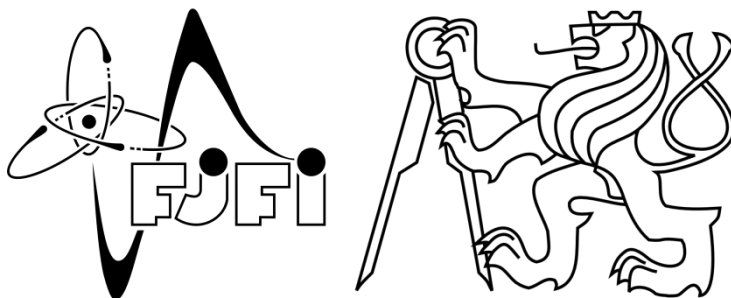


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

Katedra inženýrství pevných látek
Obor: Inženýrství pevných látek

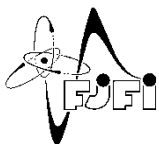


Nová metoda snížení koroze Zr palivových trubek pokrytím jejich povrchu polykrystalickou diamantovou vrstvou, slitinou CrAlSiN a jejich kombinaci

A new method of reducing corrosion of Zr fuel rods by coating them with a polycrystalline diamond layer, CrAlSiN alloy, and their combination

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Adela Nováková
Vedoucí práce : doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D.
Rok : 2019



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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Adela Nováková**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2018/2019**

Název práce: **Nová metoda snížení koroze Zr palivových trubek pokrytím jejich povrchu polykrystalickou diamantovou vrstvou, slitinou CrAlSiN a jejich kombinací**
(česky)

Název práce: **A new method of reducing corrosion of Zr fuel rods by coating them with a polycrystalline diamond layer, CrAlSiN alloy, and their combination**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

Tato diplomová práce se bude zabývat ochranou zirkóniových trubek proti korozi ve vodou chlazených jaderných reaktorech a to pokrytím povrchu Zr obalu polykrystalickým diamantem (PCD), směsnou slitinou nitridu chromu, hliníku a křemíku (CrAlSiN), a jejich kombinací. Tloušťka PCD vrstvy je 300 – 700 nm a její nejlepší aplikací v dané oblasti je snížení koroze Zr slitiny za provozních teplot (typicky o 40%). Naproti tomu povlaky CrAlSiN mají tloušťku 2 až 4,5 μm a slouží jako plná bariéra proti difúzi kyslíku především při vysoké teplotě páry kolem 1000 °C. Úlohou bude nalezení nejvhodnějších technologických podmínek pokrytí povrchu Zr slitin kombinací PCD a CrAlSiN vrstev a popis korozního procesu.

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 trubek 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 navržení nejúčinnější antikorozní strategie

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: Thin nanocrystalline diamond films protecting Zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities, Applied Surface Science 359 (2015) 621-628, 2015.
- [2] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvílová, J. Vlček, V. Rezačová, V. Petrak, Z. Kluiber, L. Fekete, M. Leih, M. Nesládek: Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system, 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 : Nanocrystalline diamond protects Zr Cladding surface against oxygen and hydrogen uptake: Nuclear fuel durability enhancement – Supplementary materials, 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: Nanosized polycrystalline diamond cladding for surface protection of zirconium nuclear fuel tubes, J. Mater. Process. Technol. 214 (2014) 2600 – 2605, 2014.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

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

Datum zadání diplomové práce: 20. 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 20. 10. 2018

Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu vypracovala samostatne a použila som len podklady uvedené v priloženom zozname v závere mojej práce.

V Prahe dňa

.....
Adela Nováková

Pod'akovanie

Ďakujem doc. Ing. Irene Kratochvílovej, Ph.D. za skvelé vedenie mojej práce, za cenné rady a informácie. Taktiež by som chcela spomenúť Mgr. Petra Ashcheulova, Ph.D., doc. Ing. Petra Sajdla, CSc. a Mgr. Radima Čtvrtilíka, Ph.D. a zároveň im srdečne poďakovať za ochotu a pomoc pri jednotlivých meraniach. Veľké ďakujem patrí mojim rodičom za podporu, bez ktorých by som to nedokázala.

Adela Nováková

Názov práce: Nová metoda snížení koroze Zr palivových trubek pokrytím jejich povrchu polykrystalickou diamantovou vrstvou, slitinou CrAlSiN a jejich kombinaci

Autor: Adela Nováková

Odbor: Inženýrství pevných látek

Vedoucí práce: doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D.
Institute of Physics
Na Slovance 2
182 21 Prague 8

Abstrakt: Táto práca je zameraná na popis metódy na ochranu zirkóniových trúbek, ktoré sa využívajú na pokrytie jadrového paliva, pri pracovných i havarijných teplotách v prostredí jadrového reaktora. Zr trubka sa pokryje polykrystalickou diamantovou vrstvou s rôznymi hrúbkami, chemickou depozíciou z plynnej fáze s cieľom zníženia korózie. Práve uhlík z polykrystalickej diamantovej vrstvy preniká pri vyšších teplotách do Zr materiálu za účelom tvorby karbidov, kde mení jeho vlastnosti a tvorí menej priaznivé podmienky vzniku zoxidovanej vrstvy. Ďalšia časť práce je sústredená na výskum účinkov zliatiny CrAlSiN nanesej na Zr trubke fyzikálnou depozíciou, a jej vplyv na zníženie korózie. Práca porovnáva jednotlivé ochranné vrstvy medzi sebou a ich kombináciu s účelom dosiahnutia najnižšieho stupňa korózie. Aplikovaním unikátnej ochrannej diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN dokážeme predĺžiť životnosť palivových trúbek a zvýšiť bezpečnosť pri haváriách.

Kľúčové slová: polykrystalická diamantová vrstva, oxidácia, zirkóniová trubka, zliatina CrAlSiN

***Title:* A new method of reducing corrosion of Zr fuel rods by coating them with a polycrystalline diamond layer, CrAlSiN alloy, and their combination**

Author: Adela Nováková

Abstract: This work is focused on the description of effective methods for the protection of zirconium alloys, which are used to cover nuclear fuel at working and emergency temperatures in the nuclear reactor. To reduce corrosion is the Zr alloy covered with a polycrystalline diamond layer of varying thickness by chemical deposition from the gas phase. Precisely the carbon from the polycrystalline diamond layer penetrates at higher temperatures into the Zr material to form carbides, which changes its properties and creates less favorable conditions for the formation of the oxidized layer. The next part of the thesis is focused on the research of the effects of CrAlSiN alloy deposited on Zr tube by physical deposition and its influence on corrosion reduction. The work compares the individual protective layers with each other and their combination in order to achieve the lowest corrosion. By applying a unique protective diamond layer and CrAlSiN alloy, we can extend the lifetime of fuel alloy and raise nuclear safety.

Key words: polycrystalline diamond layer, oxidation, zirconium alloy, CrAlSiN alloy

Obsah

Úvod.....	8
1. Teoretická časť.....	10
1.1 Zirkóniové zliatiny.....	10
1.1.1 Zirkóniové trubky ako pokrytie jadrového paliva.....	10
1.1.2 Popis oxidácie zirkóniovej trubky na rozhraní s chladiacim médiom.....	11
1.1.3 Procesy na kontakte kovu a polovodiča.....	15
1.2 Technológia nanášania polykryštalickej diamantovej vrstvy.....	17
1.3 Analýza vplyvu polykryštalickej diamantovej vrstvy na zirkóniove zliatiny.....	20
1.3.1 Hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov SIMS.....	20
1.3.2 Optická mikroskopia.....	23
1.3.3 Mechanické merania.....	30
1.3.4 Kapacitné merania.....	31
1.4 Technológia nanášania zliatiny CrAlSiN.....	33
2. Experimentálna časť výskumu polykryštalickej diamantovej vrstvy.....	35
2.1 Ramanova spektroskopia.....	35
2.2 Ramanove spektrá rôznych zirkóniových vzoriek pred a po simulácii korózných podmienok v prostredí jadrového reaktora.....	37
2.2.1 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii štandardných podmienok.....	37
2.2.2 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii havarijných podmienok.....	46
2.3 ESCA – Elektronová spektroskopia pre chemickú analýzu	49
2.4 Vrypové testy na zirkóniových trubkách pokrytých antikoroúznou diamantovou vrstvou.....	61
3. Experimentálna časť výskumu diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN	70
3.1 Ramanove spektrá zirkóniových vzoriek s nanosenou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN.....	70
3.1.1 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii štandardných podmienok.....	70
3.1.2 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii havarijných podmienok.....	73
3.2 ESCA – Elektronová spektroskopia pre chemickú analýzu.....	75
Záver.....	86
Zoznam použitých zdrojov.....	88

ÚVOD

Zirkóniové palivové trubky sa využívajú v jadrovej energetike ako pokrytie tabliet jadrového paliva. Zirkóniové zliatiny sa vyznačujú nízkou absorpciou neutrónov, vysokou odolnosťou voči radiačnému poškodeniu, dobrými mechanickými vlastnosťami, koróznou stálosťou, vysokou teplotou topenia a dobrou chemickou inertnosťou voči vode. Tieto vlastnosti si zachovávajú aj počas dlhodobého vystavenia náročným podmienkam v jadrovom reaktore. Zirkóniové trubky taktiež tvoria bariéru voči prenikaniu štiepných produktov do primárneho okruhu. Preto je veľmi dôležité zabezpečiť celistvosť a neporušenosť palivových trúbok počas prevádzky jadrového reaktora. [2,3, 16]

V primárnom okruhu sa trubky dostávajú do kontaktu s vodou, dochádza k neželanému procesu korózie a následne k tvorbe zoxidovaného povrchu ZrO_2 . Tvorba zoxidovanej vrstvy na povrchu zirkóniovej trubky v prostredí jadrových reaktorov spôsobuje krehnutie trubky, pričom stráca pevnosť. [1,2,3,16]

Prevádzková teplota v jadrovom reaktore dosahuje hodnotu okolo $300^\circ C$, v kritických prípadoch počas havárie, dosahuje táto teplota hodnoty vyššie ako $800^\circ C$. Pri týchto kritických teplotách dochádza k vysokoteplotnej korózii, kedy nastáva degradácia zirkóniovej trubky. Dochádza k delaminácii oxidovej vrstvy ZrO_2 , tá následne môže viesť k porušeniu integrity trubky, čo je neprípustný jav. [2,3,4,16]

Použitelnosť uranových tabliet je určená životnosťou zirkóniových zliatin, keďže jadrové palivo opúšťaajúce jadrový reaktor je ešte dostatočne aktívne na využitie počas ďalších niekoľkých rokov. To je hlavnou príčinou snahy zvýšiť životnosť zirkóniových trúbok vhodnou protikoróznou ochranou. Ako vhodné riešenie sa javia antikorózne ochranné filmy, ktoré majú momentálne vysokú popularitu a je im venovaná vysoká pozornosť. Experimenty ukazujú, že práve diamantová vrstva je vhodná pre aplikácie antikorózneho ochrany zirkóniových trúbok. Hlavné výhody diamantovej vrstvy spočívajú vo vysokej tepelnej vodivosti, stabilite a dobrej teplotnej rozťažnosti. Navyše nie je reaktívna a jej výroba je relatívne lacná. Prítomnosť tejto ochrannej vrstvy znižuje difúziu vodíka do povrchu zirkóniovej palivovej trubky, čím chráni materiál pred degradáciou. Taktiež mení elektrické

vlastnosti zoxidovanej vrstvy, čím vytvára nepriaznivejšie podmienky oxidácie a v neposlednom rade zabraňuje priamemu kontaktu korózneho prostredia s trúbkou. [1,10,16]

Diamantová vrstva sa skladá z veľkého množstva sp^2 hybridizovaného uhlíka, ktorý je viazaný rôznymi σ a π väzbami v hexagonálnej kryštalickej mriežke a sp^3 hybridizovaného uhlíka, ktorý je naopak viazaný pevnými kovalentnými väzbami v kubickej kryštalickej mriežke. Táto heterogénnosť pružnosti (sp^2) a pevnosti (sp^3) predurčuje diamantovú vrstvu ako vhodného adepta na antikoróznú ochranu zirkóniových trúbok. Táto ochranná vrstva taktiež disponuje výhodou v porovnaní s inými nápadi pokrývania zirkóniových trúbok, a to difúziou uhlíka do zoxidovaného povrchu, za cieľom tvorby karbidov. [1,7,16]

Ako ďalší vhodný adept na pokrývanie Zr trúbok sa javí zliatina CrAlSiN, ktorá v kombinácii s polykryštalickou diamantovou vrstvou tvorí významné zlepšenie vo vývoji antikorózných ochranných filmov Zr trúbok v prostredí jadrových reaktorov. Filmy zo zliatiny CrAlSiN sú v porovnaní s diamantovými vrstvami približne päť-násobne hrubšie, kompaktnjšie, čím dokážu vytvoriť pevnú hranicu medzi Zr trúbkou a prehriatou parou, ale ich hlavnou nevýhodou je citlivosť na defekty ako sú napríklad praskliny, trhliny, póry atď. Dôsledkom prítomnosti týchto defektov, dochádza ku kontaktu povrchu trubky s koróznym prostredím a následne sa na týchto miestach prudko zvyšuje tvorba oxidovej vrstvy. A práve v okolí týchto nedokonalostí zaúraduje polykryštalická diamantová vrstva, ktorá je nanosená pod zliatinou CrAlSiN a ktorá svojimi vlastnosťami dokáže značne znížiť tvorbu zoxidovanej vrstvy. [14,15]

V sumáre diamantová vrstva v kombinácii so zliatinou CrAlSiN môže významne predĺžiť životnosť zirkóniových trúbok, čím dokáže ušetriť urán v jadrových reaktoroch.

1. Teoretická časť

1.1 ZIRKÓNIOVÉ ZLIATINY

1.1.1 Zirkóniové trubky ako pokrytie jadrového paliva

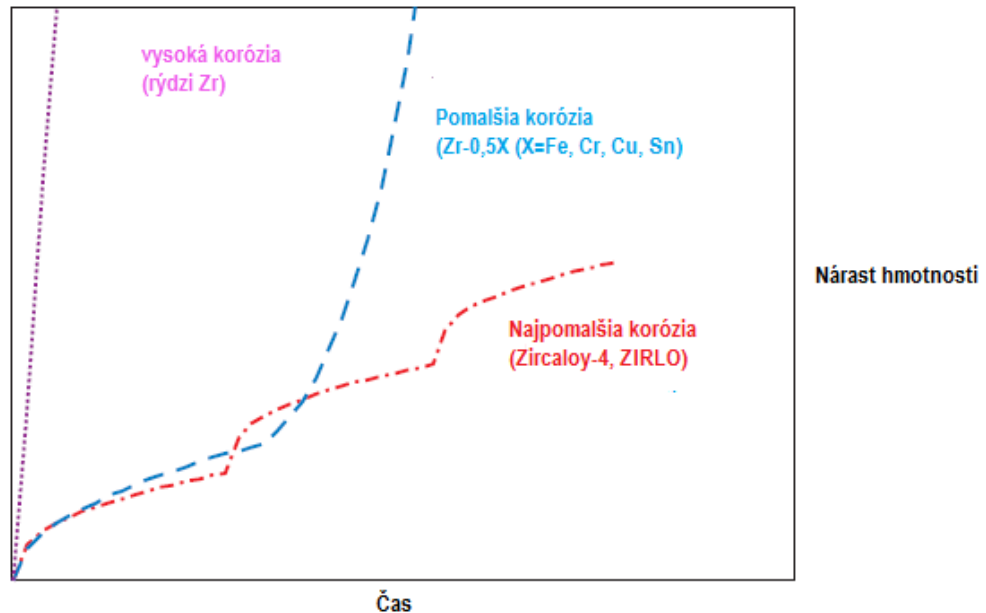
Zirkóniové trubky sa dnes využívajú v tlakovodných (PWR – pressurized water reactor) i varných (BWR – boiling water reactor) reaktoroch. Jednotlivé zirkóniové zliatiny sa od seba odlišujú kompozíciou legujúcich prvkov, napríklad USA používa ako legujúci prvok najmä cín a Kanada s Ruskom niób. Pracovné teploty v PWR resp. BWR reaktoroch sú približne 330°C resp. 288°C, pričom dochádza k nežiaducemu efektu korózie a následne absorpcii vodíka trúbkou. Práve prítomnosť legujúcich prvkov tento proces spomaľuje a preto je veľmi dôležité voliť vhodnú zirkóniovú zliatinu do príslušného reaktora. Najhrubšia zoxidovaná vrstva ZrO_2 vzniká vo vyššej časti trubky, dôsledkom prítomnosti chladiaceho média s najvyššou teplotou. Naopak, v mieste spodnej časti zirkóniovej trubky, kde je voda privádzaná do primárneho okruhu je táto voda chladnejšia, čo implikuje vznik tenšej vrstvy ZrO_2 . [2,3,16]

Na palivové zirkóniové pokrytia sú stále pokladané vyššie nároky, dôsledkom snahy zvýšiť dobu využitia aktívneho paliva v jadrovom reaktore. Avšak, fundamentálne vysvetlenie funkcie legujúcich prvkov v zirkóniových zliatinách je stále predmetom výskumu. V nasledujúcej Tabuľke 1 sú zaznamenané niektoré typy zirkóniových zliatin s percentuálnym zastúpením rôznych legujúcich prvkov. [2,16]

Názov trubky	Sn [wt%]	Nb [wt%]	Fe [wt%]	Cr [wt%]
Zircaloy-2	1,50	0,06	0,14	0,10
Zircaloy-4	1,30		0,20	0,10
E110		1,00		
E635	1,20	1,00	0,35	
ZIRLO	1,00	1,00	0,10	

Tabuľka 1 – Zoznam určitých zirkóniových palivových trúbok so zastúpením legujúcich prvkov v hmotnostných percentách. Zircaloy-2 slúži na pokrývanie palivových tabliet v BWR reaktoroch, kdežto Zircaloy-4 sa používa v PWR reaktoroch. Neskôr bola vyvinutá trubka ZIRLO namiesto Zircaloy-4. Trubky E110 a E635 sú používané v ruských VVER reaktoroch (= PWR). [2]

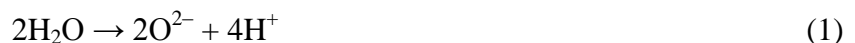
Koróziu trubiek ovplyvňuje predovšetkým časový úsek, ktorému boli trubky vystavené v jadrovom reaktore pri určitej teplote. Taktiež tento proces korózie ovplyvňujú i ďalšie faktory ako tok či zloženie chladiaceho média. Závislosť nárastu hmotnosti, čiže oxidácie na čase je schematicky uvedená v Grafe 1. [2,16]



Graf 1 – Závislosť nárastu hmotnosti rôznych zirkóniových zliatin v prostredí jadrového reaktora na čase. Čistej zirkóniovej trubke (ružová línia) odpovedá veľmi vysoká korózia narozdiel od trubiek s legujúcimi prvkami. [2]

1.1.2 Popis oxidácie zirkóniovej trubky na rozhraní s chladiacím médiom

V prostredí prehriatej pary, čiže média, na povrchu zirkóniovej trubky dochádza k disociácii vody dôsledkom tepla

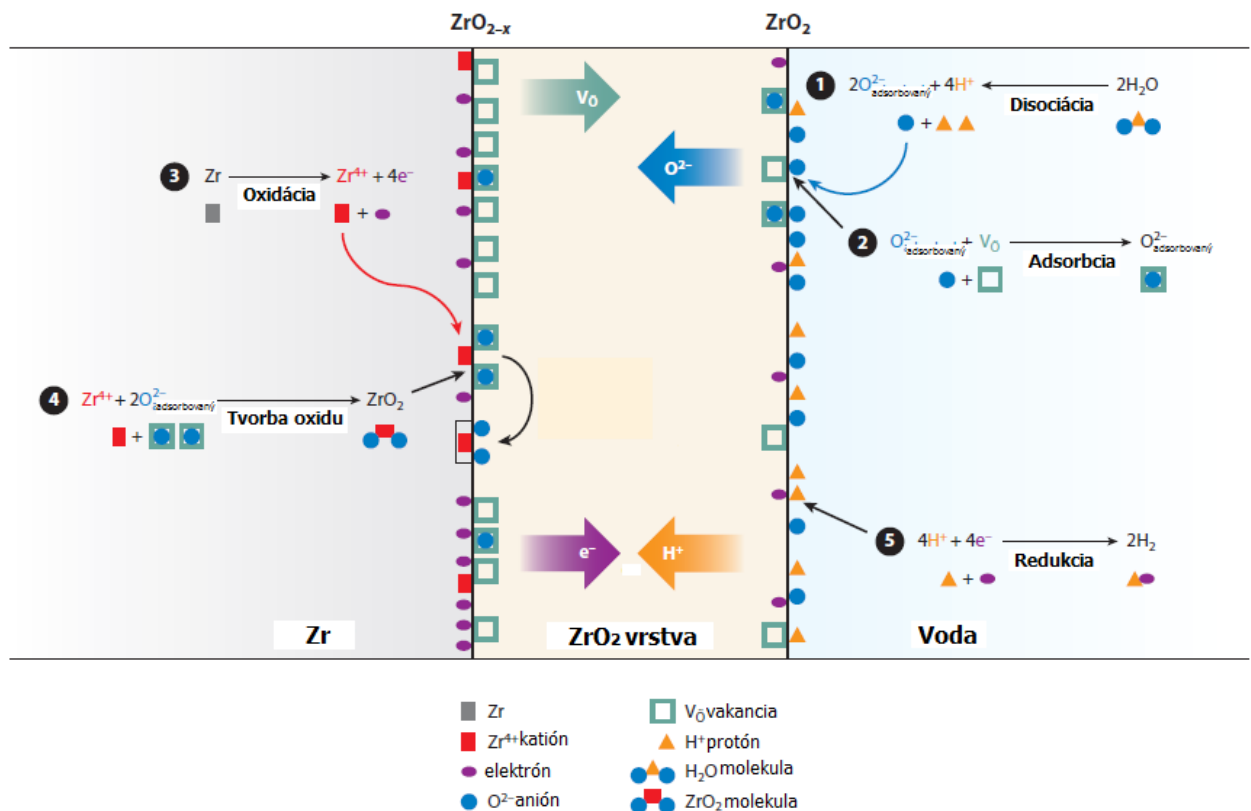


a následne ku korózii tejto trubky



kde produkty tejto reakcie určujú tvorbu oxidovej vrstvy a vznik protónu vodíka, ktorý sa neskôr rekombinuje s uvoľnenými elektrónmi zo zirkónia. Proces tejto korózie je zaznamenaný na Obrázku 1 s jednotlivo vyznačenými chemickými reakciami na rozhraní zirkónia – ZrO_2 – voda, kde zoxidovaná vrstva ZrO_2 v počiatku reprezentuje ochrannú funkciu a je vždy prítomná, i pred vstupom do jadrového reaktora. [2,16]

Na začiatku sa kyslík z disociovej molekuly vody môže naviazať na povrch oxidovej vrstvy v mieste kyslíkovej vakancie. Niektoré kyslíkové anióny difundujú cez oxidovú vrstvu ku rozhraniu zirkónia s oxidovou vrstvou, dôsledkom prítomnosti koncentračného gradientu a elektrického potenciálu naprieč oxidu. Navyše, zirkónium podlieha oxidácii, kedy vznikajú zirkóniové katióny sprevádzané uvoľnenými elektrónmi. V prípade, keď sa kyslíkové anióny dostanú ku rozhraniu zirkóniovej trubky a oxidovej vrstvy, tak reagujú so zirkóniovými katiónmi pričom sa uvoľňujú elektróny. Tieto elektróny migrujú preskokovým mechanizmom cez oxid za účelom redukcie vodíkových katiónov, ktoré vznikli z disociovej molekuly vody, na rozhraní oxidu a vody. Niektoré katióny vodíka, ktoré nerekombinovali, difundujú oxidovou vrstvou a utvárajú si cestu ku zirkóniu - dochádza ku pohlcovaniu vodíka zirkóniom. Tento proces výrazne zhoršuje mechanické vlastnosti, kedy buď vodík a α -Zr tvoria tuhý roztok alebo dochádza k tvorbe hydridov, to nastáva v prípade vyššej koncentrácie vodíka. Na zníženie koróznej rýchlosti používame legovanie vhodnými prvkami, ako už bolo zmienené v časti 1.1.1. [2,16]



Obrázok 1 – Znázornenie jednotlivých chemických procesov oxidácie palivovej trubky na rozhraní zirkónia – oxidovej vrstvy ZrO₂ – vody. [2]

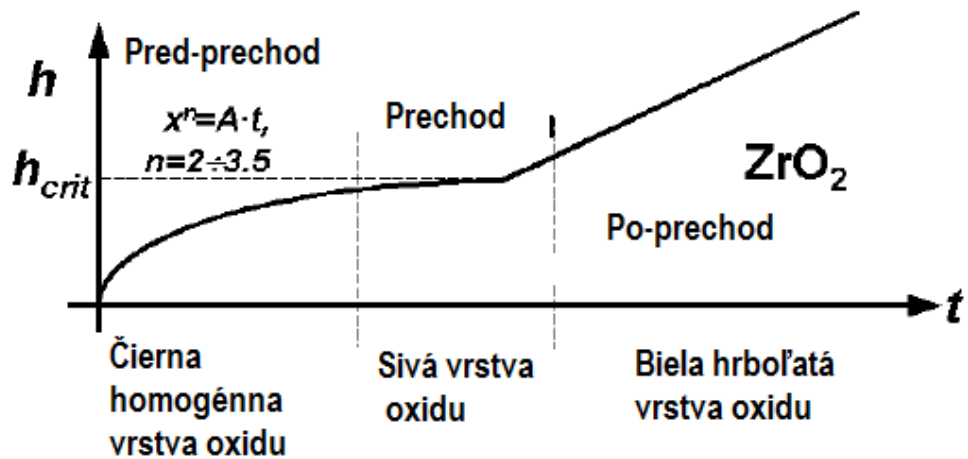
Zoxidovaná vrstva ZrO_2 tvorená na povrchu zirkóniovej trubky je polovodičom typu N, kedy rast tejto vrstvy nastáva migráciou oxidových aniónov skrz oxidovú vrstvu a rastom ZrO_2 na rozhraní zirkónia a oxidu. [2,7,16]

Proces rastu ZrO_2 môžeme rozdeliť na tri základné fázy podľa rýchlosti rastu, ako je aj graficky znázornené v Grafe 2. *Vstupná fáza* zahŕňa tvorbu oxidovej vrstvy ZrO_2 sformovanej počas normálnych podmienok na vzduchu, ešte pred vstupom do jadrového reaktora. Táto fáza rastu ZrO_2 prebieha pomerne rýchlo a pozostáva z nízkeho počtu neusporiadaných jednoatómových vrstiev. *Predprechodová fáza* nastáva pri teplotách $200^\circ C$ a vyššie. Hrúbka oxidu dosahuje $2-3\mu m$, ktorá predstavuje ochrannú bariéru zirkónia od korózneho prostredia, čiže vody. Táto časť ZrO_2 je príľnavá a má čierny lesklý vzhľad. Túto fázu rastu popisuje empirický vzorec

$$w = At^n \quad (3)$$

kde w je nárast hmotnosti, t je doba expozície, A a n sú konštanty. Hodnota n závisí na type zirkóniovej zliatiny. Napríklad Wagnerov parabolický zákon o kinetike oxidácie dosadzuje do vzorca (3) hodnotu $n = 0,5$, ale taktiež sa oxidácia zirkóniových trubiek často charakterizuje subparabolickou závislosťou, kedy $n < 0,5$. *Poprechodová fáza* nastáva pri hrúbke väčšej ako $2-3\mu m$. Kinetika rastu sa riadi lineárnou závislosťou pri ktorej vznikajú defekty ako trhliny a póry, dôsledkom čoho sa stráca funkcia ochrannej bariéry. Vrstva oxidu v tejto fáze je sfarbená do biela, nie je príľnavá, ale šupinkovitá. V tejto fáze je potrebné uvažovať prítomnosť pórov a trhlín, cez ktoré môžu difundovať molekuly vody, hydroxylové skupiny, vodík smerom ku rozhraniu zirkónia a ZrO_2 . Ako je naznačené v Grafe 2, tak predprechodovú a poprechodovú fázu od seba rozdeluje *prechod*, pri ktorom stráca vrstva oxidu svoj ochranný charakter dôsledkom vzniku defektov. Nastáva zmena v kinetike oxidácie z parabolickej závislosti na lineárnu, čo je spôsobené pórovitosťou vrstvy oxidu. [2,10,16]

Mikroštruktúra ZrO_2 vo vstupnej a predprechodovej fáze v blízkosti zirkónia je tvorená malými rovnako orientovanými zrnami. Ďalším rastom oxidovej vrstvy dochádza k usporiadaniu zŕn do stĺpcov, dôsledkom minimalizácie napätia vo vrstve. S narastajúcou hrúbkou oxidu sa zvyšuje i napätie vo vrstve následkom nedokonalého rozmiestnenia pribúdajúcich zŕn ZrO_2 dôsledkom oxidácie. Napätie sa akumuluje dôsledkom čoho dochádza k vzniku pórov a trhlín, ktoré tvoria potenciálnu cestu vody ku rozhraniu zirkónia a ZrO_2 , čím sa paradoxne opäť zvyšuje stupeň korózie. [2,3,10,16]



Graf 2 – Závislosť rastu určitej hrúbky h ZrO_2 na čase t s vyznačenými rozdeleniami úsekov vzájomne sa líšiacie typom závislosti. [3]

Práve vplyv legujúcich prvkov, znižujúcich rýchlosť stupňa oxidácie, je spojený s rozdielnym priebehom závislosti v predprechodovej fázi proti nelegovanému čistému zirkóniu. Jednou z hypotéz, akým spôsobom zapríčiňujú legujúce prvky nižší stupeň oxidácie je, že dochádza k tvorbe rozdielných orientácií zŕn v porovnaní s čistým Zr. [2,3,16]

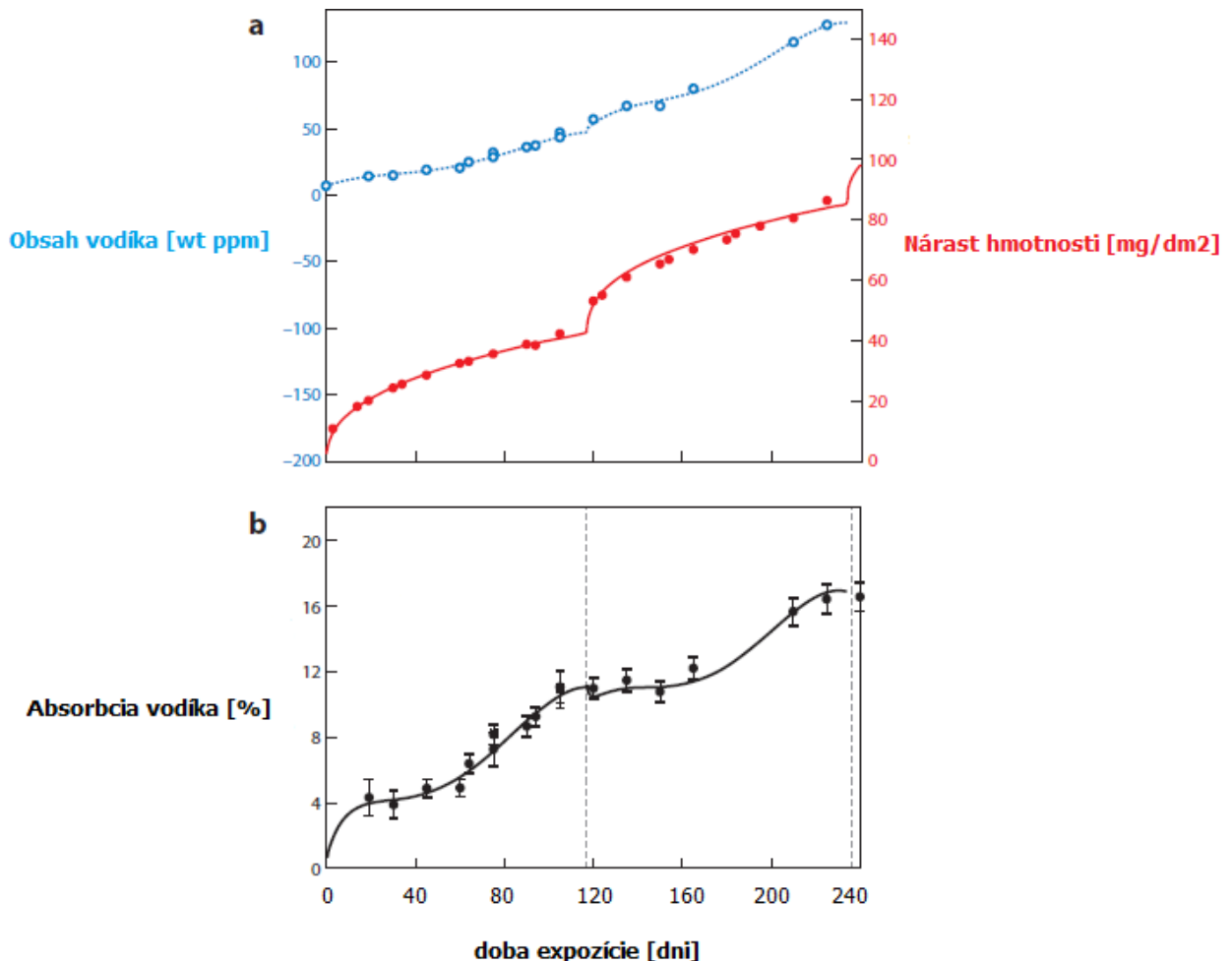
Koróziu zirkóniových zliatin taktiež ovplyvňuje absorbovaný vodík kovom. Tento proces pomerne vo veľkom rozsahu ovplyvňuje životnosť trubky. Vzťah

$$f_H^t = \frac{\Delta_0^t H_{abs}}{\Delta_0^t H_{gen}} \quad (4)$$

kde f_H^t je celkové množstvo absorbovaného vodíka, $\Delta_0^t H_{abs}$ značí množstvo absorbovaného vodíka od začiatku korózného deja, $\Delta_0^t H_{gen}$ je celkové množstvo generovaného vodíka koróznymi reakciami. Vzorcom (4) dokážeme porovnávať rôzne zirkóniové trubky vzhľadom k ich závislosti na absorbovanom vodíku, keďže vyčísluje množstvo absorbovaného vodíku vzhľadom k množstvu vzniknutej korózie resp. kinetike oxidácie pri ktorej sa uvoľňuje vodík ako je naznačené na Obrázku 1. V akej konkrétnej forme dochádza k pohlcovaniu vodíka zirkóniovou trúbkou je predmetom výskumu, či sa jedná o formu protónov, atómov či molekúl vodíka. [2,3,16]

Na Grafe 3 sú zaznamenané rôzne časové závislosti na obsahu vodíka resp. na nárastu hmotnosti resp. na celkovom podiele absorpcie vodíka. Konkrétne sa jedná o trúbku ZIRLO, ktorá bola vystavená koróznemu prostrediu pri 360°C počas 240 dní. Z Grafu 3a je zreteľné,

že proces absorpcie vodíka nie je konštantný počas korózie, keďže krivky nemajú rovnaký tvar. Priamy vzťah medzi koróziou (nárastom hmotnosti) a absorpciou vodíka tým pádom nenastáva, avšak trend oboch kriviek je rastúci s časom. Graf 3b poukazuje na celkovú absorpciu vodíka trúbkou voči generovanému vodíku vyjadrenú v percentách. [2,16]

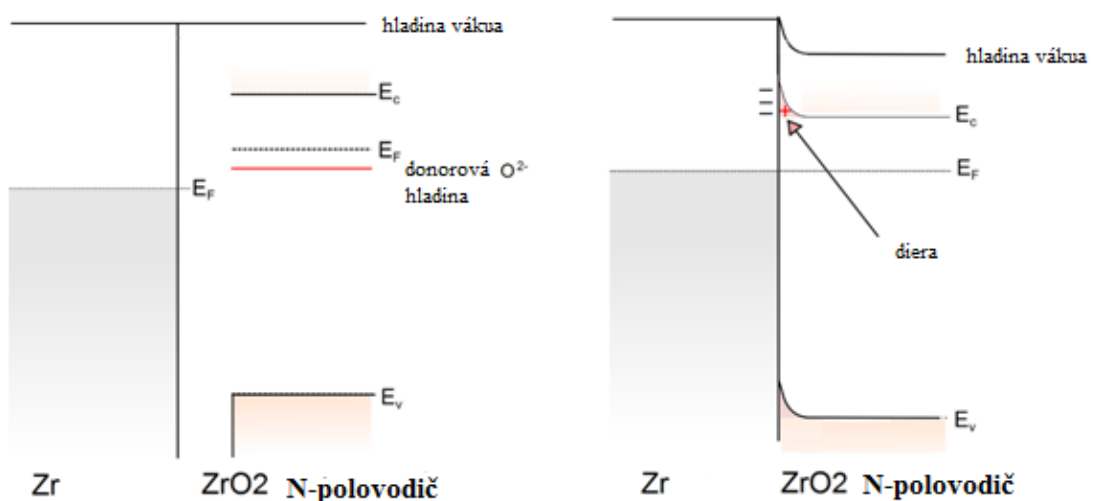


Graf 3 – a) Experimentálne namerané hodnoty závislosti obsahu vodíka (modrá línia) a nárastu hmotnosti (červená línia) na čase spolu s príslušnými fitmi. b) Experimentálne hodnoty závislosti absorpcie vodíka trúbkou na čase s príslušným fitom. Prerušované vertikálne čiary odpovedajú zmene závislosti nárastu hmotnosti na dobe expozície, čo zároveň implikuje i zmenu závislosti absorpcie vodíka. [2]

1.1.3 Procesy na kontakte kovu a polovodiča

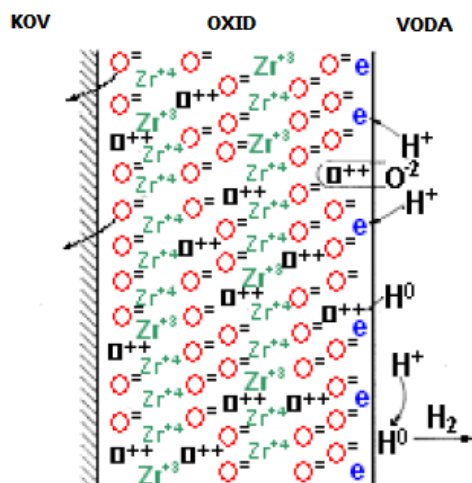
Ako už bolo podotknuté vyššie, tak oxidová vrstva ZrO_2 je polovodičom typu N. Takže rozhranie zirkónia a ZrO_2 tvorí kontakt kovu s polovodičom, pričom je dôležitý

z hľadiska rovnováhy, aby sa ich Fermiho hladiny vyrovnali. Rovnováha nastane dôsledkom difúzie elektrického prúdu cez hranicu kovu a polovodiča, pokiaľ sa nevytvorí elektrické pole a ich rozdielne náboje sa nevyrovnajú. Následne dochádza k redistribúcii náboja a zahnutiu vodivostného a valenčného pásu ako je zaznamenané na Obrázku 2. Zirkóniovú trubku teda degradujú anióny kyslíka O^{2-} , ktoré vznikajú dôsledkom disociácie vody a ktoré majú prebytok elektrónov, čím rastie koncentrácia možných donorov v N polovodiči. A práve touto chemickou reakciou zirkónia s aniónmi kyslíka sa tvorí neželaná oxidová vrstva, ako znázorňuje Obrázok 1. [7,13,16,22]



Obrázok 2 - Štruktúra hraníc medzi kovom Zr a N-polovodičom ZrO_2 pred (vľavo)/po (vpravo) spojení. Kým nedochádza ku kontaktu kovu a polovodiča ich elektrochemické potenciály sú rozdielne, akonáhle dôjde k ich spojeniu, dochádza k vzniku difúzie elektrického toku cez hranice a pokračuje, kým sa nevytvorí elektrické pole a ich rozdielne náboje sa nevyrovnajú. E_c je hrana vodivostného pásu, E_v značí hranu valenčného pásu a E_F je Fermiho hladina. Diera popisuje neprítomnosť elektrónu, ktorý by mal v atóme byť. Donor je chemická entita dodávajúca elektróny. [13]

Protóny vodíka vzniknuté z disociácie vody sa nábojovo neutralizujú interakciou s elektrónmi, pričom sa vytvoria vodíkové atómy. Tento vodíkový atóm môže vytvoriť s ďalším vodíkovým atómom, molekulu vodíka a uniknúť do okolitého prostredia, alebo taktiež môže byť tento vodíkový atóm zachytený kyslíkovou vakanciou. Tento proces je zaznamenaný na nasledujúcom Obrázku 3. [2,3,16]



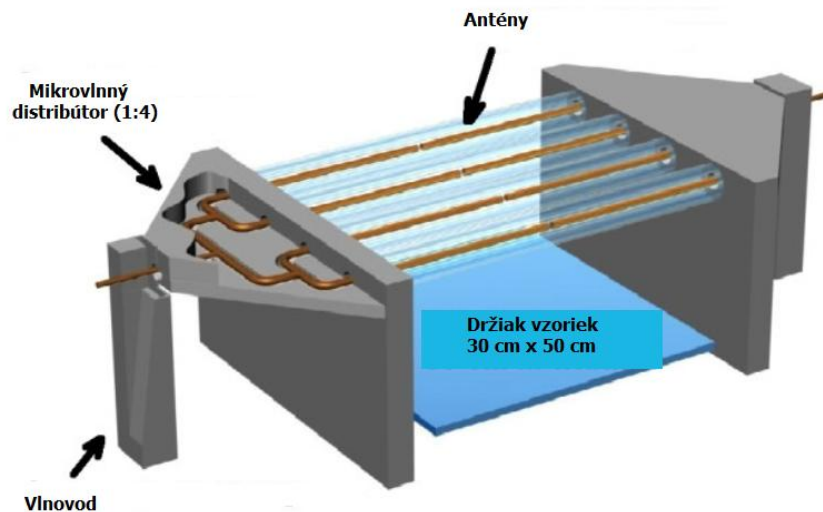
Obrázok 3 – Grafické znázornenie chemických procesov na rozhraní kovu – oxidu – vody. Dochádza k absorpcii kyslíkových aniónov zirkóniom dôsledkom vyrovnania rozdielu chemických potenciálov na kontakte kovu s polovodičom. Protón vodíka rekombinuje s elektrónmi pričom následne dôjde k vzniku molekuly vody alebo k difúzii vodíka vakančným mechanizmom. [3]

1.2 TECHNOLOGIA NANÁŠANIA POLYKRYŠTALICKEJ DIAMANTOVEJ VRSTVY

Predmetom výskumu v oblasti pokrývania palivových zirkóniových trubiek je vyvinúť vhodný materiál, ktorý bude spĺňať základné podmienky (nízky účinný prierez záchytu neutrónov, vysoká odolnosť voči korózií, chemická stabilita atp.) a zároveň bude spomaľovať proces oxidácie resp. korózie. Tenká polykryštalická diamantová vrstva nanosená na povrch zirkóniovej trubky sa javí ako vhodné riešenie na zníženie stupňa korózie týchto trubiek v prostredí jadrových reaktorov bez narušenia ich funkcie a chemickej stability. Ako už bolo vysvetlené vyššie, tak reakcia medzi zirkóniom a vodou je silne exotermická a vysoko autokatalická, pri ktorej dochádza ku tvorbe ZrO_2 , vodíka a uvoľňuje sa veľké množstvo tepla, ktoré komplikuje chladenie primárneho okruhu a zároveň podporuje oxidáciu. A práve polykryštalická diamantová vrstva tento proces reakcie medzi zirkóniom a vodnou parou do určitej miery zamedzuje. [1,4,5,6,9,16]

Rast a nanášanie polykryštalickej diamantovej vrstvy na zirkóniových vzorkách prebieha v aparátúre so skráteným názvom MW-LA-PECVD (microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition apparatus with linear antenna), čo vlastne charakterizuje priebeh nanášania tenkej vrstvy rozkladom pár mikrovlnnou plazmou. Aparatúra zatiaľ dokáže

pokrývať vzorky len do určitých rozmerov, približne 30 x 50 cm, dôsledkom obmedzenej veľkosti rastovej komory, kde sa vzorky vkladajú. Vid' Obrázok 4. [1,6,16]

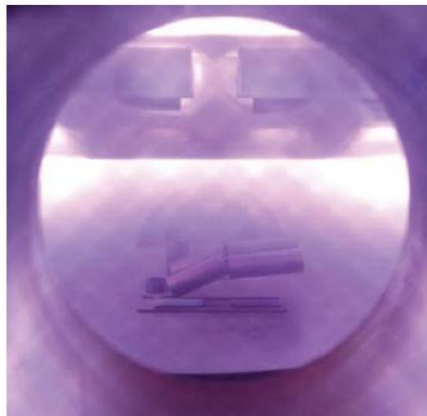


Obrázok 4 – Schematický náčrt rastovej komory aparátúry MW-LA-PECVD s označenými vlnovodmi (pod ktorými sú umiestnené magnetrony) a vzájomne paralelnými mikrovlňnými plazmovými zdrojmi. [6]

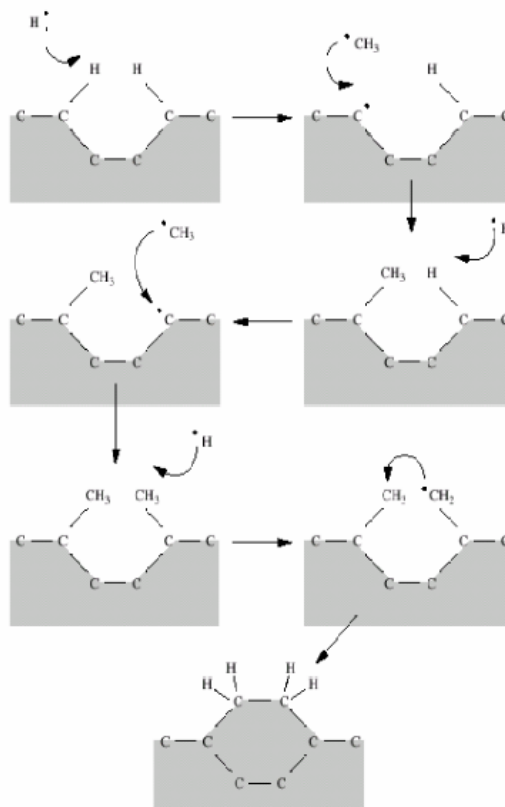
Mikrovlňná energia je regulovaná pulzným generátorom, magnetronmi, obdĺžnikovými nastaviteľnými vlnovodmi a mikrovlňnými rozdeľovačmi. Mikrovlny sú distribuované do rastovej komory štyrmi párami antén, ktoré sú uztvreté v kremeňových obaloch nad držiakom vzoriek, plniace funkciu zdroja mikrovlňnej plazmy. [1,5,6,16]

Na rast polykryštalickej diamantovej vrstvy sa používa zmes plynov $H_2 + CH_4 + CO_2$ s rôznymi pomernými zastúpeniami. Pridanie oxidu uhličitého do spomínanej zmesi plynov spôsobuje vyšší pomer sp^3/sp^2 fáze uhlíka, pričom by ale nemalo zastúpenie CO_2 prevýšiť zastúpenie CH_4 , kedy nastáva opačný efekt. Cez prívod do rastovej komory je táto zmes plynu privedená, kde následne mikrovlňná plazma iniciuje vznik radikálov plynu, ktoré následne difundujú do povrchu substrátu, kde postupne vytvárajú diamantovú štruktúru. Proces tvorby diamantovej vrstvy je schematicky naznačený na Obrázku 6. Rast tenkej polykryštalickej diamantovej vrstvy nastáva pri pomerne nízkych tlakoch (< 1 mbar) a nízkych teplotách (< 700 °C), čo je veľmi dôležitým technologickým parametrom, keďže zirkónium pri tejto teplote ešte nepodlieha fázovým zmenám, ktoré nastávajú až pri teplote 860 °C a sú spojené s objemovou zmenou, čo by následne zapríčinilo nízku adhéziu polykryštalickej diamantovej vrstvy k zirkóniovému substrátu. Na Obrázku 5 je možné vidieť

fotografiu vzoriek trubiek, konkrétne Zircaloy2 počas nanášania polykryštalickej diamantovej vrstvy v rastovej komore. [1,4,5,6,9,16]

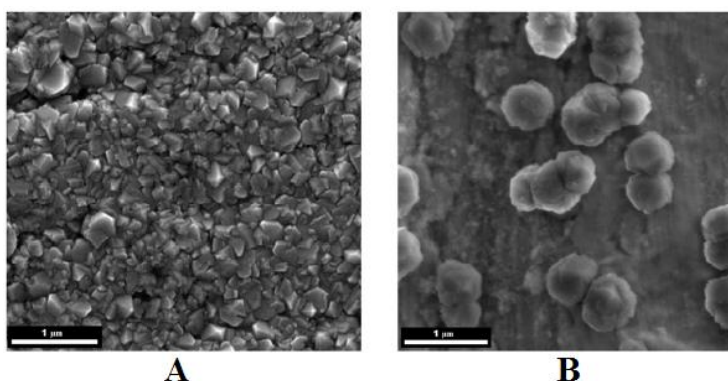


Obrázok 5 – Fotografia vzoriek Zircaloy2 nachádzajúcich sa v rastovej komore aparátury MW-LA-PECVD, upevnených na držiakoch, počas depozície polykryštalickej vrstvy z plynnej fázy. Nad vzorkou sa nachádzajú antény v kremeňových obaloch ako zdroje mikrovlnnej plazmy. [6]



Obrázok 6 – Schematické zakreslenie prebiehajúcich procesov s cieľom vzniku diamantovej mriežky. [11]

Vzorka zirkóniovej trubky môže byť ešte pred vloženíom do rastovej komory aparatury MW-LA-PECVD ponorená do vodného roztoku obsahujúceho nanodiamantové častice NanoAmando, ktoré plnia funkciu zárodokov pre nasledujúci rast polykryštalickej diamantovej vrstvy. Rozdiel štruktúry diamantovej vrstvy vzniknutej na vzorke so zárodkami a vzorke bez zárodokov je viditeľný na Obrázku 6. Diamantová vrstva vytvorená na vzorke so zárodkami je uzavretá, kompaktná s náhodným usporiadaním kryštálov a priemernou veľkosťou kryštálov 75 nm. Kým diamantová vrstva vytvorená na zirkóniovej vzorke bez zárodokov vykazuje rast izolovaných kryštálov s priemernou veľkosťou približne 500 nm. [1,16]



Obrázok 7 – Obrázky polykryštalickej diamantovej vrstvy získané elektrónovým mikroskopom SEM na plošnom (A) zárodočnom (B) bezzárodočnom zirkóniovom vzorku. [1]

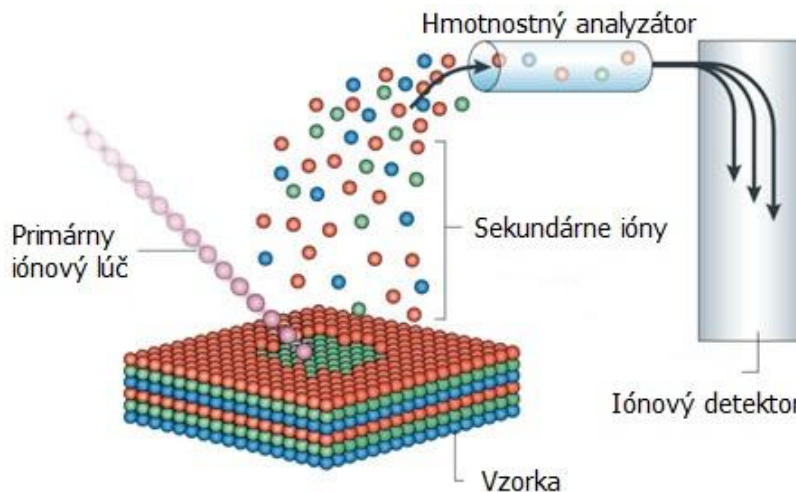
1.3 ANALÝZA VPLYVU POLYKRYŠTALICKEJ DIAMANTOVEJ VRSTVY NA ZIRKÓNIOVÉ ZLIATINY

Vlastnosti polykryštalickej diamantovej vrstvy sú analyzované rôznymi metódami pomocou ktorých sa určuje ich kvalita a vplyv na zirkóniové zliatiny v prostredí jadrových reaktorov pri pracovných i havarijných teplotách. Na analýzu vlastností či zloženia uhlíkových tenkých vrstiev sa najčastejšie používa Ramannova spektroskopia, hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov SIMS, kapacitné merania, elektrónová spektroskopia pre chemickú analýzu ESCA, optická mikroskopia a v neposlednom rade i mechanické merania.[16]

1.3.1 Hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov SIMS

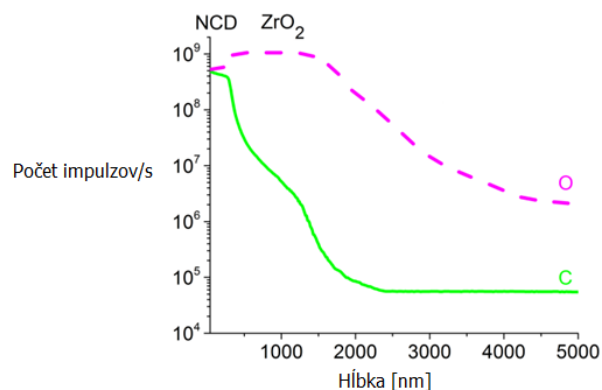
Je veľmi citlivá metóda určená na rozbor zloženia tenkých vrstiev pevných látok, založená na princípe bombardovania vzorky iónmi a následne meraním vyrazených

sekundárnych iónov hmotnostným spektrometrom. SIMS pozostáva zo zdroja iónov, prístroja na zrýchlenie a usmernenie iónov na vzorku, vakuovej komory so vzorkou, hmotnostného analyzátora a detektora iónov. Vákuum je potrebné, aby sekundárne ióny nereagovali s plynmi a tým pádom neskrešili nameraný výsledok. Schematický náčrt princípu metódy SIMS je na Obrázku 8. [7,16]

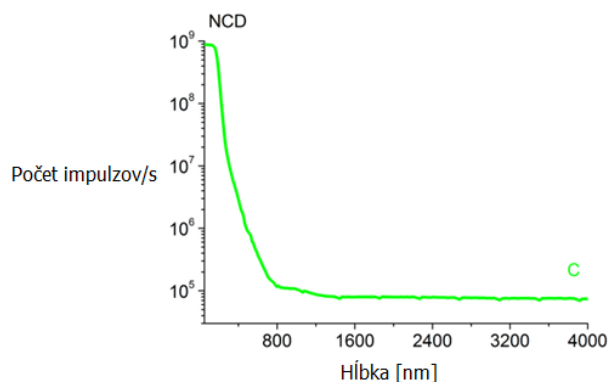


Obrázok 8 – Náčrtok princípu fungovania hmotnostnej spektroskopie sekundárnych iónov s vyznačeným primárnym dopadajúcim iónovým lúčom na vzorku, ktorú ionizuje, následne sa vyrazené sekundárne ióny filtrujú hmotnostným analyzátorom podľa príslušných atómových hmotností a nakoniec vstupujú do iónového detektora. [19]

Metóda SIMS sa v prípade polykryštalických diamantových vrstiev využíva na určenie zmien hĺbkových profilov prítomnosti uhlíka i kyslíka. Na Grafe 4 a Grafe 5 je zaznamenaný výsledok merania spomínaných hĺbkových profilov na vzorke ZIRLO s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou pred i po oxidácii horúcou parou počas 4 dní pri 400 °C. Oxidáciu horúcou parou (HSO – hot steam oxidation) podstupujú zirkóniové vzorky s cieľom testovania ochranných vlastností polykryštalickej diamantovej vrstvy simuláciou štandardných i kritických podmienok v súlade so štandardnými procedúrami v jadrovom reaktore. [7,13,16]



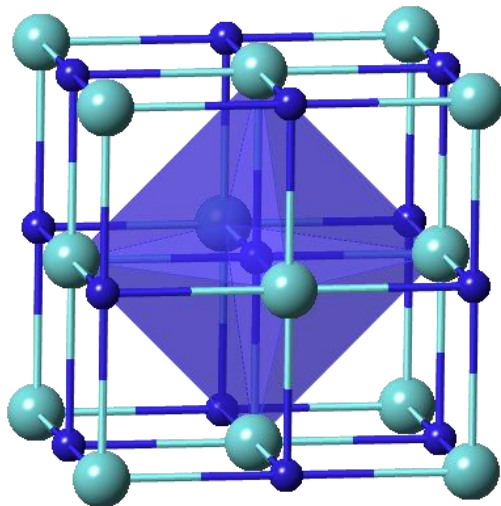
Graf 4 – Hĺbkové profily prítomnosti uhlíka (zelená línia) a kyslíka (fialová línia) získané metódou SIMS. Konkrétne sa jedná o vzorku ZIRLO s 300 nm ochrannou vrstvou, ktorá podstúpila HSO pri 400°C počas 4 dní. Je zreteľné, že uhlík difundoval do zoxidovanej vrstvy ZrO₂ do hĺbky približne 1,5 µm. [7]



Graf 5 - Hĺbkový profil prítomnosti uhlíka získaný metódou SIMS. Konkrétne sa jedná o vzorku ZIRLO s 300 nm ochrannou vrstvou, ktorá nepodstúpila HSO. V tomto prípade je väčšina uhlíka obsiahnutá v tenkej polykryštalickej vrstve, približne v hĺbke 0,4 µm. [7]

Metóda SIMS jednoznačne ukazuje, že v prípade vzorky ZIRLO s 300 nm ochrannou vrstvou po oxidácii horúcou parou, ktorej odpovedá Graf 4, dochádza k difúzii veľkého množstva uhlíka do ZrO₂ vrstvy, ktorá sa časom formuje a rastie pod ochrannou polykryštalicovou diamantovou vrstvou. Počas oxidácie pri 400°C počas 4 dní došlo k difúzii uhlíka do hĺbky 1500 nm. V prípade vzorky ZIRLO, ktorá nepodstúpila podmienky oxidácie horúcou parou, nie je efekt difúzie tak výrazne sledovaný, pretože väčšina uhlíka je obsiahnutá v nanesej polykryštalickej diamantovej vrstve, ako je znázornené v Grafe 5, kedy je uhlík pozorovaný v hĺbke 400 nm. [7,16]

Dôsledkom zvyšovania teploty dochádza k difúzii uhlíka do zoxidovanej vrstvy ZrO_2 , kde sa následne tvoria karbidy zirkónia ZrC . Karbidy sú binárne zlúčeniny uhlíka s elektropozitívnejším prvkom, pričom konkrétne ZrC je intersticiálna zlúčenina (nezachová sa pôvodná kryštalová mriežka zirkónia), kedy sú atómy uhlíka umiestnené v oktaedrických medziuzlových polohách kubickej kryštalovej štruktúry zirkónia. Zvyšovaním teploty pri oxidácii horúcou parou dochádza k pohybu uhlíka z jednej medziuzlovej polohy do druhej. Karbid zirkónia sa vyznačuje najmä vysokou odolnosťou voči korózii a vďaka pevnej kovalentnej väzbe $Zr - C$ vykazuje i vysokú hodnotu bodu topenia. Štruktúra ZrC je znázornená na Obrázku 9. Čistý zirkónium má hexagonálnu štruktúru v α fázi a kubickú priestorovo centrovanú mriežku v β fázi. [7,12,16,20]

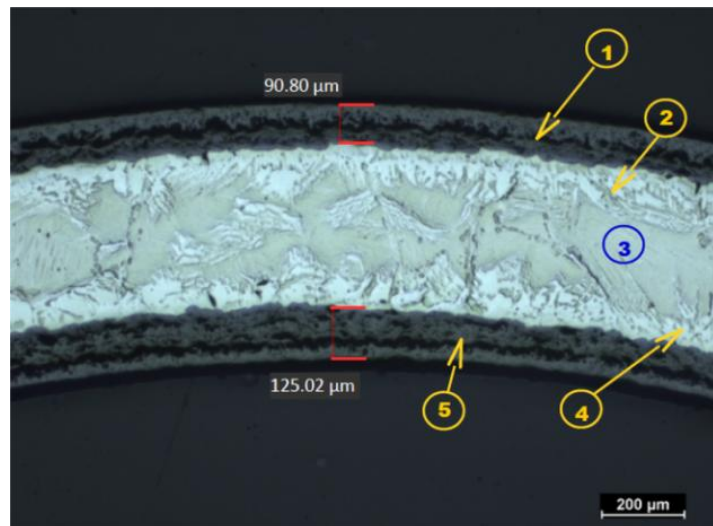


Obrázok 9 – Karbid zirkónia ZrC zobrazený v elementárnej bunke, v ktorej uhlík (tmavomodré sféry) obsadzuje oktaedrické medziuzlové polohy kryštalovej kubickej plošne centrovannej štruktúry zirkónia (svetlomodré sféry). [20]

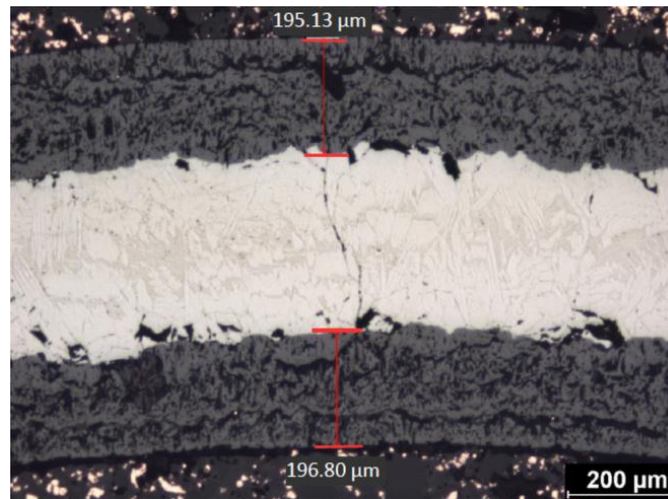
1.3.2 Optická mikroskopia

Optickým mikroskopom sa získali obrázky priečného prierezu trubiek ZIRLO po oxidácii horúcou parou pri $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ počas 1 hodiny. Pre porovnanie vplyvu polykryštalickej diamantovej vrstvy na trubku, sú na Obrázku 10 a Obrázku 11 zobrazené priečne prierezy trubky s 300 nm ochrannou vrstvou i bez tejto vrstvy, pričom obe vzorky boli vystavené rovnakým podmienkam oxidácie. Analýza metalografických priečných prierezov dokáže rozlíšiť rôzne fázy zirkónia. [7,16]

Dôvodom rozdielnej hrúbky zoxidovanej vrstvy ZrO_2 na vonkajšom rozhraní a vnútorom rozhraní s trúbkou je, že vnútorný povrch trúbok nie je úplne pokrytý polykrystalickou diamantovou vrstvou dôsledkom nedokonalého prenikania plazmy do vnútornej strany trúbky. Tým pádom je hrúbka vzniknutej vrstvy ZrO_2 na vnútornej časti hrubšia v porovnaní s vonkajším zoxidovaným povrchom. Z tohto dôvodu sa niekedy ako reprezentačné vzorky používajú namiesto trúbok, plošné zirkóniové vzorky, ktoré sa umiestnia do rastovej komory aparatury MW-LA-PECVD vertikálne, pričom dôjde k rastu homogénnejšej diamantovej vrstvy v porovnaní s diamantovou vrstvou nadepozitovanou na trúbky. Avšak v prípade reálnych zirkóniových trúbok sa konce trúbok uzavru a diamantová vrstva bude rásť len na vonkajšej ploche trúbky. [1,5,7,11,16]



Obrázok 10 – Obrázok priečného prierezu trúbky ZIRLO s 300 nm polykrystalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou pri 1000 °C počas 1 hodiny získaný optickým mikroskopom, na ktorom vidíme rozhranie trúbky s vonkajším a vnútorným zoxidovaným povrchom. Vyznačené úseky odpovedajú: (1) vonkajší zoxidovaný povrch ZrO_2 s hrúbkou 90,80 μm (2) vonkajšia časť tuhého roztoku α Zr-O (3) počiatočný stav zirkónia v β fázi (4) vnútorná časť tuhého roztoku α Zr-O (5) vnútorný zoxidovaný povrch ZrO_2 s hrúbkou 125,02 μm . [7]

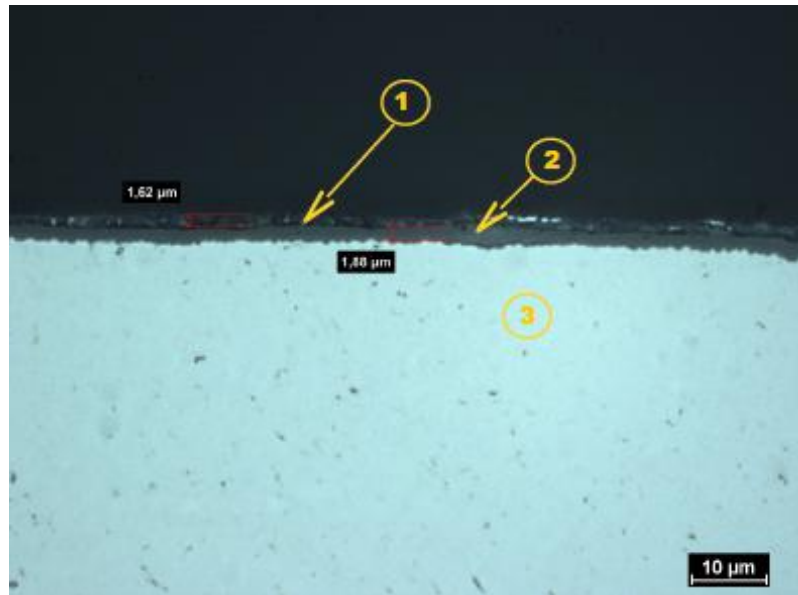


Obrázok 11 – Obrázok priečného prierezu trubky ZIRLO bez ochrannej vrstvy po oxidácii horúcou parou pri 1000 °C počas 1 hodiny získaný optickým mikroskopom, kde vidíme rozhranie trubky s vonkajšou a vnútornou zoxidovanou vrstvou. Hrúbka vonkajšej oxidovej vrstvy je 195,13 μm a vnútornej oxidovej vrstvy 196,80 μm. [7]

Podľa Obrázka 10 a Obrázka 11 je zreteľné, že vplyv diamantovej vrstvy spomaľuje proces korózie. V prípade vzorky ZIRLO s nanosenou diamantovou vrstvou došlo k poklesu rastu oxidovej vrstvy na vonkajšom rozhraní trubky o vyše 50% v porovnaní so vzorkou bez ochrannej vrstvy, pričom obe trubky boli totožné a podstúpili identické podmienky procesu oxidácie horúcou parou. Taktiež je evidentné, že v prípade vorky bez diamantovej vrstvy sú prítomné rôzne póry, trhliny i dutiny po oxidácií, kde práve tieto nedokonalosti tvoria potencionálne možné cesty vodíka z disociovej molekuly vody k povrchu zirkóniovej trubky, kde dochádza k jeho absorbcii. [7,16]

Na ďalšom Obrázku 12 a 13 sú zaznamenané detaily prierezov z vonkajšej a vnútornej strany Zr vzorky s polykryštalickou diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou počas 3 dní pri 400 °C. Samotný zirkóniový substrát neobsahuje β -fázu zirkónia, keďže teplota oxidácie nedosahovala hodnoty prechodu zirkónia z α -fázy do β -fázy. [14,15]

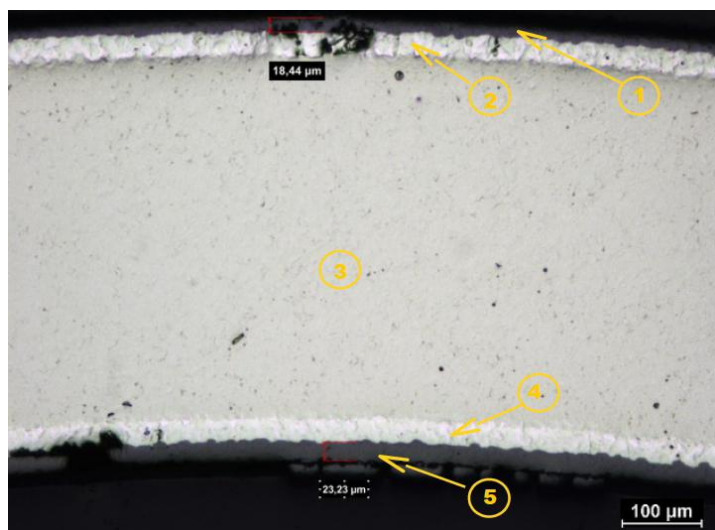
Obrázok 14 znázorňuje opäť priečny prierez vzorky s ochrannou diamantovou vrstvou s tým rozdielom, že podstúpil havarijnú oxidáciu pri 900°C počas 60 minút. Je viditeľná prítomnosť β -fázy Zr, dôsledkom vysokoteplotnej oxidácie. [14]



Obrázok 12 – Priečny prierez trubky ZIRLO s polykrýštalickou diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 3 dní pri 400 °C s detailom na vonkajšie rozhranie získaný optickým mikroskopom. (1) ochranná diamantová vrstva (2) oxidová vrstva ZrO_2 s hrúbkou 1,88 μm (3) Zr substrát bez prítomnosti β -fáze. [15]



Obrázok 13 – Priečny prierez trubky ZIRLO s polykrýštalickou diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 3 dní pri 400 °C s detailom na vnútorné rozhranie získaný optickým mikroskopom. (1) oxidová vrstva ZrO_2 s hrúbkou 2,31 μm (2) Zr substrát bez prítomnosti β -fáze. [15]



Obrázok 14 – Priechny prierez trubky ZIRLO s diamantovou vrstvou, po procese havarijnej oxidácie počas 60 minút pri 900 °C, získaný optickým mikroskopom. (1) oxidová vrstva ZrO_2 s hrúbkou 18,44 μm na vonkajšom polomere, (2) α -fáza Zr (3) β -fáza Zr (4) α -fáza Zr (5) oxidová vrstva ZrO_2 s hrúbkou 23,23 μm na vnútornom polomere. [14]

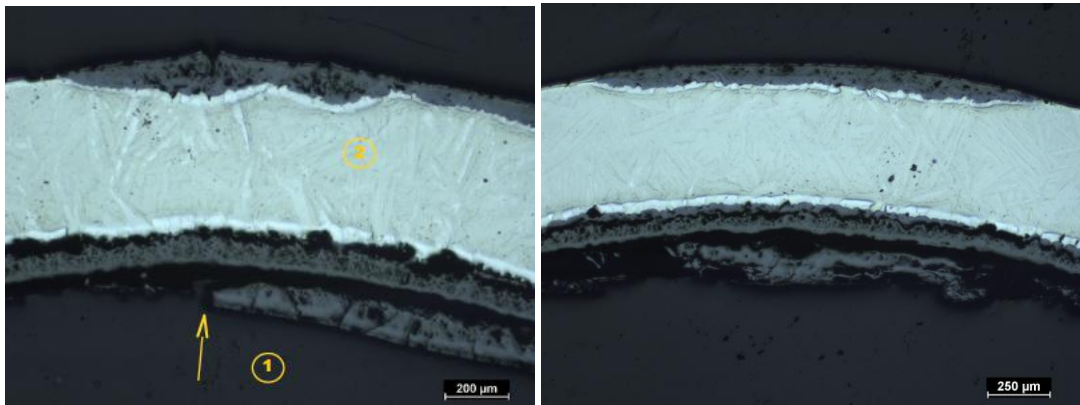
Porovnaním Obrázku 10 a 14, na ktorých sú zobrazené vzorky ZIRLO s ochrannou polykrystalickou diamantovou vrstvou podliehajúce havarijným oxidačným stavom je viditeľné, že zvýšenie teploty oxidácie o 100°C má priam fatálny dôsledok, keďže hrúbka oxidovej vrstvy na vonkajšom polomere trubky narástla až o 72,36 μm . V prípade vnútorného polomeru sa jedná o rozdiel hodnôt 101,79 μm . Čiže pri postupne sa zvyšujúcich havarijných teplotách nastáva veľmi prudký nárast oxidovej vrstvy ZrO_2 . [7,14,15]

Tento prudký efekt nárastu oxidu nie je pozorovaný pri nižších teplotách. Porovnaním Obrázku 12 s 14 je viditeľné, že nárast oxidu na vonkajšej strane trubky pri zvýšení teploty zo 400°C na 900°C sa zvýšil o 16,56 μm . Toto pozorovanie je ale skreslené dobou oxidácie jednotlivých vzoriek. [7,14,15]

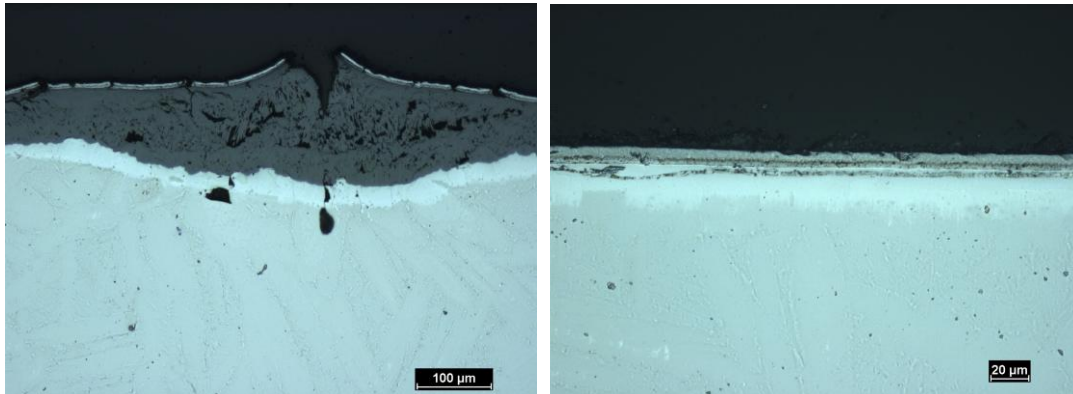
Ďalšia časť tejto podkapitoly bude opäť venovaná priečnym prierezom zirkóniových trubiek s tým rozdielom, že namiesto polykrystalickej diamantovej vrstvy sa ako ochranná vrstva použije zliatina CrAlSiN. Na Obrázku 15 je zaznamenaný priečny prierez vzorky Zircaloy-2 po procese oxidácie počas 60 minút pri 1000°C, na ktorom sú prítomné rôzne vydutiny, ale taktiež i oblasti bez oxidovej vrstvy. Najhrubšia oxidová vrstva na vonkajšom rozhraní dosahuje hrúbku až 360 μm , pričom najtenšia oxidová vrstva je priam nulová. Na nasledujúcom Obrázku 16 sú zaznamenané detaily spomínaných dvoch oblastí, a to vydutiny a oblasti bez oxidovej vrstvy. Obrázok 16 vľavo poukazuje na vydutinu, ktorá vznikla

dôsledkom prítomnosti počiatočných trhlín. Pričom tieto trhliny vznikli pri samotnom nedokonalom nanášaní ochrannej zliatiny. Následne dôsledkom expanzie oxidovej vrstvy, dochádza ku šíreniu počiatočných trhlín a tvorbe vydutín. Tento proces je neželaný, keďže pri akoľvek porušení ochrannej vrstvy si táto vrstva nedokáže plniť svoju funkciu. Prítomnosť mechanických defektov totižto zvyšuje pravdepodobnosť prenikaniu prehriatej pary resp. vodíka a kyslíka ku samotnej trubke. [15]

Preto kombinácia zliatiny CrAlSiN a polykryštalickej diamantovej vrstvy by tento problém mohla obmedziť. A to z toho dôvodu, že v prípade mechanického porušenia zliatiny CrAlSiN, bude pod touto vrstvou ešte polykryštalickej diamantová vrstva, ktorá dokáže odolávať objemovým zmenám dôsledkom prítomnosti sp^2 fáze uhlíka. [15]



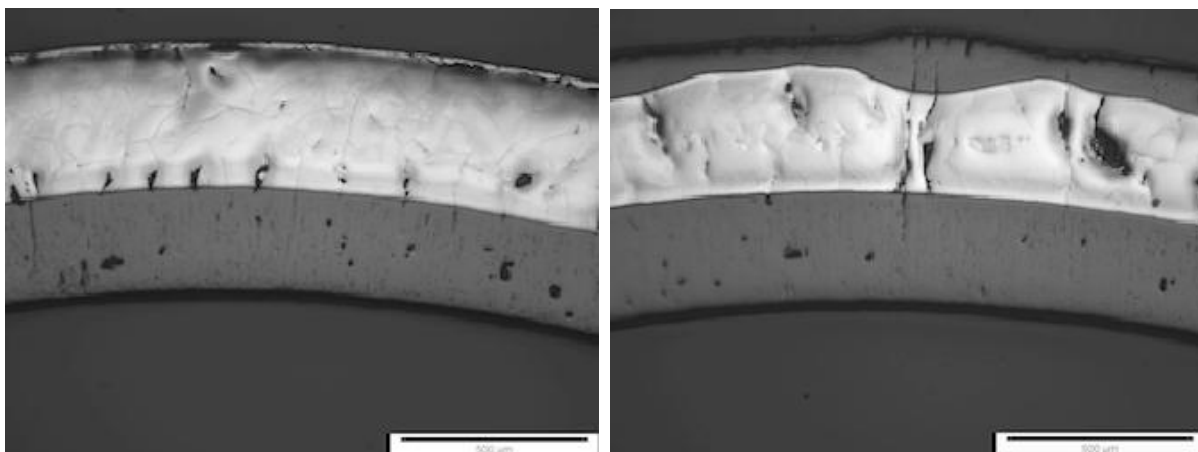
Obrázok 15 – Priečny prierez vzorky Zircaloy-2 s nanesenou ochrannou zliatinou CrAlSiN po procese oxidácie pri 1000°C počas 60 minút zobrazený optickým mikroskopom. Na obrázku vľavo je číslom (1) označená čiastočná segregácia vnútornej oxidovej vrstvy, ktorá pravdepodobne vznikla dôsledkom leštenia vzorky. Číslo (2) ukazuje na zirkónium v β -fázi. Na obrázku vpravo sú na vonkajšom okraji vzorky viditeľné rôzne vydutiny a oblasti bez prítomnosti oxidovej vrstvy. [15]



Obrázok 16 – Priechny prierez detailov vzorky Zircaloy-2 s nanesenou ochrannou zliatinou CrAlSiN po procese oxidácie pri 1000°C počas 60 minút zobrazený optickým mikroskopom. Obrázok vľavo zobrazuje vydutinu, ktorá vznikla na vonkajšom okraji vzorky. Obrázok vpravo zas ukazuje oblasť vonkajšieho okraja vzorky bez prítomnosti zoxidovanej vrstvy ZrO₂. [15]

Na Obrázku 17 je Zr vzorka podliehajúca vysokoteplotnej oxidácii pri 1200 °C počas 20 minút, z ktorého je zreteľné, že trubka je pokrývaná zliatinou CrAlSiN len z vonkajšej strany, keďže oxidová vrstva narastá najmä na vnútornej strane trubky. Tento efekt však poskytuje dobrú predstavu o schopnosti ochrany zliatiny CrAlSiN. Hrúbka oxidovej vrstvy na vonkajšom rozhraní sa náhodne mení pozdĺž obvodu v rozpätí od nulovej hodnoty až po hodnoty vyššie ako samotná hrúbka oxidu na vnútornom rozhraní. [15]

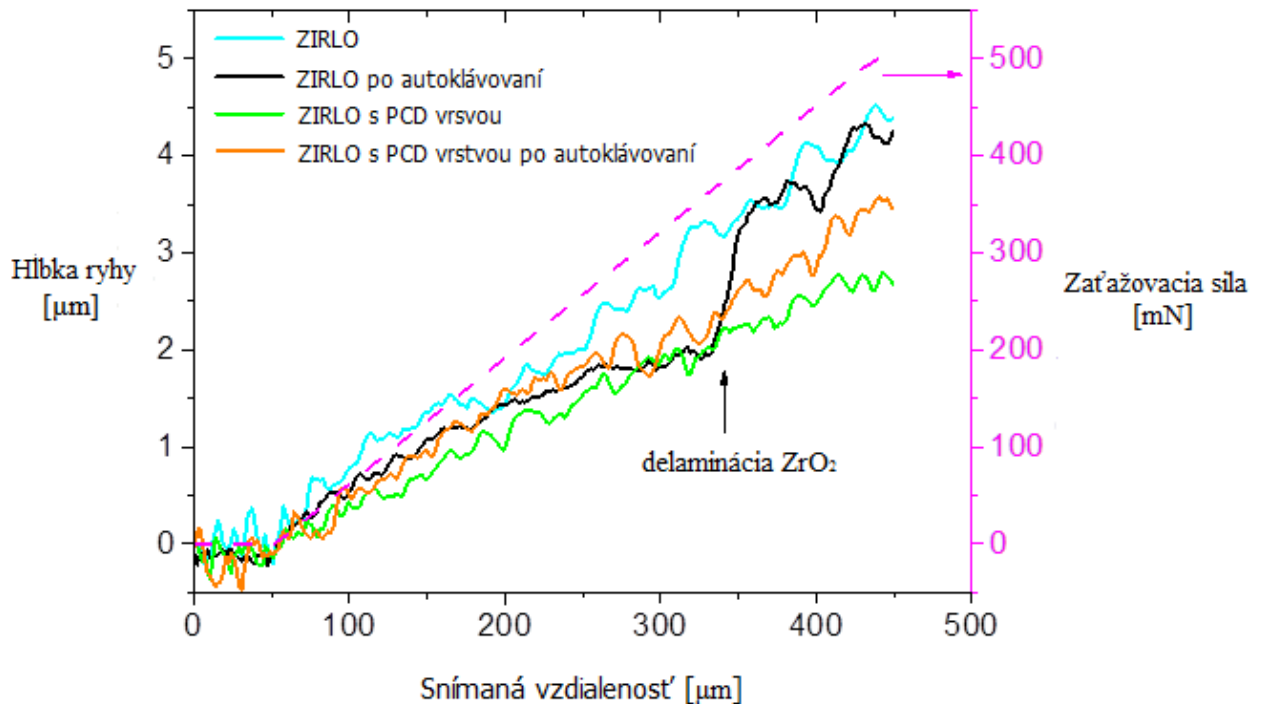
Na Obrázku 17 vpravo je opäť viditeľné, že prítomnosť trhlínok zvyšuje rast oxidovej vrstvy.



Obrázok 17 - Priechny prierez vzorky Zircaloy-2 s nanosenou ochrannou zliatinou CrAlSiN po procese oxidácie pri 1200°C počas 20 minút zobrazený optickým mikroskopom. Obrázok vľavo zobrazuje časť trubky, kedy nie je prítomná oxidová vrstva na vonkajšom okraji trubky. Obrázok vpravo zas zobrazuje časť trubky, kde je prítomná okrem hrubej oxidovej vrstvy na vnútornom okraji i oxidová vrstva na vonkajšom rozhraní. [15]

1.3.3 Mechanické merania

Mechanickým meraním sa zisťovala adhézia polykrystalickej diamantovej vrstvy k povrchu zirkonovej trubky, konkrétne vrypovým testom (ang. scratch test). Výsledok tohto merania je zaznamenaný na Grafe 6. Testy prebiehali na trubkách ZIRLO s 300 nm ochrannou vrstvou i bez nej a taktiež pred i po procese autoklávovania pri 400°C počas 4 dní. Je zjavné, že vzorky s nanosenou diamantovou vrstvou vykazujú lepšiu odolnosť voči poškriabaniu. Hĺbky rýh v prípade vzoriek s ochrannou vrstvou sú menšie, dôsledkom vysokej tvrdosti, na rozdiel od vzoriek bez tejto vrstvy, ktoré sú mäkkšie a majú nižšiu odolnosť voči vzniku rýh. Ako naznačuje šípka na Grafe 6, tak v prípade vzorky bez ochrannej vrstvy po procese autoklávovania, dochádza k náhle delaminácii zoxidovanej vrstvy, dôsledkom nízkej adhézie ZrO_2 k povrchu zirkóniovej zliatiny, čím dochádza k náhlemu vystaveniu trubky koróznemu prostrediu čiže vodnej pary, ale v tomto prípade už bez tenkej homogénnej vrstvy oxidu plniacej ochrannú funkciu. V prípade vzorky ZIRLO s nanosenou diamantovou vrstvou nie je pozorovaný proces delaminácie po procese autoklávovania. [7,13,16]



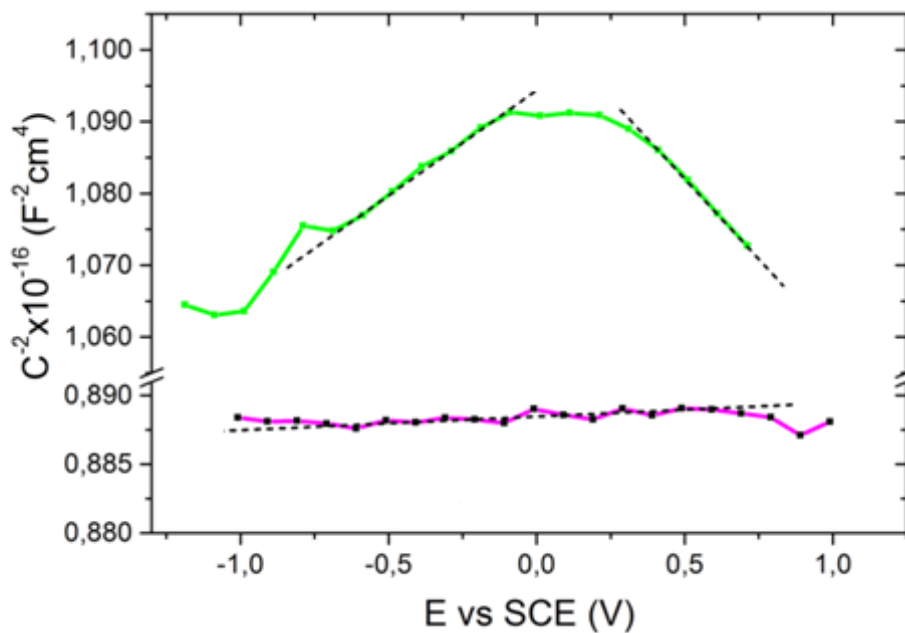
Graf 6 – Výsledok hĺbkových profilov vrypových testov vzoriek ZIRLO pred procesom autoklávovania s polykryštalickou diamantovou vrstvou (zelená línia) i bez nej (modrá línia). Vzorky bez ochrannej vrstvy (čierna línia) a s ochrannou vrstvou (oranžová línia) následne podstúpili proces autoklávovania počas 4 dní pri 400 °C. Prerušovaná (fialová) čiara odpovedá zaťažovacej sile. Vo vzdialenosti ~ 330 µm a zaťažovacej sile ~ 370 mN pri vzorke ZIRLO bez ochrannej vrstvy po procese autoklávovania dochádza k náhlemu skoku hĺbky ryhy dôsledkom delaminácie. [13]

Depozíciou diamantovej vrstvy na povrch zirkóniových trubiek dochádza k zlepšeniu mechanickej stability a integrity pred i po procese autoklávovania, kedy je zirkóniová zliatina chránená i počas výkonu vrypových testov, keďže v tomto prípade nedošlo k delaminácii ZrO₂ na rozdiel od trubiek bez polykryštalickej diamantovej vrstvy. [7,13,16]

1.3.4 Kapacitné merania

Ako už bolo zmienené v podkapitole 1.1.3, tak na rozhraní kovu a oxidovej vrstvy ZrO₂ sa nachádza elektrické pole, ktorého vlastnosti závisia na type polovodiča ZrO₂, pričom je známe, že oxidová vrstva je polovodičom typu N. [7,13,16]

Na Grafe 7 je zaznamenaný Mott-Schottkyho graf, ktorý popisuje závislosť reciprokej hodnoty štvorca kapacitancie na priloženom potenciále, z ktorého je možné určiť typ polovodivosti vrstiev. V prípade pozitívneho náklonu krivky, sa jedná o polovodič typu N a naopak, v prípade negatívneho náklonu krivky sa jedná o polovodič typu P. Vzorke ZIRLO bez ochrannej vrstvy, po oxidácii horúcou parou pri 400°C počas 4 dní, pričom dochádza k tvorbe ZrO₂, odpovedá polovodivosť typu N. V prípade vzorky ZIRLO s nanosenou diamantovou vrstvou, ktorá bola vystavená rovnakým oxidačným podmienkam odpovedá zoxidovanej vrstve ZrO₂ zmiešaná polovodivosť typu N i P. [7,13,16,17]



Graf 7 – Mott-Schottkyho graf (závislosť kapacity na priloženom potenciále) pre vzorky ZIRLO s pokrytím diamantovej vrstvy (zelená línia) a bez tejto vrstvy (fialová línia) po oxidácii horúcou parou pri 400°C počas 4 dní. Prerušovaná čiara predstavuje lineárnu závislosť, pomocou ktorej sa určovali hustoty akceptorov a donorov, určenú vzťahom (5). V oboch prípadoch ZrO₂ vypovedá polovodičový charakter. [7]

V Tabuľke 2 sú zaznamenané hustoty akceptorov a donorov prepočítané z nameraných hodnôt na vzorkách ZIRLO s diamantovou vrstvou i bez nej a pred i po oxidácii počas 4 dní pri 400 °C pre typ N, pomocou vzorca

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{povrc}^2} + \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 q N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (5)$$

kde ϵ_r je dielektrická konštanta, ϵ_0 je permitivita vákua, N_D je hustota donorov, q je elementárny náboj, V je vložený potenciál, V_{fb} popisuje difúzny potenciál, k je Boltzmannova

konštanta, T je teplota a C_{povrch} popisuje kapacitný príspevok povrchu ZrO_2 a diamantovej vrstvy. [7,16]

Vzorka	N_A [cm^{-3}]	N_D [cm^{-3}]
ZIRLO	-	4×10^{20}
ZIRLO po HSO	-	2.3×10^{18}
ZIRLO s 300 nm PCD po HSO	4.4×10^{16}	$2-3 \times 10^{16}$

Tabuľka 2 – Hustoty akceptorov N_A a donorov N_D , ktoré sme dostali prepočítaním nameraných dát z Grafu 7 podľa vzťahu (5) pre vzorky ZIRLO pred/po oxidácii (400°C počas 4 dní) s ochrannou vrstvou i bez nej. Vzorka bez ochrannej vrstvy po oxidácii vykazuje výhradne polovodič typu N, zatiaľ čo vzorka s ochrannou vrstvou po oxidácii vykazuje zmiešanú polovodivosť typu P a N. Skratka PCD značí polykryštalickú diamantovú vrstvu. [7]

Je evidentné, že prítomnosť ochrannej vrstvy spôsobuje zmenu polovodičového charakteru vzniknutej vrstvy ZrO_2 po oxidácii horúcou parou z výlučného typu N na zmiešaný typ P a N, pričom dochádza k poklesu elektrického pola, čím sa vytvárajú nepriaznivejšie podmienky pre priebeh korózie. [7,13,16,17]

1.4 TECHNOLÓGIA NANÁŠANIA ZLIATINY CrAlSiN

Metódou PVD (Physical Vapour Deposition), čo je vlastne fyzikálna depozícia z plynnej fáze, prebiehalo nanášanie zliatiny CrAlSiN na Zr vzorky. Hlavný rozdiel medzi metódou CVD, ktorá sa využívala v prípade rastu polykryštalickej diamantovej vrstvy a PVD spočíva v tom, že metóda PVD vychádza z pevnej fáze, kdežto metóda CVD využíva reaktanty z plynnej fáze, ako už bolo popísané v časti 1.2. Ďalší rozdiel nastáva v tom, že pri metóde CVD dochádzalo ku čiastočnému pokrývaniu vnútorného povrchu trubky. Na rozdiel od PVD metódy, kde sa výhradne pokrýva len vonkajší povrch Zr trubky. Taktiež metóda PVD vyžaduje nižšie teploty povlakovania v porovnaní s CVD, ktoré dosahujú hodnoty približne 400 – 550 °C. Jednotlivé PVD metódy sa líšia spôsobom odparovania kovu. [5,18,26]

Zastúpenia jednotlivých nitridov v zliatine CrAlSiN dosahovali nasledujúce percentuálne hodnoty : Cr – 58,7% ; Al – 36,5 % ; Si – 4,8 %. Hrúbka tohto povlaku na trubkách nadobúdala hrúbky 2 – 4,5 μm .

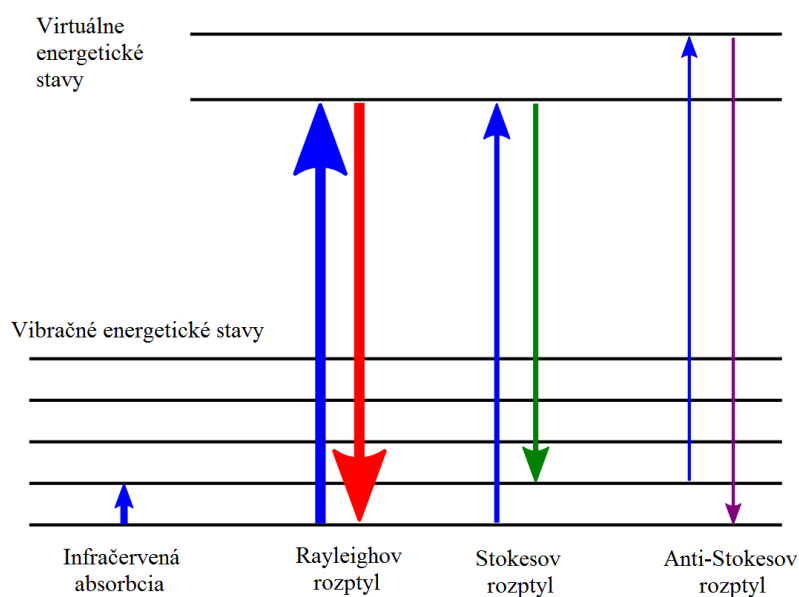
Nanášanie zliatiny CrAlSiN metódou PVD prebieha vo vysokom vákuu. Technika nanášania spočíva v prechode kovu do stavu pary. Následne pridaním reakčného plynu (N) sa na povrchu Zr trubky vytvára tenký a priľnavý povlak (napr. nitrid chrómu). Po dosiahnutí požadovanej hrúbky povlaku, dochádza k ochladeniu jednotlivých komponentov vo vákuu a následnému vyňatiu z depozičnej komory. [18,26]

Na prechod zliatiny do stavu pary sa využila konkrétne metóda depozície katódovým oblúkom. Materiál je odparovaný oblúkom s vysokým prúdom a nízkym napätím z katódy resp. terča, na ktorom je priložený záporný náboj. Tento elektrický oblúk vzniká dôsledkom aplikovania vysokého napätia na špeciálny hrot. Ióny v blízkosti oblúka interagujú s terčom, čím ho zahrievajú. Následne dochádza k vytvoreniu malej oblasti tzv. katódovej škvrny, ktorá dosahuje teplôt až 15 000°C, čo zapríčiňuje vysokú rýchlosť odparovaného materiálu katódy, dôsledkom čoho na tomto mieste po odparovaní vzniká kráter. Odparený materiál je oblúkom zároveň i ionizovaný, dôsledkom čoho je urýchlený smerom ku substrátu, na ktorom je umiestené záporné predpätie a taktiež dochádza ku ionizaci pridaného reakčného plynu (N). Ionizované atómy vytvárajú deponovanú vrstvu povrchovými reakciami so substrátom. [18,26]

2. Experimentálna časť výskumu polykryštalickej diamantovej vrstvy

2.1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIA

Ramanova spektroskopia je výhodná v tom, že merania sú uskutočniteľné aj na vzduchu pri izbovej teplote a je bezdotyková. Táto metóda využíva laserový lúč s vlnovou dĺžkou 488 nm, Renishaw InVia Raman Mikroskop, x50 objektív Olympus, 65 μm štrbiny a bodové zameranie. Laserový lúč môže interagovať s vrstvou štyrmi spôsobmi ako je zakreslené na Obrázku 18. Časť fotónov prejde vrstvou a nedochádza k interakcii, určitá časť sa môže absorbovať a pružne rozptýliť, pričom vzniká tzv. Rayleighov rozptyl. Avšak pre Ramanovu spektroskopiю je dôležitý nepružný rozptyl fotónov, kedy vznikajú tzv. Stokesove a Antistokesove oblasti. Stokesove a Antistokesove oblasti, ktoré sú zapríčinené vibračnými módami materiálu, sú využívané na tvorbu Ramanovho spektra. [1,5,6,16,21]

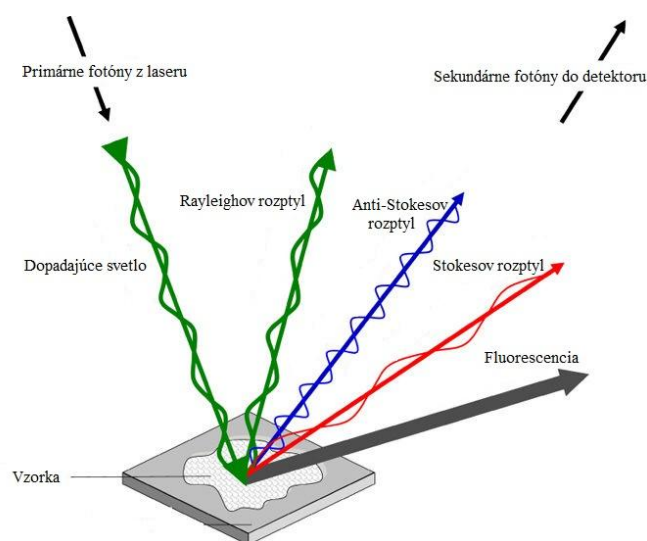


Obrázok 18 – Rôzne spôsoby interakcie laserovho lúča (fotóny) so vzorkou (molekuly) pri Ramanovej spektroskopii, pričom pre Ramanovu spektroskopiю sú dôležité práve Stokesove a Anti-Stokesove rozptyly. Infračervená absorpcia tvorí doplnkovú (komplementárnu) metódu k Ramanovej spektroskopii. Zatiaľ čo v infračervenom spektre sú intenzívne pásy pre vibrácie molekúl s výraznou zmenou dipólového momentu, tak v Ramanovom spektre sú tieto pásy intenzívne dôsledkom zmeny polarizovateľnosti molekúl. [21]

Ramanov jav vzniká pri interakcii fotónov s vibračnými stavmi atómov, kedy rozptýlené fotóny majú inú vlnovú dĺžku ako dopadajúce fotóny, ako je znázornené na Obrázku 19. Dochádza k výmene energie medzi fotónom a atómom v mriežke. Pri Rayleighovom rozptyle dochádza k excitácii elektrónu dopadajúcim laserovým lúčom. Následne počas deexcitácii sa vyžiari fotón s rovnakou vlnovou dĺžkou. Avšak môže dôjsť i k zmene vibračného stavu atómu počas zrážky fotónu s atómom. V Stokesovej oblasti dochádza k vibračnému prechodu zo základného stavu do excitovaného, kedy atóm odoberá energiu žiarenia, čo implikuje zväčšenie vlnovej dĺžky a zmenšenie frekvencie spätne vyžiareného Stokesovho fotónu. Antistokesova oblasť opisuje vibračné prechody z excitovaného do základného stavu, kedy atóm odovzdáva energiu žiarenia, čo zas implikuje zmenšenie vlnovej dĺžky a zväčšenie frekvencie vyžarovaného Antistokesovho fotónu. Rozdiely jednotlivých vibračných (kvantových) hladín určujú rozdiely frekvencií Stokesových a Antistokesových fotónov od frekvencie pôvodného laserovho žiarenia. Čiže Ramanova spektroskopia vykazuje rozdielne spektrá pre rozdielne sp^2 a sp^3 hybridizácie uhlíka. Matematicky môžeme tento Ramanov jav jednoducho popísať podmienkou zachovania energie

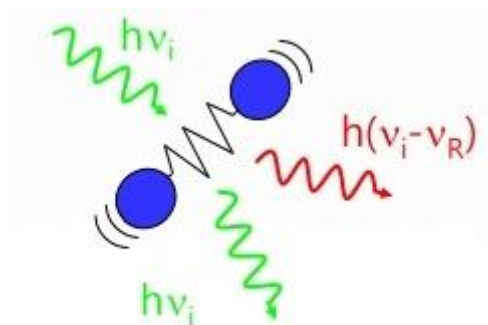
$$hv_R = hv_0 \pm |E_2 - E_1| \quad (6)$$

kde h je Planckova konštanta, ν_R je frekvencia vyžiareného fotónu, ν_0 je frekvencia dopadajúceho fotónu a rozdiel $E_2 - E_1$ popisuje energetický rozdiel medzi vibračnými hladinami pri ktorých dochádza k absorpcii/emisii fotónu. [1,5,6,16,23]



Obrázok 19 – Nákres princípu Ramanovho javu pri ktorom dochádza k zmene vlnovej dĺžky sekundárneho fotónu v porovnaní s primárnym dopadajúcim fotónom. [22]

Na Obrázku 20 je graficky znázornená interakcia svetla so vzorkou, dôsledkom čoho dochádza k zmene vibračného stavu molekuly v prípade Ramanovho javu alebo naopak, kedy k zmene vibrácie molekuly nedochádza, vtedy hovoríme o Rayleighovom rozptyle, ako už bolo zmienené vyššie. [1,16,18]



Obrázok 20 – Nákres interakcie dopadajúceho fotónu s frekvenciou ν_i na systém molekúl pričom dôjde k Rayleighovmu rozptylu (zelená línia) alebo Stokesovmu rozptylu (červená línia), pričom $h\nu_R$ značí energetický rozdiel príslušných vibračných hladín. [21]

2.2 RAMANOVE SPEKTRÁ RÔZNYCH ZIRKÓNIOVÝCH VZORIEK PRED A PO SIMULÁCII KORÓZNYCH PODMIENOK V PROSTREDÍ JADROVÉHO REAKTORA

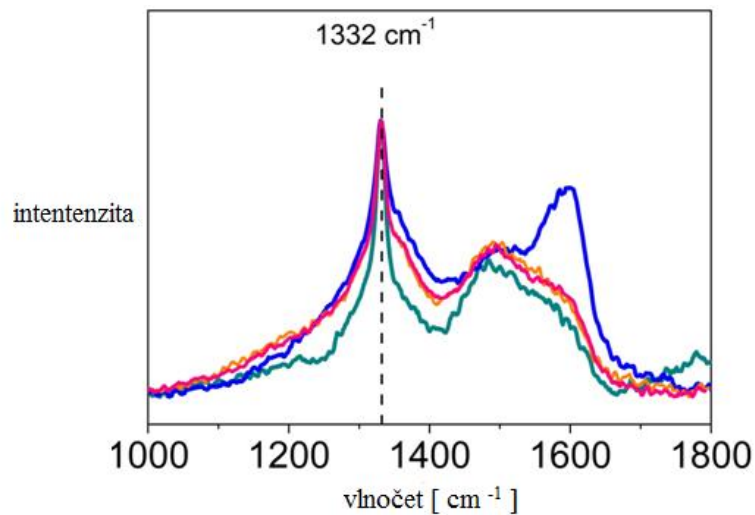
2.2.1 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii štandardných podmienok

Na Grafe 9 až Grafe 14 sú zaznamenané namerané Ramanove spektrá rôznych zirkóniových vzoriek s rôznymi hrúbkami polykryštalickej diamantovej vrstvy pred i po vystavení rôznym koróznym podmienkam. Konkrétne sa jednalo vo všetkých prípadoch o vzorky trubiek ZIRLO, ktoré sú odfotografované a zaznamenané na Obrázku 21. Na Obrázku 22 až Obrázku 27 sú mikroskopicky zaznačené konkrétne miesta vzoriek ZIRLO, z ktorých sa získavali príslušné Ramanove spektrá. Z každej vzorky ZIRLO sa zaznamenali konkrétne tri rôzne Ramanove spektrá, ktoré sa od seba niekedy nepatrne, ale v niektorých prípadoch i patrne líšia, čo je zapríčinené nerovnomerným pokrývaním povrchu trubiek ako už bolo naznačené v časti 1.3.2. [16]

Ramanove spektrá sa konkrétne merali na vzorkách s 200 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou, pred procesom autoklárovania i po autoklárovaní počas 6 dní pri 400°C. Ďalej na vzorke ZIRLO s 300 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou pred

procesom oxidácie horúcou parou a po tomto procese, ktorý trval 3 dni pri teplote 400°C. A taktiež na vzorke ZIRLO so 700 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou pred procesom oxidácie horúcou parou, ale i po oxidácii počas 6 dní pri 400°C. [16]

Diamantovému píku odpovedá Ramanov posun 1332 cm^{-1} a pri grafitě činní tento posun hodnotu približne 1580 cm^{-1} , ako je znázornené na Grafe 8. [6,16]



Graf 8 – Ramanovo spektrum Zr zliatin pokrytých polykryštalicou diamantovou vrstvou, kde diamantový pík 1332 cm^{-1} potvrdzuje prítomnosť sp^3 hybridizovaného uhlíka. [6]



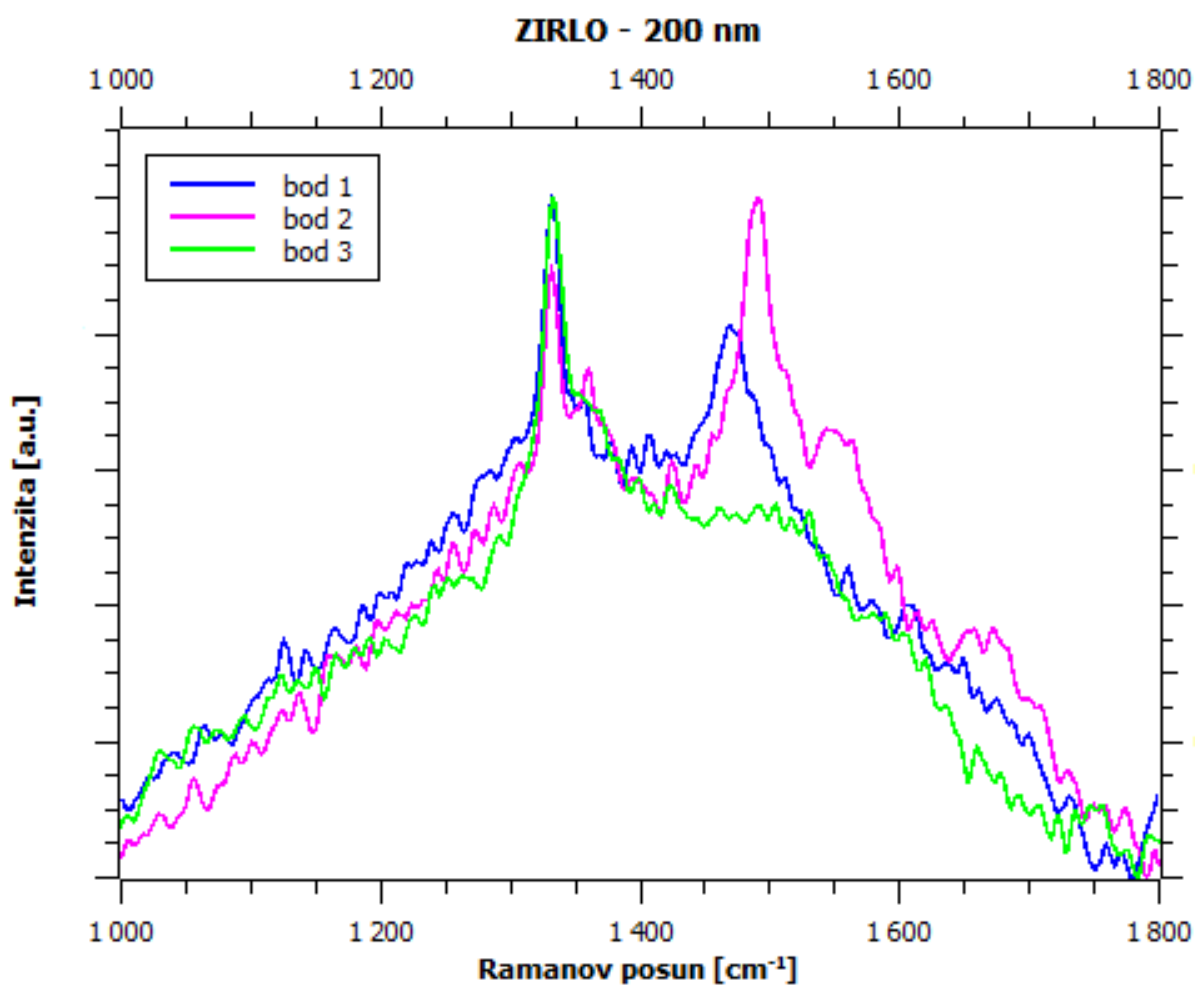
Obrázok 21 – Fotografie vzoriek ZIRLO s 200 nm, 300 nm a 700 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou pred i po procese autoklávovania alebo oxidácie horúcou parou. [16]

Na Grafe 9 a 10 sú zaznamenané Ramanove spektrá vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou. Porovnaním týchto grafov sa dôjde k záveru, že diamant je taktiež prítomný i po dobe autoklávovania počas 6 dní pri 400°C, čím dokáže plniť svoju ochrannú funkciu. Taktiež pri tejto vzorke po autoklávovaní došlo k zníženiu intenzity grafitového píku. Intenzita diamantového píku na Grafe 10 dosahuje veľmi podobných hodnôt pre všetky tri rôzne miesta vzorky ZIRLO, na rozdiel od Grafu 9, kde tento diamantový pík dosahuje rozmanitejšie intenzity. Na Obrázku 22 a 23 sú zaznamenané príslušné miesta, z ktorých sa merali Ramanove spektrá, na ktorých je viditeľná určitá textúra či vrúbkovanosť, dôsledkom nerovnosti povrchu zirkóniovej zliatiny. [16]

Na Grafe 11 a 12 sú označené Ramanove spektrá zirkóniovej vzorky ZIRLO s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou. Efekt určitej stabilizácie intenzity diamantového píku v prípade vzorky po oxidácii horúcou parou počas 3 dní pri 400°C je taktiež pozorovaný, ako v predchádzajúcom prípade vzorky s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou. Na Grafe 12, ktorému odpovedá vzorka po oxidácii, je pozorovaná značná rozmanitosť intenzít grafitových píkov v závislosti od rôznych miest vzorky, kedy je táto intenzita slabšia či silnejšia. Na Obrázku 24 a 25 sú zaznamenané rôzne miesta, z ktorých sa získavali Ramanove spektrá. [16]

Na Grafe 13 a 14 sú zakreslené Ramanove spektrá vzorky ZIRLO so 700 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou. Rozdiel medzi týmito grafmi je značný, kedy po procese oxidácie horúcou parou počas 6 dní pri 400°C, čo je zaznamenané na Grafe 14, došlo k značnému poklesu intenzity grafitového píku a taktiež je podobnosť priebehu Ramanovho spektra, v závislosti od rôznych miest vzorky, veľmi podobná. Na Grafe 13 je pozorovaný rozmanitejší priebeh Ramanových spektier v závislosti od rôznych miest vzorky, kde je intenzita grafitového píku vyššia ako v prípade vzorky po oxidácii. Obrázkám 26 a 27 odpovedajú príslušné miesta na vzorke, z ktorých sa merali rôzne priebehy Ramanových spektier. [16]

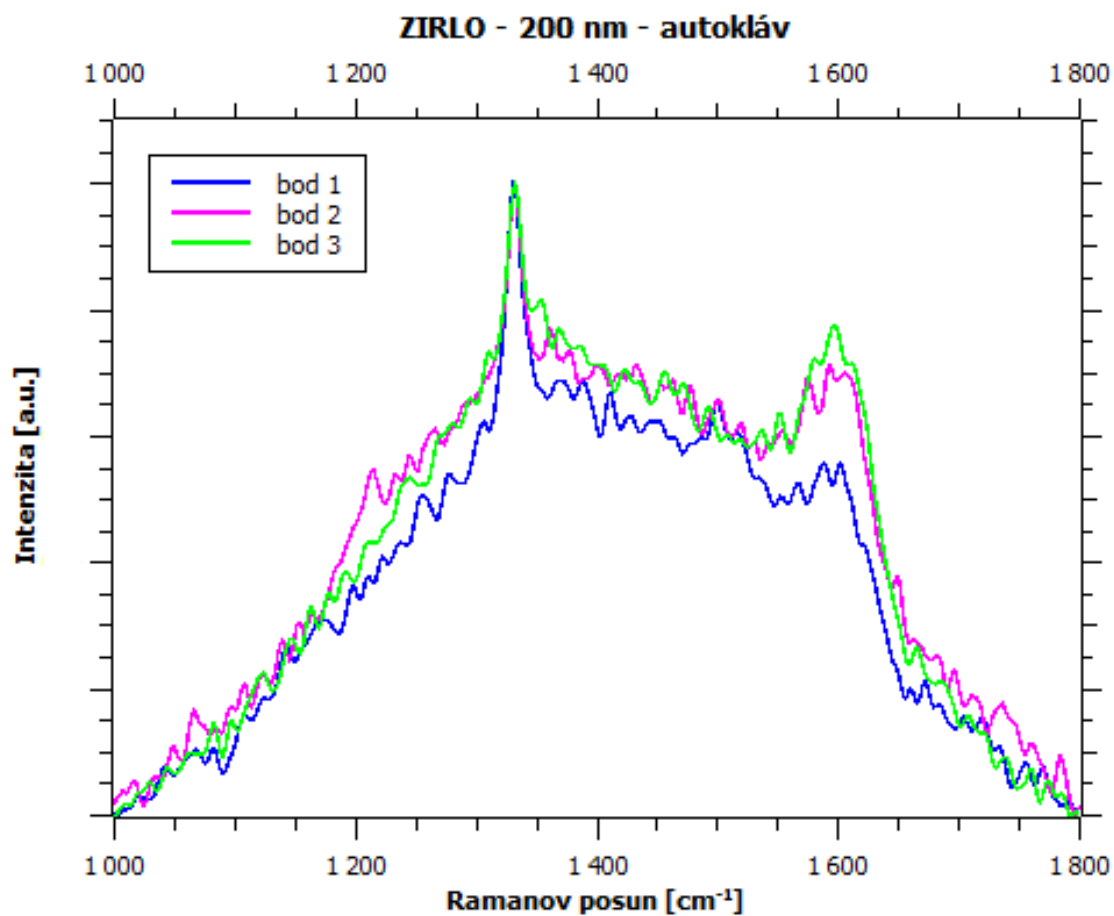
Porovnaním Ramanových spektier z Grafu 10 a 14, ktoré boli získané z rôznych vzoriek konkrétne s 200 nm a 700 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou, je viditeľné, že podiel fáz sp^3/sp^2 je v prípade vzorky so 700 nm vrstvou vyšší ako v prípade vzorky s 200 nm ochrannou vrstvou. [16]



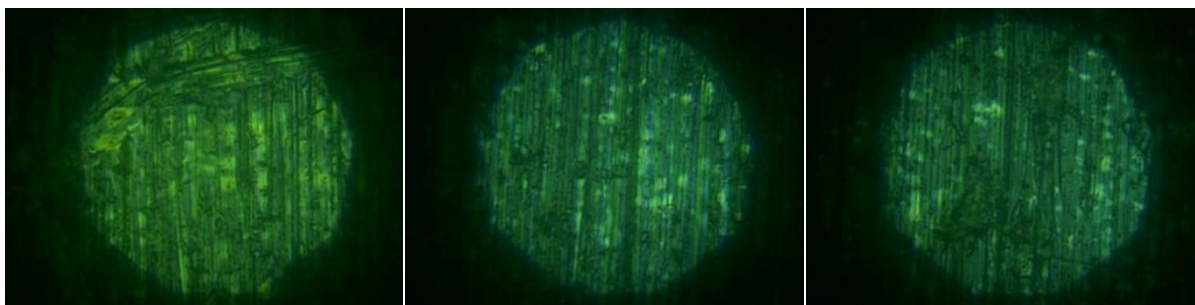
Graf 9 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou.



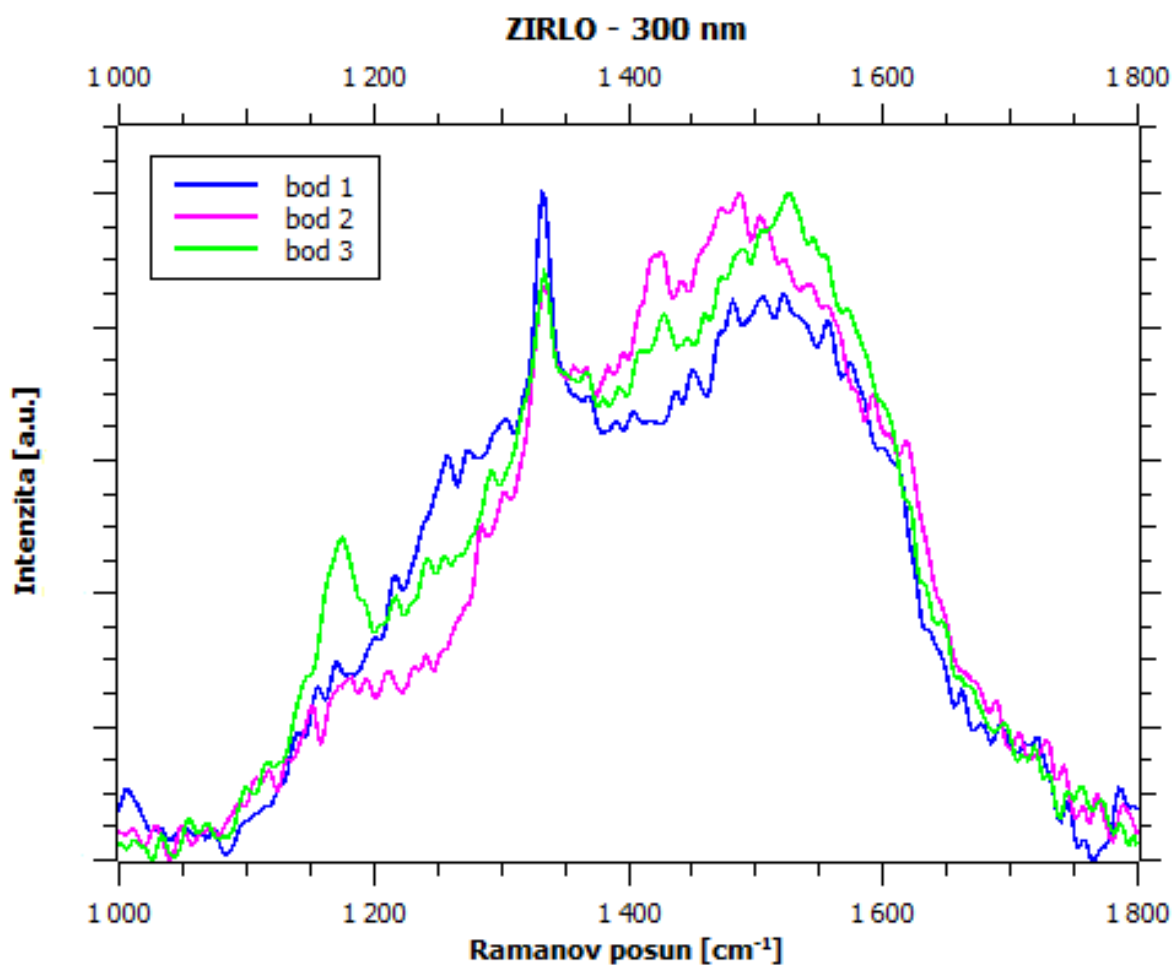
Obrázok 22 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 200 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



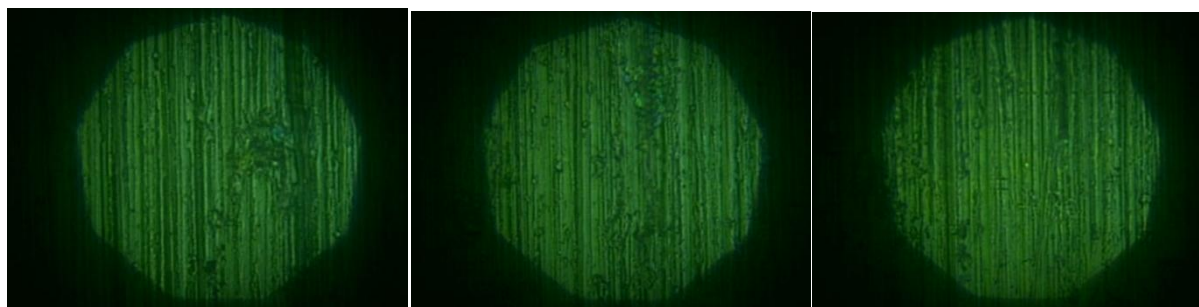
Graf 10 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po procese autoklárovania pri 400°C počas 6 dní.



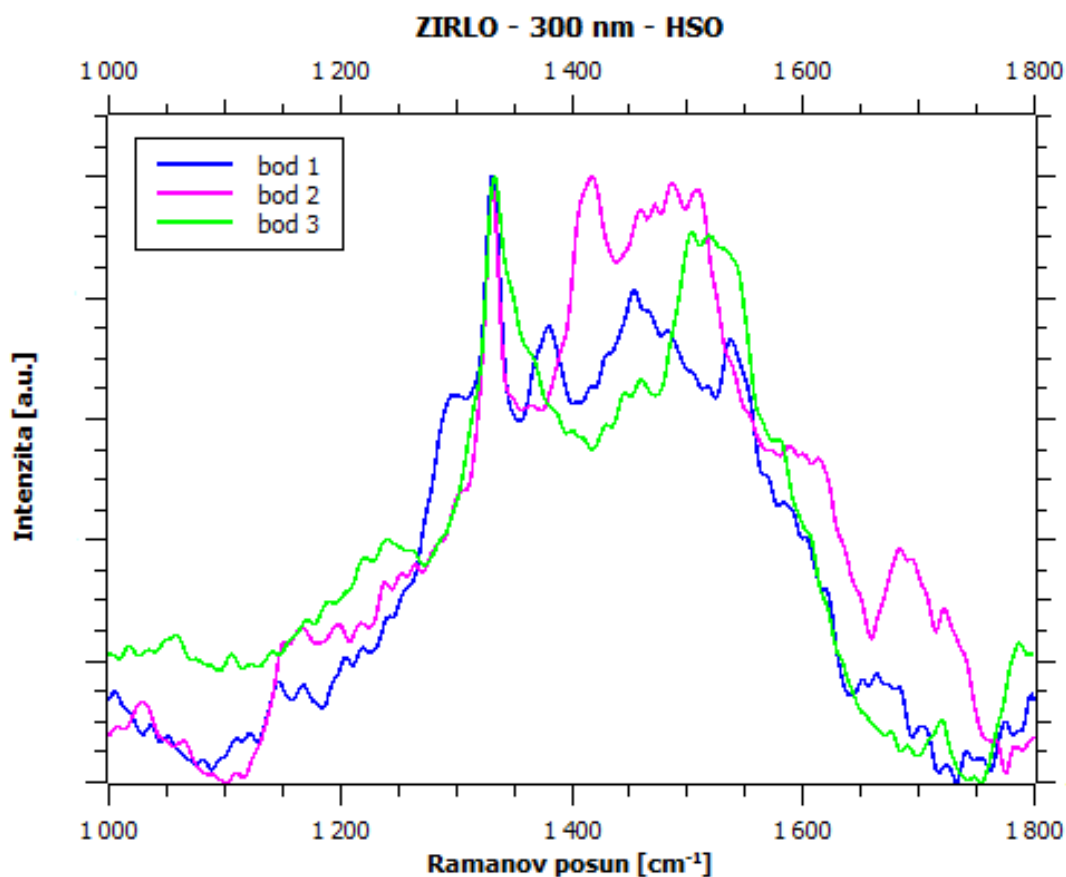
Obrázok 23 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po procese autoklárovania pri 400°C počas 6 dní, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



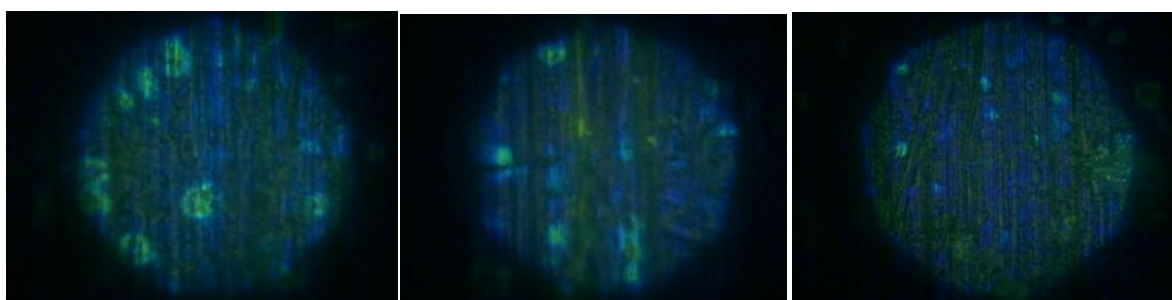
Graf 11 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou.



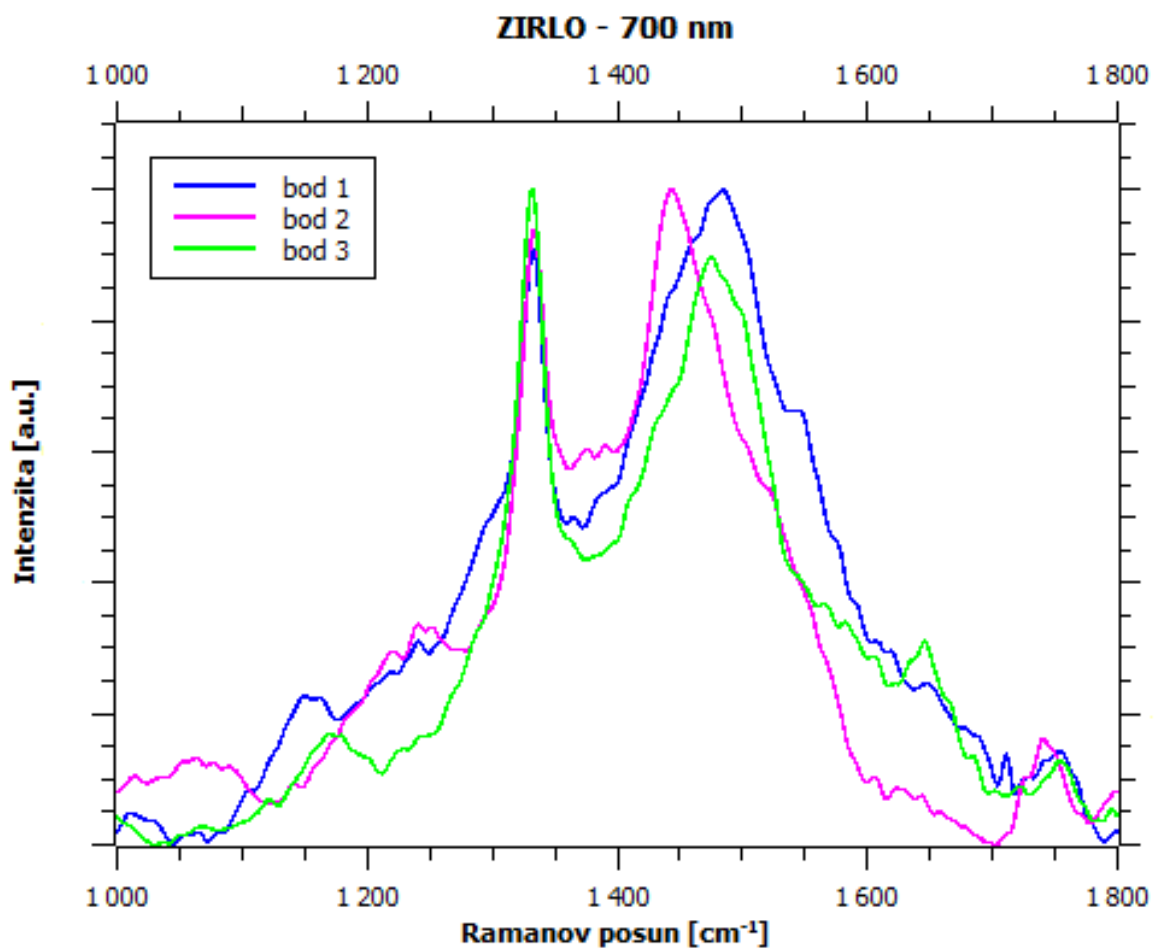
Obrázok 24 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



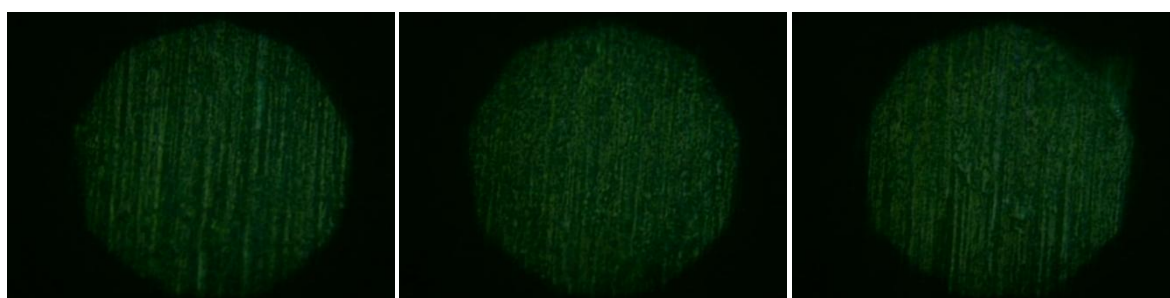
Graf 12 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 300 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou pri 400°C počas 3 dní.



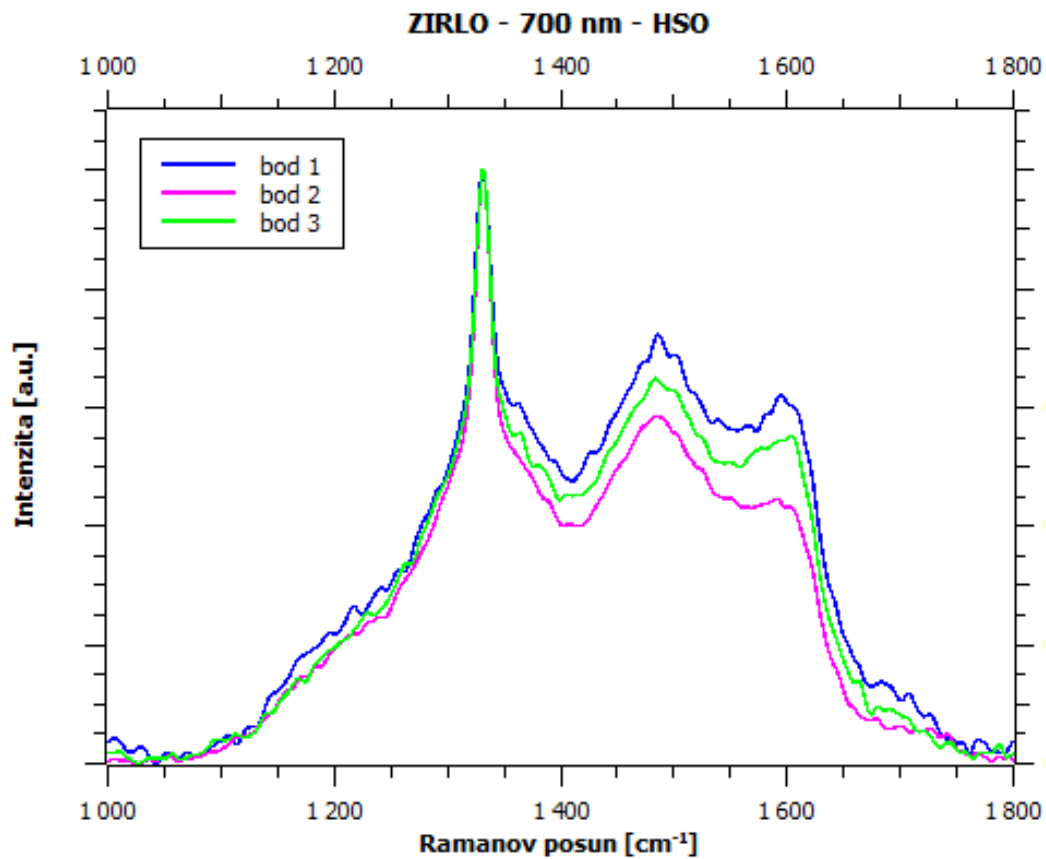
Obrázok 25 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 300 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou pri 400°C počas 3 dní, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



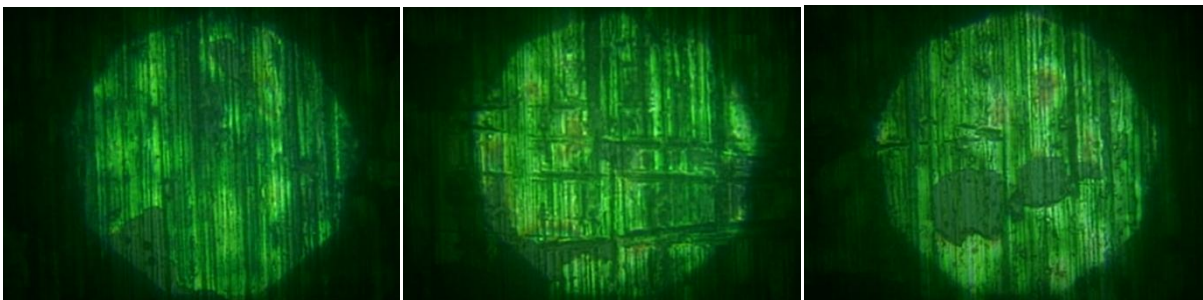
Graf 13 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 700 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou.



Obrázok 26 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 700 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



Graf 14 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s 700 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou prii 400°C počas 6 dní.



Obrázok 27 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO s 700 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou pri 400°C počas 6 dní, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.

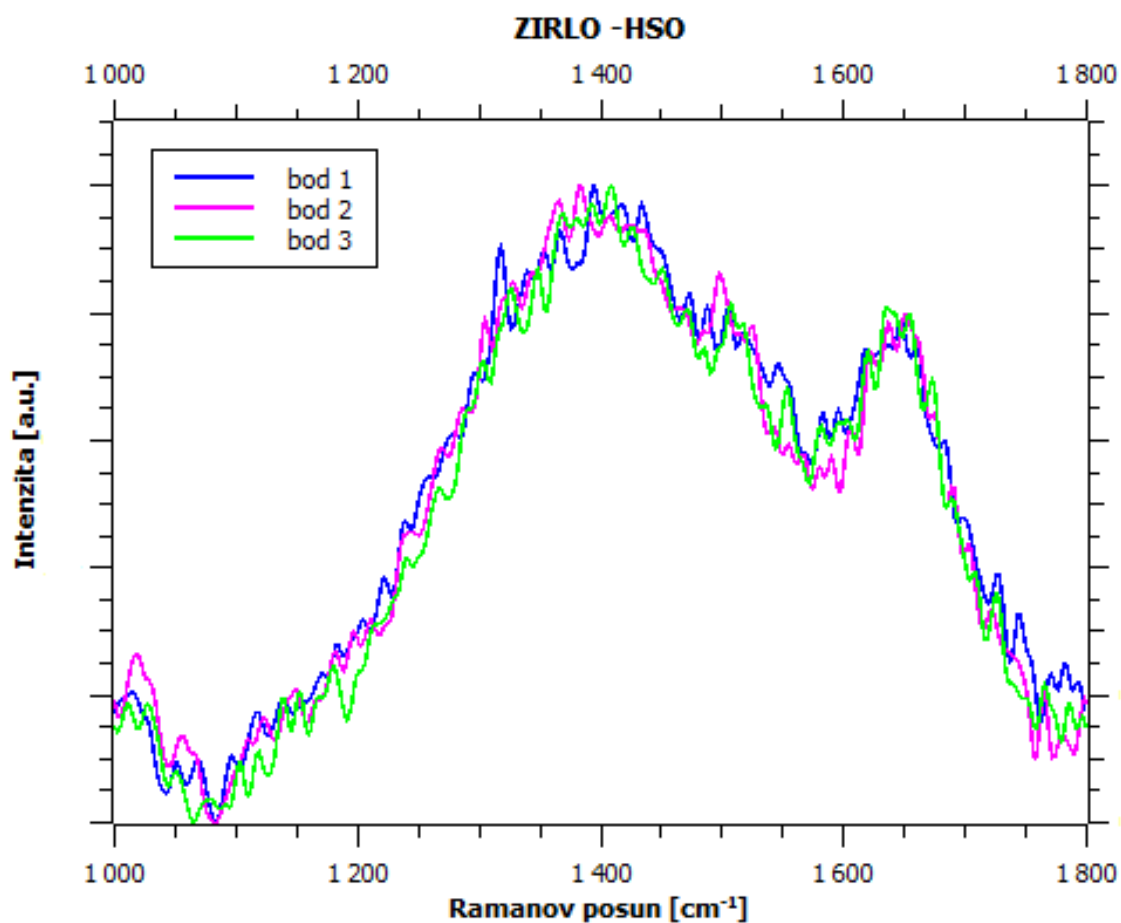
2.2.2 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii havarijných podmienok

Na Grafe 15 a Grafe 16 sú zaznamenané namerané Ramanove spektrá rôznych zirkóniových vzoriek s polykryštalickou diamantovou vrstvou i bez nej, po simulácii havarijných stavov jadrového reaktora. Konkrétne sa jednalo o vzorky trubiek ZIRLO a Zircaloy2. Na Obrázku 28 a Obrázku 29 sú mikroskopicky zaznačené konkrétne miesta vzoriek ZIRLO a Zircaloy2, z ktorých sa získavali príslušné Ramanove spektrá. Z každej vzorky ZIRLO sa zaznamenali konkrétne tri rôzne Ramanove spektrá, ktoré sa od seba niekedy nepatrne, ale v niektorých prípadoch i patrne líšia, čo je zapríčinené nerovnomerným pokrývaním povrchu trubiek ako už bolo naznačené v časti 1.3.2. [16]

Ramanove spektrá sa konkrétne merali na vzorke ZIRLO bez polykryštalickej diamantovej vrstvy, po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C. Ďalej na vzorke Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou, ktorý trval 1 hodinu pri teplote 1000°C. [16]

Je voľným okom viditeľné, pri porovnaní Obrázku 28 s Obrázkom 29, že po procese oxidácie dochádza u vzoriek bez polykryštalickej diamantovej vrstvy ku nekompaktnosti povrchu. Na povrchu sa nachádzajú určité trhliny, ktoré znižujú ochrannú schopnosť zirkóniovej trubky pri ochrane jadrového paliva. [16]

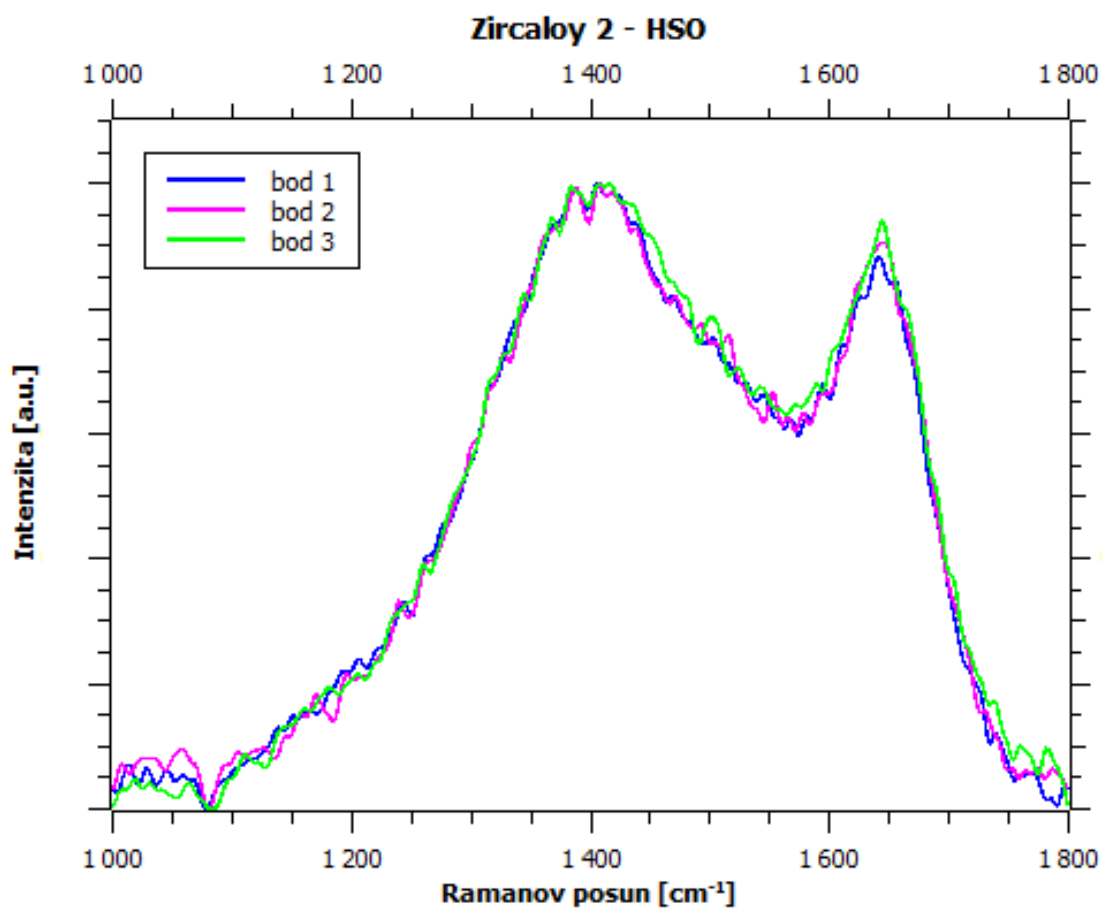
Na Grafe 16 sú zaznamenané Ramanove spektrá vzorky Zircaloy2 s polykryštalickou diamantovou vrstvou po havarijnej oxidácii pri 1000°C počas 1 hodiny. Zastúpenie sp^2 hybridizovaného uhlíka je po tejto simulácii vysoké, pričom diamantový pík tu je takmer nepozorovateľný. [16]



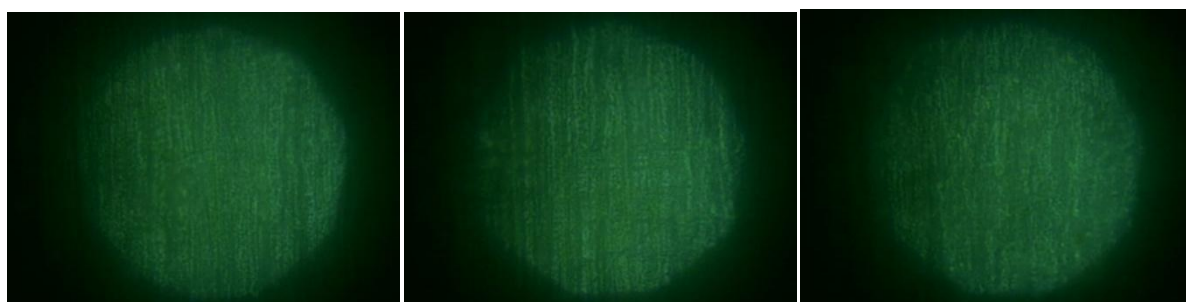
Graf 15 – Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO bez polykryštalickej diamantovej vrstvy po oxidácii horúcou parou pri 1000°C počas 1 hodiny.



Obrázok 28 – Mikroskopické pohľady na vzorku ZIRLO bez polykryštalickej diamantovej vrstvy po procese oxidácie horúcou parou pri 1000°C počas 1 hodiny, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.



Graf 16 – Ramanovo spektrum vzorky Zircaloy 2 s 300 nm polykryštalickej diamantovej vrstvou po oxidácii horúcou parou pri 1000°C počas 1 hodiny.

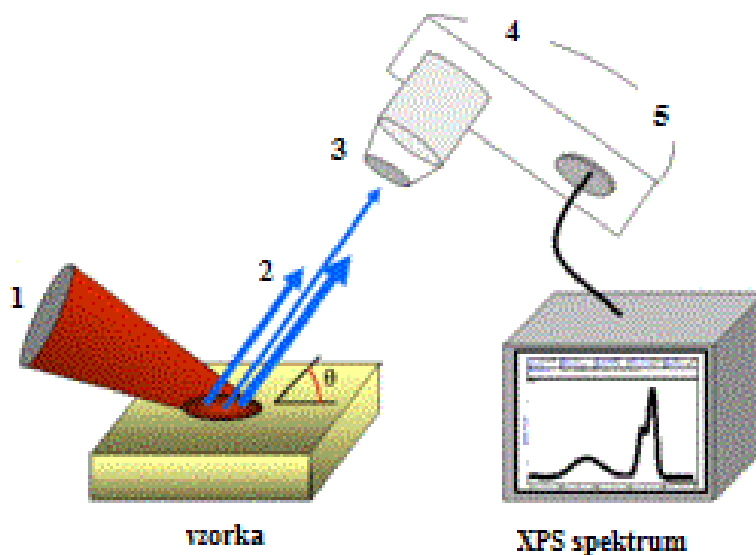


Obrázok 29 – Mikroskopické pohľady na vzorku Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickej diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou pri 1000°C počas 1 hodiny, konkrétne sa jedná o okolia bodu 1,2 a 3, z ktorých sa získali príslušné Ramanove spektrá.

2.3 ESCA - ELEKTRÓNOVÁ SPEKTROSKOPIA PRE CHEMICKÚ ANALÝZU

XPS je röntgenová fotoelektrónová spektroskopia, taktiež nazývaná ako ESCA. Táto metóda patrí medzi povrchovo citlivé, kvantitatívne metódy, ktorá meria prvkové zastúpenia na povrchu látky, zvyčajne sa jedná o 1 – 10 nm. Meranie zastúpenia jednotlivých prvkov vo väčších hĺbkach podmieňuje prítomnosť iónového dela určeného k odprašovaniu. [13,16,24,25]

XPS spektrá získame ožarovaním vzorky röntgenovým lúčom, pričom sa meria kinetická energia a počet elektrónov uvoľnených z materiálu. Pri používaní XPS metódy na štúdium vzorky je vyžadované splnenie podmienok vysokého vákuua, aby nedochádzalo ku skresleniu výsledkov. Schéma zariadenia pre fotoelektrónovú spektroskopiú a princíp fungovania je zaznamenaný na Obrázku 30 s popísanými jednotlivými časťami. [16]



Obrázok 30 – Schéma komponentov XPS systému : 1 – röntgenový lúč, 2 – emitované fotoelektróny, 3 – systém šošoviek určených na sústredenie emitovaných elektrónov, 4 – analyzátor energie elektrónov, 5 – detektor na detekciu elektrónov. [24]

Röntgenový lúč je sústredený na vzorku, pričom dochádza k emitácii fotoelektrónov z povrchu vzorky, ktoré vstupujú cez systém šošoviek do analyzátoru určujúceho kinetickú energiu emitovaných elektrónov. Hemisferický analyzátor energie elektrónov sa používa pri

aplikáciach s potrebným vyšším rozlíšením. Skladá sa z pologuľovej vonkajšej a vnútornej elektródy, kde v takomto systéme sú elektróny rozptýlené pozdĺž celého analyzátora v závislosti od ich kinetickej energie, pričom elektróny s rovnakou energiou sú simultánne fokusované. Detektor následne určuje počet elektrónov s určitou kinetickou energiou. Výstupom XPS merania je spektrum popisujúce závislosť väzbovej energie elektrónov na ich počte. Väzbovú energiu fotoelektrónov získame z nasledujúceho vzťahu

$$E_{v\u00e1zbov\u00e1} = E_{foton} - (E_{kinetick\u00e1} + \phi) \quad (7)$$

kde $E_{v\u00e1zbov\u00e1}$ popisuje väzbovú energiu elektrónu, E_{foton} zna\u00e1 energiu r\u00f3ntgenov\u00e9ho dopadaj\u00faceho fot\u00f3nu, $E_{kinetick\u00e1}$ je kinetick\u00e1 energia elektr\u00f3nu ur\u00e1en\u00e1 pomocou energetick\u00e9ho analyz\u00e1tora, ktor\u00fd je zaznamenan\u00fd na Obr\u00e1zku 30 pod \u00e1slovom 4. ϕ zna\u00e1 v\u00fdstupn\u00fa pr\u00e1cu elektr\u00f3nu, \u00e1o je minimum termodynamick\u00e9j energie, ktor\u00e9 je potrebn\u00e9 na opustenie elektr\u00f3nu z pevnej l\u00e1tky. T\u00e1to rovnica v podstate popisuje z\u00e1kon zachovania energie, ktor\u00fd je pri ur\u00e1ovan\u00fd XPS spektier nevyhnutn\u00fd. [7,16,24,25]

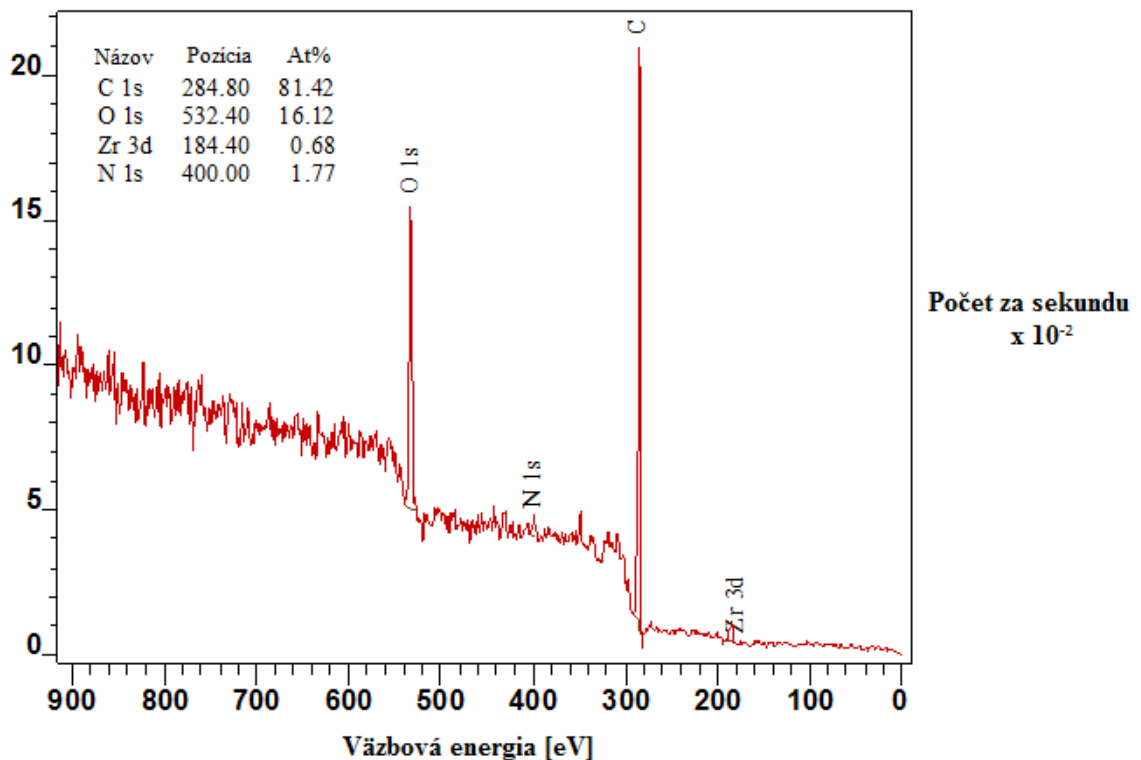
Ka\u00fd z prvkov je ur\u00e1en\u00fd p\u00edkom v XPS spektre s charakteristickou hodnotou v\u00e1zbovej energie, pod\u00e1 \u00e1o sa daj\u00fa priamo identifikova\u00f7 chemick\u00e9 prvky, nach\u00e1dzaj\u00fuce sa na povrchu a pod povrchom vzorky. Charakteristick\u00e9 p\u00edky v XPS spektre zodpovedaj\u00fa elektr\u00f3novej konfigur\u00e1cii elektr\u00f3nov v at\u00f3me. Po\u00e1et detekovan\u00fdch elektr\u00f3nov v ka\u00fddom z charakteristick\u00fdch p\u00edkov priamo s\u00favis\u00fd s kvantitat\u00fdvnym zast\u00fapen\u00fdm jednotliv\u00fdch chemick\u00fdch prvkov. [16,24,25]

XPS met\u00f3da detekuje len tie elektr\u00f3ny, ktor\u00e9 skuto\u00e1ne unikli z povrchu vzorky do v\u00e1kuu a n\u00e1sledne boli detekovan\u00e9 pr\u00eds\u00falu\u00fdnm detektorom. Pri prechode elektr\u00f3nu zo vzorky do v\u00e1kuu si mus\u00fd elektr\u00f3n urazi\u00f7 cestu cez mater\u00e1l, pri\u00e1om m\u00f3\u00e1e d\u00f3js\u00f7 ku rekombin\u00e1cii, neelastick\u00fdm zr\u00e1\u00e1kam, excit\u00e1cii mater\u00e1lu, \u00e1i ku op\u00e1tovn\u00e9mu zachyteniu v mater\u00e1lu. V\u00e1etky tieto deje zni\u00e1uj\u00fa po\u00e1et uniknut\u00fdch fotoelektr\u00f3nov z mater\u00e1lu. Tieto ne\u00e1elan\u00e9 deje sa vyskytuj\u00fa ako exponenci\u00e1lna \u00fatlmov\u00e1 funkcia pri zvy\u00e1ovan\u00fd h\u00fdbky, \u00e1o znamen\u00e1, \u00e1e sign\u00e1ly detekovan\u00e9 z povrchu vzorky s\u00fave\u00e1 silnej\u00e1e ako sign\u00e1ly detekovan\u00e9 z hlb\u00e1ich \u00e1ast\u00fd vzorky. [16,24,25]

Meranie XPS spektier prebiehalo na prístroji s názvom ESCA Probe P (Omicron Nanotechnology) s primárnym röntgenovým monochromatizovaným zdrojom žiarenia z Al anódy (1486,7 eV), iónovým delom (ISE5) pracujúcim s argónovými iónmi s energiou 5keV, ktorých uhol dopadu na povrch bol definovaný na 70°.

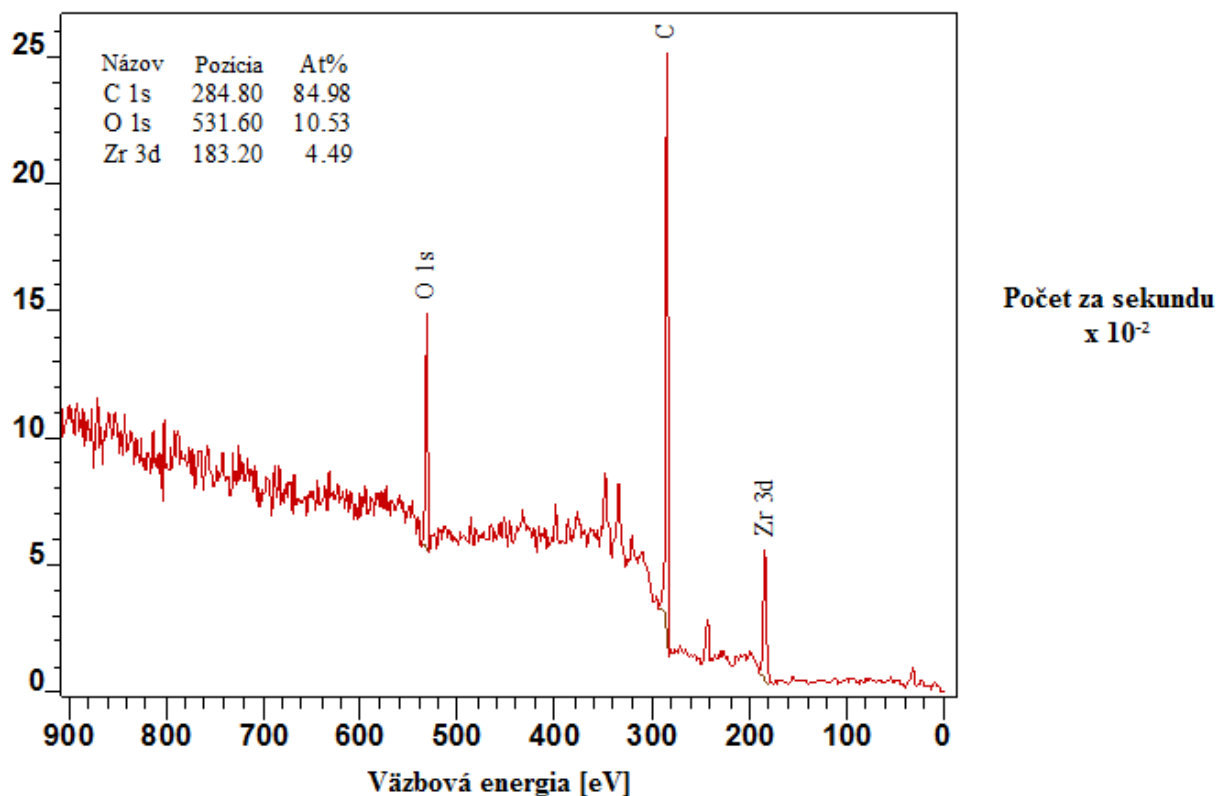
Meranie prístrojom NanoESCA je v prípade vzoriek po procese oxidácie horúcou parou nevhodné dôsledkom nekompaktnosti a neusporiadanosti povrchovej vrstvy a vysokým nárokom na pozorovanú vzorku. Kdežto ESCA dokáže určovať i hĺbkové rozloženie prvkov. [16]

V Grafe 17 sú zaznamenané namerané dáta pomocou röntgenovej fotoelektronovej spektroskopie na vzorke ZIRLO s 200 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou počas 30 dní pri 360°C. Prítomnosť 1s fotoelektrónov uhlíka je nameraná najvyššia – jedná sa o 81,42 atomárnych percent (at%). Ďalej tu je zastúpený kyslík o hodnote 16,2 at%. 1,77 at% činí dusík a 0,68 at% tvorí zirkónium. Dáta boli získané z povrchu vzorky. [16]



Graf 17 – XPS spektrum vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalicou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 30 dní pri 360°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr a dusíka N.

Na nasledujúcom Grafe 18 je zobrazené XPS spektrum rovnakej vzorky ako v predchádzajúcom prípade, s tým rozdielom, že dáta sú získané po 3 minútovom odprašení povrchu. Tým pádom sú tieto namerané hodnoty získané z hlbšej časti vzorky v porovnaní s predošlým prípadom. [16]

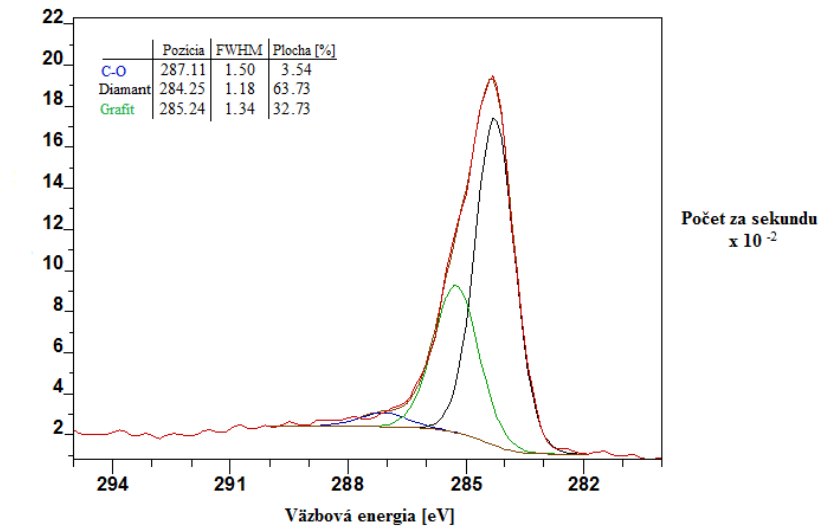


Graf 18 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 30 dní pri 360°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O a zirkónia Zr. Dáta sa získali po odpášení (3 min).

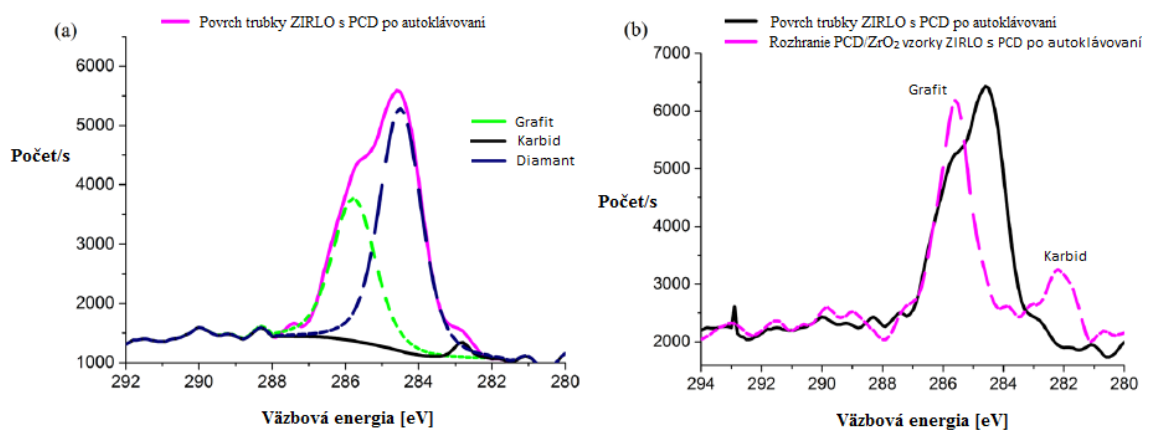
Porovnaním Grafu 17 a Grafu 18 sa dôjde k záveru, že uhlík je taktiež prítomný i v hlbšej časti vrstvy, pričom zastúpenie kyslíka klesá s rastúcou hĺbkou. Tento výsledok podporuje predstavu o difúzii uhlíka zirkóniom pri vyšších teplotách. [16]

Na nasledujúcom Grafe 19 je zaznamenaný detailnejší obraz C1s píku v XPS spektre vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 30 dní pri 360°C, na ktorom sú viditeľne rozlíšené rôzne uhlíkové stavy – grafit s väzbovou energiou 285,24 eV, diamant s väzbovou energiou 284,25 eV a uhlík s jednoduchou väzbou na kyslíku, ktorému odpovedá väzbová energia 287,11 eV. Na Grafe

20 sú vyznačené XPS spektrá vzorky ZIRLO s polykrystalickou diamantovou vrstvou po procese autoklávovania počas 4 dní pri 400°C. Spektrum a) odpovedá detailu píku C1s na povrchu vzorky, kdežto b) odpovedá píku C1s na rozhraní diamantovej vrstvy so ZrO₂, čím sa potvrdzuje tvorba karbidov na tomto rozhraní. [16]

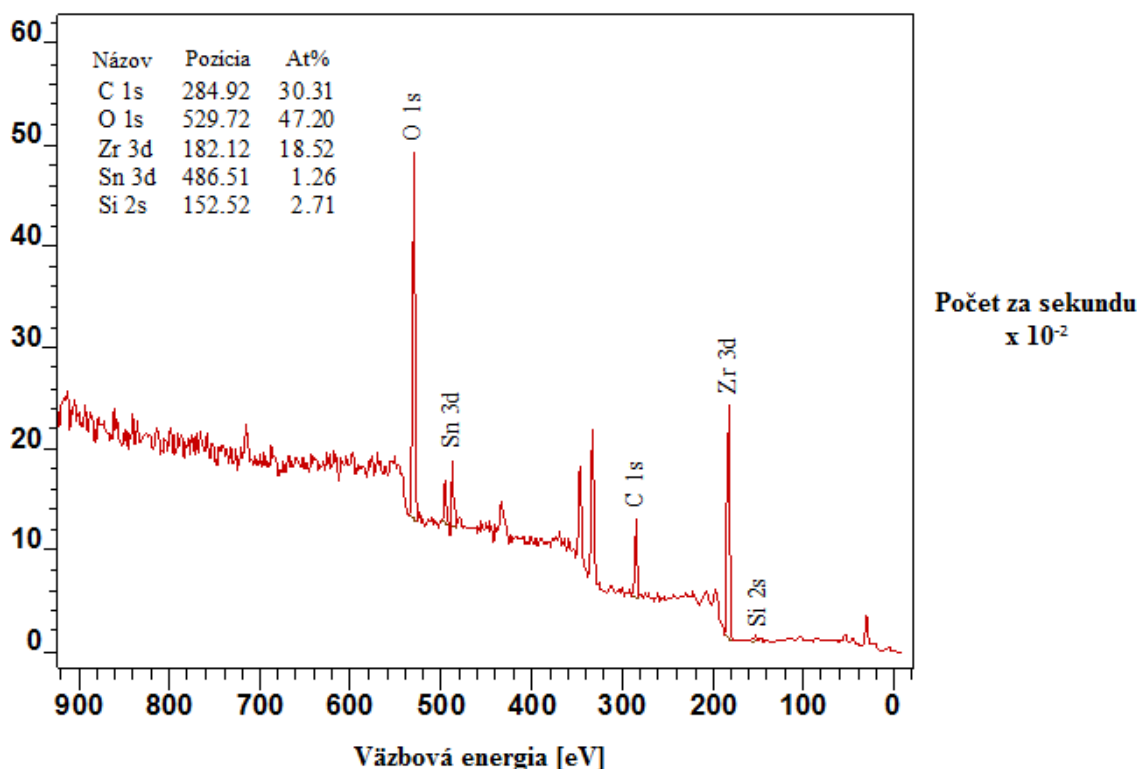


Graf 19 – Detaily píku C1s získané pomocou XPS metódy vzorky ZIRLO s 200 nm polykrystalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 30 dní pri 360°C. Väzbovej energii 287,11 eV odpovedá uhlík tvoriaci jednoduchú väzbu s kyslíkom. Diamantu odpovedá hodnota väzbovej energie 284,25 eV a grafitu odpovedá hodnota väzbovej energie 285,24 eV. Výsledné spektrum odpovedá vzorke po 15 minútovej dobe odprašovania.



Graf 20 – Detaily píku C1s vzorky ZIRLO s 300 nm polykrystalickou diamantovou vrstvou po procese autoklávovania počas 4 dní pri 400°C. a) Popisuje XPS spektrum povrchu trubky, kde je zastúpený grafit, karbid a diamant. b) Popisuje XPS spektrum na rozhraní diamantovej vrstvy s ZrO₂ s vyznačeným grafitom a karbidom. [7]

Na Grafe 21 sú zaznamenané namerané dáta taktiež pomocou röntgenovej fotoelektronovej spektroskopie na vzorke Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickej diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C. V tomto prípade sa jedná o vzorku, ktorá podliehala havarijným teplotám. Prítomnosť kyslíka je v tomto prípade nameraná najvyššia – jedná sa o 47,20 at%. Uhlík je zastúpený 30,31 at%. Ďalej zirkónium, ktorý činí hodnotu 18,52 at%. Kremík činí hodnotu 2,71 at% a cín hodnotu 1,26 at%. V Tabuľke 1 sú zapísané zastúpenia jednotlivých legujúcich prvkov zirkóniových trubiek, kde nechýba práve cín. [16]

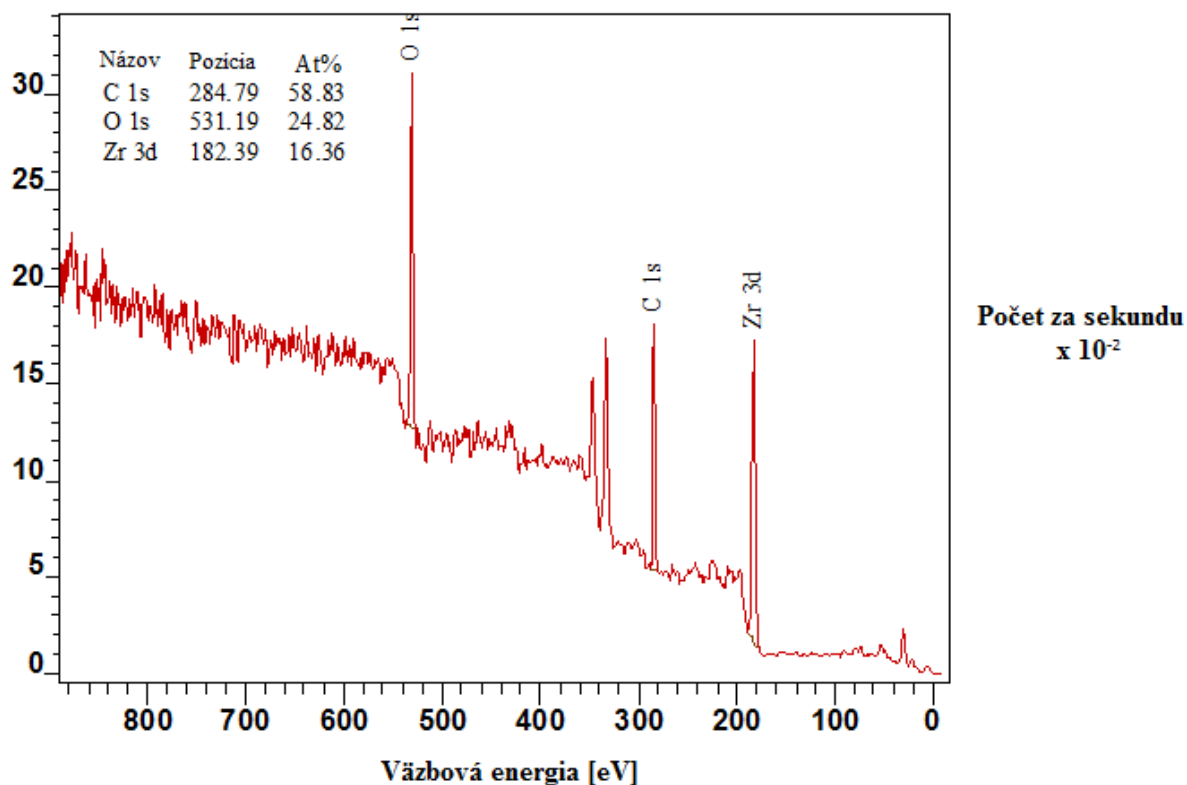


Graf 21 - XPS spektrum vzorky Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickej diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr, cínu Sn a kremíka Si.

Porovnaním Grafu 17 s Grafom 21 sa dôjde k záveru, že po simulácii havarijných podmienok, čomu konkrétne odpovedá Graf 21, dochádza ku vysokej absorpcii kyslíka na povrchu zirkóniovej trubky, až v takom množstve, kedy zastúpenie kyslíka presahuje zastúpenie uhlíka. [16]

Na ďalšom Grafe 22 je opäť zaznamenané XPS spektrum vzorky Zircaloy2 po simulácii havarijných podmienok v prostredí jadrového reaktora počas 1 hodiny pri 1000°C. Toto XPS

spektrum odpovedá rovnakej vzorke ako v predošlom prípade, ale po iónovom odprašení (3 min), kedy zastúpenie uhlíka rastie s hĺbkou. Taktiež dochádza k zníženiu zastúpenia kyslíka v porovnaní s predchádzajúcim spektrom, ktorému odpovedá Graf 21. Opäť i tento výsledok naznačuje difúziu uhlíka zirkóniovou trúbkou, dôsledkom zvyšovania teploty. [16]



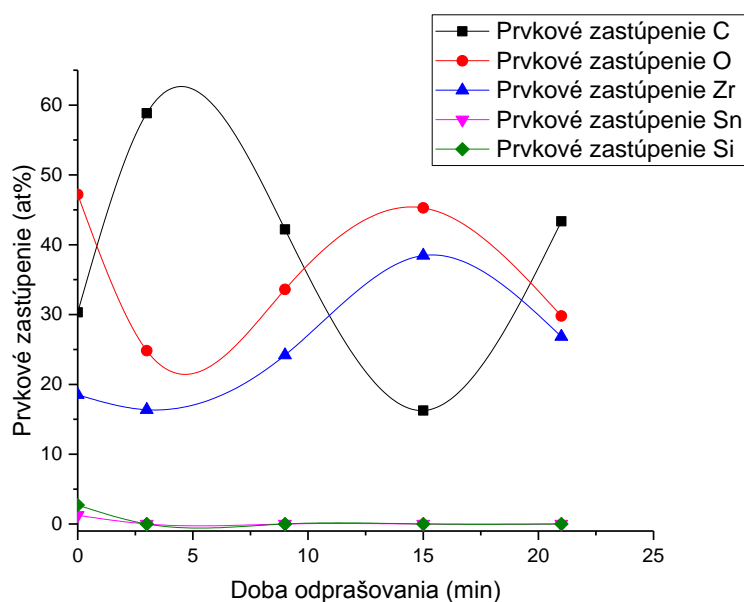
Graf 22 - XPS spektrum vzorky Zircaloy2 s 300 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O a zirkónia Zr. Dáta sa získali po odpášení (3 min).

Doba odprašovania je veličina charakterizujúca hĺbkový profil prítomnosti jednotlivých chemických prvkov. Pri odprašovaní povrchu sa využívali konkrétne argónové ióny o energii 5 keV. V prípade kombinácii viacerých prvkov je určenie rýchlosti odprašovania komplikované. Podľa tabuľky *Specsu* je odprašovanie uhlíka približne 10 krát pomalšie ako u SiO₂ tzn., že hrubý odhad pre iónové delo s Ar iónmi s energiou 5keV je rýchlosť odprašovania 0,2 nm/min.

Graf 23 a Graf 24 zobrazuje prehľadové spektrum prítomnosti prvkov ako uhlík, kyslík, zirkónium, cín a kremík v závislosti na dobe odprašovania vzorky Zircaloy2 s 300 nm polykryštalicovou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C.

Na Grafe 24 je zaznamenaný celý priebeh závislosti odprašovania po dobu 180 minút na prvkovom zastúpení, kdežto na Grafe 23 je vystrihnutá detailnejšia oblasť, ktorej odpovedá doba odprašovania od 0 do 21 minút.

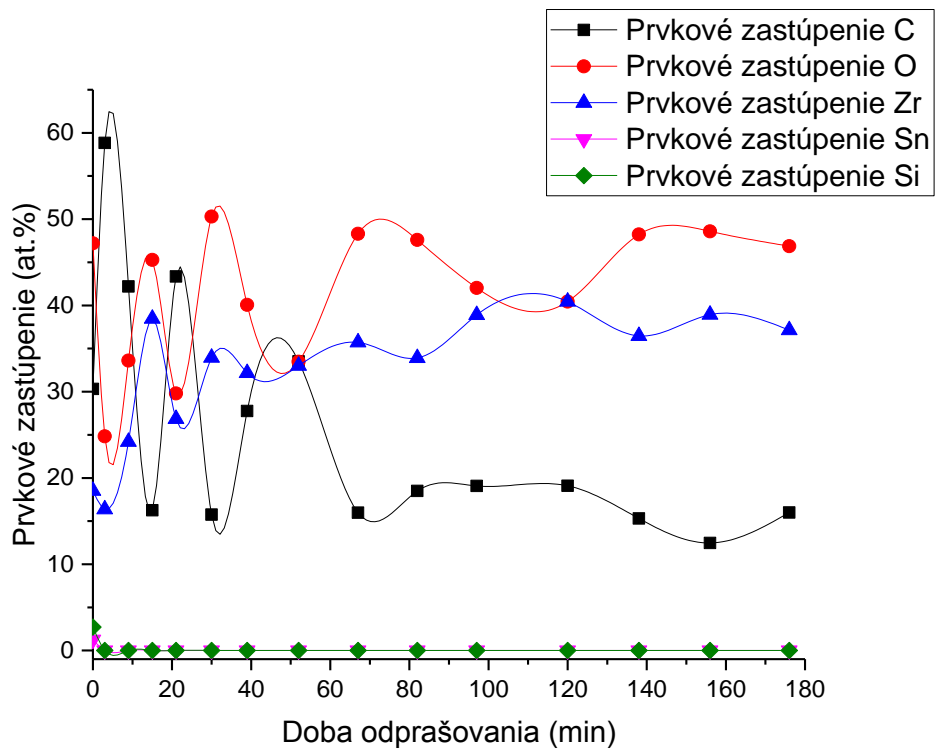
Na Grafe 23 je evidentné, že maximum funkcie popisujúcej zastúpenie uhlíka (čierna línia) odpovedá minimum funkcie popisujúcej zastúpenie kyslíka (červená línia) a naopak, čo podporuje myšlienku ochrannej diamantovej vrstvy v snahe zníženia tvorby neželanej zoxidovanej vrstvy. Táto závislosť je pozorovaná počas celej doby odprašovania i na Grafe 24. Taktiež priebeh závislosti zirkónia (modrá línia) a kyslíka je podobný. Prítomnosť cínu (ružová línia) je podmienená konkrétnym typom zliatiny Zircaloy2, kde sa vyskytuje ako legujúci prvok.



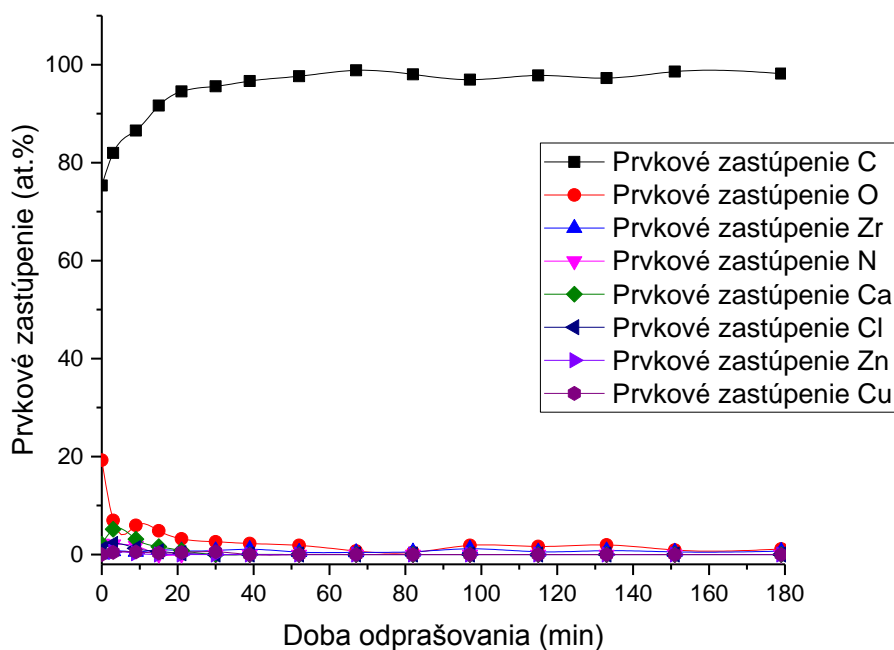
Graf 23 – Závislosť prvkového zastúpenia na čase odprašovania (0 – 21 min) vzorky Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C.

Graf 24 upriamuje pozornosť na priebeh uhlíka (čierna línia), zirkónia (modrá línia) a kyslíka (červená línia), kde pri približnej 50 minútovej dobe odprašenia dochádza ku stretu spomínaných závislostí v jednom bode a s nasledujúcou narastajúcou dobou odprašovania dochádza k významnému útlmu uhlíkovej závislosti, nárastu oxidovej a zirkóniovej závislosti, čo nasvedčuje možné rozhranie zoxidovanej vrstvy s pod ním ležiacim zirkóniom a s prítomnosťou difundujúceho uhlíka dôsledkom vysokoteplotnej oxidácie horúcou parou.

Na ďalšom Grafe 25 je zaznamenané prehľadové spektrum prítomnosti prvkov ako uhlík, kyslík, zirkónium, kremík, dusík, vápnik, chlór, zinok a meď v závislosti na dobe odprašovania vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou bez procesu oxidácie horúcou parou. Doba odprašovania dosahovala 180 minút. Kyslík (červená línia) má najvyššie zastúpenie najmä na povrchu vzorky a s rastúcou hĺbkou toto zastúpenie klesá. Priebeh zastúpenia zirkónia (modrá línia) je počas celej doby odprašovania blízke nule, pričom uhlík (čierna línia) dosahuje najvyšších koncentračných hodnôt počas celej doby odprašovania, čo nasvedčuje tomu, že i po trojhodinovom odprašovaní sa stále pohybuje v diamantovej prípadne oxidovej vrstve.



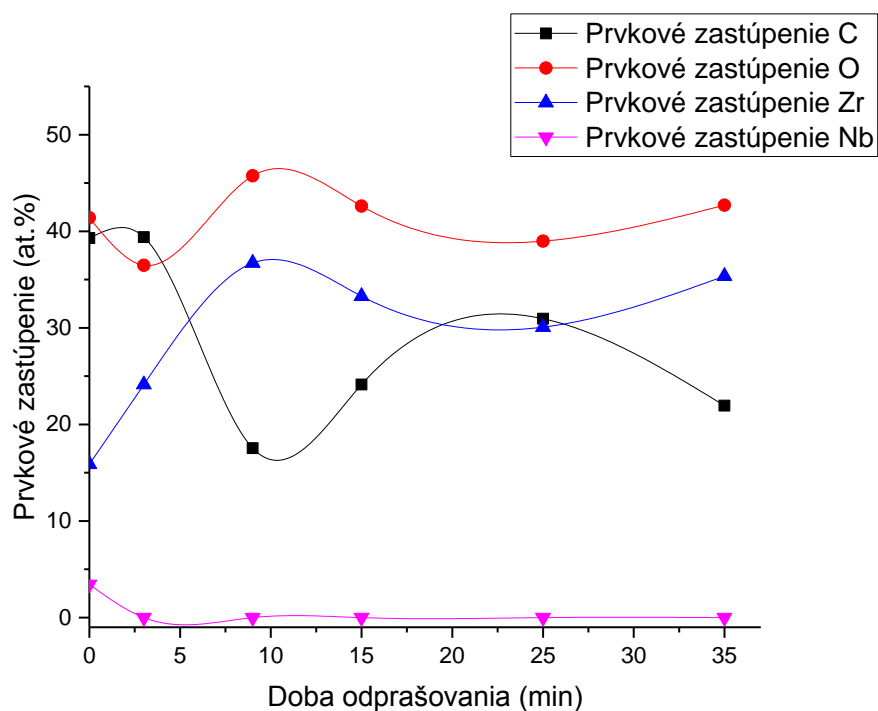
Graf 24 – Závislosť prvkového zastúpenia na čase odprašovania (0 – 180 min) vzorky Zircaloy2 s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C.



Graf 25 - Závislosť prvkového zastúpenia na čase odprašovania vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou.

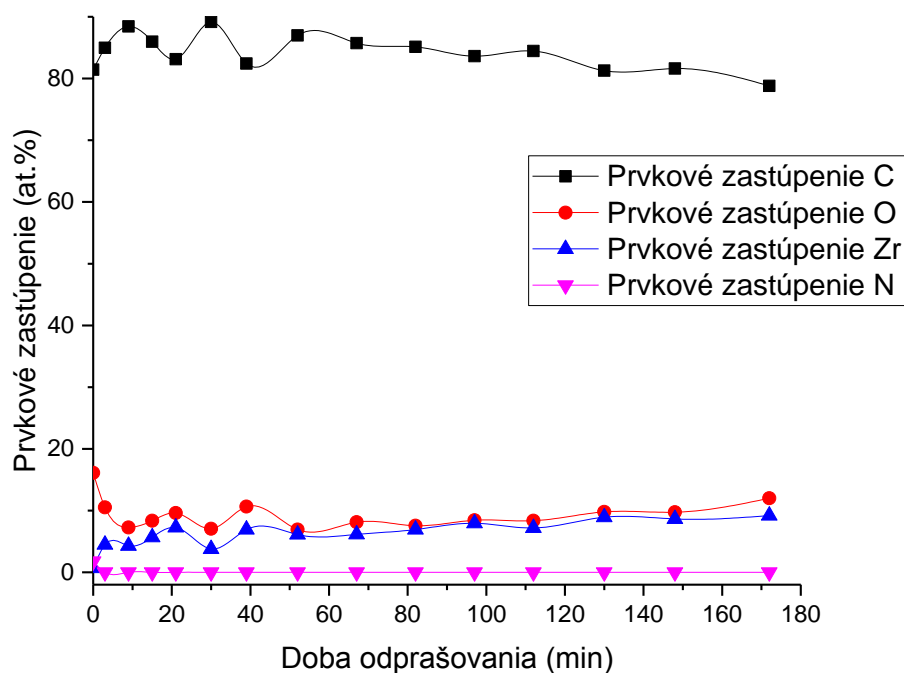
Porovnaním Grafu 24, kedy sa jedná o vzorku s 300 nm vrstvou po havarijnej oxidácii a Grafu 25, ktorý zas popisuje vzorku s 200 nm vrstvou bez vystavenia podmienkam oxidácie, je zreteľné, že proces oxidácie veľmi významne vplyva na prítomnosť ochrannej diamantovej vrstvy a to tak, že hrúbka oxidovej vrstvy rastie, zatiaľ čo, uhlík z diamantovej vrstvy difunduje do substrátu, pričom od určitej doby odprašovania má nižšie zastúpenie ako kyslík.

Na Grafe 26 je zaznamenané opäť prvkové zloženie vzorky ZIRLO s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou počas 27 minút pri 1001 °C. Podobne ako i na Grafe 23 sú viditeľné podobné efekty, kedy funkcia popisujúca zastúpenie uhlíka (čierna línia) má takmer dokonalý inverzný priebeh od funkcie popisujúcej zastúpenie kyslíka (červená línia) a taktiež priebeh závislosti zirkónia (modrá línia) určitým spôsobom kopíruje priebeh kyslíka. Prítomnosť nióbu (ružová línia) je podmienená konkrétnym typom zliatiny ZIRLO, kde sa vyskytuje ako legujúci prvok.



Graf 26 – Závislosť prvkového zastúpenia na čase odprašovania (0 – 35 min) vzorky ZIRLO s 300 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 27 minút pri 1001 °C.

Na Grafe 27 sú taktiež zaznamenané prítomnosti jednotlivých prvkov v závislosti na dobe odprašovania vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie horúcou parou počas 30 dní pri 360°C, čo sú prevádzkové teplotné podmienky bežného chodu jadrového reaktora. Počas celej doby odprašovania je pozorovné najvyššie zastúpenie uhlíka (čierna línia) v porovnaní so zvyšnými prvkami ako je kyslík (červená línia), zirkónium (modrá línia) a dusík (ružová línia), čo implikuje prítomnosť diamantovej ochrannej vrstvy počas celej doby odprašovania.



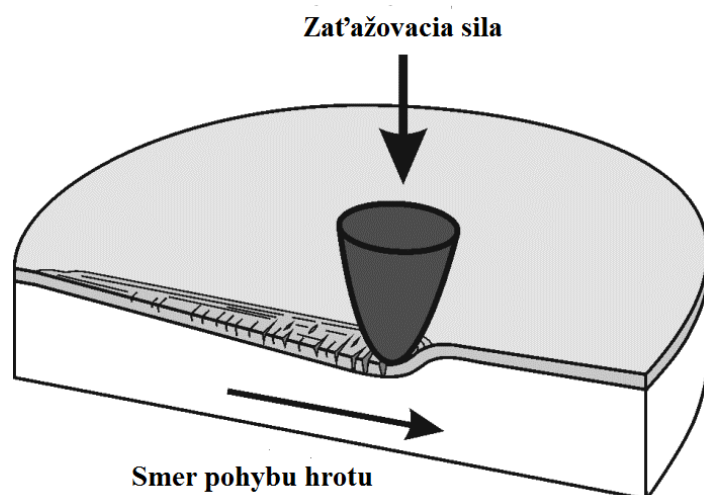
Graf 27 – Závislosť prvkového zastúpenia na čase odprašovania (0 – 180 min) vzorky ZIRLO s 200 nm polykryštalickou diamantovou vrstvou po oxidácii horúcou parou počas 30 dní pri 360°C.

Inverzný efekt priebehu závislosti zastúpenia uhlíka a kyslíka na dobe odprašovania je zväčša pozorovaný na vzorkách po simulácii havarijných stavov (viď Graf 23, 24, 26), ale taktiež na vzorkách po simulácii štandardných teplôt (viď Graf 27). Vzorky nepodliehajúce oxidácii horúcou parou tento efekt nevykazujú (viď Graf 25).

Porovnaním Grafu 24, kedy sa jedná o vzorku s 300 nm vrstvou po havarijnej oxidácii s Grafom 27, ktorý zas popisuje vzorku s 200 nm vrstvou po štandardnej oxidácii je viditeľné, že uhlík je prítomný po oboch procesoch s tým rozdielom, že v prípade havarijnej oxidácie dochádza od určitej hĺbky k prevahe zoxidovanej vrstvy, kdežto vzorka po štandardnom procese oxidácie je stále dostatočne chránená uhlíkovou vrstvou na povrchu. Tento problém ochrany zirkóniovej trubky pri havarijných stavoch jadrového reaktora by mohola vyriešiť prítomnosť zliatiny CrAlSiN nanosená na diamantovú vrstvu, čím by sa vytvorila vrstevnatá štruktúra. Povlaky CrAlSiN majú hrúbku 2 – 4,5 μm a nanášajú sa s cieľom tvorby pevnej bariéry proti difúzii kyslíka najmä pri vysokej resp. havarijnej teplote pary.

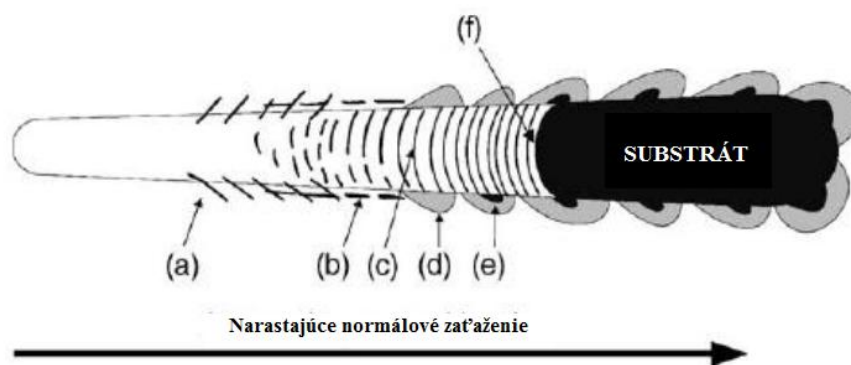
2.4 VRYPOVÉ TESTY NA ZIRKÓNIOVÝCH TRUBKÁCH POKRYTÝCH ANTIKORÓZNOU DIAMANTOVOU VRSTVOU

Vrypová skúška sa uskutočňuje s cieľom skúmania adhézných a kohéznych vlastností. Behom skúšky je diamantový indentor stláčaný resp. ťahaný po povrchu vzorky s vopred definovanou normálovou silou, ktorá môže prebiehať skokovo alebo postupne. Vid' Obrázok 31. Pri skokovom priebehu je na indentor aplikovaná konštantná sila a pri postupnom priebehu je nárast sily lineárny. Dôsledkom pôsobenia určitej sily na povrch vzorky dochádza ku vzniku napätia, ktoré následne inicializuje porušenie tejto vrstvy. Dôvodom poškodenia vrstvy pramení konkrétne v elasticko-plastickom indentačnom napätí, trení, vnútornom pnutí a ich kombinácii.



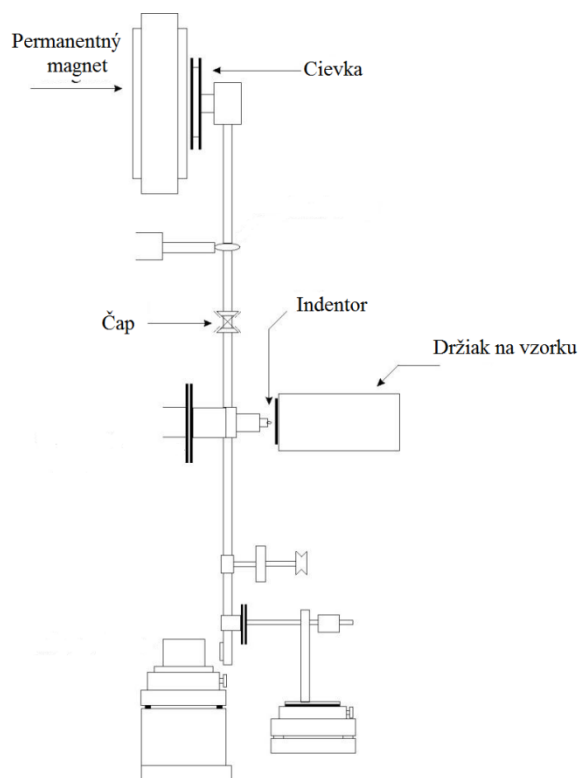
Obrázok 31 – Principiálna schéma vrypovej skúšky.

Pri vrypových testoch je vysoko pravdepodobné, že bude dochádzať ku rôznym typom poruch vo vrstvách súčasne ako napríklad porušenie adhézie, praskanie, plastická deformácia vrstvy či substrátu, čo činní interpretáciu výsledkov náročnú. Nákres vrypu v závislosti s lineárne narastajúcou zaťažovacou silou je zaznamenaný na Obrázku 32 s vyznačenými rôznymi druhmi trhlín a rôznymi poškodeniami vrstvy. Jednotlivé materiály sa líšia charakterom jednotlivých porúch, pričom taktiež môžu vznikať špecifické poruchy pre daný materiál.



Obrázok 32 – Schéma reziduálneho vrypu vytvoreného pri vrypovom teste s rastúcou zaťažovacou silou, pričom môže dochádzať ku rôznym poruchám a) uhlové trhliny b) paralelné trhliny c) priečne polkruhové trhliny d) tvorba úlomkov z vrstvy e) odlupovanie vrstvy f) substrát.

Experimenty boli vykonané na meriacom systéme NanoTest™ NTX, ktorý je zaznamenaný na Obrázku 33. Základným funkčným prvkom systému je keramické kyvadlo, ktoré je zavesené na špeciálnom čape. Zaťažovacia sila je riadené magnetickým polom cievky, ktorá je umiestnená v hornej časti kyvadla, intenzita pola je úmerná prúdu prechádzajúcemu vinutím. Týmto spôsobom je sila prenášaná na indentor vnikajúci do povrchu vzorky. Posuv indentoru je meraný pomocou veľmi presného kapacitného mostu.



Obrázok 33 – Nákres systému NanoTest™ NTX.

Vrypová skúška sa uskutočnila na prístroji NanoTest™ NTX za nasledujúcich podmienok pri lineárne narastajúcej sile :

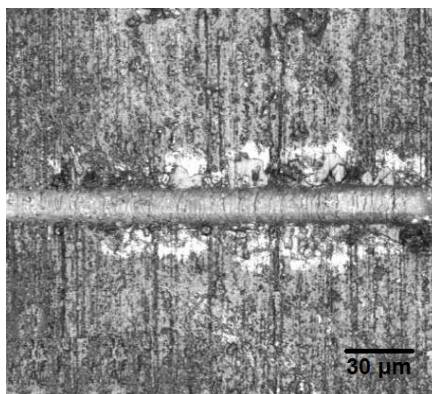
- Typ indentoru : Rockwell (polomer 10 μm)
- Rýchlosť posunu indentoru : 10 $\mu\text{m/s}$
- Maximálna zaťažovacia sila : 200 mN, 500 mN
- Rýchlosť zaťažovania : 5,2 mN/s, 13 mN/s
- Celková dĺžka vrypu i topografie : 450 μm
- Zaťažovacia sila pri topografii : 0,02 mN
- Špecifikácia testu : topografia – záťaž – topografia (T S T)

V prvom rade bola hrotom nasnímaná počiatočná topografia povrchu vzorky po celej dráhe budúceho vrypu, pričom na hrot bola aplikovaná minimálna zaťažovacia sila 0,02 mN s cieľom získania dát pre určenie náklonu a charakterizácie povrchu vzorky. V ďalšej časti experimentu sa na hrot aplikovala zaťažovacia sila nasledovne. V prvej časti bola do vzdialenosti 50 μm aplikovaná len topografická sila 0,02 mN, v druhej časti zaťažovacia sila lineárne rástla až na hodnotu 200 mN resp. 500 mN.

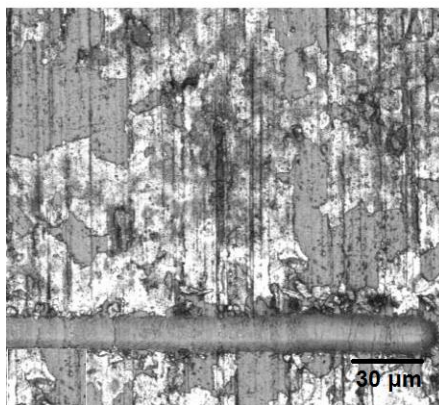
Vyhodnotenie tejto skúšky bolo uskutočnené na základe vyšetovania reziduálnych vrypov (laserový konfokálny mikroskop OLS LEXT 5000) a záznamu polohy hrotu a zaťažovacej sily.

Na Obrázku 34 resp. Obrázku 35 sú zaznamenané detaily vzoriek ZIRLO s 200 nm ochrannou diamantovou vrstvou bez procesu oxidácie horúcou parou resp. po procese oxidácie počas 30 dní pri 360°C. Tieto obrázky boli získané konfokálnym mikroskopom a je na nich viditeľný povrch zirkóniovej trubky s nanosenou diamantovou vrstvou po vykonaní vrypovej skúšky. Pri porovnaní týchto obrázkov je viditeľné, že vzorka po procese oxidácie vykazuje rast zoxidovanej vrstvy.

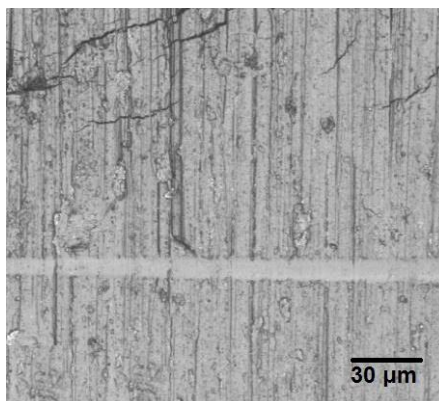
Na Obrázku 36 a Obrázku 37 sú opäť zaznamenané detaily vrypov vzoriek po simulácii havarijných teplôt. Vzorka s 300 nm ochrannou vrstvou na Obrázku 36 podstúpila oxidáciu počas 27 minút pri teplote 1001°C. Vzorka na Obrázku 37 podstúpila oxidáciu pri 1000°C počas 1 hodiny. Pri týchto havarijných stavoch sú už viditeľné defekty ako praskliny a to najmä na povrchu vzorky, na ktorej nebola nanosená diamantová vrstva.



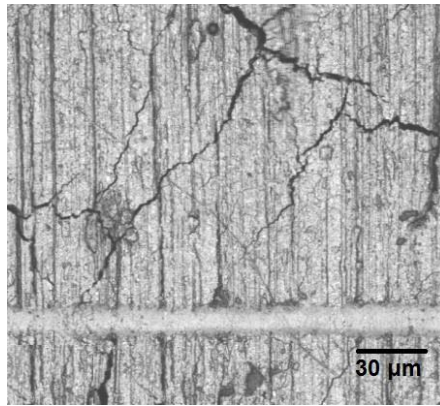
Obrázok 34 – Detail oblasti s vrypom vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou bez procesu oxidácie.



Obrázok 35 – Detail oblasti s vrypom vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 30 dní pri 360°C.



Obrázok 36 – Detail oblasti s vrypom vzorky ZIRLO s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 27 minút pri 1001°C.



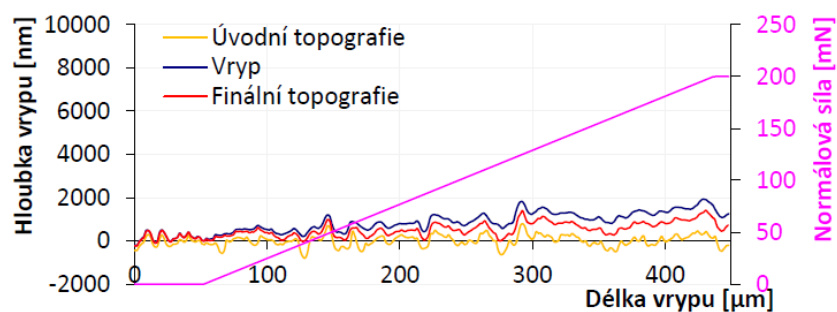
Obrázok 37 – Detail oblasti s vrypom vzorky ZIRLO po procese oxidácie počas 1 hodiny pri 1000°C.

Na Grafe 28 je zaznamenaný finálny výsledok z vrypovej skúšky vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 30 dní pri 360°C. Žltou farbou je označená úvodná topografia povrchu vzorky ešte pred vykonaním vrypovej skúšky, modrá farba značí samotný priebeh vrypu a červená farba popisuje topografiu povrchu vzorky po vykonaní vrypovej skúšky. Následne fialová farba popisuje lineárny priebeh zaťažovacej sily, ktorá v tomto prípade dosahuje maximálnu hodnotu 200 mN.

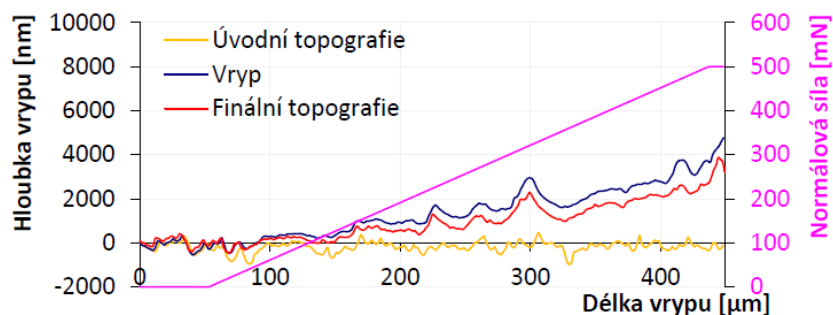
Na nasledujúcom Grafe 29 je zaznamenaný priebeh vrypovej skúšky rovnakej vzorky ako na Grafe 28 s tým rozdielom, že maximálna hodnota normálovej sily dosahovala hodnotu o 300 mN vyššiu, čiže 500 mN. Je zreteľné, že pri vyššej hodnote maximálnej normálovej sily, čomu odpovedá Graf 29, dochádza ku vzniku hlbších vrypov.

Na Grafe 30 a Grafe 31 sú zaznamenané priebehy ďalších vrypových testov vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou, ktorá nepodliehala procesu simulácie horúcou parou.

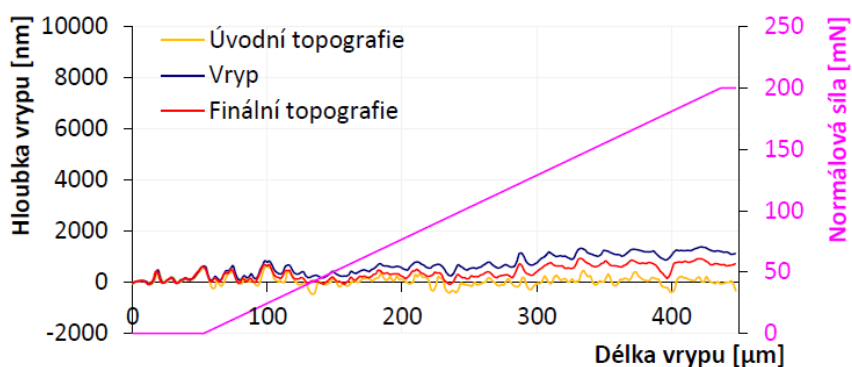
Porovnaním Grafu 28 a Grafu 30 je viditeľné, že vzorka ZIRLO podliehajúca procesu oxidácie vykazuje hodnotu najhlbšieho vrypu cca 2000 nm, kdežto táto hodnota vzorky bez oxidácie činní hodnotu cca 1200 nm. Pri Grafe 29 a Grafe 31 sú tieto hodnoty nasledovné. Pri vzorke podliehajúcej oxidácii je hodnota najhlbšieho vrypu cca 5000 nm, kdežto pri vzorke bez procesu oxidácie je táto hodnota cca 3000 nm. Tieto hodnoty najhlbších vrypov boli určené približne. Dôsledkom tohto pozorovania je možné prehlásiť, že po procese oxidácie dochádza ku zníženiu tvrdosti povrchu zirkóniovej trubky a to dôsledkom rastu zoxidovanej vrstvy na tomto povrchu.



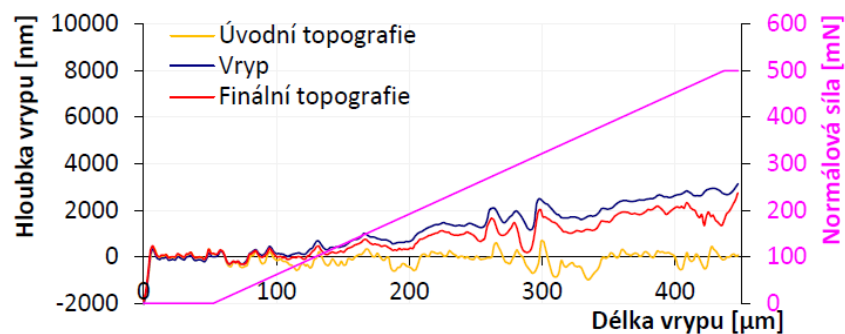
Graf 28 – Záznam hlúbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 30 dní pri 360 °C. Maximálna normálová síla dosiahla hodnotu 200 mN.



Graf 29 – Záznam hlúbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 30 dní pri 360 °C. Maximálna normálová síla dosiahla hodnotu 500 mN.



Graf 30 – Záznam hlúbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou. Maximálna normálová síla dosiahla hodnotu 200 mN.

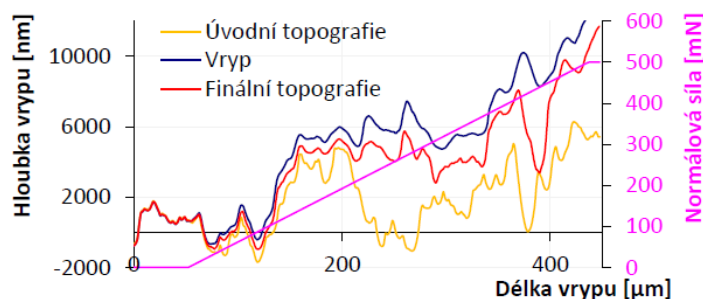


Graf 31 – Zápis hĺbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou. Maximálna normálová sila dosiahla hodnotu 500 mN.

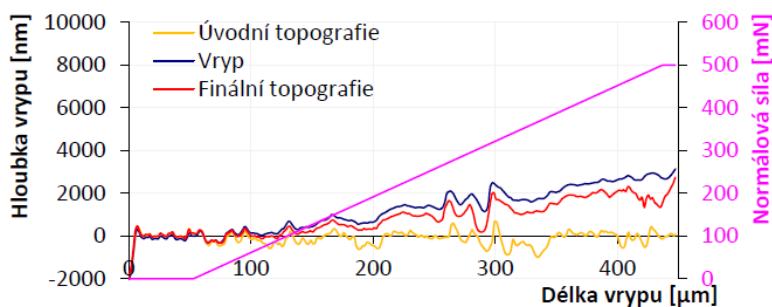
Na Grafe 32, Grafe 33 a Grafe 34 sú zaznamenané výsledky vrypových testov získané na zirkóniových vzorkách ZIRLO a Zircaloy2 po havarijnej oxidácii. Všetky vzorky podliehali maximálnej zaťažovacej sile 500 mN. Konkrétne na Grafe 32 sa jedná o vzorku Zircaloy2 s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie trvajúcej 1 hodinu pri 1000 °C. Je zreteľné, že sa jedná o celkom drsný povrch vzorky, kedy po vykonaní vrypových testov dochádza v určitých miestach k prehĺbovaniu vrypov. Na nasledujúcom Grafe 33 sú zaznamenané výsledky testu vzorky ZIRLO s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie trvajúcej 27 minút pri 1001 °C. Táto vzorka vykazovala najlepšie výsledky absolútnych hĺbok vrypov pri maximálnej záťaži, kedy ku prehĺbovaniu vrypov nedochádzalo takmer vôbec. Na Obrázku 36 je vyznačený povrch tejto vzorky, kde sú prítomné určité systémy prasklín, avšak ani pri samotnom teste, kedy indentor krížil tieto praskliny, nedochádzalo ku praskaniu vrstvy resp. ku prehĺbeniu vrypu nedošlo ani pri krížení s prasklinami. Na Grafe 34 sú vyznačené výsledky vzorky ZIRLO po procese oxidácie počas 1 hodiny pri 1000 °C. Už z Obrázku 37 sú patrné veľmi časté rôzne hlboké praskliny, dôsledkom čoho bolo takmer nemožné nájsť povrch, kde by vykonané vrypy nekrížili praskliny. V miestach kríženia dochádzalo k výraznejšiemu prehĺbovaniu vrypov.

V prípade vzorky ZIRLO s diamantovou vrstvou, ktorej dopovedá Graf 33 sa najhlbšie poškriabanie vyskytlo vo vzdialenosti približne 405 µm, zatiaľ čo v prípade vzorky ZIRLO bez diamantovej vrstvy, čomu odpovedá Graf 34, sa táto priehlbina vyskytla v približnej vzdialenosti 310 µm. Dôsledkom čoho, prítomnosť ochrannnej vrstvy zvyšuje veľkosť požadovanej sily na prehĺbenie vrypov, čo zas implikuje vyššiu pevnosť a kompaktnosť vzorky s nanosenou diamantovou vrstvou.

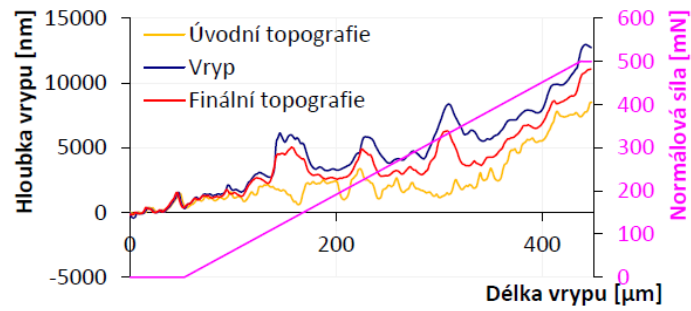
Na Obrázku 38 sú vyznačené jednotlivé vrypy v mikroskopickom pohľade všetkých piatich vzoriek pri maximálnej zaťažovacej sile 500 mN. Konkrétne sa jedná o vzorky, ktoré majú priebeh vrypu zaznačený na Grafe 29 (Vz.1), Grafe 31 (Vz.2), Grafe 32 (Vz.3), Grafe 33 (Vz.4) a Grafe 34 (Vz.5). Červené body A označujú miesta kedy došlo k úplnému strhnutiu vrstvy, dôsledkom čoho došlo ku odhaleniu samotného substrátu. Tieto body niesú pozorované na vzorkách, ktoré podliehali havarijným stavom, dôsledkom prítomnosti hrubej zoxidovanej vrstvy, ktorá z mechanického pohľadu chráni samotný substrát resp. trubku. Pri Vz.3 je pozorované skokové prehĺbenie vrypu.



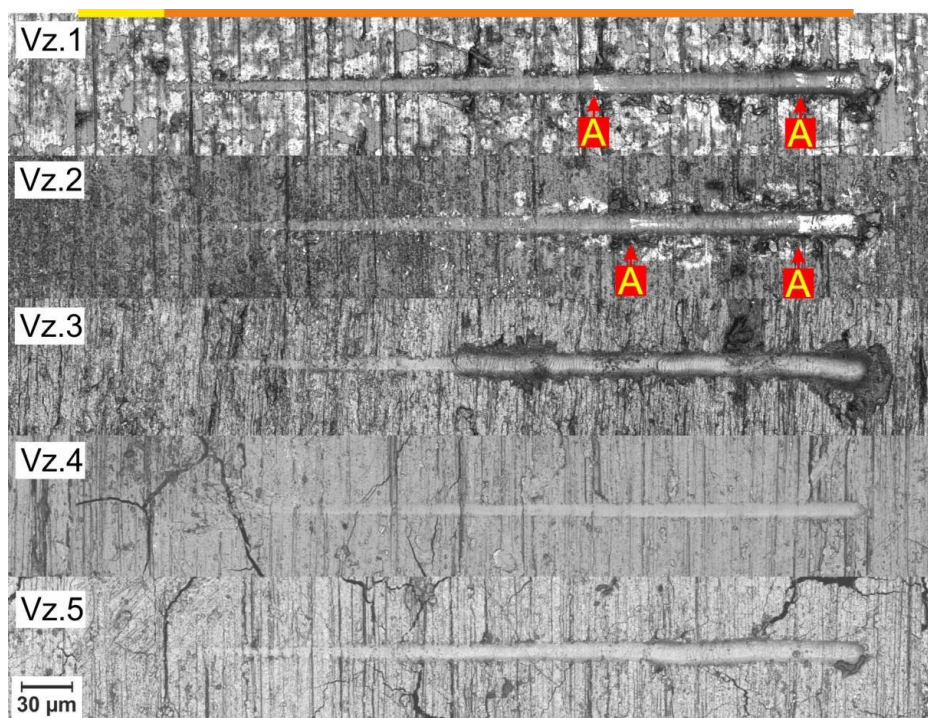
Graf 32 – Zápis hĺbky vrypu do povrchu vzorky Zircaloy2 s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 1 hodiny pri 1000 °C. Maximálna normálová sila dosiahla hodnotu 500 mN.



Graf 33 – Zápis hĺbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie počas 27 minút pri 1001 °C. Maximálna normálová sila dosiahla hodnotu 500 mN.



Graf 34 – Záznam hĺbky vrypu do povrchu vzorky ZIRLO po procese oxidácie počas 1 hodiny pri 1000 °C. Maximálna normálová sila dosiahla hodnotu 500 mN.



Obrázok 38 – Mikroskopické záznamy jednotlivých vrypov jednotlivých vzoriek :
 Vz.1 – ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie pri 360 °C počas 30 dní
 Vz.2 – ZIRLO s 200 nm diamantovou vrstvou
 Vz.3 – Zircaloy2 s 300 nm diamantovou vrstvou po oxidácii pri 1000°C počas 1 hodiny
 Vz.4 – ZIRLO s 300 nm diamantovou vrstvou po procese oxidácie pri 1001°C počas 27 minút
 Vz.5 – ZIRLO po procese oxidácie pri 1000 °C počas 1 hodiny.

3. Experimentálna časť výskumu polykryštalickej diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN

3.1 RAMANOVE SPEKTRÁ ZIRKÓNIOVÝCH VZORIEK S NANESENOU DIAMANTOVOU VRSTVOU A ZLIATINOU CrAlSiN

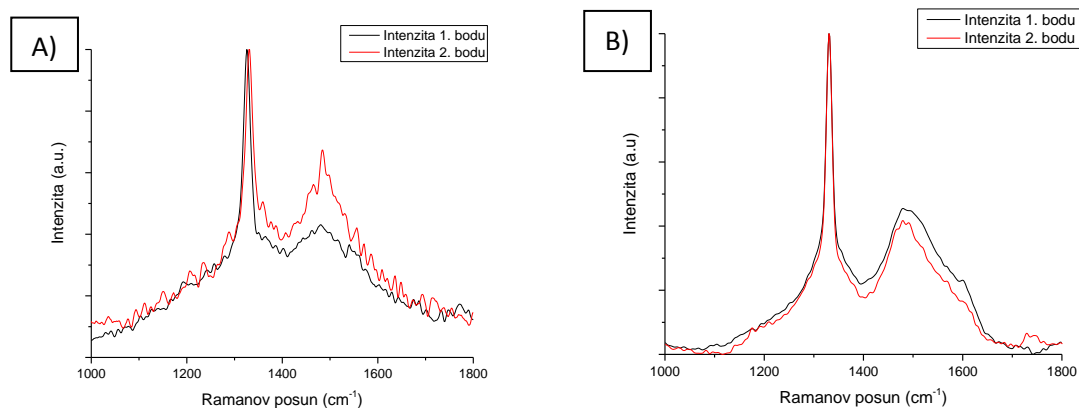
3.1.1 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii štandardných podmienok

Podobne ako v časti 2.2 sa skúmali Ramanove spektrá zirkóniových vzoriek s diamantovou vrstvou, tak táto časť bude venovaná zirkóniovým vzorkám ZIRLO s 500 nm ochrannou diamantovou vrstvou spolu s pridanou zliatinou CrAlSiN. Na nasledujúcich Grafoch 35 – 37 sú zaznamenané jednotlivé spektrá skúmaných vzoriek pred a po oxidácii horúcou parou.

Ramanove spektrá sa konkrétne merali na vzorkách s 500 nm polykryštalickej diamantovou vrstvou, pred procesom oxidácie i po oxidácii počas 3 dní pri 400°C. Ďalej na vzorke ZIRLO s 500 nm polykryštalickej diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN pred procesom oxidácie horúcou parou a po tomto procese, ktorý trval taktiež 3 dni pri teplote 400°C. Nakoniec sa Ramanove spektrá merali na vzorke ZIRLO s nanesenou zliatinou CrAlSiN, bez diamantovej vrstvy, pred i po procese oxidácie horúcou parou.

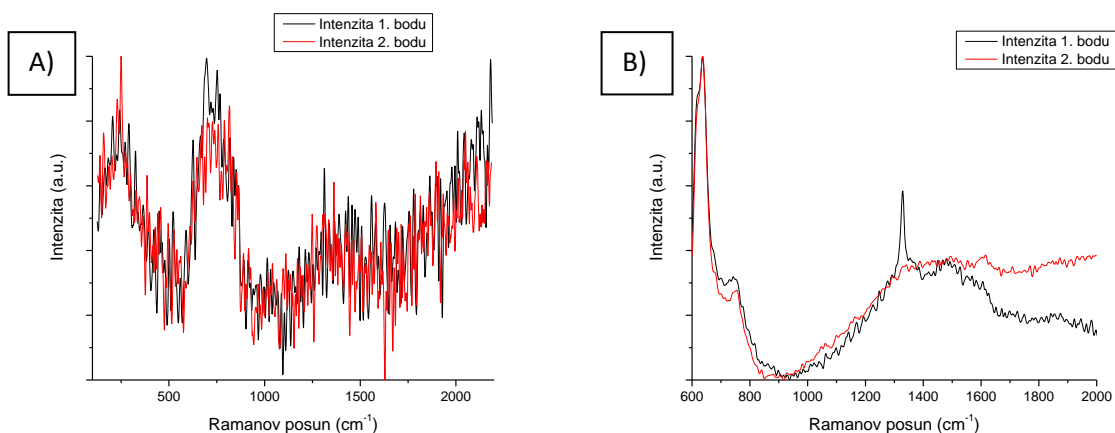
V prípade použitia Ramanovej spektroskopie na zliatinu kovu s rôznym zastúpením jednotlivých prvkov, konkrétne CrAlSiN, kedy je mriežka resp. elementárna bunka chrómu ‘narušená’ substitúciou hliníka a kremíka je interpretácia Ramanových píkov veľmi komplikovaná, keďže vibračné stavy samotných prvkov zliatiny sú ovplyvnené svojimi susedmi na atomárnej úrovni, dôsledkom čoho nie sú dobre definovateľné. Resp. narušenie štruktúry atomárnych pozícií, dôsledkom rôznych percentuálnych zastúpení prvkov, implikuje rôzne vibrácie. Navyše dochádza ku značnej excitácii elektrónov popri fonónovej excitácii dôsledkom čoho dochádza k interakcii elektrónov s fonónmi, čo činní interpretáciu ešte náročnejšiu. Preto v prípade použitia Ramanovej spektroskopie na zliatinu kovu sa bude jednať o všeobecný sekundárny signál od zliatiny.

Na Grafe 35 sú zobrazené rozdielne spektrá rovnakej zirkóniovej vzorky s nanosenou diamantovou vrstvou s tým, že jedna z nich navyše podstúpila proces oxidácie horúcou parou. Je zreteľné, že diamantový pík pri 1332 cm^{-1} je prítomný pred i po procese oxidácie, ktorý trval 3 dni pri 400°C .



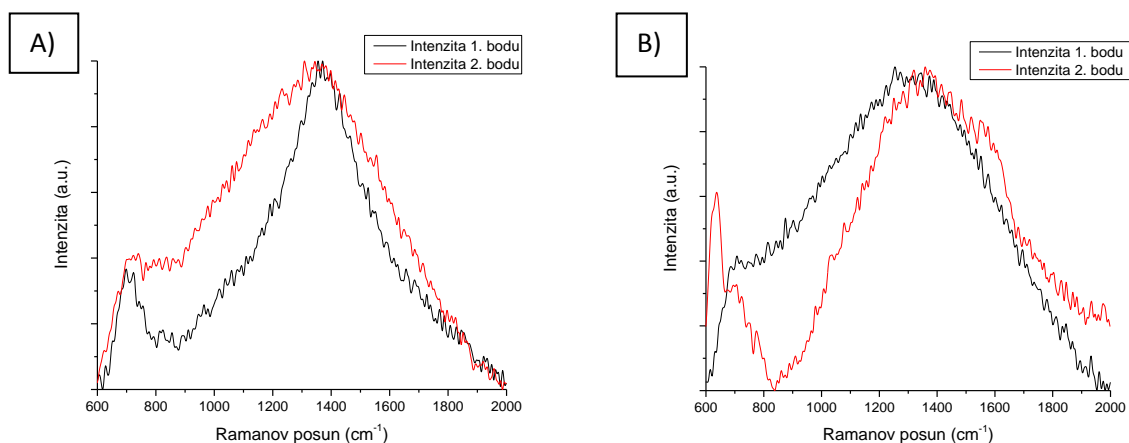
Graf 35 – Ramanové spektrá vzorky ZIRLO s 500nm diamantovou vrstvou A) pred procesom oxidácie a B) po procese oxidácie počas 3 dní pri 400°C .

Na nasledujúcom Grafe 36 sú zaznamenané Ramanové spektrá vzoriek ZIRLO s kombináciou dvoch ochranných vrstiev, konkrétne ide o 500 nm polykryštalickú diamantovú vrstvu a zliatinu CrAlSiN. Voľným okom je viditeľné, že tvar línií pred a po oxidácii je výrazne rozdielny. Na Grafe 36 B) sú tieto spektrá omnoho jednotvárnejšie v porovnaní s Grafom 36 A), kedy došlo k určitej stabilizácii intenzity jednotlivých miest vzorky, čo bolo pozorované i v časti 2.2. Čierna línia na Grafe 36 B) ukazuje prítomnosť diamantovej fázy, čo je spôsobené pravdepodobne tým, že počas oxidácie došlo k narušeniu kompaktnosti zliatiny CrAlSiN, dôsledkom čoho je v okolí tohoto narušenia prítomná diamantová fáza.



Graf 36 – Ramanove spektrá vzorky ZIRLO s nanosenou 500 nm diamantovou vrstvou v kombinácii so zliatinou CrAlSiN. Graf A) odpovedá vzorke pred procesom oxidácie horúcou parou a B) odpovedá vzorke po oxidácii počas 3 dní pri 400°C.

Na ďalšom Grafe 37 je zaznačené Ramanove spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN. Graf 37 A) odpovedá vzorke bez procesu oxidácie a Graf 37 B) odpovedá vzorke po oxidácii horúcou parou, podobne ako v predchádzajúcich prípadoch. V tomto prípade nie je viditeľná diamantová fáza ani pred ani po oxidácii, čo je očakávané, keďže ako ochranná vrstva sa aplikovala len zliatina CrAlSiN bez polykryštalickej diamantovej vrstvy. Jednotlivé spektrá pred a po oxidácii sa nelíšia až tak výrazne ako v prípade Ramanových spektier vzorky ZIRLO s nanosenou kombináciou polykryštalickej diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN, čomu odpovedá Graf 36.

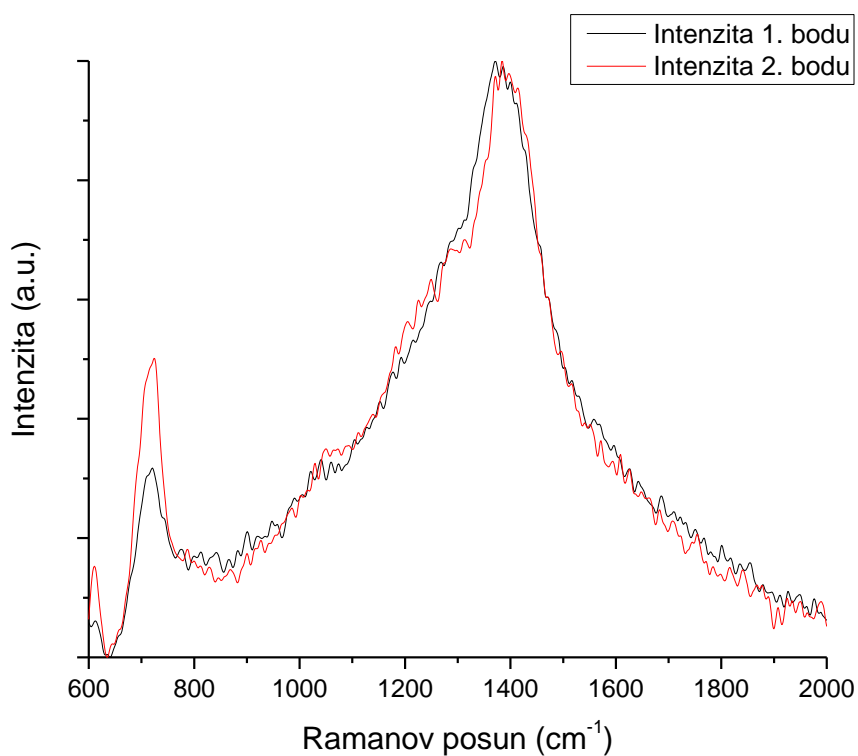


Graf 37 - Ramanove spektrá vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN. Graf A) odpovedá vzorke pred procesom oxidácie horúcou parou a B) odpovedá vzorke po oxidácii počas 3 dní pri 400°C.

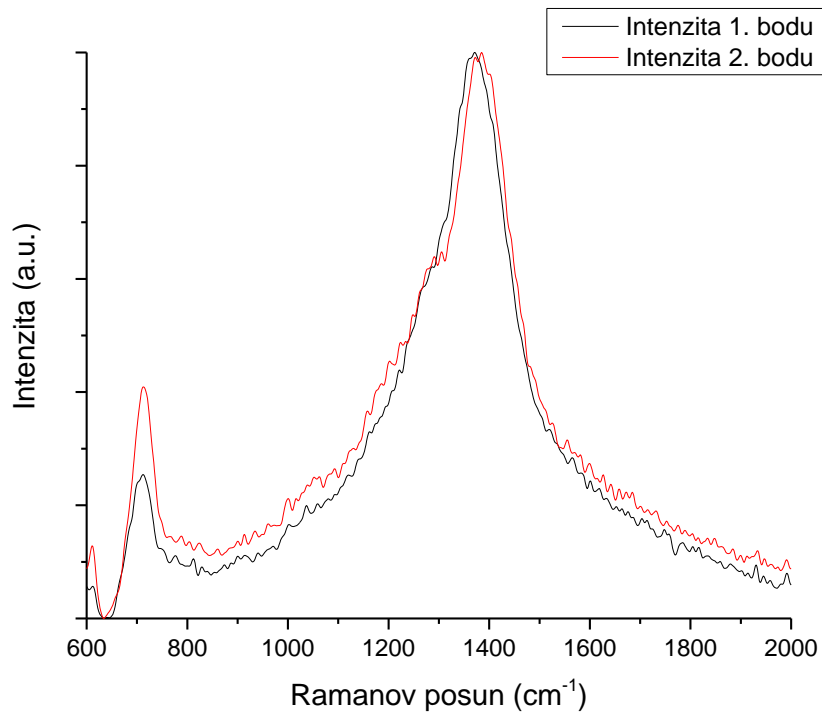
3.1.2 Ramanove spektrá vzoriek po simulácii havarijných podmienok

Na nasledujúcich Grafoch 38 - 40 sú zaznačené Ramanove spektrá vzoriek ZIRLO po simulácii havarijných stavoch pri teplote 1000°C. Na Grafe 38 sa jedná o vzorku s naneseným tandemom ochranných vrstiev polykryštalickej diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN. Porovnaním tohto Grafu 38 s Grafom 39, na ktorom je Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s ochrannou vrstvou zo zliatiny CrAlSiN je badateľný len malý rozdiel resp. jednotlivé spektrá sú si podobné. Tzn., že zliatina CrAlSiN je prítomná i po vysokoteplotnej oxidácii. Taktiež tu je namerané určité zastúpenie tzv. neusporiadaného uhlíka, ktorý je vždy prítomný.

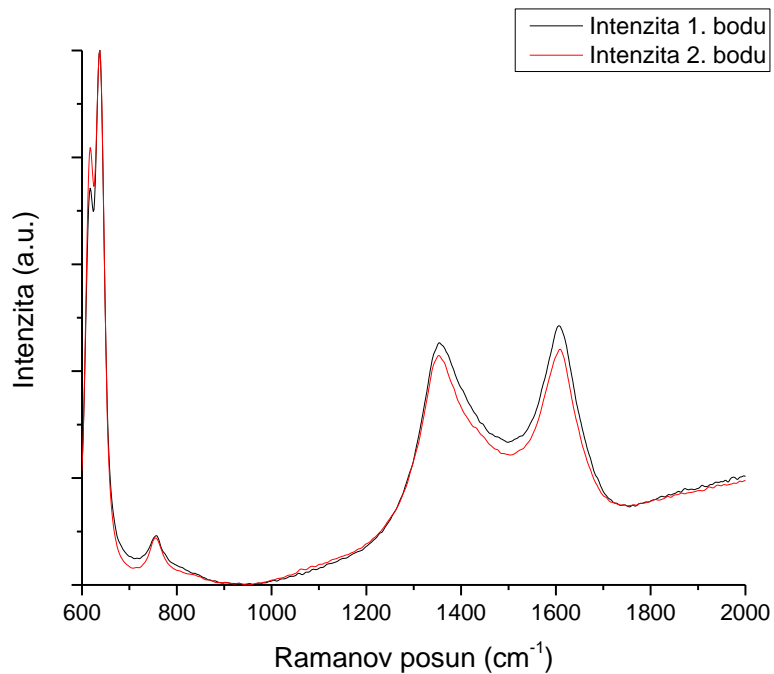
Na Grafe 40 je zaznamenané spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev po havarijnej oxidácii pri 1000°C počas 1 hodiny. Signál je od samotnej zirkóniovej trubky.



Graf 38 - Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s nanesenou polykryštalickej diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C.



Graf 39 - Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C.

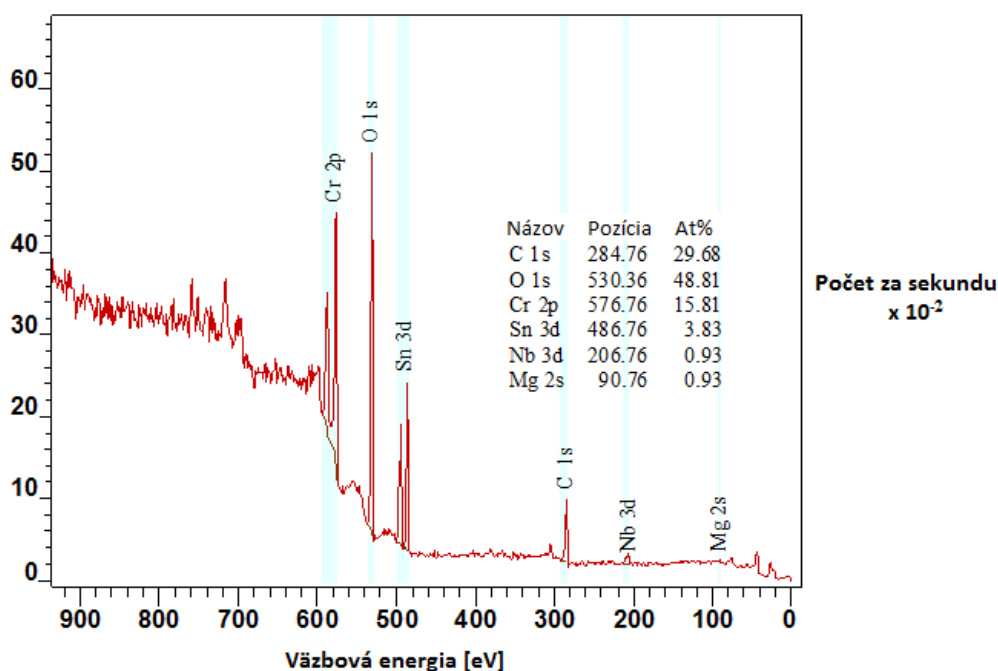


Graf 40 - Ramanovo spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C.

3.2 ESCA - ELEKTRÓNOVÁ SPEKTROSKOPIA PRE CHEMICKÚ ANALÝZU

Na nasledujúcich Grafoch 41 - 46 sú zobrazené XPS spektrá vzoriek ZIRLO po havarijnej oxidácii bez odprašovania, kedy sa jedná o povrch a po 3-minútovom odprášení Ar iónmi s energiou 5 keV, kedy sa jedná o hlbšie vrstvy od povrchu.

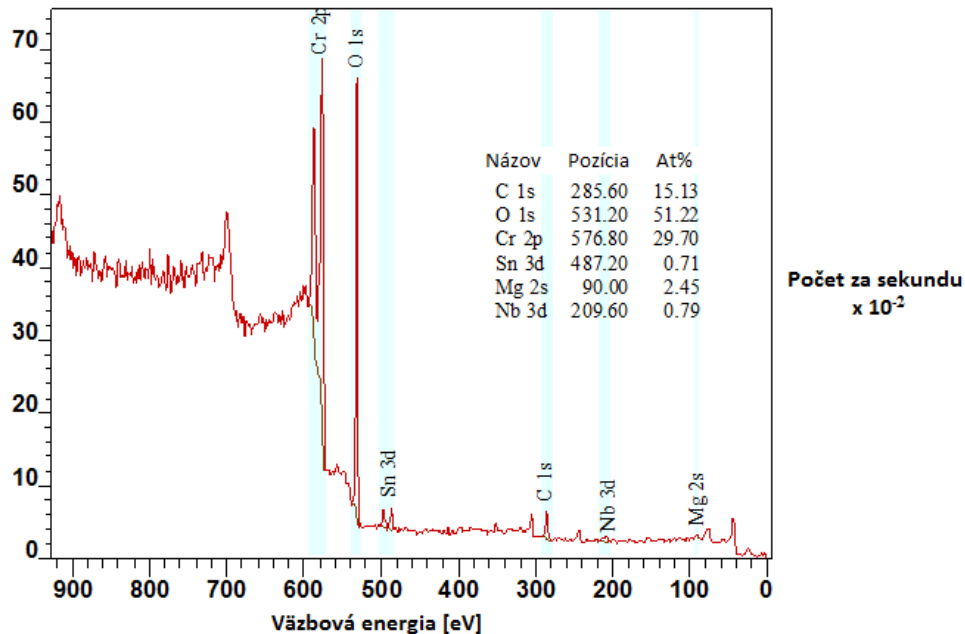
V Grafe 41 sú zaznamenané namerané dáta pomocou röntgenovej fotoelektronovej spektroskopie na vzorke ZIRLO s polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN po procese havarijnej oxidácie horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C. Prítomnosť 1s fotoelektrónov kyslíka je nameraná najvyššia – jedná sa o 48,81 atomárnych percent (at%). Ďalej tu je zastúpený uhlík o hodnote 29,68 at%. 15,81 at% činí chróm; 3,83 at% tvorí cín; 0,93 at% tvorí niób a rovnaké percentuálne zastúpenie dosahuje i horčík. Dáta boli získané z povrchu vzorky.



Graf 41 – XPS spektrum vzorky ZIRLO s polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN po havarijnej oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, cínu Sn, nióbu Nb a horčíka Mg.

Na nasledujúcom Grafe 42 je zobrazené XPS spektrum rovnakej vzorky ako v predchádzajúcom prípade, s tým rozdielom, že dáta sú získané po 3 minútovom odprášení povrchu. Tým pádom sú tieto namerané hodnoty získané z hlbšej časti vzorky v porovnaní s

predošlým prípadom. Prítomnosť 1s fotoelektrónov kyslíka je nameraná najvyššia – jedná sa o 51,22 atomárnych percent (at%). Ďalej tu je zastúpený uhlík o hodnote 15,13 at%. 29,70 at% činí chróm; 0,71 at% tvorí cín; 2,45 at% tvorí horčík a 0,79 at% činí niób.



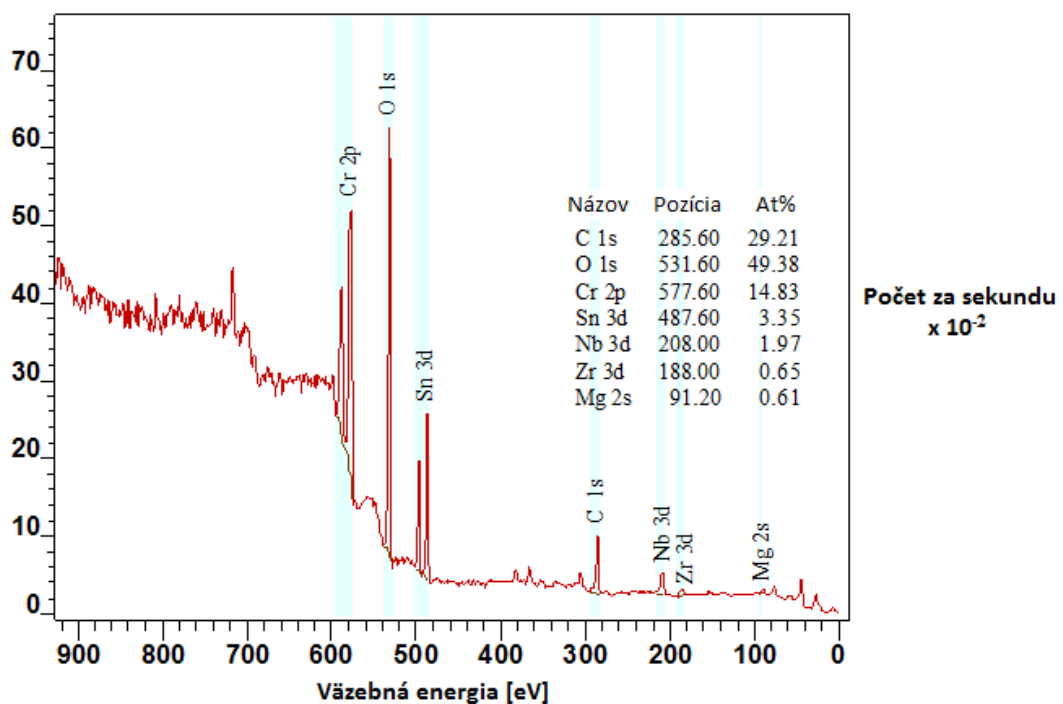
Graf 42 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, cínu Sn, horčíka Mg a nióbu Nb. Dáta sa získali po odpášení (3 min).

Porovnaním Grafu 41 a Grafu 42 sa dôjde k záveru, že uhlík je taktiež prítomný i v hlbšej časti vrstvy, i keď približne v dvojnásobne nižšom zastúpení, pričom zastúpenie kyslíka jemne narastá s rastúcou hĺbkou. Chróm má zas opačnú tendenciu ako uhlík, pretože po 3 minútovom odprášení sa jeho zastúpenie dvojnásobne zvýšilo.

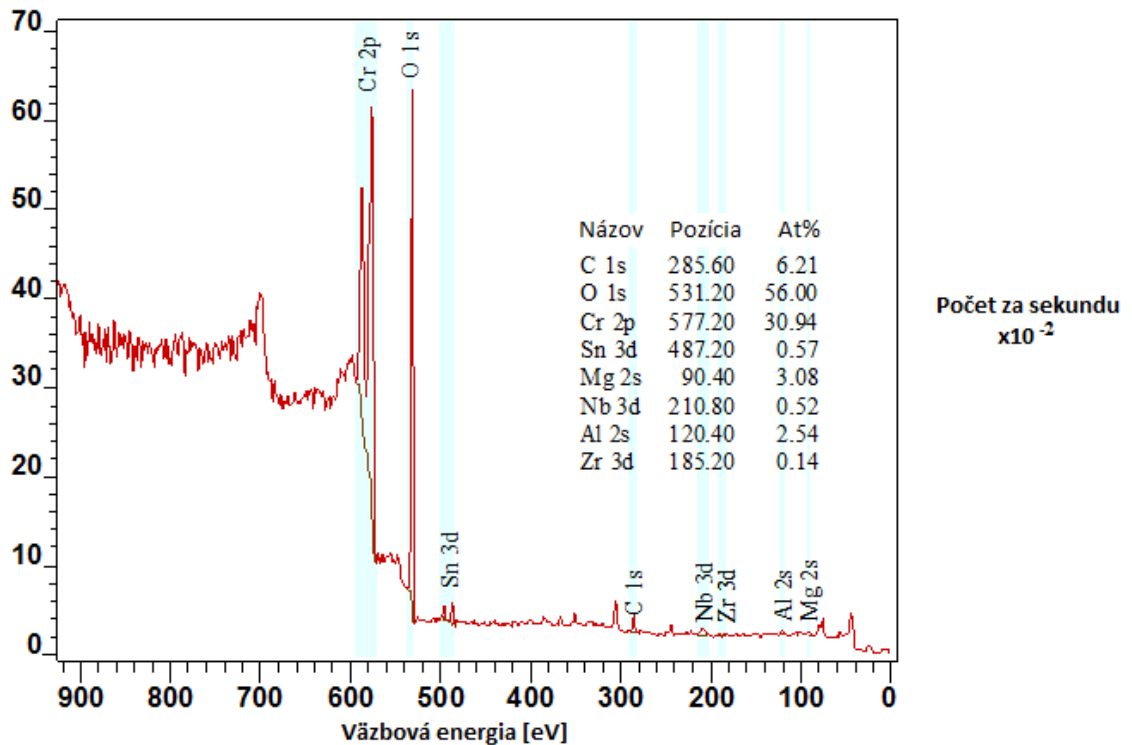
Na nasledujúcich dvoch Grafoch 43 a 44 sú zaznamenané ďalšie XPS – spektrá vzorky ZIRLO s nanosenou ochrannou zliatinou CrAlSiN po procese havarijnej oxidácie horúcou parou počas 1 hodiny pri 1000°C. Priamo na povrchu je prítomnosť 1s fotoelektrónov kyslíka nameraná najvyššia – jedná sa o 49,38 atomárnych percent (at%). Ďalej tu je zastúpený uhlík o hodnote 29,21 at%. 14,83 at% činí chróm; 3,35 at% tvorí cín; 1,92 at% tvorí niób; 0,65 at% činí zirkónium a 0,61 at% tvorí horčík. Dáta boli získané z povrchu vzorky.

Po 3 minútovom odprášení sú namerané dáta nasledujúce. Najvyššie zastúpenie dosahuje kyslík s 56 at%, nasledujúci je chróm s 30,94 at%. Ďalej je tu nameraná prítomnosť uhlíka s 6,21 at%, horčíka s 3,08 at%, hliníka s 2,54 at%, cínu s 0,57 at%, nióbu s 0,52 at% a zirkónia s 0,14 at%.

Po odprášení resp. v narastajúcej hĺbke došlo ku nárastu zastúpenia kyslíka, poklesu uhlíka a nárastu chrómu. Rovnaký efekt je pozorovaný aj pri predchádzajúcej vzorke ZIRLO s nanosenou polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN, ktorá je zaznamenaná na Grafe 41 a 42.



Graf 43 – XPS spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN po havarijnej oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, cínu Sn, nióbu Nb, zirkónia Zr a horčíka Mg.

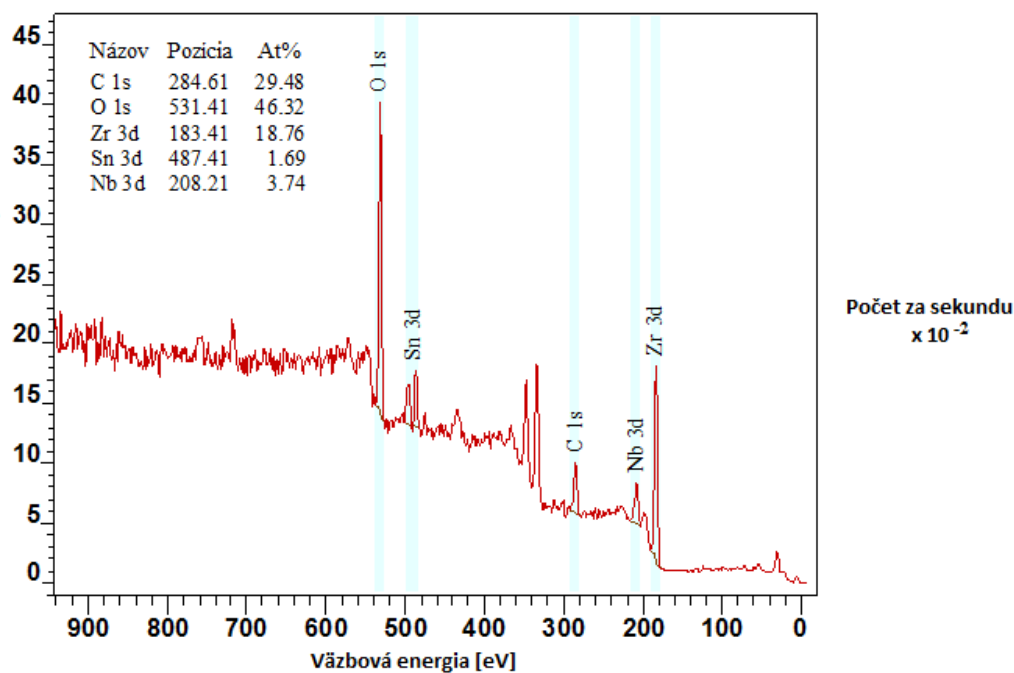


Graf 44 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, cínu Sn, horčíka Mg a nióbu Nb, hliníka Al a zirkónia Zr. Dáta sa získali po odpášení (3 min).

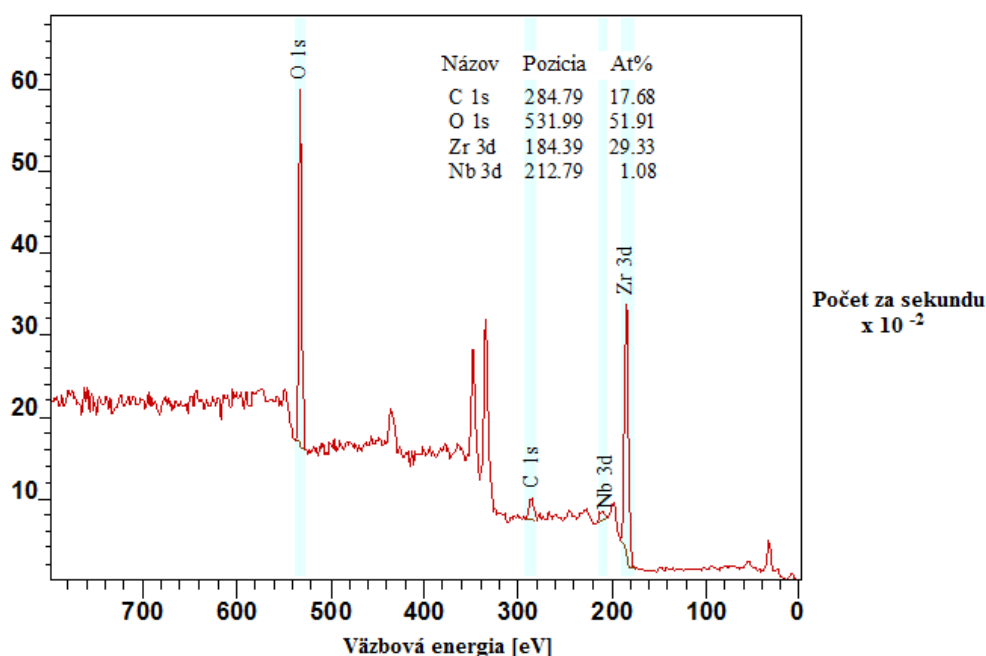
Na nasledujúcom Grafe 45 a 46 sú zaznamenané XPS – spektrá vzorky ZIRLO bez nanosených ochranných vrstiev po procese havarijnej oxidácie počas 1 hodiny pri 1000°C. Bezprostredne na povrchu je prítomnosť 1s fotoelektrónov kyslíka nameraná najvyššia – jedná sa o 46,32 at%. Podobne ako pri predchádzajúcich vzorkách došlo k detekcii prítomnosti uhlíka so zastúpením 29,48 at% . Ďalej 18,76 at% činí zirkónium; 3,74 at% tvorí niób a 1,69 at% je tvorených cínom.

Po 3 minútovom odprášení sú namerané XPS – dáta nasledujúce. Najvyššie zastúpenie dosahuje kyslík s 51,91 at%, za ním nasleduje zirkónium s 29,33 at%. Taktiež je nameraná prítomnosť uhlíka 17,68 at% a nióbu s 1,08 at%.

Po 3-minútovom odprášení došlo ku nárastu zastúpenia kyslíka, poklesu uhlíka a nárastu zirkónia.



Graf 45 – XPS spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných filmov po havarijnej oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr, cínu Sn a nióbu Nb.



Graf 46 - XPS spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných filmov po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr a nióbu Nb. Dáta sa získali po odpášení (3 min).

V prípade vzoriek ZIRLO, po vysokoteplotných resp. havarijných teplotných stavoch, s nanosenou polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN, čistou zliatinou CrAlSiN a bez ochranných vrstiev je pozorovaný podobný efekt, ktorý zahŕňa vo všetkých prípadoch nárast kyslíka a pokles uhlíka po odprášení. Najnižší nárast kyslíka po odprášení nastal v prípade vzorky ZIRLO s tandemom ochranných vrstiev polykryštalickej diamantovej vrstvy a zliatiny CrAlSiN. Najmarkantnejší nárast zastúpenia kyslíka zas vykazuje vzorka ZIRLO s ochrannou zliatinou CrAlSiN, dokonca je tento nárast vyšší ako v prípade vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev.

Porovnaním Grafu 21 a Grafu 22 v podkapitole 2.3, kde sú zaznamenané XPS – spektrá vzorky s ochrannou polykryštalickou diamantovou vrstvou s Grafom 41 a 42, kde sú zas spektrá vzorky s tandemom ochranných vrstiev, je viditeľné, že pokles kyslíka po odprášení je v prípade vzorky s polykryštalickou diamantovou vrstvou omnoho vyšší, čo zas implikuje lepšiu ochranu voči absorpcii kyslíka. Pričom obe vzorky podstúpili simulácie havarijných stavov.

Na nasledujúcich Grafoch 47 - 52 sú zobrazené XPS spektrá vzoriek ZIRLO po havarijnej oxidácii po odprášení Ar iónmi s energiou 5 keV, ktoré trvalo 8 a 18 minút.

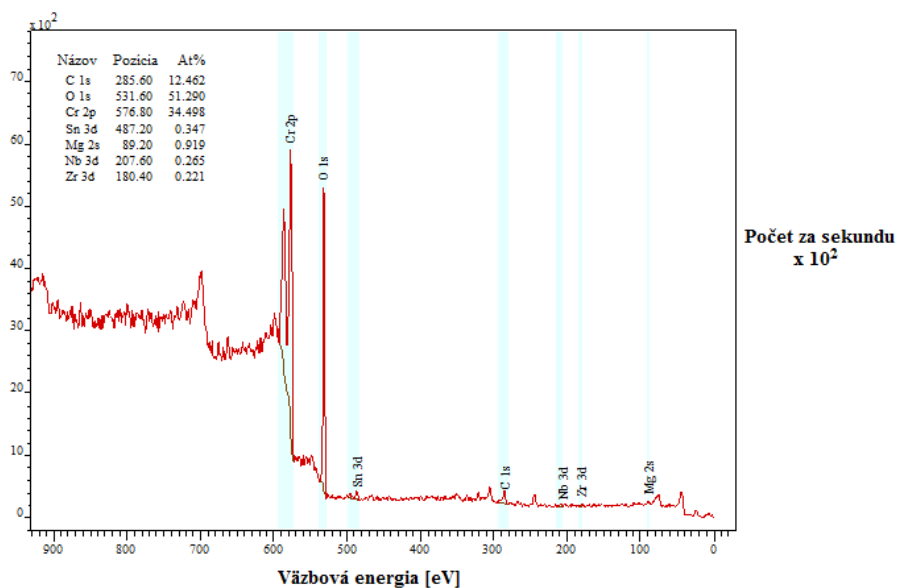
Na Grafe 47 a 48 sú zaznamenané XPS spektrá vzorky ZIRLO s nanosenou polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAlSiN po 1000°C oxidácii, ktorá trvala 1 hodinu. Dáta sú získané po 8 a 18-minútovom odprášení.

Po 8-minútovom odprášení sú namerané XPS – dáta nasledujúce. Najvyššie zastúpenie dosahuje kyslík s 51,29 at%, za ním nasleduje chróm s 34,50 at%. Taktiež je nameraná prítomnosť uhlíka 12,46 at%, horčíka 0,92 at%, cínu 0,35 at%, nióbu 0,27 at% a zirkónia 0,22 at%.

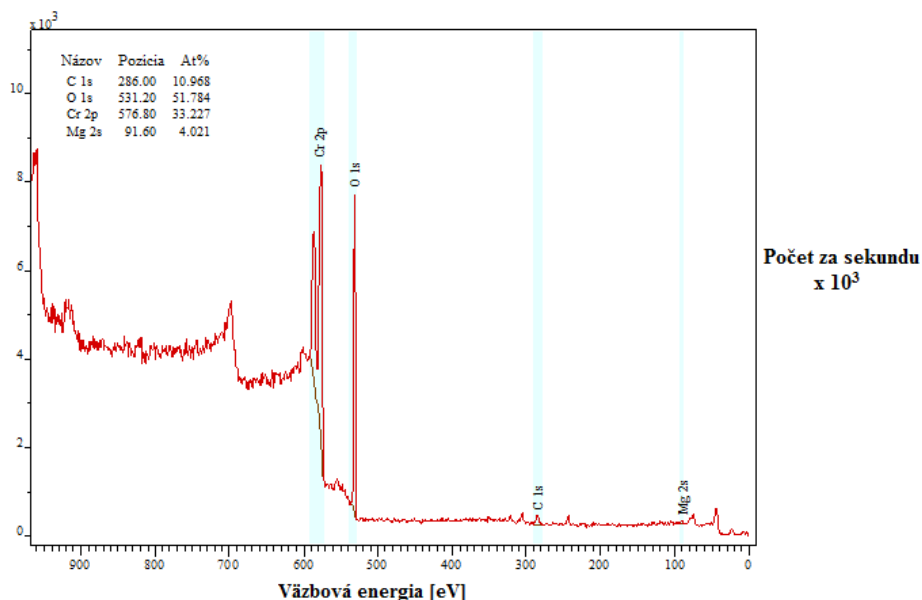
Po 18-minútovom odprášení sa namerané dáta zmenili na nasledujúce hodnoty. Prítomnosť kyslíka dosahuje 51,78 at%, chrómu 33,23 at%, uhlíka 10,97 at%, a horčíka 4,02 at%.

Pri získavaní hĺbkového profilu prítomností jednotlivých prvkov po 8 a 18- minútovom odprášení je zreteľné, že zastúpenie kyslíka a chrómu je približne rovnaké, pričom zastúpenie uhlíka kleslo na rozdiel od horčíka, ktorého zastúpenie v at% výrazne narástlo.

Pri celkovom porovnaní Grafov 41, 42, 47 a 48 je viditeľné, že prítomnosť uhlíka klesá a kyslíka nepatrne narastá s narastajúcou hĺbkou od povrchu.



Graf 47 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAISIN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, cínu Sn, horčíka Mg, nióbu Nb a zirkónia Zr. Dáta sa získali po odpášení (8 min).



Graf 48 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s polykryštalickou diamantovou vrstvou a zliatinou CrAISIN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr a horčíka Mg. Dáta sa získali po odpášení (18 min).

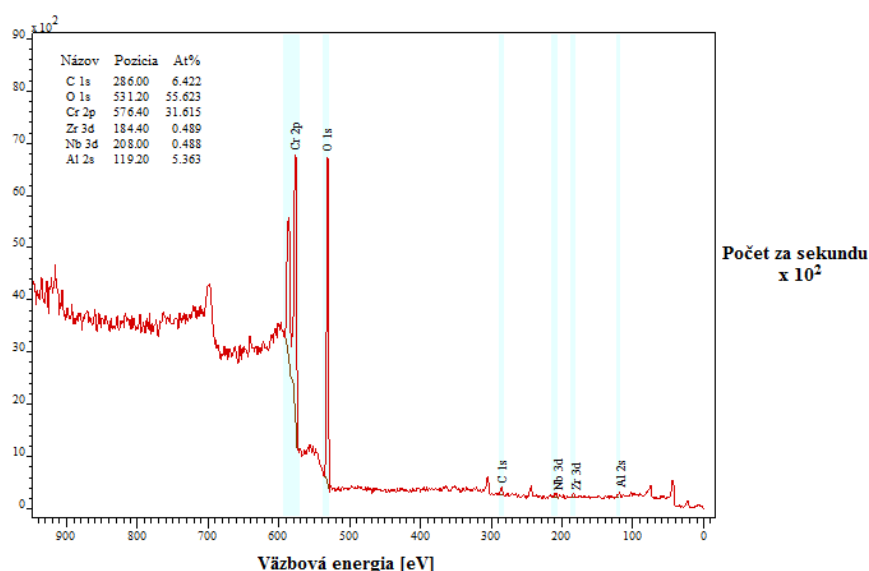
Na ďalšom Grafe 49 a 50 sú zaznamenané XPS spektrá vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN po 1000°C oxidácii, ktorá trvala 1 hodinu. Dáta sú získané po 8 a 18-minútovom odprášení.

Po 8-minútovom odprášení sú namerané XPS – dáta nasledujúce. Najvyššie zastúpenie dosahuje kyslík s 55,62 at%, za ním nasleduje chróm s 31,62 at%. Taktiež je nameraná prítomnosť uhlíka 6,42 at%, hliníka 5,36 at%. Zastúpenie zirkónia a nióbu dosahovalo takmer rovnakú hodnotu po zaokrúhlení a to 0,49 at%.

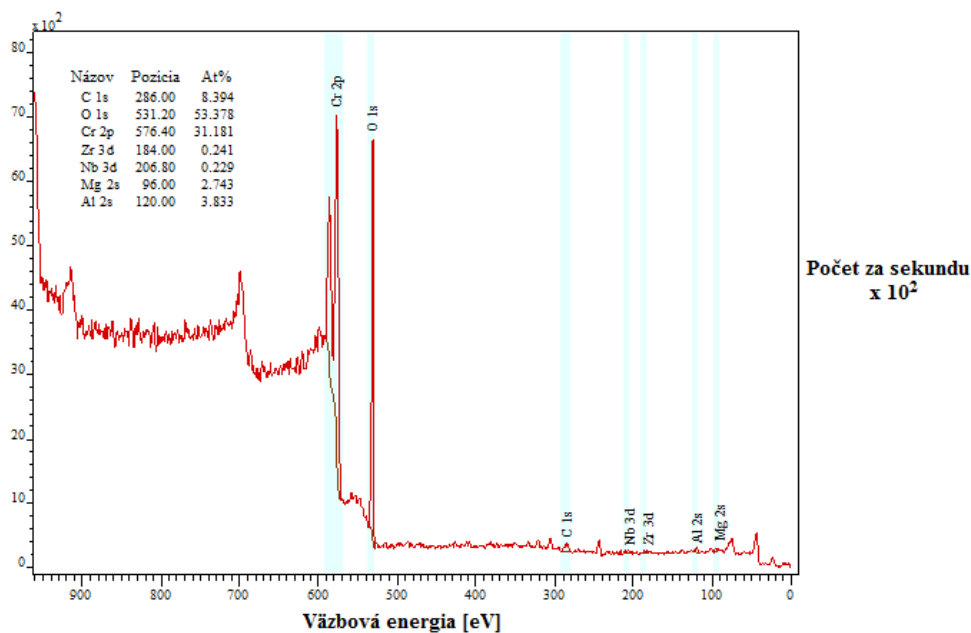
Po 18-minútovom odprášení sa namerané dáta zmenili na nasledujúce hodnoty. Prítomnosť kyslíka dosahuje 53,38 at%, chrómu 31,18 at%, uhlíka 8,39 at%, hliníka 3,83 at%, horčíka 2,74 at%, zirkónia 0,24 at% a nióbu 0,23 at%.

Pri získavaní hĺbkového profilu prítomností jednotlivých prvkov po 8 a 18- minútovom odprášení je viditeľné, že zastúpenie chrómu je približne rovnaké, pričom zastúpenie kyslíka kleslo na rozdiel od uhlíka, ktorého zastúpenie v at% narástlo.

Pri celkovom porovnaní Grafov 43, 44, 49 a 50 je viditeľné, že došlo najprv k poklesu uhlíka a následne k jeho nárastu. Taktiež pri pozorovaní kyslíka, ktorého zastúpenie najprv narástlo a následne s narastajúcou hĺbkou došlo k jeho poklesu. Opäť došlo k potvrdeniu tzv. inverzného efektu priebehu kyslíka a uhlíka.



Graf 49 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, zirkónia Zr, nióbu Nb a hliníka Al. Dáta sa získali po odprášení (8 min).



Graf 50 - XPS spektrum vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, chrómu Cr, zirkónia Zr, nióbu Nb, horčíka Mg a hliníka Al. Dáta sa získali po odprášení (18 min).

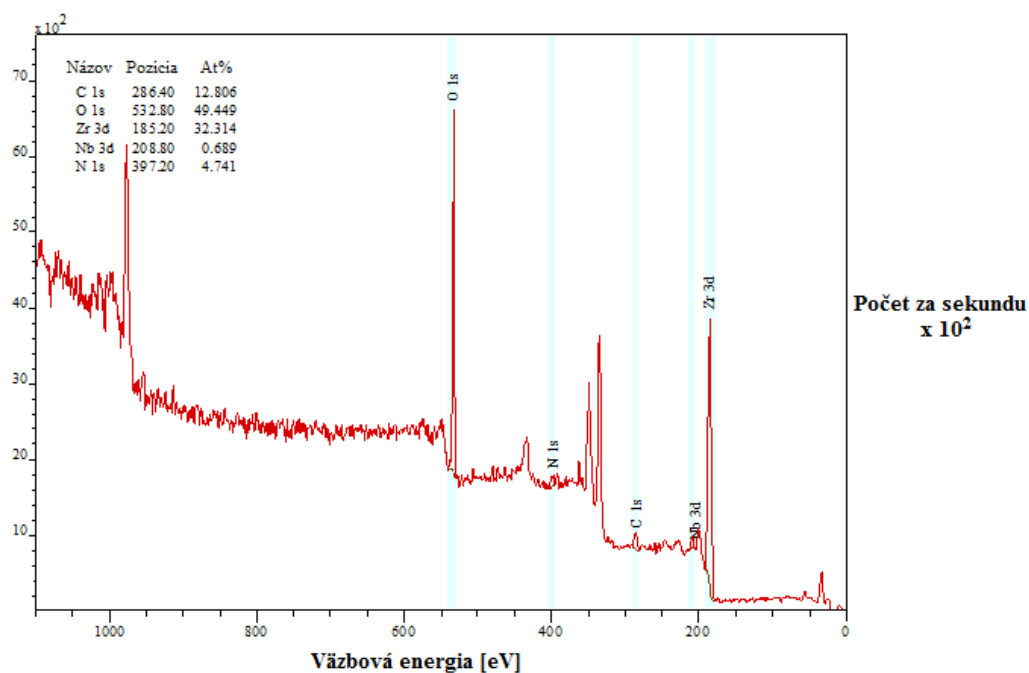
Na ďalšom Grafe 51 a 52 sú zaznamenané XPS spektrá vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev po 1000°C oxidácii, ktorá trvala 1 hodinu. Dáta sú získané po 8 a 18-minútovom odprášení.

Po 8-minútovom odprášení sú namerané XPS – dáta nasledujúce. Najvyššie zastúpenie dosahuje kyslík s 49,45 at%, za ním nasleduje zirkónium s 32,31 at%. Taktiež je nameraná prítomnosť uhlíka 12,80 at%, dusíka 4,74 at% a nióbu 0,69 at%.

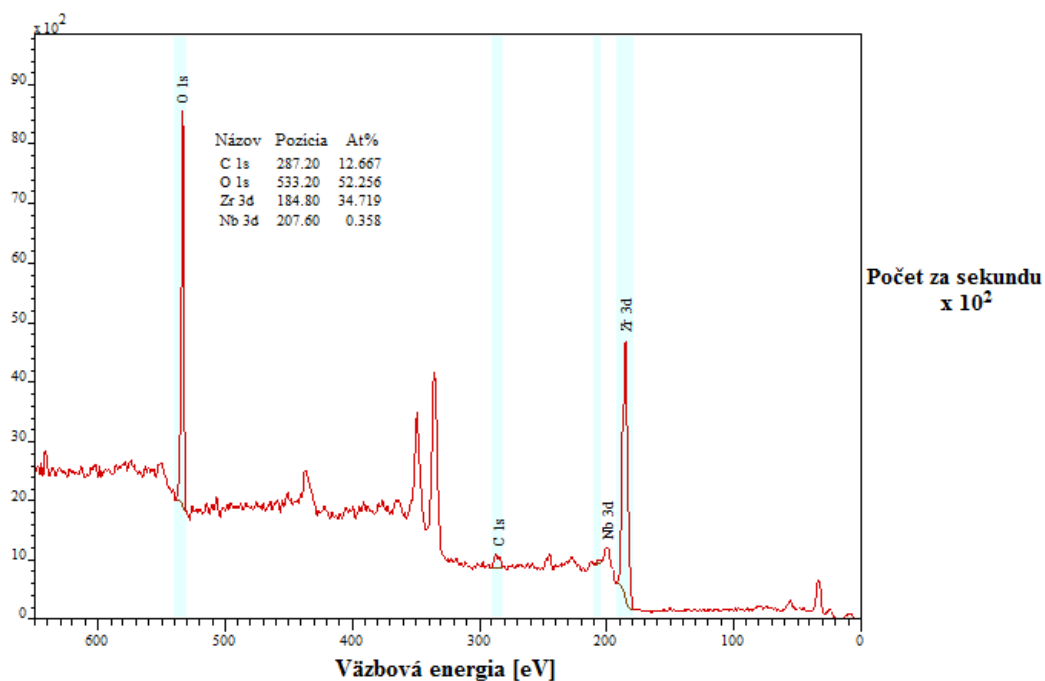
Po 18-minútovom odprášení sa namerané dáta zmenili na nasledujúce hodnoty. Prítomnosť kyslíka dosahuje 52,26 at%, zirkónia 34,72 at%, uhlíka 12,67 at% a nióbu 0,36 at%.

Pri získavaní hĺbkového profilu prítomností jednotlivých prvkov vzorky bez ochranných vrstiev po 8 a 18- minútovom odprášení je viditeľné, že zastúpenie kyslíka a zirkónia narástlo, pričom prítomnosť uhlíka je približne rovnaká.

Pri celkovom porovnaní Grafov 45, 46, 51 a 52 je zaznamenané, že s narastajúcou hĺbkou odprašovania dochádza ku nárastu zastúpenia kyslíka a zirkónia.



Graf 51 - XPS spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr, nióbu Nb a dusíka N. Dáta sa získali po odpášení (8 min).



Graf 52 - XPS spektrum vzorky ZIRLO bez ochranných vrstiev po oxidácii počas 1 hodiny pri 1000°C, pričom sa zistila prítomnosť uhlíka C, kyslíka O, zirkónia Zr a nióbu Nb. Dáta sa získali po odpášení (18 min).

Porovnaním výsledkov nameraných na vzorkách ZIRLO po havarijnej oxidácii po 8 a 18-minútovom odprašení došlo ku najnižšej absorpcii vodíka trubkou v prípade vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN, kde došlo dokonca ku poklesu kyslíka. V prípade vzorky ZIRLO s nanoseným tandemom ochranných vrstiev došlo k nepatrnému nárastu kyslíka s vyššou dobou odprašovania. V prípade, že vezmeme do úvahy chybu merania prístroja je tento rozdiel zanedbateľný. V prípade vzorky bez ochranných vrstiev došlo k najvyššej absorpcii kyslíka. Avšak vo všetkých prípadoch bol opäť pozorovaný efekt inverzie priebehu kyslíka a uhlíka, kedy v prípade, že došlo k poklesu zastúpenia kyslíka (konkrétne u vzorky ZIRLO s nanosenou zliatinou CrAlSiN), tak prítomnosť uhlíka narástla. Na vzorkách, kde došlo ku nárastu zastúpenia kyslíka s narastajúcou dobou odprašovania resp. s narastajúcou hĺbkou, dochádzalo ku poklesu uhlíka.

2 Záver

Diamantová vrstva je vhodným adeptom v boji proti korózii palivových trubiek i vďaka jej heterogénnosti, lebo obsahuje diamantovú i grafitovú štruktúru. Ďalej polykryštalická diamantová vrstva zabraňuje čiastočnej, no významnej, absorpcii vodíka a kyslíka v troch krokoch. Chráni povrch trubky od priameho kontaktu s vodou, uhlík z diamantovej vrstvy preniká do povrchu trubky s cieľom tvorby karbidov, čím z časti zabraňuje absorpcii vodíka a kyslíka a nakoniec polykryštalická diamantová vrstva mení elektrické vlastnosti ZrO_2 , čím zabraňuje oxidácii na rozhraní kovu a oxidovej vrstvy. [16]

Polykryštalická diamantová vrstva obsahuje veľké množstvo sp^2 hybridizovaného uhlíka i keď sa táto vrstva výlučne formovala na diamante. Z sp^2 hybridizovaného uhlíka na rozhraní trubky ZIRLO a polykryštalickej diamantovej vrstvy preniká uhlík do ZrO_2 . Naopak pevný sp^3 hybridizovaný uhlík vytvára pevnú bariéru medzi koróznym prostredím a kovom. Vďaka týmto vlastnostiam dokáže heterogénna diamantová vrstva dobre odolávať objemným expanziám, čím následne nedochádza ku značným delamináciám, ale zároveň je i pevná a vytvára dobré antikoročné prostredie. [16]

Ďalší spôsob ochrany proti korózii je tvorba karbidov v ZrO_2 a na rozhraní ZrO_2/Zr . Tieto karbidy vytvárajú menej priaznivé podmienky pre absorpciu H a O v trubke, čím následne zabraňujú degradácii materiálu. [16]

Z Ramanových spektier je zreteľné, že diamantová fáza je prítomná i po procese oxidácie, čím dokáže plniť svoj ochranný účel. Ramanova spektroskopia svojou schopnosťou rozlíšenia jednotlivých uhlíkových fáz dokázala určiť, že podiel fáz sp^3/sp^2 je v prípade vzoriek s hrubšou polykryštalickou diamantovou vrstvou vyšší ako u vzoriek s nižšou hrúbkou tejto ochrannnej vrstvy. Mikroskopické obrázky povrchu oxidovaných vzoriek horúcou parou zas dokázali, že pri vzorkách bez polykryštalickej diamantovej vrstvy je tento povrch nekompaktný, dôsledkom tvorby trhlín, pórov. Narozdiel od vzoriek s ochrannou vrstvou, kde tento povrch vykazoval mnohonásobne vyššiu kompaktnosť.

ESCA vzoriek s nanosenou polykryštalickou diamantovou vrstvou vypovedá o difúzii uhlíka trubkou pri vyšších teplotách. Taktiež je pozorovaný tzv. inverzný priebeh závislosti zastúpenia uhlíka a kyslíka na dobe odprašovania dôsledkom vyšších teplôt, keďže vzorky bez oxidácie tento efekt nevykazujú.

Vrypové testy zas dokázali, že prítomnosť polykryštalickej diamantovej vrstvy zvyšuje mechanickú odolnosť voči vrypu, čím opäť potvrdzuje svoje ochranné vlastnosti dokonca i pri mechanickej záťaži.

V ďalšej časti tejto práce sa skúmal vplyv zliatiny CrAlSiN na zirkóniovú trubku. Tým, že táto zliatina dosahuje rádovo μm hrúbky pri nanášaní, tak tvorí pevné rozhranie medzi koróznym prostredím a trubkou. Jej hlavná nevýhoda spočíva v citlivosti na mechanické poruchy resp. nedokonalosti, ktoré sú v 'reálnom svete' vždy prítomné. A práve na týchto miestach začne plniť svoju hlavnú funkciu polykryštalickej diamantová vrstva, ktorou je ochrana zirkóniovej trubky.

Pri meraní XPS spektier vzoriek po simulácii havarijných teplotných podmienok bolo potrebné vykonať mechanickú úpravu vzoriek pílou, dôsledkom príliš veľkého a zakriveného tvaru zirkóniovej trubky. Počas tejto úpravy došlo ku rozlomeniu vzorky bez nanesených ochranných filmov na viacero malých častí, pričom vzorky ZIRLO s nanesenými ochrannými vrstvami tento nepriamy mechanický test úplne v poriadku zvládli.

3 Zoznam použitých zdrojov

Knížné zdroje a články

- [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: *Thin nanocrystalline diamond films protecting Zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities*, Applied Surface Science 359 (2015) 621-628
- [2] Arthur T. Motta, Adrien Couet, and Robert J. Comstock: *Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding Annu. Rev. Mater. Res.* 2015. 45:311–43
- [3] Likhanskii V.V., Evdokimov I.A. *Review of theoretical conceptions on regimes of oxidation and hydrogen pickup in Zr-alloys*, 2008; 39, 1-17
- [4] Irena Kratochvílová: *Polycrystalline Diamond Thin Films for Advanced Applications*, 2016
- [5] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvílová, J. Vlček, V. Rezačová, V. Petrak, Z. Klüber, L. Fekete, M. Leih, M. Nesládek : *Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2010
- [6] P. Ashcheulov, R. Škoda, J. Škarohlíd, A. Taylor, F. Fendrych, I. Kratochvílová : *Layer Protecting the Surface of Zirconium Used in Nuclear Reactors*, Recent Patents on Nanotechnology, 2016, 10, 59-65
- [7] J. Škarohlíd, P. Ashcheulov, R. Škoda, A. Taylor, R. Čtvrtlík, J. Tomáščík, F. Fendrych, J. Kopeček, V. Cháb, S. Cichoň, P. Sajdl, J. Macák, Xu Peng, J. M. Partezana, J. Lorinčík, J. Prehradná, M. Steinbrück, I. Kratochvílová : *Nanocrystalline diamond protects Zr Cladding surface against oxygen and hydrogen uptake: Nuclear fuel durability enhancement*, 2017, Scientific Reports, Nature Publishing Group
- [8] Eva Hníková: *Český nápad ušetří uran v reaktorech*, Ekonom, 2016, 21-22
- [9] Marián Marton : *Vlastnosti a príprava diamantových vrstiev pre priemyselné aplikácie*, STUBA, 2003
- [10] Petr Šlemenda, Josef Krýsa : *Studium koroze zirkóniových slitin*, VŠCHT, 2005
- [11] I. Kratochvílová, R. Škoda, J. Škarohlíd, P. Ashcheulov, A. Jäger, J. Racek, A. Taylor and L. Shao: *Nanosized polycrystalline diamond cladding for surface protection of zirconium nuclear fuel tubes*, J. Mater. Process. Technol. 214 (2014) 2600 - 2605.
- [12] Ivo Kraus : *Úvod do strukturní rentgenografie*, Academia Praha, 1985

[13] 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*, 2017, accepted Scientific Reports, Nature Publishing Group

[14] J. Škarohlíd, R. Škoda, I. Kratochvílová : *High temperature oxidation of polycrystalline diamond coated zirconium alloy*, 2016, Proceedings of the 2016 24th International Conference on Nuclear Engineering ICONE24, North Carolina

[15] Jan Škarohlíd, Dissertation Thesis : *Advanced Coatings of Nuclear Fuel Cladding*, ČVUT, 2018

[16] Adela Nováková, Výzkumný úkol : *Studium difuze uhlíku do oxidovaného povrchu (ZrO₂) Zr slitin pokrytých antikoroční polykrystalickou diamantovou vrstvou*, ČVUT, 2018

[17] Bruno Sopko : *Mikroelektronika*, ČVUT, 1983

[18] Jan Bittner, Bakalářská práce : *Metody povlakování řezných nástrojů*, VUT, 2010

Internetové zdroje

[19] Springer Nature [online]

[cit. 8 marca 2018]

<<https://media.nature.com/full/nature-assets/nrmicro/journal/v5/n9/images/nrmicro1714-f2.jpg>>

[20] Wikipedia : Zirconium carbide [online]

[cit. 12 marca 2018]

<https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_carbide#/media/File:ZrN-polyhedral.png> [16]

[21] The University of Arizona : Geosciences : Raman spectroscopy [online]

[cit. 27 marca 2018]

<<https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-12.htm>>

[22] Springer nature : Experiments : Using Raman Spectroscopy to characterize biological materials [online]

[cit. 28 marca 2018]

<<https://experiments.springernature.com/articles/10.1038/nprot.2016.036>>

[23] Wikipedia : Raman Spectroscopy [online]

[cit. 28 marca 2018]

<https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy>

- [24] Wikipedia : X-ray photoelectron spectroscopy [online]
[cit. 2 mája 2018]
< https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy>
- [25] Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena : Quantitative chemical analysis by ESCA [online]
[cit. 2 mája 2018]
< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204876850049>>
- [26] Odborně-vzdělávací a zpravodajský portál z oblasti strojírenství a navazujících oborů MM [online]
[cit. 18 marca 2019]
< <https://www.mmspektrum.com/clanek/moderni-metody-povlakovani-nastroju.html>>