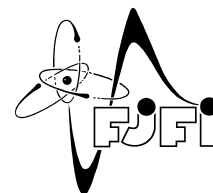




ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Antikorozní ochrana povrchu Zr slitin pomocí tenkých vrstev – studium povrchových procesů a stavů

Corrosion protection of surface Zr alloys using a system of thin layers - the study of surface processes and states

Bakalářská práce

Autor: **Magdaléna Lajčínová**
Vedúcí práce: **doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D**
Akademický rok: 2016/2017

- Zadání práce -

- Zadání práce (zadní strana) -

Pod'akovanie:

Chcela by som sa pod'akovať hlavne vedúcej bakalárskej práce doc. Ing. Irene Kratochvílovej, Ph.D za odborné vedenie pri práci, trpezlivosť, ochotnú pomoc a neúnavnú podporu a rovnako aj Mgr. Petrovi Ashcheulovi, Ph.D. za pomoc pri meraní. Takisto by som chcela pod'akovať mojim rodičom za podporu pri písaní tejto práce.

Čestné prehlásenie:

Prehlasujem, že som túto prácu vypracovala samostatne pod vedením vedúcej bakalárskej práce a s použitím literatúry uvedenej na konci práce.

V Prahe dňa 10. júla 2017

Magdaléna Lajčinová

Názov práce: Antikorozi ochrana povrchu Zr slitin pomocí tenkých vrstev – studium povrchových procesů a stavů

Autor: Magdaléna Lajčinová

Obor: Inženýrství pevných látek

Zameranie:

Druh práce: Bakalářská práce

Vedúci práce: doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D, Fyzikální ústav AVČR.

Abstrakt: Táto práca sa zaoberá antikoroziou ochranou zirkónových zliatin pomocou tenkých vrstiev. V teoretickej časti práce sú rozobrané základné charakteristiky problému - proces korózie Zr zliatin, konkrétne procesy v jednotlivých prostrediach a na rozhraniach a komplikácie spojené s absorpciou vodíka. Ďalšia kapitola teoretickej časti je zameraná na tenké vrstvy, a to na polykryštalické diamanty (PCD) a keramiku. Ďalej sú rozobrané dve metódy na analýzu povrchových procesov a stavov: Ramanova spektroskopia - na štúdium PCD - a röntgenová prášková difrakcia - na štúdium keramiky. V práci sú uvedené aj grafy Ramanových spektier pre nanodiamanty na zirkónovom substráte a pre molybdén na substráte oceli.

Klíčová slova: keramika, korózia, polykryštalické diamanty, Ramanova spektroskopia, tenké vrstvy, XRD, zirkónové zliatiny

Title: Corrosion protection of surface Zr alloys using a system of thin layers - the study of surface processes and states

Author: Magdaléna Lajčinová

Abstract: This thesis deals with anticorrosive protection of zirconium alloys using a system of thin layers. Basic characteristics of the problem are studied in the theoretical part of the work - processes of corrosion of Zr alloys, specifically processes in respective environments and interfaces, and complications associated with hydrogen absorption. Next chapter of theoretical part is dedicated to thin layers, specifically to polycrystalline diamonds (PCD) and ceramics. Further, two methods for surface analysis are analysed: Raman spectroscopy - to study PCD - and X-ray diffraction - to study ceramics. There are graphs of Raman spectra for PCD on zirconium substrate and molybdenum on steel substrate presented in this thesis.

Key words: ceramics, corrosion, polycrystalline diamonds, Raman spectroscopy, thin layers, XRD, zirconium alloys

Obsah

Úvod	11
1 Zirkónové zliatiny	12
1.1 Zliatiny Zr-Sn	12
1.2 Zliatiny Zr-Nb	12
2 Korózia zirkónových zliatin	13
2.1 Oxidačné médium	14
2.2 Hranica oxidačného média a oxidovej vrstvy	14
2.3 Transportné procesy v oxide	15
2.4 Rozhranie kov/oxid	16
3 Absorpcia vodíka počas korózie	18
3.1 Produkcia vodíka počas korózie	18
3.2 Absorpcia vodíka	19
3.3 Vznik hydridov	19
3.4 Fyzikálne mechanizmy absorpcie vodíka	19
4 Tenké vrstvy	21
4.1 Polykryštalické diamantové vrstvy	21
4.1.1 Preparácia polykryštalického diamantu	21
4.1.2 Vlastnosti polykryštalického diamantu	22
4.1.3 Ochrana zirkónových zliatin polykryštalickým diamantovým filmom	22
4.2 Keramické vrstvy	23
4.2.1 Vrstvy TiN, TiAlN	23
5 Analýza povrchových stavov	25
5.1 Ramanova spektrometria	25
5.1.1 Základné princípy Ramanovej spektrometrie	25
5.1.2 Aplikácie Ramanovej spektrometrie	28
5.1.3 sp^2 a sp^3 hybridizácie uhlíka	29
5.1.4 Ukážka Ramanových spektier	30
5.2 Röntgenová prášková difrakcia	34
5.2.1 Základné princípy XRD	34
5.2.2 Aplikácie XRD	36

5.2.3	Ukážka XRD spektier	38
Záver		40

Úvod

V 50. rokoch minulého storočia sa pozornosť v oblasti jadrovej energetiky obrátila na mierové účely - na výrobu elektrickej energie. V súčasnosti svet produkuje také množstvo energie z jadrových elektrární, aké produkovali všetky ostatné zdroje energie v čase, keď sa jadrová energetika iba rozvíjala. Dnes výroba elektrickej energie pomocou jadrovej fúzie predstavuje takmer 11,5% celosvetovej spotreby a aktuálne je vo svete v prevádzke 449 komerčných jadrových reaktorov v 31 krajinách sveta [24].

Zliatiny zirkónu majú veľmi užitočné vlastnosti pri aplikáciách v jadrových elektrárnach kvôli priaznivým vlastnostiam zirkónu: nízky absorpčný prierez neutrónov, vysoká ťažnosť, tvrdosť a odolnosť voči korózii. Existuje však aj významná nevýhoda: reaguje s vodnou parou alebo vodou – na povrchu kovového materiálu dochádza k disociácii vodných molekúl. Počas tejto (oxidačnej) reakcie sa uvoľňuje vodíkový plyn, ktorý čiastočne difunduje do zliatiny tvoriac hydridy zirkónu. Tento vodíkový plyn môže za určitých okolností explodovať ako napríklad pri nehode vo Fukushime. Zároveň dochádza k prieniku kyslíku povrchovou vrstvou a k oxidácii kovového materiálu [3].

Keďže tento problém je spojený s povrchom, zirkónové zliatiny sa pokrývajú tenkou ochrannou vrstvou. V súčasnosti sa na zirkónové zliatiny deponujú rôzne ochranné vrstvy, medzi nimi polykryštalický diamant alebo keramika [12].

Skúmanie ochrannej vrstvy po zotrvaní v autokláve sa uskutočňuje analýzou povrchových stavov. Existuje viacero metód na určenie stavu povrchu ochrannej vrstvy zirkónovej zliatiny a v tejto práci je rozobraná konkrétne aj Ramanova spektroskopía, ktorá sa výborne hodí na štúdium uhlíka v polykryštalických diamantoch.

Kapitola 1

Zirkónové zliatiny

Zirkónové zliatiny sa používali ako obal jadrového paliva od päťdesiatych rokov minulého storočia. Pôvodne vznikli dve hlavné skupiny zliatin so zirkónovým základom [1]:

1. zliatiny s obsahom zirkónu, cínu a železa používané predovšetkým v USA,
2. zliatiny s obsahom zirkónu a nióbu používané v Rusku.

Počas vývoja jadrového paliva, predajcovia a organizácie zaoberajúce sa výskumom vyvinuli mnoho konceptov na obloženie jadrového paliva, avšak pôvodné hlavné skupiny pretrvali dodnes. Korózia týchto zliatin sa dá charakterizovať na základne obsahujúcich prvkov v zliatine, ale tiež na spôsobe výroby a type reaktoru [1].

1.1 Zliatiny Zr-Sn

Ide o známu skupinu zliatin s názvom Zircaloy, ktorá bola vyvinutá v programe spoločnosti Westinghouse. Prvá vyrobená zliatina niesla názov Zircaloy-1, neskôr bola nahradená novšou verziou Zircaloy-2, ktorá sa stále používa vo varných reaktoroch. Metalurgické problémy viedli k upusteniu od výroby Zircaloy-3 a prešlo sa k vývinu Zircaloy-4, kde nikel bol vymenený za železo. V takejto forme sa Zircaloy-4 používal do deväťdesiatych rokov 20. storočia [1].

1.2 Zliatiny Zr-Nb

Zliatina s názvom E110 sa používa v ruskom jadrovom priemysle ako obloženie jadrového paliva vyrobené pre VVER reaktory. Nedávno Westinghouse nahradil zliatinu s názvom Zircaloy-4 vo väčšine tlakovodných reaktorov zliatinou ZIRLO, zatiaľ čo vo vodných reaktoroch sa stále používa Zircaloy-2. ZIRLO je obohatené o niób a je podobná ruskej zliatine E635. Francúzska zliatina M5 má zirkónový základ a obsahuje 1% nióbu s kyslíkom [1].

Vo všeobecnosti, zliatiny s nióбом, ako E110, M5 a ZIRLO, majú väčšiu odolnosť proti korózii ako zliatiny Zircaloy [1].

Kapitola 2

Korózia zirkónových zliatin

Korózia je hlavným mechanizmom degradácie zirkónových zliatin, ktorý obmedzuje životnosť palivových trúbek v jadrovom reaktore, pretože pri kontakte s chladiacou tekutinou - vodou - zirkónové materiály oxidujú a absorbujú vodík, čím sa stávajú krehkejšie.

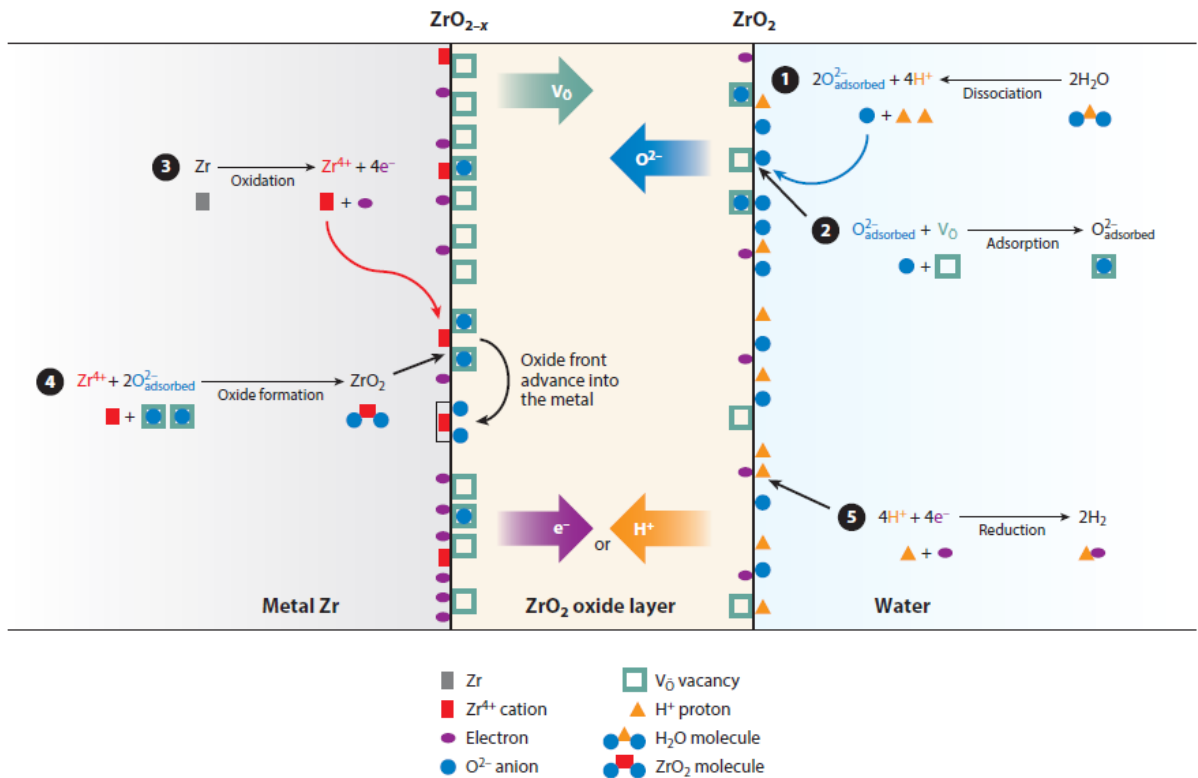
Korózia zirkóniových zliatin vo vodnom prostredí je hlavne spojená s oxidáciou zirkónu kyslíkom z chladiaceho prostredia, ktorý bol rozpustený alebo produkovaný vodnou radiolýzou. Malé množstvo kyslíka sa môže rozpustiť v kove, ale pri dosiahnutí termodynamického rozpustného limitu sa na povrchu kovu vytvorí oxid zirkónu ZrO_2 . Zirkónové materiály majú hneď pri výrobe na povrchu tenkú vrstvu oxidu o hrúbke 2-5 nm za normálnych podmienok [2].

Korózna rovnica pre zirkón vo vode je



Z pravej strany rovnice je vidieť, že pri kontakte zirkónu s vodou sa formuje oxidová vrstva a vzniká vodík, ktorý neskôr môže byť absorbovaný kovom. Vzniknutá oxidová vrstva v tomto momente chráni zirkónovú zliatinu tým, že slúži ako bariéra ďalšej oxidácii alebo prenikaniu vodíka do kovu. Ďalší rast oxidu zirkónu závisí na kinetike difúzie kyslíka cez túto vrstvu a je charakterizovaný veľkým počtom defektov - trhlinami a pórami [2].

Na obrázku 2.1 je znázornená schéma oxidačného procesu v prítomnosti ochranej vrstvy oxidu [3]. Najskôr sa rozpustí kyslík prítomný v molekule vody a je adsorbovaný na povrch oxidačnej vrstvy na stranu kyslíkovej vakancie. Kvôli defektu gradientu koncentrácie a elektrickému potenciálu v oxide, kyslíkové anióny difundujú buď cez bulk oxidu alebo cez hranice zŕn v oxide prostredníctvom difúzie tuhých látok. Keď anióny kyslíku dosiahnu rozhranie kov/oxid, reagujú s kationmi zirkónu a vzniká nový oxid zirkónu. Pri tejto reakcii sa uvoľňujú elektróny, ktoré potom migrujú cez oxid tzv. skákaním, aby redukovali vodíkové ióny na katódovej strane. To či je katódová strana z vnútornej alebo vonkajšej strany oxidu nie je známe. Niektoré z vodíkových atómov sa nezlučujú s elektrónmi na rozhraní oxidu a vody, ale namiesto toho sú absorbované oxidom a putujú ďalej smerom ku kovu. Tento proces sa nazýva hydrogen pickup [3].



Obr. 2.1: Schéma korózneho procesu v zirkónových zliatinách [3]

2.1 Oxidačné médium

Oxidačné vlastnosti chladiaceho prostredia závisia na chemickom zložení, teplote a na efekte radiolýzy spôsobenej vnútroreaktorovou radiáciou. Radiolýza sa uskutočňuje pokiaľ je voda vystavená časticiam s vysokou energiou ako sú neutróny, alfa častice, gamma kvantá apod. Radiolytický efekt je znížený nasledovným spôsobom: vysokoenergetické častice nachádzajúce sa v prostredí narušujú existujúce väzby atómov v molekulách.

Po rýchlej rekombinácii častíc v prostredí interakcia radikálov je určená kinetickými rovnicami radiačnej chémie a hlavné reakcie sú riadené správaním radikálov H, OH, O a molekulami H_2O , H_2 , O_2 , H_2O_2 . Pre chladiace prostredie v plynnej fáze je efekt radiolýzy dôležitý, pretože značne vplýva na radikály, ktoré nesú kyslík a vodík, zatiaľ čo pre chladiace médium v kvapalnej fáze hrá hlavnú úlohu v určovaní koncentrácie kyslíkových a vodíkových radikálov chemické zloženie pri teplotách nad 300°C [4].

2.2 Hranica oxidačného média a oxidovej vrstvy

Popri kyslíku O_2 , základné molekuly, ktoré riadia tempo vstupu kyslíka do vnútra oxidovej vrstvy sú H_2O , H_2 , H_2O_2 . Na tomto rozhraní sa uplatňujú nasledujúce procesy:

- adsorpcia a desorpcia molekúl z oxidačného prostredia do rozhrania,

- disociácia molekúl na povrchu oxidačnej vrstvy,
- katalytický efekt disociácie na povrchu intermetalických častíc dosahujúc toto rozhranie,
- transport kyslíkových a vodíkových atómov pomocou povrchovej difúzie,
- vznik povrchového náboja v dôsledku adsorpcie kyslíkových atómov,
- v prípade, že je prítomná vrstva pokrývajúca zliatinu, môže dôjsť k vretiu chladiaceho média v póroch tejto vrstvy, čo má za následok zvýšenie relatívnej časti plynnej fázy v chladiacom prostredí,
- v póroch oxidovej vrstvy a vrstvy pokrývajúcej zliatinu prebieha heterogénna radiolýza - lineárne straty radiačnej energie sú vyššie v pevnej fáze ako v tekutej; kvôli výmene energie medzi pevným telesom a chladiacim prostredím, účinná dávka expozície, ktorá riadi intenzitu radiolýzy v póroch, bude vyššia [4].

Efektivita povrchovej disociácie kyslíkových molekúl na časticových povrchoch, ktoré nesú Fe, Ni, Cr je oveľa vyššia ako efektivita disociácie na povrchu Zry-2. Takýto katalytický efekt môže zvýšiť rýchlosť korózie a zároveň redukovať tempo vstupu vodíka do kovu cez oxid zirkónu [5].

2.3 Transportné procesy v oxide

Podľa existujúcich ideí, oxidácia kovu môže vznikáť dvoma spôsobmi. V prvom rade oxidačný film rastie v dôsledku transportu kyslíka z vonkajšieho povrchu kovu, kde oxid rastie na rozhraní oxid/kov. Druhý mechanizmus je založený na fakte, že kovové atómy sú tiež mobilné a sú transportované cez oxid na jeho vonkajší povrch. Tu reagujú s kyslíkom, čo vedie k rastu spomínaného oxidu. Na hranici kovu a oxidu vzniká značné mechanické napätie ako výsledok rozdielu merného objemu na zirkónový atóm v kove a v oxidovom filme. V závislosti na tom, ktorý z dvoch mechanizmov na rast oxidu sa uplatní, mechanické napätie môže ustať rôznym spôsobom: v oxide alebo v dutine vznikajú pukliny a delaminácie na hranici oxid/kov [10]. Možná je tiež kombinácia oboch transportov atómov cez oxid a kvôli transportu atómov kovu (vrátane zliatinových aditív) je možná eliminácia napätia. Potom oxid rastie na oboch stranách - na vonkajšom povrchu oxidu a na vnútornej strane - hranice s kovom. Tento proces dvojakého transportu častíc spojený s rastom oxidu môže viesť k samoopravovaniu defektov [6].

Pre zirkónové zliatiny je mobilita kyslíkových atómov vyššia ako atómov zirkónu a rast oxidu pokračuje podľa prvého mechanizmu. Problém nastáva vtedy, keď sa berie do úvahy tretí mechanizmus, a to účasť atómov zliatinových aditív na raste oxidu [4].

Transport atómov kyslíka, vodíka a prímiesnych atómov cez oxidový film sa uskutočňuje podľa nasledujúcich ideí. Predpokladá sa, že hlavne nabité častice kyslíku a kovu sa presúvajú cez oxid, anióny, kationy a elektróny. Elektrické pole a gradienty chemických potenciálov značne komplikujú tento prenos [4].

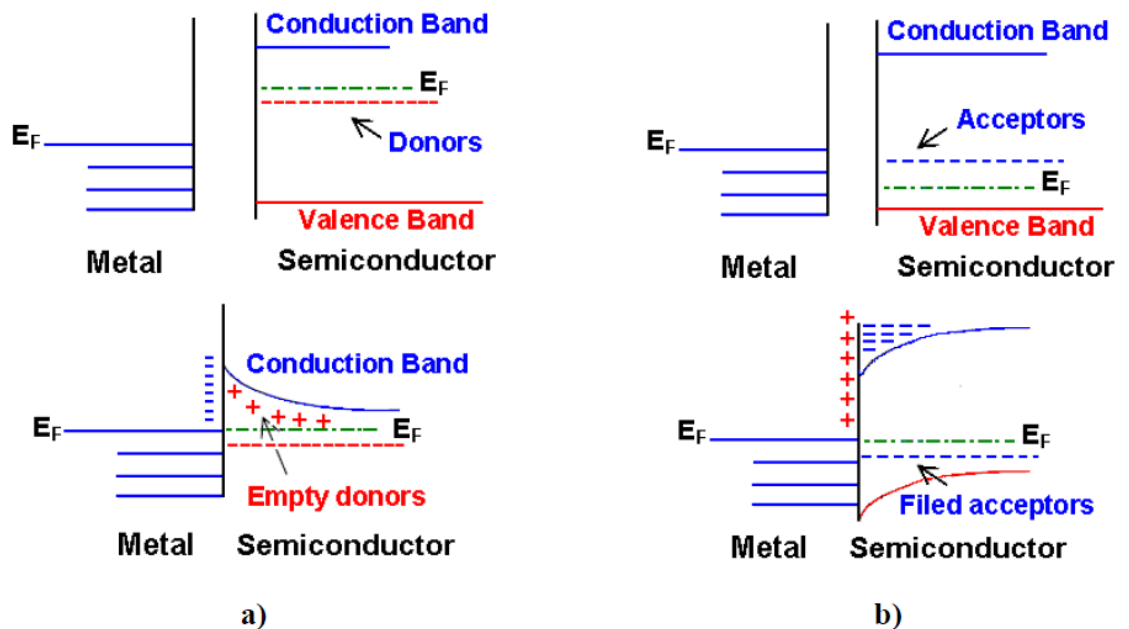
Treba poznamenať, že elektrické vlastnosti oxidu zirkónu, ktorý je polovodič, závisia na kompozícii a koncentrácii atómov zliatinových prísad. Oxidový film môže zmeniť svoje

elektrické vlastnosti prechodom z polovodiča typu n na typ p v závislosti na valencii častíc týchto nečistôt. Ako dôsledok, koncentrácie nosičov náboja a distribúcia elektrických polí vo vnútri oxidu závisia na kompozícii prímiesí a transport častíc cez film závisí na hodnote a rozložení týchto polí. V konečnom dôsledku sú všetky procesy spolu prepojené [4, 7].

Častice z druhého mechanizmu majú vplyv aj na presun hmoty. Ako oxid rastie, častice sa dostávajú dovnútra, kde sú čiastočne rozpustené a oxidované. Počas korózie bol pozorovaný vznik inklúzií, ktoré môžu do istej miery ovplyvniť elektrické vlastnosti oxidu a tvorbu oblastí s vysokou elektrickou vodivosťou [4].

2.4 Rozhranie kov/oxid

Hranica medzi kovom a oxidovou vrstvou je kontakt medzi vodičom a polovodičom, teda platí, že energia potrebná k elektrónovej emisii z kovu sa vo všeobecnosti nezohoduje s energiou potrebnou k emisii elektrónu z polovodiča. Na to, aby nastala rovnováha medzi polovodičom a kovom je potrebné, aby medzi nimi nebol žiadny rozdiel v elektrochemickom potenciáli, Fermiho hladiny by sa mali v oboch zhodovať. Ak medzi kovom a polovodičom nie je žiaden kontakt, elektrochemické potenciály kovu a polovodiča sú rôzne a v prvom momente po kontakte preteká hranicou elektrický prúd dokiaľ rozdiel nábojov v polovodiči a kove nie je ustálený. Vytvorené elektrické pole potom bráni v ďalšom toku elektrického prúdu. Na obrázku 2.2 sú znázornené schémy nastolenia rovnováhy po kontakte medzi kovom a polovodičom [4].



Obr. 2.2: Redistribúcia náboja po kontakte kovu a polovodiča. a) polovodič typu n a b) polovodič typu p [4]

Potom nastane v oblasti kontaktu rozdiel potenciálov spôsobený redistribúciou náboja. Podstata vytvoreného elektrického poľa závisí od typu polovodiča ZrO_2 a môže podstatne ovplyvniť transport iónov cez toto rozhranie [7]. Podľa [8] je vrstva oxidu ZrO_2 vo všeobecnosti

považovaná za polovodič typu n, ale je potrebné zmieniť, že prítomnosť nečistôt v oxidovej vrstve ovplyvňuje typ jeho vodivosti - elektrónová alebo dierová, tiež ovplyvňuje rozdiel elektrochemických potenciálov a rozdelenie elektrického poľa v blízkosti kontaktu [9].

Ďalej merné objemy na atóm zirkónu v kove a v oxide sú rozdielne, preto kryštálová mriežka kovu je vystavená účinku ťahového napätia, ktoré má najvyššie hodnoty blízko miesta kontaktu. Oxidová vrstva naopak čelí tlakovému napätiu, čo spôsobuje, že dochádza k transformácii mriežky oxidu z monoklinickej na tetragonickú. Predpokladá sa, že centrá vzniku tetragonického mriežky sú inklúzie intermetalidov, v blízkosti ktorých dochádza k mechanickému napätiu [9].

Na tomto rozhraní sa začne akumulovať vodík, ktorý prechádza cez oxid, kvôli efektu tlakovej difúzie, a tu môže nastať vznik hydridov zirkónu. Tento proces môže byť jeden z fyzikálnych mechanizmov, ktorý je zodpovedný za vznik uzlovej korózie [4].

Kapitola 3

Absorpcia vodíka počas korózie

S koróziou sa spája problém absorpcie vodíka: časť vodíka, ktorá vzniká pri korózii je absorbovaná vzorkom - kovom - a nesie názov hydrogen pickup. Vodík v zliatine tvorí krehké hydridy, ktoré môžu značne degradovať obloženie. Vo všeobecnosti množstvo absorbovaného vodíka rastie s hrúbkou oxidu, ale pre danú hrúbku môžu rôzne zliatiny vykazovať rôznu časť absorbovaného vodíka. [10].

Vodík môže byť získaný z rôznych zdrojov [2]:

- zbytkový vodík po výrobe Zr zliatiny alebo z povrchovej preparácie,
- desorpcia vody z nekompletne vysušeného paliva,
- vyprodukovaný pri kontakte kovu a oxidu (kontakt kov/polovodič),
- vodík z chladiaceho média - vody alebo pary.

3.1 Produkcia vodíka počas korózie

Reakcia zirkónu s vodou tvorí oxid zirkónu a protón vodíka. Schematicky je možné vyjadriť rovnicu tejto reakcie [2]:



Protón uvoľnený pri oxidácii zirkónu sa buď kombinuje s iným protónom, aby vytvorili plynný vodík (R1) alebo difunduje do zirkónu (R2), kde formuje zirkónové hydridy. Väčšina protónov vytvorená pri oxidácii tvorí vodíkový plyn ale iba zlomok vodíku prejde do kovu. Tento zlomok f_H je pomer vodíku, ktorý bol absorbovaný obložením H_1 a vodíku, ktorý bol celkovo vyprodukovaný počas koróznej reakcie H_2 .

$$f_H = \frac{H_1}{H_2} \quad (3.1)$$

Hoci celkové množstvo absorbovaného vodíka je úmerné hrúbke oxidu a závisí od konkrétnej zliatiny, takisto aj zlomok absorbovaného vodíka sa môže meniť v závislosti na zliatine. Zlomok absorbovaného vodíka sa takisto mení s teplotou a časom korózie, ale mechanizmy, kvôli ktorým sa toto deje ešte nie sú vyriešené [2].

3.2 Absorpcia vodíka

Oxid zirkónu vo všeobecnosti reprezentuje efektívnu bariéru pred absorpciou vodíka, takže štruktúra oxidu a elektrónový transport môžu byť spojené s touto absorpciou. Podľa [2] nikel v Zircaloy-2 zvyšuje absorpciu vodíka, preto bol vylúčený z kompozície pre Zircaloy-4. Intermetalické častice $ZrFe_2$, $ZrNi_2$, ktoré existujú v Zircaloy značne napomáhajú vodíku pri vstupe do kovu. Navyše, zistilo sa, že v oxide sa nachádzajú chyby, ktoré sa nepripisujú existencii týchto častíc, ale nachádzajú sa v póroch, ktoré mohli vzniknúť počas merania. Tieto miesta sú príznačné pre trhliny a viditeľné diery v oxide [2].

Pre niektoré zliatiny, množstvo absorbovaného vodíka je úmerné hrúbke oxidu. Pre Zircaloy-2 najskôr absorpcia vodíka klesá zatiaľ čo hrúbka oxidu rastie, ale neskôr začne aj absorpcia vodíka stúpať. Pre Zircaloy-4 zasa celý čas absorpcia vodíka stúpa spolu s hrúbkou oxidu zirkónu. Dodatočná pórovitosť v oxide spôsobuje väčšiu absorpciu vodíka. Pridávanie kyslíku do vody normálne redukuje absorpciu vodíka a naopak pridávanie vodíka ju zvyšuje [2].

3.3 Vznik hydridov

Vodík pohltý do zirkónovej zliatiny môže zliatinu urobiť krehkou tým, že vzniknú hydridy. Tieto hydridy spôsobujú v materiáli napätie, čím ho oslabujú. Krehkosť je ovplyvňovaná relatívnou orientáciou hydridov voči napätiu. Tie hydridy, ktoré sú orientované normálne k ťahovému zaťaženiu zvyšujú krehkosť tým, že uľahčujú vznik trhlín. Väčšiu časť deformácii v oxide spôsobujú hydridy, ktoré sú orientované kolmo k tangenciálnemu napätiu [2].

3.4 Fyzikálne mechanizmy absorpcie vodíka

Vedci sa stále usilujú o zistenie aké fyzikálne procesy vedú k transportu vodíka cez film oxidu. Boli navrhnuté rôzne hypotézy, aby sa vysvetlili zákonitosti absorpcie vodíka v procese korózie zirkónových materiálov [4].

Jeden z navrhnutých modelov je založený na nasledujúcich predpokladoch. Predpokladá sa, že rast oxidového filmu sa deje v dôsledku difúzie vakancie aniónu cez oxidovú vrstvu. Tvorenie voľných miest sa uskutočňuje na rozhraní oxid/kov. Atómy kyslíka môžu "skákať" do medzery kontaktného kovu tvoriac kyslíkové vakancie v oxide v dôsledku tepelných výkyvov. Rýchlosť tejto reakcie by mala závisieť len od teploty. Kyslíkové ióny sa pohybujú smerom ku kovu podľa gradientov voľných miest v oxide. Pri prítomnosti oxidačného média na vonkajšom povrchu oxidačného filmu je kompozícia oxidu blízka stechiometrickej. Odchýlka od stechiometrie je značná na hranici s kovom. Ak sú v blízkosti povrchu oxidačného filmu molekuly vody, potom na povrchu vznikne ako dôsledok disociácie negatívne nabitý kyslíkový ión

a dva pozitívne nabité ióny vodíka. Tieto dva protóny môžu byť neutralizované elektrónmi, čím vytvoria atóm vodíka. Ďalej sú možné dva spôsoby úniku atómov vodíka z povrchu. Prvou je tvorba molekuly vodíka a únik do prostredia. Druhým je zachytávanie vodíkových atómov kyslíkovou vakanciou s ďalším difúznym transportom cez oxid pomocou "vakančnej difúzie". Teda podľa prvého mechanizmu dva protóny vytvorené v dôsledku disociácie zoberú dva elektróny doprevádzajúce voľné miesto a vytvoria molekulu vodíka, ktorá ďalej difunduje prostredníctvom vakancií v oxide. Podľa druhého mechanizmu sa disociácia na povrchu uskutočnila s vytvorením jedného protónu a nabitého radikálu OH⁻. Protón zachytil elektrón a difundoval vo forme atómu vodíka cez kyslíkové vakancie ku kovu. Predpokladá sa, že ión OH⁻ nevníka do oxidového filmu. Preto koeficient absorpcie vodíka pri takejto reakcii oxidácie nepresiahol 50% [4].

Aktuálne, napriek mnohým pokusom, neexistuje žiadna jednoznačná odpoveď na otázku, aké častice - protóny, atómy alebo molekuly vodíka - prenášajú vodík cez oxidový film. Použitie výpočtovo-teoretických modelov s fenomenologickými konceptmi umožní dosiahnuť parametrické rozdiely v závislosti na rýchlosti oxidácie a zachytávaní vodíka pre rôzne podmienky experimentov. Výber parametrických závislostí, ktoré najviac vyhovujú experimentálnym výsledkom, umožní určiť adekvátnu fenomenológiu procesu [4].

Kapitola 4

Tenké vrstvy

Zliatiny zirkónu sa v súčasnosti využívajú vo všetkých komerčne prevádzkovaných jadrových reaktoroch. Takýto materiál musí spĺňať prísne požiadavky, aby bol spoľahlivý, bezpečný a z ekonomického hľadiska výhodný. Hlavný dôvod, prečo sa zliatiny zo zirkónu používajú sú ich vlastnosti: nízka absorpcia neutrónov a vysoká odolnosť voči korózii. Tiež majú veľmi dobré mechanické vlastnosti, a to vysokú teplotu tavenia a koróznú stabilitu, ktoré sú udržateľné aj počas dlhodobej expozície za extrémnych podmienok v jadrových reaktoroch kvôli prúdu neutrónov a vysokému tlaku [11].

Zirkónové zliatiny majú aj veľkú nevýhodu, ktorou je to, že reagujú s vodou, čím dochádza k produkcii vodíkového plynu. Tento vodík čiastočne difunduje do zliatiny, kde vytvorí zirkónové hydridy, ktoré majú za následok časté trhliny a delaminácie. Navyše môže dôjsť aj k explózii vodíkového plynu. Všetky spomenuté efekty sú povrchové záležitosti, preto vyriešiť problém ako posilniť povrchovú odolnosť je pokryť zliatinu tenkým filmom ochrannej látky [12].

4.1 Polykryštalické diamantové vrstvy

Vďaka unikátnej kombinácii mechanických, tepelných a optických vlastností je v súčasnosti diamant bežne používaný v mnohých priemyselných aplikáciách a po desaťročiach výskumu a získavaní všeobecných vedomostí boli zistené rôzne iné vlastnosti diamantu. Príprava syntetického diamantu vo forme tenkých filmov umožňuje ďalší výskum zameraný na vývoj moderných aplikácií.

4.1.1 Preparácia polykryštalického diamantu

Metóda umožňujúca prípravu polykryštalických diamantových (PCD - polycrystalline diamond) filmov za nízkeho tlaku a nízkej teploty vznikla s vývojom chemickej depozície z plynnej fázy (CVD - chemical vapour deposition). Počas rastu sa vytvára polykryštalický diamantový film, keď sa prostredníctvom CVD deponuje na nediamantový substrát. Na rast sa používajú malé diamantové kryštalové zárodky, ktoré sú rozložené na substráte. Tieto zárodky sú rôzne orientované (nukleačné miesta) a kryštály, ktoré na nich vyrastú môžu splynúť v jeden celok, čím sa vytvára spojitý PCD film so stĺpcovou štruktúrou. Takáto stĺpcová štruktúra je primárne

vyrobená z diamantových zŕn (kryštálov), ktoré sú spojené tenkými vrstvami amorfných a grafitových inkluzív, ktoré sa nachádzajú na takzvaných hraniciach zŕn. Technologické úspechy pri syntéze tenkých vrstiev diamantov za posledné desaťročie následne viedli k využitiu vynikajúcich diamantových vlastností a rozvoju širokého spektra aplikácií v rôznych oblastiach inžinierstva. Pretože väčšina diamantových filmov CVD je polykryštalická, ich charakteristiky silne závisia od ich mikroštruktúry. Keďže sa zvyšuje počet možných aplikácií polykryštalického diamantu CVD, dochádza k neustálemu rozvoju a zlepšovaniu vlastností vrstvy [13].

4.1.2 Vlastnosti polykryštalického diamantu

Polykryštalický diamant vo forme tenkých vrstiev prináša ďalšie výhody oproti hrubšej polykryštalickej vrstve, napríklad hladší povrch, kratšiu dobu nanášania a menšiu absorpciu svetla. Okrem priaznivých diamantových vlastností, to či je aplikácia PCD filmu vhodná závisí aj od rôznych parametrov materiálu, na ktorý sa PCD deponuje, ako je napríklad charakter a rozmery substrátu, geometria substrátu, povrchová morfológia, elektrická vodivosť, elektrochemické vlastnosti a náklady. Oproti monokryštalovej forme diamantu má CVD diamantový film určité benefity - množstvo už dostupných aplikácií sa rozšírilo za klasické mechanické používanie diamantu, napríklad na optické, elektronické a elektrochemické aplikácie apod [13].

Elektrické vlastnosti diamantových filmov možno vylepšiť pridaním prísad, čo vedie k vodivosti typu p alebo typu n. Na povrchu diamantovej vrstvy je uhlík spojený s vodíkom kovalentnou väzbou, čo vedie k povrchovej vodivosti typu p. Vytvára sa tak dvojrozmerná povrchová vrstva pre diery, ktorá sa rozprestiera až niekoľko nanometrov pod povrchom diamantu. Vedenie mikrokryštalických, nanokryštalických a ultrananokryštalických diamantových filmov má určité výhody a aktívne sa používajú ako elektródový materiál v elektrochémií a majú široké využitie, napr. na čistenie vody a detekciu organických znečisťovacích látok [13].

Nanokryštalické diamantové vrstvy sa skúmajú ako antikoročná ochrana jadrových palivových tyčí zo zirkónových zliatin, ktoré sa používajú vo všetkých komerčných jadrových reaktoroch s ľahkou aj ťažkou vodou. Rôzne korózne testy boli primárne zamerané na určenie schopnosti diamantovej vrstvy čeliť krízovým situáciám v jadrových reaktoroch. Depozícia polykryštalickej diamantovej vrstvy sa uskutočňovala za použitia aparátu LA-MW PECVD [13].

4.1.3 Ochrana zirkónových zliatin polykryštalickým diamantovým filmom

Normálna teplota, s ktorou sa operuje v jadrových reaktoroch je okolo 300°C, ale v prípade nehody môže táto teplota vystúpiť na 800°C [14]. Za takýchto podmienok nastávajú delaminácie oxidovej vrstvy, ktorá do tejto chvíle chránila zliatinu pred oxidáciou [10]. Ako už bolo spomínané, zirkónové zliatiny reagujú s horúcou vodou, ktorej sú vystavené v jadrovom reaktore. Vzniká vtedy vodíkový plyn, ktorý môže za určitých podmienok explodovať, ale tiež dochádza k úniku vysoko rádioaktívneho štiepneho produktu z jadrového paliva v primárnom okruhu. V prípade, že aktívna zóna je zahriata na vysokú teplotu dochádza k haseniu zirkónových zliatin vodou. Vtedy je produkcia vodíku niekoľko násobne vyššia v porovnaní s tým, keď zliatina reaguje iba s prúdom ochladzovacej vody. Pravdepodobnosť, že explózia vodíkového plynu nastane môže byť do značnej miery znížená tým, že obloženie jadrového paliva je pokryté vhodnou ochrannou vrstvou. Na zirkónové zliatiny bolo nanášaných už veľa ochranných

vrstiev, avšak bez značného úspechu. Až pokrytie Zircaloy2 homogénnou polykryštalickou diamantovou vrstvou bolo podľa [15] úspešné a chránilo zliatinu pred nežiaducimi zmenami a procesmi v jadrovom reaktore. Táto vrstva tiež zabraňuje reakcii medzi zirkónom a vodou [13].

Pri skúmaní kapacitancie zliatiny ZIRLO v pokrytom stave PCD aj nepokrytom stave sa v [7] došlo k záveru, že povrchové vrstvy v oboch prípadoch vykazujú polovodivé správanie. Vyššie bolo spomenuté, že ZrO_2 je považovaný za polovodič typu n, avšak nečistoty môžu jeho vodivosť ovplyvniť. Pri pokrytí zliatiny PCD dochádza k určitej difúzii uhlíka do oxidovej vrstvy, čo má za následok, že sa môže zmeniť hodnota efektívnej dielektrickej konštanty z hodnoty 23, ktorá je typická pre ZrO_2 , na hodnoty medzi 23 a 6-9, čo je zasa hodnota typická pre diamantové vrstvy [7].

V [7] boli pre ZIRLO nepokryté a pokryté PCD vynesené Mott-Schottkyho charakteristiky, aby sa zistil typ vodivosti pre jednotlivé vzorky, ktoré boli 4 dni vystavené prúdu o teplote $400^\circ C$. Pre nepokrytú zliatinu pred aj po expozícii bola zistená polovodivosť typu n, rovnako ako bolo zistené v [8]. Výrazná zmena nastala pri charakteristike pre pokrytú zliatinu PCD - bola pozorovaná zmiešaná vodivosť, teda vodivosť typu p aj typu n. Pripisuje sa to vstupu uhlíka do oxidovej vrstvy, čím sa vytvárajú karbidy, ktoré sa začleňujú do vrstvy oxidu aj na rozhranie oxidu a kovu. Tento jav má za následok menšiu pravdepodobnosť, že kyslík a vodík budú naďalej vstupovať do zliatiny cez jej povrch, a tiež mení elektrické vlastnosti ZrO_2 , čím vytvára menej vhodné podmienky na oxidáciu Zr na rozhraní ZrO_2/Zr [7]. Diamant dobre znáša veľmi vysoké teploty, má výbornú tepelnú vodivosť, nízku chemickú reaktivitu a po čase nedegraduje [11]. Navyše vrstvy polykryštalických diamantov pozostávajúce z kryštalických (sp^3) a amorfných (sp^2) uhlíkových fáz majú vhodnú tepelnú rozťažnosť [12].

Homogénna polykryštalická diamantová vrstva chrániaca povrch zirkónových zliatín, ktoré sa používajú v jadrových reaktoroch, môže mať hrúbku od 100 nm do 50 μm . Zárodky, ktoré dali vznik tejto vrstve mali veľkosť v rozmedzí od 10 nm do 500 nm [11].

4.2 Keramické vrstvy

Podobne ako polykryštalické diamantové vrstvy, boli aj keramické vrstvy vyvinuté, aby zvýšili životnosť a efektívnosť zirkónových zliatin v jadrových reaktoroch, teda aj požiadavky na keramiku sú podobné ako pre PCD vrstvy: príľnavosť k podkladu, tepelná stabilita pri vysokej teplote, maximálna odolnosť voči oxidácii, odolnosť voči poškrabaniu / meraniu a odolnosť voči poškodeniu žiarením [16].

4.2.1 Vrstvy TiN, TiAlN

Povrchové vrstvy TiN a TiAlN sa dlho používajú na pokrytie vysokorýchlostných nástrojových ocelí, spekaných karbidov a cermetových podkladov pre rôzne rezné a dokončovacie operácie v priemysle. Pokiaľ ide o odolnosť voči korózii, TiN poskytuje dobrú chemickú inertnosť až do $600^\circ C$ v závislosti od pomeru kovu k dusíku. Titan aluminium nitrid (TiAlN), ktorý je tvorený zabudovaním hliníka do TiN, je ideálnym kandidátom na pokrytie kvôli oxidačnej odolnosti vo vysokých teplotách a zlepšenej odolnosti proti opotrebovaniu, či abrázii a pevnosti v extrémnych podmienkach. Ternárne nitridy pozostávajúce z kombinácie dvoch binárnych nit-

ridov môžu produkovať filmy s vlastnosťami, ktoré presahujú vlastnosti jednotlivých binárnych filmov (t.j. tuhnutie pevného roztoku) [16].

Ako bolo vyššie spomenuté, pokrytie plášťu zo zirkónovej zliatiny vrstvou TiAlN zvyšuje odolnosť zliatiny voči korózii. Na povrchu TiAlN sa vytvorí hustá vrstva Al_2O_3 , ktorá znižuje difúziu hliníka von z TiAlN a difúziu kyslíka do tohto filmu. V zásade pri korózii pri vysokej teplote hliník difunduje na povrch a reaguje s kyslíkom, čím vytvára tenkú ochrannú oxidačnú bariéru (Al_2O_3), ktorá výrazne zlepšuje oxidačnú účinnosť, pretože difúzia kyslíka cez oxid hlinitý je o niekoľko rádov pomalšia než cez oxid zirkónu. Okrem toho predchádzajúce štúdie tiež ukázali, že iniciácia oxidácie klesá so zvyšujúcim sa obsahom TiAlN filmu [16].

Kľúčovou časťou výroby odolného filmu je dosiahnutie silnej adhézie k substrátu, čo sa dá dosiahnuť použitím medzivrstvy (spojovacej vrstvy) medzi filmom a substrátom. Hrúbka spojovacej vrstvy by mala byť prispôbená typu substrátu, druhu ochranného pokrytia a hrúbke tohto filmu, aby bola schopná absorbovať napätie spojené so vznikom ochrannej vrstvy počas depozície. Ak je spojovacia vrstva príliš tenká, nemôže absorbovať vonkajšie (tepelné) namáhanie spojené s degradáciou filmu, ktoré bolo vystavené extrémnym podmienkam, ako je oxidácia, vlhkosť alebo vysoké teploty. Pri výbere medzivrstvového materiálu je potrebné zvážiť koeficienty tepelnej rozťažnosti substrátu a materiálu filmu [16].

Kapitola 5

Analýza povrchových stavov

Rastúce používanie nanočastíc vo výskume a na vývin výrobkov v aplikačných oblastiach súvisiacich s medicínou, snímaním, environmentálnymi a spotrebnými výrobkami vyvoláva rastúcu potrebu porozumieť ich vlastnostiam a správaniu. Rovnako sa zvyšuje povedomie o potrebe porozumieť zdravotným, bezpečnostným a environmentálnym vplyvom nanočastíc v ich syntetizovanej podobe. Všeobecne je známe, že ako veľkosť častíc klesá na nanometrovú škálu, existujú rôzne príčiny, vrátane kvantových obmedzení, ktoré spôsobujú, že ich fyzikálne a chemické vlastnosti sa líšia od tých, ktoré súvisia s ich klasickou objemovou formou. Rovnako dôležitý a všeobecne uznávaný, ale zdanlivo menej pochopený, je poznatok, že veľká časť atómov v nanočasticách je na alebo blízko povrchu častíc. V posledných štyridsiatich alebo viac rokoch získali vedci podrobné poznatky o správaní sa povrchov, čo viedlo k vytvoreniu súboru nástrojov, ktoré možno použiť na pochopenie a charakteristiku povrchov.

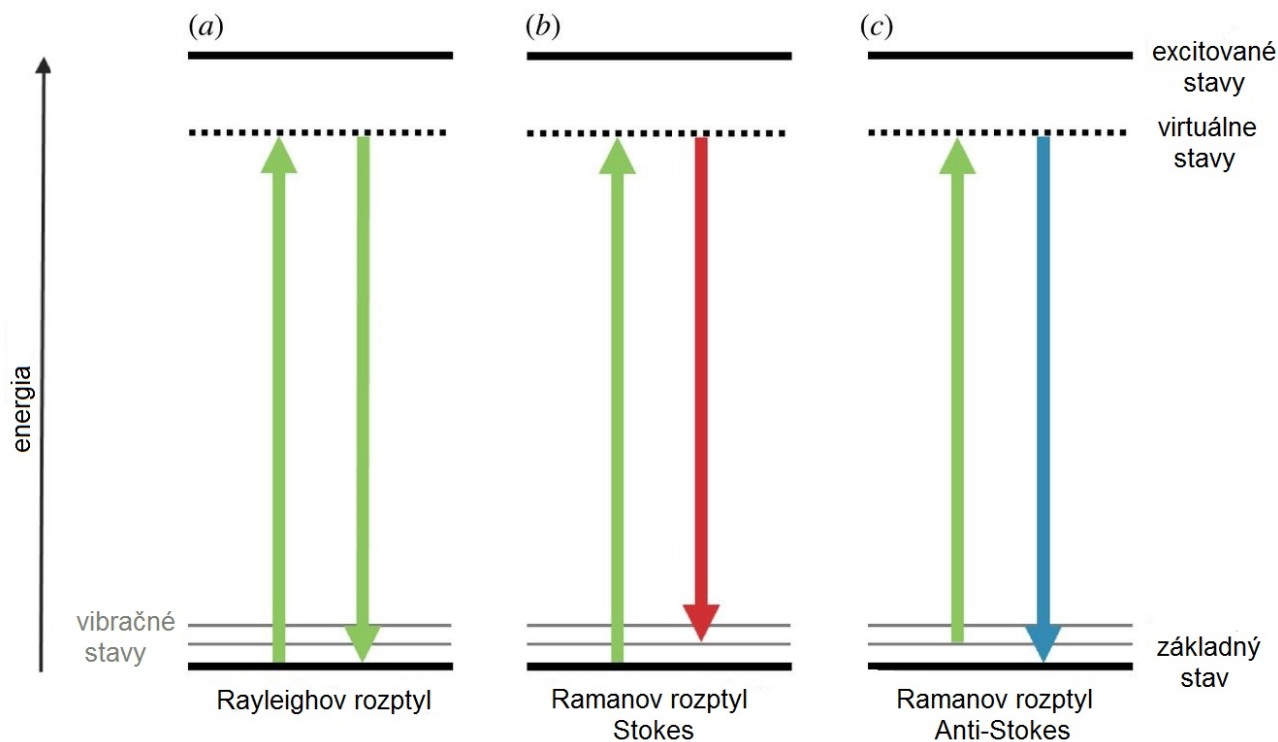
5.1 Ramanova spektrometria

Ramanova spektroskopia, pomenovaná podľa sira C. V. Ramana, je spektroskopická technika používaná na pozorovanie vibračných, rotačných a iných nízkofrekvenčných módov v systéme. Ramanova spektroskopia sa bežne používa v chémii a fyzike na dosiahnutie štruktúrneho odťlačku, ktorým môžu byť identifikované molekuly. Je vhodná na analýzu tuhých, kvapalných a plynných látok, ale takisto aj na analýzu povrchov. Je využívaná širokou oblasťou odvetví, napr. v medicíne, v chémii, v geológii alebo vo farmaceutickom priemysle [17, 18].

5.1.1 Základné princípy Ramanovej spektrometrie

Pri Ramanovej spektroskopii je vzorka väčšinou ožiarená laserom s viditeľným spektrom alebo so spektrom v blízkosti infračervených či ultrafialových vlnových dĺžok a môže dôjsť k elastickému alebo neelastickému rozptylu. Dopadajúci fotón excituje molekulu zo základného stavu na virtuálnu vibračnú hladinu, kde molekula zotrva krátky čas, kým sa fotón nerozptýli. Po interakcii s fotónom je molekula v inom vibračnom stave pokiaľ sa fotón rozptýli neelasticky. Ak sa rozptýli elasticky, molekula sa dostane na počiatočný vibračný stav. Základom metódy je jav neelastického optického rozptylu, teda ide o posun vlnového čísla neelasticky rozp-

týleného žiarenia, čo nám dáva informáciu o chemickej alebo štruktúrnej stránke. Na obrázku 5.1 je znázornený zjednodušený energetický diagram, ktorý ilustruje tento koncept [17, 18, 19].

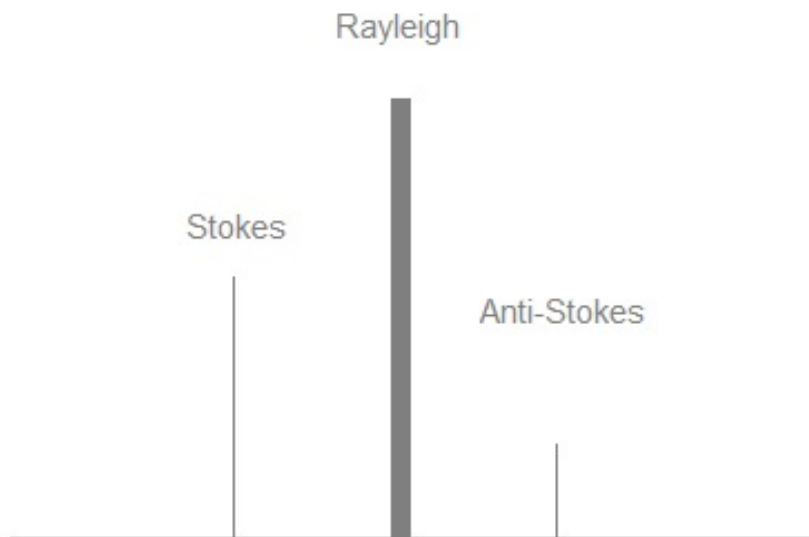


Obr. 5.1: Zjednodušený energetický diagram

Ako vidieť na obrázku 5.1, nastat' môžu tri druhy rozptylu: elastický - Rayleighov a neelastický Stokesov a anti-Stokesov. Elastické rozptýlené žiarenie má rovnakú vlnovú dĺžku ako lúč z laseru. Pri neelastickom rozptyle dochádza k zmene vlnovej dĺžky rozptýleného žiarenia oproti laseru [19].

Energia rozptýleného žiarenia je menšia než dopadajúce žiarenie pre Stokesov rozptyl a väčšia ako dopadajúce žiarenie pre rozptyl anti-Stokesov.

Na obrázku 5.2 je znázornené schematické Ramanove spektrum. Je dobré si všimnúť, že línie Stokesova a anti-Stokesova sú rovnako vzdialené od Rayleighovej línie. K tomu dochádza, pretože v oboch prípadoch sa získava alebo stráca jedno vibračné kvantum energie. Tiež je potrebné poznamenať, že anti-Stokesova čiara je oveľa menej intenzívna ako Stokesova. K tomu dochádza preto, lebo iba molekuly, ktoré sa nachádzajú na inej vibračnej hladine ako základný stav pred ožarovaním, môžu viesť k vzniku línie anti-Stokes. Preto v Ramanovej spektroskopii sa zvyčajne meria len intenzívnejšia Stokesova línia [19]. Aby molekula vykazovala Ramanov efekt, musí dôjsť k zmene polarizovateľnosti vzhľadom na vibračnú súradnicu zodpovedajúcu vibračnému stavu. Intenzita Ramanovho rozptylu je úmerná tejto zmene polarizovateľnosti. Preto Ramanovo spektrum, intenzita rozptylu ako funkcia posunu frekvencie, závisí od vibračných stavov molekuly [17]. Ramanovo spektrum je prezentované ako zmena intenzity oproti vlnovej dĺžke. Ramanove spektrá môžu byť zaznamenané v rozmedzí 4000-10 cm^{-1} . Ramanovské spektrum je výrazne jednoduchšie ako jeho infračervený (IR) náprotivok [18]. Zo začiatku bola ako svetelný zdroj v Ramanových spektrometroch používaná ortuťová



Obr. 5.2: Schematické Ramanove spektrum

výbojka. Ako svetelný zdroj sa do roku 1960 používala línia 435,8 nm špirálovej nízkotlakovej ortuťovej výbojky. Laserové zdroje boli k dispozícii až koncom 60-tych rokov a úplne nahradili ortuťovú lampu. Tieto laserové zdroje poskytujú stabilný a intenzívny lúč žiarenia. Široký sortiment laserov, ako je argónový iónový laser (488 nm a 514,5 nm), kryptónový iónový laser (530,9 nm a 647,1 nm), hélium - neón laser (632,8 nm), laserové diódy blízke infračervenej oblasti spektra (IR) (785 nm a 830 nm) a iné môžu byť použité ako zdroj v Ramanových spektrometroch. Zdroje krátkej vlnovej dĺžky, ako sú napríklad argónové a kryptónové iónové lasery, môžu produkovať značnú fluorescenciu a spôsobiť rozklad vzorky svetlom. Avšak zdroje s dlhou vlnovou dĺžkou, ako sú diódy alebo Nd: YAG (neodymium-yttrium aluminium garnet - 1064 nm) lasery, sa môžu používať bez toho, aby spôsobili rozklad vzorky a vo väčšine prípadov eliminujú alebo znižujú fluorescenciu [18]. Termoelektricky chladené fotonásobiče a detektory fotodiódových polí boli použité v prvých modeloch disperzných Ramanových spektrometrov. Pokroky v prístrojoch a technológiách nahrádzajú tieto detektory citlivejšími zariadeniami, ktoré prenášajú náboj (CTD charge transfer device), ako sú zariadenia s viazanými nábojmi (CCD charge-coupled device) a zariadenia s injekciou náboja (CID charge-injection device). Tieto zariadenia slúžia ako detektor a používajú sa v podobe fotopolí. V poliach CTD sa konvertuje prichádzajúci optický signál na náboj, ktorý je integrovaný a prenášaný do čítacích zariadení. Viackanálové CCD detektory sa používajú s laserami s vlnovou dĺžkou menšou ako 1 μm , zatiaľ čo jednoprvkový polovodič s úzkym zakázaným pásom ako je germánium (Ge) alebo indium-gálium-arzén (InGaAs) sa používajú s laserami s vlnovými dĺžkami väčšími ako 1 μm [18]. V závislosti od oblasti použitia môžu byť Ramanove spektrometre zaradené do

dvoch širokých tried: laboratórne spektrometre nemobilné a Ramanové spektrometre, ktoré obsahujú prenosné prístroje alebo na diaľku ovladané systémy. Základný princíp je rovnaký v každom prípade a tieto systémy sú diferencované rôznorodosťou nástroja a veľkosťou, a relatívnymi nákladmi na jeho komponenty [19]. Nízka citlivosť kvôli slabému Ramanovmu rozptylu je hlavným problémom tejto techniky. Citlivosť sa však môže zvýšiť pomocou rezonančnej Ramanovej spektroskopie (RRS) a povrchovej zosilnenej Ramanovej spektroskopie (SERS). V RRS sa frekvencia dopadajúceho žiarenia zhoduje s elektronickým prechodom molekuly a v dôsledku tejto zhody sa získava oveľa intenzívnejšie Ramanovo spektrum. SERS bola prvýkrát uvedená v roku 1974 Fleishmanom a kolegami. SERS je modifikovaná technika, vzorka je adsorbovaná na koloidnom kovovom povrchu (striebro, zlato alebo meď) a tým zlepšuje intenzitu Ramanových signálov a tiež znižuje fluorescenciu. Kombinácia RRS a SERS techník (tj. povrchová zosilnená rezonančná Ramanova spektroskopia) (SERRS) môže zvýšiť citlivosť až o desať rádov v porovnaní s Ramanovou spektroskopiou. V konvenčnej Ramanovej spektroskopii musí byť koncentrácia roztokov vysoká. Fluorescencia môže byť tiež znížená excitáciou vzorky s blízkyim IR spektrom ako laserom Nd-YAG pri 1064 nm [18, 19]. Prvý Ramanov mikrospektrometer bol vyvinutý vo Francúzsku v roku 1976. V Ramanovej mikroskopskpii je Ramanov spektrometer prepojený s optickým mikroskopom, ktorý umožňuje vizuálne aj spektroskopické pozorovanie vzorky. Mikroskop sa používa na sústredenie laserového lúča na vzorku. Ramanová mikrospektrometria umožňuje vizuálnu kontrolu vzorky a uľahčuje spektroskopickú analýzu obmedzeného množstva vzorky alebo vybranej malej oblasti vo vzorke. Veľkosť vzorky približne 1.5 μm sa môže skúmať pomocou Ramanovho mikrospektrometra vybaveného laserom s krátkou vlnovou dĺžkou viditeľného svetla. Analýza in-situ je možná v súčasnosti bez predbežnej úpravy vzorky. Prenosné Ramanové spektrometre sú užitočné pri skúmaní veľkých alebo veľmi krehkých objektov a artefaktov [18, 19]. Používanie laserov s krátkou vlnovou dĺžkou v Ramanových spektrometroch otvára dvere pre použitie telekomunikačných optických vlákien, ako sú sondy na diaľku s optickými vláknami, ktoré môžu byť v niektorých prípadoch prevádzkované na dlhé vzdialenosti (> 10 m) a sú vhodné pre analýzu in-situ [18, 19].

5.1.2 Aplikácie Ramanovej spektrometrie

Uhlíkové nanomateriály priniesli v posledných rokoch revolúciu v oblasti materiálovej vedy. Jednotlivé uhlíkové nanomateriály ponúkajú širokú škálu užitočných vlastností týkajúcich sa elektrickej vodivosti, tepelnej odolnosti a výnimočnej sily, čo z nich robí veľmi zaujímavé materiály pre širokú škálu priemyselných odvetví. Vysoká úroveň záujmu o spracovanie, úpravu a prispôbenie týchto materiálov vytvorila silný dopyt po technikách, ktoré možno použiť na charakterizáciu uhlíkových nanomateriálov. Ramanova spektroskopia je jedna technika, ktorá sa ukázala ako veľmi vhodná pre mnohé z charakteristických potrieb týchto materiálov. Navyše je citlivá na vysoko symetrické kovalentné väzby s malým alebo žiadnym prirodzeným dipólovým momentom. Väzby uhlík-uhlík, ktoré tvoria tieto materiály, dokonale vyhovujú tomuto kritériu a výsledkom je, že Ramanova spektroskopia je schopná poskytnúť množstvo informácií o ich štruktúre. Ramanova spektroskopia dokáže rozpoznať aj nepatrné zmeny v štruktúre, čo ju robí veľmi cenným nástrojom pri charakterizácii uhlíkových nanomateriálov [20].

Existuje široká škála rôznych uhlíkových nanoštruktúr, avšak všetky majú niekoľko spoločných základných vecí. Po prvé, všetky tieto materiály sú prevažne vyrobené z čistého uhlíka a ako také môžu byť nazývané uhlíkové alotropy. Rozsah týchto materiálov začína dobre známymi alotropmi diamantu a grafitu a pokračuje tak, aby zahŕňal fullerény, grafény a zložitejšie štruktúry, ako sú uhlíkové nanotrubičky. Z molekulárneho hľadiska sú všetky tieto materiály úplne zložené z C-C väzieb, hoci orientácia týchto väzieb je v rôznych materiáloch odlišná, a preto na charakteristiku molekulárnej štruktúry, je potrebné mať techniku, ktorá je vysoko citlivá aj na malé zmeny v orientácii C-C väzieb [17, 20].

Ramanova spektroskopia je zvlášť vhodná na charakterizáciu molekulárnej morfológie uhlíkových materiálov. Každý pás v Ramanovom spektre zodpovedá priamo špecifickej vibračnej frekvencii väzby v molekule. Vibračná frekvencia, a teda aj poloha Ramanovho pásma, je veľmi citlivá na orientáciu väzby a na hmotnosť atómov na oboch koncoch väzby. V prípade diamantu je Ramanovo spektrum jednoduché, pretože sa skladá iba z jedného peaku. Dôvod je jednoduchý, a to ten, že všetky väzby v kryštáliku majú rovnakú orientáciu a silu, čo vedie k jedinej vibračnej frekvencii. Spektrum diamantu sa ľahko odlišuje od spektra kremíka a germánia frekvenciou maxima, aj keď majú rovnakú tetragonálnu kryštalovú konfiguráciu. Ťažšie atómy kremíka a germánia spomaľujú vibračnú frekvenciu a posúvajú zodpovedajúci Ramanov pás na nižšiu frekvenciu [20].

Raman je veľmi silná a cenná technika, ktorá môže byť veľkým prínosom pre charakterizáciu uhlíkových nanomateriálov. Raman je mimoriadne vhodný na detekciu malých zmien v štruktúrnej morfológii uhlíkových nanomateriálov, čo z neho robí užitočný nástroj pre mnohých vedeckých pracovníkov pracujúcich s uhlíkovými nanoštruktúrami.

5.1.3 sp^2 a sp^3 hybridizácie uhlíka

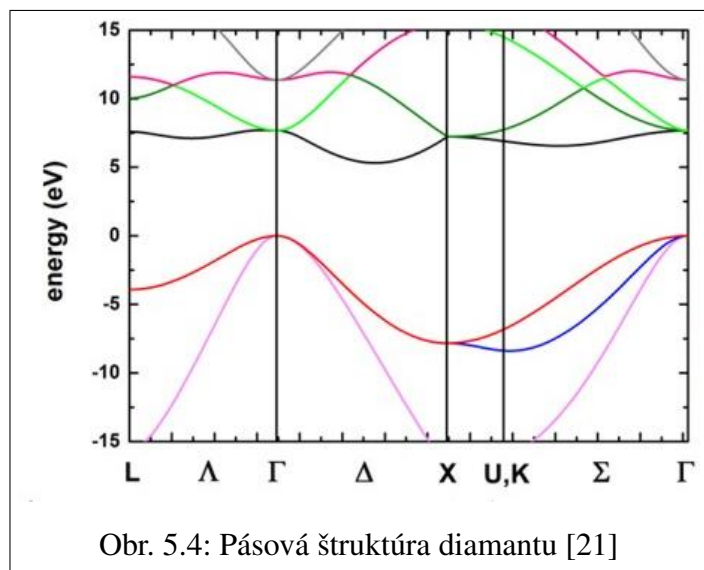
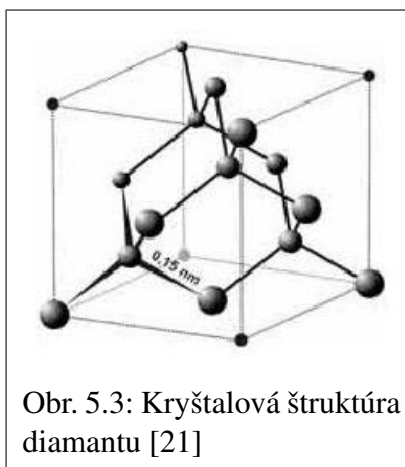
Obyčajne sa molekulárne orbitály viažu na rovnaký druh orbitálu. Dva s-orbitály alebo dva podobné p-orbitály sa navzájom spájajú antiväzobným alebo väzobným spôsobom v závislosti od znamienka orbitálu. Pre mnohé z atómov uhlíka spájanie molekulárnych orbitálov rovnakého druhu nehrá rolu. V skutočnosti vytvárajú väzby zmiešaním rôznych orbitálov, menovite s- a p-orbitálov. Taktiež je možná zmes s-, p- a d-orbitálov, ale je menej dôležitá pre kombináciu samotných uhlíkových orbitálov. Následne budú detailne vysvetlené hybridizácie sp^2 a sp^3 [21].

Atóm uhlíka obsahuje šesť elektrónov, ktoré zastávajú nasledujúcu elektrónovú konfiguráciu: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. V základnom stave sú vo vonkajšej šupke dva nepárované elektróny, takže by sa dala predpokladať schopnosť týchto elektrónov naviazať len dve ďalšie molekuly. Naproti tomu v experimentoch bolo zistené, že schopnosť naviazať molekulu majú až štyri elektróny. Dôvodom je malá rozdielnosť energie medzi 2s a 2p stavom, takže je jednoducho možné excitovať jeden elektrón z 2s stavu do stavu 2p. Výsledkom je zmiešaný stav vytvorený z jedného s-orbitálu a troch p-orbitálov, konkrétne p_x , p_y a p_z . Vytvorí sa štyri nové hybridné orbitály. Smer orbitálov a tiež ťažisko sú určené špecifickými príspevkami p-orbitálov a s-orbitálu. Kombinácia hybridných orbitálov vytvára tetraedrálnu zostavu so stredom hmotností v rohoch. Charakteristický uhol medzi hybridnými orbitálmi v sp^3 konštrukcii je 109,5 stupňa [21].

Zostavením mnohých rôznych sp^3 - hybridizovaných atómov uhlíka do jedného kryštálu sa dosiahne typická diamantová štruktúra - obrázok 5.3. Kvôli trojrozmernej štruktúre sp^3 je väzbová sila medzi susednými atómami uhlíka rovnaká pre každý atóm a veľmi silná. Preto

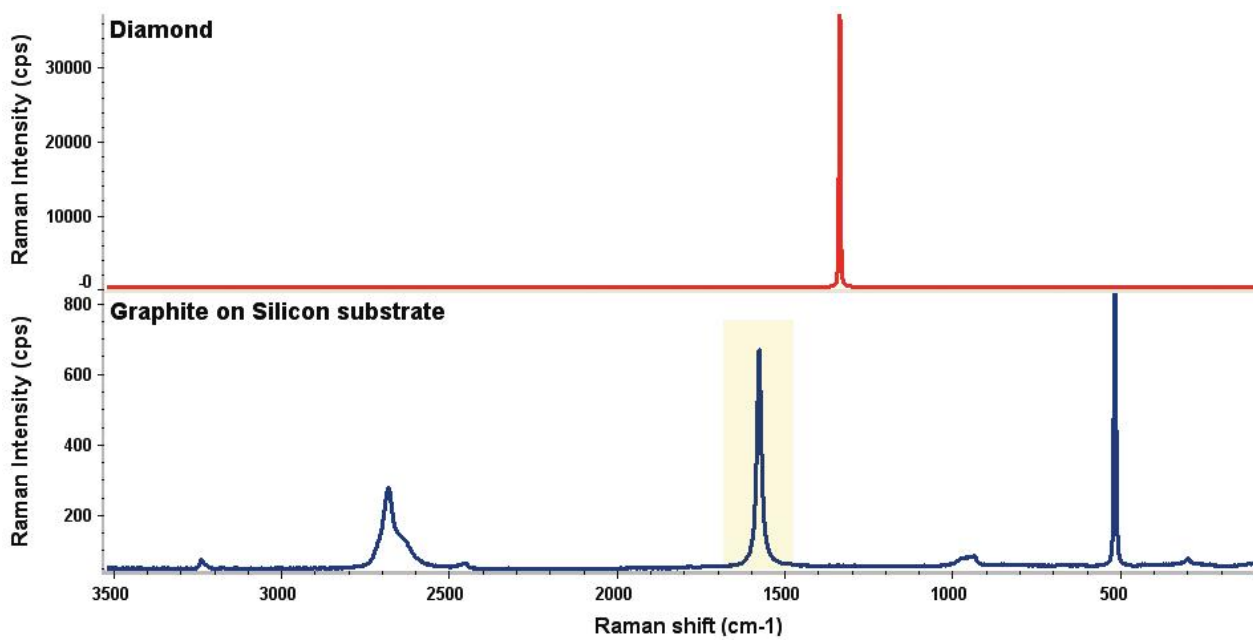
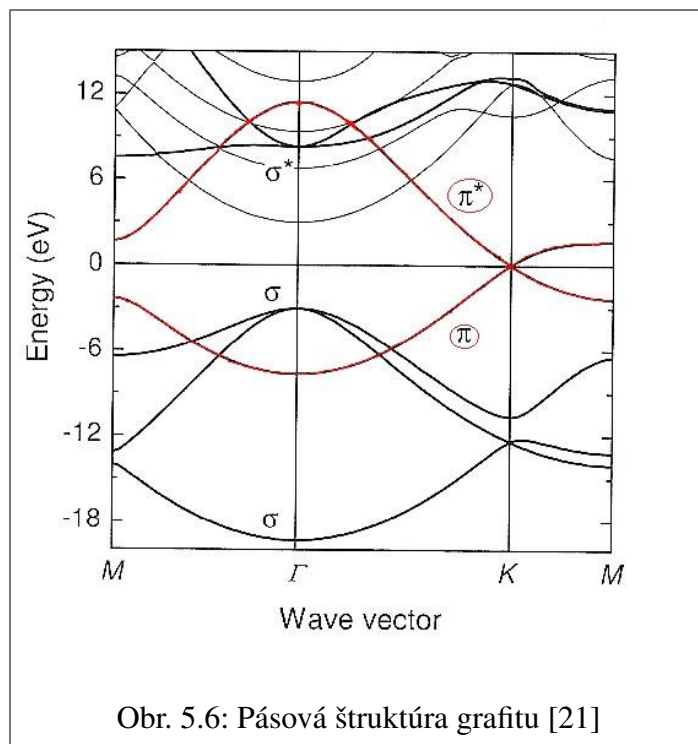
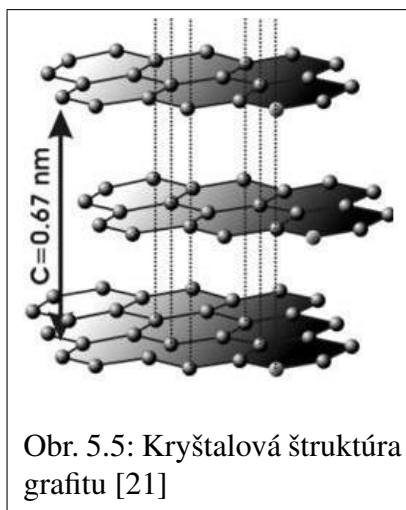
je diamant jedným z najtvrdších známych materiálov; používa sa ako rezný nástroj. Zodpovedajúca pásová štruktúra odhaľuje široký zakázaný pás - 5 eV - obrázok 5.4, ktorý odpovedá izolátoru. Elektrická vodivosť je veľmi nízka. Ďalej transparentný vzhľad diamantu zodpovedá skutočnosti, že elektróny nemôžu byť excitované z valenčného pásu do vodivého s vlnovou dĺžkou zo spektra viditeľného svetla [21].

sp^2 -hybridizácia je kombináciou jedného s-orbitálu s iba dvomi p-orbitálmi, konkrétne p_x a p_y . Prispievajú spolu k rovinnej zostave s charakteristickým uhlom 120 stupňov medzi hybridnými orbitálmi, ktoré tvoria σ -väzbu. Ďalší p_z -orbitál je kolmý na sp^2 -hybridný orbitál a tvorí π -väzbu. Typickým príkladom sp^2 -hybridizovanej kryštalickej štruktúry je grafit. Skladá sa z paralelných uhlíkových vrstiev - obrázok 5.5. V rámci vrstvy sa plošné sp^2 -hybridné orbitály medzi sebou pospájajú a vznikne tak štruktúra so silnými väzbami. Medzi vrstvami, kvôli π -orbitálom vznikajú slabé Van-der-Waalesove sily. Výsledkom je, že grafit je jeden z najmäkších známych materiálov a používa sa v ceruzkách. Pásová štruktúra grafitu z obrázku 5.6 odhaľuje valenčný a vodivostný pás, ktoré sa spájajú v bode K. Z tohto dôvodu má grafit dobrú tepelnú aj elektrickú vodivosť. Spojenie obidvoch pásiem má za následok možnosť ľahko excitovať elektróny z valenčného pásma do vodivostného nezávisle od vlnovej dĺžky, takže grafit je veľmi dobrý elektrický vodič a je nepriehľadný [21].

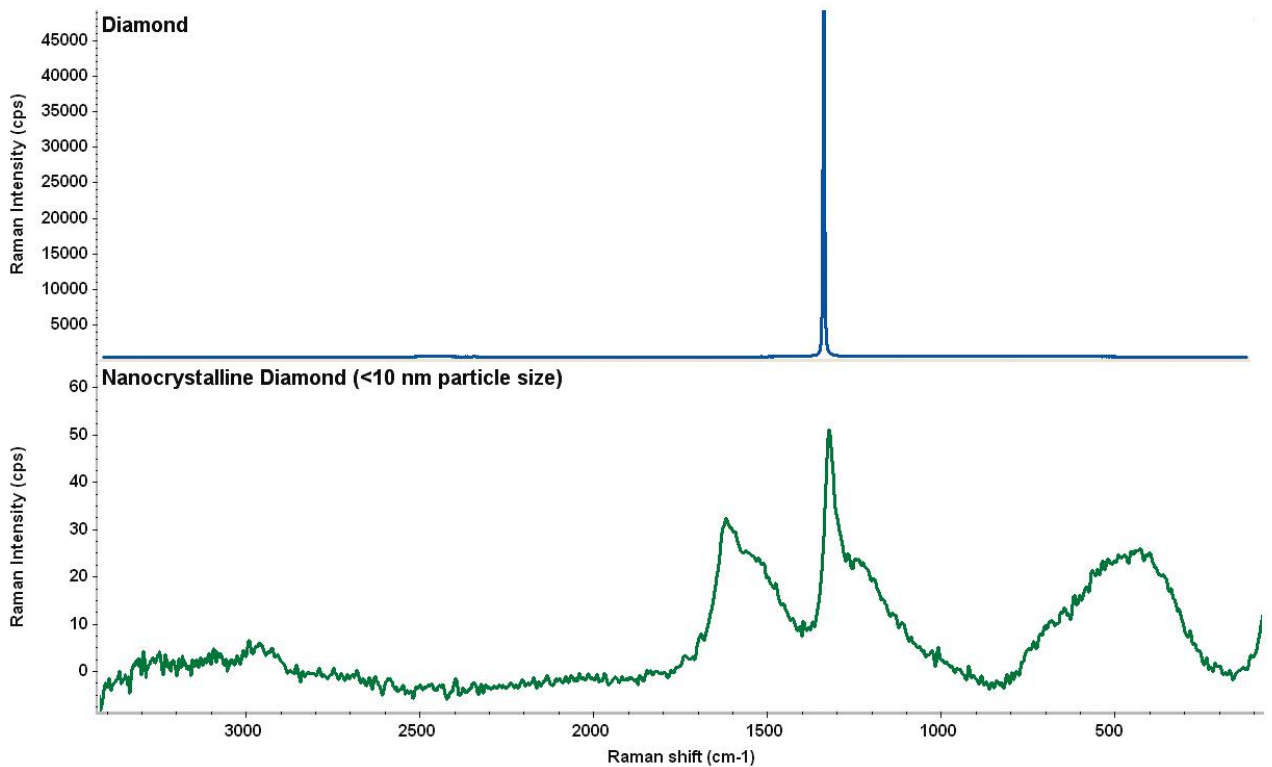


5.1.4 Ukážka Ramanových spektier

Na obrázku 5.7, pri porovnávaní Ramanových spektier dvoch uhlíkových alotropov - diamantu a grafitu - sú podľa Ramanovho spektra ľahko rozoznateľné dva materiály, aj keď obe sú zložené výlučne z väzieb C-C. Grafitové spektrum má niekoľko vrcholov vo svojom spektre a hlavný pás sa posunul z 1332 cm^{-1} v diamante na 1582 cm^{-1} v grafitu. Dôvodom je, že grafit je zložený z sp^2 viazaného uhlíka v rovinných plochách, v ktorých je energia spojenia sp^2 väzieb vyššia ako sp^3 väzby v diamante. Vyššia energia sp^2 väzieb v grafitu tlačí vibračnú frekvenciu väzieb, a teda frekvenciu pásma v Ramanovom spektre na vyššiu hodnotu. Pásmo 1582 cm^{-1} grafitu je známe ako pásmo G. Prítomnosť ďalších pásov v grafitovom spektre naznačuje, že

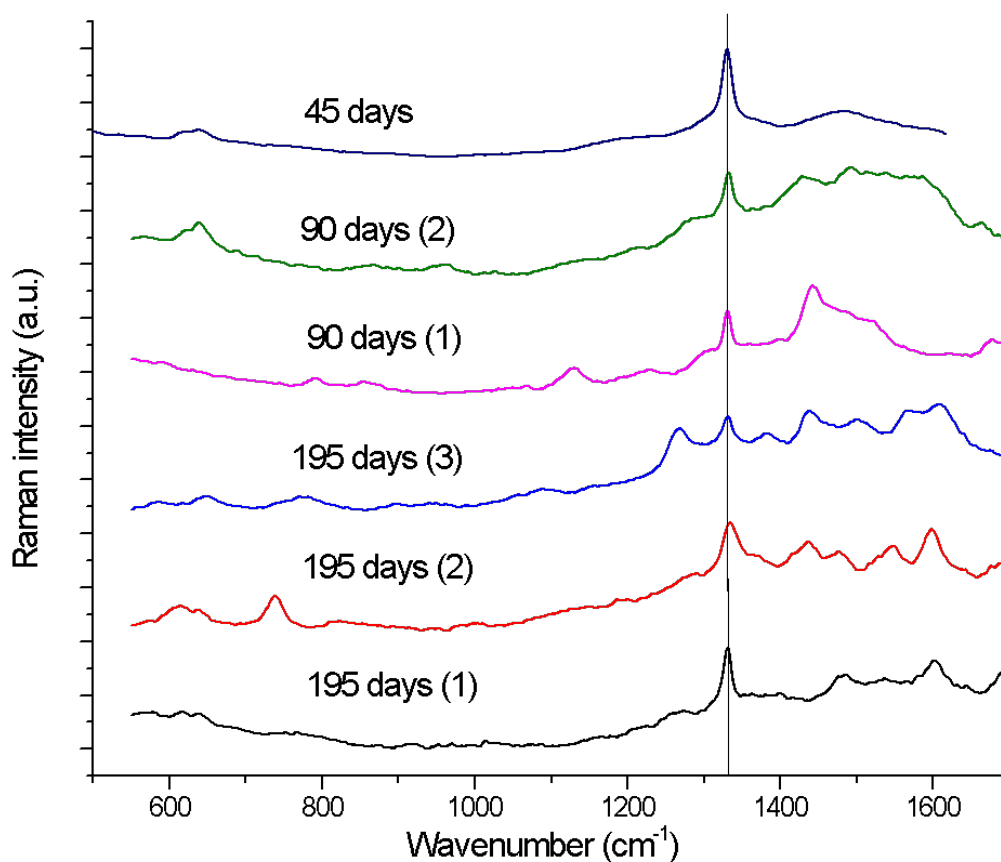


v grafitovej vzorke sú niektoré uhlíkové väzby s rôznymi väzobnými energiami, pretože grafit nie je vo svojej štruktúre rovnako jednotný ako diamant [15, 20]. Ďalším dobrým príkladom pre pozoruhodnú citlivosť Ramana na molekulárnu morfológiu je porovnanie Ramanových spektrier diamantu s nanokryštalickým diamantom, ako je možné vidieť na obrázku 5.8 [20]. Malá



Obr. 5.8: Ramanove spektrá diamantu a PCD [20]

veľkosť kryštálov nanokryštalického diamantu má za následok to, že mriežka PCD diamantu je mierne skreslená. To sa prejavuje v Ramanovom spektre pomocou mierne zníženého sp^3 pásma. Prídavný pás pri 1620 cm^{-1} a ramená na páse 1620 cm^{-1} tiež naznačujú sp^2 viazaný uhlík, ktoré predstavujú povrchové defekty, ktoré by boli bezvýznamné vo väčších kryštáloch diamantu. Nakoniec, veľmi široký pás okolo 500 cm^{-1} naznačuje určitý amorfný sp^3 viazaný uhlík. Tento príklad ilustruje, aká citlivá je Ramanova spektroskopia aj na veľmi malé rozdiely v molekulárnej morfológii [15, 20]. Na obrázku 5.9 sú znázornené Ramanove spektrá pre polykryštalický diamant nadeponovaný na Zr substráte po oxidácii (HSO) pri 360°C . Celkovo boli merané tri vzorky podľa počtu dní, ktoré strávili v autokláve - 195 dní, 90 dní a 45 dní. Pre vzorku, ktorá bola v autokláve 195 dní prebehlo meranie na troch rozličných miestach - 195 days (1), 195 days (2) a 195 days (3), pre vzorku 90 dní v autokláve boli merané 2 miesta - 90 days (1) a 90 days (2) a pre vzorku, ktorá v autokláve zotrvala 45 dní vyzerali spektrá na viacerých miestach rovnako, preto je v grafe uvedené len jedno spektrum. Vrchol v 1332 cm^{-1} sa zhoduje s valenčnou vibráciou sp^3 uhlíka v diamantovej mriežke pre všetky tri vzorky, dokonca pre vzorky 195 a 90 dní aj na rozličných miestach. Ďalej je možné si všimnúť ďalší vrchol v 1600 cm^{-1} pre vzorky 195 dní, čo je znak čiastočného prechodu sp^3 na sp^2 v PCD vrstve počas oxidácie vo vode s teplotou 360°C [15]. Meranie prebiehalo pomocou prístroja Renishaw InVia Raman Microscope - obrázok 5.10, s nasledujúcimi vlastnosťami: argónový laser s vlnovou dĺžkou 488 nm (25 mW), $50\times$ Olympus objektív, $65\text{ }\mu\text{m}$ štrbiny, bodové zaostrenie, mriežka 2400 l/mm . Meranie prebiehalo pri teplote 20°C . Z týchto Ramanových spektier je vidieť, že polykryštalická diamantová vrstva si zachovala svoje pôvodné vlastnosti, aj keď bola vystavená vode o 360°C a

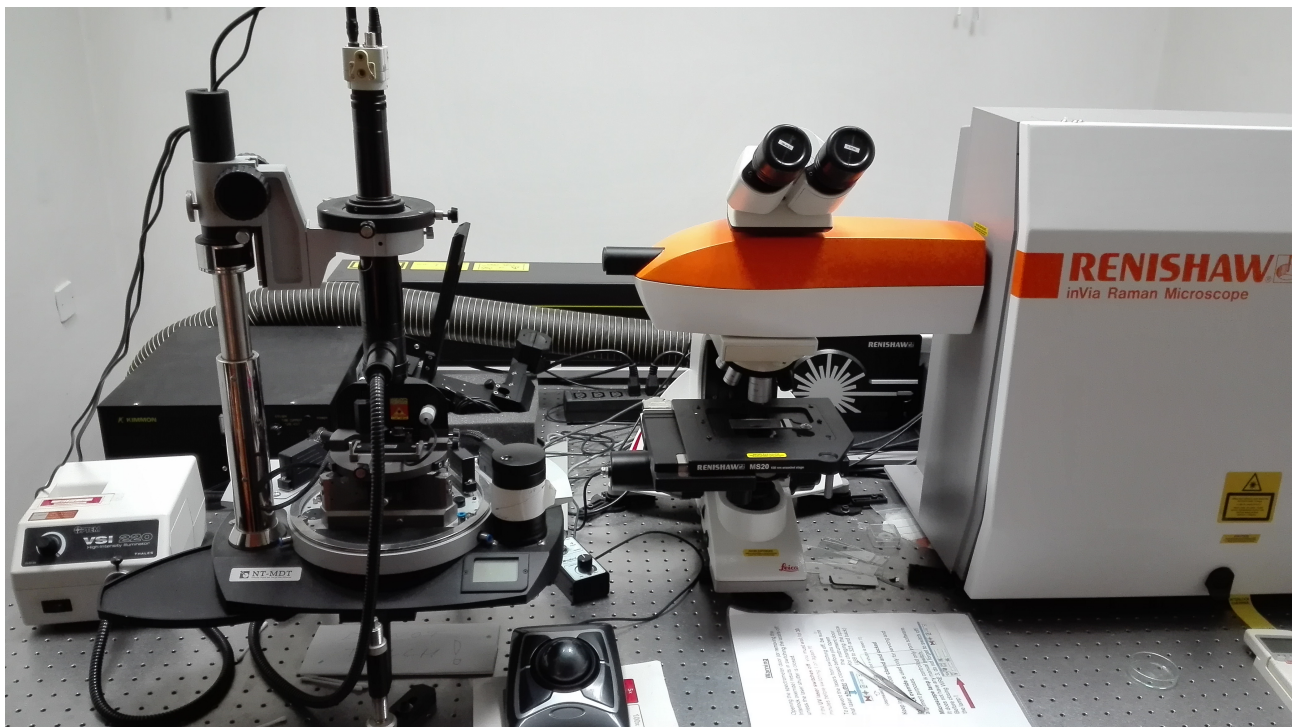


Obr. 5.9: Ramanove spektrá PCD na Zr trubkách

naďalej chráni zirkónové trubky pred neželanými chemickými reakciami a zmenami v štruktúrnej kompozícii, ktoré sú spojené s difúziou vodíkových atómov z rozpustených molekúl vody do zirkónových zliatin. V prípade zmien v zirkónových zliatinách indukovaných teplotou bude táto vrstva profitovať zo zmiešanej povahy ochranej uhlíkovej vrstvy, kde popri sp^3 hybridizovanom uhlíku sa nachádza aj flexibilná amorfná fáza sp^2 , ktorá sa ľahko prispôsobí zmenám v objeme substrátu bez toho, aby sa narušila integrita ochranej vrstvy.

Pre ilustráciu sú na obrázku 5.11 zobrazené Ramanove spektrá molybdénu, krátko po na-deponovaní na ocel' AISI 316Ti pomocou Ionized Jet Deposition - IJD.

- vzorka 2: vrstva Molybdén, substrát ocel' AISI 316Ti, depozičná doba 10 min, pri izbovej teplote,
- vzorka 7: vrstva Molybdén, substrát ocel' AISI 316Ti, depozičná doba 30 min, pri izbovej teplote,
- vzorka 8: vrstva Molybdén, substrát ocel' AISI 316Ti, depozičná doba 30 min, pri teplote 300 stupňov Celzia (teplota substrátu),
- vzorka 9: vrstva Molybdén, substrát ocel' AISI 316Ti, depozičná doba 30 min, pri teplote 300 stupňov Celzia (teplota substrátu).



Obr. 5.10: Renishaw InVia Raman Microscope

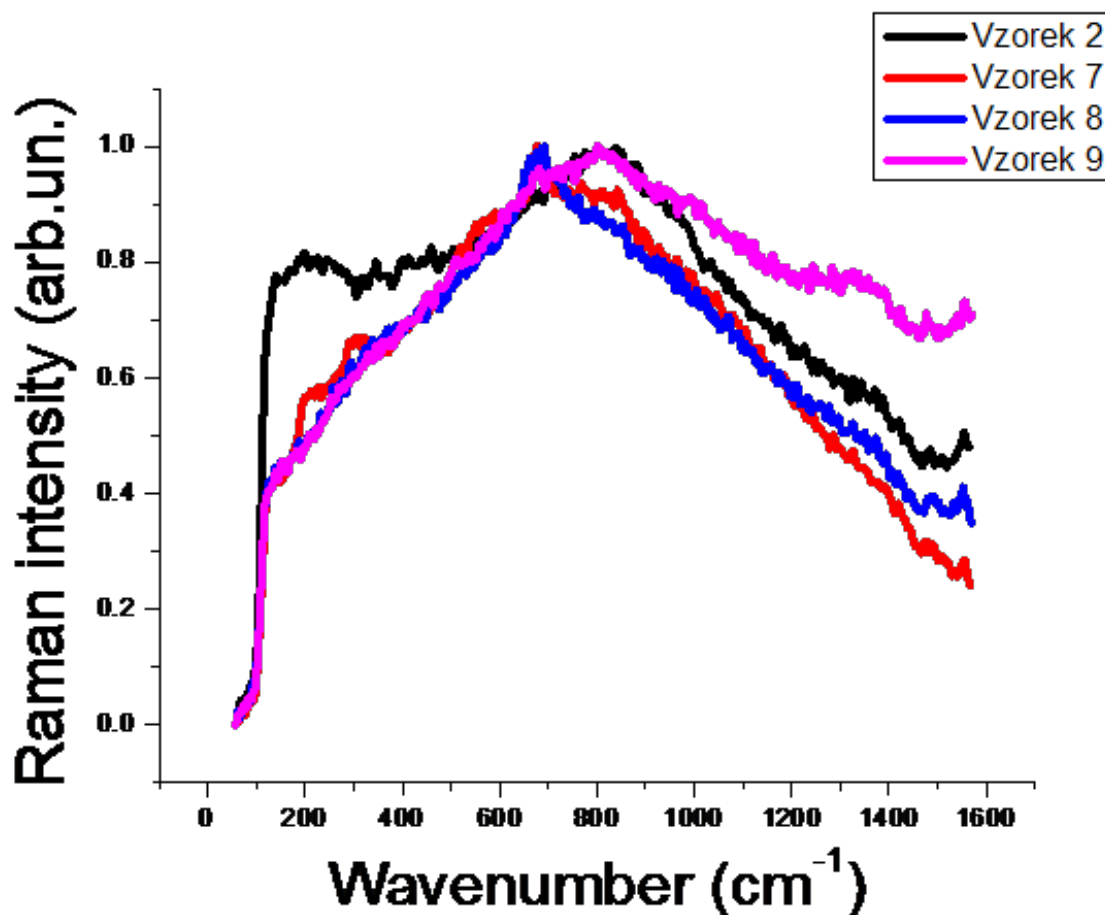
Na obrázkoch 5.12 - 5.14 sú zobrazené snímky z mikroskopu počas merania Ramanových spektrier vzoriek.

5.2 Röntgenová prášková difrakcia

Röntgenová prášková difrakcia (XRD) je rýchla analytická technika, ktorá sa primárne používa na identifikáciu fázy kryštalického materiálu a poskytuje informácie o rozmeroch jednotkových buniek. Analyzovaný materiál sa jemne rozomelie, homogenizuje a stanoví sa priemerné objemové zloženie [22].

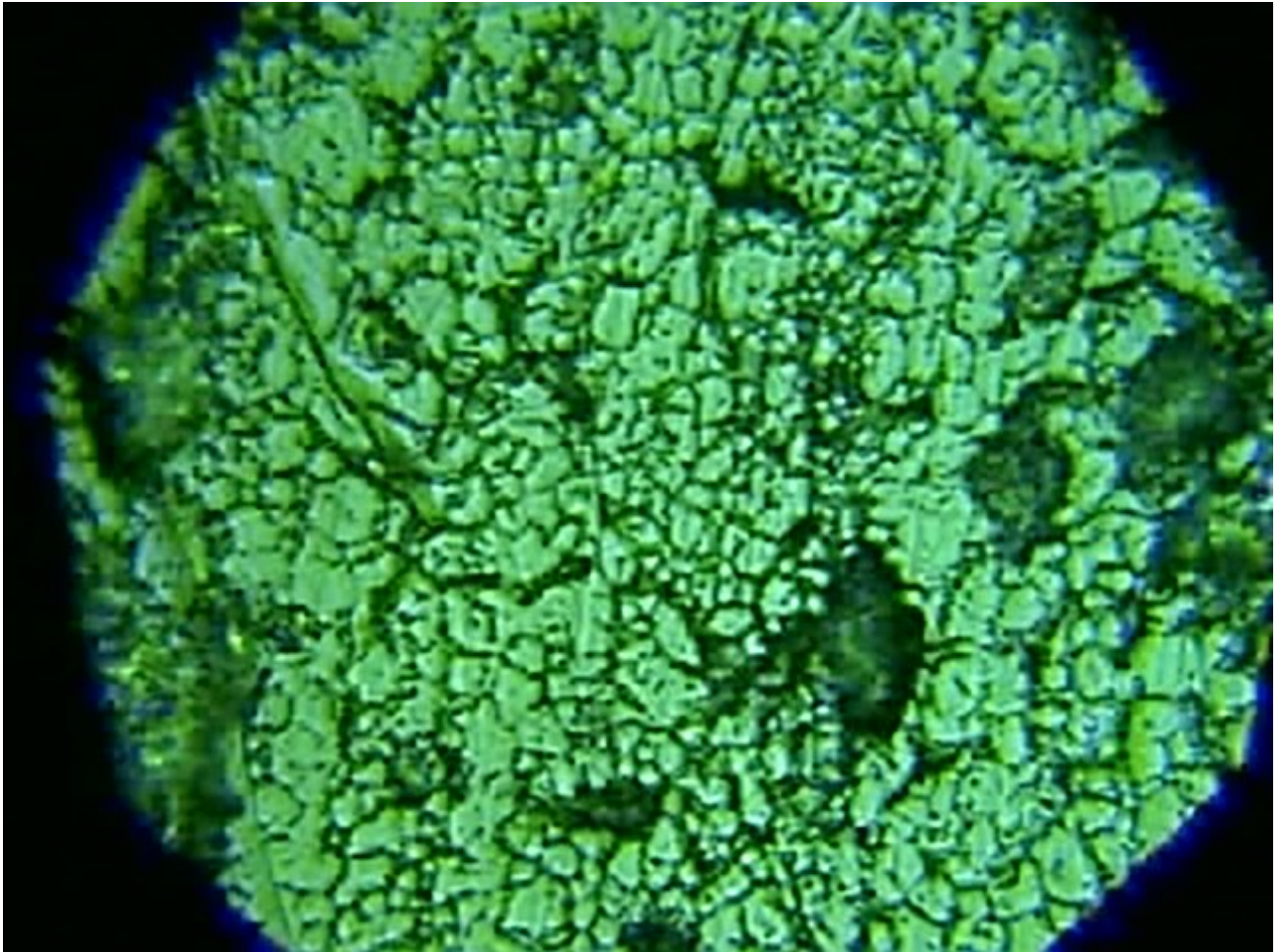
5.2.1 Základné princípy XRD

Max von Laue v roku 1912 zistil, že pravidelné usporiadanie atómov v kryštalických látkach hrá úlohu trojrozmernej difrakčnej mriežky pre röntgenové vlnenie. Röntgenová difrakcia je teraz bežnou technikou pre štúdium kryštálových štruktúr. Röntgenová difrakcia je založená na interakcii rentgenového žiarenia s elektrónmi atómov spočívajúc v pružnom (bezfotónovom) rozptyle. Tieto röntgenové lúče sú generované katódovou trubicou, prefiltrované, aby vzniklo monochromatické žiarenie, kolimované a nasmerované smerom k vzorke. Interakciou dopadajúcich lúčov so vzorkou dochádza k interferencii, keď je splnená podmienka Braggovho zákona ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Tento zákon dáva do súvisu vlnovú dĺžku elektromagnetického žiarenia s difrakčným uhlom a medzirovinnými vzdialenosťami kryštálu. Následné sú rozptýlené röntgenové lúče detekované a spracované. Skenovaním vzorky v rozmedzí 2θ stupňov by sa



Obr. 5.11: Ramanove spektrá molybdénovej vrstvy na ocel'ovom substráte

mali zaznamenať všetky možné difrakčné smery mriežky kvôli náhodnej orientácii práškoveho materiálu. Pomocou konverzie difrakčných vrcholov na medzirovinné vzdialenosti dokážeme identifikovať materiál, typicky sa to dosiahne porovnaním d-vzdialeností so štandardnými referenčnými vzormi [22]. Všetky difrakčné metódy sú založené na generovaní röntgenových lúčov v röntgenovej trubici. Tieto röntgenové lúče sú nasmerované na vzorku a difraktované lúče sa zhromažďujú. Kľúčovou zložkou všetkých difrakcií je uhol medzi dopadajúcim a difraktovaným lúčom [22, 23]. Röntgenové difraktometre pozostávajú z troch základných prvkov: röntgenovej rúrky, držiaku na vzorku a detektora röntgenového žiarenia. Röntgenové lúče sa generujú v katódovej trubici zahrievaním vlákna na výrobu elektrónov, urýchľovaním elektrónov smerom k cieľu pomocou napätia a bombardovaním cieľového materiálu elektrónmi. Ak majú elektróny dostatok energie na uvoľnenie elektrónov z vnútorných šupiek atómov cieľového materiálu, vytvárajú sa charakteristické röntgenové spektrá. Tieto spektrá pozostávajú z niekoľkých zložiek, z ktorých sú najčastejšie K_{α} a K_{β} línie. K_{α} pozostáva z dvoch častí - $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ má o niečo kratšiu vlnovú dĺžku a dvojnásobok intenzity ako $K_{\alpha 2}$. Jednotlivé vlnové dĺžky sú charakteristické pre cieľový materiál (Cu, Fe, Mo, Cr). Filtrácia fóliami alebo kryštálovými monochromátormi je potrebná na produkciu monochromatických röntgenových

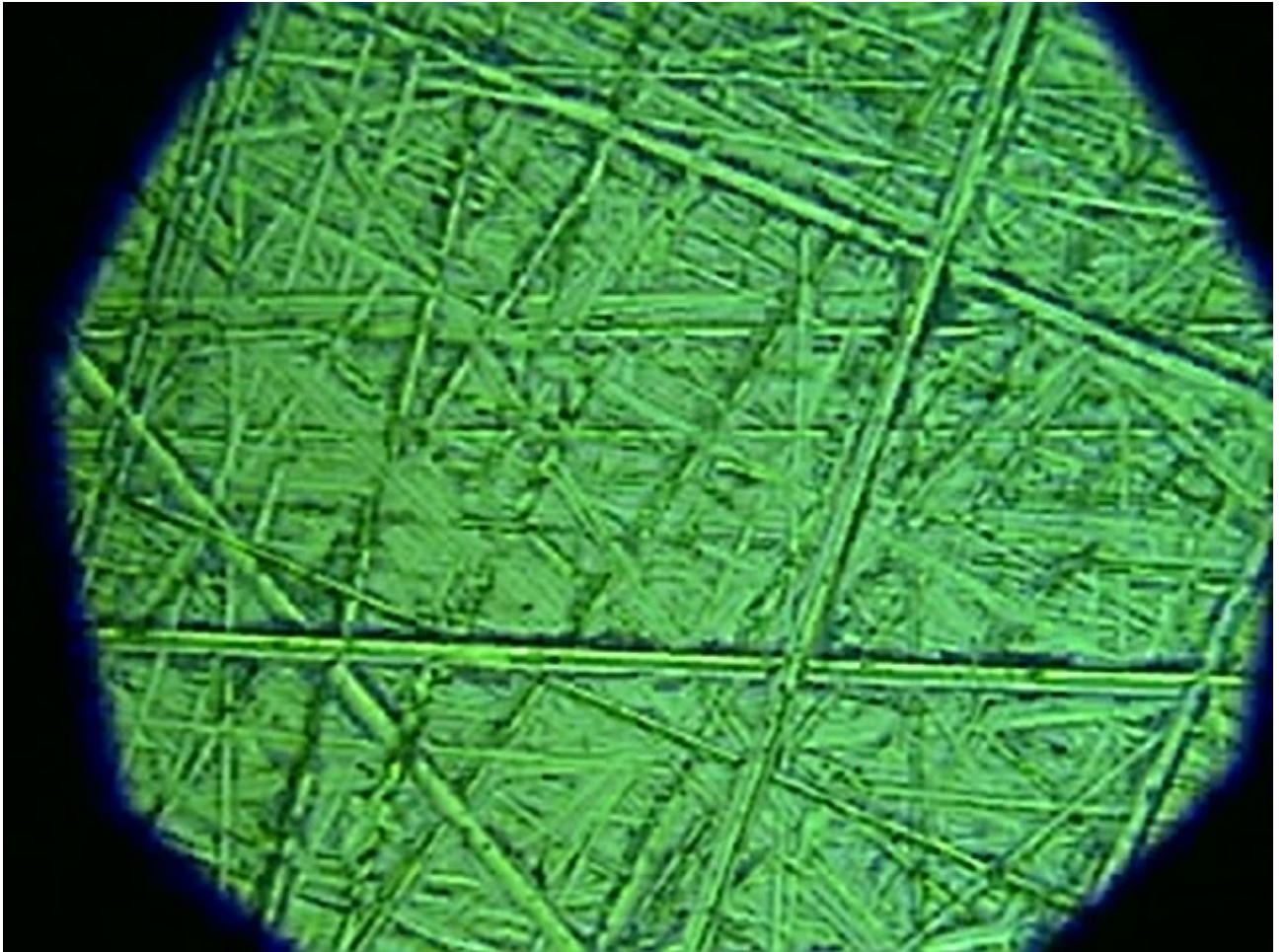


Obr. 5.12: Vzorka 7

lúčov požadovaných na difrakciu. $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$ sú, čo sa týka vlnovej dĺžky, dostatočne blízko seba, a preto sa používa ich vážený priemer. Najbežnejší cieľový materiál pre monokryštalovú difrakciu je meď, pričom žiarenie $CuK_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. Tieto röntgenové lúče sú kolimované a nasmerované na vzorku. Keď sa vzorka a detektor otočia, zaznamená sa intenzita odrazených röntgenových lúčov. Keď geometria dopadajúcich röntgenových lúčov dopadajúcich na vzorku spĺňa Braggovu rovnicu, dochádza k interferencii a k vrcholu intenzity. Táto intenzita je zaznamenaná počítačom a vynesená do grafu [22, 23]. Geometria röntgenového difraktometra je taká, že vzorka sa otáča v dráhe kolimovaného röntgenového lúča o uhol θ , kým detektor namontovaný na rameno difraktometra hromadí difraktované röntgenové lúče a rotuje o uhol 2θ . Prístroj používaný na udržiavanie uhla a otáčanie vzorky sa nazýva goniometer. Pri typických práškových vzorkách sa používajú ohly pre 2θ od 5° do 70° [22].

5.2.2 Aplikácie XRD

Röntgenová prášková difrakcia sa najčastejšie používa na identifikáciu neznámych kryštalických materiálov (napríklad minerálov, anorganických zlúčenín). Určenie neznámych pev-



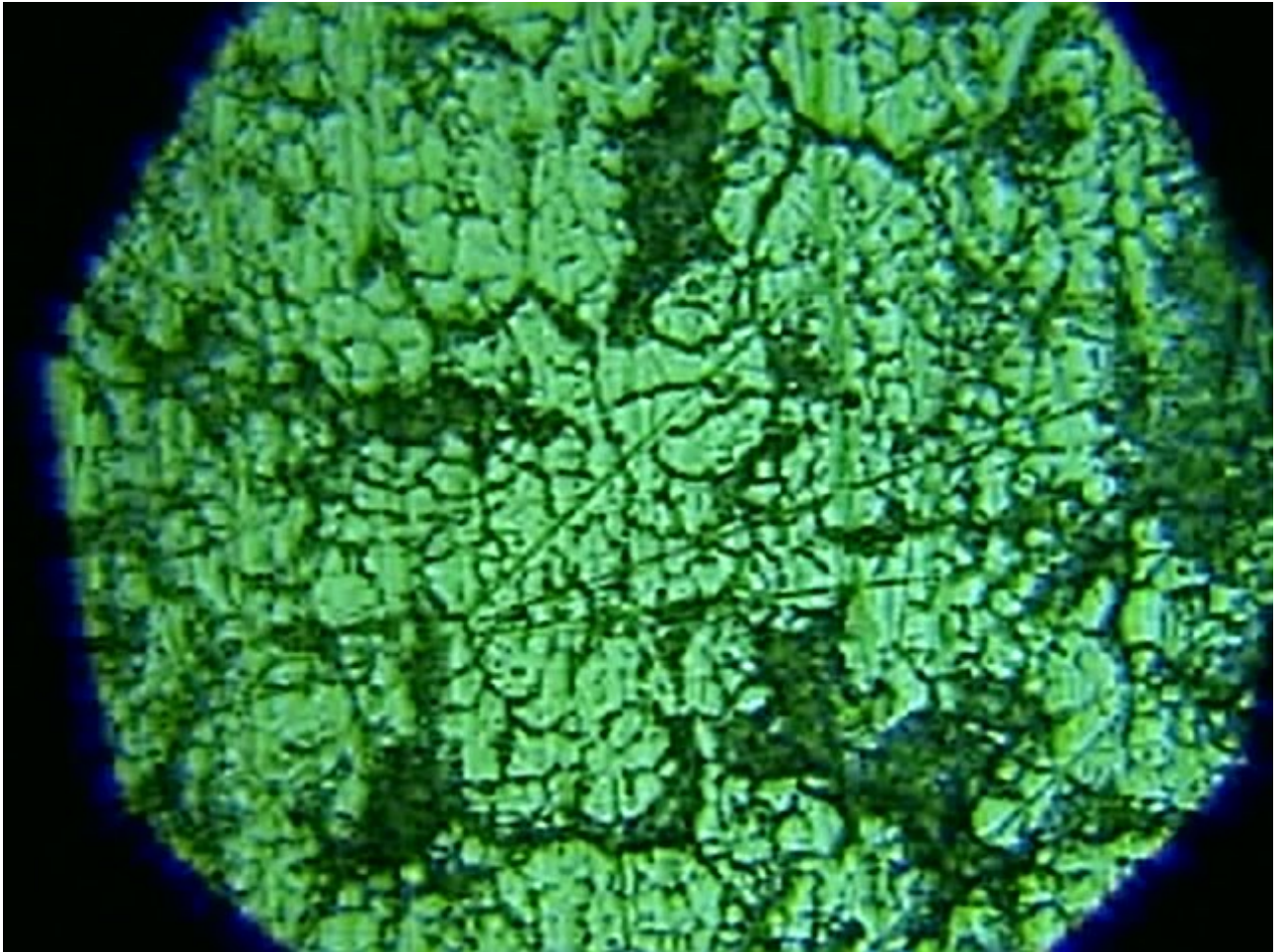
Obr. 5.13: Vzorka 8

ných látok je rozhodujúce pre štúdium geológie, prírodných vied, materiálovej vedy, inžinierstva a biológie. Ďalšie aplikácie zahŕňajú [22]:

- charakterizáciu kryštalických materiálov,
- identifikáciu jemnozrnných minerálov, ako sú íly a zmiešané vrstvomé íly, ktoré sa ťažko dajú určiť opticky,
- stanovenie rozmerov jednotkových buniek,
- meranie čistoty vzorky.

Pomocou špecializovaných techník možno XRD použiť na [23]:

- určenie kryštálovej štruktúry pomocou Rietveldovej metódy,
- stanovenie modalitných množstiev minerálov (kvantitatívna analýza),



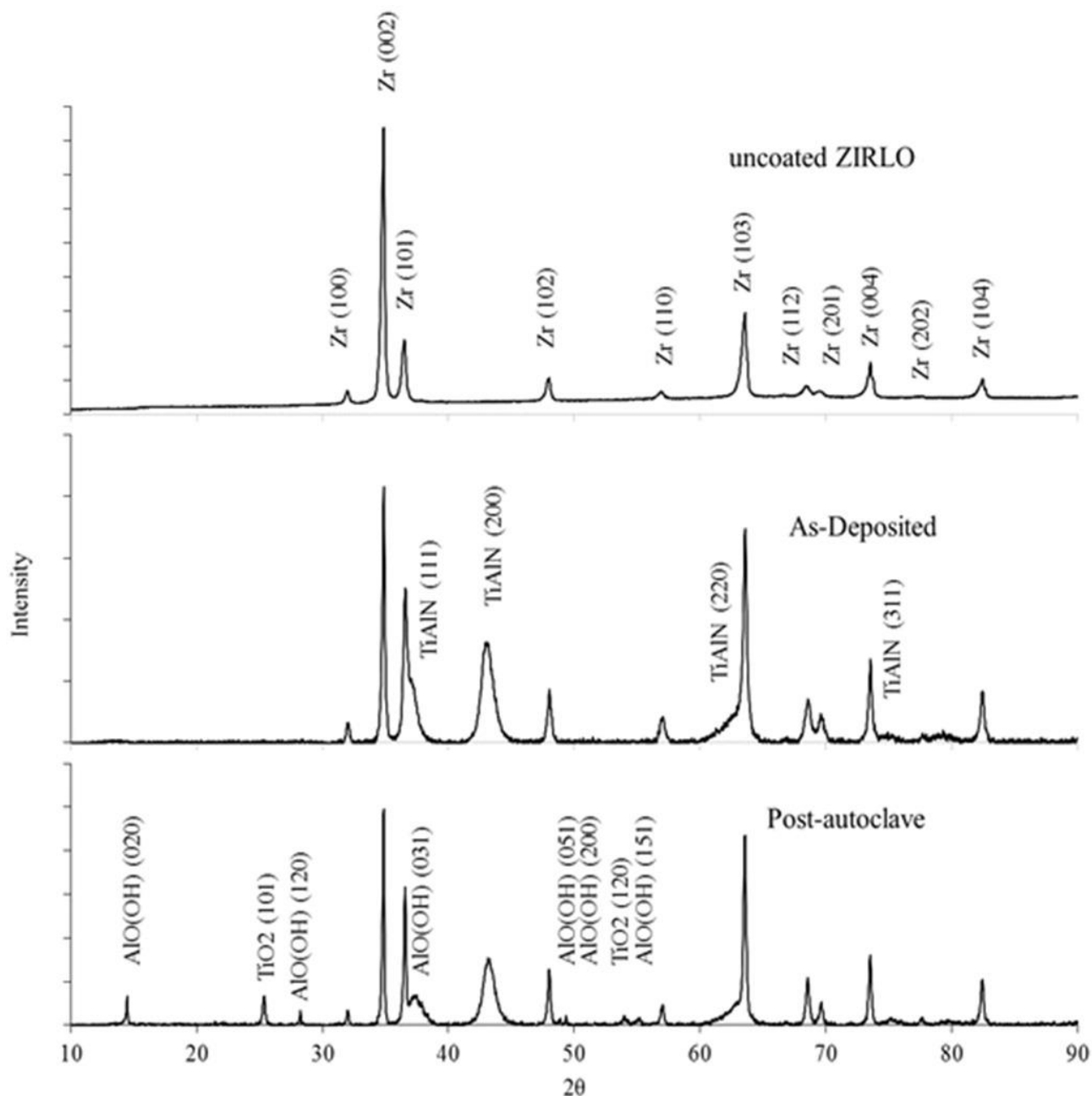
Obr. 5.14: Vzorka 9

- textúrne merania, ako napríklad orientáciu zŕn v polykryštalickej vzorke,
- charakteristiku tenkých vrstiev:
 - určenie rozdielu mriežkových konštánt medzi filmom a substrátom a odvodenie napätia a namáhania,
 - stanovenie hustoty porúch a kvality filmu,
 - stanovenie hrúbky, drsnosti a hustoty filmu.

5.2.3 Ukážka XRD spektier

Na obrázku 5.15 sú znázornené difraktogramy nepokrytej a pokrytej zliatiny ZIRLO. ZIRLO bolo pokryté tenkým filmom keramiky TiAlN. Prvý difraktogram zobrazuje zliatinu pred pokrytím, druhý s pokrytím krátko po deponovaní a tretí znázorňuje zliatinu s keramikou po 3 dňoch v autokláve. Podľa [16] sú výsledky z obr. 5.15a) konzistentné s nepokrytou zliatinou ZIRLO ukazujúc kryštalovú štruktúru s intenzívnym vrcholom (0002). Na obr. 5.15b) je znázornená

zliatina pokrytá TiAlN bezprostredne po deponovaní. Na grafe je vidieť prítomnosť keramiky. Posledný graf na obr. 5.15c) opisuje tú istú vzorku po koróznom teste, kde vidno prítomnosť nových fáz. Tieto nové fázy môžu byť dôkazom degradácie ochrannej vrstvy TiAlN [16].



Obr. 5.15: XRD spektrum pre a) nepokryté ZIRLO, b) ZIRLO pokryté keramikou TiAlN a c) ZIRLO pokryté TiAlN po pobudnutí v autokláve [16]

Záver

Zirkónové zliatiny v prostredí s vodou alebo parou podliehajú korózii, pričom sa na ich povrchu tvorí vrstva oxidu. Oxid zirkónu je vo všeobecnosti polovodič typu n. Po nanosení ochrannej vrstvy PCD sa v dôsledku absorpcie uhlíka dovnútra oxidovej vrstvy mení jeho vodivosť na zmiešanú - na typ n aj typ p. Tento jav znižuje pravdepodobnosť ďalšej oxidácie zirkónových zliatín, čo je podstatou deponovania PCD na Zr zliatiny. Z grafov nameraných Ramanových spektier bolo zistené, že aj po zotrvaní v autokláve sa na zirkónovom substráte stále nachádzajú polykryštalické diamanty. Zároveň aj PCD podlieha vplyvu HSO, pretože boli zistené čiastočné prechody medzi hybridmi uhlíka - sp^3 na sp^2 fázu. Napriek tomu, že dochádza k tomuto prechodu je trubka zo zirkónovej zliatiny stále chránená pred nežiaducimi vplyvmi, pretože zmiešaná povaha ochrannej vrstvy nenarúša jej integritu, práve naopak - profituje z nej.

Vyššie uvedená ochrana povrchov zo zirkónovej zliatiny homogénnymi polykryštalickými diamantovými vrstvami môže byť aplikovaná na širokú škálu funkčných prvkov pre jadrové reaktory, ako sú palivové montážne prvky. Patria sem najmä časti komerčne prevádzkovaných reaktorov s ľahkou vodou PWR, BWR, VVER a reaktory s ťažkou vodou CANDU. Opísaná ochranná vrstva by mohla potenciálne zvýšiť bezpečnosť prevádzky reaktorov a predĺžiť (o 50% a viac) životnosť zliatin zirkónu v jadrových reaktoroch za štandardných pracovných podmienok. Navyše, pri pokrytí zirkónovej zliatiny PCD vrstvou, je možné operovať s takými vysokými teplotami, ktoré samotný zirkón nie je schopný vydržať.

Z ekonomického hľadiska je táto technológia tiež výhodná, pretože nanosenie tenkej PCD vrstvy nie je finančne nákladné a realizácia nie je náročná.

Literatúra

- [1] M. Čech, M. Ševeček: *Modeling of nuclear fuel cladding tubes corrosion*. Acta Polytechnica CTU Proceedings,4:13–18, 2016.
- [2] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta: *Corrosion of Zirconium Alloys*, Comprehensive Nuclear Materials, volume 5, pp. 49-68.
- [3] A. Motta, A. Couet, R. J. Comstock: *Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding*, Annu. Rev. Mater. Res., 45:311–43, 2015.
- [4] V.V. Likhanskii, I.A. Evdokimov: *Review of theoretical conceptions on regimes of oxidation and hydrogen pickup in Zr-alloys*; 39: 1-17; 2008.
- [5] C. Anghel, G. Hultquist, M. Limback: *Journal of Nuclear Materials*, v.340, 2005.
- [6] C. Anghel: *Modified Oxygen and Hydrogen Transport in Zr-based Oxides*, Doctoral Thesis in Corrosion Science, 2006.
- [7] J. Škarohlíd, P.Ashcheulov, R. Škoda, A. Taylor, R. Čtvrtlík, J. Tomáščík, F. Fendrych, J. Kopeček, V. Cháb, S. Cichoň, P. Sajdl, J. Macák, Xu Peng, J. M. Partezana, J. Lorinčík, J. Prehradná, M. Steinbrück, I. Kratochvílová: *Nanocrystalline diamond protects Zr cladding surface against oxygen and hydrogen uptake: Nuclear fuel durability enhancement*, Supplementary materials, Scientific Reports, Nature Publishing Group, 2017.
- [8] A. Krausová, J. Macák, P. Sajdl, O. Vénos: *Koroze slitin zirkonia v prostředí vyšších koncentrací lithia*, VŠCHT Praha, Ústav energetiky
- [9] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: *Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*, IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1992.
- [10] A. Motta: *Waterside corrosion in zirconium alloys*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Vol. 63 Issue 8, p59-63, 2011.
- [11] P. Ashcheulov, R. Škoda, J. Škarohlíd, A. Taylor, F. Fendrych, I. Kratochvílová: *Layer Protecting the Surface of Zirconium Used in Nuclear Reactors*, Recent Patents on Nanotechnology;10, 59-65 59; 2016.
- [12] I. Kratochvílová, R. Škoda, J. Škarohlíd, P. Ashcheulov, A. Jäger, J. Racek, A. Taylor, L. Shao: *Nanosized polycrystalline diamond cladding for surface protection of zirconium nuclear fuel tubes*, Journal of Materials Processing Technology 214, 2600–2605, 2014.

- [13] I. Kratochvílová: *Polycrystalline Diamond Thin Films for Advanced Applications*, Advances in Carbon Nanostructures, 2016.
- [14] G. S. Was: *Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys*, New York: Springer Berlin Heidelberg New York, ISBN 978-3-540-49471-3, 2007.
- [15] P. Ashcheulov, R. Škoda, J. Škarohlíd, A. Taylor, L. Fekete, F. Fendrych, R. Vega, L. Shao, L. Kalvoda, S. Vratislav, V. Cháb, K. Horáková, K. Kůsová, L. Klimša, J. Kopeček, P. Sajdl, J. Macák, S. Johnson and I. Kratochvílová: *Thin nanocrystalline diamond films protecting Zirconium alloys surfaces: from technology to layer analysis and application in nuclear facilities*, Applied Surface Science 359, 621-628, 2015.
- [16] E. Alat, A. Motta, R. J. Comstock, J. M. Partezana, D. E. Wolfe: *Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding*, Surface & Coatings Technology 281, 133–143, 2015.
- [17] M. Dendisová, P. Žvátora, P. Matějka: *Ramanova spektrometrie*
- [18] G. S. Bumbrah, R. M. Sharma: *Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*, Egyptian Journal of Forensic Sciences 6, 209–215, 2016.
- [19] *An introduction to Raman Spectroscopy*. ANDOR. Dostupné na webovskej stránke: <http://www.andor.com/learning-academy/raman-spectroscopy-an-introduction-to-raman-spectroscopy>
- [20] J. Hodkiewicz: *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific, 2010.
- [21] Gina Peschel: *Carbon-carbon bonds Hybridization*, Freie Univ. Berlin website. 2005.
- [22] I. Kraus: *Úvod do strukturální rentgenografie*. Praha: Academia, 1985.
- [23] S. SPEAKMAN: *Basics of XRD*. X-ray.cz, <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsi-cteni/CMSE-MIT/Basics-of-XRD.ppt>
- [24] *World Statistics: Nuclear Energy Around the World*, Nuclear energy institute, <https://www.nei.org/Knowledge-Center/Nuclear-Statistics/World-Statistics>