žíhanie

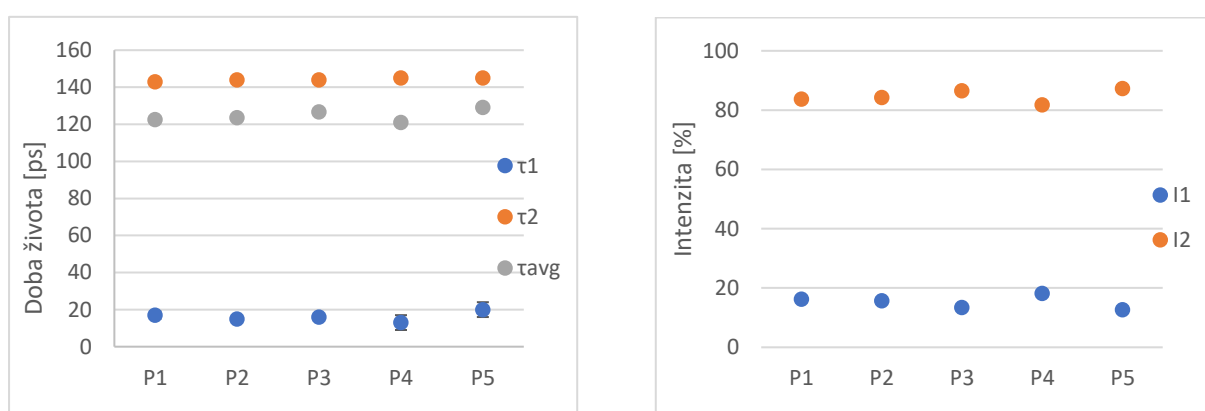
Žíhanie vzoriek bolo vykonané v kompaktnej vákuovej peci MTI GSL-1800x (obr. 6.19). Vzorky boli postupne žíhané pri teplotách 200, 300, 400, 450, 475, 500 a 525°C po dobu 2 hodín, vákuum bolo na úrovni $\sim 6,4 \times 10^{-9}$ bar. Po vybratí z pece boli vzorky ponechané voľne vychladnúť na vzduchu o izbovej teplote.

4 Výsledky

4.1 PALS a CDBS výsledky ocele 15Kh2MFAA

Päť párov vzoriek reaktorovej ocele 15Kh2MFAA bolo meraných pomocou experimentálnych techník PALS a CDBS v základnom stave a po protónovej implantácii. Všetky vzorky ocele boli implantované na rovnakú úroveň poškodenia (1 dpa) a žihané pri rovnakých teplotách. Týmto spôsobom sme chceli docieľiť, že namerané výsledky nebudú ovplyvnené rôznymi chybami ako sú napr. nehomogenita materiálu, prípadne zhluky karbidov vo vzorkách, rozdiely vzniknuté počas prípravy vzoriek, nepresnosť meraní, nerovnomerná implantácia vzoriek ako aj prípadné znehodnotenie vzorky pri manipulácii

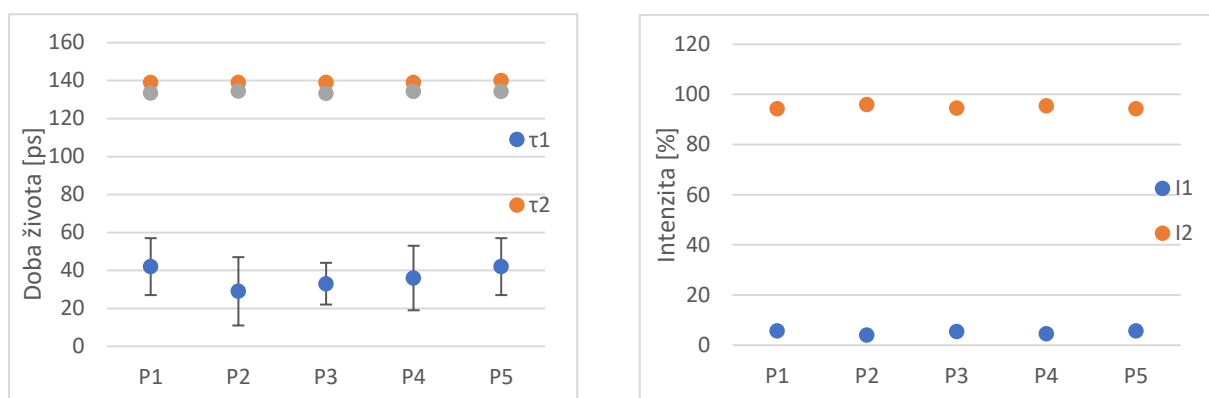
Základný stav



Obr. 4.1: Doba života a intenzita anihilácie pozitronov v základnom stave.

Výsledky pozitronovej anihilačnej spektroskopie boli vyhodnotené na základe štandardného zachytného modelu a veľkosť defektov vakančného typu bola stanovená z experimentálnych výsledkov pre čisté železo [19, 20, 21, 22]. Analýza vzoriek obsahujúcich defekty spravidla odhaľuje prítomnosť najmenej dvoch komponentov doby života pozitronov v spektre (τ_1 , τ_2), pretože pozitrony anihilujú v najmenej dvoch rôznych stavoch. Prvý komponent predstavuje delokalizovaný stav v kryštálovej mriežke, zatiaľ čo, druhý komponent (ako aj ďalšie komponenty, ak sú prítomné) predstavuje lokalizované stavy v defektoch. Ako je vidieť na obr. 4.1, doba života pozitronov v bulk-u sa pohybuje v rozmedzí od 13 do 20 ps s intenzitami anihilácie okolo 15% vo všetkých vzorkách. Bežná doba života pozitronu v bulk-u čistého železa je zhruba 110 ps [23], v našom prípade však hodnoty τ_1 reprezentujú tzv. dobu života v redukovanom bulk-u, t.j., že doba života pozitronu v kryštálovej mriežke je v dôsledku zachytných procesov znížená oproti bežnej dobe života pozitronu v bulk-u neobsahujúcim defekty [19]. Druhý komponent (τ_2), ktorý reprezentuje dobu života pozitronu v defektoch je stabilný na úrovni 144 ± 1 ps s relatívne vysokými intenzitami vo všetkých vzorkách ($\sim 85\%$), čo môže našom prípade naznačovať prítomnosť dislokácií, prípadne aj monovakancií [47]. Tieto poruchy kryštálovej mriežky sú prítomné v materiáli už od výroby. Takisto mohli vzniknúť aj počas prípravy resp. skladovania vzoriek. Rozloženie týchto defektov je v materiáli rovnomerné a keďže sa jedná iba o dislokácie a monovakancie, tak aj napriek ich relatívne vysokej intenzite nepredstavujú žiadny problém z hľadiska kvality materiálu.

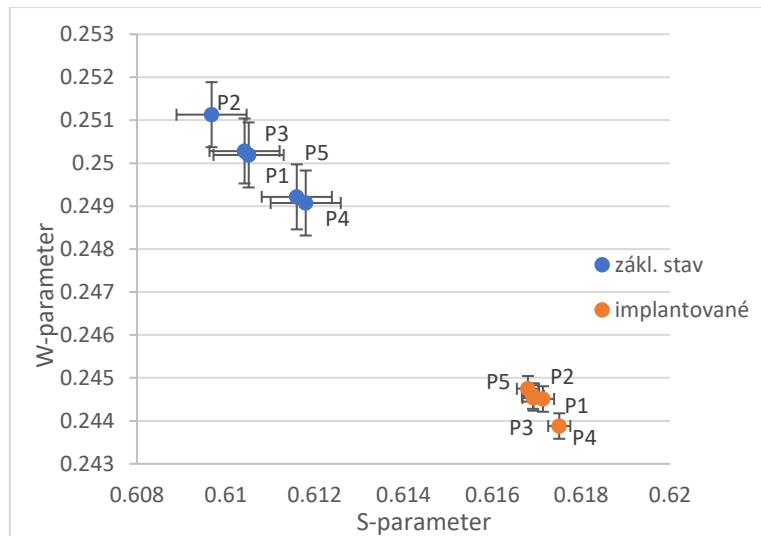
Protónová implantácia



Obr. 4.2: Doba života a intenzita anihilácie pozitronov po protónovej implantácii.

Výsledky PALS po implantácii protónmi ukazujú, že τ_{avg} dosahuje hodnoty okolo 134 ± 1 ps, čo je zhruba o 10 ps viac ako τ_{avg} oproti vzorkám v základnom stave. Bližšia analýza τ_{avg} ukazuje, že doba života pozitronov v defektoch (τ_2) v implantovaných vzorkách zostáva približne na úrovni hodnôt τ_2 nameraných v základnom stave, čo naznačuje, že veľkosť defektov v základnom stave a po implantácii zostala takmer rovnaká (rozdiel je 4-5 ps). Nárast τ_{avg} v implantovaných vzorkách bol spôsobený vyšším podielom anihilácie pozitronov v defektoch (I_2) v porovnaní so základným stavom ($85 \pm 2\%$ v základnom stave vs. $95 \pm 1\%$ vo vzorkách po implantácii). Ako už bolo spomenuté, tak tento výsledok naznačuje, že veľkosť defektov v protónmi implantovanej oceli zostala takmer na rovnakej úrovni (dislokácie a monovakancie) v porovnaní so základným stavom, avšak počet jednotlivých defektov v materiáli sa zvýšil. Rozptyl výsledkov 5 meraných vzoriek je minimálny ($< 2\%$).

Tento záver je podporený aj výsledkami z meraní CDBS. Výsledky meraní z CDBS pre základný stav a pre implantované vzorky sú zobrazené na obrázku 4.3, kde W parameter je vyneseny ako funkcia parametra S. Ako je zrejme z grafu, vzorky po protónovej implantácii vykazujú nárast S parametra a pokles W parametra v porovnaní so vzorkami v základnom stave (pretože celkové množstvo anihilujúcich pozitronov je konštantné, tak vo všeobecnosti musí byť nárast S parametra sprevádzaný poklesom W parametra a naopak). S parameter môže byť vo všeobecnosti ovplyvnený jednak hustotou ako aj veľkosťou defektov vakančného typu [24]. V našom prípade tento nárast S parametra naznačuje, že vzorky po protónovej implantácii obsahujú viac defektov vakančného typu v porovnaní so vzorkami v základnom stave. Výsledky z PALS a CDBS ukazujú, že protónová implantácia ocele 15Kh2MFAA môže zmeniť jej mikroštruktúru a vnieť do kryštálovej mriežky defekty vakančného typu.

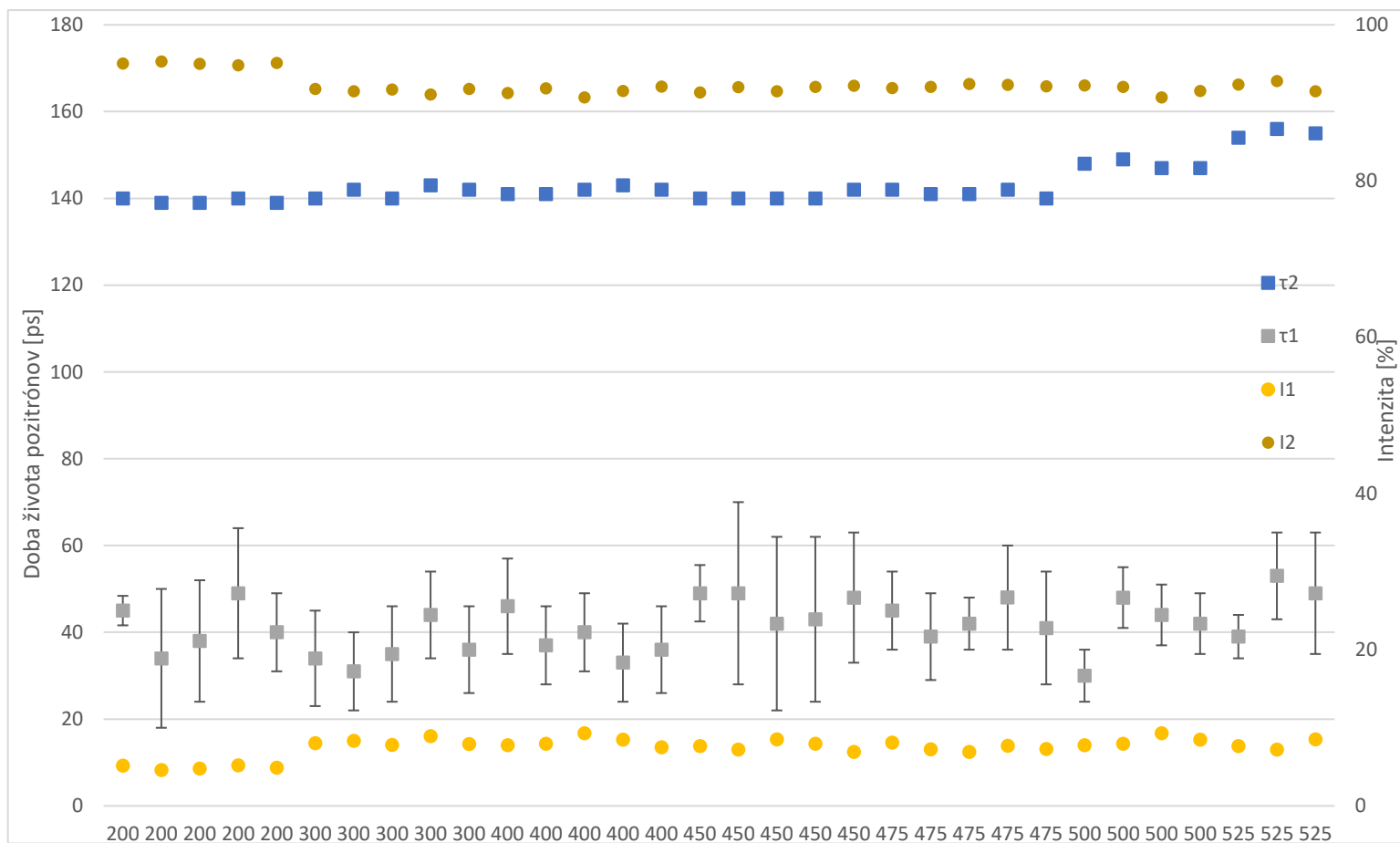


Obr. 4.3: W parameter ako funkcia S parametra pre základný stav a po implantácii.

Žihanie

Po ukončení protónovej implantácie boli všetky vzorky postupne žihané pri rozličných teplotách vo vákuovej peci po dobu dvoch hodín. Po vyžihaní pri danej teplote boli vzorky premerané pomocou PALS. Výsledky meraní je možné rozdeliť na dve časti. Prvá časť pozostáva zo žihania pri teplotách, ktoré sú rovnaké alebo nižšie ako teploty, pri ktorých sa vykonáva reálne tepelné žihanie tlakových nádob reaktora. Druhá časť pozostáva zo žihania pri teplotách vyšších ako je reálna teplota žihania. Cieľom prvej časti bolo určiť úroveň regenerácie mikroštruktúry ocele 15Kh2MFAA pri rôznych teplotách žihania. Vzorky boli postupne žihané pri teplotách 200, 300, 400, 450 a 475°C. Druhá časť experimentov pozostávala zo žihania pri 500 a 525°C. Cieľom tejto časti bolo potvrdiť, že ideálna teplota žihania ocele 15Kh2MFAA je 475°C a že pri vyšších teplotách dochádza k tvorbe nových defektov v mikroštruktúre.

Z dôvodu nízkej energie implantovaných protónov sme neboli schopní vytvoriť výrazné poškodenie kryštálovej mriežky (väčšina poškodenia bola príliš blízko povrchu), avšak isté percento pozitronov anihilovalo vo vytvorených defektoch. Aj napriek tomu sme boli schopní detegovať malé rozdiely v intenzitách anihilácie v základnom stave, implantovanom stave a po vyžihaní pri 200 a 300°C. Ako už bolo spomínané v kapitole 7.1.2 (obr. 7.2 a 7.4), pri implantovaných vzorkách bol pozorovaný mierny nárast intenzity anihilácie v defektoch ($I_2 = 85 \pm 2\%$) v porovnaní so základným stavom ($I_2 = 95 \pm 1\%$). Ako vidieť na obr. 7.8, tak podiel anihilácie v defektoch po vyžihaní pri 200°C zostal na úrovni implantovaného stavu, t.j. $I_2 = 95 \pm 1\%$. Vzorky žihané pri 300°C začínajú vykazovať mierny pokles intenzity anihilácie pozitronov v defektoch ($I_2 = 92 \pm 1\%$) oproti žihaniu pri 200°C. Na obr. 7.8. je ďalej vidieť, že žihanie pri 400, 450 a 475°C neodhalilo ďalší pokles v intenzite I_2



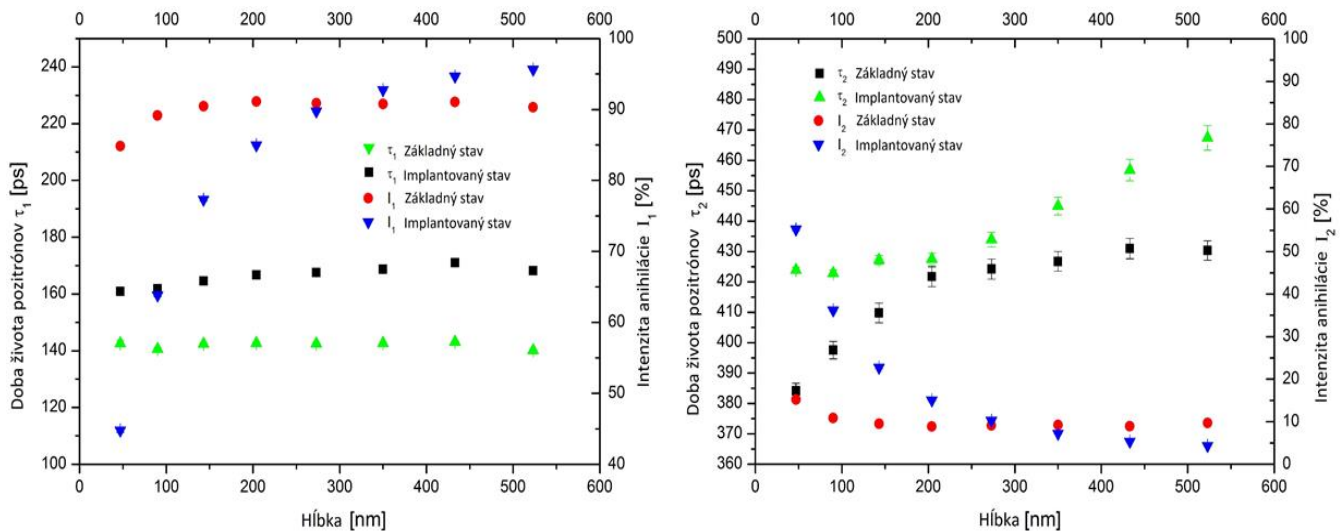
Obr. 4.4: Doba života pozitronov a intenzita anihilácie v bulk-u a v defektoch pre rôzne teploty žihania

Ako je vidieť na obr. 4.4 tak pri teplotách 500 a 525°C došlo k miernemu nárastu doby života pozitronov v defektoch (τ_2). Podobný priebeh doby života pozitronov pre tento teplotný interval pre ocele TNR resp. modelových zliatin bol popísaný aj v [25, 26, 27, 28]. Nárast doby života pozitronov v defektoch pri teplotách nad 475°C korešponduje s nukleáciou a rastom precipitátov karbidov, kde majoritu precipitátov tvoria MC, M_7C_3 a $M_{23}C_6$ karbidy [26, 27, 29, 81]. Precipitácia karbidov začína pri teplote 450°C kedy vznikajú karbidy vanádu (MC). Paralelne pri trochu vyšších teplotách začína aj precipitácia chróm-železných karbidov (M_3C). Tieto karbidy sú následne nahradené M_7C_3 karbidmi pri ešte vyšších teplotách [27].

S rastom počtu a veľkosti precipitátov rastie aj plocha rozhrania precipitát-kryštálová mriežka a s tým spojený nárast defektov vakančného typu na tomto rozhraní, čo môže vysvetľovať spomínaný nárast doby života pozitronov (τ_2). Okrem toho môžu určitým podielom prispieť aj vakencie nachádzajúce sa v samotných precipitátoch [26].

4.2 PLEPS výsledky ocele 15Kh2MFAA

Keďže poškodenie kryštálovej mriežky spôsobené protónovou implantáciou bolo ťažko detekovateľné konvenčnými technikami PAS, rozhodli sme sa vykonať ešte dodatočné merania technikou PLEPS, aby sme boli schopní určiť mieru poškodenia mikroštruktúry ako aj určiť úroveň regenerácie mikroštruktúry pri rôznych teplotách žihania.

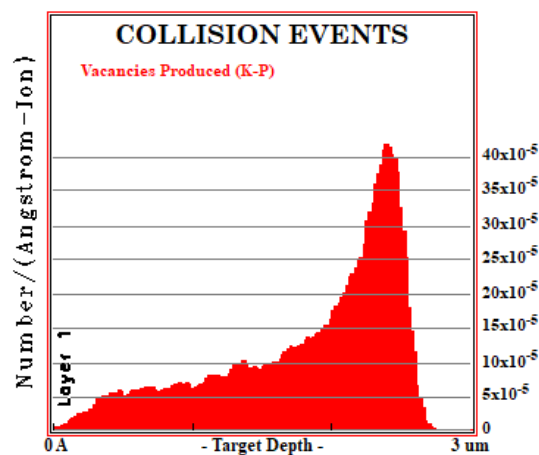


Obr. 4.5: Doba života pozitronov (τ_1) a intenzita anihilácie (I_1) v bulk-u pre rôzne energie dopadajúcich pozitronov (hĺbka vniku) pre základný a implantovaný stav..

Obrázok 4.5 ukazuje, že doba života pozitronu v bulk-u (τ_1) zostala približne na rovnakej úrovni pre všetky merané hĺbky, čo je v súlade s očakávaním, pretože doba života pozitronu v bulk-u charakterizuje anihiláciu v neporušenom materiáli a tým pádom by mala zostať rovnaká nezávisle od hĺbky. Doba života pozitronov v bulk-u (τ_1) vzrástlo zo 140 ps pre základný stav na 160-170 ps pre implantovaný stav. V základnom stave je intenzita anihilácie (I_1) v hĺbke 150-520 nm konštantná na hodnotách okolo 90%, iba pre hĺbky 50 a 90 nm je I_1 o niečo nižšia. Pokles I_1 je sprevádzaný proporcionálnym zvýšením intenzity anihilácie v defektoch (I_2) z obr. 7.9. Tento pokles I_1 (resp. nárast I_2) je možné pripísať správaniu sa pozitronov v materiáli. Pri implantácii a termalizácii sa pozitrony pohybujú náhodne a počas tohto procesu sa pozitrony môžu dostať späť k povrchu, kde je hustota elektrónov nižšia ako v bulk-u. Taktiež môžu byť zachytené v povrchových defektoch alebo vytvárať pozitronium, t.j. viazaný stav medzi pozitronom a elektrónom [30]. Ďalším faktorom, ktorý môže prispievať sú aj defekty vnesené počas prípravy vzorky (nedokonalosť leštenia). To všetko spôsobuje, že I_1 je nižšia a I_2 (obr. 7.9) je vyššia v oblasti blízko povrchu v porovnaní s čistým bulk-om. Tento efekt je ešte výraznejší po protónovej implantácii. Ako vidieť na obrázku 7.8, intenzita anihilácie v bulk-u (I_1) pri implantovanej vzorke klesá z úrovne zhruba 95% pre hĺbky 300 nm a viac na 45% pre vzdialenosti blízko povrchu (taktiež sprevádzané proporcionálnym nárastom I_2 na obrázku 7.9). Domnievame sa, že tento dodatočný pokles I_1 /nárast I_2 blízko povrchu v porovnaní so základným stavom bol spôsobený vnesením defektov počas skladovania vzorky (vytvorenie oxidačnej vrstvy na povrchu, pozri nižšie), počas manipulácie a transportu vzorky pri protónovej implantácii a meraniami PLEPS (povrchové poškodenie).

Na obr. 4.5 je vidieť, že doba života pozitronov v defektoch (τ_2) po protónovej implantácii pre hĺbky 50, 100 a 150 nm je o 20-40 ps vyššia v porovnaní so základným stavom.

Tento nárast doby života pozitronov nemohol byť spôsobený protónovou implantáciou, keďže ako je vidieť zo simulácie SRIM (obr. 4.6) tak mikroštrukturálne poškodenie začína v hĺbke cca 150 nm. Najpravdepodobnejším vysvetlením je vytvorenie oxidačnej vrstvy na povrchu vzorky. Predpoklad vytvorenia oxidačnej vrstvy je podporený podobnými pozorovaniami vo výskumoch zaoberajúcimi sa výskumom korózných defektov pri aplikácii pomalých pozitronových zväzkov, kde reportujú podobné hodnoty doby života pozitronov v defektoch [31, 32]. Oxidačná vrstva dosahuje hrúbku cca 200 nm. Je však potrebné poznamenať, že vytvorenie oxidačnej vrstvy bolo očakávané, keďže doba medzi prípravou vzorky v meraní sa predĺžila až na dva roky. Od hĺbky zhruba 270 nm je pre implantovaný stav vidieť kontinuálny nárast doby života pozitronov v defektoch v porovnaní so základným stavom. Tento nárast je v zhode so simuláciami SRIM, pretože ako je vidieť na obr. 7.10 počet vytvorených vakancií začína narastať zhruba od tejto hĺbky. V maximálnej hĺbke dosahuje τ_2 hodnoty na úrovni 460 ps, čo predstavuje zhluky vakancií o veľkosti zhruba 40 vakancií [33]. Je dôležité poznamenať, že maximálna hĺbka, ktorú môžu pozitrony pri PLEPSe dosiahnuť je okolo 0,52 μm , avšak podľa simulácie SRIM je maximálne poškodenie mikroštruktúry až v hĺbke 2,3 μm . Hlbšie v materiáli je teda možné očakávať prítomnosť ešte väčších zhlukov vakancií.



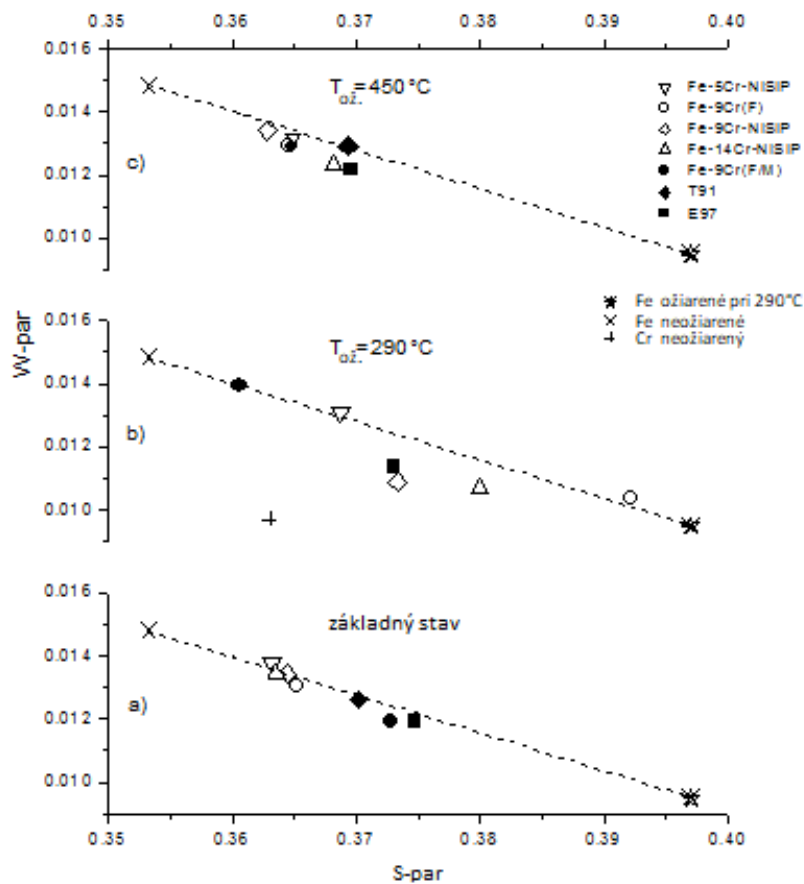
Obr. 4.6: Grafický výstup simulácie SRIM pre 500 keV H^+ ióny dopadajúce na Fe terčik. Celkový počet iónov je 10^5 .

4.3 CDBS výsledky Fe-Cr zliatin

Okrem výskumu využitia protónovej implantácie ako plnohodnotnej alternatívy k neutrónovému ožarovaniu je z hľadiska predlžovania životnosti jadrových elektrární dôležité aj naďalej skúmať vplyv chemického zloženia (prítomnosť legujúcich prvkov ako Cr, Ni, Si, P a pod.) ako aj vplyv počiatočnej mikroštruktúry (napr. feritická vs. martezitická) na radiačné krehnutie. Hlavným legujúcim prvkom v oceliach reaktorov VVER (440, 1000, 1200) ako aj v oceli najnovšieho typu reaktora generácie III+ (VVER-TOI) je chróm, ktorého koncentrácia sa pohybuje od 2-3 hm.%. Vysokochrómové ocele sú uvažované ako základný konštrukčný materiál aj pre reaktory IV. generácie. Je všeobecne známe, že legovanie Cr zlepšuje základné vlastnosti ocelí TNR ako sú odolnosť proti korózii a tepelnému tečeniu. Prítomnosť Cr taktiež ovplyvňuje aj radiačne indukované tvrdnutie a krehnutie ocelí. Fenomén radiačne indukovaného tvrdnutia a krehnutia ocelí ešte nie je úplne objasnený, avšak základným

predpokladom je, že práve Cr je hlavný determinant určujúci radiačnú odozvu ocelí [34]. Pre optimálne určenie chemického zloženia ocele tlakových nádob reaktora je dôležité poznať vplyv koncentrácie Cr ako aj ďalších legujúcich prvkov na radiačné tvrdnutie a krehnutie. Aj napriek rozsiahlemu výskumu, ktorý sa venoval a stále venuje tejto oblasti nie sú mechanizmy pôsobenia úplne vysvetlené. Okrem Cr má veľký vplyv na radiačnú odolnosť ocelí aj prítomnosť ďalších rozpustených látok ako sú Ni, Si, P a pod. Je možné, že práve prítomnosť týchto minoritných prvkov hrá kľúčovú rolu pri vzniku mikroštruktúrnych útvarov, ktoré sa tvoria počas ožarovania neutrónmi a ktoré následne bránia v pohybe voľných dislokácií, čím dochádza v oceli k radiačnému tvrdnutiu a krehnutiu.

Ďalší faktor, ktorý môže ovplyvňovať tvorbu radiačne indukovaných defektov a degradáciu mechanických vlastností ocelí vplyvom neutrónového žiarenia je okrem prítomnosti legujúcich prvkov aj počiatočná mikroštruktúra [35]. Počiatočnou mikroštruktúrou sa myslí mikroštruktúra, ktorú má oceľ pri ožarovaní neutrónmi, napr. feritická, martenzitická, feriticko-martenzitická a pod. Počiatočná mikroštruktúra je priamo ovplyvnená množstvom a distribúciou rozpusteného uhlíka v kryštálovej mriežke. Uhlík ľahko segreguje na dislokáciách a hraniciach zŕn ako aj interaguje s radiačne indukovanými defektami ako sú vakancie, interstície alebo precipitáty [36].



Obr. 4.7: W parameter ako funkcia S parametra pre základný stav (a), ožiarenie pri 290°C (b) a pre ožiarenie pri 450°C (c).

Základný stav

Výsledky z CDBS meraní pre základný stav sú znázornené na obr.7.13a, kde W parameter je vyneseny ako funkcia S parametra pre všetky zliatiny a ocele, vrátane údajov pre ožiarené Fe (pridané len z dôvodu lepšej ilustrácie). Z tohto obrázka je zrejmé, že ocele vykazujú vyššie hodnoty S parametra a nižšie hodnoty W parametra v porovnaní s Fe-Cr zliatinami, čo znamená, že v ich mikroštruktúre sa nachádza viac defektov vakančného typu. Tu je potrebné pripomenúť, že keďže celkové množstvo anihilujúcich pozitronov je konštantné, tak vo všeobecnosti musí byť nárast jedného z týchto dvoch parametrov sprevádzaný poklesom toho druhého, teda, že daný pokles W parametra nemusí nevyhnutne znamenať aj zmenu chemického zloženia v oblasti anihilácie pozitronov. Pozorovaný nárast S parametra oceliach v porovnaní s Fe-Cr zliatinami je pravdepodobne spôsobený faktom, že ocele majú oveľa komplexnejšie chemické zloženie a taktiež obsahujú aj vyššiu hustotu dislokácií. Ďalším faktorom ovplyvňujúcim S parameter je aj mikroštruktúra jednotlivých materiálov, pretože ako je vidieť na obr. 7.13a, tak všetky materiály s feriticko-martenzitickou mikroštruktúrou (obe ocele aj Fe-9Cr F/M) vykazujú zvýšené hodnoty S parametra v porovnaní so zliatinami s feritickou mikroštruktúrou. Je to spôsobené tým, že čisto feritická mikroštruktúra obsahuje menej defektov vakančného typu z dôvodu vyššej koncentrácie rozhraní zrn s malým uhlom (low angle grain boundary). Najlepšie je to demonštrované na vzorkách Fe-9Cr (F) a Fe-9Cr (F/M), ktoré obsahujú rovnaké koncentrácie chrómu avšak majú rozdielne koncentrácie uhlíka (tab. 3.2) a rozdielnu mikroštruktúru

Ožarovanie pri $T = 290^{\circ}\text{C}$

Na obrázku 4.7b je vidno, že po neutrónovom ožiarení pri teplote 290°C došlo vo všetkých vzorkách okrem Fe-9Cr(F/M) k výraznému nárastu hodnôt S parametra v porovnaní so základným, neožiareným stavom. S parameter môže byť vo všeobecnosti ovplyvnený buď veľkosťou defektov vakančného typu alebo ich koncentráciou v materiáli [37, 38]. Počas neutrónového ožarovania vznikli v materiáli defekty vakančného typu, na ktorých sa následne zachytili a anihilovali pozitrony, čo viedlo k pozorovanému nárastu S parametra.

Najzaujímavejším pozorovaním je však zmena S parametra pre vzorky Fe-9Cr (F) a Fe-9Cr (F/M). Z obrázka 7.13b je vidno, že pri vzorke Fe-9Cr (F/M) došlo k poklesu S parametra v porovnaní so základným stavom. Vzorka Fe-9Cr (F/M) však vykazuje výrazný nárast S parametra v porovnaní so základným stavom ako aj v porovnaní s ožiarenou Fe-9Cr (F/M) hoci tieto dve vzorky obsahujú rovnaké koncentrácie chrómu. Z tohto dôvodu môžeme chróm vylúčiť ako hlavného determinanta určujúceho tvorbu radiačne indukovaných defektov vakančného typu. Tieto výsledky teda naznačujú, že počiatočná mikroštruktúra pri neutrónovom ožiarení, konkrétne distribúcia uhlíka v matrici, môže mať dôležitý vplyv na radiačnú odozvu materiálov. Ako už bolo spomenuté, tak z dostupnej vedeckej literatúry je známe, že atómy uhlíka silno interagujú s vakanciami za vzniku stabilných a nepohyblivých uhlíko-vakančných komplexov ako sú CVa , C2Va , C4Va2 a väčších. Takto vzniknuté komplexy sa následne správajú ako prekážky pre pohyb voľných dislokácií a vakancií, čím im bránia aby dosiahli miesta zániku (napr. hranice zrn a pod.) a rekombinovali [39, 40, 41]. Štúdie vnútorného trenia (internal friction) a magnetizácie (magnetic after-effect) odhalili, že distribúcia atómov uhlíka v matrici bola rozdielna pre feritické a pre feriticko-martenzitické zliatiny [35]. Zatiaľ čo v prípade feritických zliatin bola väčšina atómov uhlíka rovnomerne rozmiestnená v matrici, tak v prípade feriticko-martenzitických zliatin bola matrica prakticky bez uhlíka, pretože atómy uhlíka segregovali k hraniciam martenzitických doštičiek a k hraniciam zrn. V prípade feriticko-martenzitickej zliatiny Fe-9Cr (F/M), tak radiačne indukovaným defektom, konkrétne vakanciam nič nebráni vo voľnom pohybe a môžu ľahko migrovať k miestam zániku, čo vedie k poklesu S parametra v porovnaní s feritickou zliatinou

Fe-9Cr (F) a v porovnaní so základným stavom. Pokles S parametra po ožiarení v porovnaní so základným stavom nastal v dôsledku určitého vyžihania defektov prítomných od výroby ako aj radiačne indukovaných defektov, keďže ožarovanie prebiehalo pri teplote 290°C. Zatiaľ čo pokles S parametra v porovnaní so vzorkou Fe-9Cr (F) nastal z dôvodu toho, že v prípade feritickej mikroštruktúry vzorky Fe-9Cr (F) sú atómy uhlíka rovnomerne rozmiestnené v matici a pripravené interagovať s radiačne indukovanými vakanciami za vzniku spomínaných stabilných CVA komplexov. Pomocou teórie funkcionálu hustoty (density functional theory - DFT) bolo vypočítané, že komplex uhlík-vakancia má relatívne vysokú disociačnú energiu 1,12 eV. Z dôvodu tvorby týchto CVA komplexov brániacim v pohybe a dosiahnutiu miest zániku radiačne indukovaným vakanciám a relatívne nízkej migračnej energii jednoduchej vakancie (~0,64 keV z DFT) [42, 93] v porovnaní s migračnou energiou CVA komplexov dochádza počas neutrónového ožarovania k spájaniu jednotlivých vakancií a k následnej tvorbe klastrov vakancií. Takéto zhukovanie vakancií potom vedie k nárastu S parametra v zliatinách s feritickou mikroštruktúrou v porovnaní s feriticko-martenzitickou.

Vo všeobecnosti tak vidno, že najnižšia hodnota S parametra bola pozorovaná pre feriticko-martenzitickú Fe-9Cr (F/M) vzorku, hoci vzorky s rovnakým obsahom chrómu ale feritickou mikroštruktúrou Fe-9Cr (F) a Fe-9Cr-NiSiP vykazovali vyššie hodnoty. Ďalším zaujímavým pozorovaním je aj fakt, že feritické materiály Fe-5Cr-NiSiP, Fe-9Cr-NiSiP a Fe-14Cr-NiSiP vykazujú menšie hodnoty S parametra, čo znamená, že obsahujú menej alebo menšie defekty vakančného typu v porovnaní ďalšou feritickou zliatinou Fe-9Cr (F). Tento pokles je pravdepodobne spôsobený faktom, že zliatiny Fe-5/9/14Cr-NiSiP majú komplexnejšie chemické zloženie a obsahujú viac legujúcich prvkov. Tieto "dodatočné" atómy následne predstavujú ďalšie miesta zániku, kde môžu radiačne indukované defekty rekombinovať. Je teda možné, že prítomnosť minoritných legujúcich prvkov ako Ni, Si, P môže hrať väčšiu rolu z hľadiska radiačného krehnutia ocelí ako hlavný legujúci prvok – chróm. Istú rolu pri náraste S parametra pri vzorke Fe-14Cr-NiSiP mohla mať aj jej duálna mikroštruktúra a prítomnosť spomínaných veľkých zŕn (podobných veľkosti zŕn v čistom železe), čo mohlo viesť k posunu smerom k čistému železu, pri ktorom bol zaznamenaný najväčší nárast S parametra v porovnaní so základným stavom.

Zliatiny Fe-9,14Cr-NiSiP vykazujú výrazný pokles W parametra v porovnaní s ostatnými troma Fe-Cr zliatinami. Ako bolo spomenuté, tak W parameter poskytuje informáciu ohľadom chemického prostredia v oblasti anihilácie pozitronov. Zmena W parametra je spôsobená odozvou chrómu na neutrónové žiarenie, pretože ako uvádza Nagai a kol. [38], tak vplyvom Cr dochádza v materiáli k nárastu S parametra a k poklesu W parametra. Posun W parametra z úsečky spájajúcej neožiarené a ožiarené Fe (obr. 4.7b) smerom k bodu pre neožiarený chróm (pridaný len kvôli ilustrácii) indikuje prítomnosť precipitátov chrómu, ktoré vznikli ako dôsledok radiačne urýchlenej fázovej separácie medzi fázami železa (α) a chrómu (α') [43].

Na základe týchto výsledkov spolu s výsledkami dodatočných meraní pomocou SANS, HV, OKMC [44] ako aj predošlých výskumov [45, 46] máme zato, že chróm má menší vplyv na radiačne indukované tvrdnutie a krehnutie ocelí ako sa doteraz myslelo a že väčšia pozornosť by mala byť sústredená na vplyv počiatočnej mikroštruktúry ako aj na vplyv minoritných legujúcich prvkov.

Ožarovanie pri $T = 450^\circ\text{C}$

Výsledky z meraní CDBS pre materiály, ktoré boli ožiarené pri 450°C sú znázornené na obr. 4.7c. Ako je vidieť, tak pre všetky materiály sa hodnoty S parametra prakticky znížili na úroveň základného, neožiareného stavu. Porovnaním feritickej zliatiny Fe-9Cr (F) a feriticko-martenzitickej zliatiny Fe-9Cr (F/M) vidíme, že sa vytratil aj markantný rozdiel v hodnotách S parametra z obr. 4.7b a že obe vzorky pri teplote ožarovania 450°C vykazujú

takmer identické hodnoty. Toto všeobecné zníženie hodnôt S parametra a vyrovnanie hodnôt pre zliatiny Fe-9Cr (F) a Fe-9Cr (F/M) môžeme považovať za ďalšie potvrdenie teórie, že vznik radiačne indukovaných defektov vakančného typu je silno závislé od počiatocnej mikroštruktúry, najmä od distribúcie rozpusteného uhlíka v matici, pretože ako je uvedené v dostupnej literatúre tak pri teplotách okolo 400-430°C dochádza k rozpadu stabilných a nepohyblivých CVa komplexov [39, 42]. Ak je teda ožarovanie vykonávané nad touto teplotou, tak v materiáli nedochádza k záchytu radiačne indukovaných vakancií týmito komplexami. Vakancie sa tak môžu voľne pohybovať a migrovať k miestam zániku a tým pádom v materiáli nedochádza k vzniku väčších klastrov vakancií.

5 Záver

Predlžovanie životnosti jadrových elektrární (t.j. prevádzka JE nad rámec ich pôvodne projektovanej životnosti alebo dĺžky licencie) umožňuje jadrovým elektrárnam lacno a spoľahlivo vyrábať nízkoemisnú elektrickú energiu aj mnoho rokov po tom ako už mala byť ukončená ich prevádzka a tým pádom maximalizovať ich ekonomickú, sociálnu a hlavne environmentálnu hodnotu. V tejto dizertačnej práci sme opísali benefity predlžovania životnosti jadrových elektrární ako aj hlavné výzvy a požiadavky, ktoré musia byť zohľadnené pri tak dlhých prevádzkach JE. Okrem rozsiahlej teoretickej časti sme uskutočnili dva paralelné výskumy zamerané na radiačnú odozvu rôznych materiálov tlakových nádob reaktora s cieľom získať nové poznatky, ktoré by v budúcnosti mohli pomôcť úspešnejšie, ľahšie a bezpečnejšie implementovať programy predlžovania životnosti JE doma aj v zahraničí.

Tradičné experimenty, ktoré skúmajú radiačné poškodenie materiálov pomocou ožarovania neutrónmi v experimentálnych ako aj komerčných jadrových reaktoroch sú často sprevádzané ťažkosťami ako časová a finančná náročnosť, prísne požiadavky na špeciálne vybavenie a manipuláciu ako aj zvyšková rádioaktivita. Cieľom prvého výskumu bolo preto preskúmať protónovú implantáciu v oceli 15Kh2MFAA ako potenciálnej náhrady ožarovania neutrónmi v experimentoch týkajúcich sa predlžovania životnosti JE. Protónová implantácia poskytuje rýchlejší, lacnejší, menej nebezpečný ako aj opakovateľný spôsob skúmania základných mechanizmov radiačného poškodenia v oceliach tlakových nádob reaktorov. Oceľ 15Kh2MFAA je základný konštrukčný materiál tlakových nádob reaktorov ruských reaktorov VVER-440/213. Vzorky ocele 15Kh2MFAA boli získané z programu svedočných vzoriek z JE vo výstavbe Mochovce 34. Jednotlivé vzorky boli implantované ľahkými iónmi (500 keV protóny), aby sa simulovalo radiačné poškodenie vznikajúce pri ožarovaní neutrónmi. Po implantácii boli vzorky žiahané pri rôznych teplotách, aby sa určila úroveň regenerácie kryštálovej mriežky pri každej teplote. Na skúmanie a charakterizáciu mikroštruktúry ocele 15Kh2MFAA boli použité tri rôzne nedeštruktívne techniky založené na anihilácii pozitronov (pozitronová anihilačná spektroskopia – PALS, koincidenčná spektroskopia Dopplerovho rozšírenia anihilačnej línie - CDBS a pulzný nízkoenergetický pozitronový systém - PLEPS). Interpretácia nameraných výsledkov bola založená na stanovení a porovnaní veľkosti a koncentrácie defektov vakančného typu.

Druhý výskum bol zameraný na výskum vplyvu chemického zloženia na radiačné tvrdnutie a krehnutie materiálov tlakových nádob reaktora. Skúmalo sa zhlukovanie radiačne indukovaných defektov v Fe-Cr zliatinách s rozličnou mikroštruktúrou ako aj rozličnou koncentráciou minoritných legujúcich prvkov (Ni, Si a P) pomocou koincidenčnej

spektroskopie Dopplerovho rozšírenia anihilačnej línie – CDBS. Tento výskum bol súčasťou obsiahlejšieho výskumu [44] a získané výsledky sú podporené aj výsledkami z OKMC, HV a SANS meraní.

Ciele a získané poznatky:

- Prvým cieľom tejto dizertačnej práce bolo preskúmať schopnosť protónovej implantácie stať sa plnohodnotnou náhradou neutrónového ožarovania pri experimentoch skúmajúcich radiačne poškodenie konštrukčných materiálov tlakových nádob reaktora použitím rôznych nedeštruktívnych techník. Z hľadiska konvenčných techník pozitronovej anihilačnej spektroskopie môže protónová implantácia byť vhodným doplnkovým nástrojom na skúmanie mikroštruktúrnych zmien v oceliach TNR s prihliadnutím na uplatnenie sa v experimentoch týkajúcich sa predlžovania životnosti jadrových elektrární. Pri experimentoch, ktoré využívali konvenčné PAS techniky bola miera poškodenia materiálu spôsobená protónovou implantáciou ťažšie detekovateľná z dôvodu nízkej energie implantačných protónov a výsledky nepreukázali výrazne poškodenie kryštálovej mriežky. Výsledky z PLEPS meraní však preukázali viditeľnú tvorbu defektov vakančného typu v skúmanej oceli 15Kh2MFAA po protónovej implantácii. Z tohto dôvodu je kľúčové správne zvoliť energiu implantovaných protónov v závislosti od použitej techniky. V tejto práci sme stanovili vhodný rozsah energií protónov pre experimenty, ktoré pri skúmaní radiačného poškodenia využívajú konvenčné PAS techniky alebo techniku PLEPS. V prípade použitia techniky PALS alebo CDBS odporúčame zvoliť energiu implantačných protónov aspoň 1 MeV. Penetračná hĺbka takýchto pozitronov je zhruba 7-8 μm , čo znamená, že takto spôsobené defekty mikroštruktúry by mali byť detekovateľné. Pri nižších energiách sa väčšina defektov vakančného typu tvorí príliš blízko povrchu vzorky a tým pádom sa pre konvenčné PAS techniky stávajú takmer neviditeľnými, pretože energia pozitronov z pozitronového zdroja ^{22}Na je vysoká a pozitrony len "preletia" oblasťou poškodenia bez interakcie a anihilujú až hlbšie v materiáli. Pre PLEPS je hodnota implantačných protónov variabilná a závisí od konkrétnych parametrov danej aparatúry. V našom prípade bola maximálne dosiahnuteľná energia urýchlenia pozitronov 20 keV, čo predstavuje hĺbku penetrácie $\sim 0,6 \mu\text{m}$. V tomto prípade je teda najvhodnejšie použiť protóny o energiách do 100 keV.
- Druhým cieľom práce bolo stanoviť ideálnu teplotu žihania ocele 15Kh2MFAA po protónovej implantácii, pri ktorej dochádza k najväčšej regenerácii kryštálovej mriežky a porovnať túto teplotu s teplotou žihania reálnych tlakových nádob reaktora, ktoré boli vystavené neutrónovému žiareniu. Hoci boli naše výsledky limitované detekčnou schopnosťou meracej techniky pri daných energiách implantačných protónov, boli sme schopní detegovať mierne zlepšenie mikroštruktúry pri teplotách žihania nad 300°C , čo je v súlade dostupnou vedeckou literatúrou. Presnejšie stanovenie najvhodnejšej teploty žihania však už na základe získaných dát nebolo možné. Ďalším dôležitým pozorovaním bol aj nárast veľkosti/koncentrácie defektov vakančného typu pri teplotách žihania nad 500°C . Pri týchto teplotách dochádza k nukleácii a rastu precipitátov karbidov ako sú MC, M_7C_3 a M_{23}C_6 karbidy. Dôvod prečo sme boli schopní detegovať tieto zmeny mikroštruktúry na rozdiel od protónovej implantácie bol ten, že pri žíhaní pri týchto teplotách vznikali dané precipitáty v celom objeme vzorky (nielen blízko povrchu) a tým pádom ich vedela PAS zachytiť. Aj keď sme neboli schopní presne určiť ideálnu teplotu žihania, tak rozsah teplôt, pri ktorom sme videli istú regeneráciu mikroštruktúry ($300\text{--}500^\circ\text{C}$) ako aj výskyt nových defektov pri teplotách nad 500°C , poskytujú optimistické predbežné výsledky, že správanie sa ocele 15Kh2MFAA pri žíhaní po protónovej

implantácií ako aj po neutrónovom ožarovaní je rovnaké. Ak sa tento predpoklad potvrdí celosvetovo, znamenalo by to ďalšie potvrdenie možnosti použitia protónovej implantácie ako efektívnej náhrady neutrónového ožarovania, čím by sa značne uľahčilo skúmanie radiačného poškodenia konštrukčných materiálov v JE.

- Tretím cieľom bolo identifikovanie vplyvu chemického zloženia konštrukčných materiálov tlakových nádob reaktora na vývin defektov vakančného typu v mikroštruktúre po neutrónovom ožarovaní. Preukázali sme, že počiatočná mikroštruktúra materiálov spolu s prítomnosťou minoritných legujúcich prvkov hrá dôležitú rolu pri radiačnom tvrdnutí a krehnutí Fe-Cr zliatin ožarovaných pri 290°C. Na základe výsledkov je vidno, že počiatočná mikroštruktúra (feritická vs. feriticko-martenzitická), ktorá je priamo ovplyvnená množstvom a distribúciou atómov uhlíka v matici, má veľký vplyv na tvorbu a zhlukovanie sa defektov vakančného typu v skúmaných materiáloch. V prípade feritických zliatin sa uhlík nachádza rovnomerne distribuovaný v matici. Atómy uhlíka následne interagujú s radiačne indukovanými vakanciami za vzniku stabilných a imobilných komplexov uhlík-vakancia, ktoré potom tvoria prekážku vo voľnom pohybe ďalších radiačne indukovaných vakancií a bránia im v migrácii k miestam rekombinácie, čím dochádza k zhlukovaniu vakancií a následnej tvorbe klastrov. Prítomnosť atómov uhlíka v matici feritických zliatin teda podporuje tvorbu radiačne indukovaných defektov vakančného typu. V prípade feriticko-martenzitických zliatin sa atómy uhlíka nenachádzajú voľne distribuované v matici ale sú segregované na hraniciach zŕn a martenzitických doštičiek. Z tohto dôvodu sa v mikroštruktúre nevytvárajú komplexy uhlík-vakancia a tým pádom sa radiačne indukované vakancie nemajú o čo zachytiť a môžu sa voľne presúvať k miestam rekombinácie. Okrem vplyvu počiatočnej mikroštruktúry sme identifikovali aj vplyv minoritných legujúcich prvkov. Atómy legujúcich prvkov ako sú Ni, Si a P môžu pre radiačne indukované vakancie predstavovať dodatočné miesta rekombinácie, čo sa prejavilo poklesom S parametra vo vzorkách, ktoré obsahovali dané prímеси. Na základe porovnaní výsledkov vzoriek Fe-9Cr (F) a Fe-9Cr(F/M), ktoré obsahovali rovnaké množstvo chrómu (~9 hm.%) avšak mali rozdielne mikroštruktúry (feritická vs. feriticko-martenzitická) a z dôvodu, že zhlukovanie vakancií v prípade vzorky Fe-9Cr (F) pripomína zhlukovanie v čistom ožiarenom železe, máme za to, že chróm má na radiačne indukované tvrdnutie a krehnutie ocelí oveľa menší vplyv než sa doteraz myslelo a že väčšia pozornosť by mala byť venovaná vplyvu mikroštruktúry a minoritných legujúcich prvkov.

Celkovo sa domnievame, že táto práca priniesla dostatok dôkazov, či už rozsiahlym výskumom dostupnej vedeckej literatúry alebo výsledkami experimentov PAS, že protónová implantácia by mohla byť vhodná náhrada neutrónového žiarenia pri skúmaní radiačného poškodenia konštrukčných materiálov tlakových nádob reaktora, a že sme ukázali potenciál protónovej implantácie pre ďalšie vedecké skúmanie v danej oblasti. Najzaujímavejšie výsledky však priniesol výskum ohľadom vplyvu chemického zloženia na odozvu konštrukčných materiálov na ožarovanie neutrónmi, kde sme preukázali, že mikroštruktúra a koncentrácia rôznych rozpustených látok môže zohrávať väčšiu úlohu ako koncentrácia chrómu. Výsledky tohto výskumu by mohli poskytnúť nové užitočné informácie o tom, ako chemické zloženie ovplyvňuje radiačné krehnutie ocelí, a tým pádom viesť k možným úpravám chemického zloženia používaných ocelí s cieľom zabezpečiť úspešnú implementáciu programov predlžovania životnosti JE doma aj v zahraničí.

Referencie

- [1] SLUGENĚ, V. et. al.: Radiation Damage of Reactor Pressure Vessel Steels Studied by Positron Annihilation Spectroscopy - A Review. In: *Metals*, vol. 10, 2020.
- [2] IAEA releases 2019: Data on Nuclear Power Plants Operating Experience, 2020, online: <<https://www.iaea.org/newscenter/news/iaea-releases-2019-data-on-nuclear-power-plants-operating-experience>>
- [3] OECD Nuclear Energy Agency: The Economics of Long-Term Operation of Nuclear Power Plants; OECD/NEA PUBLISHING, 2012, ISBN: 9789264992054.
- [4] NUGENIA position paper: RPV Irradiation Embrittlement; 2014, online: <<http://www.nugenia.org>>
- [5] ODETTE G., LUCAS G.; Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessels. In: *JOM* 53, 2001.
- [6] IAEA Nuclear Energy Series No. NP-T- 3.11: Integrity of Reactor Pressure Vessels in Nuclear Power Plants: Assessment of Irradiation Embrittlement Effects in Reactor Pressure Vessel Steels, 2009.
- [7] NANSTAD R.K., SERVER W.L.: Reactor Pressure Vessel Task of Light Water Reactor Sustainability Program: Initial Assessment of Thermal Annealing Needs and Challenges. Oak Ridge National Laboratory, 2011, online: <<http://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub32884.pdf>>
- [8] BRUMOVSKY M., AHLSTRAND R.: Annealing and re-embrittlement of reactor pressure vessel materials. In: *AMES Report N.19*, 2008.
- [9] BRUMOVSKÝ, M.: Embrittlement of reactor pressure vessels (RPVs) in WWER-type reactors. In: *Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants*, Woodhead Publishing, 2014, ISBN: 9780857096470.
- [10] SERVER W., SOKOLOV M.: Thermal Annealing of Reactor Pressure Vessels Is a Needed Mitigation Option. IAEA Vienna, 2013, online: <http://www.iaea.org/NuclearPower/Downloadable/Meetings/2013/2013-11-05-11-08-TM-NPE/38.Server_USA.pdf>
- [11] WAS, G. S., et. al: Emulation of reactor irradiation damage using ion beams. In: *Scripta Materialia*, vol. 88, 2014.
- [12] WAS, G. S.: Challenges to the use of ion irradiation for emulating reactor irradiation. In: *Journal of Material Research*, vol. 30, 2015.
- [13] WAS, G. S., ALLEN, T. R.: Radiation damage from different particle types. In: *Radiation Effects in Solids*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 235, 2007.
- [14] KRAUSE-REHBERG R., LEIPNER H.S.: Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. Springer, 2003, ISBN: 9783540643715.
- [15] HAUTOJÄRVI, P.: Positrons in Solids. In: *Topics in Current Physics*, vol. 12, Springer, 1979, ISBN: 9783642813184.
- [16] STEELE, L. E.: Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels: An International Review (Fourth Volume), ASTM, 1993, ISBN: 0-8031-1478-8.

- [17] MARTÍNEZ, E., SENNINGER, O., FU, C.C., SOISSON, F.: Decomposition kinetics of Fe-Cr solid solutions during thermal aging. In: *Physical Review B*, vol. 86, 2012.
- [18] NOGA, P., et al.: A new ion-beam laboratory for materials research at the Slovak University of Technology. In: *Nucl. Instr. Meth. B*, 2017.
- [19] CHIARI, L., FUJINAMI, M.: Positron annihilation. In: *Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation*, Springer, 2019, ISBN: 978-3-319-26553-7.
- [20] ČÍŽEK, J. et al.: Positron Lifetime Study of Reactor Pressure Vessel Steels. In: *Physica status solidi (a)*, vol. 178, 2000.
- [21] HAUTOJÄRVI, P. et al.: Vacancies and carbon impurities in α -iron: Neutron irradiation. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 114, 1983.
- [22] VEHANEN, A. et al.: Vacancies and carbon impurities in α -iron: Electron irradiation. In: *Phys. Rev. B*, vol. 25, 1982.
- [23] SLUGENŤ, V., HEIN, H., SOJAK, S., et. al: Microstructural examination of reactor pressure vessel steels by positron annihilation point of view. In: *Progress in Nuclear Energy* 62, 2013.
- [24] HORODEK, P., SKURATOV, V.A.: Variable energy positron beam studies of defects in heavy ion implanted palladium. In: *Surface and Coatings Technology*, vol. 296, 2016.
- [25] V. SLUGENŤ, V., KOGEL, G., SPERR, P., TRIFTSHÄUSER, W.: Positron annihilation studies of neutron irradiated and thermally treated reactor pressure vessel steels. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 302, 2002.
- [26] HARI BABU, S., AMARENDRA1, G., RAJARAMAN, R., SUNDAR, C. S.: Microstructural Characterization of Ferritic/Martensitic Steels by Positron Annihilation Spectroscopy. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, 2013.
- [27] ILOLA, R., NADUTOV, V., VALO, M., HÄNNINEN, H.: On irradiation embrittlement and recovery annealing mechanisms of Cr–Mo–V type pressure vessel steels. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 302, 2002.
- [28] SLUGENŤ, V., ZEMAN, A., LIPKA, J., DEBARBERIS, L.: Positron annihilation and Mossbauer spectroscopy applied to WWER-1000 RPV steels in the frame of IAEA High Ni Co-ordinated Research Programme. In: *NDT&E International*, vol. 37, 2004.
- [29] ABE, F.: Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants. In: *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, 2008.
- [30] DRYZEK, J., HORODEK, P.: Positron Annihilation Studies of the Near-Surface Regions of Niobium before and after Wear Treatment. In: *Tribology letters*, vol. 65, 2017.
- [31] WU, Y.C. et al.: Slow positron beam study of corrosion-related defects in pure iron. In: *Applied Surface Science*, vol. 252, 2006.
- [32] SATO, K. et al.: Positron annihilation lifetime measurements of He-ion-irradiated Fe using pulsed positron beam. In: *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 262, 2011.
- [33] TROEV, T., POPOV, E., STAIKOV, P. and NANKOV, N.: Positron lifetime studies of defects in α -Fe containing helium. In: *Phys. Status Solidi C*, vol. 6, 2009.
- [34] MALERBA, L., CARO, A., WALLENIUS, J.: Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of Fe-Cr alloys. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 382, 2008.

- [35] KONSTANTINOVIĆ, M.J., RENTERGHEM, W.V., MATIJAŠEVIĆ, M., MINOV, B., LAMBRECHT, M., TOYAMA, T., M. CHIAPETTO, M., MALERBA, L.: Mechanical and microstructural properties of neutron irradiated Fe–Cr–C alloys. In: *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 213, 2016.
- [36] DOMAIN, C., BECQUART, C., FOCT, J.: Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe. In: *Phys. Rev. B*, vol. 69, 2004.
- [37] HORODEK, P., SKURATOV, V.A.: Variable energy positron beam studies of defects in heavy ion implanted palladium. In: *Surface and Coating Technology*, vol. 296, 2016.
- [38] NAGAI, Y., TANG, Z., HASEGAWA, M.: Chemical analysis of precipitates in metallic alloys using coincidence Doppler broadening of positron annihilation radiation. In: *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 58, 2000.
- [39] JANSSON, V., MALERBA, L.: Simulation of the nanostructure evolution under irradiation in Fe–C alloys. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, 2013.
- [40] JANSSON, V., CHIAPETTO, M., MALERBA, L.: The nanostructure evolution in Fe–C systems under irradiation at 560 K. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, 2013.
- [41] ANENTO, N., SERRA, A.: Carbon–vacancy complexes as traps for self-interstitial clusters in Fe–C alloys. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, 2013.
- [42] TEREPTYEV, D., ANENTO, N., SERRA, A., JANSSON, V., KHATER, H., BONNY, G.: Interaction of carbon with vacancy and self-interstitial atom clusters in α -iron studied using metallic–covalent interatomic potential. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 408, 2011.
- [43] ANDERSSON, J. O., SUNDMAN, B.: Thermodynamic properties of the Cr-Fe system. In: *Calphad*, vol. 11, 1987.
- [44] KONSTANTINOVIĆ, M.J, ULBRICHT, A., BRODZIANSKY, T., CASTIN, N., MALERBA, L.: Vacancy-solute clustering in Fe-Cr alloys after neutron irradiation. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 540, 2020.
- [45] KONSTANTINOVIĆ, M.J, MALERBA, L.: Mechanical properties of Fe-Cr alloys after neutron irradiation. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol. 528, 2020.
- [46] MONNET, G.: Multiscale modelling of irradiation hardening: Application to important nuclear materials. In: *Journal of Nuclear Materials*, vol.508, 2018.

Zoznam publikácií

Vedecké články v zahraničných karentových časopisoch:

KONSTANTINOVIĆ, M. J., ULBRICHT, A., BRODZIANSKY, T., CASTIN, N., MALERBA, L.: Vacancy-solute clustering in Fe-Cr alloys after neutron irradiation. In: Journal of Nuclear Materials, vol. 540, 2020.

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., SOJAK, S., PETRISKA, M., KONSTANTINOVIĆ, M. J.: Effect of the initial microstructure on defects evolution in neutron irradiated Fe-Cr-C alloys. In: Acta Physica Polonica A, vol. 132, 2017.

Vedecké články v zahraničných nekarentových časopisoch:

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., SOJAK, S.: Štúdium vplyvu tepelného namáhania na konštrukčné materiály jadrových reaktorov s využitím pozitronovej anihilačnej spektroskopie. In: Bezpečnosť jaderné energie, roč. 23, č. 9/10, 2015, ISSN 1210-7085.

Publikované príspevky na medzinárodných vedeckých konferenciách:

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., KONSTANTINOVIĆ, M. J.: Microstructural properties of neutron irradiated Fe-Cr-C alloys. In: APCOM 2017: Proceedings of 23rd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic, Bratislava: Vydavateľstvo Spektrum STU, 2017, ISBN 978-80-227-4699-1.

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., KONSTANTINOVIĆ, M. J.: Influence of the initial microstructure on vacancy clustering in neutron irradiated Fe-Cr alloys and steels. In: PSD-17. Dresden: Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 2017.

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., KONSTANTINOVIĆ, M. J.: Role of carbon distribution on defects evolution in neutron irradiated Fe-Cr-C alloys. In: 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry. Lublin, Poland, 2017.

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., SOJAK, S.: Prolongation of nuclear power plant lifetime. In: APCOM 2016: Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic, 1. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2016, ISBN 978-80-227-4572-7.

BRODZIANSKY, T., V., KONSTANTINOVIĆ, M. J., SLUGEŇ, V.: Vplyv koncentrácie Cr a C na tvorbu a distribúciu defektov v neutrónmi ožiarených Fe-Cr-C zliatinách. In: Jaderná energetika v prácich mladej generace, 16. Mikulášské setkání mladej generace ČNS. Brno, Czech Republic, 2016.

BRODZIANSKY, T., SLUGEŇ, V., SOJAK, S.: Study of thermal stress effects on structural materials of NPP using PALS. In: APCOM 2015: Proceedings of 21st international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic, 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2015, ISBN 978-80-227-4373-0.

BRODZIANSKY, T., SOJAK, S.: Vplyv tepelného namáhania na reaktorovú oceľ 15Kh2MFA. In: Jaderná energetika v prácich mladej generace, 15. Mikulášské setkání mladej generace ČNS. Brno, Czech Republic, 2015, ISBN 978-80-02-02647-1.

BRODZIANSKY, T., SOJAK, S., SLUGENĚ, V.: Štúdium vplyvu tepelného namáhania na konštrukčné materiály jadrových reaktorov s využitím pozitronovej anihilačnej spektroskopie. In: Jaderná energetika v prácich mladej generace, 14. Mikulášské setkání mladej generace ČNS. Brno, Czech Republic, 2014, ISBN 978-80-02-02599-3.

Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách:

BRODZIANSKY, T., SLUGENĚ, V., SOJAK, S.: Long term operation of NPP. In: ELITECH'16. Bratislava: STU, 2016, ISBN 978-80-227-4561-1.

BRODZIANSKY, T., SLUGENĚ, V., SOJAK, S.: Vplyv tepelného namáhania na konštrukčné materiály jadrových reaktorov. In: Kolokvium z Jadrovej Chémie a Rádioekológie, PriF UK, Bratislava, 2015.

Zahranická stáž

5/2016 – 11/2016 Laboratory for high and medium level activity at SCK•CEN, Mol, Belgium

Summary

Long term operation (LTO) of nuclear power plants (i.e., operation beyond their original license period or expected period of operation) allows nuclear power plants to generate reliable, low-cost, low-emission electricity for many years longer than originally envisioned and thus maximize their value. In this thesis we have described the benefits of LTO of nuclear power plants, and the main considerations and requirements that need to be taken into account to ensure the longevity of nuclear operations in the years ahead. Besides the theoretical part, we have performed two parallel researches focused on behavior of various RPV steels/alloys under irradiation in order to provide more insight to the challenges related to safe and feasible long-term operation of nuclear power plants.

Due to difficulties related to the traditional neutron irradiation experiments (expensive, time consuming, special equipment requirements and radioactivity), the aim of the first research was to study proton irradiation of 15Kh2MFAA steel as a potential surrogate of neutron irradiation in experiments related to LTO. Proton irradiation provides faster, cheaper, less dangerous, and repeatable way to investigate basic radiation damage processes taking place in RPV. 15Kh2MFAA is a reactor pressure vessel steel that was used as a structural material of Russian WWER-440/213 reactors. Specimens of 15Kh2MFAA steel obtained from surveillance programme of Mochovce 34 NPP were irradiated by light ions – 500 keV protons to emulate radiation damage from neutrons. After irradiation specimens were annealed at various temperatures to determine the level of the lattice recovery at each temperature. Three different non-destructive positron annihilation-based techniques (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy – PALS, Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy – CDBS and Pulsed Low Energy Positron System – PLEPS) were used to investigate and characterize the microstructural properties of the 15Kh2MFAA steel. The characterization was based on determination and comparison of size and concentration of vacancy type defects in the material.

From PAS point of view, we have found that proton irradiation could be a useful supplementary tool to study microstructural degradation of RPV steels regarding LTO research.

Secondary research was based on investigation of effects of chemical composition on irradiation hardening of RPV steels. Vacancy-solute clustering in neutron irradiated Fe-Cr-C alloys with various initial microstructure (ferritic versus ferritic/martensitic), various concentrations of Cr and minor solutes (Ni, Si and P) were studied by using coincidence Doppler broadening spectroscopy. The research was part of a more complex research [46] and PAS results were supported by results from OKMC, SANS and HV techniques.

We have demonstrated that initial microstructure of alloys, in particular dissolved carbon distribution, along with concentration of solute atoms play an important role in terms of vacancy cluster formation in Fe-Cr-C alloys irradiated at 290°C. Based on the results, an important correlation between initial microstructure, in particular dissolved carbon distribution, and evolution of vacancy type defects after neutron irradiation could be highlighted. The presence of C atoms in a ferritic microstructure promotes the formation of vacancy clusters in the investigated alloys due to the formation of stable and immobile carbon-vacancy (CVa) complexes which act as traps for irradiation induced vacancies and prevent them from reaching the sinks, therefore these vacancies could coalesce and create vacancy clusters. On the contrary, alloys with ferritic/martensitic initial microstructure exhibit lower *S* parameter values suggesting suppressed formation of vacancy clusters due to the absence of C atoms in the matrix (C atoms are segregated at lath/grain boundaries) and inability to create (CVa) complexes. The

presence of solute (Ni, Si, P) atoms may act as additional sinks for irradiation induced vacancies to recombine, which results to decrease of the S parameter in Fe-5,9,14Cr-NiSiP ferritic alloys compared to Fe-9Cr ferritic alloy. The fact that vacancy clustering in Fe9Cr ferritic alloy resembles that of pure iron suggests that Cr solutes may, in fact, play lesser role in irradiation hardening of ferritic alloys and steels than previously believed.