# ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



# TEZE K DISERTAČNÍ PRÁCI

České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra inženýrství pevných látek

Ivan Větvička

# VÝZKUM CREEPOVÝCH TEXTUR ZIRKONIOVÉ SLITINY Zr1Nb V OBALOVÝCH TRUBKÁCH PRO PALIVO LEHKOVODNÍCH ENERGETICKÝCH JADERNÝCH REAKTORŮ METODOU NEUTRONOVÉ DIFRAKCE DOPLNĚNÝ METALOGRAFICKÝM VÝZKUMEM HYDRIDŮ

Doktorský studijní program: Aplikace přírodních věd Studijní obor: Fyzikální inženýrství

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor," ve zkratce "Ph.D."

Praha, červen 2012

Disertační práce byla vypracována v prezenční a kombinované formě doktorského studia na katedře inženýrství pevných látek Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze.

Uchazeč: jméno	Mgr. Ivan Větvička
pracoviště	KIPL FJFI ČVUT v Praze
adresa	Trojanova 13, 120 00, Praha 2
Školitel: jméno	prof. RNDr. Ivo Kraus, DrSc.
katedra inže	enýrství pevných látek
Fakulta jade	erná a fyzikálně inženýrská ČVUT
Břehova 7,	Praha 1
Školitel-specialista	prof. Ing. Stanislav Vratislav, CSc.
pracoviště	KIPL FJFI ČVUT v Praze
adresa	Trojanova 13, 120 00, Praha 2

Oponenti: RNDr. Martin Černík, Ph.D. Doc. Ing. Břetislav Skrbek, CSc. Prof. RNDr. Zuzanka Trojanová, DrSc.

Teze byly rozeslány dne: 12.9. 2012

Obhajoba disertace se koná dne 27. 9. 2012 v 12:00 hod. před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru fyzikální inženýrství v zasedací místnosti č 386 Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, Trojanova 13, Praha 2

S disertací je možno se seznámit na děkanátě Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, na oddělení pro vědeckou a výzkumnou činnost, Břehová 7, Praha 1.

předseda komise pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru fyzikální inženýrství Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Břehová 7, Praha 1

# ÚVOD

Technicky vyspělá civilizace je na přelomu 2. a 3. tisíciletí závislá na strojích, které přeměňují teplo na jiné formy energie. Jedná se především o spalovací motory a elektrárenská zařízení. Účinnost těchto strojů roste se zvyšující se pracovní teplotou, s tím však také rostou nároky na vysokoteplotní odolnost jejich součástek.

Mezi nejvýznamnější nežádoucí jevy zapříčiněné společným působením teploty a napětí je pomalé tečení pevných látek (creep) hluboko pod jejich teplotou tání. Jedná se o trvalé neelastické prodloužení či složitější deformaci, k níž dojde, pokud je materiál dostatečně dlouhou dobu vystaven trvalému napětí, aniž by byla překročena mez kluzu. Čas potřebný k výraznému projevu tečení se s rostoucí teplotou krátí a napětí klesá.

Pro každou epochu průmyslové revoluce lze nalézt symptomatické projevy creepu: ať už to je bobtnání parních kotlů, prodlužování (a tím způsobené povolení) pevně dotažených šroubů na hlavě spalovacího motoru, nebo deformace trubek obalujících palivo v jaderných reaktorech, která je tématem této práce.

Tyto nežádoucí jevy dlouhodobě podněcují vývoj materiálů, jejichž vlastnosti creepem degradují co nejméně. Součástí výzkumu je i důkladné prověřování creepových vlastností za zvýšené teploty, což se nejobvykleji děje vystavením součástky konstantnímu napětí za konstantní (zvýšené) teploty.

Materiál pro výrobu součástek do aktivní zóny jaderného reaktoru musí být fyzikálně, mechanicky, teplotně a chemicky stálý, mít žádoucí jaderné vlastnosti, zejména nízký příčný absorbční průřez pro tepelné neutrony, odolnost proti radiačnímu poškození a měla by v něm vznikat co nejmenší indukovaná radioaktivita, při tom by však měl být dostupný a vyrobitelný s co nejnižšími náklady, protože pro stavbu každého energetického reaktoru jej jsou potřeba desítky tun. Tyto požadavky v současné době nejlépe splňuje zirkonium.

Vlastnosti elementárního zirkonia lze pro potřeby jaderného průmyslu zlepšit přidáním nevelkého množství vhodných legur. Mechanické vlastnosti zlepšuje příměs cínu, niobu, železa, kyslíku a chromu. Niob a železo zároveň zlepšují odolnost slitiny proti korozi, cín naopak tuto odolnost snižuje. V západní Evropě a v USA byly dlouhá léta používány slitiny Zircaloy legované cínem, ve východním bloku byl upřednostňován niob. V jaderné energetice u nás i ve světě se v současnosti projevuje snaha o zvyšování stupně vyhoření paliva, což přimělo výrobce obalových trubek v USA a ve Francii vyvinout slitiny zirkonia a niobu stejného či podobného složení jako slitiny E-110 a E-635, které se vyrábějí v Ruské federaci a za běžných provozních podmínek mnohem lépe odolávají korozi než cínem legované slitiny Zircaloy. Pokud je palivo ponecháno v reaktoru do vyššího stupně vyhoření, projeví se tento rozdíl ještě nápadněji. Proto byly navrženy a odlity slitiny ZIRLO (USA) a M5 (Francie).

Obalové trubky vyrobené ze zirkoniových slitin legovaných niobem nabízejí ve svých projektech všichni uchazeči o dostavbu jaderné elektrárny v Temelíně: AREVA navrhuje použití slitiny M5, konsorcium podniků Škoda JS a.s., ASE a OKB Gidropress se drží tradiční slitiny Zr1Nb, zatímco Westinghouse se přiklání ke slitině ZIRLO optimized. Proto se předložená disertační práce zabývá slitinou Zr1Nb. Pro zajištění spolehlivosti dlouhodobého provozu reaktorů, převážení a skladování vyhořelého paliva i správné rozhodování v havarijních situacích je nutné poznat chování tekoucí zirkoniové slitiny. Veřejně přístupná literatura však obsahuje překvapivě málo údajů tohoto druhu, na což poukazují Sklenička a Kuchařová [1], navíc citovaní autoři upozorňují, že: "Publikované údaje se týkají především starších slitin Zircaloy-2 a Zircaloy-4. Novější generace obalových slitin na bázi Nb je zastoupena především slitinou Zr-2,5Nb. Údaje o slitině Zr1Nb ruské provenience jsou v literatuře vzácné." Navíc skutečné obalové trubky určené k zapouzdření paliva v jaderných reaktorech jsou při creepových zkouškách používány jenom ojediněle, téměř chybějí testy dovedené až do lomu vzorku a zjištěné údaje jsou pouze v naprosto vyjímečných případech doplněny o metalografický popis, k němuž patří dokumentace textury a odmíšenin. Situaci dále komplikují různé experimentální podmínky a nejednotné metody zpracování výsledků v jednotlivých laboratořích, což v konečném důsledku vede k tomu, že data v literatuře jsou takřka neporovnatelná a použitelnost závěrů v technické praxi je diskutabilní.

Proto se v současnosti ve spoluprácí UJP PRAHA, a.s. a Ústavu fyziky materiálů AV ČR, v.v.i. rozbíhá rozsáhlý program creepových zkoušek trubek ze zirkoniových slitin určených k výrobě obalů palivových prutů pro lehkovodní reaktory, jenž navazuje na dlouholetou tradici, kterou tento výzkum měl v Československu, avšak byl mezi lety 1988 – 2008 přerušen. K obnovenému výzkumu se připojila i předložená disertační práce, v níž jsou zpracovány výsledky texturního a metalografického výzkumu provedeného na pilotních vzorcích obalových trubek ze slitiny Zr1Nb, značené též E110 (ze zásob UJP PRAHA, a.s.) deformovaných při zkouškách tečením v tahu při konstantním napětí 5 až 200 MPa a konstantní zvýšené teplotě v rozsahu 350 až 850 °C. Experiment byl proveden v ÚFM AV ČR, v.v.i. v rámci zakázky: Příprava realizace programu creepových zkoušek povlakové trubky paliva pro lehkovodní reaktory.

Při zvýšené teplotě za provozu reaktoru zirkoniová slitina pomalu teče a mění svoji texturu, což může způsobit i změnu orientace hydridů ve slitině. Při výzkumu vzorků obalových trubek ze slitiny Zr1Nb deformovaných tečením byl spojen neutronografický texturní výzkum vzorků se studiem hydridů. Takto koncipovaný výzkum dosud nebyl v České republice (ani v Československu) proveden. I ve světové veřejně přístupné literatuře bývá tato problematika řešena odděleně.

Při provozu jaderného reaktoru proniká do zirkoniové slitiny obalových trubek vodík, který se uvolňuje při korozi trubky. Na povrchu trubky se rozkládá voda, kyslík reaguje se zirkoniem a vzniká oxid, uvolněný vodík proniká do slitiny. Vodík se do určité koncentrace v zirkoniové slitině rozpouští, po jejím překročení začne tvořit se zirkoniem hydridy. Dochází tak ke snížení mechanické odolnosti trubky, protože je-li trubka vystavena napětí, vznikají v hydridech praskliny mnohem snadněji než v kovu. Tyto praskliny se nejprve šíří krystaly hydridu, mohou však proniknout i do okolní slitiny [2]. Obalové trubky mají velmi tenké stěny a jsou v reaktoru vystaveny velkým gradientům teploty i napětí. Proto je vylučování hdyridů velmi nežádoucí jev, který může vést až k porušení stěny trubky. Výrobcům se však daří vhodnými úpravami složení slitiny a textury trubky toto riziko omezit.

Vzniku hydridů lze účinně bránit legurami, které zvyšují rozpustnost vodíku ve slitině. Rozpustnost vodíku roste také s teplotou, například slitina Zircaloy-2 pohltí při 300 °C 0,015 %  $H_2$  a po zvýšení teploty o 50 °C rozpustnost  $H_2$  vzroste na 0,02 % [2].

Pokuď by se hydridy ve stěnnách obalových trubek vylučovaly rovnoměrně a nahodile, nepůsobily by při koncentraci dosahované v jaderných reaktorech závažnou degradaci mechanických vlastností. Jenomže orientace hydridů nebývá náhodná. Největší zhoršení plasticity trubky způsobují hydridy uspořádané v radiálním směru, zatímco pokud se jejich shluky orientují rovnoběžně s obvodem trubky, je jejich nežádoucí účinek minimální.

## CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Původní zadání disertační práce (odstavec 1.) bylo postupně rozšířeno o doplňující úkoly (2. a 3.).

**1.** Hlavní úkol práce bylo neutronovou difrakcí prozkoumat změny textury, které ve stěnách obalových trubek ze slitiny Zr1Nb způsobuje tečení za zvýšené teploty a konstatntního napětí. Neutronová difrakce byla zvolena z toho důvodu, že neutrony jsou velmi pronikavé, díky čemuž měření poskytuje informace o celém objemu vzorku.

**2.** Creepové zkoušky je třeba provádět v inertní ochranné atmosféře, která brání oxidaci vzorků. Během prvních experimentů, při nichž vznikly vzorky zkoumané v této práci, byl jako ochranná atmosféra použit technicky čistý argon, nečistoty v tomto plynu však způsobily korozi zkoumaných vzorků. Bylo zapotřebí tyto změny zdokumentovat a vytvořit tak podklad pro rozhodování, zda při dalších pokusech, které jsou plánovány na příští roky, zůstat u technického argonu, nebo použít plyn vyšší čistoty.

**3.** Dalším rozšiřujícím výzkumem bylo hledání závislosti mezi změnou textury a orientací hydridových vyrostlic v zirkoniové slitině.

#### METODIKA

Slitinu zkoumaných trubek Zr1Nb označovanou též jako E 110 tvoří Zr a 1 % Nb, obsahuje také 400 ppm O<sub>2</sub> a 10 až 50 ppm H<sub>2</sub>. Trubky dodal UJP Praha a měly vnější průměr 9,16 mm a sílu stěny 0,70 mm. Tyto trubky byly podrobeny creepovým testům a následně byl proveden jejich texturní a metalografický výzkum. Deformace bylo dosaženo při zkouškách tečením v tahu při konstantním napětí  $\sigma$ , konstantní zvýšené teplotě t a prodloužení vzorku ɛ. Následuje výčet vzorků (značeny velkými písmeny), experimentálních podmínek a výsledného prodloužení. C: srovnávací vzorek trubky ve výrobním stavu, D: t=350 °C  $\sigma=200$ MPa  $\varepsilon$ =36 %, z této trubky byly analyzovány tři vzorky, které se liší deformací. D1: velmi malá redukce; D2 o 7 % výraznější redukce průměru, než síly stěny; D3: o 20 % větší redukce průměru, než síly stěny; E: t=550 °C  $\sigma=60$  MPa,  $\varepsilon=45$  %, o 10 % výraznější redukce tloušťky stěny, než velikosti průměru; F: t=600 °C  $\sigma=40$  MPa,  $\varepsilon=36$  %, o 20 % výraznější redukce tloušťky stěny, než velikosti průměru; G: t=700 °C  $\sigma = 10$  MPa,  $\varepsilon = 45$  %, zeslabení stěny při konstantním průměru; H: t=850 °C  $\sigma=5$  MPa,  $\varepsilon=48$  %, srovnatelná redukce stěny i průměru.

Pokus byl proveden v ÚFM AV ČR [1] a výslednou deformaci vzorků popsal Větvička [3]. Snímky vzorků jsou na obr. 1.

Při zkouškách byl jako ochranná atmosféra použit technický argon. Před neutronografickým měřením byly trubky podélně rozřezány na dílky, které byly vyrovnány do dvou řad (obr. 2) pro posílení difrakčních linií. Neutronová spektra byla měřena v laboratoři neutronové difrakce FJFI ČVUT v Řeži u Prahy na dvouosém krystalovém neutronovém spektrometru KSN-2 (obr. 3). Neutrony produkoval výzkumný lehkovodní reaktor LVR-15. Monochromátor Cu (200) vybral z polychromatického svazku neutrony o vlnové délce  $\lambda$ =0,1362 nm. Byl použit detektor NWI-26. Difraktometr měl rozlišovací schopnost  $\Delta d/d =$ 0,0045; *d* je mezirovinná vzdálenost. Textura byla analyzována v rozsahu úhlů 27,5° 2 $\Theta$  až 68° 2 $\Theta$ . Pólové hustoty *p*<sub>hkl</sub> ve význačných směrech AD (axiální), RD (radiální) a TD (tangenciální) byly vypočítány s chybou 8 % podle vzorce [4]:

$$p_{hkl} = \frac{\sum_{hkl} (I_{hkl} / I_{r,hkl})}{\sum (A_{hkl} I_{hkl} / I_{r,hkl})},$$

kde  $I_{r,hkl}$  je intenzita difrakce vzorku bez textury,  $I_{hkl}$  je intenzita difrakce vzorku s texturou,  $A_{hkl}$  značí Morrisův váhový faktor stanovený pro 8 sledovaných reflexí, *hkl* jsou Millerovy indexy. Čím vyšší je hodnota pólové hustoty krystalografické roviny, tím více krystalitů se natáčí touto rovinou kolmo k danému směru. Sledované roviny a jejich polohu v inverzním pólovém obrazci (IPO) uvádí obr. 4.

Složení vrstvy na povrchu vzorků bylo analyzováno v rentgenografické laboratoři KIPL FJFI ČVUT v Praze na rentgenovém goniometru Siemens s lampou Co, na níž byl přiveden proud 20 mA pod napětím 30 kV. Vzorek se natáčel o úhlový krok  $0,05^{\circ} 2 \Theta$ , časová výdrž v jedné poloze byla 5 s, analýza byla provedena v úhlovém rozsahu  $20 - 80^{\circ} 2 \Theta$ . Obsah vodíku ve slitině byl stanoven vysokoteplotní vakuovou extrakcí na přístroji EXHALOGRAPH EA1 od firmy Balzers, vzorky byly zahřáty na 1300 °C po dobu tří minut, chyba měření byla 2 %.

Orientace a plocha hydridů byla měřena na metalografických nábrusech zhotovených kolmo na AD, RD a TD, které byly následně vyfotografovány v metalografickém mikroskopu Nikon EPIPHOT 300 kamerou Basler A 101. Výzkum hydridů a stanovení obsahu vodíku bylo provedeno v UJP Praha [5].



Obr. 1 Obalové trubky ze slitiny Zr1Nb před uříznutím vzorků k neutronové difrakční analýze (označeny kótami). C: nedeformovaná trubka ve výrobním stavu, D – H: Vzorky podrobené zkoušce tečením



Obr. 2 Vzorek H připravený k neutronografické analýze, nařezaný na dílky ukotvené v dentakrylu; význačné směry zakresleny šipkami



Obr. 3 Měření na dvouosém neutronovém spektrometru KSN-2; 1 jaderný reaktor LVR-15, 2 monochromátor Cu (200)  $\lambda$ =0,1362 nm; 3 vzorek; 4 detektor NWI-26; 2 $\Theta$  difrakční úhel; 5 neutronový svazek



Obr. 4 Inverzní pólový obrazec (IPO) se zakreslenými polohami krystalografických rovin, jejichž orientace posloužila k popisu textury

## VÝSLEDKY

## Textury

U nedeformovaného srovnávacího vzorku obalové trubky ve výrobním stavu ze slitiny Zr1Nb byla neutronovou difrakcí nalezena typická válcovací textura, kde se kolmo k osovému směru (AD) nejčastěji stavějí prizmata  $10\overline{10}$  (p = 4,3) následovaná druhořadým prizmatem  $10\overline{2}0$  (p = 3,6) Hojný výskyt druhořadých prizmat v této poloze svědčí o rekrystalizaci žíháním. Báze 0001 se nejčastěji natáčejí kolmo k RD (p = 4,5); ani báze kolmé k TD nejsou vzácné (p = 1,7) a lze předpokládat i jejich obecnou orientaci.

Se zvětšující se deformací se textura vzorků mění: Roste *p* prizmat  $10\overline{10}$  natočených kolmo k AD až k *p* = 9,4; zatímco pólová hustota druhořadého prizmatu  $10\overline{20}$  klesá až k *p* = 0,8. Žíhací textura se stírá.

Na různé podmínky deformace nejcitlivěji reaguje báze změnou orientace k RD. Naproti tomu v TD se změny tak jednoznačně neprojevují. Lze to dobře sledovat na vzorku D, u něhož mohl být analyzován i jeden konec vyztužený ocelovým dříkem, který nedovolil zužovat průměr trubky (D1). Ve střední, nevyztužené části trubky (D2), došlo k větší procentuální redukci průměru, než zeslabení stěny, a na druhém konci se vytvořil krček a došlo k přetržení vzorku (D3, viz obr. 1).

Při zeslabení stěny trubky za současného zachování jejího průměru ve vyztužené části pólová hustota báze v RD vzrostla (p = 5,2). Ve střední části trubky, kde nastala větší redukce průměru než síly stěny, hustota báze v RD klesla, či oproti výchozímu stavu stagnovala (p = 4,5). Tento trend se však neprojevil v krčku v blízklosti místa přetržení, ač by měl být ještě výraznější. Naopak, hustota báze v RD výrazně vzrostla (p = 5,8), což je v rozporu se závěry [6]. Deformace pravděpodobně překročila Tenckhoffem [6] uvažované meze, protože byla dovedena až do přetržení vzorku.

U silně deformovaného vzorku E se vytvořil výrazný krček. Báze se tu v rovině určené RD a TD orientují chaoticky, nevybočují však do směru blízkého AD, proto je jejich pólová hustota v RD (p = 2,8) a TD (p = 2,4) zvýšená oproti beztexturnímu stavu.

Přednostní orientace prizmatu  $10\overline{1}0$  je ve všech vzorcích provázána s pólovou hustotou pyramid  $10\overline{1}2$  či  $10\overline{1}1$ . Způsobují to dvojčata podle  $\{11\overline{2}1\}$  vzniklá během výroby. Během pokusů nová dvojčata vznikla jenom u trubek vystavených teplotě 700 °C a 850 °C, které prodělaly reverzibilní fázový přechod  $\alpha$ -Zr  $\leftrightarrow \beta$ -Zr. Výrobní a nová dvojčata se liší pyramidami. Na výrobních dvojčatech se vyvinuly pyramidy  $10\overline{12}$ , na nových  $10\overline{11}$ .

Zatímco texturu vzorků vystavených teplotám 350 – 550 °C a konstantnímu napětí 200 až 40 MPa (D,E,F) utvářela deformace tahem, u vzorků, u nichž byla experimentální teplota nastavena na 700 a 850 °C (G. H) se k ovlivňujícím faktorům připojily i fázové přechody  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow \beta$ -Zr  $\rightarrow$  $\alpha$ -Zr. což u vzorku vystaveného teplotě 700 °C a konstantnímu napětí v tahu 10 MPa vedlo ke vzniku nové textury, kterou neformoval jenom tah, ale také rekrystalizace: Pouze v tomto případě se kolmo k AD nejčastěji staví druhořadé prizma 1120 (p = 3.9), výrazné charakteristické rysy nové textury se projevují v TD: Zatímco pólová hustota báze je v tomto směru ve vzorku ve výrobním stavu i v deformovaných trubkách přibližně dvojnásobná oproti beztexturnímu stavu, došlo při vzniku nové textury k jejímu poklesu na hodnotu 0.8; bází kolmo k TD se v tomto případě natáčí méně krystalitů než v beztexturním stavu. Zároveň se v TD oproti beztexturnímu stavu téměř zdvojnásobila pólová hustota prvořadého prizmatu 1010 (p = 1,7), což je mezi zkoumanými vzorky ojedinělé. U trubky ve výrobním stavu i u málo deformovaných vzorků pólová hustota prvořadého prizmatu kolísá blízko jedné, tedy hodnoty pro beztexturní stav. U výrazně deformovaných vzorků pólová hustota prvořadého prizmatu klesá až k hodnotě 0.6. Pouze u vzorků, u nichž došlo k fázovým přechodům, dosahuje ze všech ploch v TD nejvyšší hodnoty pólové hustoty pyramida 1011 (G: p = 1.9; H: p = 1.7). Vysoká pólová hustota této pyramidy a prvořadého prizmatu jsou projevem dvojčatění na rovinách {1121}, protože jedině takové dvojče může vůči TD kolmo nastavit uvedené plochy současně.

Obr. 5 (na následujících dvou stránkách): Inverzní pólové obrazce se zanesenými pólovými hustotami rovin z obr. 4 měřenými pro vzorky C - H ve význačných směrech AD, RD a TD; hodnota nejvyšší pólové hustoty pro daný obrazec je vysázena červeně, druhé nejvyšší modře a třetí tučně černě





Vzorek H značně "odhojil" válcovací texturu, nová deformační textura je však slabší, než u trubky G, i když při 850 °C také došlo k rekrystalizaci a dvojčatění stejného typu, jako u vzorku G, avšak v menší míře. Způsobil to nedostatek času na fázový přechod  $\alpha$ -Zr  $\leftrightarrow \beta$ -Zr, k prodloužení vzorku stačila o jeden až dva řády kratší doba (2,63 h), než u ostatních trubek.

#### Vliv nečistot v ochranné atmosféře na vzorky

Během creepových zkoušek vznikala na povrchu vzorků korodovaná vrstva. Rentgenografická analýza ukázala, že se jedná o oxid zirkoničitý ZrO<sub>2</sub>. Vysokoteplotní vakuovou extrakcí bylo zjištěno, že ve vzorcích zároveň stoupl obsah vodíku. Z toho plyne, že znečišťující příměsí v ochranné atmosféře byly zbytky vzdušné vlhkosti. (Voda se reakcí na povrchu zirkoniové trubky rozkládala, kyslík vytvořil se zirkoniem oxid, zatímco vodík se rozpouštěl ve slitině.)

Pokud doba expozice vzorků v nečisté atmosféře dosáhla řádu desítek a stovek hodin (vzorky deformované při 350 - 700 °C konstantním napětím v tahu 200 - 10 MPa), rostla mocnost vrstvy oxidu s rostoucí teplotou. (Hodnocení je subjektivní, tloušťka oxidické vrstvy nebyla měřena. Na povrchu vzorku vystaveného nejvyšší teplotě (850 °C), avšak po nejkratší dobu (2,63 h), se nestačila vytvořit silná zoxidovaná vrstva. Alterovaná vrstva má v tomto případě nápadně rezavou barvu, na rozdíl od ostatních vzorků, kde je šedavá. Rentgenografická analýza však neobjevila jinou fázi než ZrO<sub>2</sub>. Změnu zbarvení pravděpodobně způsobuje stopová příměs, jejíž obsah leží pod mezí detekce.

Ve dvou případech se ve vrstvě oxidu na povrchu vzorku vytvořil systém nápadně orientovaných puklin. U vzorku deformovaného při teplotě 550 °C konstantním napětím 60 MPa svírají praskliny s osou tahu úhel 37°, v místě zaškrcení se k ose tahu více přimykají a průměrná velikost úhlu klesá na 31°. Vrstva oxidu na povrchu vzorku vystaveného teplotě 700 °C a konstantnímu napětí 10 MPa rozpraskala v kolmém směru k ose tahu.

Obsah vodíku v zirkoniové slitině rostl se zvyšující se teplotou creepové zkoušky, doba expozice byla podružný faktor, pokud dosáhla desítek či stovek hodin. U vzorku, kde expozice trvala jenom 2,63 h, ani teplota 850 °C nestačila k výraznému nárůstu obsahu vodíku – na jeho rozpuštění ve slitině nebyl dostatek času.

## Hydridy

Zkoumané vzorky obsahovaly 37 až 190 ppm vodíku, nebyla tedy překročena mez rozpustnosti vodíku ve slitině 300 ppm. Během creepových zkoušek se proto u všech vzorků všechny hydridy rozpustily a ani rostoucí obsah vodíku ve slitině během doby pokusu, po kterou byla udržována stabilní zvýšená teplota, nevedl ke vzniku hydridů. Ty začaly krystalizovat až během chladnutí vzorků. Jejich tvar a orientaci tedy ovlivnila až creepová textura vzorků a případné vnitřní pnutí (neměřeno), avšak nikoli konstantní tah působící během pokusu a jím vyvolané pohyby při tečení.

Orientace hydridů byla zdokumentována v RD, u silně deformované trubky E s nejostřejší texturou ze zkoumaných vzorků také v AD a TD. Byla nalezena závislost mezi změnou textury a změnou orientace hydridových vyrostlic. K nápadnému usměrnění orientace hydridů, jejichž agregáty se svým nejdelším rozměrem natočily souhlasně se směrem tečení kovu, došlo u nejsilněji deformovaných vzorků E a D3, kde zároveň vznikla nejvýraznější textura. U vzorku E byl v AD pozorován výskyt velkých hydridů v nebezpečné orientaci v RD.



Obr. 6 Hydridy (tmavé objekty) na nábrusu srovnávacího vzorku C v RD; hydridy jsou velmi drobné, kompaktní, chaoticky orientované



Obr. 7 Rozměrné nepravidelné hydridy na nábrusu vzorku F v RD



Obr. 8 Hydridy na nábrusu vzorku D3 (během pokusu se jako jediný přetrhl) v RD; patrná je nápadná změna orientace a tvaru hydridů – agregáty jsou protažené a svým nejdelším rozměrem se natočily souhlasně se směrem tečení kovu, tedy shodně s AD (orientován svisle).



Obr. 9 Hydridy (tmavé objekty) na nábrusu vzorku E v TD; hydridy se orientovaly rovnoběžně s AD (na snímku tvoří horizontálu).



Obr. 10 Hydridy na nábrusu vzorku E v AD se orientují chaoticky, s nezanedbatelným podílem agregátů narostlých souhlasně s RD. Nežádoucí účinky radiálních hydridů umocňuje jejich značná velikost.

### DISKUZE

### Textury

Během creepových zkoušek se vzorky prodloužily o 36 až 48 %. To je dostatečně velká deformace na to, aby vyvolala texturní změny, například u slitiny zircaloy-4 dochází k texturním změnám při creepovém prodloužení větším než 10 % [7].

Neutronovou difrakcí byly měřeny textury osmi vzorků obalových trubek ze slitiny Zr1Nb, což je počet srovnatelný s počty vzorků ve světové literatuře, obvykle je analyzováno do deseti kusů, neutronová difrakce bývá použita pouze vzácně na jeden až pět vzorků.

Hindle a Slattery [8] ve slitině Zircaloy-2 nalezli texturu s převahou krystalitů, jež se natočily prizmaty kolmo k AD. Báze se však stavěly přednostně kolmo k TD, zatímco natočení bází kolmo k RD autoři označili za minoritní. Většina ze vzorků, které zkoumali, pocházela z různých fází nedokončené výroby trubky. Autoři konstatovali, že poloha

krystalitů s bází natočenou kolmo k TD a prizmatem 1010 kolmým na AD je velmi stálá a zůstává zachována při různých technologiích tváření výrobku. Teprve trubky, které prošly závěrečnými stadii výrobního procesu, měly maxima pólové hustoty rozptýlená od TD o  $45 - 60^{\circ}$ . Snaha výrobce odchýlit báze ze směru kolmého k TD má opodstatnění (viz dále). Je pochopitelné, že v trubkách vyrobených o dvacet let později, z nichž pocházejí vzorky zkoumané v předložené disertaci, byla, s ohledem na poznatky nashromážděné v předchozích dekádách, vytvořena modifikovaná textura s maximem bazálních pólů v okolí RD. Velká stabilita krystalitů natočených bází kolmo k TD byla zjištěna i v této práci – pólová hustota báze se v TD příliš nemění bez ohledu na prodělanou deformaci tečením. Naopak pólová hustota báze v RD reaguje na creepovou deformaci mimořádně citlivě. To může být důvod, proč výrobci provádějí úpravy vedoucí k žádoucímu natočení krystalitů až v posledních fázích výroby (spolu se skutečností, že na textuře zirkoniových trubek se nejnápadněji projevuje obvykle poslední prodělaná deformace [8].

Také ve výrobě obalových trubek ze slitiny Zircaloy-4 došlo k vývoji. Při měřeních provedených na těchto vzorcích na difraktometru KSN-2 v laboratoři neutronové difrakce FJFI ČVUT [9] bylo zjištěno, že i v nedeformovaných obalových trubkách ze slitiny Zircaloy-4 jsou báze natočeny především kolmo k RD, další maxima byla zjištěna ve směrech odchýlených o  $\pm 20^{\circ}$  od tangenciálního směru. Prvořadá prizmata  $10\overline{10}$  se i v těchto případech stavějí kolmo k AD – hodnota jejich pólové hustoty v AD dosahuje šestinásobku beztexturního stavu, což je více, než bylo naměřeno v této práci u nedeformované srovnávací trubky ze slitiny Zr1Nb (4,3). Protože Dlouhá a kol. [9] zároveň naměřila nižší pólové

hustoty druhořadého prizmatu  $10\overline{2}0$  (hodnoty blízké 2), než jaké byly zjištěny v této práci (3,6), je pravděpodobné, že se na vzniku rozdílu podílela nižší teplota žíhání trubek ze slitiny Zircaloy-4 (550 °C) na konci výroby, než jaká byla použita u trubek ze slitiny Zr1Nb (580 °C). Srovnání uvedených výsledků je o to cennější, že měření bylo provedeno na stejné aparatuře jako v této práci.

Po ukončení creepových zkoušek pec samovolně chladla a na vzorky již nepůsobil tah. Lze je tedy pokládat za znovu vyžíhané. Mohla mít tato fáze pokusu vliv na texturu? Tenckhoff [10] konstatuje, že žíhání při teplotách 400 až 800 °C, které je obecně považováno za rekrystalizační, nezpůsobuje změnu orientace bází, ale rostoucí teplota a doba žíhání

způsobuje pokles pólové hustoty prvořadého prizmatu  $10\overline{10}$  ve prospěch druhořadého prizmatu  $10\overline{20}$ . Tento jev se výrazně uplatnil u vzorku G, kde jako v jediném případě v AD výrazně převládá pólová hustota druhořadého prizmatu (p = 3,9) nad prvořadým (p = 1,9), což je důsledek dlouhého trvání pokusu (184 h) při teplotě 700 °C. Velká pólová hustota druhořadého prizmatu byla naměřena také u nedeformovaného srovnávacího vzorku C, což je důsledek dvouhodinového žíhání při 580 °C v poslední fázi výroby.

U všech vzorků byla v RD zaznamenána zvýšená pólová hustota pyramid  $10\overline{1}3$  a  $10\overline{1}2$ . Pólová hustota uvedených pyramid v RD je u všech vzorků podobná a neváže se na deformaci, teplotu pokusu ani tah. Je to důsledek zakřivení jednotlivých segmentů, na něž byla trubka před analýzou rozřezána. Tato přibližně patnáctistupňová odchylka se projevila vždy, což dokládá spolehlivost metody.

Hlavní úkol disertační práce (1. cíl), prozkoumání změn textury obalových trubek, které byly způsobeny creepem, byl splněn s dostatečnou přesností.

#### Vliv nečistot v ochranné atmosféře na vzorky

Je zřejmé, že nečistoty přítomné v technickém argonu způsobují nezanedbatelnou korozi a hydridaci vzorků. Na základě zjištěných údajů lze soudit, že v ochranné atmosféře byly přítomny zbytky vzdušné vlhkosti, nebo se nepodařilo zabránit pronikání vzduchu do zkušební komory. U dalších creepových zkoušek bude nezbytné použít lépe vyčištěnou ochrannou atmosféru a ve zkušební komoře udržovat mírný přetlak. Pro posouzení vhodnosti (resp. nevhodnosti) použití technického argonu jako ochranné atmosféry se podařilo nasbírat dostatek podkladů, čímž byl splněn 2. cíl disertační práce.

### Hydridy

Bylo zjištěno, že v obalových trubkách ze slitiny Zr1Nb podrobených konstantnímu tahu za zvýšené teploty během creepové zkoušky vyrůstají během chladnutí vzorků po skončení pokusu hydridy, které se orientují rovnoběžně se směrem tečení kovu, což je ve shodě se závěry [11] pro slitinu Zircaloy-2 (citovaní autoři se však nevěnovali creepovým zkouškám, ale zkoumali precipitaci hydridů ve vzorcích standardně vyrobených trubek).

Pro slitinu Zr1Nb byla potvrzena v literatuře [2, 12] popsaná vazba orientace hydridů na orientaci báze 0001. Nově bylo zjištěno, že tato vazba zůstává zachována i při creepových zkouškách za zvýšené teploty a konstantního tahu. Tečením usměrněná textura se projeví nápadným

usměrněním hydridů až při vysoké hodnotě pólové hustoty prizmatu  $10\overline{10}$  v AD. Nápadně usměrněné hydridy se objevily při p = 8,6 a vyšší, zatímco při hodnotě *p* blízké 7,0 převládala chaotická orientace hydridů. Tento poznatek nebyl v literatuře dosud publikován.

Ve vzorcích D3 a E byla neutronovou difrakcí naměřena extrémní p prizmatu  $10\overline{10}$  v AD (8,6 pro D3 a 9,4 pro E), z čehož plyne, že báze musejí být orientovány souhlasně s AD a stejnou orientaci by měly mít i hydridy, což se potvrdilo.

U vzorku E zároveň došlo k poklesu pólových hustot báze v RD, což způsobilo precipitaci hydridů i v nežádoucím radiálním směru. Ve vzorku D3 je *p* báze v RD nejvyšší ze všech vzorků (p = 5,8) a proto by měl být výskyt hydridů protažených do radiálního směru ze všech vzorků nejmenší. Zároveň však vzrostla i *p* báze v TD na hodnotu 2,4. Nábrus, na němž by bylo možné posoudit účinky těchto texturních změn na orientaci hydridů zatím nebyl zhotoven, protože by se tím poškodila cenná část vzorku nejblíže místu přetržení.

Ve vzorku E bylo mezi hydridy většími než 35  $\mu$ m nalezeno 32 % vyrostlic, které byly alespoň svojí částí orientované souhlasně s RD; zcela rovnoběžně s RD (+-10°) vyrostlo 13 % velkých hydridů. Nabízí se srovnání s prací Hsua a Tsaye [13], kteří zkoumali vliv precipitace hydridů v RD a TD na mechanické vlastnosti obalových trubek ze slitiny

Zircaloy-4 s obsahem 300 ppm vodíku. Byly porovnány vzorky, v nichž bylo 24 až 52 % hydridů orientovaných radiálně, s trubkami, kde se vyskytovaly pouze hydridy s tangenciální orientací. Při teplotě 25 °C byly trubky s radiálními hydridy výrazně křehčí než trubky, kde byly hydridy orientovány pouze tangenciálně. Rozdíly v podílu radiálních hydridů (v intervalu 24 až 52 %) se na degradaci mechanických vlastností výrazně nepromítly. Proto lze i u vzorku E zkoumaného v předkládané disertaci očekávat výrazné zkřehnutí stěny trubky.

Křehnutí zirkoniových obalových trubek účinkem precipitace hydridů v radiálním směru popsali již Hindle a Slattery [8]. Upozornili také, že kromě orientace hydridů záleží i na jejich velikosti – velké hydridy narostlé souhlasně s RD způsobují výraznější zkřehnutí než drobné hydridy.

Byla nalezena závislost mezi změnou textury a změnou orientace hydridových vyrostlic, čímž byl splněn 3. cíl disertační práce. Je také podstatné, že tento děj byl zaznamenán při teplotě 350 °C, tedy blízko provozní teploty reaktoru (která například v temelínských jaderných reaktorech VVER 1000 dosahuje 320 °C).

Rozdíly ve vlivu tečení na texturu trubek ze slitiny Zr1Nb a Zircaloy-4 namáhaných v osovém směru, které jsou zřejmé z porovnání výsledků předložené disertační práce a závěrů Dlouhé a kol. [9], jsou pravděpodobně způsobeny výraznou anizotropií rekrystalizačně žíhaných trubek ze slitiny Zr1Nb, zatímco trubky ze slitiny Zircaloy-4 jsou během výroby žíhány na odstranění pnutí a chovají se jako izotropní materiál [14]. Citovaní autoři nezkoumali texturu, ale měřili deformaci obalových trubek ze slitin Zr1Nb a Zircaloy-4 způsobenou vnitřním přetlakem a zjistili, že trubky ze slitiny Zr1Nb se začnou zkracovat již na počátku creepové zkoušky, kdežto u slitiny Zircaloy-4 se měřitelné zkrácení vzorků objevilo až po dosažení alespoň pětiprocentní obvodové deformace. Svůj závěr autoři potvrzují tím, že při zkušebních teplotách 500 a 530 °C již byly pozorovány výrazně menší rozdíly ve zkracování vzorků v osovém směru, protože za uvedených teplot slitina Zircaloy-4 značně rekrystalizuje.

Pro technickou praxi je nejdůležitější zodpovědět otázku, zda situace, jaká byla zkoumána při creepových zkouškách, může nastat při provozu energetického jaderného reaktoru. Na stěnu obalové trubky palivového prutu v aktivní zóně nepůsobí jenom tah v osovém směru, ale také tlak plynů uzavřených v trubce, za normálního stavu kompenzovaný tlakem vody v reaktoru. Pokud vnější tlak klesne, způsobuje vnitřní přetlak zvětšování průměru a zkracování délky trubky, jak popisuje [14]. Hmotnost palivového prutu působí tahem, jenž vede k prodloužení délky a zúžení průměru trubky. Který z uvedených mechanismů převládá? Deformaci palivových prutů zapouzdřených v obalových trubkách ze slitiny Zr1Nb vznikající za standardního provozu lehkovodních jaderných energetických reaktorů VVER-440 a VVER-1000 zkoumali Rogozvanov a kol. [15], kteří proměřili palivové pruty z osmi palivových článků z reaktoru VVER-440 a šestnácti palivových článků z reaktoru VVER-1000. Citovaní autoři zjistili, že s rostoucím stupněm vyhoření paliva dochází k mírnému prodlužování prutu a zužování jeho vnějšího průměru (VVER-440: prodloužení do 0,50 %, zúžení až o 0,075 mm; VVER 1000: prodloužení do 0,43 %, zúžení až o 0,072 mm). Zužování obalové trubky se výrazně zpomalí v okamžilu, kdy dojde ke kontaktu stěny trubky s palivem, následně se začne vnější průměr trubky zvětšovat, přírůstek průměru je však řádově menší, než předchozí zúžení.

Při běžném provozu reaktorů VVER-440 a VVER-1000 tedy mezi účinky na obalové trubky mírně převládá tah nad vnitřním přetlakem plynů. Situace se mění za havarijního stavu (LOCA), kdy převládnou účinky vnitřního tlaku – takovou situaci simulovali např. [14].

V disertační práci bylo zjištěno, že ve stěnách obalových trubek ze slitiny Zr1Nb vystavených tahu v osovém směru se zirkoniové krystality (mimo jiné) natáčejí bázemi kolmo k tangenciálnímu směru, což vede k precipitaci hydridů v nežádoucím radiálním směru. Takto orientované hydridy byly nalezeny ve vzorku E. Stejná texturní změna (nárůst pólové hustoty báze 0001 v TD) byla zaznamenána i u vzorku D3 deformovaného za teploty 350 °C, tedy při teplotě blízké provozním podmínkám reaktoru VVER-1000: 320 °C, teplota hlouběji ve stěně trubky může být až o 70 °C vyšší [16].

Za provozu reaktorů VVER-440 a VVER-1000 lze očekávat texturní změny, které vedou k precipitaci hydridů v radiálním směru, avšak míra těchto změn není dostatečná pro to, aby došlo k tvorbě hydridů v radiálním směru v míře, která by představovala technologický problém a bezpečnostní riziko. V této práci bylo zjištěno, že změna orientace hydridů nastala až při takovém stupni deformace (prodloužení o desítky procent), který za běžného provozu VVER nenastává.

## ZÁVĚR

Za provozní teploty lehkovodního jaderného reaktoru, či vyšší, vyvolá konstantní tah působící v osovém směru na obalovou trubku ze slitiny Zr1Nb tečení slitiny, jehož následkem přibývá krystalitů zirkonia, které natáčejí báze kolmo k TD. Jedná se o nebezpečný jev, protože vytváří příhodné podmínky pro precipitaci hydridů v RD. Snižuje se tak odolnost stěny trubky a roste riziko jejího protržení. Jedná se však o problém, který se objevil při experimentálním uspořádání, kde se pracuje se vzorky otevřených trubek. Za skutečného provozu VVER se na deformaci obalové trubky ovšem podílí také přetlak plynů uzavřených v hermeticky utěsněném palivovém prutu, což by mělo být předmětem dalších výzkumů.

#### LITERATURA

[1] SKLENIČKA V., KUCHAŘOVÁ K., Příprava realizace programu creepových zkoušek povlakové trubky paliva pro lehkovodní reaktory. Technická zpráva ÚFM AV ČR, č. 704309, Brno 2009, 10 s. [2] ZAJMOVSKIJ A. S., NIKULINA A. V., REŠETNIKOV N. G. (1981): Cirkonievyje splavy v atomnoj energetike., Moskva 1981, 232 s. [3] VĚTVIČKA I., Vyhodnocení deformace obalových trubek ze slitiny Zr1Nb pro vzorky vystavené nestejným podmínkám. In: První studentská vědecká konference fyziky pevných látek, ČVUT v Praze, Praha 2011, s. 12 - 17[4] DLOUHÁ M., GANEV N., GOSMANOVÁ G., KALVODA L., KRAUS I., VRATISLAV S., Rentgenografie a neutronografie zirkoniových slitin na FJFI ČVUT. Bezpečnost jaderné energie 13, 2005, č. 9/10, s. 273–286 [5] VĚTVIČKA I., Výzkum creepových textur zirkoniové slitiny Zr1Nb v obalových trubkách pro palivo lehkovodních energetických jaderných reaktorů metodou neutronové difrakce doplněný metalografickým výzkumem hydridů. disertační práce, FJFI ČVUT v Praze 2012, 170 s. [6] TENCKHOFF E., Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and zircaloy. Philadelphia 1988, 77 s., ISBN 0-8031-0958-X [7] HYUN GIL KIM, BYOUNG KWON CHOI, YONG HWAN JEONG, Evaluation of the thermal creep bahaviors and microstructure of Zircaloy-4 strip. Nuclear Engineering and Design 238, 2008, s. 3331-3335

[8] HINDLE E. D., SLATTERY G. F., The influence of processing variables on the grain structure and hydride orientation in Zircaloy-2 Tubing. *Journal of the Institute of Metals 94*, 1966, s. 245–249
[9] DLOUHÁ M., GANEV N., GOSMANOVÁ G., KALVODA L., KRAUS I., VRATISLAV S., Rentgenografie a neutronografie zirkoniových slitin na FJFI ČVUT. *Bezpečnost jaderné energie 13*, 2005, č. 9/10, s. 273–286

[10] TENCKHOFF E., RITTENHOUSE P. L., Annealing textures in zircaloy tubing. *Journal of Nuclear Materials 35*, 1970, s. 14–23
[11] LOUTHAN M. R., MARSHALL R. P., Control of hydride orientation in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials 9*, 1962, č. 2, s. 170–184

[12] KEARNS J. J., WOODS C. R., Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate. *Journal of Nuclear Materials 20*, 1966, s. 241–261

[13] HSIAO-HUNG HSU, LEU-WEN TSAY, Effect of hydride orientation on fracture toughness of Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials* 408, 2011, s. 67–72

[14] VESELÝ J., HAMOUZ V., RANSDORFOVÁ B., *Chování vyhořelého paliva z reaktorů VVER-440 v abnormálních podmínkách suchého skladování*. Zpráva ÚJP 857, Praha 1998, 61 s.

[15] ROGOZYANOV A. Ya., SMIRNOV A.V., KANASHOV B. A., POLENOK V. S., NUZHDOV A. A., Use of the Irradiation-Thermal Creep Model of Zr-1% Nb Alloy Cladding Tubes to Describe Dimensional Changes of VVER Fuel Rods. *Journal of ASTM International 2*, 2005, č. 3, s. 651–665
[16] VRTÍLKOVÁ V., ústní sdělení, UJP PRAHA, a. s., Praha 2012

#### SEZNAM PRACÍ DISERTANTA VZTAHUJÍCÍCH SE K DISERTACI

VĚTVIČKA Ivan, Creep textures of water-water nuclear power reactor cladding tubes made of Zr1Nb alloy examined by neutron diffraction supplemented by metallographic research of hydrides, připravovaný příspěvek na XVI. Mezinárodní konferenci v Krasnojarsku, termín odevzdání 30.9. 2012

VĚTVIČKA Ivan, Výzkum creepových textur zirkoniové slitiny Zr1Nb v obalových trubkách pro palivo lehkovodních energetických jaderných

reaktorů metodou neutronové difrakce doplněný metalografickým výzkumem hydridů. In: *Druhá studentská vědecká konference fyziky pevných látek*, ČVUT v Praze, Praha 2012, připravovaný článek, termín odevzdání 29.6. 2012

VĚTVIČKA Ivan, Vliv tečení na texturu obalových trubek ze slitiny Zr1Nb zkoumaný neutronovou difrakcí. referát, 287. Rozhovory, Krystalografická společnost, U.S. Steel Košice 2011

VĚTVIČKA Ivan, Vyhodnocení deformace obalových trubek ze slitiny Zr1Nb pro vzorky vystavené nestejným podmínkám. In: *První studentská vědecká konference fyziky pevných látek*, AUBRECHT Jan – KALVODA Ladislav – KRŮŽELOVÁ Monika – ŠTĚPÁNKOVÁ Andrea (Eds.), ČVUT v Praze, Praha 2011, s. 12–17

VRTÍLKOVÁ Věra, NÉGYESI Martin, NOVOTNÝ Luděk, LINHART Stanislav, VĚTVIČKA Ivan, Vysokoteplotní oxidace Zr1Nb povlakových trubek – oxidační kritéria., *Seminář ČEZ – vila DIAMO*, LINHART Stanislav (Ed), Praha 2011, CD, referát č. 09

#### SUMMARY

#### Creep textures of water-water nuclear power reactor cladding tubes made of Zr1Nb alloy examined by neutron diffraction supplemented by metallographic research of hydrides

All designs of Temelín Nuclear Power Plant completion propose to enclose the nuclear fuel into cladding tubes made of niobium-alloyed zirconium. At elevated temperatures during reactor operation the Zr alloy shows some creep and the cladding tube texture undergoes changes. The main goal of this work was to study creep-caused texture changes in Zr1Nb alloy tubes used in water-water nuclear reactors of Russian provenance by thermal neutron diffraction.

The\_tubes were exposed to 350 - 850 °C and constant tensile stress of 5 - 200 MPa. As technical-grade argon was used as inert atmosphere, traces of water vapour (residual air humidity) caused oxidation and hydridation of the alloy. The texture was analyzed by KSN-2 diffractometer, neutrons were produced by LVR-15 reactor in Nuclear Research Institute in Řež u

Prahy. The results were plotted as inverse pole figures calculated by Harris method. Hydrogen content in the alloy was measured by EXHALOGRAPH EA1 high temperature vacuum extraction. Hydrides were examined on metallographic polished sections.

Temperatures corresponding to reactor operation temperature or higher, combined with constant tensile stress, cause creep leading to increased formation of zirconium crystallites, which rotate their bases in a direction perpendicular to tangential direction (TD). This represents conditions favourable for hydride precipitation in the radial direction, which dramatically reduce tube wall resistance to rupture. However, this effect was observed during experiments with open tubes without internal overpressure. Under real operation conditions in a reactor, overpressure of gass inside the fuel rod contributes to the deformation of cladding tubes . To obtain results usable in engineering practice it is necessary to repeat creep tests with pressurized tubes.

In cladding tubes exposed to 700 °C and constant tensile stress of 10 MPa for 184 h, a new (not yet described in literature) texture appeared: the highest pole density ( $p \circ of 1.93$ ) in TD was found for  $10\overline{1}1$  pyramid followed by  $p \circ of 1.74$  for  $10\overline{1}0$  prism. This texture can be explained by  $\{11\overline{2}1\}$  twinning, as only this twin can face both  $10\overline{1}1$  and  $10\overline{1}0$  planes perpendicular to TD. Moreover, only in this sample the  $11\overline{2}0$  prism shows the highest pole density (p = 3.93) in axial direction of all of the observed planes in this sample, while the  $10\overline{1}0$  prism has the lowest pole density compared to all samples (p = 1.85). High  $p \circ of$  the  $11\overline{2}0$  prism and the occurence of  $\{11\overline{2}1\}$  twinning prove recrystallisation. Reversible phase transformation of a significant amount of  $\alpha$ -Zr  $\leftrightarrow \beta$ -Zr probably contributes to the formation of this new texture .