

# OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Jan Říha

## Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami rtg difrakce

Předložená disertační práce popisuje postupy a výsledky studia fázových transformací slitin zirkonia při vysokých teplotách metodami rentgenové difrakce a její obsah tím doslova odpovídá zadání a názvu disertace. Má celkem 144 stran – včetně 1 přílohy.

Ve stručném úvodu se autor velmi výstižně zmiňuje o jaderné energetice, zejména její bezpečnosti. Dále následuje přehled důležitých vlastností zirkonia a jeho slitin, které se používají jako materiály pro povlaky palivových tyčí v jaderných reaktorech. V souvislosti s tématem práce jsou uvedeny hlavní poznatky z termodynamiky kovů a slitin, o fázových přeměnách v kovech a o rentgenové difrakci. Tím jsou shrnuty všechny předběžné znalosti potřebné k pochopení problematiky, zejména motivace a cíle práce, principů použitých metod a pracovních postupů, jakož i výsledků, závěrů a významu práce. Tuto část práce považují za velmi užitečnou. Autor v ní prokázal široké znalosti o příčinách, souvislostech a historii problémů ve sledované problematice. Čtenář v ní najde vše potřebné a vůbec nepotřebuje jiné prameny. V použité literatuře je celkem 66 odkazů, které považují za zcela relevantní.

V části o motivaci a cílech práce je velmi konkrétně a stručně uvedeno, že práce má být příspěvkem k mimořádně aktuálnímu a velmi závažnému snažení o důkladnější a podrobnější pochopení chování struktury povlakových trubek ze zirkoniových slitin. Konkrétně se zde jedná o slitinu E110G a její chování při havárii typu LOCA (Loss-of-coolant accident). Tato havárie se může vyskytnout u vodou chlazených jaderných reaktorů, kdy se poruší hlavní potrubí a dojde k úniku chladicí kapaliny. Následuje prudký ohřev palivových tyčí, včetně jejich povlaků, na teplotu kolem 1000 °C. Dochází k reakci páry s povrchem povlakové trubky, t. j. k vysokoteplotní oxidaci. Po určité době zaplaví havarijní systémy reaktor vodou a dojde k prudkému ochlazení palivových trubek.

Vzhledem k extrémním rychlostem ohřevu a ochlazování při zmíněné havárii, si předložená disertace klade za cíl popsat změny ve struktuře zkoumaného materiálu během pobytu na vysokých teplotách, při menších rychlostech ohřevu a ochlazování. Současně je cílem poměrně přesný popis struktury při různých expozičních teplotách a různých režimech ohřevu a ochlazování. To je podrobněji zformulováno do šesti dílčích cílů práce na str. 64-65. Je z nich vidět, že autor měl zcela jasnou představu, co a jakým způsobem má dosáhnout.

Jednalo se především o rentgenovou fázovou analýzu „*in situ*“ na sledování fázového složení zkoumaných vzorků při ohřevu a ochlazování na rentgenovém práškovém difraktometru Panalytical X' Pert PRO, který byl doplněn o vysokoteplotní komůrku Anton Paar HTK 1200N a vakuový systém (suchá, šneková vývěva Edwards XDS 5 a turbomolekulární vývěva Edwards EXT 75).

Podle mně bylo velmi správné, že u všech zkoumaných vzorků byly provedeny skeny na rtg difraktometru AXS Bruker D8 Discovery s plošným pozičně citlivým detektorem, které umožnily sledovat velikost zrna a případnou přednostní orientaci ve zkoumaných vzorcích. Tyto vlivy by totiž mohly zkreslovat výsledky difrakční fázové analýzy. Autor je však velmi důsledně sledoval a respektoval.

Musím také velmi ocenit citlivost a přesnost měření při difrakční fázové analýze, díky kterým byly registrovány některé minoritní fáze, jako např.  $ZrO_{1.95}$ . Spolu s přesně definovanou a podrobně popsanou přípravou vzorků, přesně nastavenými a průběžně

kontrolovanými podmínkami měření (zejména tlak, teplota) to vše vede k naprosté důvěře ve výsledky rentgenové difrakční fázové analýzy.

V disertační práci jsou podrobně popsány postupy měření a výsledky týkající se 7 vzorků slitiny E110G (s 1% niobu) a 7 vzorků zirkonia (s čistotou 99.8%), které bylo zkoumáno zejména k posouzení vlivu intersticiálního kyslíku a dusíku. Tento vliv byl studován jednak při difrakční fázové analýze, kde byla sledována přítomnost a množství příslušných fází, jako např.  $ZrO_2$ ,  $ZrN$  a pak také měření mřížkových parametrů, resp. měření objemů základních buněk sledovaných fází.

a) Přínosem pro obor je podle mě velmi podrobný popis změn struktury povlaků palivových tyčí v jaderných reaktorech při ohřevu a ochlazování. Uvážíme-li, že zmíněné povrchové vrstvy jsou prakticky první bariérou proti úniku radioaktivních látek při eventuální havárii, jsou znalosti o jejich strukturních změnách a z ní vyplývajících změn, zejména mechanických vlastností, mimořádně aktuální a naléhavě potřebné.

b) Uvedeného přínosu dosáhl autor správnou volbou metod a postupů, zcela adekvátních cílům práce a tyto cíle beze zbytku splnil. Jednalo se přitom o náročné a pracné experimenty – od přípravy vzorků, přes měření rentgenové difrakce a vyhodnocení až po fyzikální interpretaci výsledků. Jejich dosažení bylo umožněno mimořádně velkým množstvím systematické, pečlivé a kvalifikované práce.

c) Kromě stručně formulovaného přínosu práce v bodu a) musím zvláště ocenit výsledky týkající se podrobného popisu fázové transformace nízkoteplotní hexagonální  $\alpha$ -fáze zirkonia na jeho vysokoteplotní kubickou  $\beta$ -fázi. Osobně si velmi cením, že pomocí difrakčních měření byly nalezeny dvě modifikace fáze  $\beta$ -Zr s mírně odlišnými mřížkovými parametry. Vysvětlení této skutečnosti, podané na str. 119 považuji za zcela věrohodné a velmi cenné. Stejně tak si velmi cením podrobný popis i dalších aspektů chování dusíku a kyslíku ve studovaných materiálech.

d) Samotné písemné zpracování disertace má podle mně špičkovou úroveň. Tím nemyslím jen perfektní grafickou úpravu, kvalitní tisk, přehledné tabulky a barevné obrázky, ale hlavně jasné logické a věcné členění. Přestože, že je v práci uvedeno velké množství informací, není problém se v nich orientovat. Přispívá k tomu i zcela zanedbatelný počet překlepů, které vůbec nesnižují srozumitelnost textu.

e) V soupisu publikovaných prací na str. 131 uvádí disertant 13 publikací. U šesti z nich je prvním autorem. 7 z nich vyšlo v impaktovaných časopisech, kde prošly recenzním řízením. 6 bylo prezentováno na mezinárodních konferencích. Většina publikací disertanta je mi známa a spolu s předloženou disertací svědčí o jeho vědecké erudici a schopnosti k samostatné vědecké práci.

Vzhledem k důležitosti a zajímavosti disertace dovoluji si navrhnout, aby autor v rámci prezentace, nebo při následné diskusi

- stručně pojednal o vlivu dusíku ve zkoumaných materiálech a případně ho porovnal s vlivem kyslíku a vodíku,

- uvedl, do jak vysokých teplot stabilizuje dusík nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi zirkonia (str. 88-89),

- stručně naznačil, jak sledované změny struktury mohou ovlivnit mechanické vlastnosti.

Na závěr konstatuji, že předložená disertační práce zcela jednoznačně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci a doporučuji ji k obhajobě.

1. 6. 2012

Ing. Marian Čerňanský, CSc.  
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. v Praze

## Oponentní posudek na disertační práci Ing. Jana Říhy

### Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami rtg difrakce

#### ZHODNOCENÍ VÝZNAMU PRO OBOR

Téma disertační práce je mimořádně aktuální, jak z hlediska výzkumu, tak z hlediska technické praxe. Týká se závažného problému současnosti, bezpečnosti jaderných elektráren. Konkrétně povlakového materiálu palivových tyčí, který slouží jako první bariéra proti úniku radioaktivních látek.

#### POSTUP ŘEŠENÉHO PROBLÉMU, POUŽITÉ METODY, SPLNĚNÍ CÍLE

Experimentální vzorky slitiny E110G a čistého zirkonia byly podrobeny různým typům průběhu ohřevu a ochlazování. Z důvodu negativního vlivu odsorbovaného kyslíku na povrchu vzorků (vznik povrchové korozní vrstvy) byl do průběhu ohřevu zařazen odplyňovací krok (250° C, 60 – 100 minut). Pokračující experimenty ukázaly velmi výrazný vliv intersticiálního dusíku na stabilizaci nízkoteplotní alfa fáze zirkonia (i přes 1000° C). Na povrchu vzorků, u nichž nedošlo k povrchové oxidaci, se vytvořila vrstva nitridu ZrN. V další fázi experimentu byla nejvyšší teplota zvýšena až na 1200° C (experimenty probíhaly na vzorcích z čistého zirkonia), došlo k přeměně vnitřního objemu vzorku na beta fázi zirkonia (obě modifikace vysokoteplotní fáze zirkonia). V případě pomalejšího ohřevu nebo vlivem vyššího množství energie dodané vzorku (prodleva při teplotě 860° C) při teplotě 1200° C je ve struktuře viditelná beta fáze zirkonia s větším mřížkovým parametrem. Další průběhy ohřevu a ochlazování vzorků byly upraveny tak, aby bylo možné měřit během chladnutí. Měření byla provedena pomocí rentgenové difrakce a to konkrétně na práškovém difraktometru Panalytical Xpert Pro s vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK1200N s radiačním ohřevem vzorků do 1200° C. Vnitřní prostor komory byl vakuován soustavou suché, šnekové a turbomolekulární vývěvy. Komparativní měření byla provedena rovněž na přístroji Bruker AXS D8 s plošným detektorem (GADDS). Bylo rovněž provedeno několik snímků povrchu rubové a lícové strany vzorků (studium morfologie ZrN) pomocí elektronového mikroskopu.

Zvolené metody zpracování tematu disertační práce považuji za adekvátní k vytčenému cíli práce a možnostem autora.

Hlavní cíl práce, **popsat změny ve struktuře experimentálního materiálu (slitiny E110G a čistého zirkonia) během pobytu na vysokých teplotách**, byl pomocí metod rtg difrakce a elektronové mikroskopie v maximální míře splněn.

#### STANOVISKO K VÝSLEDKŮM DISERTAČNÍ PRÁCE A PŮVODNÍHO KONKRÉTNÍHO PŘÍNOSU AUTORA

Hlavní přínos předložené disertace vidím ve velice podrobném studiu změn ve struktuře slitiny E110G a čistého zirkonia při různých druzích ohřevu a chlazení pomocí vysokoteplotní rtg difrakce. Při interpretaci rtg difrakčních záznamů a při studiu fázových přeměn v daném materiálu autor prokázal hluboké znalosti v oblasti nauky o materiálu. Autor je schopen samostatně a úspěšně řešit vědecké problémy, ovládá vědecké metody a má teoretické vědomosti i praktickou experimentální zručnost na požadované úrovni.

## **VYJÁDRĚNÍ K SYSTEMATIČNOSTI, PŘEHLEDNOSTI, FORMÁLNÍ ÚPRAVA A JAZYKOVÁ ÚROVEŇ DISERTAČNÍ PRÁCE**

Disertační práce je členěna do 11 kapitol, z toho prvních 6 kapitol představuje úvod do řešené problematiky. Autor zde popisuje slitiny zirkonia, termodynamiku kovů a slitin, fáze a fázové přeměny. Nejobsáhlejší kapitola je věnována rentgenové difrakci. V sedmé kapitole jsou jasně uvedeny motivace a cíle práce. Hlavní cíl práce, **popsat změny ve struktuře experimentálního materiálu (slitiny E110G a čistého zirkonia) během pobytu na vysokých teplotách**, je dále rozdělen do šesti dílčích cílů. V osmé kapitole je popsán experimentální materiál, použité experimentální vybavení a výsledky analýz experimentálních vzorků. Obsahem deváté kapitoly je velice podrobná diskuse naměřených výsledků. Předložená disertační práce je přehledná, má vynikající formální úpravu, logické členění a velmi dobrou jazykovou úroveň. Rovněž oceňuji vysokou úroveň zpracování obrázků, grafů a jednotlivého členění textu.


## **VYJÁDRĚNÍ K PUBLIKACÍM AUTORA**

V soupisu publikovaných prací autora je uvedeno 13 odkazů, z toho přímo k tématu disertace se vztahuje 9 prací a to v letech 2007 až 2012. Což lze považovat za vynikající výsledek. Je zde patrná autorova snaha publikovat výsledky své vědecké práce.

## **ZDA DOPORUČUJI DISERTAČNÍ PRÁCI K OBHAJOBĚ**

**Konstatuji, že předložená práce splňuje požadavky kladené na disertační práci a doporučuji ji k obhajobě.**

V Plzni dne 27.5.2012

  
Ing. Michal Kolega, Ph.D.  
Tovární 85  
330 12 Horní Bříza