

**Ing. Dávid Košovský**

**Autoreferát dizertačnej práce**

**MIKROŠTRUKTÚRA ŽELEZO-OBSAHUJÚCICH ZLIATIN A OCELÍ  
S APLIKAČNÝM POTENCIÁLOM PRE JADROVÉ ZARIADENIA**

**na získanie akademického titulu:** philosophiae doctor, PhD.

**v doktorandskom študijnom programe:** jadrová energetika

**v študijnom odbore:** elektrotechnika

**Forma štúdia:** denná

**Miesto a dátum:** Bratislava 2024

**Dizertačná práca bola vypracovaná na:** Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Fakulta elektrotechniky a informatiky  
 Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
 Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

**Predkladateľ:** Ing. Dávid Košovský  
 Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Fakulta elektrotechniky a informatiky  
 Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
 Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

**Školiteľ:** prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.  
 Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Fakulta elektrotechniky a informatiky  
 Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
 Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

**Konzultant:** Ing. Katarína Sedláčková, PhD.  
 Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Fakulta elektrotechniky a informatiky  
 Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
 Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

**Oponenti:** prof. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD. .  
 Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Materiálovotechnologická fakulta v Trnave  
 Ústav materiálov  
 Ulica Jána Bottu 8857/25, 917 24 Trnava

Ing. Martin Cesnek, PhD.  
 České vysoké učení technické v Praze  
 Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
 Katedra jaderných reaktorů  
 V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8

**Autoreferát bol rozoslaný:** .....

**Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať:** dňa ..... o.....hod  
**na:** Slovenská technická univerzita v Bratislave  
 Fakulta elektrotechniky a informatiky  
 Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva  
 Ilkovičova 3, 841 19 Bratislava  
 Miestnosť: .....

## Obsah

1	Motivácia .....	4
2	Ciele dizertačnej práce .....	4
3	Stručný prehľad súčasného stavu problematiky .....	4
4	Analýza mikroštruktúry reaktorových ocelí .....	6
5	Dosiahnuté výsledky a prínosy pre rozvoj vednej disciplíny .....	21
6	Zoznam použitej literatúry .....	23
7	Publikačná činnosť autora .....	25
8	Zhrnutie .....	27
9	Summary .....	28

# 1 Motivácia

Výber vhodných ocelí pre rôzne aplikácie v jadrovej energetike je kľúčový nielen kvôli bezpečnej a dlhodobej prevádzke, ale aj z pohľadu následného vyradovania jadrovej elektrárne (JE). Vývoj nových typov jadrových zariadení je do značnej miery determinovaný vlastnosťami konštrukčných materiálov tlakovej nádoby reaktora (TNR) a ďalších vnútroreaktorových komponentov. Materiál musí mať vhodné vlastnosti nielen pri konštrukcii a spustení jadrového zariadenia, ale aj počas dlhodobej prevádzky, ktorá je dnes uvažovaná na 80+ rokov. Prevádzkové skúsenosti z rôznych typov tlakovodných reaktorov ukazujú, že žiarenie nie je dominantný faktor určujúci životnosť daného zariadenia. Žiarenie, predovšetkým neutrónová fluencia, vedie k radiačnému krehnutiu ocelí komponentov JE v primárnom okruhu a posúva tranzitnú teplotu k vyšším hodnotám. Tento efekt je možné do určitej miery odbúrať procesom tepelného žihania. Z pohľadu mechanických vlastností je oveľa problémovjšie starnutie ocelí, ktoré oveľa zásadnejšie mení ich mikroštruktúru. Pre pokročilé generácie jadrových zariadení sa uvažujú vysoko chrómové RAFM (Reduce Activation Ferritic-Martensitic) a ODS (Oxide Dispersion Strengthened) ocele, kde je rizikovým faktorom precipitácia chrómu na hranici zŕn. Chrómová segregácia mení lokálne magnetické vlastnosti materiálu, a preto je technika Mössbauerovej spektroskopie obzvlášť vhodná pre pozorovanie predmetného efektu.

Bezpečná prevádzka jadrových zariadení je nevyhnutná pre produkciu energie takmer na každom kontinente a tvorí významnú časť z podielu energetických zdrojov väčšiny vyspelých krajín. Majoritná časť prevádzkovaných jadrových zariadení sú II/II+ generácie, ktorých uvažovaná projektovaná životnosť bola približne 40 rokov. Životnosť je podmienená vlastnosťami materiálu nevyhnutných častí a to sa týka tlakovej nádoby reaktora. Vo svete sa v súčasnosti ukazuje, že výstavba nových blokov nedosahuje želané tempo, a preto je oveľa efektívnejšie robiť pravidelné úkony smerujúce k predĺžovaniu životnosti už existujúcich jadrových zariadení. Zariadenia, ktoré boli spustené v posledných rokoch v Európe a taktiež aj na Slovensku, majú plánovanú životnosť 60 rokov, no už teraz prevádzkovatelia verejne deklarujú spoľahlivú prevádzku na dobu 80 až 100 rokov a to bez zásahu hlavného dizajnéra.

V nehrdzavejúcich oceliach je hlavným prímesovým prvkom chróm, ktorého prítomnosť zabezpečuje protektívne vlastnosti. Na druhej strane pokiaľ je koncentrácia chrómu nad hranicou rozpustnosti, chróm sa vplyvom zvýšenej teploty dokáže segregovať a tvorí nanoprecipitáty. V závislosti od typu ocelí chrómové precipitáty vznikajú s rôznou kinetikou, čo má zároveň vplyv na mechanické vlastnosti. ODS ocele sú charakteristické nielen radiačnou stálosťou, ale taktiež disperzné častice majú zabraňovať tvorbe nanoštruktúr na hranici zŕn.

## 2 Ciele dizertačnej práce

V práci boli vymedzené nasledovné ciele:

1. Spracujte prehľad štúdií železných zliatin s aplikačným potenciálom pre jadrové zariadenia a experimentálnych techník ich mikroštruktúrálnej analýzy s dôrazom na použitie Mössbauerovej spektrometrie.
2. Navrhните techniky vyhodnocovania Mössbauerových spektier pre binárne zliatiny na báze železa a následne ho modifikujte aj na iné komplexnejšie zliatiny, aplikujte navrhnutý vyhodnocovací model na analýzu Mössbauerových spektier vybraných vzoriek.
3. Okrem Mössbauerovej spektrometrie charakterizujte mikroštruktúru vybraných železo obsahujúcich zliatin aj pomocou iných techník, ako napríklad SEM, XRD, AFM/MFM či XRF.
4. Identifikujte a popíšte mikroštruktúru skúmaných železo obsahujúcich materiálov jednak v ich základom stave (po príprave), no aj po účinku rôznych vonkajších faktorov.
5. Zhodnotte dosiahnuté výsledky z pohľadu aplikačného potenciálu vyšetovaných zliatin pre jadrové zariadenia.

## 3 Stručný prehľad súčasného stavu problematiky

Konštrukčné materiály prvkov jadrových zariadení musia počas svojej dlhodobej prevádzky odolávať vplyvu ionizujúceho žiarenia (predovšetkým neutrónovému toku). Vplyv ionizujúceho žiarenia dramaticky ovplyvňuje štruktúru materiálov a tým aj ich makroskopické vlastnosti. Pri výbere materiálu sa kladie dôraz predovšetkým na bezpečnosť počas prevádzky a po odstávke. Výber materiálu je podmienený aj typom zariadenia, s čím priamo súvisí aj typ reaktora alebo typ chladiaceho média. Ako materiál pre tlakové nádoby, ktorým sa práca venuje, sa používajú rôzne typy nehrdzavejúcich a austenitických ocelí [1-4].

Z hľadiska chemického zloženia existujú nelegované ocele (maximálny podiel legujúcich prímiesí je do 2 hm. %), nízkolegované ocele (podiel prímiesí je na úrovni 5 hm. %) a vysokolegované ocele, kde prímiesi majú podiel vyšší ako 5 hm. %, pričom vhodnou kombináciou iných prvkov vieme dosahovať lepších fyzikálnych, mechanických a chemických vlastností. Podľa štruktúry možno oceľ deliť na feritickú (bcc štruktúra), austenitickú (fcc štruktúra) a martenzitickú (bct štruktúra). Pri feritických oceliach rozlišujeme  $\alpha$ -ferit a  $\delta$ -ferit, pričom  $\alpha$ -Fe vzniká pomalým ochladzovaním austenitu, pričom sa uvoľňujú atómy uhlíka za segregácie  $\text{Fe}_3\text{C}$  a  $\delta$ -ferit býva prítomný pri vysokolegovaných oceliach pri izbovej teplote. Z hľadiska zastúpenia legujúcich prvkov rozlišujeme nízkolegované feritické ocele a feritické ocele s vyšším podielom prvkov prímiesí, ktoré napomáhajú vzniku feritickej štruktúry. Medzi prvky, ktoré podporujú tvorbu  $\alpha$ -Fe patria Cr, Mo, Si, Ti, W, Al, V. Feritické ocele s vysokým zastúpením chrómu sú vhodné predovšetkým pre konštrukciu tlakových nádob kvôli ich dobrej mechanickej odolnosti a chemickej stálosti voči korózii, ktorá je pri vhodnej kombinácii legujúcich prvkov porovnateľná s austenitickými ocelami. V jadrových zariadeniach sa používajú nielen v primárnom okruhu (kompenzátor objemu), ale aj v sekundárnom okruhu, kde tvoria parovody, časti separátorov a turbínu. Feritické ocele možno kategorizovať podľa legujúceho prvku na uhlíkovo-mangánové ocele, molybdénové ocele a chróm-molybdénové ocele [5-7].

Chróm ako legujúci prvok napomáha tvorbe feritickej štruktúry a taktiež kvôli pasivačnej vrstve zvyšuje odolnosť voči korózii. Ďalšie prvky podporujúce feritickú fázu sú B, Ti a V. Oceľ s podielom chrómu 5-15 hm. % je sľubným materiálom pokročilých reaktorov vďaka nízkej naaktivovateľnosti. Feritické vysoko-chrómové ocele, kde podiel chrómu dosahuje 10 – 27 hm. % a podiel uhlíka do 0,1 hm. %, sa označujú ako nehrdzavejúca oceľ. Značnou nevýhodou je fázová segregácia feritickej fázy ( $\alpha$ -Fe) a fázy bohatej na chróm ( $\alpha'$ -Fe) počas dlhodobej prevádzky pri vyššej teplote. Segregácia fáz dramaticky heterogenizuje mechanické vlastnosti, čo je taktiež predmetom tejto práce. Pri feriticko-martenzitických oceliach je taktiež legujúcim prvkom chróm, ktorý stabilizuje feritickú štruktúru a napomáha odolnosti voči radiačnému krehnutiu a rastu. Tieto ocele sú dostatočne tvárne a obsahujú aj martenzit, ktorý zároveň determinuje tvrdosť danej ocele, pretože martenzit má silné vlastné pnutia. Hmotnostný podiel chrómu sa vo feriticko-martenzitických oceliach udržiava do 0,1 hm. % kvôli predchádzaniu lámavosti. Vysoko-chrómové feriticko-martenzitické ocele bývajú legované ďalšími prvkami ako W, Nb, V, Ni a Si. Prímiesi ako kremík či mangán podporujú pevnosť a nikel potláča deformáciu a následné praskanie [8-11].

Použitie feriticko-martenzitických ocelí s vysokým obsahom chrómu, či ocelí so zníženou aktivovateľnosťou je ovplyvnené niekoľkými nevýhodami, predovšetkým náhlou stratou pevnosti pri tečení nad úroveň 500 °C. Jednou z možností ako dosiahnuť vyššiu odolnosť, je zabudovať do zliatiny častice s vysokou hustotou matrice. Príkladom sú oxidy hliníka, ytria a titánu, pričom takto upravené zliatiny sa nazývajú oxidmi disperzne spevnené ocele, ktoré sú vhodné na konštrukciu reaktorov IV. pokročilej generácie, pretože častice oxidov s vysokou hustotou pôsobia ako záchytné body dislokačného pohybu a potláčajú defekty spôsobené ožiarením. Pri feritických ODS oceliach dosahuje koncentrácia chrómu až 22 hm. %, čo má za následok dobrú kompatibilitu s chladivom, ktorého častice v obmedzenej miere difundujú do matrice. Príkladom takejto ocele je Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorá má pri izbovej teplote pevnosť v ťahu 1420 MPa v priečnom smere a v pozdĺžnom smere je hodnota približne o 10 % menšia. Tento pokles je dôsledok anizotropie mikroštruktúry ocele, keďže zrná sú predĺžené v smere valcovania. ODS ocele majú všeobecne problém s anizotropiou a veľkosti zrn disperzných častíc dosahujú rozmer do 20 nm. Avšak problém sa čiastočne rieši pridaním Ti do už Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spevnenej ODS ocele, pričom dochádza k zmenšeniu disperzných častíc Y-Ti-O na 1-6 nm. Vzhľadom na fyzikálno-chemické vlastnosti a veľmi nízku naaktivovateľnosť spĺňajú ODS ocele podmienky pre konštrukciu prvkov v primárnom okruhu v jadrových zariadeniach pokročilej IV. generácie [12-17].

Tlakovodné reaktory používajú tlakovú nádobu reaktora, ktorá vo svojom vnútri obsahuje vnútroreaktorové komponenty. Ako chladivo a moderátor sa využíva voda pod tlakom na úrovni 12,26 MPa. Tlaková nádoba reaktora je valcovitá nádoba s polguľovitou spodnou časťou a horným vekom s prírubami. Spodná časť je privarená k valcovému plášťu, zatiaľ čo horné veko je priskrutkované. Samotné teleso nádoby tlakovodného reaktora je skonštruované z vysokokvalitnej nízkolegovanej uhlíkovej ocele a všetky povrchy, ktoré prichádzajú do styku s chladivom, sú pokryté minimálne 3 až 10 mm austenitickej nehrdzavejúcej ocele, aby sa minimalizoval vplyv korózie [18-23]. Nízkouhlíková oceľ je najbežnejšou formou ocele v energetike, pretože jej cena je relatívne nízka a zároveň poskytuje materiálové vlastnosti, ktoré sú prijateľné pre mnohé aplikácie aj v sekundárnom okruhu. Špeciálne požiadavky na materiály tlakovej nádoby zahŕňajú nízku naaktivovateľnosť. V súčasnosti sa používajú nízkolegované feritické uhlíkové ocele typu 15Kh2NMFA [24, 25]. Austenitické nehrdzavejúce ocele, ktoré sa používajú na povrchovú výstelku TNR, sú odolné voči korózii, pretože obsahujú 16-25 hm. % chrómu. Nerezová oceľ typu 304L, široko používaná v jadrovom priemysle, je

extra nízkouhlíková verzia ocele 304. Trieda ocelí 304L nevyžaduje vyžíhanie častí po zváraní, preto sa do veľkej miere používa v ťažkých komponentoch [26-36].

## 4 Analýza mikroštruktúry reaktorových ocelí

### 4.1 Použité experimentálne techniky

Pre popis mikroštruktúry bolo zvolených niekoľko experimentálnych techník. Cieľom bolo štúdium nielen objemu materiálu, ale aj povrchových vrstiev. Vzorok ocelí boli analyzované nielen v stave po príprave, ale aj po žíhaní po dobu viac ako 1000 hodín pri teplote 475 °C, čo simuluje kinetické procesy v oceli pri dlhodobej prevádzke.

#### 4.1.1 Transmisná Mössbauerova spektrometria (TMS)

Technika Mössbauerovej spektrometrie je založená na jave bezodrazovej jadrovej gama rezonančnej fluorescencie. Jadro pri prechode z excitovaného do základného stavu emituje kvantum žiarenia a to môže ďalej interagovať s ďalším jadrom. Rozdelenie pravdepodobnosti kvánt zodpovedá predpisu pomocou Breit-Wignerovej formuly, čo je v grafickom znázornení vyjadrené Lorentzovou krivkou. Funkcia dosahuje extrém pre energiu  $E_0$  a má šírku čiary v jej polovičnej výške  $\Gamma$ . Fyzikálne interpretačné informácie získavame na základe hyperjemných interakcií, čo je vzájomné elektromagnetické pôsobenie medzi jadrom a elektrónmi rezonančného atómu. Merania pomocou TMS boli vykonané pri izbovej teplote s použitím Wissel TMS spektrometra pracujúceho v režime konštantného zrýchlenia a vybaveného  $^{57}\text{Co}$  zdrojom v Rh matrici. Kalibrácia rýchlostnej stupnice bola uskutočnená pomocou  $\alpha$ -Fe fólie; hodnoty izoméneho posunu sú uvedené vzhľadom na stred TMS spektra zaznamenaného taktiež pri izbovej teplote. Spektrá boli vyhodnotené metódou najmenších štvorcov za predpokladu Lorentzových priebehov.

Pre vyhodnocovanie nameraných spektier je nutné aplikovať matematicko-štatistické modely. Pre študované ocele boli v tejto práci odvodené dva fitovacie modely, konkrétne binomický distribučný model a Gaussov distribučný model. Odvodený model je aplikovateľný aj na množstvo ocelí, najmä tých nehrdzavejúcich s obsahom chrómu. Pomocou tohto štatistického modelu možno vo vyhodnocovacom programe vkladať elementárne komponenty tak, aby získané parametre spektier ako intenzita čiar, hyperjemné magnetické pole, šírka čiary či izoméry posun reprezentovali experimentálne namerané body. Pre vysvetlenie daného modelu je nutné definovať niekoľko premenných, ktoré sa pri teoretickom výpočte modelu správajú podľa tohto rozdelenia:

- $x$  – koncentrácia prímеси v študovanej vzorke
- $m$  – počet atómov prímеси v 1NN (1NN – first nearest neighbour)
- $n$  – počet atómov prímеси v 2NN (2NN – second nearest neighbour)
- $Z_i$  – maximálny počet atómov prímеси v  $i$ -tej sfére
- $M$  – maximálny počet atómov prímеси v 1NN
- $N$  – maximálny počet atómov prímеси v 2NN
- $k_i$  – priemerný počet atómov prímеси v  $Z_i$
- $n_i$  – skutočný počet atómov prímеси v  $Z_i$

Pri kalkulácii je primárne potrebné rozhodnúť, ktoré atómy nemajú citelný vplyv na zmenu spektrálnych parametrov a je možné ich pri výpočte zanedbať. Podľa článkov Dubiela a kol. [37, 38] a Košovského a kol. [1, 35] je účinok atómov chrómu v tretej koordinačnej sfére výrazne menší ako v prvej a druhej koordinačnej sfére. V prípade dvojplášťového (1NN-2NN) modelu je maximálny počet možných atómových konfigurácií rovný 63 a pri trojplášťovom modeli je to 812 (pre väčšinu konfigurácií je pravdepodobnosť výskytu takmer nulová). V bcc štruktúre rohy najbližšej kubickej štruktúry sú obsadené ôsmymi atómami (1NN) a stredy susedných kubických štruktúr sú obsadené šiestimi atómami (2NN) [1, 35-46]. V zliatinách s vysokým obsahom chrómu distribúcia atómov a ich pravdepodobnosť výskytu podlieha binomickej distribúcii a pravdepodobnosť prítomnosti atómov nečistôt v 1NN-2NN možno kvantifikovať pomocou rovnice (4.1):

$$P(m, n) = c_m c_n x^{(m+n)} (1-x)^{((M+N)-(m+n))} \quad (4.1)$$

Ak uvážime, že v 1NN-2NN môže byť niekoľko neželezných atómov v rôznych polohách, vypočítame strednú hodnotu  $\langle m \rangle$  a  $\langle n \rangle$  podľa rovníc (4.2) ako:

$$\langle m \rangle = \sum_i m P_{exp}(m) \quad (4.2a)$$

$$\langle n \rangle = \sum_i n P_{exp}(n) \quad (4.2b)$$

pričom  $P_{exp}$  je pravdepodobnosť získaná z experimentu. Výpočet pred fitovaním bol vykonaný pre všetky možné variácie s prihliadnutím na rôzne polohy atómov prímiesi (chrómu) v 1NN-2NN. Hodnoty pravdepodobnosti sa vypočítali segregovane pre 1NN a 2NN a teoretické hodnoty sa vynesú do grafu ako funkcia počtu atómov nečistôt v 1NN a 2NN pre každú študovanú oceľ. Zastúpenie jednotlivých magnetických komponentov zodpovedá hodnote pravdepodobnosti výskytu atómov prímiesi v 1NN-2NN pre feritickú alebo austenitickú štruktúru. Vypočítané hodnoty pravdepodobnosti poskytujú informáciu o relatívnom zastúpení daných sextetov v spektre za predpokladu náhodného rozloženia atómov. Pri vyhodnocovaní spektier je z praktického hľadiska vhodné uvažovať komponenty, ktorých hodnota pravdepodobnosti je vyššia ako 1,5 - 2 % (s prihliadnutím na presnosť meracieho zariadenia). Teoreticky vypočítané hodnoty sa následne porovnávajú s hodnotami pravdepodobnosti získanými z fitovania. Aby sa znížil celkový počet vyhodnocovaných parametrov, predpokladali sa relatívne intenzity čiar v pomere 1: A21: 1/3. Parameter A21 bol vyhodnotený len pre prvý, tzv. determinujúci sextet. Intenzity čiar zostávajúcich sextetov sú fixované na rovnakej hodnote ako pre determinujúci sextet a sú fixované počas celého procesu vyhodnocovania. Parametre A21 súvisia s polohou magnetických momentov vo vzorke. Zatiaľ čo A21 = 0 zodpovedá kolmej polohe vektora magnetizácie vzhľadom na rovinu vzorky, A21 = 4/3 znamená, že všetky magnetické momenty sú rovnobežné s rovinou vzorky. Náhodné usporiadanie magnetických momentov je charakterizované A21 = 2/3. Príspevky od prvku nečistoty k priemernému hyperjermnému magnetickému poľu a priemernému izomérmu posunu sa vypočítajú pomocou rovníc (4.3).

$$\langle B_{hf} \rangle = B_0 + \left[ \langle m \rangle \sum_{x=1}^Y \Delta B_x^1 + \langle n \rangle \sum_{x=1}^Y \Delta B_x^2 + \gamma x \right] \quad (4.3a)$$

$$\langle IS \rangle = IS_0 + \left[ \langle m \rangle \sum_{x=1}^Y \Delta IS_x^1 + \langle n \rangle \sum_{x=1}^Y \Delta IS_x^2 + \gamma x \right] \quad (4.3b)$$

kde  $\Delta B_x^{1,2}$  and  $\Delta IS_x^{1,2}$  zodpovedajú príspevkom z každej koordinačnej sféry. Všetky ďalšie koordinačné sféry, ktorých príspevky k hyperjermnému magnetickému poľu a izomérmu posunu sú veľmi slabé, sú zhrnuté do členu  $\gamma x$ . Koeficient  $\gamma$  je priemerný príspevok atómov prímiesi z ďalších sfér mimo 1NN-2NN a jeho príspevok je zanedbateľný. V prípade MEA (napr. nehrdzavejúce ocele) je počet majoritných prvkov spravidla dva. Postup vyhodnocovania je aplikovateľný aj na viaczložkové HEA zliatiny, kde postup teoretického výpočtu bude analogický. Stredné hodnoty spektrálnych parametrov sú determinované podľa vzťahov (4.4):

$$\langle B_{hf} \rangle = \prod_{\mu=1}^Y \sum_{\substack{m=1 \\ n=1 \\ M=8 \\ N=6}}^{M=8 \\ N=6} P(m, n) B_{\mu, m, n} \quad (4.4a)$$

$$\langle IS \rangle = \prod_{\mu=1}^Y \sum_{\substack{m=1 \\ n=1 \\ M=8 \\ N=6}}^{M=8 \\ N=6} P(m, n) IS_{\mu, m, n} \quad (4.4b)$$

V násobnom súčine musíme vypočítať pravdepodobnosti výskytu všetkých prvkov v systéme, ktorých maximálny počet je  $Y$ . Hodnoty pravdepodobností možno analogicky vyhodnocovať a získané hodnoty stanovujú podiel magnetického komponentu v spektre.

Ďalší model pre vyhodnocovanie spektier je založený na normálnom (Gaussovom) rozdelení. Distribúcia je matematické rozdelenie pravdepodobnosti spojitej alebo diskkrétnej premennej, pričom pomocou

distribučnej funkcie normálneho rozdelenia možno za určitých podmienok dobre aproximovať rad iných pravdepodobnostných rozdelení (v našom prípade Lorentzove krivky). Konvolúciou Lorenzovej funkcie a Gaussovej distribučnej funkcie dostávame tzv. Voigtov typ funkcie podľa rovnice (4.5).

$$V(x; \sigma, \gamma) = G(x; \sigma) \otimes L(x; \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{\sigma(2\pi)} \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} dx \quad (4.5)$$

Pri zliatinách železa s vyššou koncentráciou prímiesového prvku pri výpočte teoretického modelu vychádza podľa binomického modelu veľké množstvo magnetických komponentov (12 a viac). V takomto prípade je veľmi náročné určiť hyperjemné magnetické pole a izoméry posun rezonančného atómu ako superpozíciu hyperjemných polí všetkých prímiesových atómov. Tieto zložky hyperjemných polí od jednotlivých atómov, ktoré sú v rôznych polohách od  $^{57}\text{Fe}$ , vieme nahradiť jednou distribuovanou hodnotou, ktorá zodpovedá strednej hodnote zo všetkých komponentov v mieste rezonančného atómu [45, 46].

#### 4.1.2 Ďalšie použité experimentálne techniky

Atómová sondovacia tomografia poskytuje trojrozmerné kompozičné mapovanie s nanometrovým rozlíšením. Citlivosť APT techniky je v rozsahu ppm pre väčšinu prvkov, vrátane tých ľahkých, ako je C alebo Li, čo umožňuje jedinečný pohľad na rozloženie prvkov, vďaka čomu je technika vhodná v kombinácii s elektrónovou alebo röntgenovou mikroskopiou, či spektroskopickými meraniami. Vyparovanie určitých atómov vo vonkajšom poli je efekt, ktorý sa môže vyskytnúť, keď je atóm viazaný na povrchu materiálu v prítomnosti dostatočne vysokého a vhodne smerovaného elektrického poľa. Akonáhle je táto podmienka splnená, stačí, že väzba medzi atómami na povrchu vzorky je slabšia a pole je schopné priťahovať atómy, čo vedie k odpareniu atómu z povrchu. Častice sú urýchľované elektrostatickou silou, pričom väčšinu svojej energie získavajú na vzdialenosti niekoľkých polomerov hrotu vzorky. Následne je vykonaná konverzia údajov o sekvencii iónov, získaných z polohovo citlivého detektora, na trojrozmernú vizualizáciu [47-49]. APT analýzy sa uskutočňovali pomocou mikroskopu EIKOS-UV a na rekonštrukciu dát bol použitý softvér IVAS (CAMECA). Na meranie všetkých vzoriek ocelí bol použitý mód ECTAP (Energy Compressed Tomographic Atom Probe) a experimentálne zariadenie bolo vybavené aDLN detektorom. Prítomnosť ECL (Energy Compressed Lens) poskytuje vysoké rozlíšenie hmotnostného spektra a detektor aDLN minimalizuje straty v dôsledku prekryvania prvkov alebo udalostí. Experimentálne podmienky boli nastavené tak, aby bolo možné čo najpresnejšie určiť fázovú distribúciu vo vzorke a minimalizovať prednostné vyparovanie určitého prvku.

Ak vystavíme atómy röntgenovým lúčom, môže dôjsť k ich ionizácii, ktorá spočíva v uvoľnení jedného alebo viacerých elektrónov z príslušných elektrónových sfér. Termín fluorescencia sa používa na javy, v ktorých absorpcia žiarenia špecifickej energie vedie k reemisii žiarenia. [50, 51]. Na stanovenie chemického zloženia bola použitá technika ED- $\mu$ XRF, ktorá slúži na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie chemického zloženia neznámej vzorky. Na analýzu bol použitý spektrometer Eagle-III  $\mu$ Probe (Roentgenanalytik Systeme GmbH & Co. KG), vybavený rhódiovou rtg. trubicou pri napätí 40 kV, pričom ako detektor bol použitý EDAX 80 mm<sup>2</sup> Si(Li) LN<sub>2</sub> s rozlíšením ~140 eV (pre K <sub>$\alpha$</sub> (Mn) čiara). Spektra boli merané vo vákuovej aparatúre. Koncentrácie jednotlivých prvkov boli stanovené softvérom CF1 Delta-I.

Rastrovacia elektrónová mikroskopia poskytuje fotografie vzorky skenovaním povrchu prostredníctvom elektrónov. Elektróny interagujú s atómami vo vzorke a vytvárajú 2D povrchové topografie vzorky. V meraní sa sekundárne elektróny, emitované atómami excitovanými elektrónovým lúčom, detegujú pomocou detektora sekundárnych elektrónov vo vákuu. Charakteristické röntgenové lúče sú emitované, keď elektrónový lúč vyrazí zo vzorky elektrón z vnútorných sfér, čo spôsobí, že elektrón s vyššou energiou zaplní vakanciu a následne sa emituje charakteristické žiarenie [52, 53].

Energeticky disperzná spektroskopia je používaná na chemickú charakterizáciu vzorky. Na stimuláciu emisie charakteristických kvánt zo vzorky sa použije primárny lúč zaostrý do študovanej časti materiálu. Počet a energia charakteristických kvánt emitovaných zo vzorky sa meria pomocou energeticky disperzného spektrometra s príslušnou spektrometrickou trasou.

Neutrónová aktivačná analýza sa opiera o meranie gama spektra emitovaného zo vzorky, ktorá bola ožiarená neutrónmi. Rýchlosť, akou sa žiarenie vyžaruje z prvku vo vzorke, je priamo úmerná koncentrácii tohto prvku. Neutróny sú zachytené prvkami vo vzorke za vzniku nestabilných rádionuklidov, pričom emitujú kvantá počas ich rozpadu. Keďže rýchlosť rozpadu závisí od polčasu rozpadu nuklidu, elementárne merania možno optimalizovať zmenou ožiarenia s ohľadom na čas rozpadu [54]. NAA bola vykonaná pomocou



školského reaktora VR-1 v Prahe. Aktivácia sa uskutočnila počas 60 minút pri prevádzke s neutrónovým tokom  $10^8 \text{ n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Spektrá boli merané pomocou HPGe detektora a následne vyhodnotené s použitím Genie 2000 softvéru.

Atómová silová mikroskopia je zobrazovacia technika, ktorá sa používa na trojrozmerné mapovanie povrchu vzoriek. Pri meraní sa deteguje pohyb sondy, ktorá prechádza tesne nad povrchom materiálu. Ostrý hrot sondy vychádza z ohybného nosníka, pričom vplyvom elektromagnetickej interakcie v materiáli sa nosník vplyvom síl prehýba a tento pohyb je zaznamenávaný vzhľadom k jeho polohe, čo vytvára zväčšený priestorový obraz. Veľkosť sily je v porovnaní s inými väzbovými silami malá, a preto sa nosník elektromagneticky rozkmitá a namiesto skutočného ohnutia ako funkcia polohy sa zaznamenáva zmena amplitúdy vzhľadom k polohe.

## 4.2 Štúdium binárnych zliatin

### 4.2.1 Príprava vzoriek a validácia chemického zloženia

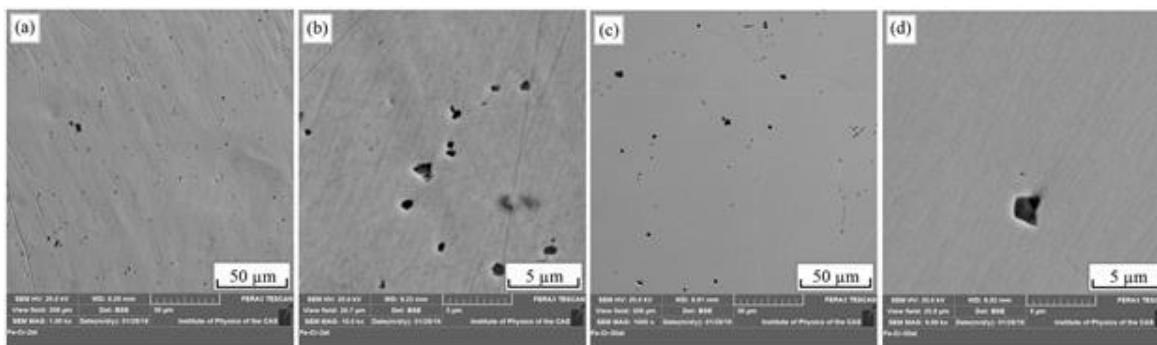
Binárna zliatina Fe-Cr s rôznymi koncentraciami chrómu umožňuje študovať zmeny mikroštruktúry pri rôznych podmienkach. Pre experimentálne merania boli pripravené vzorky v nominálnej koncentrácii chrómu 1, 2, 5, 10, 15, 20 a 50 at. %. Ako prekursor boli použité čisté Fe (99%) a Cr (99,5%). Materiál bol roztavený oblúkom a po stuhnutí mal ingot hrúbku 10 mm. Následne bol nalepený pomocou epoxidovej živice na valcový nosič a rozrezaný metalografickou pílou pod vodou na disky hrubé 0,5 mm. Vzorky boli brúsené na brúsnych papieroch SiC a leštené diamantovými suspenziami. Finálna hrúbka vzorky bola približne 0,4 mm. Na stanovenie chemického zloženia bola použitá technika ED- $\mu$ XRF. Koncentrácie jednotlivých prvkov boli stanovené softvérom CF1 Delta-I. Presné chemické zloženia Fe-Cr zliatin sú uvedené v Tabuľke 4.1.

**Tabuľka 4.1:** Chemické zloženie analyzovaných binárnych zliatin  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  stanovené pomocou ED- $\mu$ XRF. Koncentrácie jednotlivých prvkov sú v at. %.

označenie vzorky	Fe-1Cr	Fe-2Cr	Fe-5Cr	Fe-10Cr	Fe-15Cr	Fe-20Cr	Fe-50Cr
nominálna koncentrácia	1	2	5	10	15	20	50
stanovená koncentrácia	$0,94 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,5$	$15,4 \pm 0,7$	$22,1 \pm 1,0$	$52,9 \pm 2,0$

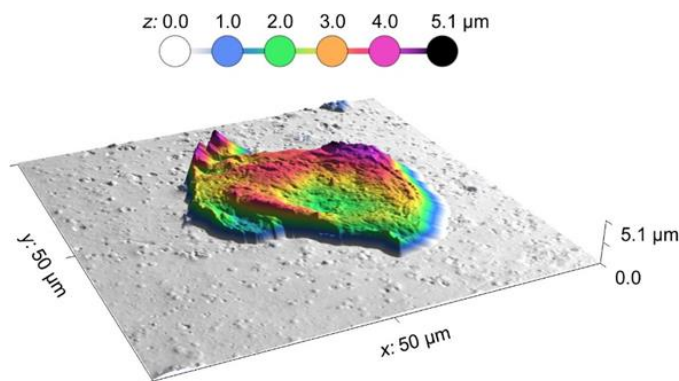
### 4.2.2 Štúdium povrchových vrstiev

Pre popis povrchu vzoriek bola použitá technika SEM. SEM Fotografie SEM BSE dvoch vzoriek s výrazne odlišnou koncentráciou chrómu (Fe-2Cr a Fe-50Cr) sú zobrazené na Obrázku 4.1. Obe vzorky vykazujú podobnú povrchovú štruktúru, kde vidieť povrchové defekty vzniknuté počas povrchovej úpravy. Zároveň je na detailných fotografiách vidieť objekty s veľkosťou približne  $1,5 \mu\text{m}$ , ktoré sa líšia od okolia. Pri menšom zväčšení vidíme, že sa na povrchu vyskytujú pomerne často. Tmavé objekty možno pripísať karbidom alebo oxidom, ktoré pravdepodobne pochádzajú z brúsneho alebo leštiaceho materiálu. Vzhľadom na nižšiu čistotu použitých legujúcich prvkov nemožno vylúčiť, že niektoré tmavé objekty na fotografiách SEM predstavujú aj (Fe, Cr)-karbidy.



**Obrázok 4.1:** SEM BSE fotografie vzorky Fe-2Cr so zväčšením 1 000 $\times$  (a) a 10 000 $\times$  (b) a fotografie vzorky Fe-50Cr so zväčšením 1 000 $\times$  (c) a 10 000 $\times$  (d).

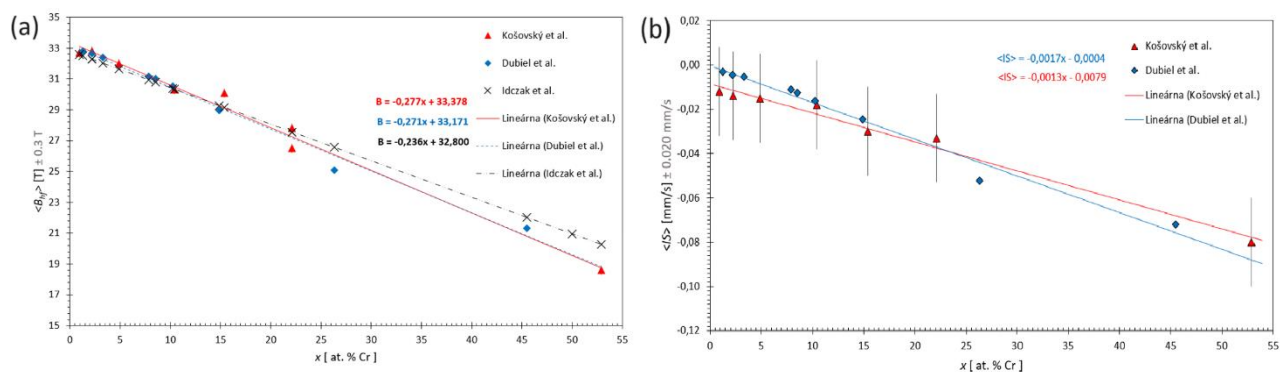
Dodatočné AFM merania boli urobené pre podrobnejšiu identifikáciu tmavých pravidelných štruktúr. Jeden z najväčších objektov, zaznamenaný pomocou AFM, je zobrazený na Obrázku 4.2, kde analyzovaná oblasť bola  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Výška objektu dosahuje  $5,1 \mu\text{m}$  ( $2,6 \mu\text{m}$  v priemere). Objekt má laterálne rozmery približne  $25 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$  a dosahuje násobne väčšie rozmery ako tie, ktoré sú zachytené pomocou SEM, pretože bol pravdepodobne zaznamenaný v inej časti vzorky. Povrchový výstupok je s najväčšou pravdepodobnosťou abrazívna častica pochádzajúca z SiC papiera. Skenovanie na vzorke Fe-1Cr ukazuje značne komplexnejšiu štruktúru na povrchu.



**Obrázok 4.2:** Povrchový objekt vystupujúci do priestoru na vzorke Fe-50Cr získaný pomocou AFM. Zobrazenie na osiach xyz je v pomere 1:1:1.

#### 4.2.3 Štúdium binárnych zliatin pomocou Mössbauerovej spektroskopie

Pri postupe vyhodnocovania CEMS spektier Fe-Cr vzoriek vychádzame z teoretických vzťahov pre binomické rozdelenie a Gaussove distribúcie. Prvým krokom je teda analytické vypočítanie hodnôt pravdepodobnosti, ktoré determinujú počet komponentov v spektrách. Na základe toho pomocou fitovacieho programu vypočítame hodnoty spektrálnych parametrov. Pre binárne zliatiny, kde koncentrácia Cr dosahuje 22,1 a 52,9 at. %, bol použitý aj model Gaussových distribúcií. Keďže z binomického modelu vyplýva rôzny počet sextetov, nemožno porovnávať príslušné spektrálne parametre, ktoré zodpovedajú jednotlivým sextetom ako funkciu koncentrácie chrómu. Preto v tomto prípade vyhodnocujeme vypočítanú strednú hodnotu spektrálnych parametrov, ktoré sa uplatňujú v mieste rezonančného atómu  $^{57}\text{Fe}$ . Z CEMS meraní možno získať zmeny spektrálnych parametrov s rastúcou koncentráciou chrómu, konkrétne priebeh strednej hodnoty hyperjemného poľa a izoméneho posunu. Predmetné závislosti sú zobrazené na Obrázku 4.3, pričom obe vykazujú lineárny pokles. Experimentálne body boli preložené lineárnou funkciou.



**Obrázok 4.3:** Závislosť stredného hyperjemného magnetického poľa  $\langle B_{hf} \rangle$  (a) a stredného izoméneho posunu  $\langle IS \rangle$  (b) ako funkcia koncentrácie Cr,  $x$ , pre Fe-Cr MEA zliatiny získané pomocou techniky CEMS.

#### 4.3 Štúdium pokročilých feriticko-martenzitických ocelí

Skúmané ocele T91 a NS219 sú vysokochrómové feriticko-martenzitické ocele, ktoré vynikajú mechanickou odolnosťou, odolnosťou voči korózii a vysokou tvrdosťou vďaka prítomnosti karbidov chrómu. Oceľ NS219 je vhodným kandidátom pre aplikácie, kde sa kladie dôraz na mechanickú a chemickú odolnosť povrchu komponentu. Vysoký obsah chrómu zvyšuje húževnatosť, tvrdosť a pevnosť v ťahu. Chróm je segregovaný v povrchových štruktúrach, čím prispieva k tvorbe pasivačných vrstiev. Prvky ako C, Si, Mn a P zvyšujú húževnatosť ocele a pevnosť v ťahu. Síra napomáha obrábiteľnosti materiálu, ale vo väčších koncentráciách sa považuje za nečistotu a môže prispievať k nežiaducej bodovej korózii (pitting). Tvrdosť

štandardnej ocele NS219 je podľa Rockwellovho testu tvrdosti na úrovni 54 - 61 hrc. Výslednú tvrdosť možno ovplyvniť kontrolou viacerých parametrov pri výrobe, predovšetkým kalením. Ako bolo uvedené vyššie, tvrdosť študovanej ocele môže dosiahnuť viac ako 60 hrc, a preto patrí do skupiny veľmi tvrdých ocelí [55-60]. Vznik fázy bohatej na chróm (Cr-rich) v modelových zliatinách Fe-Cr bol podrobne popísaný v článku Dubiel a kol. [1, 46].

#### 4.3.1 Príprava vzoriek a validácia chemického zloženia

Materiály s čistotou 99 % až 99,5 % boli použité ako prekurzory na výrobu vzoriek RAFM T91 ocele. Materiál prírodného izotopického zloženia bol rozomletý a následne roztavený vo vákuovej peci. Po stuhnutí rýchlosťou  $\dot{T} = 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$  bol oceľový plech valcovaný za studena z hrúbky 6 mm na 3 mm a následne tepelne spracovaný pri teplote  $1047 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny a nakoniec ochladený na teplotu  $747 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorky boli brúsené pomocou brúsnych papierov SiC P500 až P4000 a leštené diamantovými suspenziami s drsnosťou  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Konečná hrúbka vzoriek ocele bola na úrovni  $0,05 \text{ mm}$ . Na výrobu vzoriek ocele RAFM NS219 boli použité kovové materiály s čistotou vyššou ako 99,995 %. Materiál v prírodnom izotopovom zložení bol rozomletý a následne roztavený vo vákuovej peci. Po stuhnutí rýchlosťou  $\dot{T} = 10,8 \text{ }^\circ\text{C/s}$  boli oceľové pláty valcované za studena, následne tepelne spracované pri teplote  $1137 \text{ }^\circ\text{C}$  počas 80 minút a rýchlo ochladené na teplotu  $717 \text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledné vzorky ocele boli tvarované do plátov s hrúbkou  $2 \text{ mm}$ . Vzorky boli brúsené pomocou brúsnych papierov SiC P500 až P4000 a leštené diamantovými suspenziami s drsnosťou  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Na simuláciu účinku tepelného krehnutia boli vzorky žiahané pri  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  vo vysokoteplotnej peci vo vákuu ( $0,54 \text{ Pa}$ ) počas 100 hodín, pričom rýchlosť ohrevu aj chladenia bola zachovaná rovnaká ako v prípade primárneho tuhnutia materiálu počas výrobného procesu. Presné chemické zloženie bolo determinované pomocou ED- $\mu\text{XRF}$  spektrometra Eagle-III  $\mu\text{Probe}$  (Roentgenanalytik Systeme GmbH & Co. KG). Následne bolo zloženie študovaných vzoriek ocele určené metódou F-AAS pomocou spektrometra Perkin Elmer 1100. Nakoniec bola použitá technika OES s využitím High-End iskrového spektrometra SPECTROLAB S, ktorý má vysokú citlivosť aj na ľahké prvky v kovových materiáloch, najmä v oceliach. Meranie sa uskutočnilo v Ar atmosfére za pomoci UV-C žiarenia pomocou CMOS + T polovodičového detektora. Ultrastabilná iskra ( $1000 \text{ Hz}$ ) je zabezpečená pomocou plazmového generátora LDMOS. Pred meraním bola vykonaná kalibrácia pomocou nízkoalegovanej ocele 100Cr6. V tabuľke 4.2 sú uvedené koncentrácie všetkých prvkov získaných s použitím uvedených techník.

Tabuľka 4.2: Chemické zloženie študovaných vzoriek ocelí RAFM T91 a NS219.

RAFM T91	koncentrácia [hm. %]									
	Fe	C	Cr	Mn	P	Si	S	V	Mo	Ni
ED- $\mu\text{XRF}$	89,1	0,50	8,89	0,48	0,03	0,2	0,01	-	-	-
F-AAS	91,10	-	7,45	0,43	-	-	-	-	-	0,10
OES	88,71	0,49	8,87	0,38	<0,05	0,21	<0,01	<0,19	0,87	<0,11

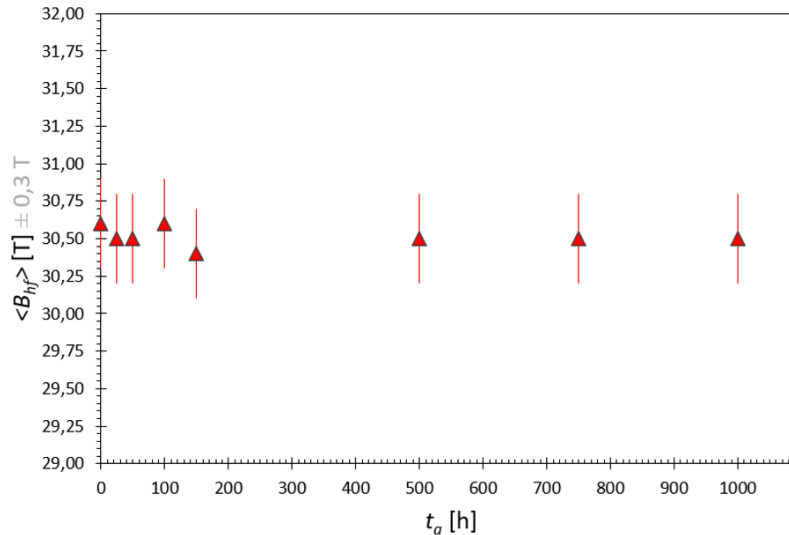
  

RAFM NS219	koncentrácia [hm. %]									
	Fe	C	Cr	Mn	P	Si	S	V	Mo	Ni
ED- $\mu\text{XRF}$	84,84	0,62	13,52	0,62	0,03	0,4	0,01	-	-	-
F-AAS	89,98	-	9,43	0,47	-	-	-	-	-	0,10
OES	84,26	0,49	13,88	0,56	<0,02	0,42	<0,01	<0,04	<0,04	<0,13

#### 4.3.2 Štúdium mikroštruktúry ocele RAFM T91

Vyhodnotenie TMS spektier bolo založené na modeli binomickej distribúcie, pričom celý postup procesu vyhodnotenia je do detailov popísaný v článku Košovský a kol. [1, 35]. Legujúce prvky iné ako chróm vo vzorkách majú malý výskyt v 1NN-2NN, a teda ich vplyv na zmeny hodnôt hyperjemného magnetického poľa a izoméneho posunu sú zanedbateľné. Relatívne príspevky jednotlivých magnetických zložiek zodpovedajú pravdepodobnostným hodnotám neželezných atómov v 1NN-2NN a poskytujú informáciu o

relatívnom množstve jednotlivých magnetických zložiek v spektre. Vzhľadom na uvedené podmienky použitého modelu bolo uvažovaných deväť sextetov. Keďže hodnoty hyperjemných magnetických polí klesajú len veľmi mierne, možno predpokladať, že väčšina atómov v blízkosti rezonančných patrí prevažne železu. Teoreticky môže magnetické pole lokálne nadobudnúť hodnoty vyššie ako hyperjemné magnetické pole čistého železa, keďže prvky ako Ni, Si alebo Mn sa vo vzorkách vyskytujú v stopových množstvách a lokálne môžu pole navyšovať, existuje istá pravdepodobnosť (na úrovni až 1,5%) výskytu týchto prímiesových atómov v okolí  $^{57}\text{Fe}$ . Pri vyhodnotení neboli pozorované žiadne významné zmeny stredných hodnôt hyperjemného magnetického poľa (Obrázok 4.4) a izoméneho posunu vzhľadom na zvyšujúci sa čas žihania a sú konštantné v rámci rozsahu experimentálnej neistoty. Možno teda usúdiť, že najbližšie okolie rezonančných jadier  $^{57}\text{Fe}$  sa žiháním nemení a nevykazuje žiadne kritické štrukturálne modifikácie a možno konštatovať chemickú stabilitu štruktúry.



**Obrázok 4.4:** Závislosť priemerného magnetického hyperjemného poľa od času žihania pre vzorku ocele RAFM T91 žihajú pri teplote 475 °C.

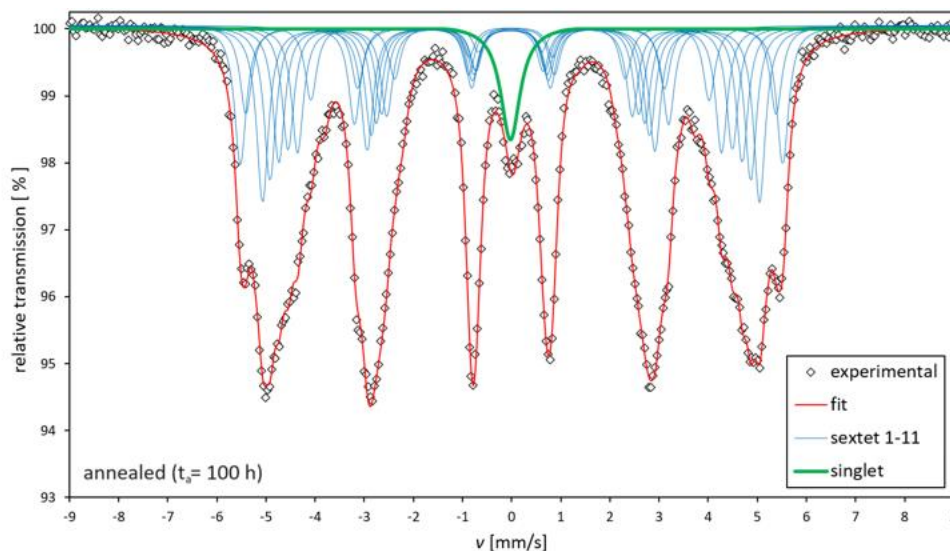
### 4.3.3 Štúdium mikroštruktúry ocele RAFM NS219

Merania žiháných vzoriek ocelí NS219 nebolo možné pomocou TMS priamo z pripravených oceľových plátov, pretože ich konečná hrúbka bola 2 ( $\pm 0,1$ ) mm. Z tohto dôvodu bol materiál odbrusovaný z rôznych oblastí vzoriek pomocou titánového vrtáka pokrytého diamantovou vrstvou pri nízkych rýchlostiach, aby nedošlo k termálnemu deformovaniu práškových vzoriek. Vzorky boli vyvrtané do hĺbky a teda materiál v práškovej forme je prevažne z objemu a nie len z povrchu. Druhý postup odstraňovania materiálu bol pomocou wolfrámovej frézy, čím sa dosiahlo zmenšenie čiastočiek materiálu. Spektrum ocele NS219 je ako príklad znázornené na Obrázku 4.5. Spektrá ocelí NS219 boli vyhodnotené s použitím binomického rozdelenia, analogicky ako v prípade ocelí T91. Aplikovaný model poskytol podrobné informácie o zmene spektrálnych parametrov spôsobených výskytom každého atómu v 1NN-2NN. Hodnoty teoretických spektrálnych parametrov sa porovnávali s experimentálnymi, a taktiež sa sledoval ich vývoj vzhľadom na čas žihania. Keďže ďalšie prvky sa vo vzorkách vyskytujú v malých množstvách a lokálne zvyšujú hyperjemné magnetické pole, existuje možnosť výskytu týchto atómov v okolí rezonančného jadra a predpoklady potvrdzujú aj vypočítané hodnoty pravdepodobnosti. Priemerné hyperjemné magnetické pole sa mierne zvyšuje vzhľadom na čas žihania (Obrázok 4.6). Hodnoty hyperjemných magnetických polí saturujú na 29,4(1) T, na základe čoho je možné konštatovať vznik  $\alpha'$  fázy. Zmeny v priemernom hyperjemnom magnetickom poli môžu súvisieť so zmenami v usporiadaní nežeľzných nuklidov v blízkosti rezonančných atómov, čo odráža lokálne preusporiadanie prvkov počas žihania. Kinetika procesov indukovaných žiháním je opísaná pomocou Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorovovej rovnice a Avramiho mechanizmus sa používa pre popis kinetiky kryštalizácie v širokej škále materiálov vrátane rôznych typov ocelí. Predpokladá sa, že kryštalizácia je izotermická. Ďalšie počiatočné podmienky predpokladajú, že vzorka je nekonečne veľká a nukleácia je náhodná v celom objeme vzorky. Zároveň rast zrn je izotropný, kým sa kryštály nedotýkajú, pričom aktivačná energia je nezávislá od času a teploty žihania. Za týchto okolností popísaných vyššie môže byť proces kryštalizácie v študovanej oceli popísaný pomocou rovnice (4.6) [1, 35, 61]:

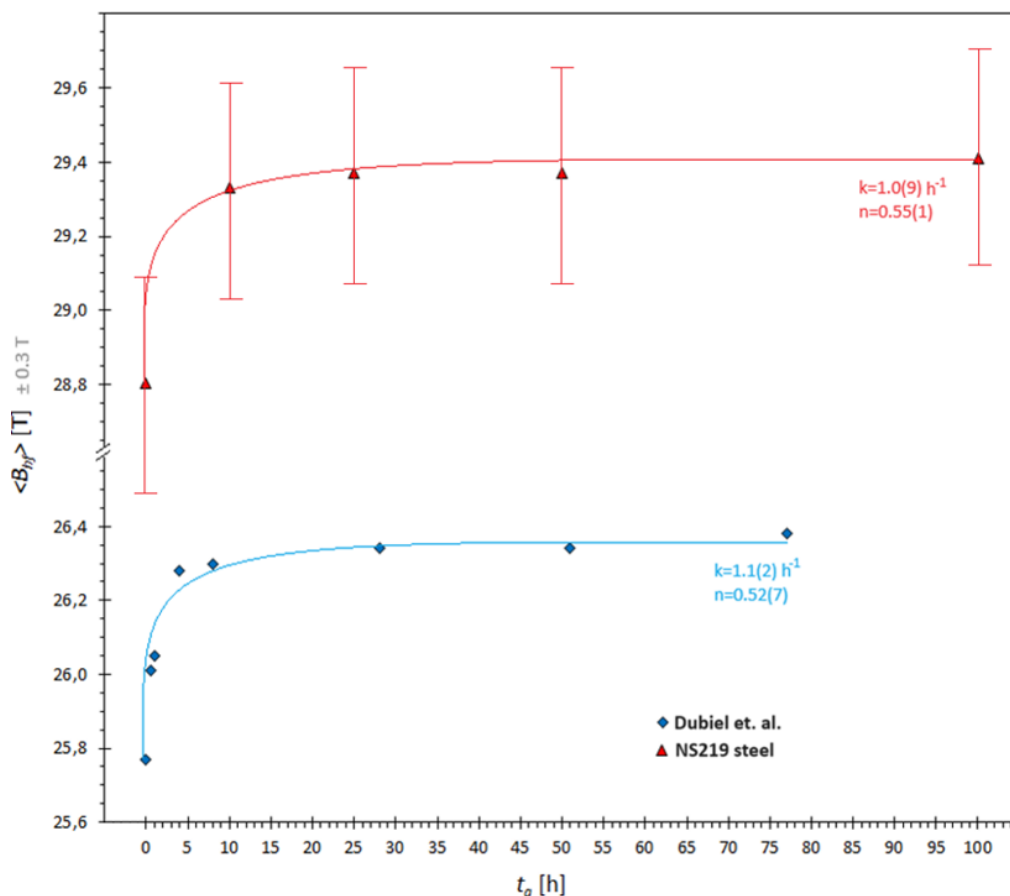
$$\langle B_{hf}(t) \rangle = \langle B_0 \rangle + \alpha [1 - e^{-(kt)^n}] \quad (4.6)$$

kde  $\langle B_0 \rangle$  je hodnota priemerného magnetického hyperjemného poľa pre nežihajú vzorku,  $k$  je precipitačná

rýchlostná konštanta,  $n$  je Avramiho exponent a  $\alpha$  je voľný parameter. Kinetický parameter hovorí o mechanizme rozkladu a rýchlostnú konštantu možno použiť na určenie aktivačnej energie prostredníctvom Arrheniovho zákona. Maximálnu hodnotu  $\langle B_{hf}(t) \rangle$  možno použiť na odhad rozpustnosti chrómu v železnej matici pri 475 °C. Získaná hodnota kinetického parametra,  $n$ , sa rovná 0,55, čo naznačuje, že proces zodpovedný za fázový rozklad v materiáli by mohlo byť difúziou riadené zhrubnutie štruktúr (jednorozmerný rast jadier riadených difúziou).



**Obrázok 4.5:** Vyhodnotenú TMS spektrum ocele NS219 merané pri izbovej teplote po žíhaní po dobu 100 hodín.



**Obrázok 4.6:** Závislosť priemerného magnetického hyperjmného poľa od času žíhania pre vzorku ocele NS219 žíhanú pri teplote 475 °C meraná pomocou TMS a porovnaná s binárnymi zliatinami Fe-Cr [43]. Plné čiary predstavujú najlepší fit experimentálnych údajov preložených pomocou Avramiho rovnice.

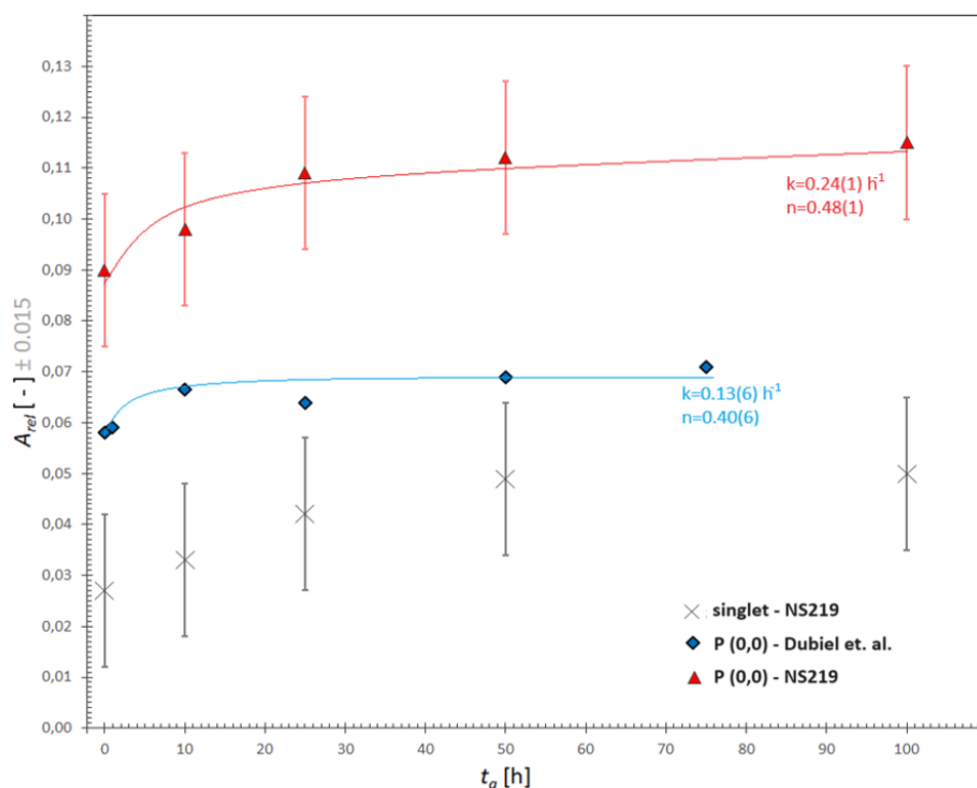
Odhad limitu rozpustnosti chrómu v oceli NS219 bol stanovený pomocou saturačnej hodnoty hyperjmného magnetického poľa (29,4 T). Vypočítaná koncentrácia chrómu, ktorá je v intervale 13,9(0) až

14,3(7) at. % Cr a je podobná hodnote stanovenej chemickou analýzou. Binomický model zároveň predpokladá, že subspektrum  $P(0,0)$  zodpovedá atómovej konfigurácii, kde sú atómy železa v koordinačnej sfére 1NN-2NN bez prítomnosti iných nečistôt. Zo závislosti  $P(0,0)$  ako funkcie času žihania znázornenej na Obrázku 4.8 je možné vidieť, že ju možno taktiež aproximovať Avramiho rovnicou. Opis sekundárnej kryštalizácie je analogický s priebehom  $\langle B_{hf}(t) \rangle$ , kde za menej ako 100 hodín dôjde k fázovému rozkladu a vzniku  $\alpha'$  fázy. Hodnoty  $P(0,0)$  saturujú na hodnotu 11,7 %, z čoho možno odhadnúť rozpustnosť chrómu v železnej matici podľa rovnice (4.8):

$$\langle P(0,0)(t) \rangle = \langle P(0,0)_0 \rangle + \alpha [1 - e^{-(kt)^n}] \quad (4.7)$$

$$x [\text{at. \%}] = 1 - [P(0,0)]^{\frac{1}{M+N}} \quad (4.8)$$

Pomocou rovnice (4.7) je vypočítaná hodnota limitu rozpustnosti chrómu na úrovni 14,2(1) at. %, čo je rozdiel 0,7 at. % v porovnaní s chemickou analýzou. Dôvodom diskontinuity môže byť skutočnosť, že analyticky vypočítaná hodnota  $P(0,0)$  poskytuje informáciu o lokálnom obsahu (usporiadaní) chrómu, teda pohľad na jednu z mnohých atómových konfigurácií.



**Obrázok 4.7:** Závislosť relatívnej plochy  $P(0,0)$  sextetu a singletu ako funkcia času žihania pre vzorku ocele NS219 žihanú pri teplote 475 °C meranú pomocou TMS a následne porovnaná s binárnymi oceľami. Plné čiary predstavujú najlepšie vyfitované priebehy experimentálnych dát na základe Avramiho mechanizmu [38, 43].

Minoritná paramagnetická zložka v centrálnej časti TMS spektier môže zodpovedať bcc štruktúre, kde sa pravdepodobne segreguje chróm a vytvára nemagnetickú fázu  $\alpha'$  alebo lokálne nemagnetický cementit. Na základe izoméneho posunu paramagnetickej zložky po dobu žihania 100 hodín možno odhadnúť hranicu rozpustnosti v  $\alpha'$  fáze. Vypočítaný limit rozpustnosti je 88,0(9) at. % pri teplote 475 °C. Tento analyzovaný spektrálny komponent je v súlade s teoretickými výpočtami, kde je nenulová pravdepodobnosť majoritnej prítomnosti chrómových atómov v okolí rezonančného jadra. Tento fakt zapríčiňuje lokálny paramagnetizmus štruktúry a chrómové atómy potláčajú magnetické vlastnosti železa.

#### 4.4 Štúdium pokročilých ODS ocelí

ODS ocele pozostávajú zo železnej matrice, v ktorej sú rozptýlené častice určitých oxidov. Majú vysokú tepelnú odolnosť, pevnosť a ťažnosť, vďaka čomu sú použiteľné aj pre zariadenia s najagresívnejším koróznym prostredím a vysokým tokom neutrónov. ODS ocele dosahujú výnimočných vlastností vďaka

nesúdržnosti častíc oxidu v mriežke materiálu a koherentné častice majú súvislú rovinu mriežky nezvislú od matrice, zatiaľ čo nekoherentné častice túto spojitosť nemajú, a preto obe roviny mriežky končia na rozhraní. Tento nesúlad vedie k vysokej aktivačnej energii, ktorá bráni tvorbe dislokácii indukovanými žiarením. Feritické ODS ocele sú vhodné aj ako konštrukčné materiály k fúznym a štiepnym reaktorom, kde sa ako chladivo používajú tekuté kovy. Doterajšie stratégie pri samovoľnej pasivácii povrchov ocelí sú nedostatočné z pohľadu bezpečnosti a dlhodobej prevádzky a to najmä v prípade chladiva Pb-Li, pretože lítium vykazuje vyššiu afinitu ku kyslíku ako chróm. Súčasne štúdie sa venujú vývoju novej generácie ODS ocelí, ktoré sú spevnené komplexnými oxidmi, čo vedie ku kontrole veľkosti zrna. V neposlednom rade sa analyzujú aj ochranné povlaky na báze tvrdých stabilnejších kovov a to najmä v podmienkach s chladivom Pb-Li pri vysokých teplotách. Cieľom je prioritne pochopiť mechanizmy degradácie ODS ocelí v podmienkach kvapalných kovov. V posledných štúdiách sa ukazuje, že oveľa lepšie protektívne vlastnosti majú ODS ocele s klastrami  $Y_2O_3$  obohatené o titán ( $Y_2Ti_2O_7$ ) [62-70].

#### 4.4.1 Príprava vzoriek a validácia chemického zloženia

Vlastnosti tečenia ODS ocelí závisia od charakteristík oxidových častíc v kovovej matici, konkrétne od ich schopnosti zabrániť dislokačnému pohybu, ako aj od veľkosti a distribúcie častíc. Toto je dôvod, prečo pri výrobe treba dbať na čo najlepšiu homogenitu, s čím súvisí doba miešania jednotlivých prekursorov v práškovej forme. ODS ocele sa bežne vyrábajú pomocou guľového mletia príslušného oxidu s vopred legovanými kovovými práškami. Nasleduje kompresia a spekanie na predpísanej teplote. Predpokladá sa, že oxidy vstupujú do tuhého roztoku s kovom počas guľového mletia a následne sa vyzrážajú počas tepelného spracovania. Tento proces sa zdá byť jednoduchý, ale na výrobu požadovanej zliatiny je potrebné kontrolovať viaceré parametre [71,72]. PM2000 je ODS feritická oceľ vyrobená z prekursorov s čistotou 99,95 % až 99,99 % v práškovej forme obohatené o častice oxidu ýtria ( $Y_2O_3$ ). Častice boli spevnené izostatickým lisovaním za horúca a následne feritická štruktúra rekryštalizovala. Konečná hrúbka vzoriek bola približne 0,04 mm. Následne boli k dispozícii vzorky ODS ocele PM80KhV2, ktorá vyniká mechanickou odolnosťou, odolnosťou proti korózii a vysokou tvrdosťou vďaka prítomnosti karbidov chrómu a rovnako vďaka oxidom  $Y_2O_3$ . Oceľ PM80KhV2 s nominálnou koncentráciou chrómu nad 20 hm. % je vhodná pre aplikácie, kde sa kladie dôraz na chemickú odolnosť povrchu. Vysoký obsah chrómu zvyšuje húževnatosť, tvrdosť a pevnosť v ťahu a segregované oxidy chrómu na povrchu prispievajú k tvorbe pasivačných vrstiev. Síra napomáha obrobiteľnosti materiálu, ale vo väčších koncentráciách sa považuje za nečistotu a môže prispievať k nežiaducej bodovej korózii a preto jej obsah bol dôsledne sledovaný. Väčšina materiálov z kategórie veľmi tvrdých ocelí má výrazne zníženú húževnatosť, no oceľ PM80KhV2 je výnimkou a má húževnatosť porovnateľnú s bežnými ocelami aj pri 61 hrc. Práškový materiál bol homogenizovaný 48 hodín pri rýchlosti 240 rpm v Ar, Ar- $H_2$  a He. Teplota vytvrdzovania bola 990 - 1120 °C v Ar atmosfére po dobu 20 minút a následne bol oceľový materiál popúšťaný, pričom zvolená teplota je priamo úmerná výslednej tvrdosti. Presne chemické zloženie bolo vykonané analogicky ako v prípade feriticko-martenzitických ocelí. Konkrétne boli použité techniky ED- $\mu$ XRF, F-AAS a OES. V Tabuľke 4.3 sú uvedené koncentrácie všetkých prvkov získaných s použitím uvedených techník.

**Tabuľka 4.3:** Chemické zloženie študovaných vzoriek ODS ocelí (PM2000 a PM80KhV2) stanovené pomocou techník ED- $\mu$ XRF, F-AAS a OES.

ODS PM2000	koncentrácia [hm. %]									
	Fe	C	Cr	Mn	P	Si	S	Y	Mo	Ni
ED- $\mu$ XRF	80,20	-	18,60	0,30	0,03	0,10	-	0,39	-	-
F-AAS	80,31	-	19,64	0,04	-	-	-	-	-	-
OES	80,22	0,01	18,59	0,38	<0,05	0,10	<0,01	0,39	0,17	<0,11

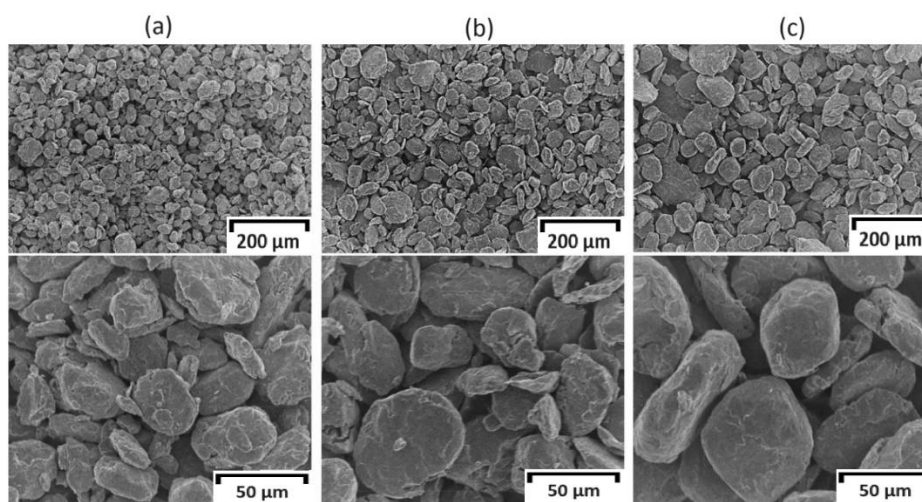
  

ODS PM80KhV2	koncentrácia [hm. %]									
	Fe	C	Cr	Mn	P	Si	S	V	Mo	Ni
ED- $\mu$ XRF	78,50	-	20,10	0,59	0,01	0,40	-	0,51	-	-
F-AAS	77,90	-	19,50	-	-	-	-	-	-	0,10
OES	78,40	0,12	20,50	0,56	0,01	0,32	<0,01	0,51	0,04	0,13

#### 4.4.2 Vplyv atmosféry v procese mechanického legovania

V tejto práci boli pripravené vzorky ocelí PM80KhV2 spevňované prostredníctvom mechanického legovania v rôznych plynných atmosférach a následne izostaticky lisované. Na skúmanie účinkov legovania boli pozorované vzorky v práškovej forme. Mechanické legovacie atmosféry boli dôkladne kontrolované v troch rôznych druhoch atmosférického plynu a to argón (Ar-99,999 %), zmesový plyn argón-lítium-vodík (Ar-Li-H<sub>2</sub> 99,999 %) a hélium (He-99,999 %). Samotné legovanie sa uskutočnilo pri rýchlosti otáčania 240 otáčok za minútu počas 48 hodín. Povrchy vzoriek boli sledované pomocou SEM a TEM, pričom povrch bol elektrochemicky leštený s použitím 5% HClO<sub>4</sub> + 95% CH<sub>3</sub>OH (18 V, 0,5 mA).

Materiál mletý v Ar a Ar-Li-H<sub>2</sub> vykazoval monomodálnu (jednočiarovú) distribúciu, ktorá zodpovedá normálnemu rozdeleniu. Naopak prášok legovaný v He má bimodálnu distribúciu s dvoma píkmi v širšom rozsahu veľkostí častíc. Stredná veľkosť častíc prášku mletého Ar bola menšia (41,3 μm) v porovnaní s materiálom legovanom v Ar-Li-H<sub>2</sub> (59,9 μm) alebo v He (102,3 μm) atmosfére (Obrázok 4.8). Menší priemer častíc v nepravidelnom tvare súvisí s vyššou mernou hustotou, čo má vplyv na lepšie mechanické vlastnosti. Menšie rozmery súvisia aj s homogenizáciou materiálu, čo následne potláča anizotropiu materiálu. Z tohto pohľadu sa ukazuje žihanie v Ar atmosfére ako najlepšie vzhľadom na ďalšie využitie ODS ocele v jadrovej energetike.



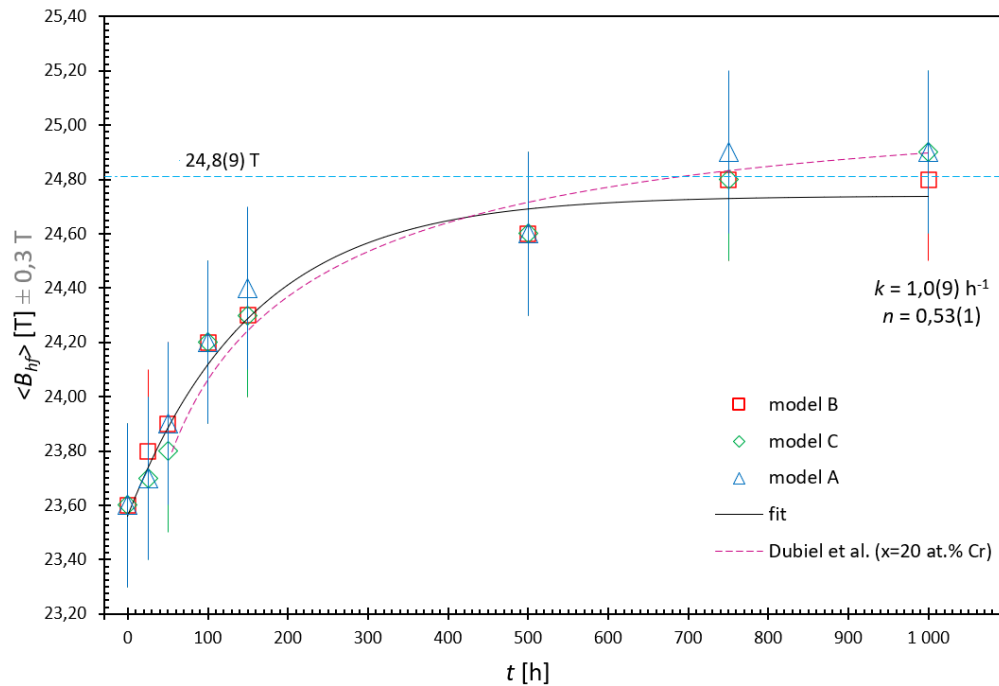
**Obrázok 4.8:** Morfológia práškových vzoriek ODS ocelí PM80KhV2 legovaných v Ar (a), Ar-Li-H<sub>2</sub> (b) a He (c) atmosférach.

#### 4.4.3 Štúdium mikroštruktúry ocele ODS PM2000

ODS oceľ bola študovaná technikou TMS, pričom vzorky boli žihadé po dobu 1000 hodín. V spektre boli jednoznačne identifikované tri distribuované sextety a jedna paramagnetická fáza v strede spektra. Prvý a druhý distribuovaný sextet zodpovedajú atómom železa umiestneným v 1NN, respektíve v 2NN okolí. Tretí sextet predstavuje príspevok atómov mimo 1NN a 2NN rezonančných jadier. V strede spektra je už na prvý pohľad prítomná paramagnetická zložka, singlet (model A), ktorý bol v ďalšom postupe nahradený dubletom (model B a C), aby sa zlepšila kvalita fitu (parameter  $\chi^2$ ). Jednotlivé magnetické komponenty vykazujú hyperjemné magnetické polia približne 29,1(1) T, 25,2(2) T a 19,0(5) T. Priemerné hyperjemné magnetické pole získané z troch distribuovaných sextetov sa mierne zvyšuje s časom žihania a saturuje ku 24,8(8) T, ako je ukázané na Obrázku 4.9. Zmeny v priemernom hyperjemnom magnetickom poli možno interpretovať analogicky ako v prípade feeriticko-martenzitických ocelí. Saturácia polí súvisí s preusporiadaním neželezných nuklidov v blízkosti rezonančných atómov a lokálnej segregácie chrómu, keďže koncentrácia je vysoko nad hranicou rozpustnosti. Izoméry posun magnetických komponentov je zmenený len na úrovni neistoty s rastúcim časom žihania. Možno tak vylúčiť prípadné zmeny chemického zloženia ocele v dôsledku žihania. Ako bolo preukázané v prácach Košovský a kol. [1,35] a Dubiel a kol. [43], kinetiku procesov vyvolaných dlhodobým žiháním možno popísať Avramiho mechanizmom, pričom získané kinetické premenné poskytujú informácie o rekrytalizačnom procese. V prípade ODS ocele PM2000 dochádza k izotermickému preusporiadaniu atómov chrómu do  $\alpha'$  klastrov (difúziou riadený dvojrozmerný rast precipitátov obohatených o chróm). Taktiež možno z predmetných parametrov zistiť, že nukleácia nanoštruktúr prebieha homogénne v celom materiáli. Ak by aj bola snaha vhodným postupom znižovať veľkosť zrna ODS ocele (homogenizácia celého materiálu), problém so vznikom fcc paramagnetických nanoštruktúr v objeme materiálu to nerieši. Maximálna hodnota hyperjemného magnetického poľa saturuje



na hodnotu 24,8(9) T, a preto možno odhadnúť hranicu rozpustnosti v študovanom materiáli pri žihacej teplote. Transformácia  $\sigma$  fázy je taktiež jednou z možností čiastočného vysvetlenia, avšak tento proces je z pohľadu kinetiky oveľa pomalší, a teda na jednoznačnú interpretáciu by boli potrebné dlhšie žihacie časy. Avramiho kinetické parametre však prítomnosť  $\sigma$  fázy nevyklučujú. Určenie kinetických premenných môže byť čiastočne zaťažené chybou pre kratšie časy žihania (< 50 hodín), pretože materiál nemusí byť zohriaty izotermicky (lineárny režim ohreву), čo predpokladá Avramiho model.

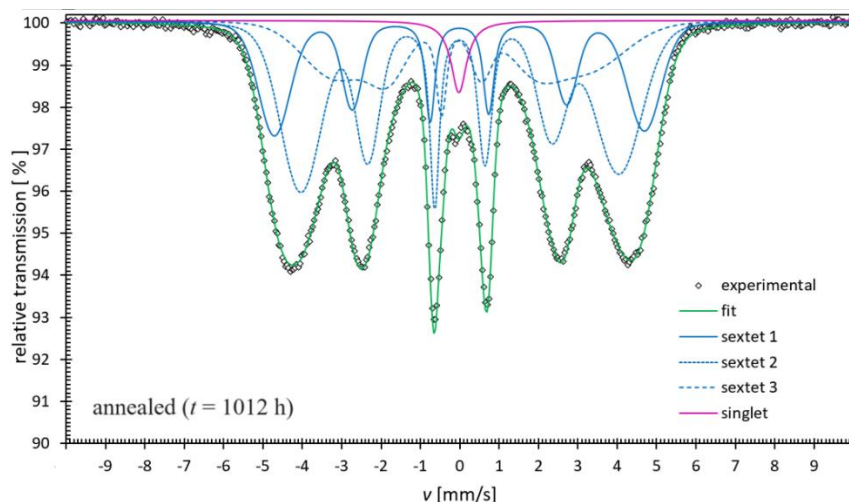


**Obrázok 4.9:** Závislosť strednej hodnoty hyperjemného magnetického poľa od času žihania pre vzorku ODS PM2000 žihajú pri teplote 475 °C meranej pomocou TMS, porovnané s výsledkami z práce Dubiel a kol. [43].

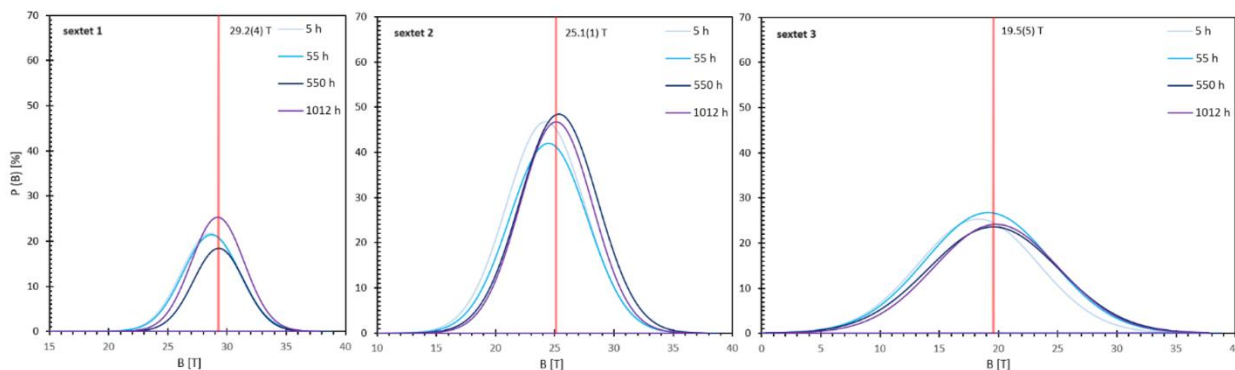
#### 4.4.4 Štúdium mikroštruktúry ocele ODS PM80KhV2 pomocou TMS

Merania žiháných a nežiháných vzoriek PM80KhV2 nebolo možné pomocou TMS priamo rovnako ako v prípade ocele NS219. Hrúbka pripravených oceľových plátov bola 3 ( $\pm$  0,05) mm. Postup odobratia materiálu zo vzorky bol taktiež rovnaký ako v prípade feriticko-martenzitických ocelí, a teda bol odbrusovaný z rôznych oblastí vzoriek pomocou titánového vrtáka pokrytého diamantovou vrstvou pri nízkych rýchlostiach, aby nedošlo k termálnemu ovplyvneniu práškových vzoriek. Vzorky boli vyvítané do hĺbky až 2 mm a teda možno konštatovať, že materiál je majoritne z objemu. Druhý postup odstraňovania materiálu bol pomocou wolfrámovej frézy, čím sa dosiahlo zmenšenie čiastočiek odbrusovaného materiálu. Merania žiháných a nežiháných vzoriek PM80KhV2 nebolo možné pomocou TMS priamo rovnako ako v prípade ocele NS219. Hrúbka pripravených oceľových plátov bola 3 ( $\pm$  0,05) mm. Postup odobratia materiálu zo vzorky bol taktiež rovnaký ako v prípade feriticko-martenzitických ocelí, a teda bol odbrusovaný z rôznych oblastí vzoriek pomocou titánového vrtáka pokrytého diamantovou vrstvou pri nízkych rýchlostiach, aby nedošlo k termálnemu ovplyvneniu práškových vzoriek. Vzorky boli vyvítané do hĺbky až 2 mm a teda možno konštatovať, že materiál je majoritne z objemu. Druhý postup odstraňovania materiálu bol pomocou wolfrámovej frézy, čím sa dosiahlo zmenšenie čiastočiek odbrusovaného materiálu. Chemické zloženie oboch ODS ocelí je podobné a preto možno očakávať v TMS spektrách podobné komponenty. Spektrá boli vyfityované s využitím Gaussovho distribučného modelu, pričom pozostáva z troch distribuovaných sextetov s pomerom intenzity prvej k tretej čiary ( $A_{31}$ ) pevne stanoveným na 0,333. V strede spektra (Obrázok 4.10) je evidentná paramagnetická zložka, ktorá bola identifikovaná už v prípade ocele PM2000. Menší paramagnetický komponent v strede spektier bol v tomto prípade opísaný jedinou Lorentzovou čiarou, pričom šírka čiary a izoméry posun boli voľným (fityvaným) parametrom. Prvý a druhý distribuovaný sextet zodpovedajú atómom železa umiestneným v 1NN-2NN okolí. Hodnoty hyperjemných polí sú znížené a predmetný pokles je zapríčinený prítomnosťou atómov chrómu tak, ako to popisuje teoretický binomický model. Tretí sextet (s najmenšou relatívnou plochou) predstavuje príspevok atómov mimo 1NN-2NN (príspevok  $\gamma x$ ). Jednotlivé magnetické zložky vykazujú hyperjemné magnetické polia približne 29,2(4) T, 25,1(1) T a 19,5(5) T (Obrázok 4.11). Stanovené priemerné hyperjemné magnetické pole troch distribuovaných sextetov sa mierne zvyšuje s časom žihania a saturuje pri asi 26,8(5) T, ako je znázornené na

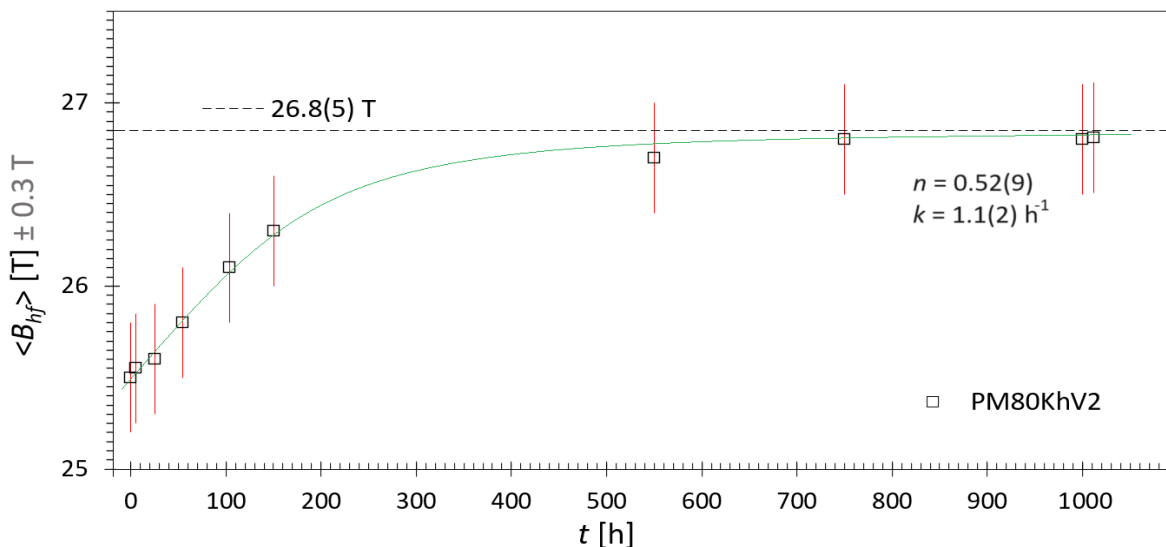
Obrázku 4.12. Zmeny v priemernom hyperjemnom magnetickom poli môžu súvisieť s preusporiadaním neželezných nuklidov v blízkosti rezonančných atómov a exponenciálnym ochudobňovaním štruktúry o chróm. Drobné modifikácie izomérnych posunov s časom žihania sú v rámci neistôt, z čoho možno usudzovať na celkovú chemickú stálosť zliatiny.



**Obrázok 4.10:** Vyhodnotený TMS spektrum ocele NS219 merané pri izbovej teplote po žihaní po dobu 1012 hodín.



**Obrázok 4.11:** Porovnanie  $P(B)$  pribehov (HFD krivky) distribúcie magnetického hyperjemného poľa získaných z TMS spektier pre rôzne časy žihania medzi 0 a 1012 hodinami.



**Obrázok 4.12:** Závislosť priemerného magnetického hyperjemného poľa od času žihania pre vzorku ocele PM80KhV2 žihanú pri teplote 475 °C.

Rekryštalizačné mechanizmy v prípade ODS PM80KhV2 ocele možno fitovať taktiež Avramiho rovnicou. Hodnoty hyperjemných magnetických polí saturujú s časom žihania, na základe čoho je možné konštatovať vznik  $\alpha'$  fázy bohatej na chróm. Zmeny v priemernom hyperjemnom magnetickom poli môžu súvisieť s redistribúciou prímiesových nuklidov v okolí  $^{57}\text{Fe}$ , čo zároveň odráža lokálne preusporiadanie počas

žihania. Model sa používa na opis kinetiky kryštalizácie v rôznych materiáloch vrátane ocelí ODS, pričom treba vychádzať z rovnakých predpokladov ako v prípade ocele PM2000. Kinetický parameter,  $k$ , poskytuje informáciu o mechanizme rozkladu a rýchlostnú konštantu možno použiť na určenie aktivačnej energie prostredníctvom Arrheniovoho zákona. Získaná hodnota Avramiho exponentu,  $n$ , sa rovná 0,52(9), čo naznačuje, že proces zodpovedný za rekryštalizáciu je segregácia chrómových precipitátov na hracici zrn, čo len veľmi málo zhoršuje mechanické vlastnosti. Väzbová energia medzi jednotlivými zrnami zostáva nezmenená, čo je značnou výhodou v porovnaní s ODS PM2000. Celý proces rekryštalizácie prebiehal v dvoch fázach, kde druhá časť procesu pri vyšších časoch žihania je spojená s tvorbou  $\sigma$  fázy. Odlišenie tejto štruktúry je takmer nemožné pre techniku TMS vzhľadom na krátke žihacie doby (<1000 hod). Proces tvorby  $\sigma$  fázy je pomalý a jednoznačné určenie komponentu v spektre je prakticky možné až po 8000 hodinách žihania. Maximálna (saturačná) hodnota  $\langle B_{hf}(t) \rangle$  bola následne použitá na odhad hranice rozpustnosti chrómu v študovanej oceli pri 475 °C. Z dôvodu nehomogénneho ohrevu vzorky pre krátke žihacie časy žihanie nebolo v lineárnom režime, ale teplota bola modulovaná tak, aby boli popísané vyššie harmonické zložky výslednej funkcie ohrevu. Z pohľadu Avramiho mechanizmu bola teda dodržaná podmienka izotermickej teplotnej transformácie. Na základe predchádzajúcich štúdií iných ocelí možno usúdiť, že závislosť magnetického hyperjemného poľa ako funkcie atómu prímеси má lineárny charakter:

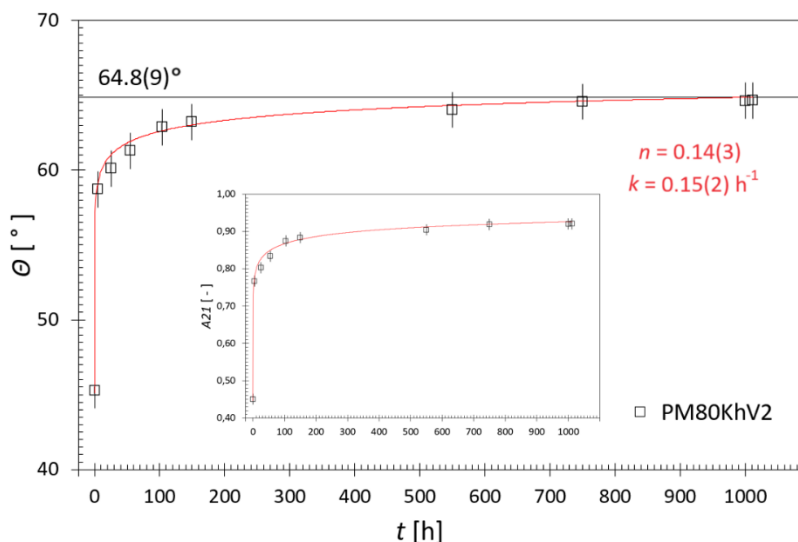
$$x [\text{at. \% Cr}] = v[\langle B_{hf}(t) \rangle - \langle B_0 \rangle] \quad (4.9)$$

kde koeficient  $v$  opisuje pokles hyperjemného magnetického poľa so zvyšujúcou sa koncentráciou chrómu v 1NN-2NN. Koeficient  $v[T^{-1}]$  dosahuje hodnotu -3,5(9), čo je rozdiel o 2,9 % v porovnaní s binárnou oceľou Fe-Cr. Rôzne hodnoty sú zapríčinené prítomnosťou iných legujúcich prvkov v ODS oceli. Na základe výsledkov z článkov Košovský a kol. [1] bola vypočítaná koncentrácia chrómu, ktorá dosahuje 22,4(4) až 24,7(4) at. % Cr a je podobná hodnote stanovenej technikou OES, resp. chemickou analýzou.

TMS poskytuje informácie o lokálnom magnetickom usporiadaní nanoštruktúr alebo o celkovej magnetickej textúre vzorky. Konkrétne ide o uhol medzi vektorom lokálnej magnetizácie a normálnym vektorom k povrchu vzorky (smer gama lúčov). Uhol  $\theta$  možno určiť z hodnoty  $A_{21}$ , čo bol zároveň fitovaný parameter.

$$\theta [^\circ] = \text{arccot}g \left( \left( \frac{2}{3} A_{21}^{-1} - \frac{1}{2} \right)^{1/2} \right) \quad (4.10)$$

Hodnota  $A_{21}$  sa mení s dobou žihania, pričom sa predpokladá taktiež saturácia. Závislosť uhla  $\theta(t)$  ako funkcia času žihania je možné vidieť na Obrázku 4.13. Z grafu možno konštatovať, že uhol  $\theta(t)$  sa zvyšuje s časom žihania, t. j. vektor magnetizácie sa otáča smerom k povrchu vzorky, pričom rýchlosť nárastu nie je konštantná, ale má tendenciu saturovať počas prvých ~ 1000 hodín žihania. Zdá sa, že tento efekt súvisí s rozkladom a tvorbou fázy bohatej na Fe a bohatej na Cr (prvá fáza transformácie). Predpokladá sa, že pri dlhších časoch žihania sa uhol  $\theta(t)$  naďalej zväčšuje a saturácia uhla zjavne súvisí s rastom precipitátov v smere rovnobežnom s povrch vzorky. Pri dlhších časoch žihania (nad 5000 hodín) sa predpokladá pokles  $\theta(t)$  uhlu, čo súvisí s vytvorením  $\sigma$  fázy.

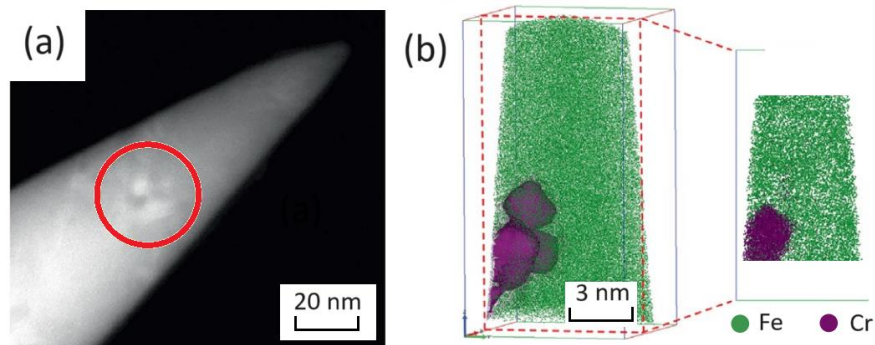


Obrázok 4.13: Závislosť uhlu  $\theta$  (a  $A_{21}$ ) od času žihania.

Paramagnetická zložka v centrálnej časti TMS spektier zodpovedá štruktúre, kde sa chróm segreguje za vzniku paramagnetickej fázy  $\alpha'$ . Na základe izoméneho posunu paramagnetickej zložky žihanej najdlhšie možno odhadnúť hranicu rozpustnosti v  $\alpha'$  fáze. Pomocou článku Dubiela a kol. [43] vypočítaný limit rozpustnosti je 87,1(3) at. % pri teplote 475 °C. Relatívne zastúpenie singletu sa zvyšuje s časom žihania. Táto interpretácia je v súlade s teoretickými výpočtami, kde existuje nenulová pravdepodobnosť väčšinovej prítomnosti atómov chrómu okolo rezonančného jadra, pričom majoritný počet atómov chrómu potláča magnetické vlastnosti zliatiny. Rovnako aj v prípade ODS ocelí predpokladáme príspevok cementitu k paramagnetickej štruktúre.

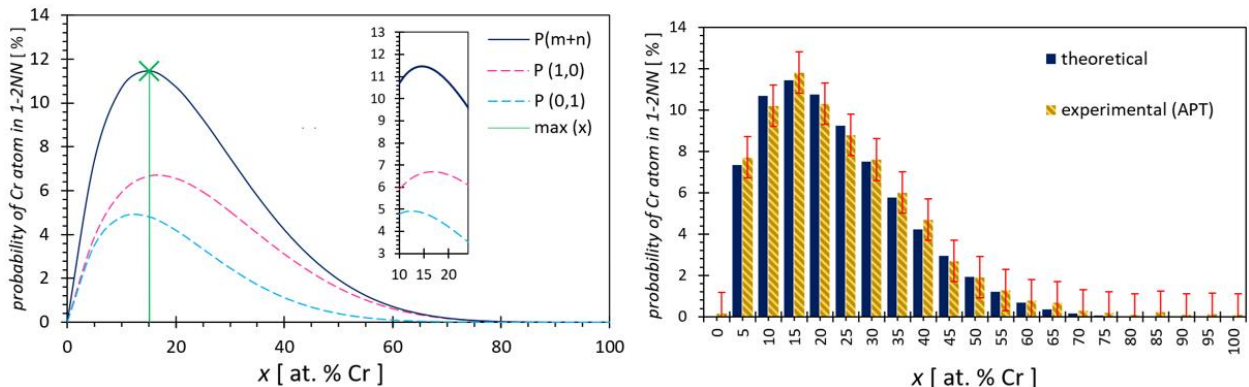
#### 4.4.5 Štúdium mikroštruktúry ocele ODS PM80KhV2 pomocou APT

APT analýzy sa uskutočňovali pomocou mikroskopu EIKOS-UV, ktorý poskytuje trojrozmernú tomografiu s charakterizáciou mikroštruktúr. Pri meraniach ECTAP je v skutočnosti potrebné izolovať precipitáty v materiáli, pre ktorý sa používa dátový filter. Prah citlivosti chrómu bol nastavený na 60 at. %, aby sa zabránilo príspevku atómov chrómu z homogénnej matrice. Táto hodnota sa následne dopočíta okolo každého atómu v sférickom objeme s polomerom 0,5 nm. Stanovené zloženie a morfológia sa teda určuje s presnosťou  $\pm 1$  at. % a  $\pm 1$  nm. Z výsledkov TMS experimentov je možné deklarovať homogénne rozloženie žiháním indukovaných precipitátov, a teda možno uvažovať o náhodnom rozložení atómov vo vzorke. Jeden náhodne vybraný nanoprecipitát bohatý na Cr, získaný zo vzorky ocele PM80KhV2 žihanej počas 1012 hodín, je znázornený na Obrázku 4.14.



**Obrázok 4.14:** TEM zobrazenie špičky vzorky PM80KhV2 žihanej po dobu 1012 hodín upravenej do hrotu pre merania APT (a) a APT reprezentácia Cr-rich ( $\alpha'$ ) precipitátu v železnej matrici (b).

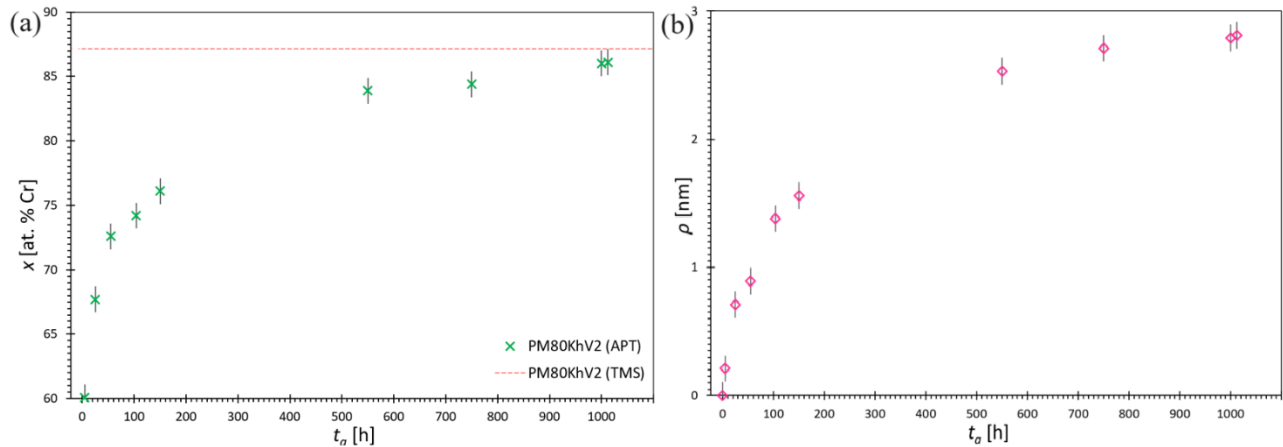
Na základe pravdepodobnostných výpočtov podľa modelu binomického modelu sa zdá, že iba atómy železa sa vyskytujú v 1NN-2NN okolí. Pravdepodobnosť, že v 1NN-2NN nie je žiadny alebo len jeden atóm chrómu dosahuje hodnotu 96,9(7)%, a preto sa dá ďalej pri výpočte aproximovať, že v každej štruktúre 1NN-2NN je maximálne jeden atóm prímеси (Obrázok 4.15). Na druhej strane pravdepodobnosť, že v susedstve 1NN-2NN sú 2 alebo viac atómov chrómu, dosahuje 3,0(3) %, a preto možno tieto konfigurácie zanedbať. Experimentálne hodnoty pravdepodobností boli vypočítané s krokom 0,5 at. %. Samozrejme, treba mať stále na pamäti, že binomický model uvažuje náhodnú distribúciu atómov v materiáli.



**Obrázok 4.15:** Frekvenčná distribúcia koncentrácie chrómu ako funkcia koncentrácie atómov chrómu v 1NN-2NN za predpokladu náhodnej distribúcie atómov vo vzorke. Experimentálne hodnoty sa získali s využitím APT s opakujúcim sa náhodným výberom 500 atómov.

Počiatkové (nukleáčné) jadrá precipitátov sú orientované náhodne a z meraní APT nie je možné stanoviť preferenčný smer ich rastu. S narastajúcou dobou žihania (nad 55 hodín) pribúdajú nanoprecipitáty a

toto tvrdenie o tvorbe precipitátov potvrdzujú aj hodnoty Avramiho kinetického parametra z TMS meraní. Mechanizmus tvorby precipitácie je v súlade s inými typmi ODS ocelí a s teoretickými binárnymi zliatinami. Koncentrácia chrómu v  $\alpha'$  precipitátoch sa zvyšuje s časom žihania (Obrázok 4.16(a)), pričom možno predpokladať, že maximálna hodnota saturuje na hodnotu stanovenú z TMS. Toto tvrdenie však nemožno povedať s istotou, pretože kvôli nízkej koncentrácii by boli potrebné oveľa dlhšie časy žihania. Závety, získané z meraní APT a TMS sú v súlade s prácou Dubiel a kol. [37,38], kde vysokochrómové vzorky žihali viac ako 4 roky. Závislosť charakteristického priemeru precipitátov bohatých na Cr ako funkcia času žihania je znázornená na Obrázku 4.16(b). Možno konštatovať, že pre danú priemernú veľkosť  $\alpha'$  precipitátov nie je možné jednoznačne určiť koreláciu s koncentraciou atómov chrómu v študovaných precipitátoch. Veľkosť a obohatenie precipitátov chrómom je jednoznačne závislé len na dobe žihania.



**Obrázok 4.16:** Časový vývoj koncentrácie chrómu v  $\alpha'$  fázy pri teplote 475 °C (a), časová závislosť priemerného polomeru precipitátu v ODS oceli PM80KhV2 (b).

## 5 Dosiahnuté výsledky a prínosy pre rozvoj vednej disciplíny

Predkladaná dizertačná práca sa venuje problematike konštrukčných materiálov pre tlakové nádoby reaktorov a ďalších komponentov. Najvýznamnejšie závery práce a prínos pre vednú disciplínu možno zhrnúť do niekoľkých bodov.

### 1) Zostavenie podrobného prehľadu rôznych typov ocelí, ktoré sú alebo budú používané v jadrovej energetike na základe ich vlastností

V prvých, teoretických, častiach práce sú bližšie popísané ocele ako základné konštrukčné materiály v priemysle. Zliatiny boli popísané na základe prítomnosti rôznych fáz, pričom každá fáza bola bližšie rozobratá na základe fyzikálno-chemických vlastností. Celkové zloženie jednotlivých fáz vznikajú nielen pri výrobe materiálu, ale aj pri ďalších rekryštalizačných procesoch pri prevádzke určitého zariadenia. V práci boli v teoretickej časti detailne popísané jednotlivé kroky prípravy želanej zliatiny tak, aby bola svojimi vlastnosťami vhodná pre konkrétne použitie.

### 2) Zostavenie prehľadu techník použiteľných pre detailnú analýzu železo-obsahujúcich zliatin

V dizertačnej práci bolo na popis pripravených vzoriek vymedzených niekoľko jadrovofyzikálnych techník. Fyzikálny princíp použitých techník bol detailne popísaný. Zároveň parametre na niektorých diagnostických zariadeniach boli upravené tak, aby poskytli čo najviac informácií o študovaných materiáloch, respektíve aby mali čo najlepšiu kvalitu. Štúdium vzoriek sa prioritne uskutočnil pomocou Mössbauerovej spektrometrie. Na základe toho boli aj vzorky upravené, aby merania prebiehali čo najefektívnejšie, no zároveň aby výsledky boli korektné. Pre všetky merania boli k dispozícii vzorky ocelí, tak ako je popísané v dizertačnej práci. Viaceré vzorky boli v pripravenom stave a preto priame merania neboli možné. Materiál sa musel odbrusovať za špecifických podmienok tak, aby nedochádzalo k termálnemu znečisteniu práškovej vzorky, či už sa jedná o odvítané špony pomocou titánového vrtáku s diamantovou špičkou alebo wolfrámovou metalografickou pilou. Korektná príprava vzoriek bola síce náročná, avšak poskytla cenné informácie do budúcnosti pri príprave ďalších vzoriek. Práškové vzorky boli merané aj priamo, ale aj vo forme tablety s predpísanou hrúbkou.

### **3) Odvodenie fitovacieho modelu pre Mössbauerove spektrá**

V dizertačnej práci bol na vyhodnotenie TMS a CEMS spektier použitý model Gaussových distribúcií a taktiež model binomického rozdelenia. Gaussov distribučný model je založený na konvolúcii Lorentzových čiar. Aplikáciou modelu je možné získať konkrétnu spektrálneho parametra v mieste sondovacieho atómu. Značným prínosom je použitie binomického distribučného modelu, ktorý pomocou individuálnych parametrov zohľadňuje zmeny spektrálnych parametrov od každého atómu v okolí rezonančného jadra. Použitie modelu už bolo síce publikované, avšak model sa používal len na teoretické modelové zliatiny. V dizertačnej práci boli dopodrobna matematicky odvodené vzťahy tzv. viacprvkového modelu binomického rozdelenia, ktoré doposiaľ neboli publikované (výnimkou je len publikácia autora dizertačnej práce). Viacprvkový model binomického rozdelenia teda zohľadňuje zliatinu, kde je prítomných viac ako tri prvky a zároveň štruktúra je usporiadaná vo viac ako jednej kryštalografickej konfigurácii. Tento postup je použiteľný taktiež aj pre vysokoentropické zliatiny, ktoré širšie zastúpenie jednotlivých prvkov, čo vedie ak k tvorbe väčšieho množstva fáz. Výsledky dizertačnej práce potvrdzujú korektnosť odvodeného modelu na základe validácie teoretických a experimentálnych hodnôt.

### **4) Použitie techniky Mössbauerovej spektrometrie konverzných elektrónov (CEMS) pre binárne zliatiny**

Pre účely riešenia problémov dizertačnej práce boli pripravené vzorky binárnych Fe-Cr zliatin. Existuje niekoľko publikácií, kde autori študovali objem Fe-Cr vzoriek na získanie informácií o štruktúre. Prínosom tejto štúdie bola aplikácia metódy CEMS, ktorá poskytuje informáciu len z povrchovej vrstvy (do 250-300 nm) a následné porovnanie výsledkov. Ukázalo sa, že zmeny spektrálnych parametrov ako funkcia koncentrácie chrómu má taktiež lineárny priebeh, no z pohľadu kinetiky je segregácia značne rýchlejšia. Toto vysvetlenie bližšie ozrejmuje situáciu pri povrchovej segregácii chrómu pri tvorbe pasivačnej vrstvy. Ďalšie povrchové merania (s využitím SEM, EDS a AFM) potvrdzujú interpretáciu výsledkov získaných z CEMS.

### **5) Štúdium kinetiky rozkladu fáz vo vysokochrómových RAFM a ODS oceliach pri dlhodobom žíhaní**

Vzorky pokročilých reaktorových ocelí boli žíhané po dlhšiu dobu (až do 1012 hodín), aby sa simulovala dlhodobá prevádzka jadrového zariadenia. Teplota žíhania bola zvolená tak, aby sa rekryštalizačné procesy prejavili čo najviac. Vzhľadom na iné publikácie bola zvolená teplota 475 °C, kedy dochádza k fázovému rozkladu štruktúry vysokochrómových ocelí. Na základe Arrheniovoho zákona, Avramiho mechanizmu precipitácie boli získané kinetické parametre, ktorých hodnota determinuje mechanizmy zodpovedné za rozklad pôvodných fáz. Fázové zmeny zhoršujú mechanické vlastnosti zliatiny, a preto v prípade reaktorových ocelí je dobré predmetné zmeny predikovať nielen z pohľadu návrhu nových zariadení, ale najmä z pohľadu predlžovania životnosti už prevádzkovaných blokov.

### **6) Štúdium segregácie chrómu a tvorby nanoprecipitátov v reaktorových oceliach**

Popis syntézy precipitátov bol založený na rozdielnych magnetických vlastnostiach chrómových štruktúr. Konkrétne základný materiál vykazuje magnetické vlastnosti pri izbovej teplote, čo bolo v transmisných Mössbauerových spektrách modelované určitým počtom magnetických komponentov. Spektrálne parametre zároveň poskytujú informácie o základnom materiáli. Naopak v strede spektra bol viditeľne prítomný paramagnetický komponent (singlet alebo dublet), ktorý zodpovedá segregácii chrómu v okolí rezonančného jadra. Toto tvrdenie je možné podložiť teoretickým výpočtom z rovníc binomického modelu, ale aj pomocou ďalších experimentálnych techník. Spektrálne parametre nemagnetického komponentu taktiež saturujú, čo poskytuje kinetické parametre o morfológii chrómových precipitátov.

## 7) Využitie atómovej sondovacej tomografie na popis precipitácie v reaktorových oceliach

Popis chrómovej segregácie s využitím techniky atómovej sondovacej tomografie doposiaľ nebol využitý. Merania poskytli cenné informácie o syntéze spomínaných nanoštruktúr v dvojrozmernom a trojrozmernom zobrazení. Pomocou navrhnutého modelu sa v práci jednoznačne podarilo určiť závislosť veľkosti precipitátov a koncentrácie chrómu v precipitátoch ako funkcia času žihania. Zároveň sa podarilo vyvrátiť hypotézu, že pre danú priemernú veľkosť precipitátov je možné jednoznačne určiť koreláciu s koncentráciou atómov chrómu v študovaných štruktúrach. Veľkosť a obohatenie precipitátov chrómom je jednoznačne závislé len na dobe žihania a spomenutá závislosť ma pre časy žihania do 1012 hodín stochastický charakter.

## 6 Zoznam použitej literatúry

- [1] D. Košovský, M. Miglierini, M. Pavúk, K. Sedlačková, T. Kmječ, Mössbauer spectrometry of model binary Fe100-xCr<sub>x</sub> alloys, *Physica Status Solidi B*, 2022, 259, 2100632.
- [2] O. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. Chang, E. George, R. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science*, 2014, 345, 1153.
- [3] Y. Zekhtser, A. Revyakin, D. Sarychev, Self-adjusting control system of the electrodynamic velocity transducer for Mössbauer spectrometer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, 381, 45.
- [4] T. Sourmail, Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications, *Materials Science and Technology*, 2003, 19, 296.
- [5] C. Forsberg, C. Renault, C. Le Brun, E. Merle-Lucotte, Liquid salt applications and molten salt reactors, *Revue Générale du Nucléaire*, 2007, 4, 63.
- [6] V. Ignatiev, O. Feynberg, I. Gnidoi, A. Merzlyakov, Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th-U support: fuel cycle flexibility and key material properties, *Annals of Nuclear Energy*, 2014, 64, 408.
- [7] V. Ignatiev, A. Surenkov, Corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors, *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, 2017, 45, 153.
- [8] V. Slugeň, J. Veterníková, J. Degmová, S. Soják, M. Petriska, P. Noga, V. Kršjak, Positron annihilation studies of Eurofer97/ODS steels after helium ion implantation, V. Slugeň, J. Veterníková, J. Degmová, S. Soják, M. Petriska, P. Noga, V. Kršjak, *Nuclear Materials and Energy*, 2023, 34, 101369.
- [9] B. Qin, G. Sheng, J. Huang, B. Zhou, S. Qiu, Phase transformation diffusion bonding of titanium alloy with stainless steel, *Material Characterisation*, 2006, 56, 32.
- [10] C. Ding, J. Xu, X. Li, D. Shan, B. Guo, Microstructural evolution and mechanical behavior of Cu/Nb multilayer composites processed by accumulative roll bonding, *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22, 441.
- [11] N. Orhan, T. Khan, M. Eroglu, Diffusion bonding of a microduplex stainless steel to Ti-6Al-4V, *Scripta Materialia*, 2001, 45, 441.
- [12] M. Liang, Y. Wei, L. Hou, H. Wang, Y. Li, Fabrication of a super-hydrophobic surface on a magnesium alloy by a simple method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 656, 311.
- [13] S. Ghosh, S. Chatterjee, On the Direct diffusion bonding of titanium alloy to stainless steel, *materials and manufacturing processes*, 2010, 25, 1317.
- [14] C. Zhang, H. Li, M. Li, Detailed evolution mechanism of interfacial void morphology in diffusion bonding, *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32, 259.
- [15] M. Liu, Y. Hou, J. Li, T. Tie, Z. Guo, Transparent slippery liquid-infused nanoparticulate coatings, *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337, 462.
- [16] Tian J, Li C, Xian G. A layered superhydrophobic coating with excellent mechanical robustness and anti-corrosion performances. *Journal of Materials, Research and Technology*, 2022, 21, 4281.
- [17] M. Yadegari, A. Ebrahimi, A. Karami, Effect of heat treatment on interface microstructure and bond strength in explosively welded Ti/304L stainless steel clad, *Materials Science and Technology*, 2013, 29, 69.
- [18] D. Gao, C. Li, C. Zhang, B. Yang, T. Lin, L. Chen, X. Si, J. Qi, J. Cao, Microstructure and wettability of the micro-laminated Ti6Al4V/304 stainless steel composite fabricated by diffusion bonding, *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27, 3788.
- [19] M. Ghosh, K. Bhanumurthy, G. Kale, J. Krishnan, S. Chatterjee, Diffusion bonding of titanium to 304 stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 322, 235.
- [20] L. Zhou, J. Dai, Y. Li, X. Dai, C. Xie, Research Progress of Steels for Nuclear Reactor Pressure Vessels, *Materials*, 2022, 15, 8761.
- [21] P. Kirchknopf, I. Almási, G. Radócz, I. Nemes, P. Völgyesi, I. Szalóki, Determining burnup, cooling time and operational history of VVER-440 spent fuel assemblies based on in-situ gamma spectrometry at Paks Nuclear Power Plant, *Annals of Nuclear Energy*, 2022, 170, 108975.
- [22] Y. Khmurovska, P. Štemberk, T. Fekete, T. Eurajoki, Numerical analysis of VVER-440/213 concrete biological shield under normal operation, *Nuclear Engineering and Design*, 2019, 350, 58.

- [23] M. Šnirer, K. Křištofová, G. Farkas, P. Hausner, V. Slugeň, J. Borák, Advanced approach to the induced activity determination of VVER-440 structural components, *Nuclear Engineering and Design*, 2022, 386, 111571.
- [24] S. Je, Y. Chang, S. Kang, Dynamic characteristics assessment of reactor vessel internals with fluid-structure interaction, *Nuclear Engineering and Technology*, 2017, 49, 1513.
- [25] S. Lee, E. Lee, C. Lee, N. Park, Y. Choi, C. Oh, Investigation of seismic responses of reactor vessel and internals for beyond-design basis earthquake using elasto-plastic time history analysis, *Nuclear Engineering and Technology*, 2021, 53, 988.
- [26] H. Wang, G. Song, G. Tang, Effect of electropulsing on surface mechanical properties and microstructure of AISI 304 stainless steel during ultrasonic surface rolling process, *Material Science and Engineering*, 2016, 662, 456.
- [27] N. Tao, M. Sui, J. Lu, Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Materials*, 1999, 11, 433.
- [28] H. Zhang, G. Liu, Z. Hei, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization of AISI 304 stainless steel induced by surface mechanical attrition treatment structure and property, *Acta Metallurgica*, 2003, 39, 342.
- [29] K. Lu, J. Lu, Surface nanocrystallization of metallic materials—presentation of the concept behind a new approach, *Journal of Materials Science*, 1999, 15, 193.
- [30] H. Zhang, G. Liu, Z. Hei, J. Lu, K. Lu, Surface nanocrystallization of AISI 304 stainless steel induced by surface mechanical attrition treatment grain refinement mechanism, *Acta Metallurgica*, 2003, 39, 347.
- [31] Z. Yin, X. Yang, Strength and ductility of gradient structured copper obtained by surface mechanical attrition treatment, *Materials and Design*, 2016, 5, 89.
- [32] F. Yan, G. Liu, N. Tao, K. Lu, Strength and ductility of 316L austenitic stainless steel strengthened by nano-scale twin bundles, *Acta Materialia*, 2012, 60, 1059.
- [33] T. Balusamy, N. Sankara, K. Ravichandran, I. Park, M. Lee, Influence of surface mechanical attrition treatment on the corrosion behavior of AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 2013, 74, 332.
- [34] Y. Sun, R. Bailey, Improvement in tribocorrosion behavior of 304 stainless steel by surface mechanical attrition treatment, *Surface and Coatings Technology*, 2014, 253, 284.
- [35] D. Košovský, J. Dekan, K. Sedláčková, M. Miglierini, Microstructure of High-Chromium Ferritic-Martensitic Steels for Next-Generation Reactors, *Physica Status Solidi (B)*, 2023, <https://doi.org/10.1002/pssb.202300526>.
- [36] D. Košovský, M. Miglierini, M. Pavúk, T. Kmječ, Surface features of binary Fe<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> alloys, *AIP Conference Proceeding*, 2023, 2778, 030006..
- [37] S. Dubiel, J. Zukrowski, Mössbauer effect study of charge and spin transfer in Fe-Cr, *Journal of Magnetic Materials and Magnetism*, 1981, 23, 214.
- [38] S. Dubiel, J. Zukrowski, Phase-decomposition-related short-range ordering in an Fe–Cr alloy, *Acta Materialia*, 2013, 61, 6207.
- [39] R. Idczak, K. Idczak, R. Konieczny, Fe<sub>0.88</sub>Cr<sub>0.12</sub> and Fe<sub>0.85</sub>Cr<sub>0.15</sub> alloys exposed to air at 870 K studied by TMS, CEMS and XPS, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2018, 528, 27.
- [40] R. Idczak, K. Idczak, R. Konieczny, Oxidation and surface segregation of chromium in Fe–Cr alloys studied by Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials* 2014, 452, 141.
- [41] R. Idczak, J. Chojcan, R. Konieczny, Atomic short-range order in Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> alloys studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73, 1095.
- [42] R. Konieczny, R. Idczak, J. Chojcan, Mössbauer studies of interactions between titanium atoms dissolved in iron, *Hyperfine Interaction*, 2013, 219, 121.
- [43] S. Dubiel, G. Inden, On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: a Mössbauer Study on Long Term Annealed Alloys, *Metallkunde*, 1987, 78, 544.
- [44] M. Sorescu, A. Perin, V. Ravi, Mössbauer analysis of compositional tuning of magnetic exchange interactions in high entropy alloys, *Advances*, 2019, 9, 035329.
- [45] J. Degmová, V. Kršjak, S. Soják, J. Dekan, NDT study of precipitation processes in thermally aged Fe-20Cr alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 574, 152799.
- [46] S. Dubiel, J. Zukrowski, Kinetics of Transformation, Border of Metastable Miscibility Gap in Fe–Cr Alloy and Limit of Cr Solubility in Iron at 858 K, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2023, 54, 3240.
- [47] F. De Geuser, B. Gault, Metrology of small particles and solute clusters by atom probe tomography, *Acta Materialia*, 2020, 188, 406.
- [48] E. Müller, K. Bahadur, Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope, *Physical Review*, 1956, 102, 624.
- [49] T. Kelly, M. Miller, Invited review article: Atom probe tomography, *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78, 31101.
- [50] R. Rousseau, Concept of the influence coefficient, *The Rigaku Journal*, 2001, 18, 8.
- [51] S. Aidene, M. Khaydukova, G. Pashkova, V. Chubarov, S. Savinov, V. Semenov, D. Kirsanov, V. Panchuk, Does chemometrics work for matrix effects correction in X-ray fluorescence analysis?, *Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy*, 2021, 185, 106310.
- [52] E. Suzuki, High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium, *Journal of Microscopy*, 2002, 208, 153.
- [53] C. Oatley, Scanning electron microscopy, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 1965, 21, 181.



- [54] R. Greenberg, P. Bode, E. Fernandes, Neutron activation analysis: A primary method of measurement, *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, 66, 193.
- [55] M. McLean, On the threshold stress for dislocation creep in particle strengthened alloys, *Acta Metallurgica*, 1985, 33, 545.
- [56] N. Wang, Y. Ji, W. Yongbiao, Two Modes of Grain Boundary Pinning by Coherent Precipitates, *Acta Materialia*, 2017, 135, 226.
- [57] E. Arzt, D. Wilkinson, Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction, *Acta Metallurgica*, 1986, 34, 1893.
- [58] B. Reppich, On the attractive particle–dislocation interaction in dispersion-strengthened material, *Acta Materialia*, 1998, 46, 61.
- [59] A. Chauhan, D. Litvinov, Y. de Carlan, Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics, *Materials Science and Engineering*, 2016, 658, 123.
- [60] J. Schroder, E. Arzt, Weak Beam Studies of Dislocation/Dispersion Interaction in an ODS Superalloy, *Scripta Metallurgica*, 1985, 19, 1129.
- [61] D. Košovský, M. Miglierini, T. Kmječ, J. Dekan, M. Bujdoš, Precipitation of oxide dispersion strength steels after long-term annealing at temperature of 475 °C, *Acta Polytechnica*, 2024, 64, 103.
- [62] N. Wang, Y. Ji, W. Yongbiao, Two Modes of Grain Boundary Pinning by Coherent Precipitates, *Acta Materialia*, 2017, 135, 226.
- [63] E. Arzt, D. Wilkinson, Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction, *Acta Metallurgica*, 1986, 34, 1893.
- [64] B. Reppich, On the attractive particle–dislocation interaction in dispersion-strengthened material, *Acta Materialia*, 1998, 46, 61.
- [65] A. Chauhan, D. Litvinov, Y. de Carlan, Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics, *Materials Science and Engineering*, 2016, 658, 123.
- [66] J. Schroder, E. Arzt, Weak Beam Studies of Dislocation/Dispersion Interaction in an ODS Superalloy, *Scripta Metallurgica*, 1985, 9, 1129.
- [67] M. Pazderová, L. Rozumová, J. Vít, H. Hadraba, L. Stratil, J. Čížek, Performance of Sc-Y-ODS variant of Eurofer steel in stagnant PbLi at 600°C, *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 575, 154227.
- [68] J. Čížek, J. Klečka, L. Babka, R. Mušálek, H. Hadraba, J. Kondas, R. Singh, M. Pazderová, Protective Mo and Fe coatings by CS and RF-ICP for PbLi coolant environments in generation IV fission reactors, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2023, 32, 363.
- [69] F. Šiška, H. Hadraba, L. Stratil, S. Fintová, I. Kuběna, Effects of grains' morphology on strengthening mechanisms in ODM401 14Cr ODS steel at high temperatures, *Materials Science and Engineering A*, 2022, 852, 143663.
- [70] H. Hadraba, Z. Chlup, J. Čížek, I. Kuběna, 9Cr-1W steel strengthened by AlN and BN dispersion, *Journal of Materials Science*, 2022, 57, 12572.
- [71] M. Laurent-Brocq, Influence of ball-milling and annealing conditions on nanocluster characteristics in oxide dispersion strengthened steels, *Acta Materialia*, 2012, 60, 7150.
- [72] D. Hoelzer, J. Bentley, M. Sokolov, M. Miller, G. Odette, M. Alinger, *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367, 166.

## 7 Publikačná činnosť autora

### ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - PAVŮK, Milan - SEDLAČKOVÁ, Katarína - KMJEČ, Tomáš - KOPEČEK, Jaromír. Mössbauer spectrometry of model binary Fe<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 50) alloys. In *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*. Vol. 259, Iss. 6 (2022), Art. no. 2100632 [8] s. ISSN 0370-1972 (2022: 1.600 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.401 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000810748400009 ; WOS: 000787286800001 ; SCOPUS: 2-s2.0-85128755804 ; DOI: 10.1002/pssb.202100632.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

Ohlasy:

1. [1] DUBIEL, S. M. - ZUKROWSKI, J. Kinetics of Transformation, Border of Metastable Miscibility Gap in Fe-Cr Alloy and Limit of Cr Solubility in Iron at 858 K. In *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, 2023, vol. 54, no. 8, pp. 3240-3248. ISSN 1073-5623., Registrované v: WOS, SCOPUS, CC, Ohlas: zahraničný

2. [1] DUBIEL, Stanisław M. What can one learn about Fe-Cr alloys using Mössbauer spectroscopy? In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2023, in press. ISSN 1040-8436., Registrované v: SCOPUS, WOS, CC, Ohlas: zahraničný

ADC02 KOŠOVSKÝ, Dávid - DEKAN, Július - SEDLAČKOVÁ, Katarína - MIGLIERINI, Marcel. Microstructure of High-Chromium Ferritic–Martensitic Steels for Next-Generation Reactors. In *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*. Vol. 261, Iss. 3 (2024), Art. no. 2300526 [11] s. ISSN 0370-1972 (2022: 1.600 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.401 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1002/pssb.202300526 ; SCOPUS: 2-s2.0-85180715459 ; CC: 001177513100006 ; WOS: 001130279500001.  
Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

ADC03 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - KMJEČ, Tomáš - DEKAN, Július - BUJDOŠ, Marek. Precipitation of oxide dispersion strength steels after long-term annealing at temperature of 475 °C. In *Acta Polytechnica*. Vol. 64, no. 2 (2024), s. 103-117. ISSN 1805-2363 (2022: 0.800 - IF, 0.218 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.14311/AP.2024.64.0103.  
Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

#### **AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách**

AFC01 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - KMJEČ, Tomáš. Microstructure of steels studied by Mössbauer spectrometry. In *20th Conference of Czech and Slovak physicists : Prague, Czech Republic. September 7-10, 2020*. Košice : Slovak Physical Society, 2020, S. 65-66. ISBN 978-80-89855-13-1. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85099707677.  
Kategória publikácie od 2022: V2

#### **AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách**

AFD01 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - PAVÚK, Milan. Surface and subsurface structure of Fe-Cr alloys. In *ELITECH'22 [elektronický zdroj] : 24th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovakia. June 1, 2022*. 1. ed. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2022, [7] s. ISBN 978-80-227-5192-6.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

AFD02 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - PAVÚK, Milan - KMJEČ, Tomáš. Surface features of binary Fe<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 50) alloys. In *APCOM 2022 : 27th International conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 22-24, 2022*. 1. ed. Melville : AIP Publishing, 2023, Art. no. 030006 [6] s. ISSN 0094-243X. ISBN 978-0-7354-4479-9 (2022: 0.164 - SJR). V databáze: DOI: 10.1063/5.0136328 ; SCOPUS: 2-s2.0-85160265059 ; WOS: 001055613400047.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

AFD03 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel. Microstructure of stainless steel T91 for IVth generation reactors. In *ELITECH'23 [elektronický zdroj] : 25th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovakia. May 31, 2023*. 1. ed. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2023, [6] s. ISBN 978-80-227-5298-5.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

AFD04 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - KMJEČ, Tomáš - BUJDOŠ, Marek - JANOTOVÁ, Irena. Microstructure of High-Entropy Alloys. In *APCOM 2023 [28th International conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 21-23, 2023 /]*. Melville : AIP Publishing, 2024, Art. no. 020005 [6] s. ISBN 978-0-7354-4805-6. V databáze: DOI: 10.1063/5.0187463 ; SCOPUS: 2-s2.0-85184820883.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

#### **AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií**

AFG01 KOŠOVSKÝ, Dávid - KMJEČ, Tomáš - MIGLIERINI, Marcel. Skúmanie mikroštruktúry ocelí pomocou mössbauerovej spektrometrie. In *20. konference českých a slovenských fyziků : Zborník abstraktov : Praha, Česká Republika. 7-10 September 2020*. Praha : Univerzita Karlova, 2020, S. 32. ISBN 978-80-89855-11-7.  
Kategória publikácie od 2022: V2

### **BEF Odborné práce v domácich zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)**

BEF01 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - KMJEČ, Tomáš - PAVÚK, Milan. Povrchové vlastnosti chrómových ocelí pre jadrové zariadenia. In *Odborná konferencia MG SNUS 2022 : Nový Tekov, Slovenská republika. 18. máj 2022*. Trnava : SNUS, 2022, S. 16-23. ISBN 978-80-89928-05-7.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: O2

### **BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)**

BFA01 KOŠOVSKÝ, Dávid - MIGLIERINI, Marcel - KMJEČ, Tomáš - BUJDOŠ, Marek - JANOTOVÁ, Irena. Microstructure of high-entropy alloys. In *ISIAME 2022 : International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect. Olomouc, Czech Republic. September 11-16, 2022*. Olomouc : Palacký University, 2022, [1] s.

Typ výstupu: abstrakt z podujatia; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: O2

## **8 Zhrnutie**

Dizertačná práca sa zaoberá problematikou konštrukčných materiálov pre pokročilé jadrové zariadenia III+. a IV. generácie. Analyzované materiály sa vďaka svojim vlastnostiam dajú použiť nielen v štiepnych, ale aj vo fúzných jadrových reaktoroch. Dôraz pri štúdiu reaktorových ocelí bol kladený na ich analýzu nielen v stave po ich príprave, ale aj po simulácii dlhodobej prevádzky JE. Tieto faktory boli v práci demonštrované vysokoteplotným žihaním pri teplote 475 °C a mechanickým legovaním v rôznych atmosférach. Súčasný trend bezpečnej, spoľahlivej a dlhodobej prevádzky jadrových elektrární je v súčasnosti spojený najmä s predĺžovaním životnosti použitých konštrukčných materiálov, a preto sa materiálový výskum venuje práve tomuto aspektu.

Hlavnou technikou mikroštruktúrálnej analýzy bola transmisná Mössbauerova spektroskopia. Na základe binomického rozdelenia, ktoré popisuje kryštalické usporiadanie v oceli, možno určiť kinetiku rekryštalizácie počas žihania. Na odhad rozpustnosti chrómu v matici boli použité magnetické komponenty, ktoré predstavujú pravdepodobnosť výskytu iba atómov železa. Prínosom dizertačnej práce je využitie modelu binomického rozdelenia aj pre vysokochrómové ocele so zníženou naaktivovateľnosťou a ODS ocele. Podarilo sa jednoznačne určiť (teoretickými výpočtami a meraniami) koreláciu medzi koncentráciou legujúcich prvkov a získanými hodnotami spektrálnych parametrov. Tieto postupy hodnotenia transmisných Mössbauerových spektier boli zatiaľ odvodené len pre modelové binárne zliatiny, ale pre skutočné ocele s komplexným chemickým zložením sa takýto podrobný prístup zatiaľ nepreukázal. Na validáciu výsledkov Mössbauerovej spektroskopie boli použité ďalšie experimentálne techniky.

Pomocou časového vývoja fitovaných parametrov sa podarilo určiť spôsob zrážania alebo identifikovať ďalšie zmeny v materiáli. Dôkazom aktuálnosti a prínosu tejto dizertačnej práce sú vedecké články publikované autorom s využitím dosiahnutých výsledkov.

## 9 Summary

The dissertation thesis deals the issue of construction materials for advanced nuclear installations III<sup>+</sup><sup>th</sup> and IV<sup>th</sup> generations. Due to their properties, the analyzed materials can be used not only in fission, but also in fusion nuclear reactors. Emphasis in the study of the reactor steels was placed on their analysis not only in the state after their preparation, but after the simulation of long-term operation of the NPP. These factors were demonstrated in the work by high-temperature annealing at a temperature of 475 °C and by mechanical alloying in different atmospheres. The current trend in the safe, reliable and long-term operation of nuclear power plants is currently mainly connected with the extension of the service life of the construction materials used, and therefore material research is devoted to this aspect.

The main technique for microstructural analysis was Mössbauer spectroscopy. On the basis of the binomial distribution, which describes the crystalline arrangement in steel, the recrystallization kinetics during annealing can be determined. Author used the magnetic component, which represents the probability of occurrence of only iron atoms, to estimate the solubility of chromium in the matrix. A benefit of the dissertation is the use of the binomial distribution model for high-chromium steels as well. It was possible to unambiguously determine (by theoretical calculations and measurements) the correlation between the concentration of alloying elements and the obtained values of the spectral parameters. These procedures for evaluating Mössbauer spectra have so far been derived only for model binary alloys, but for real steels with a complex chemical composition, such a detailed approach has not yet been demonstrated.

Using the time development of fitted parameters, it was successfully possible to determine the method of precipitation or to identify further changes in the material. Scientific articles published by the author using the achieved results are proof of the topicality and contribution of this dissertation.