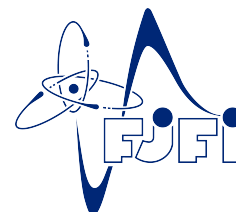




ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Studium koroze povrchu Zr slitin pokrytých polykrystalickou diamantovou vrstvou a slitinou CrAlSiN v prostředí jaderných reaktorů

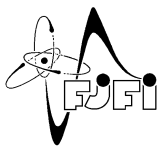
Study of corrosion in nuclear reactor environment of Zr alloys surface coated with polycrystalline diamond layer and CrAlSiN alloy layer

Diplomová práce

Autor: **Bc. Magdaléna Lajčínová**

Vedoucí práce: **doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D**

Akademický rok: 2018/2019



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Magdaléna Lajčinová**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2018/2019**

Název práce: **Studium koroze povrchu Zr slitin pokrytých polykrystalickou diamantovou vrstvou a slitinou CrAlSiN v prostředí jaderných reaktorů**

Název práce: **Study of corrosion in nuclear reactor environment of Zr alloys surface coated with polycrystalline diamond layer and CrAlSiN alloy layer**

Pokyny pro vypracování:

Tato diplomová práce se bude zabývat studiem korozního procesu Zr obalu jaderného paliva. Zkoumaný Zr obal bude chráněn proti korozi za standardních i havarijních podmínek ve vodou chlazených jaderných reaktorech a to pokrytím povrchu Zr slitiny polykrystalickým diamantem (PCD) a směsnou slitinou nitridu chromu, hliníku a křemíku (CrAlSiN). Bylo prokázáno, že povrchy slitin Zr mohou být účinně chráněny proti oxidaci pokrytím povrchu PCD vrstvami. Uhlík uvolněný z PCD vrstvy vstupuje do povrchu Zr slitiny a mění její fyzikální vlastnosti, resp. podmínky pro oxidaci Zr. Naproti tomu povlaky CrAlSiN mají tloušťku 2 až 4,5 μm a slouží jako plná bariéra proti difúzi kyslíku. Účinnost této bariéry je silně závislá na přítomnosti pravděpodobných mechanických defektů v ochranné vrstvě.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

I. Rešeršní/teoretická část

- 1) Koroze Zr slitin v prostředí jaderných reaktorů..
- 2) Antikorozní pokrytí Zr slitin
- 3) Pokrytí povrchu Zr palivových článků PCD vrstvami metodou CVD

II. Experimentální část

- 1) Analýza PCD vrstev
- 2) Analýza korozních změn Zr palivových článků – korozní testy při teplotách 400-1100 °C Zr palivových článků pokrytých PCD, CrAlSiN a jejich kombinací (zařízení pro testování vysokoteplotní koroze v Karlsruhe).
- 3) Komplexní zpracování výsledků a popis procesu koroze povrchu Zr palivových článků pokrytých kombinací PCD (jako spodní vrstvy) a CrAlSiN vrstvy

Doporučená literatura:

- [1] 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: *Applied Surface Science* 359 (2015) 621-628
- [2] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvílová, J. Vlček, V. Rezačová, V. Petrak, Z. Kluiber, L. Fekete, M. Leih, M. Nesládek : *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010
- [3] 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 : *Scientific Reports* 7, Article number: 6469, 2017
- [4] I. Kratochvílová, R. Škoda, J. Škarohlíd, P. Ashcheulov, A. Jäger, J. Racek, A. Taylor and L. Shao: *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 2600 - 2605.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D., Fyzikální ústav AV ČR.

Datum zadání diplomové práce: 23. 10. 2018

Termín odevzdání diplomové práce: 6. 5. 2019

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
garant

.....
vedoucí katedry

.....
děkan

V Praze dne 23. 10. 2016

Pod'akovanie:

Chcela by som sa pod'akovať hlavne vedúcej diplomovej práce doc. Ing. Irene Kratochvílovej, Ph.D za odborné vedenie pri práci, trpezlivosť, ochotnú pomoc a neúnavnú podporu. Moje pod'akovanie patrí rovnako doc. Ing. Janovi Macákovi, CSc. za pomoc pri meraní impedančných spektier a Mottových-Schottkyho charakteristík, Ing. Jaromírovi Kopečekovi, Ph.D a Mgr. Jarmile Remiášovej za poskytnutie obrázkov zo SEM, Dr. Martinovi Steinbrückovi za výsledky z vysokoteplotnej oxidácie.

Čestné prehlásenie:

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

V Prahe dňa 1.5.2019

Bc. Magdaléna Lajčinová

Názov práce: **Studium koroze povrchu Zr slitin pokrytých polykrystalickou diamantovou vrstvou a slitinou CrAlSiN v prostředí jaderných reaktorů**

Autor: Bc. Magdaléna Lajčinová

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Diplomová práce

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

Konzultant: doc. Ing. Jan Macák, CSc.

Abstrakt: Táto práca sa zaoberá štúdiom korózneho procesu Zr trubiek v jadrových reaktoroch. V prvej teoretickej časti sú vysvetlené základy korózie zirkóniových zliatin, základné vlastnosti PCD a CrAlSiN, a použité meracie metódy. Experimentálna časť práce je venovaná základným zákonom používaných pri meraní impedančnej spektroskopie a Mottovým-Schottkyho charakteristikám, ako aj opisu skenovacej a transmisnej elektrónovej mikroskopie. Práca je zakončená výsledkami z uvedených experimentov a záverom, ktorý z nich vyplýva.

Keľúčové slová: CrAlSiN, korózia, oxid zirkoničitý, polykrystalická diamantová vrstva, zirkóniové zliatiny

Title:

Study of corrosion in nuclear reactor environment of Zr alloys surface coated with polycrystalline diamond layer and CrAlSiN alloy layer

Author: Bc. Magdaléna Lajčinová

Abstract: This thesis deals with the study of corrosion process of Zr tubes for nuclear reactors. In the first, theoretical part, fundamentals of corrosion of zirconium alloys, basic properties of PCD and CrAlSiN, and measuring methods are explained. Experimental part of this work is dedicated to the essential laws applied when measuring impedance spectroscopy and Mott-Schottky characteristics as well as the description of scanning and transmission electron microscopy. Eventually there is an outcome of mentioned experiments and the conclusion resulting from it.

Key words: corrosion, CrAlSiN, polycrystalline diamond layer, zirconium alloys, zirconium oxide

Obsah

Úvod	11
1 Zirkóniové zliatiny	12
1.1 Druhy zirkóniových zliatín	12
1.1.1 Zliatiny Zr-Sn	13
1.1.2 Zliatiny Zr-Nb	13
1.2 Aplikácie zirkóniových zliatín	13
1.3 Korózia zirkóniových zliatín	13
1.4 Oxidačné médium	15
1.5 Hranica oxidačného média a oxidovej vrstvy	15
1.6 Transportné procesy v oxide	15
1.7 Rozhranie kov/oxid	16
2 Polykryštalické diamantové vrstvy	18
2.1 Preparácia polykryštalického diamantu	18
2.2 Vlastnosti polykryštalického diamantu	18
2.3 Ochrana zirkóniových zliatín PCD	19
2.4 sp^2 a sp^3 hybridizácie uhlíka	19
3 Zliatina CrAlSiN	22
4 Elektrochemická impedančná spektroskopia	24
4.1 Definícia impedancie, koncept komplexnej impedancie	24
4.2 Zobrazenie dát	26
4.3 Linearita elektrochemických systémov	28
4.3.1 Stabilné systémy	29
4.4 Elementy elektrického obvodu	30
4.5 Sériové a paralelné kombinácie prvkov obvodu	30
4.6 Fyzikálna elektrochémia a elementy ekvivalentného obvodu	31
4.6.1 Odpor elektrolytu	31
4.6.2 Vodivosť dvovrstvy	32
4.6.3 Polarizačný odpor	32
4.7 Odpor prenosu náboja	33
4.8 Difúzia	34
4.9 Kapacita pokrytia	35
4.9.1 Element konštantnej fázy a virtuálna cievka	35
4.10 Bežné modely ekvivalentných obvodov	35

4.10.1	Čistá kapacita pokrytia	36
4.10.2	Zjednodušené Randlesove cely	38
4.11	EIS pre pokryté kovy	38
4.11.1	Prehľad modelovania	39
4.12	Kramersove-Kröningove vzťahy	40
5	Elektrónové mikroskopy	41
5.1	Transmisný elektrónový mikroskop	41
5.1.1	Princíp transmisného elektrónového mikroskopu	42
5.1.2	Inštrumentácia TEM	42
5.1.3	Aplikácie - elektrónová difrakcia	43
5.1.4	Príprava vzoriek	45
5.2	Rastrovací elektrónový mikroskop	45
5.2.1	Princíp rastrovacieho elektrónového mikroskopu	45
5.2.2	Inštrumentácia SEM	46
5.2.3	Zväčšenie	47
5.2.4	Aplikácie	48
5.2.5	Príprava vzoriek	48
6	Hmotnostné prírastky	50
7	Výsledky zo SEM a TEM	53
7.1	TEM	53
7.2	SEM	54
8	Výsledky z EIS	57
9	Záver	63

Úvod

Zirkóniové zliatiny sú základným štruktúrnym materiálom v jadrových reaktoroch chladených vodou. Zirkónium má veľmi užitočné vlastnosti pre aplikácie v jadrových zariadeniach kvôli nízkej absorpcii neutrónov, avšak má aj nevýhody, a to hlavne: povrch zirkónia reaguje s prúdom vody a počas tejto reakcie povrch oxiduje, a produkuje vodíkový plyn, ktorý čiastočne difunduje do zliatiny. Zirkóniové zliatiny sa kyslíkom alebo vodíkom menia a stávajú sa mechanicky slabšie ako pôvodný materiál. Preto je potrebné rast oxidu zirkoničitého obmedziť, a tak ochrániť zirkóniovú zliatinu pred poškodením. Jedným z úspešných spôsobov ako tak urobiť je pokryť zirkóniovú zliatinu ochrannou vrstvou - PCD a CrAlSiN.

Diamant má vysokú tepelnú vodivosť a nízku chemickú reaktivnosť. Jeho sp^3 fáza je kubická, kde uhlíky sú spojené silnou kovalentnou väzbou, zatiaľ čo v sp^2 fáze sú uhlíky spojené rôznymi σ a π väzbami v hexagonálnej sústave.

Zliatina CrAlSiN sa v skutočnosti používa na pokrývanie nástrojov na obrábanie kovov kvôli vysokej tvrdosti, dobre tepelnej stabilite a vynikajúcej odolnosti voči korózii: kremík v zliatine má za následok, že difúzne cesty pre kyslík sa predlžia.

Táto práca je zameraná na štúdium korózneho procesu Zr zliatiny ZIRLO po pokrytí polykryštalickou diamantovou vrstvou a/alebo CrAlSiN po oxidácii horúcou parou (simulácia podmienok v jadrovom reaktore). Boli prevedené fyzikálno-chemické experimenty na zistenie elektrických vlastností oxidu zirkoničitého a tiež meranie na rastrovom a transmisnom elektrickom mikroskope na zistenie zmien morfológie a štruktúry povrchovej vrstvy.

K dispozícii boli vzorky, ktoré podstúpili oxidáciu horúcou parou o $400\text{ }^\circ\text{C}$ a/alebo $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pokryté PCD, CrAlSiN a ich kombináciou. Pre porovnanie boli k dispozícii aj vzorky nepokrytej trubky ZIRLO.

Kapitola 1

Zirkóniové zliatiny

Vývoj metalurgie zirkónia je podstatný pre jadrový priemysel, pretože zirkónium je považované za overený štruktúrny materiál hlavne kvôli jedinečnej kombinácii dobrej odolnosti voči korózii vo vode blízko 300 °C a nízkopriepustnému prierezu tepelných neutrónov. Z historického hľadiska sa pri prvotných konštrukciách jadrových reaktorov zvažovali rôzne kovové materiály ako obloženie jadrového paliva, avšak museli spĺňať viaceré dôležité kritéria: dlhodobá dobrá odolnosť voči korózii pri vysokých teplotách, pričom si materiál zachová svoju integritu v prostredí s intenzívnym žiarením a nebude absorbovať neutróny potrebné na jadrové reakcie. Ďalej musela byť uvažovaná dostatočná dostupnosť takéhoto kovu za rozumnú cenu. Kovy ako nerezová oceľ, berýlium a hliník boli ihneď vylúčené kvôli rôznym nevýhodám. Zirkónium sa spočiatku tiež nepovažovalo za vhodný materiál, pretože bolo drahé a nebolo ho dostatočné množstvo. Prvotné testy so zirkóniom ukázali, že absorboval tepelné neutróny potrebné na štiepny proces. Takisto bolo neskôr zistené, že prirodzene sa vyskytujúce zirkónium obsahuje 2% hafnia, kvôli ktorému má zirkónium vysoký absorpčný prierez pre neutróny. Po odstránení hafnia zo zirkónia na MIT bolo pozorované, že zirkónium vo svojej čistej forme preukazuje absorpciu iba malého počtu neutrónov. Tento objav bol rozhodujúci vo výbere hlavného štruktúrneho materiálu na obloženie jadrového paliva. Aj keď bolo zirkónium vybrané ako hlavný materiál pre jadrový obal, žiadne bližšie technické špecifikácie neboli známe, jedine, že materiál musí byť najčistejší možný a čo najpevnější bez toho, aby sa zvýšila tvrdosť. Počas korózných testov bolo objavené, že čisté zirkónium má nižšiu odolnosť voči oxidácii ako Zr kryštál s nečistotami. Prvky ako železo, nikel a chróm boli diskutované ako užitočné prvky, kvôli ktorým malo zirkónium väčšiu koróznou odolnosť, preto sa začali vyrábať zliatiny Zr na jadrový obal. Je vysoko pravdepodobné, že použitie zirkóniových zliatín v jadrovom priemysle zostane dominantné [34].

1.1 Druhy zirkóniových zliatín

Pôvodne vznikli dve hlavné skupiny zliatin so zirkóniovým základom [1]:

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

Korózia týchto zliatin sa dá charakterizovať na základne obsahujúcich prvkov v zliatine, ale tiež na spôsobe výroby a type reaktoru [1].

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].

1.1.2 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 zirkóniový základ a obsahuje 1% nióbu s kyslíkom [1]. Vo všeobecnosti, zliatiny s niómom, ako E110, M5 a ZIRLO, majú väčšiu odolnosť proti korózii ako zliatiny Zircaloy [1].

1.2 Aplikácie zirkóniových zliatin

V súčasnosti existujú dva typy reaktorov, ktoré sú chladené vodou. V jednom je celé jadro reaktoru uzavreté vo veľkej nádobe, v ktorej je jedna tekutina, obyčajne voda ako médium na prenos tepla aj neutrónový moderátor. Takýto typ reaktora je založený na tlakovodnom (PWR¹) a varnom (BWR²) koncepte reaktora, kde je zirkónium použité ako obloženie palivových peliet z oxidu uranítoho. V druhom type reaktora je tlaková nádoba nahradená veľkým množstvom trubíc, kde každá prepravuje ľahkú alebo ťažkú ochladzujúcu vodu cez palivové prvky. Tieto tlakové trubice prechádzajú cez kalandriu, kde sa nachádza studená, ťažká voda ako moderátor. Tlaková trubica je oddelená od kalandrie plynovou medzerou, ktorá izoluje moderátor od horúcej vody (chladič). Reaktory, ktoré operujú na tejto báze sa nazývajú tlakovodné ťažkou vodou chladené reaktory - CANDU-PHW³ a varné ľahkou vodou chladené reaktory - CANDU-BLW⁴ a britský varný ťažkovodný reaktor SGHWR⁵ [34].

Obloženie jadrového paliva sú trubky s tenkou hrúbkou (0,4 – 0,8 mm) a podliehajú komplexnej postupnosti heterogénnych napätí alebo tlakov počas ich operačného života, čo činí 15 000 až 30 000 hodín. Tieto trubice v reaktoroch tiež plne podliehajú tlaku a teplote (200-300 °C) vody, preto musia mať veľmi vysokú integritu [34].

1.3 Korózia zirkóniových zliatin

Korózia je hlavným mechanizmom degradácie zirkóniových zliatin, ktorý obmedzuje životnosť palivových trubiek v jadrovom reaktore, pretože pri kontakte s chladiacou tekutinou - vodou - zirkóniové materiály oxidujú a absorbujú vodík, čím sa stávajú krehkejšie. Korózia zirkóniových zliatin vo vodnom prostredí je hlavne spojená s oxidáciou zirkónia kyslíkom z chladiaceho prostredia, ktorý bol rozpustený alebo produkovaný vodnou radiolýzou. Malé množstvo kyslíka sa môže rozpustiť v kove, ale pri

¹z angličtiny Pressurized Water Reactor - tlakovodný reaktor.

²z angličtiny Boiling Water Reactor / varný reaktor.

³z angličtiny Canada Deuterium-Uranium Pressurized Heavy Water.

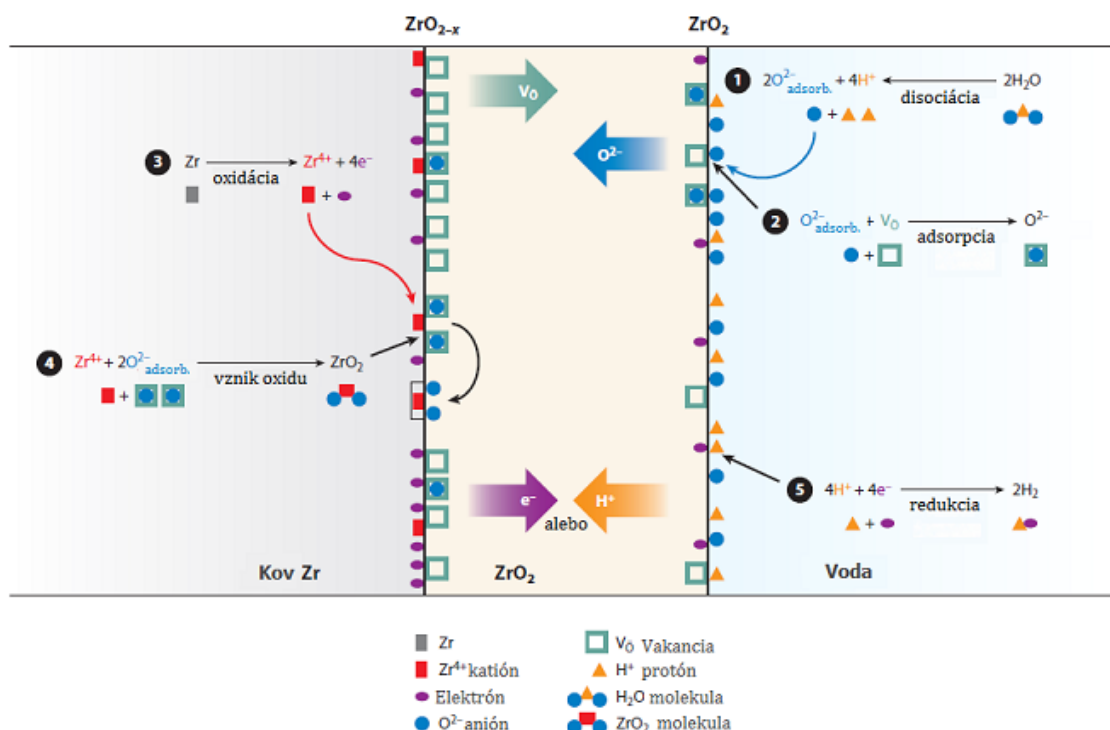
⁴z angličtiny Canada Deuterium-Uranium Boiling Light Water.

⁵z angličtiny Steam Generating Heavy Water Reactor.

dosiahnutí termodynamického rozpustného limitu sa na povrchu kovu vytvorí oxid zirkónia ZrO_2 . Zirkóniové materiály majú hneď pri výrobe na povrchu tenkú vrstvu oxidu o hrúbke 2-5 nm za normálnych podmienok [14]. Korózna rovnica pre zirkónium vo vode je.



Z pravej strany rovnice je vidieť, že pri kontakte zirkónia 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 zirkónia závisí na kinetike difúzie kyslíka cez túto vrstvu a je charakterizovaný veľkým počtom defektov - trhlinami a pórmí [14]. Na obrázku 1.1 je znázornená schéma oxidačného procesu v prítomnosti ochranej vrstvy oxidu [15].



Obr. 1.1: Schéma korózneho procesu v zirkóniových zliatinách

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 zirkónia a vzniká nový oxid zirkoničitý. 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 [15].

1.4 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 je interakcia radikálov určená kinetickými rovnicami radiačnej chémie a hlavné reakcie sú riadené správaním sa radikálov H, OH, O a molekulami H₂O, H₂, O₂, H₂O₂. 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 [16].

1.5 Hranica oxidačného média a oxidovej vrstvy

Popri kyslíku O₂, základné molekuly, ktoré riadia tempo vstupu kyslíka do vnútra oxidovej vrstvy sú H₂O, H₂, H₂O₂. 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 [16].

Efektívnosť povrchovej disociácie kyslíkových molekúl na časticových povrchoch, ktoré nesú Fe, Ni, Cr je oveľa vyššia ako efektívnosť disociácie na povrchu Zry-2. Takýto katalytický efekt môže zvýšiť rýchlosť korózie a zároveň redukovať tempo vstupu vodíka do kovu cez oxid zirkónia [17].

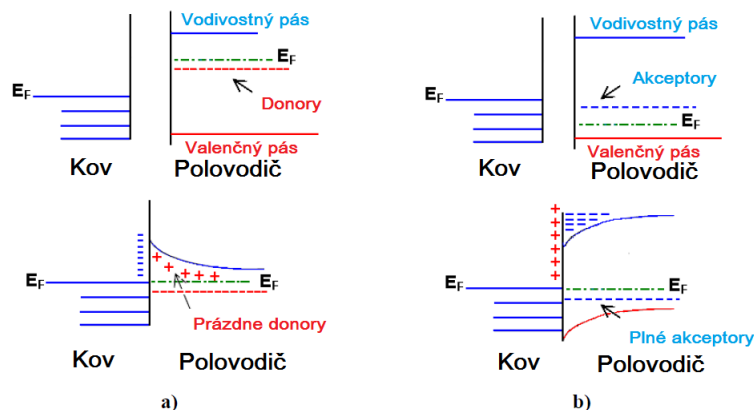
1.6 Transportné procesy v oxide

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 zirkóniový 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. 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. Pre zirkóniové zliatiny je mobilita kyslíkových atómov vyššia ako atómov zirkónia 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. 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, katióny a elektróny. Elektrické pole a gradienty chemických potenciálov značne komplikujú tento prenos [16]. Treba poznamenať, že elektrické vlastnosti oxidu zirkónia, 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. 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.

1.7 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 nezhoduje 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 1.2 sú znázornené schémy nastolenia rovnováhy po kontakte medzi kovom a polovodičom [16].



Obr. 1.2: Schéma rozhrania kov/polovodič

Potom nastane v oblasti kontaktu rozdiel potenciálov spôsobený redistribúciou náboja. Podstata vytvoreného elektrického pol'a závisí od typu polovodiča ZrO_2 a môže podstatne ovplyvniť transport iónov

cez toto rozhranie. Podľa [23] 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 [19]. Ďalej merné objemy na atóm zirkónia v kove a v oxide sú rozdielne, preto kryštalová 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 zirkónia. Tento proces môže byť jeden z fyzikálnych mechanizmov, ktorý je zodpovedný za vznik nodulárnej korózie [16].

Kapitola 2

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.

2.1 Preparácia polykryštalického diamantu

Metóda umožňujúca prípravu polykryštalických diamantových (PCD¹)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 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 [21].

2.2 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 [21]. 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

¹z angličtiny PolyCrystalline Diamond

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 elektrochémii a majú široké využitie, napr. na čistenie vody a detekciu organických znečisťovacích látok [21]. Nanokryštalické diamantové vrstvy sa skúmajú ako antikoročná ochrana jadrových palivových tyčí zo zirkóniových 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 [21].

2.3 Ochrana zirkóniových zliatin PCD

Normálna teplota, s ktorou sa operuje v jadrových reaktoroch je okolo 300 °C, ale v prípade nehody môže táto teplota vystúpiť na 800 °C [22]. Za takýchto podmienok nastávajú delaminácie oxidovej vrstvy, ktorá do tejto chvíle chránila zliatinu pred oxidáciou [20]. Ako už bolo spomínané, zirkóniové 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 zirkóniových 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 zirkóniové zliatiny bolo nanášaných už veľa ochranných vrstiev, avšak bez značného úspechu. Až pokrytie Zircaloy2 homogénnou polykryštalickou diamantovou vrstvou bolo podľa [23] úspešné a chránilo zliatinu pred nežiaducimi zmenami a procesmi počas expozície horúcej pare. Táto vrstva tiež zabraňuje reakcii medzi zirkóniom a vodou [21]. Pri skúmaní kapacitancie zliatiny ZIRLO v pokrytom stave PCD aj nepokrytom stave sa v [18] došlo k záveru, že povrchové vrstvy v oboch prípadoch vykazujú polovodičové 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 nanodiamantové vrstvy [18].

2.4 sp^2 a sp^3 hybridizácie uhlíka

Uhlík sa prirodzene vyskytuje vo viacerých formách s odlišnými fyzikálnymi vlastnosťami; existuje vo forme diamantu, grafitu a amorfného uhlíka. V posledných dekádach bolo objavených mnoho alotropov uhlíka: buckminsterfullerén v roku 1985, ktorý pozostáva zo 60 atómov uhlíka, uhlíkové nanotrúbky z roku 1991 a nakoniec monovrstva grafénu objavená v roku 2004. Alotropy uhlíka, ktoré sa pohybujú od diamantu cez amorfný uhlík až po fullerény, pokrývajú všetky možné dimenzie od 3D po 0D, vlastnosť, ktorá nebola pozorovaná pre iný prvok okrem uhlíka [29].

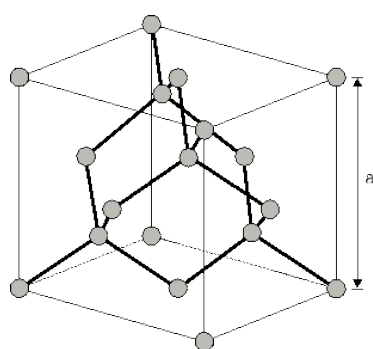
Široká diverzita uhlíkových zlúčenín a alotropov je spôsobená elektrónovou konfiguráciou uhlíka a schopnosťou vytvárať rôzne väzby. Uhlík je umiestnený v šiestej skupine v periodickej tabuľke prvkov, má teda 4 valenčné elektróny, ktoré sa môžu kovalentne viazať s inými prvkami. Dva z týchto elektrónov sú na s-orbitále, ďalšie dva na p-orbitále. Schopnosť uhlíka vytvárať mnoho alotropov a zlúčenín je dôsledok hybridizácie orbitálov, čo má za dôsledok rôzne formy väzby. Hybridizácia môže vo

všeobecnosti spôsobiť dva typy kovalentných väzieb okolo atómu: silná kovalentná σ väzba vytvorená prostredníctvom prekrývajúcich sa elektrónových oblakov okolo jadier a π väzba medzi prekrývajúcimi sa p-orbitálmi - slabšia väzba vytvorená delokalizovanými elektrónmi [29].

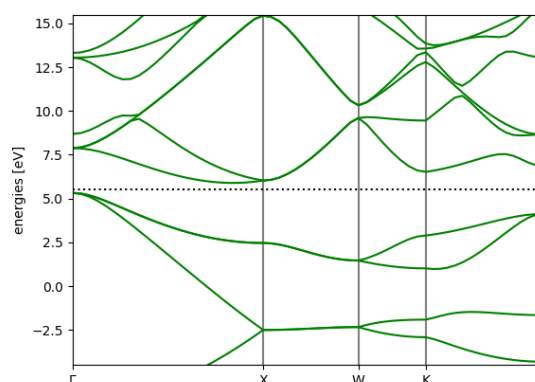
Obyčajne sa molekulárne orbitály viažu na rovnaký druh orbitálu. Dva s-orbitály alebo dva podobné p-orbitály sa navzájom spájajú antiväzobným alebo väzobným spôsobom v závislosti od znamienka orbitálu. Pre mnohé z atómov uhlíka spájanie molekulárnych orbitálov rovnakého druhu nehrá rolu. V skutočnosti vytvárajú väzby zmiešaním rôznych orbitálov, menovite p-orbitálov. Taktiež je možná zmes s-, p- a d-orbitálov, ale je menej dôležitá pre kombináciu samotných uhlíkových orbitálov. Atóm uhlíka obsahuje šesť elektrónov, ktoré zastávajú nasledujúcu elektrónovú konfiguráciu: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. V základnom stave sú vo vonkajšej šupke dva nespárované 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 [29].

Keď sa dva atómy uhlíka k sebe navzájom priblížia, jeden z elektrónov z s-orbitálu je excitovaný do p-orbitálu, čím sa vytvorí konfigurácia $(1s)^2(2s)^1(2p)_x^1(2p)_y^1(2p)_z^1$, čo vedie k hybridizácii. Možné sú tri typy hybridizácie v závislosti na tom, či sa s-orbitál zmieša s jedným, dvomi alebo tromi p-orbitálmi [29].

Zmiešaním s-orbitálu s tromi p-orbitálmi, konkrétne p_x , p_y a p_z , dôjde k vytvoreniu štyroch silných σ -väzieb známych ako sp^3 . Vytvoria sa štyri nové hybridné orbity. Smer orbitálov a tiež ťažisko sú určené špecifickými príspevkami p-orbitálov a s-orbitálu. Kombinácia hybridných orbitálov vytvára tetraedrálne zostavy so stredom hmotností v rohoch. Charakteristický uhol medzi hybridnými orbitálmi v sp^3 konštrukcii je 109,5 stupňa [30]. Zostavením mnohých rôznych sp^3 -hybridizovaných atómov uhlíka do jedného kryštálu sa dosiahne typická diamantová štruktúra - obrázok 2.1a. Kvôli trojrozmernej štruktúre sp^3 je väzbová sila medzi susednými atómami uhlíka rovnaká pre každý atóm a veľmi silná. V diamante je zodpovedná za mimoriadnu mechanickú tvrdosť vo všetkých troch smeroch, tribologické vlastnosti a fakt, že je to elektrický izolátor - odpovedajúca pásová štruktúra odhaľuje široký zakázaný pás - 5 eV - obrázok 2.1b. Transparentný vzhľad diamantu zodpovedá skutočnosti, že elektróny nemôžu byť excitované z valenčného pásu do vodivostného s vlnovou dĺžkou zo spektra viditeľného svetla [30].



(a) Kryštálová štruktúra diamantu.

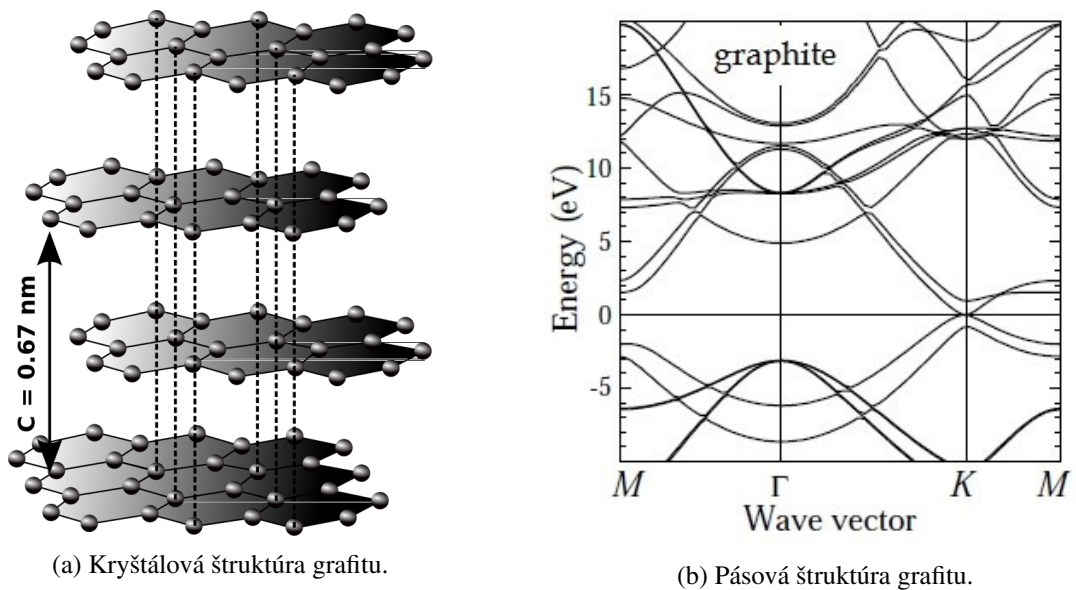


(b) Pásová štruktúra diamantu.

Obr. 2.1: Kryštálová a pásová štruktúra diamantu.

sp^2 -hybridizácia je kombináciou jedného s-orbitálu iba s dvomi p-orbitálmi, konkrétne p_x a p_y . Prispeievajú spolu k rovinatej zostave s charakteristickým uhlom 120 stupňov medzi hybridnými orbitálmi,

ktoré tvoria tri silné σ -väzby. Ďalší p_z -orbitál je kolmý na sp^2 -hybridný orbitál a tvorí slabú π -väzbu. Typickým príkladom sp^2 -hybridizovanej kryštalickej štruktúry je grafit. Skladá sa z paralelných uhlíkových vrstiev - obrázok 2.2a. 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 napríklad v ceruzkách. Pásová štruktúra grafitu z obrázku 2.2b 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 pásu do vodivostného nezávisle od vlnovej dĺžky, takže grafit je veľmi dobrý elektrický vodič a je nepriehľadný [30].



Obr. 2.2: Kryštálová a pásová štruktúra grafitu.

Amorfny uhlík a tetrahedrálly amorfny uhlík pozostávajú z kombinácie sp^2 a sp^3 hybridizovaných väzieb v rámci svojich neusporiadaných štruktúr.

Kapitola 3

Zliatina CrAlSiN

Nanokompozity a multivrstvy ako skupina ochranných pokrytí s jedinečnými vlastnosťami je zaujímavá trieda materiálov pre tenké filmy posledné tri desaťročia.

Tenké pokrytia založené na báze nitridu chromitého sú považované za alternatívu za extrémne tvrdé pokrytia nitridu titanu. Priemyselné aplikácie CrN pokrytí využívajú to, že táto štruktúra je odolná voči opotrebovaniu, navyše má veľmi dobré vlastnosti čo sa týka tvrdosti. To všetko má za dôsledok výbornú odolnosť voči korózii a termálnu stabilitu. V bežnom živote sa CrN používa ako pokrytie pre špeciálne nástroje pre automobilový priemysel, posuvné časti alebo lisovacie formy.

Je známe, že sa na pokrytie zirkóniových trubiek pre jadrovú energetiku používajú vrstvy chrómu alebo zliatiny, ktorých je chróm súčasťou. Zliatina CrAlSiN sa naopak používa v každodennom živote napríklad ako pokrytie pre vrtáky kvôli svojej tvrdosti, tribologickým vlastnostiam a odolnosti voči korózii pri vysokých teplotách. Posledné kritérium je hlavným dôvodom, prečo je táto zliatina atraktívna pre pokrytie zirkóniových trubiek pre jadrové reaktory.

Vlastnosti a výkon CrAlSiN sú vo veľkej miere závislé na obsahu kremíku v zliatine [24].

Benefity mikroštruktúry nanokompozitu nitrídových pokrytí boli diskutované v mnohých ohľadoch. Avšak, nanokompozit vytvorený s nanokryštalickou a amorfnou štruktúrou vytvára priestor na prehodnotenie tepelnej stability, zahrňujúc fázový prechod a odolnosť voči oxidácii. Zakomponovanie kremíku do CrAlN vrstvy môže značne potlačiť stĺpcový rast zŕn, to znamená, že dochádza k zhutňovaniu štruktúry kvôli znižujúcej sa veľkosti zŕn. Dôsledkom stĺpcovej štruktúry je možná difúzia dusíka von zo zliatiny a naopak, difúzia kyslíka do zliatiny. Naproti tomu, jemnozrnná zhustená štruktúra tieto difúzne cesty účinne predlžuje, čoho dôsledkom je lepšia odolnosť voči oxidácii. Nanokompozity tvorené nitrídovými povlakmi dotovanými Si majú preto priaznivý vplyv na oxidačnú odolnosť [24]

Zliatina CrAlSiN bola deponovaná na ZIRLO za použitia komerčne dostupnej metódy PVD¹ - Fyzická depozícia z plynnej fázy. Zloženie nitrídov v zliatine je nasledujúci: 36,5% nitríd hlinitý, 4,8% nitríd kremičitý a 58,7% nitríd chromitý. Hrúbka vrstvy bola 2 μm a pokrytá bola len vonkajšia plocha vzorky. Maximálna rozpustnosť hliníka v štruktúre $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ je zvyčajne limitovaná hodnotou 0,6-0,8 predtým, ako sa vytvorí wurtzitová štruktúra nitridu hlinitého.

Dopovanie CrAlN štruktúry kremíkom ovplyvňuje v značnej miere veľkosť zŕn a mechanické vlastnosti zliatiny. V štvorzložkovej štruktúre CrAlSiN sa zvykne kremík segregovať pozdĺž hraníc zŕn ako amorfná zlúčenina Si_xN_y . Tento jav vedie na nanokompozitnú štruktúru, následkom čoho je zvýšená odolnosť voči oxidácii [24].

U zliatiny CrAlSiN bola zistená lepšia korózná odolnosť ako pre zliatinu CrAlN. Takisto má zliatina CrAlSiN výbornú tepelnú stabilitu s kubickými nitrídmi pozorovanými pri teplote do 1300 °C. Kvôli

¹z angličtiny Physical Vapour Deposition

prirodzene sa vyskytujúcej povrchovej oxidovej vrstve je difúzia kyslíka smerom k zliatine zirkónia obmedzená, čo vedie k nižším hmotnostným prírastkom počas izotermálnych testov [25].

Kapitola 4

Elektrochemická impedančná spektroskopia

4.1 Definícia impedancie, koncept komplexnej impedancie

Koncept elektrického odporu je vo všeobecnosti známy. Je to schopnosť elementu v elektrickom obvode klásť odpor elektrickému prúdu. Ohmov zákon podľa rovnice 4.1 definuje odpor ako podiel medzi napätím U a prúdom I :

$$R = \frac{U}{I}. \quad (4.1)$$

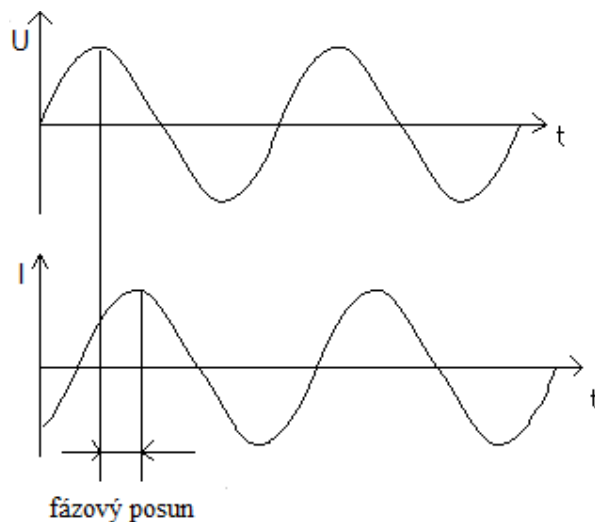
Kým tento vzťah je veľmi dobre známy, jeho použitie je limitované iba na jeden element elektrického obvodu - ideálny rezistor. Ideálny rezistor má niekoľko zjednodušujúcich vlastností [3]:

- spĺňa Ohmov zákon pre všetky hodnoty prúdu a napätia,
- hodnota jeho odporu je nezávislá na frekvencii a
- signály striedavého prúdu a napätia cez rezistor sú jeden s druhým vo fáze.

Avšak, v reálnom svete existujú prvky v obvode, ktoré vykazujú oveľa komplexnejšie správanie. Tieto prvky nás nútia upustiť od jednoduchého konceptu odporu a, v ich prípade, používať impedanciu, všeobecnejší obvodový parameter. Podobne ako odpor, impedancia je veličinou, ktorá popisuje schopnosť obvodu klásť odpor toku elektrického prúdu, ale oproti odporu nie je limitovaná vyššie zmienenými zjednodušujúcimi podmienkami.

Pri elektrochemickej impedancii sa zvyčajne aplikuje striedavé napätie a meria sa prúd, ktorý prechádza cez celú. Táto metóda predpokladá, že napätie má sinusoidálny charakter, a to má za následok, že odpoveďou naň bude striedavý prúd tiež s periodickým charakterom. Tento signál prúdu môže byť analyzovaný ako suma sinusoidálnych funkcií (Fourierov rad)[3].

Elektrochemická impedancia sa normálne meria pri použití malého budiaceho signálu, a to preto, že odpoveď cely je pseudolineárny. V lineárnom (alebo pseudolineárnom) systéme, odpoveď prúdu na sinusoidálne napätie bude sinusoida s rovnakou frekvenciou ako má napätie, ale s posunutou fázou v čase - obrázok 4.1 [3].



Obr. 4.1: Sinusoidálna odpoveď prúdu v lineárnom systéme.

Excitovaný signál, vyjadrený ako funkcia času, má formu

$$U_t = A \sin(\omega t), \quad (4.2)$$

kde U_t je napätie v čase, A je amplitúda signálu a ω je radiálna frekvencia. Vzťah medzi radiálnou frekvenciou (rad.s^{-1}) a frekvenciou f (Hz) je:

$$\omega = 2\pi f. \quad (4.3)$$

V lineárnom systéme je odpoveďou prúdový signál s rovnakou frekvenciou ako napätie, ale s posunutou fázou a takisto s inou amplitúdou:

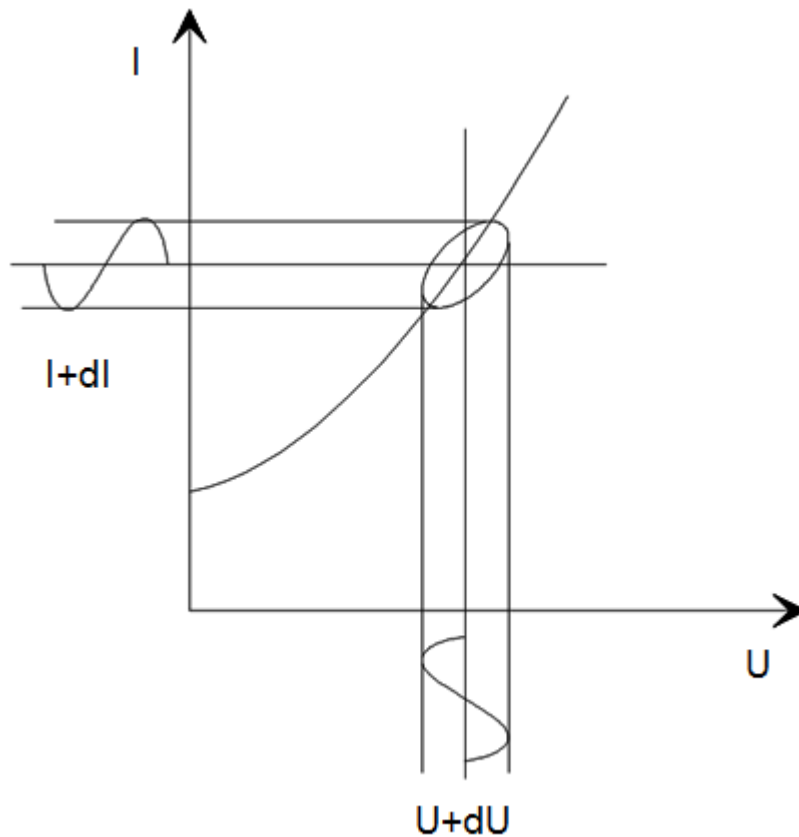
$$I_t = B \sin(\omega t + \phi), \quad (4.4)$$

Analogický výraz k Ohmovmu zákonu, ktorý umožňuje výpočet impedancie systému potom je:

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{A \sin(\omega t)}{B \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}. \quad (4.5)$$

Impedancia je teda vyjadrená pomocou amplitúdy Z_0 a fázového posunu ϕ .

Ak bude na osi x vynesенý signál $U(t)$ a sinusoidálna odpoveď $I(t)$ na osi y, výsledkom je ovál, vid' obrázok 4.2. Tento ovál je známy ako Lissajousov obrazec. Predtým ako boli dostupné moderné prístroje na meranie elektrochemickej impedančnej spektroskopie, analýza Lissajousovho obrazca na obrazovke osciloskopu bola najbežnejšou metódou merania impedancie [4].



Obr. 4.2: Pôvod Lissajousovho obrazca.

S Eulerovým vzťahom

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \sin(\phi) \quad (4.6)$$

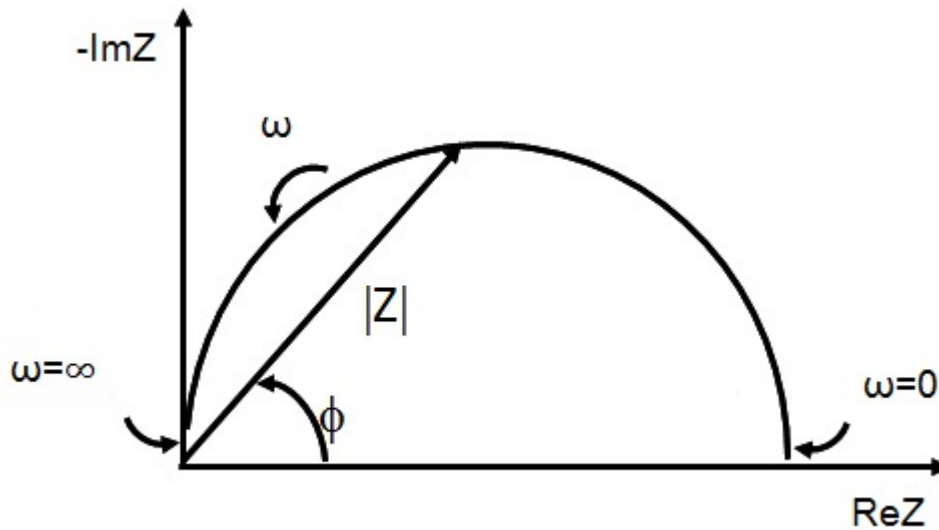
je možné vyjadriť impedanciu ako komplexnú funkciu. Napätie je potom popísané ako $U_t = A \exp(j\omega t)$ a odpoveď prúdu ako $I_t = B \exp(j\omega t - \phi)$. Podľa rovnice 4.5 je potom impedancia reprezentovaná ako komplexné číslo,

$$Z(\omega) = \frac{U_t}{I_t} = Z_0(\cos(\phi) + j \sin(\phi)). \quad (4.7)$$

4.2 Zobrazenie dát

Podľa rovnice 4.7 je $Z(\omega)$ zložená z reálnej a imaginárnej časti. Ak je reálna časť v grafe vykreslená na osi x a imaginárna na osi y, dostaneme Nyquistov graf - obrázok 4.3. Je potrebné poznamenať, že na tomto grafe je na osi y vyznačená záporná imaginárna časť a každý bod Nyquistovho grafu je impedancia pre jednu určitú frekvenciu. Na obrázku 4.3 sú nízke frekvencie na pravej strane grafu a vyššie frekvencie na ľavej strane.

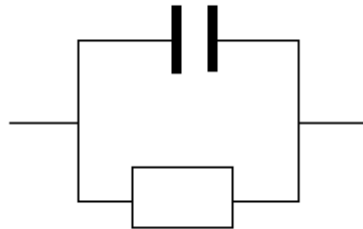
Na Nyquistovom grafe môže byť frekvencia reprezentovaná ako vektor o veľkosti $|Z|$. Uhol medzi týmto vektorom a osou x, bežne známy ako fázový uhol, je $\phi = \arg(Z)$ [5].



Obr. 4.3: Nyquistov graf s vektorom impedancie.

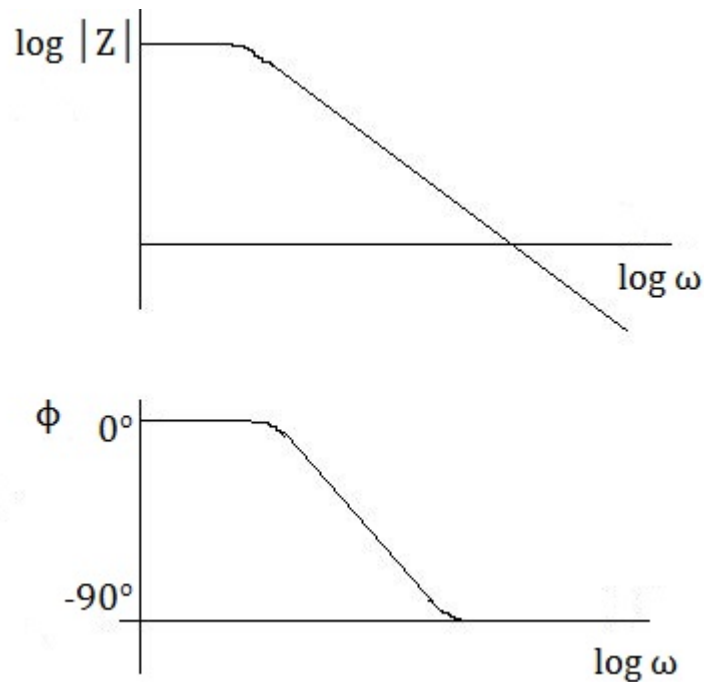
Nyquistov graf má ale jeden veľký nedostatok: z grafu nie je možné zistiť aká frekvencia bola použitá pre daný bod.

Na obrázku 4.3 je Nyquistov graf dôsledkom elektrického obvodu, ktorý je znázornený na obrázku 4.4. Polkruh je charakteristický pre jednu časovú konštantu, avšak grafy elektrochemickej impedancie často obsahujú viacej polkruhov a iba časť polkruhu je zobrazená.



Obr. 4.4: Jednoduchý ekvivalentný obvod s jednou časovou konštantou.

Ďalší obľúbený spôsob zobrazenia dát je Bodeho graf. Na tomto grafe sa nachádza jednak veľkosť impedancie alebo logaritmus veľkosti impedancie a fázový uhol na osi y v závislosti na logaritme frekvencie, ktorý sa nachádza na osi x. Bodeho graf elektrického obvodu na obrázku 4.4 je zobrazený na obrázku 4.5. Narozdiel od Nyquistovho grafu, Bodeho graf dáva informácie o jednotlivých frekvenciách [5].



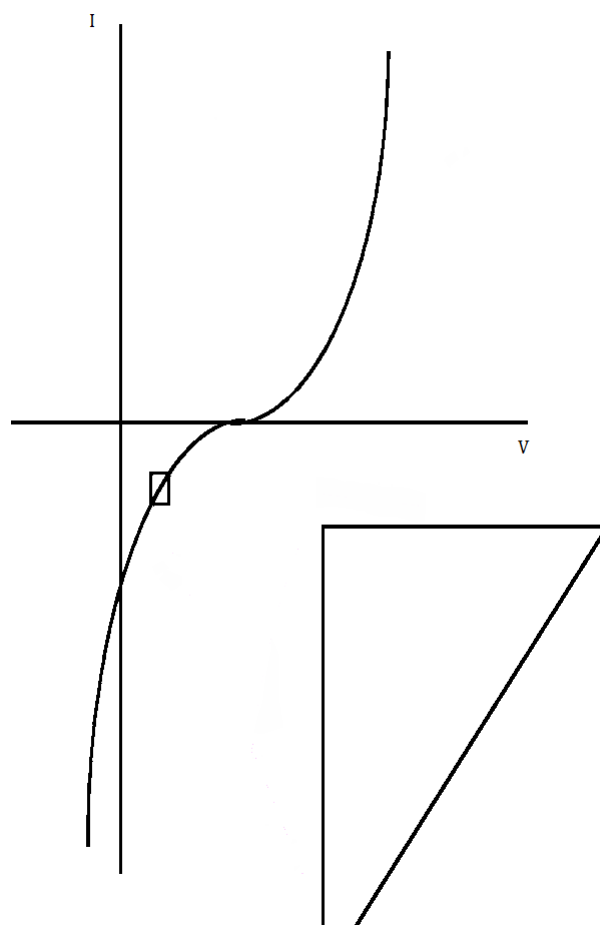
Obr. 4.5: Bodeov graf pre jednu časovú konštantu.

4.3 Linearita elektrochemických systémov

V teórii elektrických obvodov sa rozlišujú lineárne a nelineárne systémy (obvody). Impedančná analýza lineárnych obvodov je jednoduchšia ako analýza nelineárnych obvodov. Nasledujúca definícia lineárnych systémov je prebratá z [2]: Lineárny systém je ten, ktorý má dôležitú vlastnosť superpozície: Ak vstup pozostáva z váženého súčtu niekoľkých signálov, potom je výstupom jednoducho superpozícia, teda vážený súčet odpovedí systému na každý zo signálov. Matematicky, nech $y_1(t)$ je odpoveďou časovo spojitého systému na $x_1(t)$ a nech $y_2(t)$ je výstup odpovedajúci vstupu $x_2(t)$. Potom systém je lineárny, ak:

1. odpoveď na $x_1(t) + x_2(t)$ je $y_1(t) + y_2(t)$
2. odpoveď na $ax_1(t)$ je $ay_1(t)$...

V prípade elektrochemickej cely je vstup napätie a výstup je prúd. Elektrochemické cely nie sú lineárne - zdvojnásobenie napätia nemusí zdvojnásobiť prúd. Avšak, obrázok 4.6 znázorňuje ako elektrochemický systém môže byť pseudolineárny. Pri pohľade na malú časť voltampérovej krivky sa zdá byť lineárna.



Obr. 4.6: Voltampérová krivka ukazujúca pseudolinearitu.

V normálnej elektrochemickej praxi sa aplikujú malé striedavé napätia na celu, asi 1 až 10 mV. S takýmto malým počiatočným signálom je systém pseudolineárny, pričom zvyšný nelineárny priebeh odpovedajúci jednosmernému napätiu nie je viditeľný. Dôvod je ten, že sa meria prúd pri budiacej frekvencii. Ak je systém nelineárny, odpoveď prúdu bude obsahovať harmonické kmity budiacej frekvencie. Harmonická frekvencia je frekvencia rovná celočíselnému násobku základnej frekvencie. Napríklad, druhá harmonická frekvencia je dvojnásobok základnej frekvencie atď. Lineárne systémy by nemali generovať harmonické frekvencie, takže prítomnosť alebo absencia významných harmonických frekvencií dovoľuje určiť linearitu systému [7].

4.3.1 Stabilné systémy

Meranie spektier elektrochemickej impedančnej spektroskopie trvá určitý čas (často niekoľko hodín) a meraný systém musí byť v stabilnom stave počas celého merania. Bežnou príčinou problémov pri meraní EIS spektier a ich analýze je kolísavosť v meraných systémoch. V praxi môže byť obtiažne dosiahnuť stabilný stav, pretože cela sa môže meniť adsorpciou nečistôt z roztoku, rastom oxidovej vrstvy, vytvorením produktov reakcie v roztoku, degradáciou pokrytia alebo teplotnými zmenami apod. Preto nástroje štandardnej EIS analýzy môžu dávať veľmi nepresné výsledky pre systém, ktorý nie je v stabilnom stave [6].

4.4 Elementy elektrického obvodu

Namerané údaje z EIS sa bežne analyzujú tak, že sa vytvorí ekvivalentný model elektrického obvodu. Väčšina prvkov v tomto modeli sú bežné elektrické elementy, ako rezistor, kondenzátor a cievka. Napríklad, väčšina modelov obsahuje rezistor, ktorý reprezentuje odpor roztoku v cele. Znalosť impedancie štandardných obvodových prvkov je preto užitočná. V tabuľke 4.1 sa nachádza zoznam najbežnejších prvkov obvodu, rovnice, ktoré popisujú jednotlivé voltampérové vzťahy a impedancia prvkov [8].

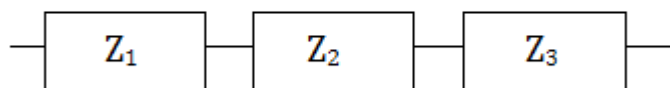
Prvok	VA rovnica	Impedancia
Rezistor	$U = RI$	$Z = R$
Cievka	$U = L \frac{dI}{dt}$	$Z = j\omega L$
Kondenzátor	$I = C \frac{dU}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Tabuľka 4.1: Najbežnejšie prvky elektrického obvodu.

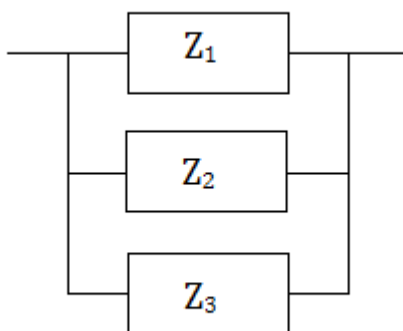
Je dobré si všimnúť, že impedancia rezistora je nezávislá na frekvencii a nemá imaginárnu časť. Kvôli tomu, že impedancia má iba reálnu zložku, prúd cez rezistor ostáva vo fáze s napätím. Impedancia cievky s frekvenciou narastá a cievky majú jedine imaginárnu zložku impedancie, preto prúd prechádzajúci cievkou je fázovo posunutý o -90° oproti napätiu. Závislosť impedancie na frekvencii v prípade kondenzátoru je opačná ako pri cievke. Impedancia kondenzátoru s frekvenciou klesá. Kondenzátor má tiež iba imaginárnu zložku impedancie a prúd prechádzajúci cez kondenzátor je posunutý o 90° vzhľadom k napätiu [8].

4.5 Sériové a paralelné kombinácie prvkov obvodu

Iba pár elektrochemických ciel môže byť modelovaných použitím ekvivalentného obvodu s jedným elektrickým prvkom. Často je to ale naopak a EIS modely zvyčajne pozostávajú z množstva prvkov v obvode a vyskytujú sa obe - sériové aj paralelné zapojenia, zobrazené v uvedenom poradí na obrázku 4.7 a 4.8 [9].



Obr. 4.7: Sériové zapojenie.



Obr. 4.8: Paralelné zapojenie.

Pre prvky, ktoré majú lineárnu impedanciu a sú zapojené v sérii je možné impedanciu obvodu vypočítať pomocou rovnice 4.8

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3, \quad (4.8)$$

a pre tie isté prvky zapojené paralelne sa impedancia ekvivalentného obvodu vypočíta vzťahom 4.9

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3}, \quad (4.9)$$

4.6 Fyzikálna elektrochémia a elementy ekvivalentného obvodu

4.6.1 Odpor elektrolytu

Odpor roztoku je značný faktor pre impedanciu elektrochemickej cely. Moderné trojelektrodové potenciostaty kompenzujú odpor roztoku medzi pomocnou a referenčnou elektródou, avšak je potrebné uvažovať akýkoľvek druh odporu medzi referenčnou a pracovnou elektródou pri modelovaní elektrochemickej cely. Odpor iónového roztoku závisí na koncentrácii a type iónov, teplote a geometrii oblasti cez ktorú prechádza prúd. V ohraničenej oblasti s plochou A , dĺžkou l , cez ktorú preteká prúd je odpor definovaný pomocou vzťahu 4.10 [10]:

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad (4.10)$$

kde ρ je rezistivita roztoku. Bežnejšie používaná je konduktivita κ definovaná ako obrátená hodnota rezistivity

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (4.11)$$

S použitím rovnice 4.10:

$$R = \frac{l}{\kappa A}, \quad (4.12)$$

z čoho vyplýva

$$\kappa = \frac{l}{RA}. \quad (4.13)$$

V štandardných chemických príručkách je často uvedená konduktivita pre určité roztoky. Pre ostatné roztoky je možné konduktivitu vypočítať z mernej iónovej vodivosti. Jednotkou konduktivity je Siemens na meter $S\ m^{-1}$, kde Siemens je obrátená hodnota ohmu.

Nanešťastie, väčšina elektrochemických nádob nemá rovnomerné rozdelenie prúdu v oblasti elektrolytu. Najväčší problém pri počítaní odporu roztoku je určiť kadiaľ prúd tečie a geometria elektrolytu, cez ktorý prúd tečie. Komplexná diskusia o postupoch používaných na výpočet praktických odporov z iónových vodivostí je ďaleko za rozsah tejto práce. Našťastie sa odpor roztoku zvyčajne nepočíta z iónovej vodivosti. Namiesto toho sa spočíta z nameraných dát modelovaním ekvivalentného obvodu [9].

4.6.2 Vodivosť dvovrstvy

Elektrická dvovrstva existuje na rozraní medzi elektródou a jej okolím - elektrolytom. Táto vrstva vzniká, keď sa ión z roztoku adsorbuje na povrchu elektródy. Nabitá elektróda je oddelená od náboja iónov izolačným priestorom, často na úrovni angstrémov. Tieto oddelené náboje tvoria kondenzátor, takže čistý kov ponorený do elektrolytu sa bude správať rovnako. Odhaduje sa, že na každý cm^2 elektródy prislúcha 20 až 60 μF , hoci vodivosť dvovrstvy závisí na mnohých iných premenných. Napätie na elektróde, teplota, koncentrácia iónov, typ iónov, oxidové vrstvy, adsorpcia nečistôt sú ďalšie faktory [10].

4.6.3 Polarizačný odpor

Vždy, keď napätie na elektróde nadobudne inú hodnotu, ako je rovnovážna, nastáva jav, ktorý sa nazýva *polarizácia* elektródy. Pokiaľ toto napätie prekročí určitú hodnotu, začne na povrchu polarizovanej elektródy dochádzať k chemickej reakcii. Medzi elektródami začne potom prechádzať prúd a jeho tok ovplyvňuje kinetika týchto chemických reakcií a difúzia reaktantov v oboch smeroch od elektródy.

V nádobách, kde elektróda podlieha rovnomernej korózii pri otvorenom okruhu, je potenciál otvoreného obvodu riadený rovnováhou medzi dvoma rôznymi elektrochemickými reakciami. Jedna z reakcií generuje katódový prúd a druhá generuje anódický prúd. Potenciál otvoreného obvodu sa ustáli na potenciáli, keď sú katódické a anódové prúdy rovnaké, označuje sa ako zmiešaný potenciál. Ak elektróda aktívne koroduje, hodnota prúdu pre ktorúkoľvek z reakcií je známa ako korózný prúd [10].

Pre dve, jednoduché, kineticky riadené reakcie, potenciál cely je spojený s prúdom podľa nasledujúcej rovnice:

$$I = I_c \left(e^{\frac{2,303(E-E_0)}{\beta_a}} - e^{\frac{-2,303(E-E_0)}{\beta_c}} \right), \quad (4.14)$$

kde

- I je prúd v nádobe, meraný v ampéroch A,
- I_c je korózný prúd v ampéroch A,
- E_o je potenciál otvoreného obvodu vo voltoch V,
- β_a beta koeficient anódy vo voltoch za dekádu,
- β_c beta koeficient katódy vo voltoch za dekádu.

Pri aplikovaní malého signálu dostaneme z rovnice 4.14 nasledovné:

$$I_c = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p}, \quad (4.15)$$

kde R_p je polarizačný odpor a ako z názvu je možné uhádnuť, polarizačný odpor sa správa ako rezistor.

Ak sú beta koeficienty, tiež označované ako Tafelove konštanty, známe, je možné vypočítať I_c z R_p použitím rovnice 4.15. Tiež I_c je možné použiť na vypočítanie rýchlosti korózie.

Parameter R_p bude rozvinutý do detailov neskôr.

4.7 Odpor prenosu náboja

Podobný odpor vzniká pri jedinej, kineticky riadnej elektrochemickej reakcii. V tomto prípade nejstuje zmiešaný potenciál, ale skôr jediná reakcia v rovnováhe.

Je vhodné uvažovať kovový substrát v kontakte s elektrolytom. Kov sa môže elektrolyticky rozpustiť do elektrolytu podľa:



Táto rovnica ukazuje, že elektróny vstúpia do kovu a kovové ióny difundujú do elektrolytu - dochádza k prenosu náboja a tento prenos má určitú rýchlosť, ktorá závisí na druhu reakcie, na teplote, koncentrácii produktov a potenciáli.

Všeobecný vzťah medzi potenciálom a prúdom (ktorý je priamo spojený s množstvom elektrónov a s prenosom náboja pomocou Faradayovho zákona) je [10]:

$$i = i_0 \left(\frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \right), \quad (4.16)$$

kde

- i_0 je výmenná prúdová hustota,
- C_O je koncentrácia oxidačného činidla na povrchu elektródy,
- C_O^* je koncentrácia oxidačného činidla v objeme,
- C_R je koncentrácia redukčného činidla na povrchu elektródy,
- η je prepätie $E_{app} - E_o$,
- F je Faradayova konštanta,
- T je teplota,

- R plynová konštanta,
- a rád reakcie,
- n počet elektrónov.

Keď koncentrácie v objeme a na povrchu elektródy sú rovnaké, potom platí $C_O = C_O^*$ a $C_R = C_R^*$. Rovnica 4.16 teda prejde na:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right), \quad (4.17)$$

Rovnica 4.17 sa nazýva Butlerova-Volmerova rovnica. Je možné ju použiť, keď polarizácia závisí jedine na kinetike prenosu náboja [10].

Keď prepätie η je veľmi malé a elektrochemický systém je v rovnováhe, výraz pre odpor prenosu náboja sa mení na:

$$R_{ct} = \frac{RT}{n F i_0} \quad (4.18)$$

Odtiaľto, ak je R_{ct} známe, je možné spočítať výmennú prúdovú hustotu i_0 .

4.8 Difúzia

Difúzia tiež môže vytvoriť impedanciu, nazývanú Warburgova impedancia. Pri vysokých frekvenciách Warburgova impedancia je malá, pretože reaktanty, ktoré difundujú, sa nemusia rýchlo pohybovať. Pri nízkych frekvenciách, reaktanty musia difundovať ďalej, čo zvyšuje Warburgovu impedanciu.

Rovnica pre "nekonečnú" Warburgovu impedanciu je:

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j). \quad (4.19)$$

Na Nyquistovom grafe sa Warburgova impedancia objavuje ako digonálna priamka pod uhlom 45° . V rovnici 4.19, je σ Warburgov koeficient definovaný ako:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right), \quad (4.20)$$

kde

- ω je radiálna frekvencia,
- D_O je difúzny koeficient oxidačného činidla,
- D_R je difúzny koeficient redukčného činidla,
- A je povrch elektródy,
- n počet elektrónov.

Táto forma Warburgovej impedancia je platná iba ak difúzna vrstva má nekonečnú hrúbku. Toto ale nie je ten prípad. Ak je difúzna vrstva ohraničená, impedancia sa pri nízkych frekvenciách nespráva podľa rovnice 4.19. Namiesto toho platí vzťah [10]:

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tan\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right). \quad (4.21)$$

V tejto rovnici je δ Nernstova hrúbka difúznej vrstvy a D je priemerná hodnota difúzneho koeficientu.

Táto všeobecnejšia rovnica sa nazýva "konečná" Warburgova rovnica. Pre vysoké frekvencie, kde $\omega \rightarrow \infty$ alebo pre nekonečnú hrúbku difúznej vrstvy, keď $\delta \rightarrow \infty$ platí $\tan\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right) \rightarrow 1$ a rovnica 4.19 sa zjednoduší na nekonečnú Warburgovu impedanciu. Niekedy sú tieto rovnice písané pre admitanciu.

4.9 Kapacita pokrytia

Kondenzátor sa vytvára medzi dvoma vodivými doskami, ktoré sú oddelené nevodivým prostredím, nazývaným dielektrikom. Hodnota kapacity závisí na veľkosti týchto dosiek, na ich vzdialenosti a na vlastnostiach daného dielektrika. Vzťah medzi spomenutými veličinami je:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}, \quad (4.22)$$

kde ε_0 je permitivita vákua, ε_r je dielektrická konštanta - relatívna elektrický permitivita, A je povrch dosky a d je vzdialenosť medzi doskami [10].

Zatiaľ čo je permitivita vákua fyzikálna konštantna, dielektrická konštanta závisí na materiáli. Tabuľka 4.2 obsahuje niektoré užitočné hodnoty ε_r .

Materiál	ε_r
vákuum	1
diamant	5-6
oxid zirkoničitý	23

Tabuľka 4.2: Typické dielektrické konštanty.

Kapacita pokrytého substrátu sa mení pri absorpcii vody. EIS sa môže použiť na meranie tejto zmeny.

4.9.1 Element konštantnej fázy a virtuálna cievka

Kondenzátor v EIS experimentoch sa často nespráva ideálne. Namiesto toho sa chová ako element konštantnej fázy definovaný nižšie.

Impedancia kondenzátora môže byť vyjadrená ako:

$$Z_{kond} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0}, \quad (4.23)$$

kde Y_0 je kapacita a α je exponent rovnajúci sa 1 pre kondenzátor.

Pre element konštantnej fázy je α menej ako jedna. "Dvojvrstvový kondenzátor" v reálnej cele sa často správa ako CPE¹ a nie ako kondenzátor. Podľa viacerých teórií je preto vhodné uvažovať α ako empirickú konštantu bez nejakého reálneho fyzikálneho základu [10].

4.10 Bežné modely ekvivalentných obvodov

V tejto časti budú ukázané niektoré z bežných modelov ekvivalentných obvodov. Tieto modely slúžia na interpretáciu EIS dát. Prvky, ktoré budú použité v nasledujúcich obvodoch sú popísané v tabuľke 4.3 spolu s admitanciou a impedanciou pre každý jeden element [13].

Veličiny W , O , Q znamenajú postupne nekonečnú Warburgovu impedanciu, konečnú Warburgovu impedanciu a element konštantnej fázy. Závislé premenné použité v týchto rovniciach sú R , C , L , Y_0 , B a α .

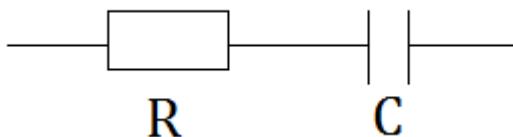
¹z angličtiny Constant Phase Element

Ekvivalentný prvok	Admitancia	Impedancia
R	$\frac{1}{R}$	R
C	$j\omega C$	$\frac{1}{j\omega C}$
L	$\frac{1}{j\omega L}$	$j\omega L$
W	$Y_o \sqrt{j\omega}$	$\frac{1}{Y_o \sqrt{j\omega}}$
O	$Y_o \sqrt{j\omega} \coth(B \sqrt{j\omega})$	$\frac{\tanh(B \sqrt{j\omega})}{Y_o \sqrt{j\omega}}$
Q	$Y_o (j\omega)^\alpha$	$\frac{1}{Y_o (j\omega)^\alpha}$

Tabuľka 4.3: Prvky obvodu použité v modeloch.

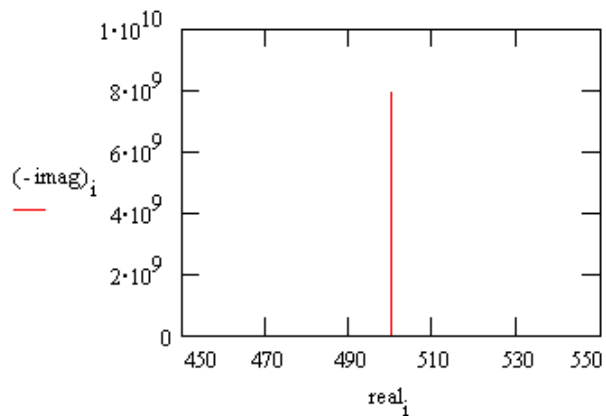
4.10.1 Čistá kapacita pokrytia

Kov pokrytý nepoškodeným pokrytím má vo všeobecnosti vysokú impedanciu. Ekvivalentný obvod pre takúto situáciu sa nachádza na obrázku 4.14



Obr. 4.9: Čistá kapacita pokrytia.

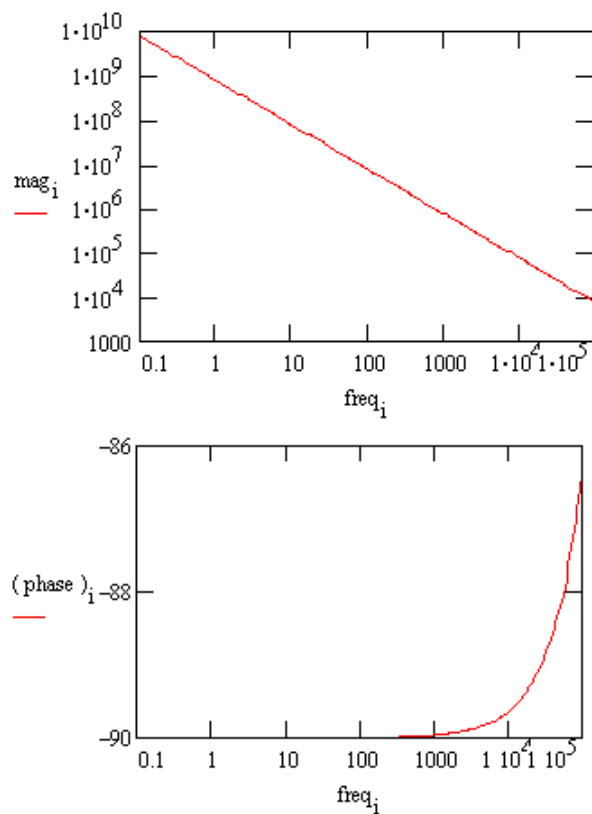
Model zahrňuje rezistor (elektrolytu) a kapacitu pokrytia v sérii. Nyquistov graf pre tento model je znázornený na obrázku 4.15



Obr. 4.10: Nyquistov graf pre ideálne pokrytie.

Hodnoty kapacity nemôžu byť určené z Nyquistovho grafu, ale môžu byť určené z fitu krivky. Je potrebné si všimnúť prienik krivky s reálnou osou, čo nám vlastne dáva hodnotu odporu roztoku.

Rovnaké dáta su vykreslené na Bodovom grafe na obrázku 4.16. Z tohto grafu je možné určiť kapacitu, ale odpor roztoku nie je nikde vidieť. Aj pri 100 kHz je impedancia pokrytia vyššia ako odpor roztoku.

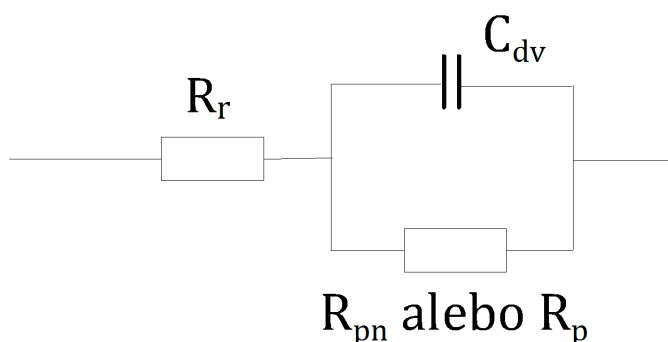


Obr. 4.11: Bodeho graf pre ideálne pokrytie.

Prenikanie vody do filmu je zvyčajne veľmi pomalý proces. Môže byť meraný pomocou EIS spektier v časových intervaloch a zvýšenie kapacity pokrytia môže byť pripísané prieniku vody [10].

4.10.2 Zjednodušené Randlesove cely

Zjednodušená Randlesova cela je jeden z najbežnejších modelov ekvivalentných obvodov. Zahŕňa odpor roztoku R_r , "dvojvrstvový" kondenzátor C_{dv} a prenos náboja R_{pn} (alebo polarizačný odpor R_p). Kapacita dvojvrstvy je paralelne zapojená s odporom prenosu náboja. Okrem toho, že je to veľmi užitočný model, zjednodušená Randlesova cela je odrazový mostík pre komplexnejšie modely. Ekvivalentný obvod pre zjednodušenú Randlesovu celu je zobrazený na obrázku 4.12 [13].



Obr. 4.12: Zjednodušená Randlesova cela.

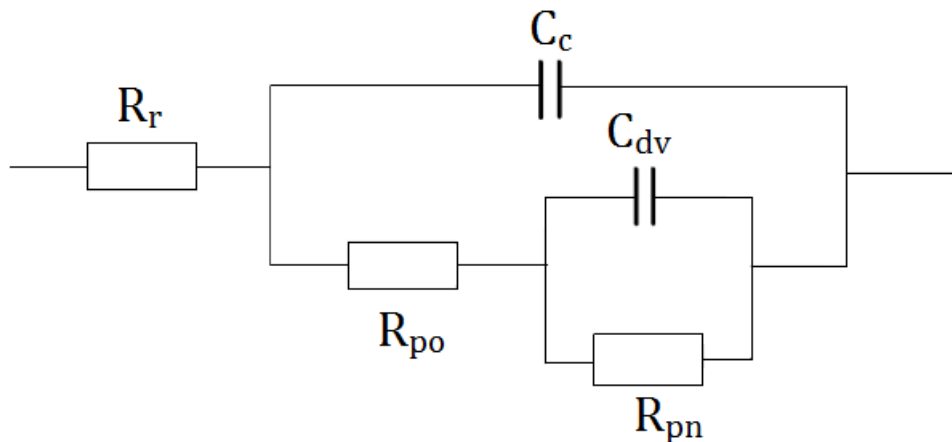
4.11 EIS pre pokryté kovy

Impedančné chovanie čisto kapacitného pokrytia bolo diskutované vyššie. Väčšina nadeponovaných pokrytí degraduje s časom, čo má za následok komplikovanejší charakter spektra.

Po určitom čase voda penetruje do vrstvy, pod ktorou vytvára nové rozhranie voda/kov. Na tomto novom rozhraní môže dochádzať ku korózii.

Impedancia pokrytých kovov bola intenzívne skúmaná a interpretácia spektier z neúspešného merania môže byť veľmi komplikovaná, preto na obrázku 4.13 sa nachádza len jednoduchý ekvivalentný obvod, ktorý bude ďalej detailnejšie riešený. Dokonca aj tento jednoduchý model bol príčinou viacerých diskusií v literatúre. Vedci nesúhlasia s priradením impedancií k fyzickým procesom, ktoré sa môžu vyskytnúť v cele. Nasledujúca diskusia je preto iba jedným z niekoľkých interpretácií tohto modelu.

Kapacita neporušeného filmu je C_c . Táto hodnota je oveľa menšia ako typická dvojvrstvová kapacita, rádovo sú pF alebo nF, nie μF . R_{po} (pórový odpor) je odpor dráh vodivých iónov, ktoré sa vytvárajú vo filme. Tieto dráhy môžu byť fyzické póry naplnené elektrolytom. Na kovovej strane pórov sa predpokladá, že oblasť pokrytia obsahuje delaminácie a vytvorilo sa miesto naplnené roztokom elektrolytu. Tento roztok elektrolytu môže byť veľmi odlišný od objemového roztoku, ktorý sa nenachádza v pokrytí. Rozhranie medzi týmto miestom v pokrytí a holým kovom je modelované ako dvojvrstvová kapacita paralelne s kineticky riadenou reakciou prenosu náboja [11].



Obr. 4.13: Ekvivalentný obvod pre poškodené pokrytie.

Tento model je možné použiť pri testovaní pokrytia použitím EIS. Fit vráti parametre modelu, napríklad porózny odpor a kapacitu dvojvrstvy, ktoré môžu napríklad poslúžiť na spočítanie stupňa degradácie vrstvy.

4.11.1 Prehľad modelovania

EIS dáta su vo všeobecnosti analyzované v zmysle modelov ekvivalentných obvodov. Vždy je potrebné nájsť model tak, aby jeho impedancia sa zhodovala s nameranými dátami.

Tvar impedančného spektra daného modelu závisí na type jeho elektrických komponentov a takisto prepojenia medzi nimi. Parametre modelu riadia veľkosť každej črty v spektre a oba tieto faktory ovplyvňujú mieru, do akej spektrum impedancie modelu zodpovedá nameranému EIS spektru.

Vo fyzickom modeli sa predpokladá, že každý z komponentov modelu pochádza z fyzikálneho procesu v elektrochemickej cele. Všetky modely, ktoré boli doteraz diskutované sú fyzikálne modely. Výber takého modelu, ktorý sa vzťahuje na danú celu je založený na poznaní fyzikálnych vlastností cely. Skúsení EIS analytici môžu k určeniu ekvivalentného obvodu použiť aj tvar impedančného spektra.

Modely môžu byť tiež čiastočne alebo úplne empirické. Zložky obvodu v tomto type modelov sa ale nezhodujú s fyzikálnymi procesmi v cele a vyberajú sa tak, aby sa čo najlepšie zhodovali s impedanciou modelu a nameranou impedanciou.

Empirický model môže byť skonštruovaný postupným odčítaním impedancií jednotlivých zložiek zo spektra. Ak odčítanie impedancie spektrum zjednoduší, tak komponent sa pridá do modelu a impedancia ďalšej zložky sa odčíta od zjednodušeného spektra. Tento proces skončí, keď spektrum úplne zmizne.

V praxi sa viac využíva empirický spôsob modelovania.

Prax takisto naznačuje, že neexistuje jediný obvod, ktorý popisuje spektrum. Preto sa nemôže predpokladať, že ekvivalentný obvod, ktorý dobre popisuje množinu dát predstavuje presný fyzikálny model cely.

Dokonca aj fyzikálne modely nie sú v tejto súvislosti úplne dôveryhodné. Vždy, keď je to možné, je potrebné model overiť predtým ako sa použije. Jeden zo spôsobom ako model overiť je vymeniť jednu zložku v cele a pozrieť sa, či sa dostavia očakávané zmeny v impedančnom spektre.

Empirické modely by mali byť brané s ešte väčšou opatrnosťou. Je možné, že po pridaní komponentu do ekvivalentného obvodu fit vyzerá lepšie. Nanešťastie, tieto elementy nemusia byť vhodné na popis procesov v cele, preto by empirické modely mali zahrňovať čo najmenší počet prvkov [13].

4.12 Kramersove-Kröningove vzťahy

Kramersove-Kröningove (K-K) vzťahy sa môžu použiť na vyhodnotenie kvality dát. Požadujú, aby dáta spektier v komplexnej rovine vykazovali závislosť medzi veľkosťou a fázou. Reálna časť spektra sa môže spočítat' integráciou imaginárnej časti a naopak.

Ak sú dáta z EIS lineárne, kauzálne a stabilné, tak K-K vzťahy budú platiť, a pokiaľ sa namerané reálne a imaginárne hodnoty nezhodujú s K-K vzťahmi, tak spektrá porušujú jednu zo spomínaných vlastností.

Nanešťastie, K-K transformácie požadujú integráciu cez interval frekvencie od 0 do nekonečna, a keďže nikto nie je schopný merať spektrá v tomto rozsahu, vyhodnotenie K-K vzťahov cez integráciu vždy zahŕňa predpoklady na chovanie spektra mimo interval frekvencie, v ktorom sa meralo [9].

Kapitola 5

Elektrónové mikroskopy

Elektrónové mikroskopy sú vedecké prístroje, ktoré využívajú lúč vysokoenergetických elektrónov na skúmanie objektov vo veľmi malej mierke. Toto skúmanie môže poskytnúť informácie o topografii (povrchové znaky objektu), morfológii (tvar a veľkosť častíc tvoriacich predmet), zložení (prvky a zlúčeniny, z ktorých sa objekt skladá a ich relatívne množstvá) a kryštalografii (ako sú atómy v objekte usporiadané).

Elektrónové mikroskopy boli vyvinuté kvôli obmedzeniam optických mikroskopov, ktoré sú limitované optikou na 500x alebo 1000x zväčšenie s rozlíšením 0,2 μm . Začiatkom tridsiatych rokov sa tento teoretický limit dosiahol, ale existovala vedecká túžba vidieť napríklad jemné detaily vnútorných štruktúr organických buniek (jadro, mitochondrie ... atď.). To vyžadovalo 10 000 krát väčšie zväčšenie, ktoré nebolo možné pomocou optických mikroskopov dosiahnuť. Transmisný elektrónový mikroskop (TEM) bol prvým vynájdenným typom elektrónového mikroskopu, ktorý kopíruje optický mikroskop, okrem toho, že namiesto svetla je použitý "zaostrený zväzok elektrónov" na "zobrazenie" vzorky. Tento úspech bol pripísaný Maxovi Knollovi a Ernstovi Ruskovi v Nemecku v roku 1931.

Prvý skenovací elektrónový mikroskop (SEM) debutoval v roku 1942 s prvými komerčnými nástrojmi až okolo roku 1965. Jeho neskorý vývoj bol spôsobený elektronikou potrebnou na "skenovanie" lúča elektrónov pozdĺž vzorky.

Elektrónové mikroskopy (EM) fungujú presne ako ich optické náprotivky s výnimkou toho, že používajú zaostrený lúč elektrónov namiesto "svetla" na zobrazenie vzorky a získavajú informácie o jej štruktúre a zložení. Základné kroky vo všetkých EM sú nasledujúce: prúd elektrónov sa vytvára vo vysokom vákuu (pomocou elektrónových diel). Tento prúd je následne urýchľovaný smerom k vzorke (s pozitívnym elektrickým potenciálom), zatiaľ čo je obmedzený a zaostrený pomocou kovových štrbín a magnetických šošoviek do tenkého, sústreďeného, monochromatického lúča. Vzorka je ožiarená lúčom, kde vo vnútri vzorky dochádza k interakciám, ktoré ovplyvňujú dopadajúci elektrónový lúč. Tieto interakcie a efekty sú detekované a neskôr transformované do obrazu.

Vyššie uvedené kroky sa vykonávajú vo všetkých EM bez ohľadu na typ. Špecifickejšie spracovanie fungovania dvoch rôznych typov EM (SEM, TEM) sú podrobnejšie opísané nižšie.

5.1 Transmisný elektrónový mikroskop

Transmisný elektrónový mikroskop je veľmi silným nástrojom pre materiálovú vedu. Vysokoenergetický lúč elektrónov prežiarí cez veľmi tenkú vzorku a interakcie medzi elektrónmi a atómami sa môžu použiť na pozorovanie takých vlastností, ako je štruktúra kryštálov a javy v štruktúre: dislokácie a hranice zrn. Môže sa tiež vykonať chemická analýza. TEM možno použiť na štúdium rastu vrstiev, ich

zloženia a defektov napríklad v polovodičoch. Vysoké rozlíšenie môže byť použité na analýzu kvality, tvaru, veľkosti a hustoty kvantových jám, drôtov a bodiek [31].

Vzhľadom k tomu, že vlnová dĺžka elektrónov je omnoho menšia ako vlnová dĺžka svetla, optimálne rozlíšenie dosiahnuteľné pre obrazy TEM je o mnoho rádov lepšie ako pre optický mikroskop. TEM teda môže odhaliť najjemnejšie detaily vnútornej štruktúry - v niektorých prípadoch také malé ako atómy [31].

5.1.1 Princíp transmisného elektrónového mikroskopu

Charakteristikou elektrónov je, že sa nemôžu voľne pohybovať vo vzduchu. Môžu sa však voľne pohybovať vo vákuu. Z tohto dôvodu sa vo vnútri elektrónového mikroskopu udržiava vákuum; niečo, čo pre optický mikroskop nie je potrebné.

Vzorka je osvetlená lúčom elektrónov urýchleným zariadením nazývaným elektrónové delo. Tieto elektróny buď prechádzajú vzorkou alebo dochádza k rozptylu elektrónov. Selektívnym zblížovaním a rozbiehaním týchto elektrónov elektrónovou šošovkou (elektrické a magnetické polia vychylujú elektrónový lúč, aby vytvárali obrazy, rovnakým spôsobom ako sklenené šošovky vychylujú svetlo pre optický mikroskop). Zväčšené obrazy sú následne tvorené na fluorescenčnom povrchu, ktorý je umiestnený pod lúčom a vzorkou alebo pomocou CCD kamery [32].

Elektrónové lúče sú toky elektrónov generované vo vákuu zahrievaním alebo aplikovaním silného elektrického poľa na jemné vlákno a majú charakter "vlny" s vlnovou dĺžkou kratšou ako je dĺžka viditeľného svetla. Namiesto skla sú šošovky elektrónového mikroskopu kombináciou elektromagnetov konštruovaných tak, aby tvorili šošovky magnetického poľa [31].

Ako je vysvetlené vyššie, schopnosť rozlíšiť malú štruktúru, teda rozlíšenie, do značnej miery závisí od vlnovej dĺžky "vlny" použitej na osvetlenie vzorky [32].

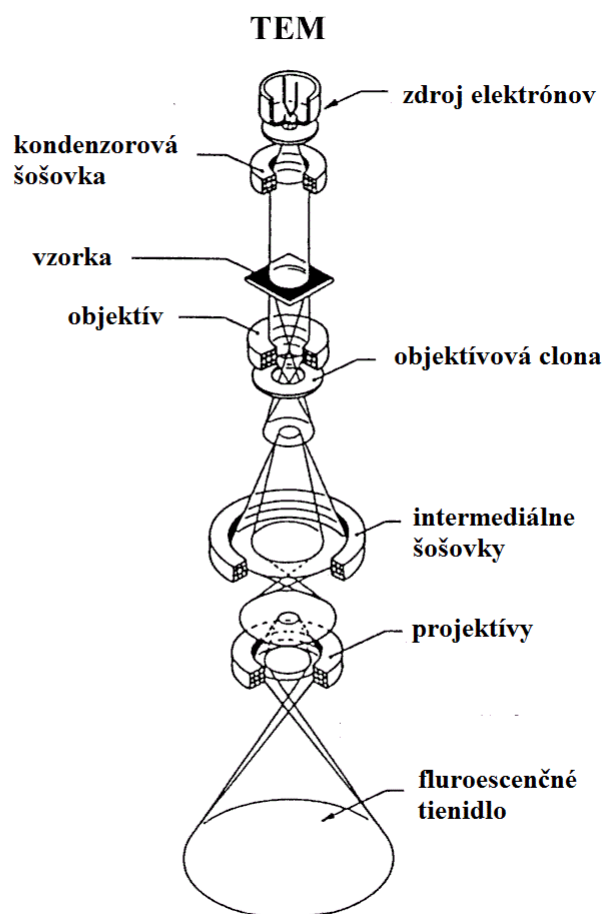
Povahu tejto "vlny" možno ľahko pochopiť porovnaním s vlnením, ktoré vznikne, keď sa do jazera hodí malý kameň. Ak vlny na vodnej hladine prichádzajú do styku s prekážkou, ktorej rozmer je väčší ako vzdialenosť medzi prichádzajúcimi vlnami (vlnová dĺžka), vlnenie nepokračuje za prekážkou. Prekážka vytvára tieň. Ak je prekážka veľkosťou menšia ako vlnová dĺžka, vlnenie sa za prekážkou nepreruší a tieň sa nevytvorí. V tomto prípade sa nedá zistiť prítomnosť prekážky.

Zatiaľ čo vlnová dĺžka viditeľného svetla je 400 až 800 nm, vlnová dĺžka elektrónového lúča, ktorý sa používa ako zdroj svetla v elektrónovom mikroskope, sa mení v závislosti od urýchľovacieho napätia. Bežne používané akceleračné napätie je 100 až 200 kV (zodpovedajúce vlnovým dĺžkam 0,0037 nm až 0,0025 nm)[31].

5.1.2 Inštrumentácia TEM

TEM sa skladá z nasledujúcich častí:

- katóda,
- kondenzátor,
- vzorka,
- objektív,
- projektív,
- tienidlo.

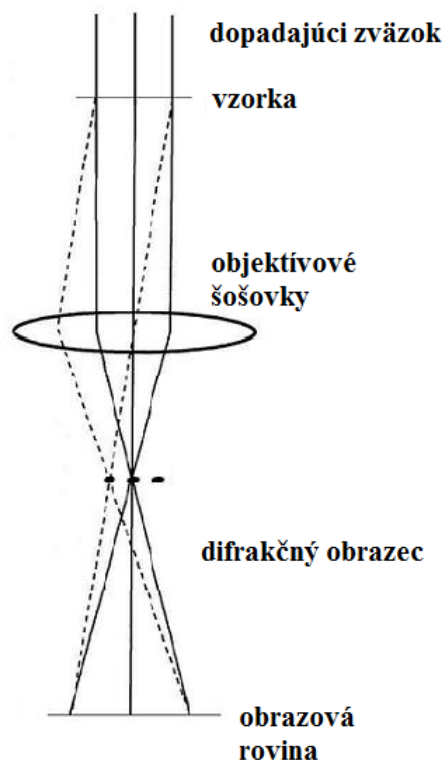


Obr. 5.1: Konštrukcia TEM.

Na obr.5.1 sa nachádza zobrazenie transmisného elektrónového mikroskopu. Katóda po rozžhvení je zdrojom prúdu elektrónov, ktoré sú následne urýchľované napätím 100 až 200 kV. Prúd elektrónov najskôr prechádza tzv. kondenzorovou šošovkou, ktorú tvorí elektrické pole špeciálneho kondenzátoru alebo magnetické pole cievky. Úlohou tejto šošovky je sústrediť zväzok elektrónov na vzorku. Vzorka musí byť tenká, aby nepohlcovala elektróny. Prúd elektrónov, ktorý prešiel cez vzorku je následne fokusovaný ďalšou šošovkou, konkrétne objektívom, pričom sa vytvára prvý obraz. Objektívová clona zvyšuje kontrast tým, že blokuje vysokoúhlové difraktované elektróny. Následujúce šošovky, intermedálne šošovky a projektívy, daný obraz zväčšia a výsledný obraz sa premietne na tienidlo, alebo sa zachytí pomocou CCD kamery [33].

5.1.3 Aplikácie - elektrónová difrakcia

Prostredníctvom TEM je možné získať rôzne typy obrazov, v závislosti na tom, aké clony a druh elektrónov sú použité. Vo výsledku sú difraktogramy získané prostredníctvom rozptýlených elektrónov. Ak je vybratý lúč nerozptýlených elektrónov, získame obraz v jasnom poli. V prípade výberu difrakto-



Obr. 5.2: Diagram mechanizmu difrakcie v TEM.

vaných lúčov objektívovou clonou získame obraz v tmavom poli. TEM na analýzu vzoriek tiež používa rôzne spektroskopické techniky, ako EDXS¹, EELS², EFTEM³, atď [33].

Obrázok 5.2 ukazuje jednoduchý náčrt dráhy lúča elektrónov v TEM tesne nad vzorkou smerom k tienidlu. Ako elektróny prechádzajú cez vzorku, sú elasticky rozptýlené elektrostatickým poľom atómov, z ktorých vzorka pozostáva.

Všetky tieto elektróny spĺňajú Braggov zákon a sú teda rozptýlené podľa:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

kde: λ je vlnová dĺžka lúčov, θ je uhol medzi dopadajúcimi lúčmi a povrchom kryštálu a d je vzdialenosť medzi vrstvami atómov. Všetky dopadajúce elektróny majú rovnakú energiu (teda vlnovú dĺžku) a vstupujú do vzorky v smere normály k povrchu. Všetky dopadajúce elektróny, ktoré sú rozptýlené rovnakou atómovou rovinou, budú rozptýlené pod rovnakým uhlom. Tieto rozptýlené elektróny môžu byť sústredené pomocou magnetických šošoviek, čím sa vytvorí vzor škvŕn; každý bod zodpovedá špecifickej atómovej rovine. Tento vzor potom môže poskytnúť informácie o orientácii, atómových usporiadaniach a fázach prítomných v skúmanej oblasti [31].

¹Energy Dispersive X-ray, preklad: Energiivo-disperzná rentgenová spektroskopia

²Electron Energy Loss Spectroscopy, preklad: Spektroskopia energetických strát elektrónov

³Energy Filtered Transmission Electron Microscopy, preklad: Energetické filtrovanie elektrónov behom zobrazovania

5.1.4 Príprava vzoriek

Vzorka vhodná na skúmanie prostredníctvom TEM musí byť tenká, aby cez ňu prešlo dostatok elektrónov na formovanie obrazu s minimálnou stratou energie. Preto je príprava vzorky dôležitým aspektom pre TEM analýzu.

V prvom kroku je preto nutné vhodne zvoliť typ vzorky a jej rovinu alebo prierez na pozorovanie. Vzhľadom na silnú interakciu medzi elektrónmi a hmotou musia byť vzorky pomerne tenké, menej ako 500 nm. To je možné dosiahnuť niekoľkými spôsobmi v závislosti od materiálu.

Vo všeobecnosti sa k úprave vzoriek používa mechanické stenšovanie a leštenie vzorky. Následne je vzorka pomocou epoxidového lepidla prilepená na malý okrúhly držiak. V strede vzorky je chemicky vyleptaný otvor a hrany tohto otvoru, ktoré majú vhodnú hrúbku (100 nm), umožňujú elektrónom prejsť s cieľom vytvoriť obraz.

Chemické leptanie prebieha tak, že vzorka je ožarovaná argónovými iónmi. Pred ožarovaním je na vzorku niekedy nanosená kovová vrstva, aby sa minimalizovalo poškodenie počas leptania.

V konečnom dôsledku je príprava vzorky pre meranie v TEM presným a ťažkým postupom, ktorý môže ovplyvniť výsledky celkovej analýzy [31].

5.2 Rastrovací elektrónový mikroskop

Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM² je typ elektrónového mikroskopu, ktorý vytvára obrázky vzorku tým, že skenuje jeho povrch fokusovaným zväzkom elektrónov. Signály, ktoré pochádzajú z interakcií medzi dopadajúcimi elektrónmi a vzorkou, odhalujú informácie o vzorke vrátane vonkajšej morfológie, textúry, kryštalickej štruktúry a prvkoch, z ktorých sa vzorka skladá. Vo väčšine aplikácií sa údaje zhromažďujú z vybranej oblasti povrchu vzorky a vytvára sa dvojrozmerný obraz. V roku 1937 ho ako prvý skonštruoval Manfred von Ardenne [26].

SEM môže dosiahnuť veľmi malé rozlíšenie. Plochy v rozmedzí približne od 1 cm do 5 mikrometrov sa môžu zobrazovať v režime skenovania s použitím bežných techník SEM (zväčšenie od 20x do približne 30 000x, priestorové rozlíšenie 50 až 100 nm)[26].

Vzorky sa môžu pozorovať vo vysokom vákuu v konvenčných SEM alebo za podmienok s nízkym vákuom alebo vo vlhkom v prostredí v tlakovo premenlivých SEM. Takisto v širokom rozsahu kryogénnych alebo zvýšených teplôt so špecializovanými prístrojmi.

Najčastejším režimom SEM je detekcia sekundárnych elektrónov, ktoré vznikli interakciou atómov vzorky s elektrónmi z dopadajúceho lúču. Počet sekundárnych elektrónov, ktoré je možné detegovať, závisí okrem iného od topografie vzorky. Skenovaním vzorky, zhromažďovaním sekundárnych elektrónov a pomocou špeciálneho detektora, sa vytvorí obraz zobrazujúci topografiu povrchu[26].

5.2.1 Princíp rastrovacieho elektrónového mikroskopu

Urýchlené elektróny v SEM nesú značné množstvo kinetickej energie. Kvôli tejto energii dokážu dopadajúce elektróny prejsť do povrchu, kde interagujú s atómami vzorky. Vzniknú signály ako následok spomalenia primárnych elektrónov. Tieto signály zahŕňajú sekundárne elektróny (ktoré produkujú SEM zobrazenie), späťne odrazené elektróny, difraktované späťne odrazené elektróny (používajú sa na určenie kryštálovej štruktúry), fotóny (charakteristické röntgenové žiarenie, ktoré sa používa pre elementárne analýzy a spojité röntgenové žiarenie), viditeľné svetlo (katodoluminiscencia) a teplo.

²z angličtiny Scanning Electron Microscopy

Sekundárne elektróny a späťne odrazené elektróny sa bežne používajú pre zobrazenie vzoriek: sekundárne elektróny sú veľmi cenné pretože zobrazujú morfológiu a topografiu povrchu vzoriek a späťne odrazené elektróny pre ilustráciu kontrastu vo vzorke s viacfázovým zložením (tj. na rozlíšenie fázy).

Generovanie röntgenových lúčov je spôsobené neelastickými zrážkami dopadajúcich elektrónov s elektrónmi v diskretných orbitáloch (škrupinách) atómov vo vzorke. Keď sa excitované elektróny vracajú do nižších energetických stavov, prinášajú röntgenové lúče, ktoré majú pevnú vlnovú dĺžku, to súvisí s rozdielom v energetických hladinách pre daný prvok. Preto sa charakteristické röntgenové lúče vytvárajú pre každý prvok v minerále, ktorý je excitovaný elektrónovým lúčom.

Analýza SEM sa považuje za nedeštruktívnu; to znamená, že röntgenové lúče generované interakciami s elektrónmi nevedú k strate objemu vzorky, takže je možné analyzovať rovnaké materiály opakovane[27].

5.2.2 Inštrumentácia SEM

Všetky rastrovacie elektrónové mikroskopy zahŕňajú nasledujúce komponenty:

- zdroj elektrónov,
- elektromagnetické šošovky,
- miesto na vzorku,
- vhodné detektory,
- výstupné zariadenie,
- nutné požiadavky na používanie:
 - zdroj,
 - vákuový systém,
 - chladenie.

Okrem vyššie zmieneného je dôležité spomenúť, že pre správne fungovanie SEM je tiež potrebné vylúčiť vibrácie podlahy a okolité magnetické a elektrické polia.

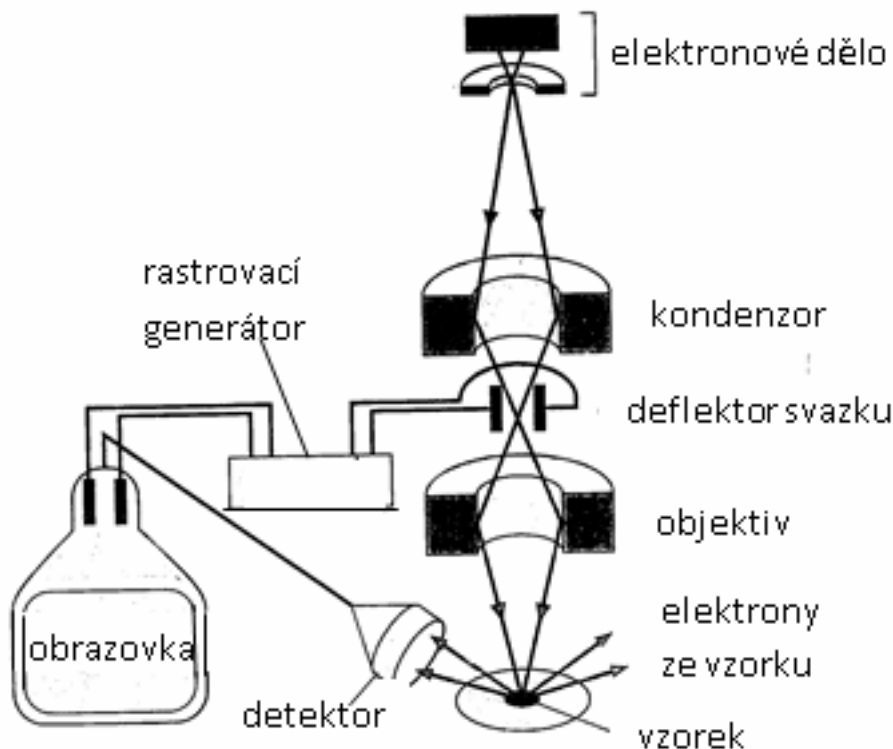
SEM má vždy aspoň jeden detektor (zvyčajne na sekundárne elektróny) a niektoré majú aj pridané iné detektory. Konštrukcia SEM je znázornená na obrázku 5.3 [26].

V typickom SEM je elektrónový lúč termionicky emitovaný z elektrónovej pištole vybavenej katódou s wolframovým vláknom. Wolfram sa zvyčajne používa v termionických elektrónových delách, pretože má najvyššiu teplotu topenia zo všetkých kovov, čo mu umožňuje byť elektricky zahrievaný pre emisiu elektrónov, a kvôli jeho nízkym nákladom. Ďalšie typy elektrónových žiaričov zahŕňajú katódy hexaboridu lantánu (LaB_6), ktoré sa môžu používať v štandardnom SEM, ak je vylepšený vákuový systém.

Autoemisné zdroje (FEG^4) využívajú takisto wolframové vlákno, ktoré ale emituje elektróny za studena. Navyše vyžaduje silné elektrické pole a oproti termionickému zdroju vysokú hodnotu vákua. Medzi tieto zdroje patrí aj Schottkyho zdroj, ktorý je stabilnejší ako chladné wolframové vlákno.

Elektrónový zväzok, ktorý má typicky energiu v rozmedzí od 0,2 keV až 40 keV, je usmernený jednou alebo dvoma kondenzátorovými šošovkami na miesto o priemere od 0,4 nm do 5 nm. Elektrónový lúč prechádza cez dvojicu deflektorov, ktoré odchyľuje lúč v rovine xy tak, že zväzok prechádza rastrovým

⁴z angličtiny Field Emission Gun



Obr. 5.3: Konštrukcia SEM

spôsobom po povrchu vzorky. Deflektory na vychyľovanie lúču používajú magnetické pole kolmé k optickej osi.

Keď interaguje primárny elektrónový lúč so vzorkou, elektróny strácajú energiu opakovaným náhodným rozptylom a absorpciou v objeme, ktorý má tvar slzy a je známy ako interaktívny objem. Hodnota jeho hĺbky sa pohybuje od menej ako 100 nm do približne 5 μm do povrchu. Veľkosť interakčného objemu závisí od energie s akou elektrón dopadá, od atómového čísla vzorky a od hustoty vzorky. Výmena energie medzi elektrónovým lúčom a vzorkou vedie k odrazu vysokoenergetických elektrónov pomocou pružného rozptylu, k emisii sekundárnych elektrónov neelastickým rozptylom a emisii elektromagnetického žiarenia, z ktorých každý môže byť detekovaný špecializovanými detektormi.

Elektronické zosilňovače rôznych typov sa používajú na zosilnenie signálov, ktoré sa zobrazujú ako zmeny jasnosti na monitore počítača. Každý pixel na obrazovke počítača je synchronizovaný s polohou lúča na vzorke v mikroskope a výsledný obraz je preto distribučnou mapou intenzity signálu vychádzajúceho zo skenovanej oblasti vzorky. V starších mikroskopoch môžu byť snímky snímané fotografovaním z katódovej trubice s vysokým rozlíšením, ale v moderných strojoch sú digitalizované a uložené ako digitálne obrázky[26].

5.2.3 Zväčšenie

Zväčšenie v SEM môže byť menené v rozmedzí asi 6 rádov od asi 10 do 500 000 krát. Na rozdiel od optických a transmisných elektrónových mikroskopov nie je zväčšenie obrazu v SEM funkciou sily objektívu. SEM môžu mať kondenzor a objektívne šošovky, ale ich funkciou je zaostrenie lúča na miesto a nie zobrazenie vzorky. Za predpokladu, že elektrónová pištoľ môže vygenerovať lúč s dostatočne ma-

lým priemerom, SEM by v princípe fungoval úplne bez kondenzora alebo objektívnych šošoviek, aj keď by nebol veľmi všestranný alebo nedosahoval by veľmi vysoké rozlíšenie. V SEM, ako v mikroskopii skenovacej sondy, je zväčšenie výsledkom pomeru rozmerov rastra na vzorke a rastra na zobrazovacom zariadení. Za predpokladu, že obrazovka má pevnú veľkosť, výsledkom väčšieho zväčšenia je zmenšenie veľkosti rastra na vzorke a naopak. Zosilnenie je preto riadené prúdom dodávaným do skenovacích cievok alebo napätím dodávaným do deflektorov a nie prostredníctvom výkonu objektívu[26].

5.2.4 Aplikácie

SEM sa bežne používa na vytváranie obrazov tvarov objektov s vysokým rozlíšením (SEI⁵) a na zobrazenie miestnych rozdielov v chemickom zložení týmito spôsobmi:

1. získavaním prvkových máp alebo bodových chemických analýz pomocou EDS⁶,
2. pomocou BSE⁷ zistiť rozlíšenie fáz založených na atómovom čísle,
3. pomocou CL⁸ je možné dostať mapu, kde má vzorka rovnakú luminiscenciu, tj. kde luminiscenciu aktivujú rovnaké prvky (väčšinou prechodné kovy alebo prvky vzácnych zemín).

SEM je tiež široko používaný na identifikáciu fáz založených na kvalitatívnej chemickej analýze a/alebo kryštalickej štruktúre. Precízne meranie veľmi malých objektov do veľkosti 50 nm sa tiež vykonáva pomocou SEM. Na rýchle rozlíšenie fáz vo viacfázových vzorkách je možné použiť obrazce zo spätne odrazených elektrónov. SEM vybavené detektormi na spätne difraktované rozptýlene elektróny (EBSD) môžu byť použité na skúmanie mikrovlákn a kryštalografickej orientácie v mnohých materiáloch[27].

5.2.5 Príprava vzoriek

Vzorky skúmané v SEM musia byť pevné látky a rozmerovo sa musia zmestiť do komory mikroskopu. Maximálna horizontálna veľkosť je zvyčajne rádovo v desiatkach centimetrov, vertikálna je naopak ohraničená a často neprekračuje 40 mm.

Pre väčšinu prístrojov musia byť vzorky stabilné vo vákuu s hodnotami rádovo 10^{-5} - 10^{-6} torr.

Vzorky, ktoré sa pri nízkom tlaku zvyknú vypariť (kamene nasýtené hydrokarbónmi, "mokrú" vzorky ako uhlie, organické materiály apod.) sú nevhodné na skúmanie v konvenčných SEM. Avšak, existujú "environmentálne" SEM a SEM s nízkym vákuom a väčšina vyššie spomenutých vzoriek sa môže v týchto prístrojoch testovať.

EDS detektory v SEM nemôžu detekovať veľmi ľahké prvky (H, He, Li) a veľá prístrojov nedokáže detekovať prvky s atomárnym číslom menším ako 11 (Na). Veľá rastrovacích mikroskopov používa pevnolátkový röntgenový detektor (EDS), a kým tieto detektory sú veľmi rýchle a ľahko sa používajú, majú relatívne slabé energetické rozlíšenie a citlivosť na prvky prítomné v nízkych koncentráciách v porovnaní s vlnovo disperzným röntgenovým detektorom. Elektricky vodivé pokrytie musí byť aplikované na vzorku z elektrického izolantu aby sa mohlo testovať v konvenčných SEM, pokiaľ prístroj nie je schopný pracovať v nízkovákuovom móde.

Príprava vzorky môže byť minimálna alebo veľmi pracná pre analýzu v SEM v závislosti na povahe vzoriek a požadovaných údajov.

Minimálna príprava zahŕňa pripraviť vzorku tak, aby sa vošla do komory mikroskopu a prispôbiť ju tak, aby sa zabránilo nárastu náboja na elektricky izolujúcich vzorkách. Väčšina vzoriek elektricky

⁵z angličtiny Secondary Electron Image

⁶z angličtiny Energy-Dispersive Spectroscopy, preklad Energiová disperzná spektroskopia

⁷z angličtiny Backscattered Electrons, preklad: spätne odrazené elektróny

⁸z angličtiny Cathodoluminescence, preklad: katodoluminiscencia

izolujúcich je pokrytá tenkou vrstvou vodivého materiálu, napr. zlata alebo iného kovu a zliatiny. Výber materiálu pre vodivé pokrytia závisí od požadovaných dát: uhlík je najžiadanejší pokiaľ sa jedná o prvkovú analýzu, kovové povrchy sú zas najefektívnejšie pre obrázky s vysokým rozlíšením. Alternatívne môže byť elektricky nevodivá vzorka testovaná bez vodivej vrstvy v zariadení s nízkym vákuom[28].

Kapitola 6

Hmotnostné prírastky

Vzorky boli vystavené oxidácii horúcou parou o 400 °C 3 dni za účelom simulovať štandardné operačné podmienky v jadrových reaktoroch. Pred a po expozícii boli odmerané hmotnosti jednotlivých vzoriek a na základe toho boli spočítané hmotnostné prírastky. Vzhľadom na to, že vzorky neboli jednotnej dĺžky, bolo nutné v tabuľkách 6.1 a 6.2 uviesť hodnoty normalizované na celkovú plochu vystavenú HSO. Prírastok hmotnosti je spôsobený oxidáciou, tj. vznikom oxidu zirkoničitého (viď vyššie) a vnikom vodíku do vzorky. Meranie prebehlo v zariadení Netzsch STA449 F3 Jupiter s parnou komorou spojenou s hmotnostným spektrometrom Aeolos. Oxidácia trvala 1 hodinu pri 1000 °C, zahrievало sa v Ar atmosfére s krokom 20 K/min, ochladzovanie prebehlo takisto v Ar atmosfére s krokom 50 K/min. Atmosféra počas oxidácia bola 2g/h H₂O + 50 ml/min Ar pri tlaku $p = 0,45\text{bar}$. Vzorky počas meraní boli položené na držiaku z platínovej siete a hliníkovým prstencom - obrázok 6.1, aby sa zabránilo kontaktu Zr a Pt.

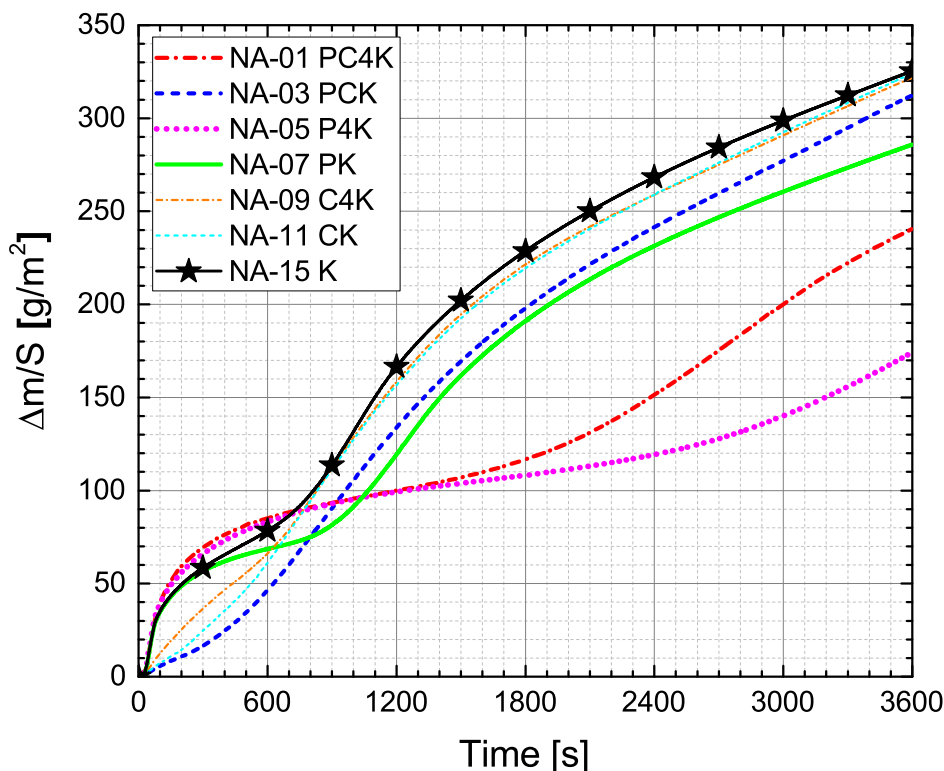


Obr. 6.1: Držiak na vzorku s platínovou sieťkou a hliníkovým prstencom.

Bolo nutné brať do úvahy aj spôsob nanášania jednotlivých vrstiev. Zatiaľ čo pri depozícii CrAlSiN bola trubka z vrchnej a spodnej strany uzatvorená, pri depozícii PCD sa mohol polykryštalický diamant naniesť aj na časť vnútorného plášťa vzorky. V jadrových reaktoroch sa vo vnútri trubiek nachádzajú uránové pelety, teda oxidácia vnútornej strany trubiek sa v realite neuvažuje. Aj tieto skutočnosti boli zohľadnené pri výpočtoch relatívnych hmotnostných prírastkov po oxidácii horúcou parou so 400 °C aj 1000 °C.

K dispozícii na meranie bolo viacero vzoriek: pokryté PCD, pokryté CrAlSiN a pokryté kombináciou predošlých vrstiev. Následne boli štyri vzorky: PCD, CrAlSiN, PCD+CrAlSiN, čisté ZIRLO, vystavené

HSO 400 °C, rovnaké možnosti boli aj pre HSO 1000 °C a takisto aj pre postupnú oxidáciu pre spomenuté teploty.



Obr. 6.2: Priebeh kinetiky oxidácie horúcou parou o 1000 °C po dobu 60 minút.

Na obrázku 6.2 je zobrazená kinetika oxidácie pri 1000 °C vyššie spomenutých vzoriek (konkrétny popis sa nachádza v legende grafu) a ukazuje rozdielne možnosti ochrany proti korózii.

Nepokryté ZIRLO (na grafe krivka NA-15 K)¹ ukazuje charakteristickú oxidáciu: po zhruba 10 minútach sa uskutoční prechod medzi ochanným oxidom k oxidu, ktorý už zliatinu neochraňuje.

Vplyv ochranných pokrytí je skôr obmedzený. Pre vzorky 01, 05, a 07 nie je badateľný takmer žiadny náznak počiatočnej ochrany zliatiny, ale prechod bol spomalený vedúc k nižšiemu konečnému hmotnostnému prírastku po hodine oxidácie horúcou parou. Na druhej strane bola oxidačná kinetika vzoriek 03, 09 a 11 v počiatočoch merania pomalšia v zrovnaní so vzorkou 15 - nepokryté ZIRLO, no v konečnom dôsledku dosiahli tieto vzorky takmer rovnaké hmotnostné prírastky ako nepokryté ZIRLO. Ku koncu testu mali všetky krivky podobné tempo ako je možné vidieť zo smerníc kriviek.

Z hodnôt v tabuľkách 6.1, 6.2 a 6.3 je vidieť, že ZIRLO pokryté ochrannými vrstvami má hmotnostný prírastok nižší ako ZIRLO nepokryté. V prípade trubiek, ktoré podstúpili oxidáciu o 400 °C sa jedná o zníženie hmotnostného prírastku o 44% až 85% a pre trubku pokrytú kombináciou PCD+CrAlSiN bolo zistené zníženie až o 88%. Pri oxidácii horúcou parou o 1000 °C po dobu 1 hodiny boli hmotnostné prírastky rovnako nižšie ako v prípade nepokrytej trubky ZIRLO.

¹Označenie vzoriek v legende: P - PCD, C - CrAlSiN, 4 - preoxidované na 400 °C

Vzorka	Hmotnostný prírastok [mg dm ⁻²]
ZIRLO+PCD+CrAlSiN	4,1
ZIRLO+PCD	18,9
ZIRLO+CrAlSiN	5,1
ZIRLO	33,6

Tabuľka 6.1: Hmotnostné prírastky po expozícii HSO o 400 °C po dobu 3 dní.

Vzorka	Hmotnostný prírastok [mg dm ⁻²]
ZIRLO+PCD+CrAlSiN	2672,6
ZIRLO+PCD	2611,0
ZIRLO+CrAlSiN	2851,1
ZIRLO	3159,3

Tabuľka 6.2: Hmotnostné prírastky po expozícii HSO o 1000 °C po dobu 60 minút.

Vzorka	Hmotnostný prírastok [mg dm ⁻²]
ZIRLO+PCD+CrAlSiN	2228,2
ZIRLO+PCD	1585,8
ZIRLO+CrAlSiN	3019,3

Tabuľka 6.3: Hmotnostné prírastky po expozícii HSO 3 dni 400 °C a 1000 °C po dobu 60 minút.

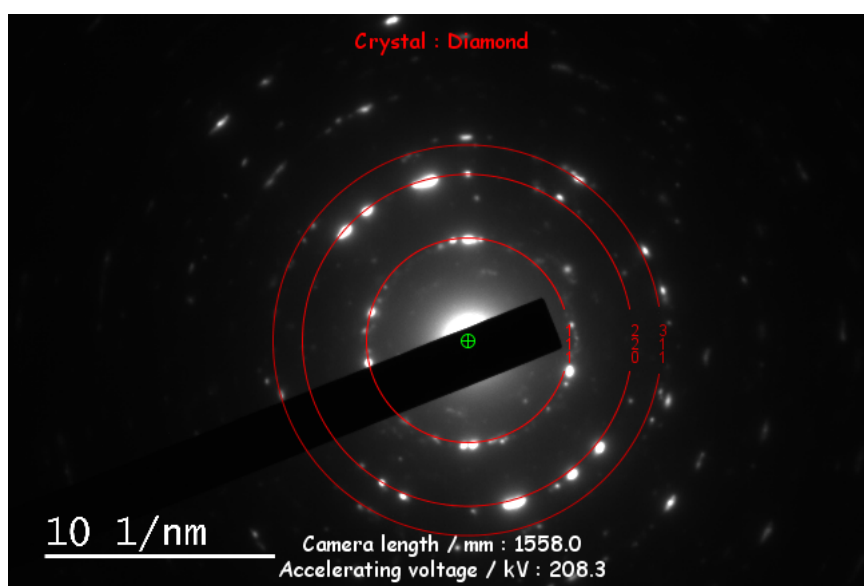
Pokrytie ZIRLO trubiek zliatinou CrAlSiN pozitívne ovplyvňuje počiatočnú fázu oxidácie a pre-oxidácia spôsobuje spomalenie v prechode oxidu, čo vo väčšine prípadov vedie k nižším hmotnostným prírastkom.

Kapitola 7

Výsledky zo SEM a TEM

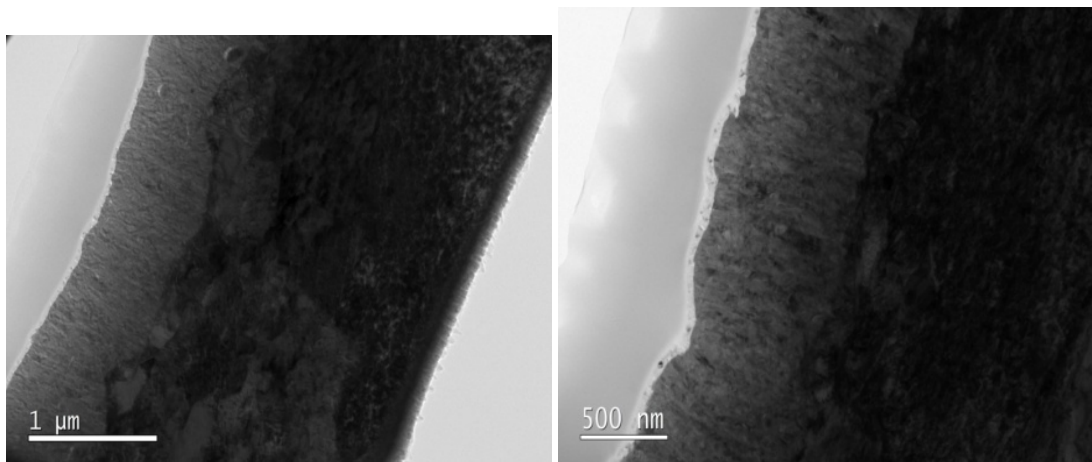
7.1 TEM

Priamo po nanosení PCD na ZIRLO trubku bola potvrdená prítomnosť nanokryštalického diamantu. Difrakčný obrazec na obrázku 7.1 získaný elektrónovou difrakciou potvrdzuje prítomnosť polykryštalického diamantu s reflexiami 111, 220 a 331.

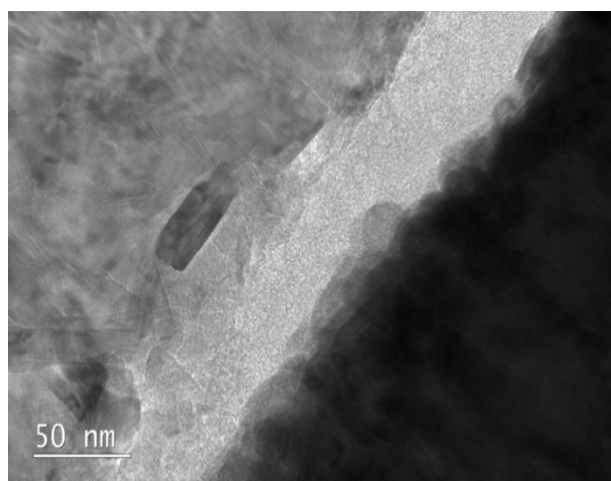


Obr. 7.1: Difraktogram diamantovej štruktúry.

Na obrázku 7.2 sa nachádzajú snímky z transmisného elektrónového mikroskopu pre vzorku, ktorá podstúpila oxidáciu o 360 °C dlhú 90 dní. Tieto snímky naznačujú, že trubka zo ZIRLO zliatiny nie je úplne pokrytá PCD (svetlosivá - PCD, takmer biela - amorfný uhlík, sivá - oxid zirkoničitý, tmavosivá - zirkóniová zliatina). Zväčšený obrázok 7.3 ukazuje, že sa medzi PCD a oxidom zirkoničitým nachádza vrstva z amorfného uhlíka.



Obr. 7.2: Mikrograf priečného prierezu trubky s PCD po oxidácii.



Obr. 7.3: Prítomnosť amorfneho uhlíka medzi diamantovou a oxidovou vrstvou.

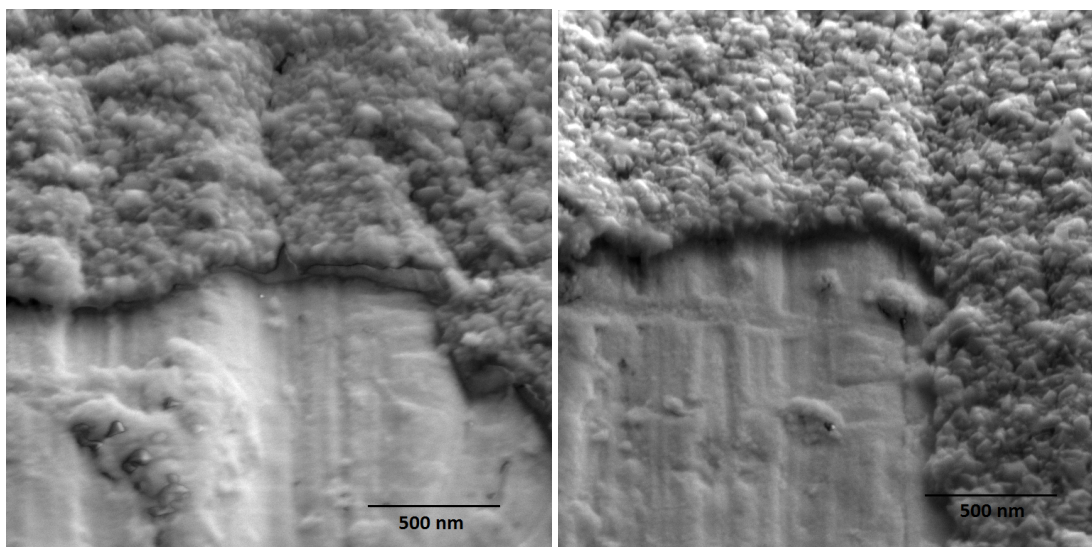
7.2 SEM

SEM neodhalil žiadne dôležité zmeny v hrúbke vrstiev PCD, (obrázok 7.4), ani zmeny v mikroštruktúre pre povrch, ktorý podstúpil oxidáciu horúcou parou po dobu 30 dní, ako je možné vidieť z porovnania obrázkov na 7.5.

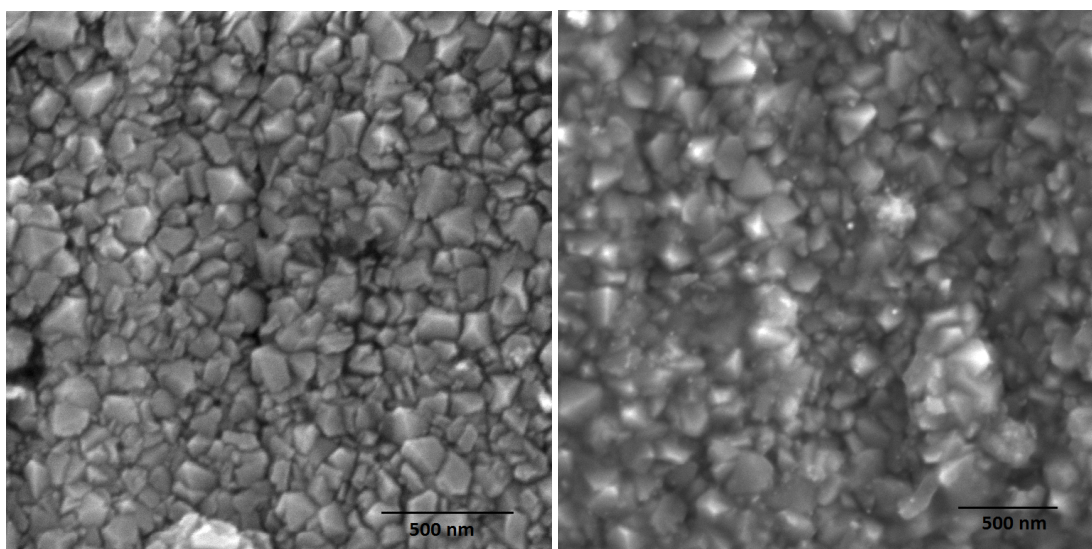
Na obrázku 7.6 sa nachádzajú povrchy trubiek ZIRLO pokryté zliatinou CrAlSiN (7.6a) a kombináciou PCD+CrAlSiN (7.6b). Je vidieť, že priamo po nanosení má vzorka pokrytá CrAlSiN relatívne nepoškodený povrch, zatiaľ čo vzorka s kombináciou pokrytia vykazuje početné pukliny.

Obe vzorky boli následne vystavené HSO o 400 °C po dobu 3 dní. Je jasne vidieť, že vzorka pokrytá jedine zliatinou CrAlSiN má oproti vzorke, na ktorej sa nachádza kombinácia PCD+CrAlSiN oveľa väčší počet puklín. Z porovnania obrázkov 7.6a, b a 7.6c, d je možné tvrdiť, že počet prasklín rástol počas HSO rýchlejšie pre vzorku s CrAlSiN ako pre vzorkou s kombináciou pokrytí.

Jeden z dôvodov, prečo k takémuto stavu dochádza je, že podkladová vrstva PCD môže zmierniť tepelnú rozťažnosť CrAlSiN, čím sa znižujú trhliny v hornej vrstve a CrAlSiN má menej povrchových porúch.



Obr. 7.4: Zrezaný PCD povrch na vzorke exponovanej HSO 30 dní.

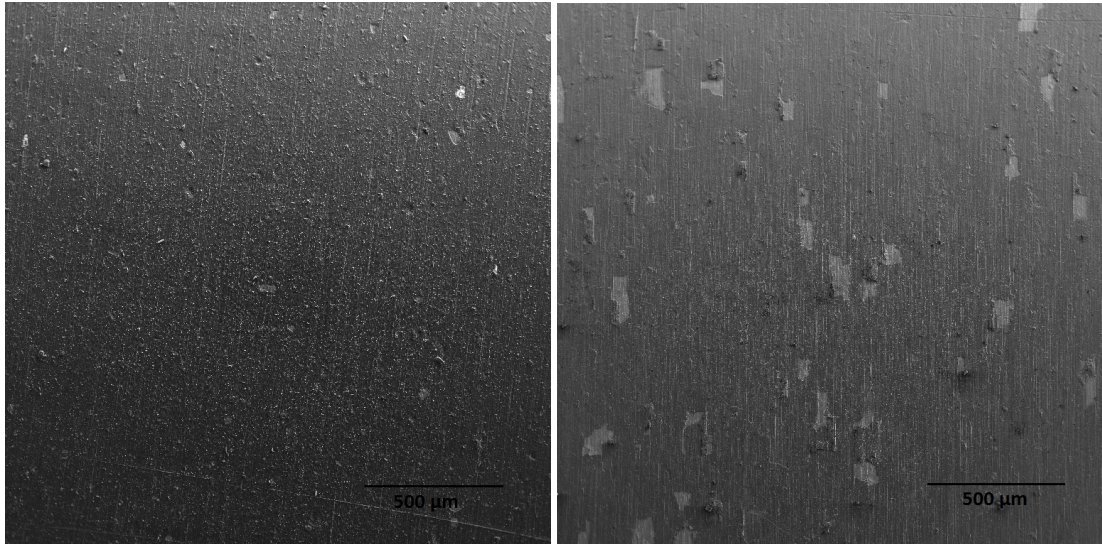


(a) PCD povrch vzorky exp. 30 dní HSO o 400 °C.

(b) PCD povrch neexponovanej vzorky.

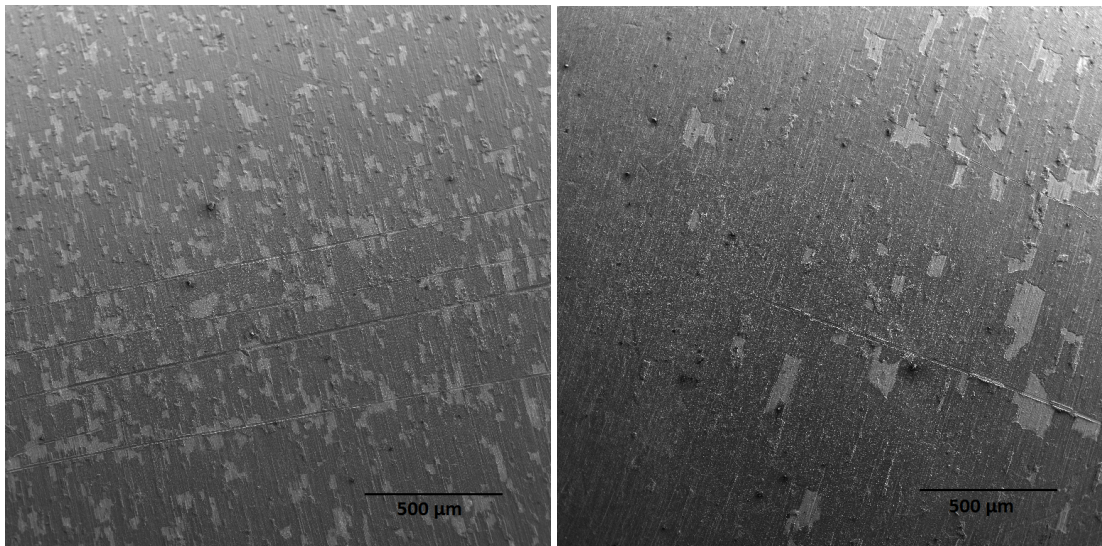
Obr. 7.5: Porovnanie PCD povrchov.

Povrchová morfológia vzoriek pokrytých PCD filmom, zliatinou CrAlSiN a ich kombináciou bola analyzovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Tescan FERA 3. Aby sa počas zobrazovania minimalizovalo množstvo interakcie, urýchľovacie napätie v režime s vysokým rozlíšením sa udržiavalo na 5 kV.



(a) CrAlSiN po nanosení.

(b) PCD+CrAlSiN po nanosení.



(c) CrAlSiN po HSO 400 °C.

(d) PCD+CrAlSiN po HSO 400 °C.

Obr. 7.6: Obrázky povrchov na zistenie morfológie pred a po oxidácii horúcou parou.

Kapitola 8

Výsledky z EIS

Meranie kapacity a impedančných spektier bolo uskutočnené na siedmich výrezoch z trubiek ZIRLO: ZIRLO exponované HSO 3 dni, tri pokryté 200 nm PCD, z čoho jeden nebol vystavený HSO a dva podstúpili oxidáciu 6 a 30 dní, (vid' obrázok 8.1), a pokrytý 500 nm PCD a 2 μm CrAlSiN bez expozície a s expozíciou 3 dni.



Obr. 8.1: Vzorky

Všetky exponované vzorky boli vystavené oxidácii horúcou parou pri 400 °C. Pretože musí byť medzi kovom (Zr zliatina) a polovodičom (oxid zirkoničitý) nastolená rovnováha, nemôže medzi nimi pri kontakte nastať rozdiel v elektrochemických potenciáloch. Tento kontakt závisí na povahe polovodiča a výrazne ovplyvňuje transport kyslíka cez rozhranie oxid/kov. Čiarkované a plné úsečky v Mottových-Schottkyho grafoch 8.5 boli použité na výpočet hustôt defektov (donory, akceptory) a je očividné, že povrchové vrstvy na všetkých vzorkách vykazujú polovodivé správanie.

Impedančné spektrá a závislosť kapacity na potenciáli (Mottove-Schottkyho grafy) boli merané v trojelektrodovom zapojení, ako na obrázku 8.2, pri izbovej teplote v 0,5 M K_2SO_4 . Nasýtená kalomelová elektróda bola použitá ako referenčná elektróda, trubky ZIRLO pokryté aj nepokryté PCD ako pracovné elektródy a platinová koaxiálna elektróda ako pomocná. Pri meraní bol použitý potenciostat Reference 600 potentiostat od Gamry.

Impedančné dáta boli merané po stabilizácii potenciálu otvoreného obvodu (30 minút). Impedančné spektrá boli merané vo frekvenčnom rozsahu od 10^6 Hz po 10^{-2} alebo 10^{-3} Hz, s použitím napätia 5 mV.



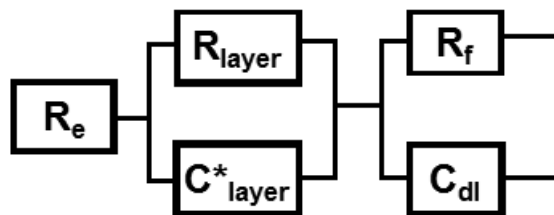
Obr. 8.2: Trojelektrodové zapojenie.

Polarizácia bola aplikovaná v postupných krokoch po 100 mV v rozsahu od -1 V do +1 V. Amplitúda signálu bola 5 mV a frekvencia 1 kHz.

Za predpokladu sériového zapojenia medzi odporom roztoku a kapacitou elektródy pri vysokých frekvenciách, kapacita vrstvy bola vypočítaná zo vzťahu

$$C = (-Z_i 2\pi f)^{-1}, \quad (8.1)$$

kde Z_i je imaginárna časť impedancie a f je frekvencia. Impedančné spektrá boli fitované ekvivalentným obvodom, ktorý je zobrazený na 8.3. RC^* paralelné zapojenie bolo použité na vyjadrenie odozvy povrchovej vrstvy (PCD alebo oxid) a zapojenie R_f-C_{dl} zapojené do série k RC^* popisuje faradaický odpor a kapacitu dvojvrstvy.



Obr. 8.3: Ekvivalentný obvod použitý pre fitovanie impedančných spektier.

V RC^* člene R reprezentuje odpor vrstvy a C^* je komplexná kapacita podľa Jonschera, ktorá popisuje impedančnú disperziu indukovanú neidálnou dielektrickou odozvou. Impedancia Jonscherovho elementu môže byť vyjadrená ako:

$$C^* = C_{inf} + \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (8.2)$$

kde C^* je komplexná kapacita, Q je konštanta viazaná s dielektrickou disperziou, exponent n je disperzný index, ktorý reprezentuje rozsah disperzie kapacity (pre ideálnu kapacitu je $n=1$), j je imaginárna jednotka a ω je kruhová frekvencia. C_{inf} je definovaná ako hodnota kapacity pri nekonečnej

frekvencii, je nezávislá na frekvencii a môže byť priamo spojená s hrúbkou dielektrickej vrstvy podľa nasledujúcej rovnice pre doskový kondenzátor:

$$\delta = \frac{A\epsilon_r\epsilon_0}{C_{inf}}, \quad (8.3)$$

kde ϵ_0 je permitivita vákua - $8,854 * 10^{-14}$ F/cm, ϵ_r je relatívna permitivita vrstvy a A je plocha.

Impedancia rozhrania elektróda-elektrolyt v Mottovej-Schottkyho analýze je meraná pri vysokých frekvenciách ako funkcia priloženého napätia. Hodnoty kapacity sa získali z imaginárnej zložky impedancie:

$$C = -(\omega Z_i)^{-1}. \quad (8.4)$$

Kapacita rozhrania C meraná pri vysokých frekvenciách môže byť popísaná ako kombinácia v sérii zapojeného príspevku od povrchovej vrstvy C_{surf} , ktorý zahŕňa odpovede oxidu a PCD vrstvy; príspevok od priestorového náboja, ktorý sa vytvoril v defektoch v PCD a/alebo v oxidovej vrstve, C_{sc} ; a príspevok od Helmholtzovej vrstvy na rozhraní film-elektrolyt, C_H :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{surf}} + \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H}. \quad (8.5)$$

V prípade vysokých frekvencií môže byť Helmholtzov člen zanedbaný, pretože $C_H \gg C_{surf}, C_{sc}$. Vzhľadom medzi meranou kapacitou a potenciálom môže byť vyjadrený pomocou Mottovej-Schottkyho teórie v prípade vodivosti typu n:

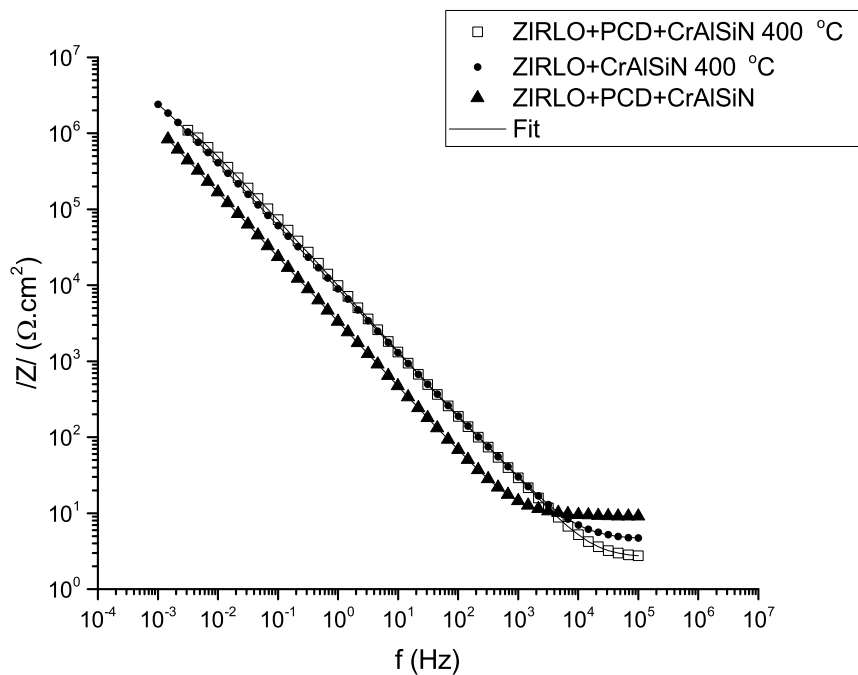
$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{surf}^2} + \frac{2}{\epsilon_r\epsilon_0qN_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right), \quad (8.6)$$

kde ϵ_r je dielektrická konštanta povrchovej vrstvy (v tomto prípade bolo použité $\epsilon_r = 23$ pre oxidový film a $\epsilon_r = 10 - 17$ pre vzorky pokryté PCD po teste oxidáciou horúcou parou o 400°C), ϵ_0 je permitivita vákua, N_D je hustota donorov, q je elementárny náboj, V je aplikované napätie, V_{fb} je flat-band napätie, k je Boltzmannova konštanta a T je absolútna teplota [18].

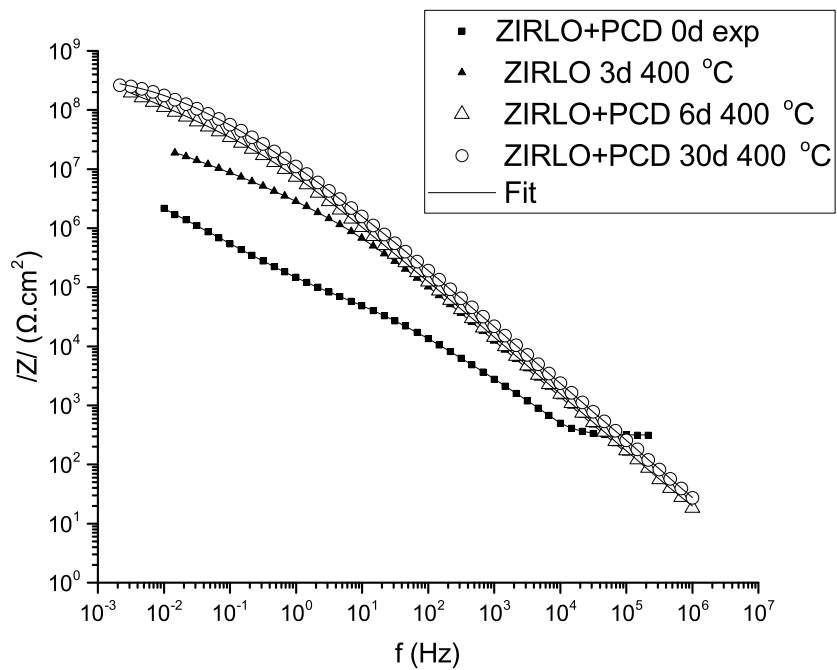
Impedančné spektrá vzoriek vystavených horúcej pare o 400°C vykazujú prevládajúci príspevok kapacity od oxidu zirkónia vo veľmi širokom frekvenčnom spektre, od 10^6 Hz po 10^2 Hz v prípade vzoriek pokrytých iba PCD a od 10^4 po 10^{-2} pre vzorky ZIRLO+PCD+CrAlSiN a ZIRLO+CrAlSiN ako je možné vidieť na obrázkoch 8.4. Na fitovanie impedančných spektier bol použitý model ekvivalentného obvodu zobrazený na obrázku 8.3.

Na základe rovnice 8.3 bola pre neexponovanú vzorku ZIRLO+PCD vypočítaná dielektrická konštanta $\epsilon_r = 6.48$ a pre vzorku ZIRLO exponovanú 3 dni bola vypočítaná hrúbka oxidovej vrstvy $\delta = 1,04$ μm . Pre vzorky, na ktorých sa nachádza zliatina CrAlSiN bola zistená hrúbka oxidovej vrstvy menej ako 100 nm.

Na obrázkoch 8.5 a 8.6 sú vynesné Mottove-Schottkyho grafy pre všetky vzorky po oxidácii horúcou parou pri 400°C . V [18] bolo zistené, že oxid vytvorený na čistej trubičke ZIRLO vykazuje polovodivosť typu n. Výsledky hustôt akceptorov a/alebo donorov sú zobrazené v tabuľke 8.1, kde N_A a N_D označujú hustoty akceptorov a donorov. Nepokryté a exponované ZIRLO vykazuje polovodivosť typu n, rovnako ako ZIRLO pokryté vrstvou CrAlSiN. V prípade, že je na trubke nanesená aj PCD vrstva dochádza k zmiešanému typu polovodivosti - n aj p typ.



(a) Impedančné spektrá ZIRLO+PCD+CrAlSiN.

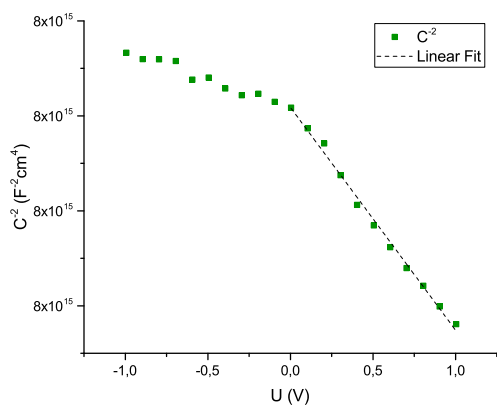


(b) Impedančné spektrá ZIRLO+PCD.

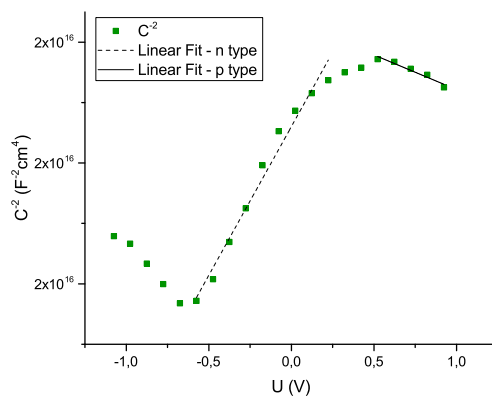
Obr. 8.4: Impedančné spektrá.

Tabuľka 8.1: Hustoty akceptorov a donorov

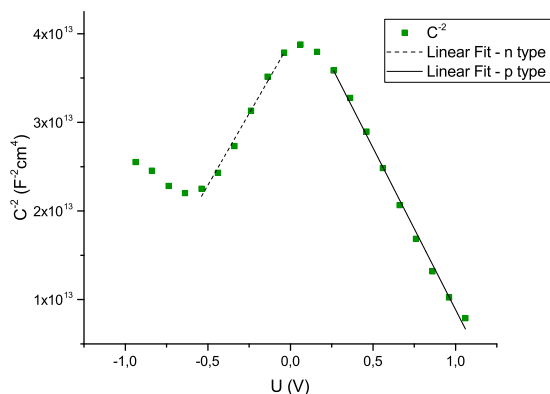
Vzorka	N_A [cm ⁻³]	N_D [cm ⁻³]
ZIRLO 3 dni HSO 400 °C	-	4,32.10 ¹⁶
ZIRLO+PCD	9,68.10 ¹⁶	-
ZIRLO+PCD 6 dní HSO 400 °C	1,82.10 ¹⁶	3,96.10 ¹⁵
ZIRLO+PCD 30 dní HSO 400 °C	2,86.10 ¹⁷	3,22.10 ¹⁷
ZIRLO+CrAlSiN 3 dni HSO 400 °C	-	3,29.10 ²²
ZIRLO+PCD+CrAlSiN 3 dni HSO 400 °C	1,52.10 ²¹	1,33.10 ²²
ZIRLO+PCD+CrAlSiN	5,40.10 ²²	-



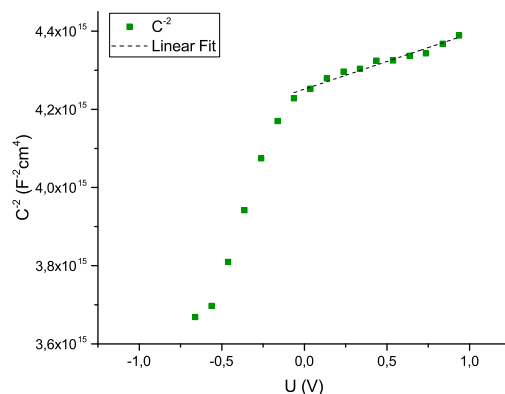
(a) ZIRLO+PCD.



(b) ZIRLO+PCD HSO o 400 °C 6 dní.

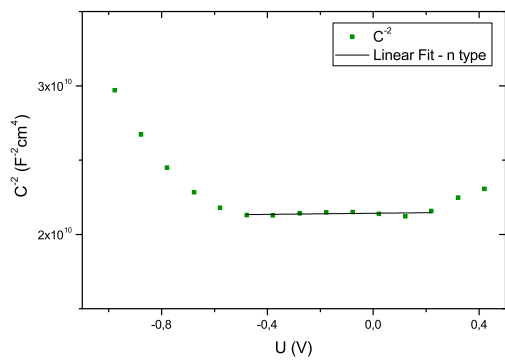


(c) ZIRLO+PCD HSO 400 °C 30 dní.

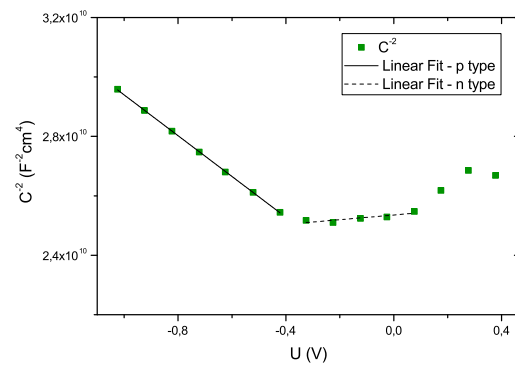


(d) ZIRLO HSO 400 °C 3 dni.

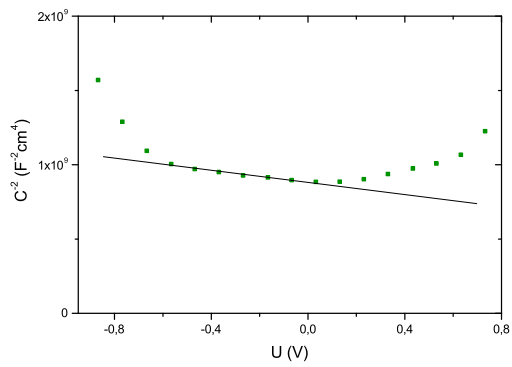
Obr. 8.5: Mottove-Schottkyho charakteristiky na zistenie koncentrácie dopantov pre PCD pokrytie.



(a) ZIRLO+CrAlSiN HSO 400 °C 3 dni.



(b) ZIRLO+PCD+CrAlSiN HSO 400 °C 3 dni.



(c) ZIRLO+PCD+CrAlSiN.

Obr. 8.6: Mottove-Schottkyho charakteristiky na zistenie koncentrácie dopantov pre pokrytie PCD a/a-lebo CrAlSiN.

Kapitola 9

Záver

Táto práca sa zaoberala štúdiom korózneho procesu Zr zliatiny ako obalu jadrového paliva. Na vzorky zo zliatiny ZIRLO boli nanášané vrstvy polykrystalického diamantu (200-500 nm) a zliatiny CrAlSiN (2 μm), a ich kombinácia. Pred tým, ako boli vzorky vystavené oxidácii horúcou parou boli povrchy analyzované skenovacím a transmisným elektrónovým mikroskopom. Ako bolo spomenuté vyššie, vzorky boli vystavené podmienkam, ktoré simulovali štandardné operačné procesy v jadrových reaktoroch, čo sa týka korózie. Následnou analýzou boli zistené hmotnostné príspevky a kinetika oxidácie pri vysokých teplotách, tiež sa pozorovali zmeny v morfológii niektorých povrchov a nakoniec boli zistené elektrické vlastnosti oxidu zirkoničitého.

V tejto práci boli tiež zisťované vlastnosti oxidu zirkoničitého ZrO_2 , ktorý sa tvorí na trubkách zo zirkóniovej zliatiny používaných ako obloženie jadrového paliva. Ochranná vrstva z polykrystalického diamantu (PCD) bola vytvorená chemickou depozíciou z plynnej fázy a vrstva CrAlSiN bola vytvorená pomocou fyzickej depozície z plynnej fázy. Následne trubky podstúpili simuláciu v podobe oxidácie horúcou parou (HSO) o 400 °C a 1000 °C. K dispozícii na meranie bolo niekoľko výrezov trubiek: ZIRLO pokryté 200 nm PCD, 500 nm PCD a 4 μm vrstvou CrAlSiN.

V rámci merania impedančných spektier a kapacity v závislosti na napätí bolo zistené, že čistý oxid zirkónia je polovodič typu n. Po pokrytí trubky PCD bola zistená zmiešaná polovodivosť. Z Mottových-Schottkyho charakteristík bolo možné pomocou rovnice 8.6 získať zo smerníc nafitovaných priamok hustoty defektov v ZrO_2 , ktoré sú znázornené v tabuľke 8.1.

Pri neexponovanej trubke je vidieť výraznú polovodivosť typu p, čo je následok difúzie uhlíka do veľmi malej vrstvy oxidu o hrúbke 2-5 nm [18]. Pri vzorkách, ktoré boli vystavené HSO sa vyskytuje polovodivosť zmiešaná, teda n aj p, v porovnateľných hustotách.

Pri porovnaní vzorky bez PCD a vzorky s PCD, ktorá bola exponovaná 6 dní sa hustota donorov rádozo nezmenila, napriek tomu, že vzorka s PCD pobudla v autokláve dvakrát dlhšie ako vzorka bez PCD, z čoho je možné usúdiť, že PCD vrstva do istej miery bráni rastu oxidu zirkoničitého.

Pri vzorke s PCD exponovanej 30 dní stúpla hustota donorov iba o jeden rád a rovnako stúpla aj koncentrácia akceptorov kvôli difúzii uhlíka do vrstvy oxidu.

Pri vzorke ZIRLO+CrAlSiN exponovanej 3 dni na 400 °C bola pre oxid (medzi zliatinami) zistená opäť polovodivosť typu n a pre vzorku, kde sa nachádzala aj PCD vrstva znova zmiešanú polovodivosť. Počet defektov sa výrazne zvýšil, čo môže byť dôsledok difúzie prvkov z CrAlSiN zliatiny. Tento predpoklad ale vyžaduje overenie.

Je teda možné tvrdiť, že uhlík, ktorý difunduje do vrstvy oxidu [18] mení elektrické vlastnosti tohto oxidu, a tak vytvára menej priateľné podmienky pre oxidáciu zirkónia na rozhraní ZrO_2/Zr . Toto rozhranie je typu polovodič/kov, kde rozdiel potenciálov je značný v dôsledku rozloženia náboja. Elektrické pole, ktoré sa tu ustáli môže podstatne ovplyvniť transport náboja cez toto rozhranie. Prítomnosť nečistôt

v oblasti oxidu neovplyvňuje len typ vodivosti - dierová alebo elektrónová, ale tiež rozdiel v chemických potenciáloch a v rozložení elektrického poľa v blízkosti kontaktu oxidu s kovom [18].

Oxid zirkoničitý je polovodič typu n a v podstate vzniká tak, že ióny kyslíku disociované z vody reagujú s atómami zirkónia zo zliatiny. Elektrické pole na rozhraní oxidu a kovu je preto závislé na type polovodivosti oxidu a tým určuje ďalší transport náboja cez toto rozhranie, z čoho plynú rôzne podmienky pre oxidáciu zirkónia. Zmiešaná polovodivosť oxidu teda mení rozloženie náboja na rozhraní oxidu a Zr zliatina, a tým znižuje elektrické pole vo vrstve oxidu, čím vytvára menej výhodné podmienky pre vznik oxidu zirkoničitého.

Impedančné spektrá vzoriek vystavených horúcej pare o 400 °C vykazujú prevládajúci príspevok kapacity od oxidu zirkónia vo veľmi širokom frekvenčnom spektre pre všetky vzorky. V prípade vzorky ZIRLO vystavenej horúcej pare po dobu 3 dní bola zistená hrúbka oxidovej vrstvy 1,04 μm, čo sa rádovo zhoduje so zistením [18]. Ďalej na základe impedančných spektier bola zistená dielektrická konštanta pre PCD, a to $\epsilon_r = 6.48$, čo sa zhoduje s hodnotou 6-9 [18].

Tiež zliatina CrAlSiN je príčinou, prečo hmotnostný prírastok vzorky PCD+CrAlSiN má nižšie hodnoty za štandardných podmienok (až o 88% oproti nepokrytej ZIRLO trubke) voči ostatným vzorkám, a to kvôli tomu, že pôsobí ako fyzická bariéra vstupu kyslíka dovnútra trubky. Na druhej strane zasa uhlík z PCD vrstvy difunduje do vrstvy oxidu a mení jeho elektrické vlastnosti - na zmiešanú polovodivosť (viď vyššie). Za vysokých teplôt je zasa pozoruhodné ako zliatina CrAlSiN pozitívne ovplyvňuje počiatočnú fázu oxidácie.

TEM na vzorke ZIRLO pokrytej PCD ukázal, že po oxidácii o 360 °C po dobu 90 dní sa medzi oxidom zirkoničitým a PCD vrstvou vytvorí vrstva amorfného uhlíka. Priamo po nanosení je z elektrónovej difrakcie zrejmé, že sa jedná o kryštalickú fázu: diamant.

SEM neodhalil žiadne výrazné zmeny v morfológii ani mikroštruktúre PCD vrstvy po expozícii horúcej pare o 400 °C po dobu 30 dní, naopak pri vrstve CrAlSiN došlo v priebehu oxidácie k zvýšenému počtu prasklín. Je však možné pozorovať, že počet puklín je v prípade kombinácie pokrytia menší ako v predošlom prípade. Dôvodom môže byť, že pružná sp^2 fáza z PCD môže zmierniť tepelnú rozťažnosť CrAlSiN.

V konečnom dôsledku je pokrytie ZIRLO zliatiny kombináciou vrstiev PCD a CrAlSiN najvýhodnejšie zo všetkých skúmaných možností v tejto práci. Naznačujú to hlavne hmotnostné prírastky za štandardných teplôt v jadrových reaktoroch. Príčinou je skutočnosť, že vrstva CrAlSiN pôsobí ako fyzická bariéra vstupu kyslíka k zliatine ZIRLO a tiež to, že uhlík z PCD vrstvy difunduje do oxidu a mení jeho elektrické vlastnosti, čo spôsobuje menej priateľné podmienky pre transport kyslíka cez oxid. Pre ďalší výskum je potrebné zmeniť niektoré vlastnosti zliatiny CrAlSiN, ako napríklad zastúpenie jednotlivých nitridov alebo hrúbku tejto vrstvy, pre jednoznačnejšie výsledky.

Literatúra

- [1] M. Čech, M. Ševeček. *Modeling of nuclear fuel cladding tubes corrosion*. Acta Polytechnica CTU Proceedings, 4:13–18, 2016.
- [2] Alan V. Oppenheim, Alan S. Willsky, S. Hamid Nawab. *Signals and systems*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1997.
- [3] David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers. *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. JCT CoatingsTech, 46-52, 2004.
- [4] David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers. *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings*. JCT CoatingsTech, 88-93, 2004.
- [5] David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers. *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS*. JCT CoatingsTech, 22-27, 2005.
- [6] Robert Cottis, Stephen Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084, US, 1999.
- [7] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [8] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience Publications, 2000.
- [9] J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. ASTM, 1993.
- [10] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1990.
- [11] J.A.L. Dobbelaar. *The Use of Impedance Measurements in Corrosion Research; The Corrosion Behaviour of Chromium and Iron Chromium Alloys* Ph-D thesis TU-Delft, 1990.
- [12] C. Gabrielle. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Solartron Instrumentation Group, 1980.
- [13] S. Fletcher. *Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems*. J. Electrochem. Soc., 141, 1994.
- [14] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta. *Corrosion of Zirconium Alloys*. Comprehensive Nuclear Materials, volume 5, pp. 49-68.

- [15] A. Motta, A. Couet, R. J. Comstock. *Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding*. Annu. Rev. Mater. Res., 45:311–43, 2015.
- [16] V.V. Likhanskii, I.A. Evdokimov. *Review of theoretical conceptions on regimes of oxidation and hydrogen pickup in Zr-alloys*. 7 International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support, 39: 1-17, Bulgaria, 2008.
- [17] C. Anghel, G. Hultquist, M. Limback. *Journal of Nuclear Materials*. v.340, 2005.
- [18] 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.
- [19] *INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*. IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1992.
- [20] A. Motta. *Waterside corrosion in zirconium alloys*. The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Vol. 63 Issue 8, p59-63, 2011.
- [21] I. Kratochvílová. *Polycrystalline Diamond Thin Films for Advanced Applications*. Advances in Carbon Nanostructures, 2016.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] H. Chen, Y. Chan, J. Lee, J. Duh. *Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under long-time heat treatment*. Surface and Coatings Technology 206, 1571-1576, 2011.
- [25] D. Rafaja, M. Dopita, M. Růžička, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Šíma. *Microstructure development in Cr–Al–Si–N nanocomposites deposited by cathodic arc evaporation*. Surface and Coatings Technology 201, 2835-2843, 2006.
- [26] R. F. Egerton. *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.
- [27] S. Hashmi. *Comprehensive materials processing*. Elsevier, 2014.
- [28] J. Goldstein. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [29] A. Mansour. *Structural Analysis of Planar sp³ and sp² Films: Diamond-Like Carbon and Graphene Overlayers*. King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, 2011.
- [30] G. Peschel. *Carbon-Carbon bonds: Hybridization*. 2011.

- [31] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*. Springer, 1996.
- [32] P. Goodhew. *General Introduction to Transmission Electron Microscopy*. University of Liverpool, Liverpool, UK, 2018.
- [33] M. Karlík. *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*. Československý časopis pro fyziku, 55, 2005.
- [34] R. Krishnan, M. K. Asundi. *Zirconium alloys in nuclear technology*. Proc. Indian Acad. Sci. (Engg. Sci.) Vol. 4, Pt. 1, 1981.