

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA STROJNÍ

# DISERTAČNÍ PRÁCE

Plzeň, 2012

Ing. Jan ŘÍHA



ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA STROJN<sup>Í</sup>  
KATEDRA MATERIÁLU A STROJÍRENSKÉ METALURGIE

# DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor  
v oboru

MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ A STROJÍRENSKÁ METALURGIE

## Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami rtg difrakce

*Autor:*

Ing. Jan Říha

*Školitel:*

doc. RNDr. Pavol Šutta, Ph.D.

**Plzeň 2012**

# Poděkování

*Můj největší dík patří školiteli mé práce, Doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a množství cenných rad, které mi poskytoval po celou dobu naší spolupráce. Dále bych zde chtěl poděkovat kolegům z odboru Materiály a technologie Výzkumného centra – Nové technologie a v neposlední řadě také mým rodičům za jejich podporu během celého mého studia.*

*Tato práce vznikla v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI a také v rámci projektu Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky 2A-ITP1/037.*

# Anotace

Práce se zabývá studiem vysokoteplotních fázových transformací slitiny zirkonia na bázi Zr-Nb s použitím metod rentgenové difrakce „in situ“. Slitiny zirkonia tvoří velmi významnou skupinu materiálů, používanou v jaderné energetice. Díky jejich fyzikálním, chemickým a mechanickým vlastnostem jsou využívány jako materiály pro ochranné vrstvy palivových tyčí jaderného paliva. V současnosti je jednou z významných oblastí výzkumu studium chování zirkoniových slitin během havárie typu LOCA (Loss-of-Coolant Accident). Během této havárie dochází vlivem úniku chladiva k rychlému ohřevu zirkoniové slitiny a k její fázové transformaci.

Rešeršní část obsahuje popis zirkonia, jeho vlastností a oblastí využití. Na tuto kapitolu následuje stručný historický vývoj zirkoniových slitin od nejstarších typů až po moderní materiály. Dále vysvětlení základních pojmů termodynamiky a popis fázových transformací kovových látkách a poslední část tvoří základy rentgenové difrakce.

Experimentální program zahrnuje čtyři skupiny experimentálních vzorků, na nichž byla měřena rentgenová difrakce „in situ“. Vzorky byly exponovány při různých průbězích vysokoteplotního ohřevu a ochlazování. Tyto průběhy byly postupně upravovány na základě předchozích zkušeností. Pro měření byla použita jednak slitina typu E110G na bázi zirkonia a niobu a pro porovnání výsledků také vzorky čistého zirkonia. Použité experimentální vybavení, tedy vakuovaná vysokoteplotní komora, která byla součástí automatického práškového difraktometru, umožnila sledování fázových transformací prakticky v reálném čase. Během měření byla posuzována řada faktorů ovlivňujících vysokoteplotní fázové transformace, jako například rychlosti ohřevů na vysoké teploty a obsah intersticiálních plynných prvků. Vzhledem k poměrně silnému odplyňování povrchu vzorků obou experimentálních materiálů během pobytu na vysoké teplotě bylo provedeno detailní měření tlaku v průběhu celé vysokoteplotní expozice.

**Klíčová slova:** RTG difrakce „in situ“, slitiny zirkonia, fázové transformace

# Annotation

The work deals with a high-temperature phase transformation study of zirconium alloy on the basis of Zr-Nb with the use of “in situ” X-ray diffraction methods. The zirconium alloys are an important part of materials used in nuclear energetics. Due to their physical, mechanical and chemical properties are these materials used as cladding materials for nuclear fuel rods. In the present an important part of the development of these alloys is focused on research of zirconium alloys behaviour during the LOCA accident (Loss-of-coolant accident). During this accident the zirconium alloy is rapidly heated due to coolant leakage. This causes subsequently also a phase transformation in the cladding material.

The literature search covers the zirconium characterization, description of its properties and application fields. This chapter is followed by a brief zirconium alloys development from the oldest types to recent materials. Further the basic thermodynamics terms are explained together with the phase transformations. In the last part the basics of X-ray diffraction are mentioned.

The experimental program includes four groups of experimental samples with different courses of heating and cooling. During these high-temperature exposures the “in situ” X-ray diffraction was measured. The exposure courses were subsequently developed on the basis of previous experiences. For the experimental measurements the E110G alloy of zirconium and niobium was used. For the comparison the samples of pure zirconium were also used. The experimental equipment included an evacuated high-temperature chamber mounted in powder diffractometer. With the aid of this chamber the high-temperature phase transformation could be observed practically in real time. Many factors influencing the phase transformations were reviewed during the measurements. For example the heating rate or gaseous interstitial elements content in experimental materials. With regard to relatively strong deaeration of samples surfaces of both experimental materials at high-temperature the detailed pressure measurements were carried out during the whole high-temperature exposure.

**Key words:** “In situ” X-ray diffraction, zirconium alloys, phase transformations

<b>1 Úvod.....</b>	<b>11</b>
<b>2 Zirkonium .....</b>	<b>13</b>
<b>3 Slitiny zirkonia .....</b>	<b>17</b>
3.1 Slitiny Zircaloy .....	17
3.1.1 Slitina Zircaloy-1.....	17
3.1.2 Slitina Zircaloy-2.....	18
3.1.3 Slitina Zircaloy-3.....	18
3.1.4 Slitina Zircaloy-4.....	19
3.2 Slitiny na bázi Zr – Nb .....	19
3.2.1 Slitiny E110, E125 a E635 .....	20
3.2.2 Slitina Zr-2,5Nb pro reaktory CANDU.....	21
<b>4 Termodynamika kovů a slitin .....</b>	<b>23</b>
4.1 Soustava.....	23
4.2 Fáze a složka.....	24
4.2.1 Fázové pravidlo .....	24
4.3 Termodynamické věty a veličiny .....	25
4.3.1 I. Věta a entalpie.....	25
4.3.2 II. Věta a entropie.....	26
<b>5 Fáze a fázové přeměny v kovech.....</b>	<b>28</b>
5.1 Kovy a slitiny v kapalném stavu .....	28
5.2 Fáze v tuhých kovech a slitinách.....	29
5.2.1 Tuhé roztoky .....	29
5.2.1.1 Substituční tuhé roztoky.....	29
5.2.1.2 Intersticiální tuhé roztoky.....	30
5.2.1.3 Intermediální fáze.....	30
5.3 Fázové transformace.....	32
5.3.1 Difúze .....	32
5.3.1.1 Fickovy zákony .....	33
5.3.1.2 Difúze v kovech a jednofázových slitinách.....	33
5.3.1.3 Difúze ve složitých slitinách .....	35
5.3.1.4 Difúze plynů v kovech .....	36
5.3.2 Krystalizace kovů a slitin .....	36
5.3.2.1 Nukleace.....	36
5.3.2.2 Růst krystalů.....	37
5.3.2.3 Krystalizace čistých kovů.....	39
5.3.2.4 Krystalizace slitin .....	40
5.3.3 Fázové přeměny v tuhém stavu .....	40
5.3.3.1 Významné typy fázových přeměn v tuhém stavu .....	41

5.3.3.2	Rozpad tuhého roztoku.....	41
5.3.3.3	Martenzitická přeměna.....	43
5.4	Metody pro studium struktury materiálu.....	44
<b>6</b>	<b>Rentgenová difrakce .....</b>	<b>46</b>
6.1	Rentgenové záření .....	47
6.1.1	Vznik rentgenového záření.....	47
6.1.2	Spojité spektrum záření.....	48
6.1.3	Charakteristické spektrum záření.....	50
6.2	Geometrické principy difrakce.....	52
6.2.1	Reciproká mříž .....	52
6.2.2	Laueho difrakční podmínky .....	53
6.2.3	Ewaldova konstrukce .....	54
6.2.4	Braggův zákon.....	55
6.3	Interakce rentgenového záření s hmotou.....	57
6.3.1	Pružný rozptyl .....	57
6.4	Základní rentgenografické metody.....	58
6.4.1	Metody pro studium monokrystalů .....	58
6.4.1.1	Laueho metoda .....	58
6.4.1.2	Metoda otáčivého krystalu .....	59
6.4.2	Metody pro studium prášků a polykrystalů.....	60
6.4.2.1	Debye – Scherrerova metoda .....	60
6.4.2.2	Geometrie Bragg-Brentano .....	61
<b>7</b>	<b>Motivace a cíle práce.....</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>Experiment.....</b>	<b>66</b>
8.1	Experimentální materiál .....	66
8.1.1	Slitina E110G .....	66
8.1.2	Čisté zirkonium .....	67
8.2	Experimentální vybavení.....	67
8.2.1	Difraktometr Panalytical X’Pert Pro .....	67
8.2.2	Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N.....	70
8.2.3	Difraktometr AXS Bruker D8 Discover.....	73
8.3	Difrakční fázová analýza „in situ“ .....	76
8.3.1	Vysokoteplotní expozice vzorků .....	78
8.4	Výsledky analýz experimentálních vzorků .....	81
8.4.1	Vzorek Slitina-6 .....	81
8.4.2	Vzorek 6_0201 .....	84
8.4.3	Vzorek Zr_01 .....	86
8.4.4	Vzorek 6_0202 .....	88
8.4.5	Vzorek Zr_02 .....	89

8.4.6	Vzorek 6_0203 .....	91
8.4.7	Vzorek Zr_03 .....	92
8.4.8	Vzorek Zr_07 .....	94
8.4.9	Vzorek Zr_08 .....	95
8.4.10	Vzorek Zr-1Nb_11 .....	99
8.4.11	Vzorek Zr_29 .....	101
8.4.12	Vzorek Zr-1Nb_12 .....	105
8.4.13	Vzorek Zr_32 .....	107
8.4.14	Vzorek Zr-1Nb_13 .....	109
8.5	Průběh tlaku během vysokoteplotní expozice.....	112
<b>9</b>	<b>Diskuse výsledků .....</b>	<b>116</b>
9.1	Vzorek Slitina 6.....	116
9.2	Vzorky 6_0201 ÷ 6_0203 a Zr_01 ÷ Zr_03 .....	117
9.3	Vzorky Zr_07 a Zr_08.....	118
9.4	Vzorky Zr-1Nb_11 ÷ 13 a Zr_29 a Zr_32.....	120
9.5	Tlak v komoře během vysokoteplotní expozice.....	123
<b>10</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>124</b>
<b>11</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>127</b>
	<b>Soupis publikovaných prací.....</b>	<b>131</b>
	<b>Příloha.....</b>	<b>132</b>



## Seznam použitých zkratek

<i>WNA</i>	World Nuclear Association
<i>EBR-1</i>	Experimental Breeder Reactor one – experimentální množivý reaktor 1
<i>LOCA</i>	Loss of Coolant Accident – typ havárie v jaderné elektrárně
<i>BWR</i>	Boiling Water Reactor – typ lehkovodního jaderného reaktoru
<i>PWR</i>	Pressurized Water Reactor - typ lehkovodního jaderného reaktoru
<i>DHC</i>	Delayed Hydride Cracking
<i>E110</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a niobu
<i>E635</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a niobu
<i>Zircaloy-X</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a cínu
<i>S2W</i>	Tlakovodní jaderný reaktor použitý v ponorce Nautilus
<i>CANDU</i>	Canada Deuterium Uranium – typ tlakovodního jaderného reaktoru vyvinutého v Kanadě
<i>ZIRLO</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a niobu
<i>M5</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a niobu
<i>E125</i>	Typ slitiny na bázi zirkonia a niobu
<i>VVER</i>	Vodo-Vodnoj energetičeskij reaktor – tlakovodní jaderný reaktor využívající lehkou vodu jako chladivo i jako moderátor
<i>RBMK</i>	Reaktor Bolšoj Moščnosti Kanalnyj – Varný jaderný reaktor, jako chladivo využívá obyčejnou vodu, moderátorem je grafit
<i>PDF2</i>	(Powder Diffraction Database) Databáze práškových difrakčních záznamů

## Seznam použitých symbolů

$K_1$	Součinitel intenzity napětí $[\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}]$
$T$	Termodynamická teplota [K]
$p$	Tlak [Pa]
$V$	Objem $[\text{m}^3]$
$\Delta V$	Změna objemu $[\text{m}^3]$
$\nu$	Počet stupňů volnosti [-]
$k$	Počet složek [-]
$f$	Počet fází [-]
$U$	Vnitřní energie soustavy [J]
$\Delta U$	Změna vnitřní energie [J]
$Q$	Teplo [J]
$W$	Práce [J]
$H$	Entalpie [J]
$\Delta H$	Změna entalpie [J]
$Q_p$	Teplo za konstantního tlaku [J]
$S$	Entropie $[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$
$F$	Volná energie [J]
$\Delta F$	Změna volné energie [J]
$G$	Volná entalpie [J]
$\Delta G$	Změna volné entalpie [J]
$r_z$	Poloměr atomu základního prvku [nm]
$r_p$	Poloměr atomu přísadového prvku [nm]

$t$	Čas [s]
$J_A$	Tok atomů [ $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$c$	Molární koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
$D_A$	Difúzní koeficient [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$D_0$	Konstanta [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$E_D$	Aktivační energie (entalpie) difúze [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$T_m$	Teplota tání materiálu [K]
$R$	Univerzální plynová konstanta, $R = 8,314$ [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\mu_A$	Chemický potenciál [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$h$	Planckova konstanta, $h = 6,62606896\times 10^{-34}$ [J·s]
$\nu$	Frekvence [ $\text{s}^{-1}$ ]
$e$	Náboj elektronu, $e = 1,602176487\times 10^{-19}$ [C]
$\lambda$	Vlnová délka [nm]
$c$	Rychlost světla, ve vakuu $c = 299\,792\,458$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$Z$	Protonové číslo [-]
$d$	Mezirovinná vzdálenost [nm]
$G_{hkl}$	Vektor reciproké mříže
$\vartheta$	Braggův úhel [°]
$2\vartheta$	Difrakční úhel [°]

# 1 Úvod

Svět stojí v současné době v oblasti energetiky před dvěma hlavními globálními problémy, jedním je přístup k energetickým zdrojům a druhým pak negativní vliv emisí na změny klimatu na Zemi. Oba tyto závažné problémy řeší jaderná energetika. Ta neprodukuje žádné skleníkové plyny ( $\text{CO}_2$ ) a naopak přispívá zásadním způsobem ke snížení globálních emisí těchto plynů. Jaderné zdroje dnes patří ve většině světových zemí k nejlevnějším energetickým zdrojům. V únoru 2012 bylo v 31. státech světa podle statistik WNA (World Nuclear Association) v provozu 434 jaderných reaktorů s celkovou instalovanou kapacitou 370 373 MW. Celosvětově tyto reaktory vyrobí přibližně 15 % světové spotřeby elektřiny. Ve výstavbě je jich v současné době 61 ve 13 zemích. Plánuje se výstavba dalších 160 reaktorů. Celkem se ve světě předběžně uvažuje o vybudování 335 reaktorů, jejichž instalovaný výkon by měl dosáhnout téměř 380 285 MW.

Počátky využití jaderné energie pro výrobu elektřiny sahají do roku 1954, kdy byla 27. července ve městě Obninsk v tehdejší Sovětské svazu připojena do rozvodné sítě první jaderná elektrárna na světě. Její reaktor měl výkon 5 MW, využíval vodní chlazení a jako moderátor byl použit grafit. Ovšem za první, skutečně komerční jadernou elektrárnu je spíše považována elektrárna Calder Hall ve Velké Británii, připojená do elektrické sítě 27. 8. 1956.

První úspěšný pokus s jaderným štěpením byl proveden roku 1938 v Berlíně Otto Hahnem, Lise Meitnerovou a Fritzem Strassmannem. První řízená řetězová štěpná reakce se uskutečnila v průběhu 2. světové války 2. 12. 1942 v reaktoru Chicago Pile-1, postaveném italským fyzikem Enricem Fermim v podzemí stadionu chicagské univerzity v USA. Podnět k pokusům byl jak vědecký, tak také vojenský. Reaktory založené na výsledcích Fermiho výzkumu pak sloužily pro výrobu plutonia použitého v jaderné zbraní. Po svržení atomových bomb na Hirošimu a Nagasaki, což definitivně ukončilo 2. světovou válku, se konstrukce reaktorů pro výrobu plutonia rozběhla i v dalších zemích. K výrobě elektřiny byl jaderný reaktor poprvé použit 20. 12. 1951 ve výzkumné stanici EBR-1 poblíž Arca ve státě Idaho v USA. Zařízení založené na rychlém množivém reaktoru dodávalo zpočátku výkon zhruba 100 kW. Využití jaderné energie se poté rychle rozvíjelo.

V pozdější době se ovšem proti využití jaderné energie zvedla vlna odporu. Ta byla založena jednak na obavách z případné havárie, jako byla například Černobylská, a také na obavách z radiace. V Rakousku, Itálii a Švédsku dokonce proběhla referenda, jejichž výsledkem bylo upuštění od využívání jaderné energie. Paralýza jaderné energetiky, která následovala po Černobylu, však v posledních letech utichá. Zároveň se množí hlasy, říkající naprosto otevřeně, že jedním z mála možných řešení současné energetické situace je renesance jaderné energetiky. Tento trend je v podstatě logický, vzhledem k tomu, že všechny velké světové země mají eminentní zájem na rozvoji energetických zdrojů pro zajištění jejich hospodářského růstu, který jde zpravidla ruku v ruce se zvýšenou spotřebou elektrické energie. I když energetická politika každého státu závisí na jeho konkrétních podmínkách a některé země jadernou energetiku odmítají ze zásady, je zřejmé, že vzhledem k ekologickým rizikům klasické energetiky, vyčerpání světových zásob fosilních paliv a omezeným možnostem alternativních zdrojů energie, se lidstvo nebude moci alespoň v určité etapě vývoje bez jaderné energie obejít. Vliv provozu jaderných elektráren na obyvatelstvo je navíc zcela bezvýznamný. Odborné studie zdravotního stavu obyvatel v okolí Jaderné elektrárny Dukovany, která je v provozu více než dvacet let, potvrdily, že neexistuje statisticky prokazatelné zvýšení výskytu jakékoliv formy rakoviny. To je dáno především vysokou úrovní bezpečnostních opatření, kterými disponují moderní jaderné elektrárny. Jak ale ukázaly nedávné události v japonské jaderné elektrárně Fukušima I, ani elektrárna vybavená nejmodernější zabezpečovací technikou není imunní vůči ničivým silám přírody.

Dne 11. 3. 2011 došlo přibližně 130 km od města Sendai k zemětřesení o síle 9 stupňů Richterovy škály. Podle zprávy vydané Americkou nukleární společností (ANS) byly ihned po prvních otřesech tři ze čtyř pracujících bloků elektrárny odstaveny. Asi hodinu po zemětřesení zasáhla elektrárnu asi 10 m vysoká přílivová vlna, která přerušila vnější elektrické napájení elektrárny, které, mimo jiné, napájí také chlazení reaktorů. Elektrárna tak přešla na nouzové napájení diesellovými generátory, které však asi po hodině přestaly pracovat, patrně vlivem poškození přílivovou vlnou. Po dalších zhruba osmi hodinách přestala díky vybití napájecích baterií pracovat záložní čerpadla chlazení aktivní zóny jaderného reaktoru č. 1. V důsledku toho došlo v reaktoru k poklesu hladiny chladicí vody a odhalení palivových tyčí. U povlakového materiálu, tvořeného slitinou zirkonia došlo k jeho velice rychlé oxidaci doprovázené tvorbou vodíku. Ten pak vytvořil po smísení se vzduchem výbušnou směs, která následně explodovala a poškodila reaktorovou budovu - ovšem bez poškození bezpečnostní obálky - kontejnmentu - reaktoru.

Havárie ve Fukušimě však rozhodně neznamená nutnost úplně zastavit výrobu elektrické energie pomocí jaderných elektráren. Naopak, elektrárna Fukušima přežila mnohem větší katastrofu, než na kterou byla připravena. Tyto události jsou tedy zároveň šancí na zlepšení bezpečnosti současných i budoucích elektráren.

Bezpečnost dnešních jaderných elektráren je zajištěna mnoha faktory, které jsou většinou schopny prakticky stoprocentně zamezit jaderné havárii. Jedním z těchto faktorů je také povlakový materiál palivových tyčí, sloužící jako první bariéra proti úniku radioaktivních látek. Na tento materiál jsou z důvodu jeho vystavení extrémním podmínkám aktivní zóny jaderného reaktoru kladeny velmi vysoké nároky. V současnosti je jedním z hlavních předmětů zájmu výzkum chování povlakového materiálu během havárie typu LOCA (Loss of coolant accident). Při tomto typu havárie dochází vlivem porušení potrubí k rychlému úniku chladicího média, který je následován prudkým ohřevem palivových tyčí včetně povlakové vrstvy na teploty okolo 1000 °C během přibližně 1,5 minuty. Poté havarijní systémy reaktoru zaplaví aktivní zónu vodou, čímž dojde k prudkému ochlazení. Ve struktuře povlakového materiálu díky tomu dochází k výrazným změnám vlastností – zejména mechanických, reprezentovaných výrazným snížením tažnosti a maximální síly do porušení.

Jedním z prostředků pro sledování strukturních změn povlakového materiálu během pobytu na vysoké teplotě je rentgenová difrakce. S pomocí speciálně konstruované vysokoteplotní komory je tato metoda schopna sledovat fázové přeměny materiálu za vysokých teplot v reálném čase – „in situ“ - a tím významně přispět k popisu a pochopení dějů, probíhajících v povlakovém materiálu při tomto typu havárie.

## 2 Zirkonium

Zirkonium je stříbrolesklý kovový prvek. V přírodě se nevyskytuje v čistě kovové podobě, pouze ve formě minerálů známých lidstvu již několik století. Mezi nejznámější patří minerál zirkon, neboli síran zirkoničitý ( $ZrSiO_4$ ), který se svým vzhledem velmi podobá diamantu a od nějž bylo odvozeno i jméno prvku. Samotný prvek byl izolován až na konci 18. století, roku 1789 německým chemikem Martinem Heinrichem Klaprothem. Při svých pokusech se zirkonem tento minerál zahříval spolu s hydroxidem sodným. Jejich vzájemnou reakcí došlo ke vzniku oxidu, v němž Klaproth identifikoval nový chemický prvek, který pojmenoval zirkonium. Tuto metodu ovšem nebylo možné upravit tak, aby umožnila výrobu čistého zirkonia. To se podařilo až o 35 let později, roku 1824, švédskému chemikovi Jönsi Jakobu Berzeliovi redukcí fluorzirkonátu draslíku  $K_2ZrF_6$  sodíkem [1]. Touto reakcí získal Berzelius černý prášek, obsahující 93 % zirkonia. Naprosto čisté, plastické zirkonium se podařilo vyrobit až po dalších sto letech, roku 1925 holandským vědcům Antonu Eduardu Van Arkelovi a Janu Hendriku de Boerovi metodou tepelné disociace jodidu zirkonia [1]. V dnešní době se zirkonium vyrábí metodou redukce chloridu zirkonia hořčíkem, kterou objevil roku 1947 lucemburský metalurg William Justin Kroll. Tímto způsobem je možná produkce zirkonia ve velkém množství a v čistotě požadované pro průmyslové využití. V porovnání s Van Arkelovou a De Boerovou metodou vyžaduje Krollova metoda také menší náklady [5].

Zirkonium se jako alotropický kov vyskytuje ve dvou modifikacích -  $\alpha$  a  $\beta$ . Nízkoteplotní  $\alpha$  - fáze zirkonia má těsně uspořádanou hexagonální mřížku a je stabilní až do 862 °C. Vysokoteplotní modifikace  $\beta$  má kubickou, prostorově centrovanou mřížku a je stabilní až do teploty 1850 °C, kdy zirkonium taje.

Tab. 1: Některé fyzikální vlastnosti zirkonia [1]

Veličina	Velikost
Objemová hmotnost	$\alpha$ -Zr: 6490 ÷ 6530 kg·m <sup>-3</sup> $\beta$ -Zr: 6400 kg·m <sup>-3</sup>
Relativní atomová hmotnost	91,224
Atomový poloměr	0,159 nm
Elektronegativita	1,4
Tepelná vodivost	29,5 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (25°C)
Teplotní roztažnost	5,9 $\mu$ m·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (25°C)
Teplota varu	4409 °C

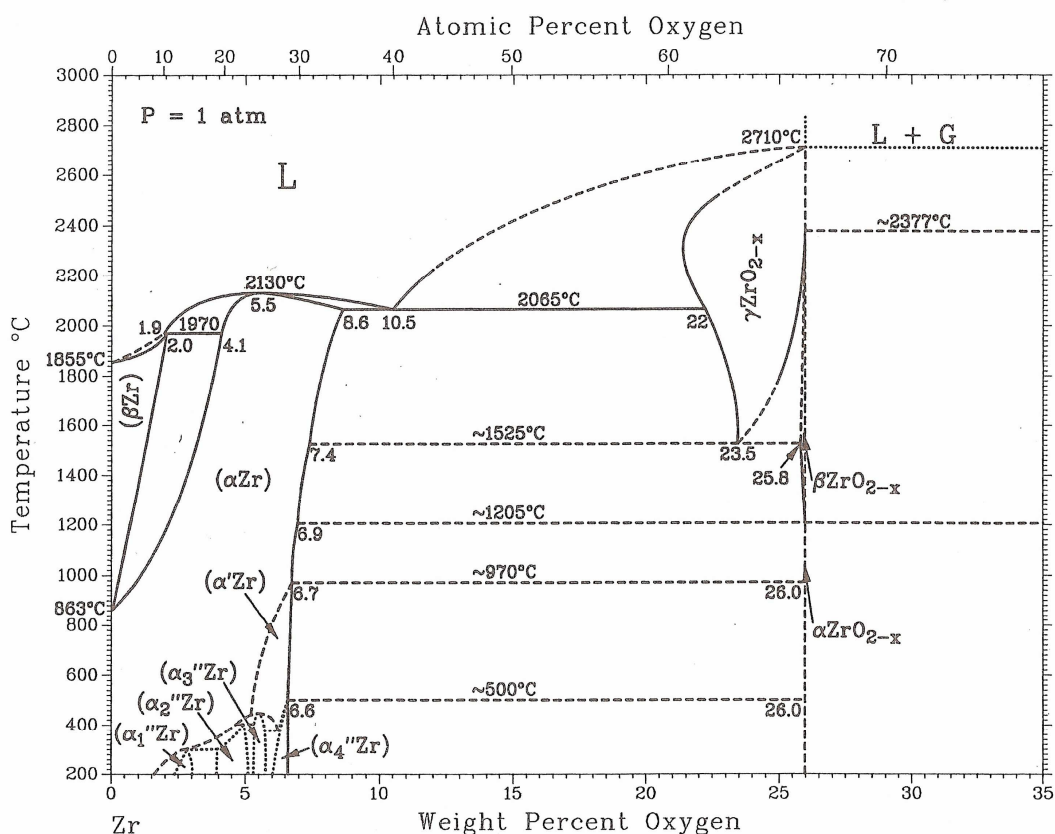
Při pokojové i zvýšené teplotě vykazuje zirkonium vysokou korozní odolnost na vzduchu a v mnohých agresivních prostředích. Zejména v kyselině sírové, chlorovodíkové a dusičné do 100 °C, ale také v roztocích louhů (sodného a draselného) a amoniaku. Dobře se rozpouští v kyselině chlorovodíkové a vroucí kyselině sírové. Kompaktní zirkonium se při zahřátí na 400 ÷ 600 °C pokrývá tenkou vrstvou oxidu. Při teplotě nad 600 ÷ 700 °C dochází k aktivní reakci zirkonia s kyslíkem a dusíkem a tvorbě  $ZrO_2$  a  $ZrN$ , které jsou

charakteristické velmi vysokou teplotou tání a tvrdostí. V teplotním intervalu 300 ÷ 1000 °C zirkonium prudce absorbuje vodík, přičemž dochází ke zvýšení jeho tvrdosti a křehkosti [1].

Rozsah využití zirkonia a zejména jeho slitin je velmi široký. Například v metalurgii se tento prvek používá pro úpravu ocelí, kde je s jeho pomocí odstraňován kyslík, ale také síra a fosfor, čímž se zvyšuje jejich kvalita. Přidává se také jako legovací prvek do speciálních korozivzdorných a žáruvzdorných ocelí v podobě ferosilikozirkonia (40 – 45 % zirkonia, 20 – 24 % křemíku, zbytek železo). Díky nízké teplotě vznícení a vysoké rychlosti hoření se zirkonium používá také v pyrotechnice a ve fotografických blescích.

Hlavní oblastí využití zirkonia, zejména ve formě slitin, je v současné době jaderná energetika. Nejvýznamnějším parametrem uplatňujícím se v této oblasti je velmi malý účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů, který spolu s vynikající korozní odolností a dobrými mechanickými vlastnostmi dělá ze zirkonia ideální materiál pro použití ve vodou chlazených jaderných reaktorech varných (BWR) i tlakovodních (PWR). Slitiny zirkonia jsou zde použity na výrobu ochranných vrstev palivových tyčí a tvoří první ochrannou bariéru mezi palivem a okolním prostředím. To je tvořeno vodou, u BWR reaktoru o teplotě 286 °C a tlaku 7 MPa, u PWR reaktoru 324 °C a 15,7 MPa [6].

## O-Zr



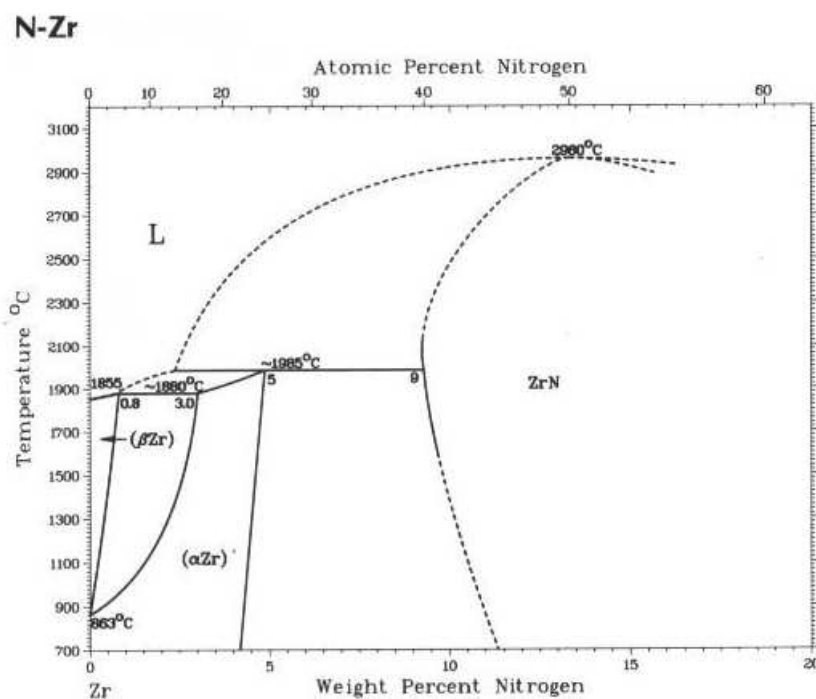
Obr. 1.: Binární fázový diagram soustavy zirkonium – kyslík [4]

Efektivní účinný průřez zirkonia pro záchyt tepelných neutronů, který činí zhruba  $0,18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$  [1], je významně ovlivňován obsahem hafnia. Tento prvek je chemicky velmi podobný zirkoniu a běžně se vyskytuje minerálech obsahujících zirkonium. Ovšem jeho účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů je přibližně 600× větší než u zirkonia. Hafnium lze proto, vzhledem k jeho dobré korozní odolnosti, použít pro výrobu regulačních

tyčí. V zirkoniových slitinách pro ochranné vrstvy palivových tyčí je ovšem nutné jeho obsah snížit na naprosté minimum.

Podobně jako ostatní prvky IV.B skupiny periodické soustavy prvků má zirkonium silnou afinitu ke kyslíku, vodíku a dusíku, s nimiž tvoří jak stabilní oxidy, hydridy a nitridy, tak také intersticiální tuhé roztoky. Právě kyslík a vodík jsou jedny z nejdůležitějších prvků, ovlivňujících fyzikální a mechanické vlastnosti čistého zirkonia i jeho slitin [2]. Vysoká afinita zirkonia ke kyslíku, vodíku a dusíku se s výhodou využívá při výrobě komponent vakuových aparatur, kde je díky ní možné udržet v systému velmi nízké tlaky.

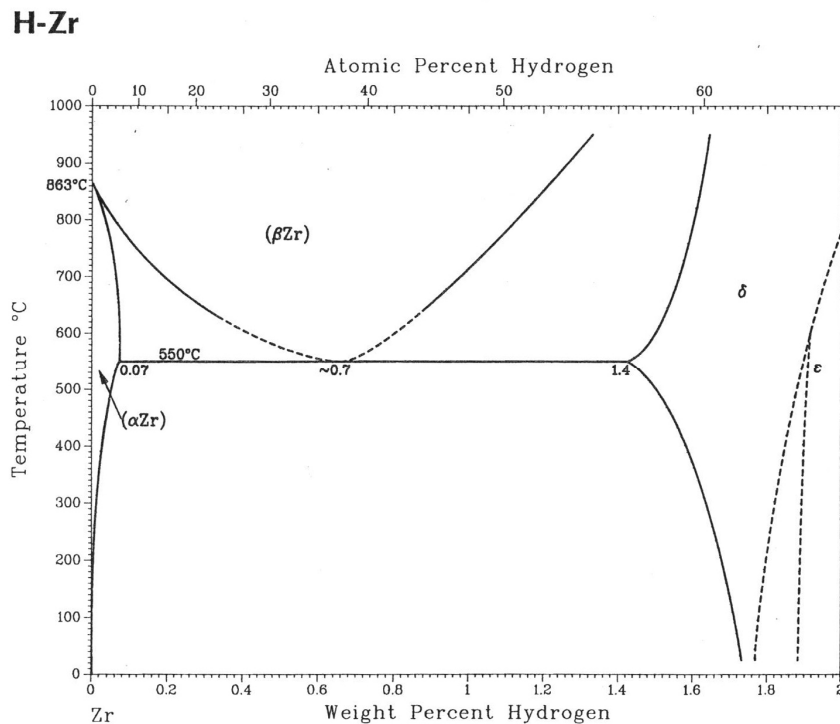
Kyslík vykazuje vysokou rozpustnost v  $\alpha$ -fázi zirkonia, kde jeho atomy obsazují oktaedrální intersticiální polohy hexagonální mřížky. Binární systém Zirkonium – Kyslík pak tvoří homogenní tuhý roztok až do přibližně 27 hmot. % kyslíku, Obr. 1. Určité množství kyslíku, řádově přibližně 1000 ppm, lze najít i v technicky čistém zirkoniu. Během dalšího zpracování a použití toto množství roste. Kyslík se také nejvyšší měrou podílí na ovlivnění mechanických vlastností zirkonia a jeho slitin – zejména pevnosti a tvrdosti při nízkých i vysokých teplotách.



Obr. 2.: Binární fázový diagram soustavy zirkonium – dusík [4]

Během výroby slitin a jejich následného provozu ve vodou chlazených reaktorech dochází také k silné hydridaci zirkonia. Prakticky každá součást vyrobená ze zirkonia v sobě obsahuje malé množství vodíku, řádově přibližně do 0,001 hmot.% [8]. Díky vysoké pohyblivosti vodíku v zirkoniové matici dochází k jeho poměrně silnému průniku z povrchu do vnitřního objemu materiálu. Rozpustnost vodíku v zirkoniu je v porovnání s kyslíkem velmi malá. Maximální rozpustnosti v  $\alpha$ -fázi, 0,07 hmot.% je dosaženo při 550 °C, při pokojové teplotě je takřka nulová, Obr. 3. Za určitých podmínek dochází k pronikání vodíku i skrze ochrannou vrstvu oxidů a ve vnitřním objemu slitiny se pak vytváří křehké hydridy, které výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti a odolnost proti porušení. Ve slitinách pak dochází k jevu, nazvanému Delayed hydride cracking (DHC), což je mechanismus podkritického růstu trhliny, který se vyskytuje u všech typů slitin tvořících křehké hydridy.

Dochází zde k transportu vodíku ve formě tuhého roztoku difúzí k čelu trhliny, kde precipituje v podobě hydridu. Poté co precipitát dosáhne kritickým podmínek spojených s jeho velikostí a součinitelem intenzity napětí  $K_I$ , vzniká trhlina šířící se křehkým hydridem, k jejímuž zastavení dochází v mřížce [9]. Rozpustnost vodíku ve slitinách zirkonia je vázána na obsah legujících prvků, například niobu. Vodík obsazuje tetraedrální intersticiální pozice v mřížce  $\alpha$ -fáze zirkonia. Rozpustnost vodíku ovšem ovlivňuje také kyslík, jeho přítomnost v oktaedrálních intersticiálních polohách mřížky redukuje množství rozpuštěného vodíku [2].



Obr. 3.: Binární fázový diagram soustavy zirkonium – vodík [4]



## 3 Slitiny zirkonia

Vývoj zirkoniových slitin byl iniciován z větší části díky americkému projektu The United States Naval Nuclear Propulsion Program, jehož úkolem byl vývoj pohonu s využitím jaderného reaktoru pro vojenské lodě, zejména pro ponorky. Pro zamýšlený tlakovodní jaderný reaktor bylo nutné najít materiál, který by byl schopen odolávat korozi za vysokých teplot a tlaků po velmi dlouhou dobu. Kromě těchto požadavků bylo zároveň nutné, aby si materiál zachoval dobré mechanické vlastnosti i po dlouhodobém ozařování neutrony a zároveň pro ně byl co nejvíce transparentní [16]. Jako první byla pro tento účel použita korozivzdorná ocel. Její použití ovšem nemělo dlouhého trvání vzhledem k dosti agresivním podmínkám panujícím v prostředí aktivní zóny jaderného reaktoru, ale i díky relativně velkému účinnému profilu pro záchyt tepelných neutronů. U čistého železa činí tato hodnota  $2,56 \times 10^{-28} \text{ m}^2$  [10]. Z těchto důvodů rozhodl tehdejší šéf programu admirál Hyman G. Rickover využít pro tyto účely čisté zirkonium, které se jeví jako ideální materiál [16]. Poměrně brzy však nastaly problémy se špatnou korozní odolností zirkonia. Zpočátku to bylo připisováno na vrub nečistot ve struktuře vlivem Van Arkelova výrobního procesu. Další experimenty však prokázaly, že odstranění nečistot ke zlepšení korozní odolnosti nevede [11, 12]. Během experimentů byla také zjištěna značná závislost oxidační rychlosti na orientaci zrn během růstu tenkých oxidických vrstev. S rostoucí tloušťkou vrstvy vedly rozdíly v rychlosti oxidace jednotlivých zrn ke značnému nárůstu napětí a vzniku trhlin na hranicích zrn, oddělujících rychle a pomalu oxidující oblasti [13, 14]. V prostředí páry o vysokém tlaku a teplotě docházelo díky různé oxidační rychlosti až k odlupování oxidické vrstvy. Potlačení tohoto jevu bylo dosaženo přidáním legujících přechodových prvků - chrómu, železa a niklu. Tyto prvky vykazují velice malou rozpustnost v zirkoniu a tvoří malé částice intermetalických fází. Dalším použitým legujícím prvkem byl cín, který je naopak v zirkoniu poměrně dobře rozpustný a zároveň eliminuje negativní efekt dusíkové nečistoty, ke kterému v zirkoniu dochází vlivem Krollova výrobního procesu. Hlavním přínosem legujících prvků bylo vytvoření podmínek pro tvorbu rovnoměrné, silnější oxidické vrstvy s mnohem menším sklonem k odlupování. Tohoto stavu je dosaženo díky velkému počtu velice malých částic intermetalických fází, které urychlily růst pomalu oxidujících zrn. Vzhledem k vyšší rovnoměrnosti takto vzniklé oxidické vrstvy došlo k vývoji mnohem menšího množství oblastí s vysokým napětím, která jsou zodpovědná za vznik trhlin během jejího růstu [15].

Významný podíl na vývoji zirkoniových slitin má také bývalé SSSR. Zde byl výzkum zaměřen spíše na legování niobem. Přídavek tohoto prvku má podobný efekt jako v případě cínu. Dvě ze slitin vyvinuté v rámci tohoto výzkumu, E110 a E635, mají významný vliv i na vývoj nových slitin pro tlakovodní jaderné reaktory provozované v západních zemích [11].

### 3.1 Slitiny Zircaloy

#### 3.1.1 Slitina Zircaloy-1

Materiály tohoto typu jsou prvními slitinami zirkonia, vyvinutými jako odezva na nedostatečnou korozní odolnost čistého zirkonia v podmínkách aktivní zóny jaderného reaktoru. Jako hlavní legující prvek byl vybrán cín, vzhledem k jeho velice významnému vlivu na zvýšení korozní odolnosti s velmi malým negativním ovlivněním příčného profilu pro záchyt tepelných neutronů. Původní množství legujícího cínu 5 hmot.% bylo později zredukováno pro dosažení dobrého kompromisu mezi korozní odolností, pevností a

možnostmi výroby. Tato slitina byla označena jako **Zircaloy-1**. Během testů zahrnujících dlouhodobou oxidaci ve vodě za vysokých teplot byl poměrně brzy pozorován jev nazvaný „disturbing trend“. Místo očekávaného postupného snižování korozní rychlosti se zvyšováním času se v určitém specifickém momentu, označovaném jako transition time, naopak korozní rychlost zvýšila. Z tohoto důvodu byla výroba slitiny Zircaloy-1 okamžitě zastavena a byla intenzivně hledána jiná alternativa [16].

### 3.1.2 Slitina Zircaloy-2

Přibližně v době zastavení výroby slitiny Zircaloy-1 byl objevem významný vliv železa na korozní vlastnosti zirkonia. Tento objev byl částečně dílem náhody a souvisel s výrobní technologií slitiny Zircaloy-1. Během tavení ingotů tohoto materiálu došlo ke kontaminaci taveniny korozivzdornou ocelí, výsledkem čehož bylo výjimečné zlepšení korozní odolnosti. Tento pozitivní efekt byl potvrzen také následnými experimenty s přidávkou niklu. Následujícím krokem byl výběr takového složení slitiny, které by zajišťovalo vysokou korozní odolnost a zároveň umožnilo využít zkušenosti získané s výrobou slitiny Zircaloy-1. Při sestavování vhodného chemického složení byl obsah železa nastaven na 0,15 %, zejména vzhledem k jeho obsahu v takzvané Krollově houbě vznikající při výrobě čistého zirkonia Krollovým procesem (viz kap. 2.). Nominální obsah niklu 0,05 %, byl zvolen vzhledem k jeho pozitivnímu vlivu na vysokoteplotní korozní odolnost slitiny. Chróm se ve slitině objevuje jako nečistota pocházející z korozivzdorné oceli tavících nádob a jeho obsah je proto udržován na 0,1 %. Obsah cínu byl, na rozdíl od slitiny Zircaloy-1, zvolen 1,5 %. V tomto množství potlačuje negativní efekt dusíku. Slitina s tímto novým složením, označovaná jako **Zircaloy-2** má tahové vlastnosti na úrovni slitiny Zircaloy-1, ovšem při mnohem lepší korozní odolnosti za vysokých teplot [16]. Právě slitina tohoto typu byla použita v tlakovodním reaktoru S2W, vyrobeném firmou Westinghouse. Tímto reaktorem byla vybavena americká ponorka Nautilus, první ponorka na světě s jaderným pohonem a zároveň také první plavidlo, které dokončilo podmořskou plavbu pod severním pólem [17].

### 3.1.3 Slitina Zircaloy-3

Ačkoliv slitina Zircaloy-2 fungovala uspokojivě, panovaly obavy, zda s jejím prodlužujícím se pobytem v aktivní zóně jaderného reaktoru neobjeví škodlivý efekt vysokého obsahu cínu. Ten byl původně přidán do slitiny Zircaloy-1 jako dobrý inhibitor koroze, ale tento předpoklad se později ukázal jako nepodložený. Proto bylo rozhodnuto omezit jeho obsah pouze na hodnotu potřebnou pro eliminaci hladiny dusíku přítomného ve výchozí houbě, ale také jeho přírůstku během tavení. Proto bylo zirkonium s obsahem 0,25 % cínu a 0,25 % železa doporučeno jako nejlepší korozivzdorný materiál mezi zirkoniovými slitinami. Tato slitina byla označena jako **Zircaloy-3**. Během korozních testů došlo u této slitiny k vytvoření sítě jemných, bílých korozních znaků, které byly později identifikovány jako žilky Fe – Cr intermetalických fází. Tyto žilky se vytvořily jako výsledek výroby slitiny v dvoufázové alfa + beta oblasti, což výrazně zvýšilo nahromadění intermetalických fází. Tvorba tohoto síťoví může být potlačena kolísáním výrobních teplot. Brzy bylo ovšem zjištěno, že zavedením vakuového tavení zirkonia (v porovnání s dříve používaným indukčním), tyto žilky mizí úplně. Bohužel, od použití této slitiny bylo upuštěno vzhledem k jejím horším mechanickým vlastnostem v porovnání se slitinou Zircaloy-2 [16].

### 3.1.4 Slitina Zircaloy-4

Poslední typ slitin Zircaloy byl vyvinut v souvislosti s negativním vlivem vodíku. Právě v době, kdy začalo být zaváděno testování vrubové houževnatosti, byl pozorován rozsáhlý vliv vodíku na mechanické vlastnosti zirkonia a jeho slitin. U vzorků vykazujících nízké hodnoty vrubové houževnatosti byla identifikována přítomnost krystalograficky orientovaných destiček hydridů zirkonia, které nebyly pozorovány u ostatních vzorků s dobrými mechanickými vlastnostmi. Později provedená analýza vzorků slitin Zircaloy ukázala vztah mezi obsahem vodíku a křehkostí zjištěný při zkouškách vrubové houževnatosti. Očekávalo se, že mez tolerance vodíku v zirkoniu bude na úrovni 250 ppm. Během výzkumu spojovacích technik pomocí eutektické difúze, použitých pro vývoj deskových typů palivových elementů, bylo zjištěno, že pokud byly desky vyrobené ze slitiny Zircaloy-2 povlakovány niklem, absorpce vodíku se podstatně zvýšila. Původní řešení tohoto problému spočívalo v odstranění 0,05 % niklu ve slitině Zircaloy-2. Tato slitina pak byla označována jako „nickel-free Zircaloy-2“. Další možností bylo také zvýšení obsahu železa. Proto bylo přijato nové chemické složení slitiny s 0,18 ÷ 0,24 % Fe, 0,1 % Cr a 1,5 % Sn. Tato slitina byla označena jako **Zircaloy-4**. Pomocí experimentů pak bylo potvrzeno, že si nová slitina udržela stejně dobrou korozní odolnost jako Zircaloy-2, přičemž vykazuje poloviční absorpci vodíku. Přehled chemického složení všech typů slitin Zircaloy je uveden v tabulce 2.

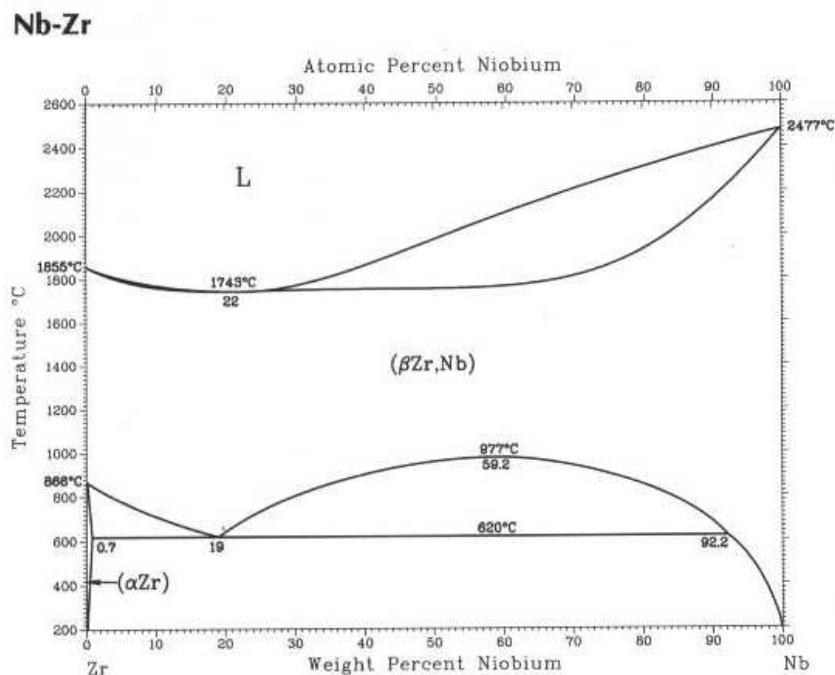
Tab. 2: Chemické složení slitin typu Zircaloy [16]

Slitina	Jmenovité chemické složení v hmot. %			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-1	2,5	-	-	-
Zircaloy-2	1,5	0,12	0,10	0,05
Zircaloy-3	0,25	0,25	-	-
Zircaloy-4	1,5	0,22	0,10	-

## 3.2 Slitiny na bázi Zr – Nb

Průkopníky v použití niobu jako hlavního legovacího prvku pro dosažení dobrých korozních a mechanických vlastností zirkoniových slitin byli vědci z bývalého Sovětského svazu. Později byly slitiny na této bázi použity také v Kanadě jako tlakové trubky v rektorech typu CANDU (CANada Deuterium Uranium) [18].

Významný vývoj slitin Zr-Nb byl odstartován na základě poznatků z posledního desetiletí 20. století. Tehdy začalo být zřejmé, že účinky vodíku na slitinu Zircaloy-4 a také její korozní vlastnosti nejsou adekvátní pro použití v aplikacích pro drsné korozní podmínky panující v tlakovodních reaktorech. Proto se v dnešní době výrobci tlakovodních reaktorů zaměřují na materiály schopné nahradit slitinu Zircaloy-4, zejména pro použití v oblastech vysoce namáhaných korozí. Dále bylo zjištěno, že slitiny na bázi Zr-Nb mají v prostředí tlakovodních reaktorů mnohem lepší korozní vlastnosti než Zircaloy-4, proto byl započat vývoj Zr-Nb slitin jako ZIRLO a M5. Mnoho z těchto slitin bylo vyvinuto na základě ruských slitin. Například M5 byla vyvinuta ze slitiny E110 a ZIRLO je modifikací slitiny E635. [18]



Obr. 4.: Binární fázový diagram soustavy zirkonium – niob [4]

Niob vykazuje úplnou rozpustnost ve vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia. Fázová transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$  nastává při zhruba 620 °C a 18,5 at.% niobu. Při tepelném zpracování slitin s použitím kalení do vody z oblasti  $\beta$ , nebo  $\alpha + \beta$  fáze se zrna původní fáze  $\beta$  přeměňují martenzickou transformací na přesycenou martenzickou fází  $\alpha'$  s hexagonální, těsně uspořádanou mřížkou obsahující niob. Bohužel, pokud je rychlost ochlazování z oblasti  $\beta$ -fáze malá, nebo pokud je zakalená struktura žíhána pod teplotou fázové přeměny (~ 620 °C), fáze  $\alpha'$  se transformuje (i) do fáze  $\beta$  ve formě lamel a dvojčat mezi lamelami stejně jako do (ii)  $\alpha$ -fáze. Další žíhání má ve většině případů za následek precipitaci metastabilní  $\omega$ -fáze a  $\beta_{Zr}$ -fáze ( $\approx 20$  hmot.% Nb) jako mezikrok při rozpadu  $\beta$ -fáze na fázi  $\alpha$  (< 0,6 hmot.% Nb) a  $\beta_{Nb}$ -fázi ( $\approx 85$  hmot.% Nb) (Obr. 4).

Z provedených experimentů vyplynulo, že přítomnost  $\beta_{Zr}$ -fáze vede k velmi špatné korozní odolnosti, zatímco fáze  $\beta_{Nb}$  korozní vlastnosti slitin na bázi Zr-Nb výrazně zlepšuje. Pro zajištění toho, aby výsledná struktura neobsahovala fázi  $\beta_{Zr}$ , je pak nutné buďto dodržení žíhací teploty pod teplotou fázové přeměny (cca 620 °C) během pozdější fáze zpracování, nebo provedení dokončení tepelného zpracování pod teplotou fázové transformace po tak dlouhou dobu, během níž dojde k rozpadu veškeré fáze  $\beta_{Zr}$  na fáze  $\alpha$  a  $\beta_{Nb}$  [19].

### 3.2.1 Slitiny E110, E125 a E635

Vývoj těchto slitin probíhal prakticky souběžně se zadáním požadavku na všestranné zkvalitnění výroby zirkonia v 50. letech 20. století. Pro aktivní zóny tepelných reaktorů VVER (Vodo-Vodnoj energetičeskij reaktor – tlakovodní reaktor využívající lehkou vodu jako chladivo i jako moderátor) a RBMK (Reaktor Bolšoj Moščnosti Kanalnyj – varný reaktor, jako chladivo využívá obyčejnou vodu, moderátorem je grafit), které byly vyvíjeny v letech 1950 – 1960, byly jako konstrukční materiály vybrány binární slitiny zirkonia a niobu E110 a E125. Výběr těchto materiálů byl dán zejména jejich schopností udržet si velmi malý

příčný profil pro záchyt tepelných neutronů a dále také díky zajištění vysoké korozní odolnosti komponent vlivem legur [19].

Tyto slitiny byly poprvé použity v aktivních zónách VVER reaktorů s poměrně malým výkonem (do 440 MW). Slitina E110 byla použita pro ochranné vrstvy jaderného paliva a slitina E125 pro vnější montážní kanálky palivových tyčí (fuel assembly outer channel). Příznivé výsledky získané použitím těchto slitin v nízkovýkonových VVER reaktorech byly později potvrzeny v reaktorech VVER-440 a VVER-1000, v nichž jsou oba tyto materiály úspěšně provozovány dodnes [19].

Na základě výsledků výzkumu vlivu legujících prvků a nečistot na vlastnosti zirkonia, sovětští vědci doporučili pro další výzkum a následné použití slitinu obsahující niob, cín a železo v rozsahu 1 % Nb, 1,0 ÷ 1,3 % Sn a 0,3 ÷ 0,5 % Fe.

Vytvořením této multikomponentní slitiny byla využita výhoda příznivého vlivu niobu, cínu a železa na její korozní vlastnosti ve vodě a páře. Každý z použitých prvků přinesl svůj vlastní příspěvek ke zlepšení korozní odolnosti zirkonia. Niob zvyšuje korozní odolnost a také snižuje množství vodíku difundujícího do slitiny během koroze a ozáření. Cín stabilizuje korozní odolnost zirkonia díky redukci jeho citlivosti na některé škodlivé nečistoty. Železo pak zlepšuje korozní odolnost ve vodě i páře redukcí její závislosti na teplotě. Tato slitina, označená jako E635 má adekvátní vlastnosti, jimiž disponují binární slitiny na bázi zirkonium – niob a slitiny Zircaloy, ovšem nemá již jejich limity [19].

Slitina E635 je primárně použita pro ochranné vrstvy jaderného paliva a další konstrukční prvky s palivem spojené jak v tlakovodních (VVER) tak také varných (RBMK) reaktorech.

### 3.2.2 Slitina Zr-2,5Nb pro reaktory CANDU

Vývoj slitin na bázi Zr-Nb neprobíhal pouze v bývalém SSSR, ale také na západě, a to zejména v Kanadě. Zde byl vývoj zaměřen zejména na materiály pro tlakové trubky využívané v reaktoru typu CANDU – Canadian Deuterium Uranium. Jedná se o typ tlakovodního reaktoru vyvinutého v Kanadě v pozdních 50. a 60. letech 20. století [20].

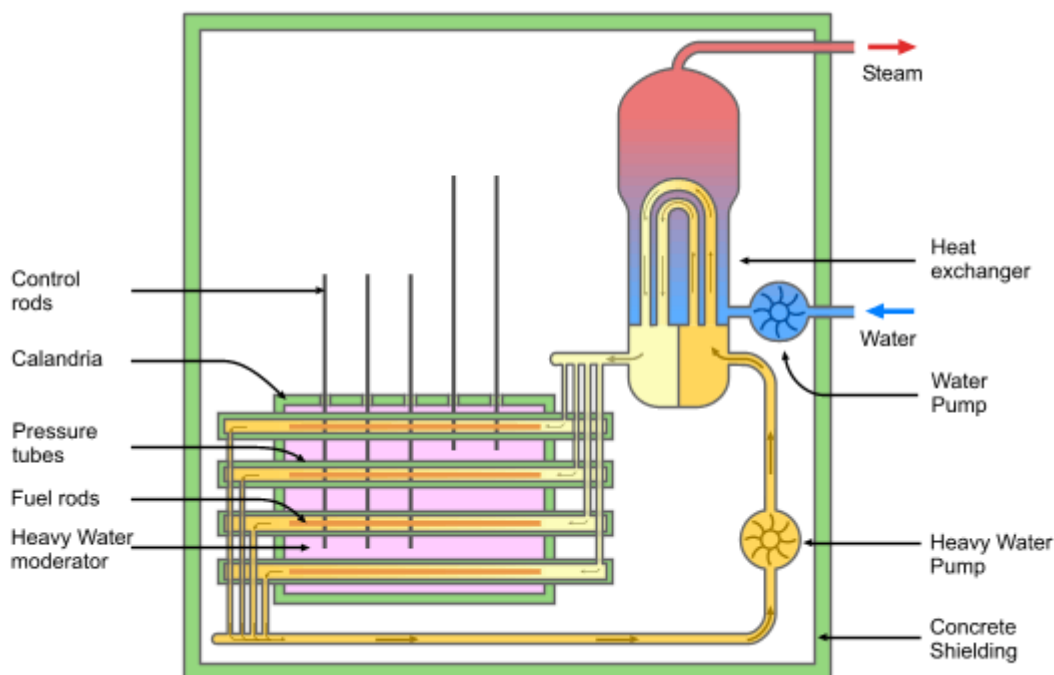
Toto zařízení se ovšem od ostatních typů tlakovodních reaktorů dosti liší. Jako chladivo a moderátor je zde použita těžká voda D<sub>2</sub>O. Díky ní lze využít výhod faktu, že nejlepším moderátorem je materiál, jehož atomy mají podobnou velikost jako neutron sám. Deuteriové atomy se této podmínce blíží, a proto velice účinně zpomalují neutrony a tím přispívají k lepšímu využití jaderného paliva [21, 22].

Palivové tyče reaktoru CANDU obsahují krom oxidu uraničitého UO<sub>2</sub> také přírodní uran s obsahem 0,7 % izotopu uranu U235 [23]. Díky tomu není nutné uran obohacovat a reaktor CANDU tak disponuje nejvyšší efektivitou ze všech typů tlakovodních reaktorů. Pro svůj provoz navíc vyžaduje asi o 15 % méně paliva než ostatní tlakovodní reaktory [21].

Dalším výrazným rozdílem je samotné uspořádání reaktoru. Zatímco v ostatních typech reaktorů jsou palivové tyče uloženy vertikálně, v reaktoru typu CANDU jsou uloženy horizontálně, Obr. 5. Další velkou výhodou je absence tlakové nádoby, jejíž výroba vyžaduje dosti vysokou úroveň průmyslu. Místo ní je použita horizontální nádrž (Calandria), jejíž výroba je podstatně levnější než v případě tlakové nádoby.

Vývoj slitiny Zr-2,5Nb byl veden snahou o co nejlepší mechanické vlastnosti, kterých bylo dosaženo tepelným zpracováním. Slitina byla většinou nejprve kalena ve vodě z oblasti  $\alpha + \beta$  (cca 880 °C) nebo fáze  $\beta$  (cca 960 °C), která byla dána předem určenou úrovní deformace za studena, což vedlo k urychlení dosažení rovnovážného stavu. Poté byla slitina žhánána při teplotě 480 – 500 °C pod teplotou fázové přeměny do oblasti  $\alpha + \beta$  fáze, která činí 590 – 610 °C v závislosti na množství kyslíku. V případě kalení z oblasti  $\beta$ -fáze byla korozní

odolnost velmi špatná, což bylo zlepšeno tvářením za studena a úpravou doby žhání. Po zjištění, že je ruský typ slitiny pro tlakové trubky (E125) vyráběn tažením za tepla v oblasti  $\alpha + \beta$  fáze a poté žhán, došlo ke změně výrobního postupu dle ruského způsobu. Ovšem s 25 – 30 % deformací za studena a popouštěním při teplotě 400 °C po dobu 24 h. Následné srovnání pak však ukázalo, že ačkoliv je výrobní postup kanadské i ruské slitiny velmi podobný, tlakové trubky vyrobené z ruského materiálu vykazovaly mírně lepší mechanické vlastnosti než kanadské. Kanadáné později vyvinuli slitinu Zr-2,5%Nb-0,5%Cu s vyšší pevností, která disponovala lepšími vlastnostmi při použití ve vodě za vysokých teplot [19].



Obr. 5.: Schéma jaderného reaktoru typu CANDU [20]

Tab. 3: Chemické složení některých slitin na bázi Zr-Nb [19]

Prvek	Slitina					
	E110	M5	E125	CANDU	E635	ZIRLO
Nb [%]	1,0	1,0	2,4-2,8	2,5-2,7	1,0	1,0
Sn [%]	-	-	0,005	0,01	1,2	0,7-0,9
Fe [ppm/%]	100	300-650	300-650	< 650	0,4	0,1
O [ppm]	600-700	1400	900-1300	1200-1500	-	-
C [ppm]	-	50-100	< 270	< 100	-	< 270
H [ppm]	25	25	25	< 5	25	25
S [ppm]	-	25	-	-	-	-
Ni [ppm]	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70
Hf [ppm]	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100

## 4 Termodynamika kovů a slitin

Termodynamika je významnou součástí fyziky, zabývající se teplem a tepelnými jevy. Zkoumá vzájemné vztahy mezi veličinami, které charakterizují stav systému v makroskopickém měřítku a změny těchto veličin při fyzikálních dějích, které jsou spojeny s výměnou tepla s okolím soustavy. Ve své podstatě termodynamika vychází z několika axiomaticky vyslovených pouček, jež byly později experimentálně ověřeny. Pro popis termodynamických dějů je proto nutné definovat některé pojmy, které budou při popisu těchto dějů dále používány.

### 4.1 Soustava

Termodynamická soustava je souhrn těles oddělený od okolí pevnými nebo myšlenými hranicemi. V této definici nelze výraz „souhrn těles“ spojovat výhradně s mechanickou soustavou těles, ale s korpuskulárním charakterem částic bez zřetele k jejich fázovému stavu [25]. Aby mohl být souhrn těles nazýván soustavou v termodynamickém smyslu, musí být mezi tělesy možný přechod tepla a také difúze alespoň jedné z látek. Od okolního prostředí je soustava oddělena myšlenými nebo skutečnými stěnami. Ty jsou buď pohyblivé (píst s válcem) a soustava tak může měnit svůj objem, nebo jsou pevné a soustava zachovává konstantní objem [26, 27]. Stěny mohou také zprostředkovat tepelnou výměnu nebo naopak soustavu tepelně izolují. Jsou tedy pak brány jako tepelně vodivé, takže soustavou vytvořené teplo je odnímáno bez zpoždění a děje pak probíhají při teplotě okolí – izotermické děje, nebo naopak stěny uvažujeme jako dokonale tepelně izolační, takže děje probíhají bez jakékoliv výměny tepla s okolím – adiabatické děje.

Jedno ze základních dělení termodynamických soustav je z hlediska jejich interakce s okolím, přesněji tedy, zda si soustava s okolím může vyměňovat energii a hmotu. Izolovaná termodynamická soustava je taková soustava, u níž nemůže docházet k výměně energie a hmoty s okolím. Jestliže dochází k výměně hmoty, energie, případně obojího mezi soustavou a okolím, mluvíme o soustavě neizolované. Tyto soustavy lze pak dále dělit na otevřené a uzavřené. U soustav uzavřených vzhledem k okolí nedochází k příjmu ani výdeji hmoty, ale pouze energie. U soustav otevřených je s okolím možná jak výměna hmoty, tak také energie [26, 25].

Dle vlastností uvnitř soustavy lze rozlišit soustavy homogenní a heterogenní. O soustavě homogenní hovoříme tehdy, jestliže jsou její fyzikální a chemické vlastnosti ve všech místech stejné, nebo se plynule mění. Využívá se zde předpoklad, že každé místo takového homogenního tělesa má větší než atomární rozměry a je charakterizováno makroskopickými vlastnostmi. Heterogenní soustava se skládá z minimálně dvou homogenních oblastí, na jejichž rozhraní se vlastnosti mění skokem. Tyto oblasti se nazývají fáze.

Pro popis termodynamické soustavy mají zásadní význam stavové veličiny. Za stavové veličiny soustavy, která je v rovnováze a jejíž hmotnost a chemické složení se nemění, považujeme *teplotu* -  $T$ , *tlak* -  $p$  a *objem* -  $V$ . Pro tyto veličiny je charakteristické, že záleží pouze na okamžitém stavu soustavy a nikoliv na stavech předchozích. Jsou zcela nezávislé na okolní jiné soustavě. Stavové veličiny nejsou nezávislé na sobě, ale splňují takzvanou *stavovou rovnici* soustavy.

V obecném tvaru lze tuto rovnici zapsat:

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1)$$

kde:  $T$  je termodynamická teplota,  $p$  je tlak a  $V$  objem soustavy.

Soustava je dokonale popsána, pokud známe počet přítomných fází, jejich poměrné množství a složení každé z nich a vnější podmínky ( $T, p$ ) [25].

## 4.2 Fáze a složka

Jak už bylo řečeno v kapitole 4.1, jako fáze je označována homogenní oblast soustavy, jejíž vlastnosti se na rozhraní mění skokem. Pro případ kovových soustav je tuto definici nutné doplnit o podmínku, že každá fáze musí být v soustavě přítomna dostatečným množstvím, aby bylo možné mluvit o jejích vlastnostech jako o makrostavu a zanedbat povrchovou a mezi-povrchovou energii. Atomy tvořící mezifázové rozhraní se nachází ve speciálních podmínkách, v jejichž důsledku má tato vrstva jiné vlastnosti než vlastní objem fáze. Je-li objem fáze tak malý, že nelze rozlišit vlastnosti mezifázového rozhraní od vlastností fáze samotné, vymyká se fáze pozorování [26].

Nezávislé složky neboli komponenty jsou základním prvkem termodynamických soustav. Tyto složky se nesmí v daných pokusných podmínkách rozpadat v jiné složky. Přitom je možné přidávat je do soustavy v libovolném poměru. Pro případ heterogenní rovnováhy kuchyňská sůl – nasycený roztok – pára jsou kuchyňská sůl a voda složkami soustavy ve smyslu nezbytnosti a nezávislosti. Naproti tomu Na, Cl, H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> za složky soustavy považovat nelze, protože se vyskytují pouze v určitém poměru výše uvedených sloučenin. Pro takovýto případ předpokládáme, že je v soustavě rovnováha. V soustavách, kde je za určitých podmínek rovnováha a za jiných nikoliv, závisí na těchto podmínkách, které látky jsou složkami. To je třeba mít na zřeteli zejména u kovových soustav, kde vesměs intermetalické sloučeniny disociují při tání. V teplotním rozmezí své stálosti rozděluje sloučenina A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> soustavu na dvě oblasti A - A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> a A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> - B, které se chovají jako samostatné dvojsložkové oblasti. U tříložkových soustav, např. W-Ti-C, v teplotním rozmezí stálosti tvoří sloučeniny TiC-WC nebo TiC-W<sub>2</sub>C dvojsložkové, neboli pseudobinární soustavy.

### 4.2.1 Fázové pravidlo

Maximální počet fází, které jsou navzájem v rovnováze, není libovolný. Je dán vztahem mezi počtem fází, složek a počtem stupňů volnosti, který roku 1875 vyslovil americký matematik, fyzik a chemik Jossiah Willard Gibbs. Jeho obecná formulace je:

$$v = k + 2 - f \quad (2)$$

kde:

$v$  - je počet stupňů volnosti – je definována jako počet nezávislých změn, které jsou soustavě povoleny, aniž by se změnil počet existujících fází. Proměnné při těchto změnách jsou teplota, tlak a složení

$k$  - je počet složek – nejmenší počet nezávislých chemických prvků, z nichž je možno celou soustavu složit

$f$  - počet fází



U tuhých a kapalných (kondenzovaných) kovových soustav neuvažujeme obvykle vliv tlaku jako proměnné veličiny. Pak má fázové pravidlo tvar:

$$v = k + 1 - f \quad (3)$$

Gibbsovo fázové pravidlo je jednoduchý a jasný nástroj pro studium kovových soustav. Pro čistý kov lze z rovnice odvodit:

$$v = 2 - f \quad (4)$$

To znamená, že při jedné fázi lze měnit jednu proměnnou veličinu, např. teplotu, aniž by se počet fází změnil. Pokud jsou při  $k = 1$  přítomny dvě fáze, jako například při krystalizaci čistého kovu, kdy je současně přítomna tavenina i krystaly, nemá soustava žádný stupeň volnosti – je tedy invariantní. Krystalizace probíhá při konstantní teplotě – teplotě tuhnutí [25, 26].

Pro dvě složky má fázové pravidlo tvar:

$$v = 3 - f \quad (5)$$

Při jedné fázi, např. binární slitina v tuhém stavu, lze nezávisle měnit současně dvě proměnné veličiny – teplotu a složení, aniž dojde změně fází. Pokud jsou přítomny dvě fáze, např. krystaly a tavenina, lze měnit jen jednu proměnnou, např. teplotu nebo složení [25, 26].

V případě tří fází, např. tavenina a dva druhy krystalů, nemá soustava žádný stupeň volnosti. Tyto tři zmíněné fáze mohou vedle sebe existovat jen při určité teplotě a určitém složení. Změna teploty vede nezbytně ke změně počtu fází. Gibbsovo pravidlo informuje pouze o počtu fází, neříká ovšem nic o jejich množství, složení nebo rozdělení.

## 4.3 Termodynamické věty a veličiny

### 4.3.1 I. Věta a entalpie

Termodynamika je založena na dvou hlavních větách, které se vzájemně doplňují. *První věta* vyjadřuje princip zachování energie. Podle něj se energie nemůže ztratit ani z čehokoliv vytvořit, takže její celková velikost je pro izolovanou soustavu časově neměnná a stálá. Přitom jeden druh energie může přecházet v energii jiného druhu. Celková energie soustavy se při stálém objemu označuje jako *vnitřní energie*  $U$ . Při stálém tlaku, což je u kovových soustav častější, jako *entalpie*  $H$ .

Vnitřní energie se může zvětšit o teplo přivedené z vnějšího prostředí, ale současně klesá o práci, kterou soustava vykoná. Můžeme pak psát:

$$U_2 - U_1 = Q - W = \Delta U \quad (6)$$

$$dU = \partial Q - \partial W \quad (7)$$

kde:  $\Delta U$  je změna vnitřní energie,  $Q$  je teplo a  $W$  je práce.

Při uvažování konstantního objemu se může měnit tlak, takže práce je vyjádřena vztahem  $V \cdot dp$ . Výraz (6) je pak matematickým vyjádřením **I. věty termodynamické** v diferenciálním tvaru. Výraz  $dU$  je úplný diferenciál funkce stavu, která je závislá pouze na veličinách určujících stav a naopak nezávislá na způsobu, jakým se do tohoto stavu dostala. Je proto vnitřní stavovou funkcí.

Naproti tomu výrazy  $\partial Q$  a  $\partial W$  značí teplo, resp. mechanickou energii dodanou soustavě z vnějšku prací určitých sil. Jsou to diferenciály neúplné, proto jejich velikost závisí na způsobu přechodu ze stavu počátečního do konečného.

U tuhých látek jsou v popředí zájmu změny za konstantního tlaku, při nichž se všechna práce  $W$  využije na změnu objemu. Při změně objemu  $dV$  se vykoná práce  $p \cdot dV$ . Pokud vycházíme ze vztahu  $dQ = dU + p \cdot dV$  a za předpokladu, že platí  $p \cdot dV = d(p \cdot V)$ , pro konstantní tlak je [25]:

$$dU + d(p \cdot V) = d(U + p \cdot V) \quad (8)$$

Výraz  $(U + p \cdot V)$  je složen ze stavových veličin a je proto také stavovou veličinou, kterou označujeme jako **entalpii soustavy  $H$** . Platí zde tedy, že  $dQ_p$  za konstantního tlaku se rovná  $dH$  a v případě konečné změny soustavy  $Q_p = \Delta H$ . Takto vyměřené teplo s okolím za konstantního tlaku se rovná změně entalpie soustavy. V případě chemických reakcí mluvíme o reakčním teple, které obvykle znamená  $Q_p$ , protože převážná většina reakcí probíhá při konstantním tlaku. Při uvažování tohoto předpokladu se pojmem „reakční teplo“  $Q_p$  rozumí změna entalpie  $\Delta H$ , která chemické reakce, popřípadě i některé fyzikální děje při konstantním tlaku provází. Děje, při kterých soustava přijímá teplo z okolí a  $Q_p > 0$ , jsou ději, resp. reakcemi *endotermickými*. Jestliže soustava teplo vydává a  $Q_p < 0$ , jde o děje *exotermické*.

### 4.3.2 II. Věta a entropie

I když teplo a práce představují ekvivalentní formy energie, nelze je zcela zaměnit. Podle **II. věty termodynamické** nelze teplo beze zbytku přeměnit na práci, naopak přeměna práce v teplo je možná bez zvláštních omezení. Podmínky omezující přeměnu tepla v práci jsou určeny tzv. *kruhovým Carnotovým cyklem*. Libovolný kruhový děj lze vyjádřit jako součet elementárních Carnotových cyklů, při nichž se vyměňují jen elementární množství tepla  $dQ$ . Pro vratný kruhový děj pak platí:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (9)$$

kde funkce  $dQ/T$  je úplný diferenciál určité **funkce  $S$**  stavových proměnných, kterou označujeme jako **entropii soustavy**.

Pokud není daný děj vratný, neplatí vztah  $dS = 0$ , ale probíhající děj je spojen s růstem entropie a zastaví se až poté, co soustava dosáhne rovnováhy, při které je hodnota entropie maximální. Současně je pak splněna podmínka  $dS = 0$  a  $d^2S < 0$ . Absolutní hodnota entropie je dána II. větou termodynamickou, podle které je entropie všech látek při  $0 \text{ K} = 0$  [25].

Pro popis rovnováhy metalurgických reakcí se používají i další stavové funkce, vztažené na jiné nezávislé proměnné. Pokud vyjádříme práci pomocí změny entropie:

$$\partial W = dU - T \cdot dS \quad (10)$$

představuje rozdíl  $U - T \cdot S$  novou termodynamickou funkcí označenou jako **volná energie  $F$** . Její hodnota  $dF$  je úplný diferenciál a představuje práci, kterou soustava vykoná při vratném ději za konstantního objemu a konstantní teplotě. Všechna vnitřní energie soustavy se v práci nepřeměňuje, část vnitřní energie daná výrazem  $T \cdot S$  je energií vázanou na existenci

soustavy. Je to energie pohybu atomů nebo molekul a potenciální energie, kterou nelze na práci využít. S rostoucí teplotou roste i složka vázané energie.

Z uvedených vztahů tedy vyplývá, že v soustavách o konstantních hodnotách teploty a objemu mohou probíhat samovolně pouze děje spojené s úbytkem volné energie.

Podobně lze zavést další stavovou veličinu  $G$ , určenou výrazem  $G = H - T \cdot S$ , kterou nazýváme *volná entalpie*. V praxi se lze setkat i s označením Gibbsova funkce. Mezi volnou energií a volnou entalpií platí vztah:

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S = F + p \cdot V \quad (11)$$

Pokud lze změnu objemu  $\Delta V$  zanedbat, což je možné u kapalných a tuhých kovových materiálů, je  $\Delta G \approx \Delta F$ . Změna volné entalpie se pak rovná práci, kterou soustava vykoná při vratném ději za konstantního tlaku  $p$  a teploty  $T$ . Jako u volné energie pak platí, že se při vratném ději (za konstantní  $T$  a  $p$ ) volná entalpie nemění, při nevratném ději pak klesá až do minimální hodnoty. Veličiny  $U$ ,  $H$ ,  $F$  a  $G$  se někdy také nazývají termodynamickými potenciály a jsou funkcemi vždy dvou ze čtyř proměnných veličin  $T$ ,  $S$ ,  $V$  a  $p$ . Lze je odvodit transformací úplného diferenciálu pro energii, Tab 4.

Tab. 4: Termodynamické potenciály [25]

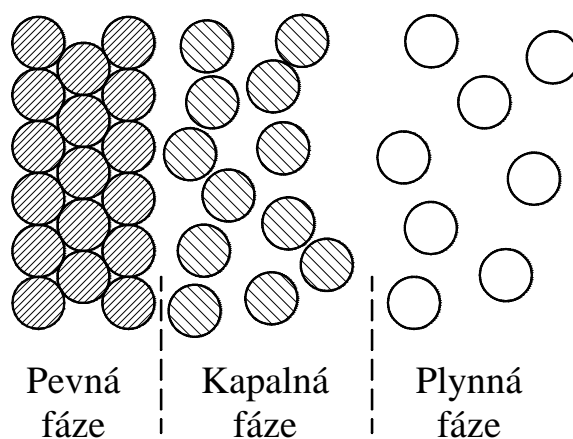
Název funkce	Symbol (proměnné)	Definice	Diferenciální funkce
Vnitřní energie	$U(S, V)$	-	$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$
Entalpie	$H(S, p)$	$H = U + p \cdot V$	$dH = T \cdot dS - V \cdot dp$
Volná energie	$F(T, V)$	$F = U - T \cdot S$	$dF = S \cdot dT - p \cdot dV$
Volná entalpie	$G(T, p)$	$G = H - T \cdot S$	$dG = S \cdot dT - V \cdot dp$

## 5 Fáze a fázové přeměny v kovech

### 5.1 Kovy a slitiny v kapalném stavu

Slitiny vznikají vzájemným smísením několika kovů, které zaručují dosažení co nejvýhodnějších vlastností pro jejich využití v technické praxi. V takovéto kovové soustavě se obvykle nachází několik fází, které se vzájemně liší krystalovou strukturou. Každá fáze i směr fází se vyskytuje v určitém omezeném intervalu koncentrací a teplot. V této soustavě pak vyznačujeme existenční oblasti fází i jejich směsí v takzvaném rovnovážném diagramu, viz. Obr. 1-3.

Naprostá většina slitin tvoří v kapalném stavu homogenní fázi. Pouze ve výjimečných případech se složky slitiny v kapalném stavu buď vůbec nemísí, nebo vykazují omezenou vzájemnou rozpustnost, takže tvoří dvě kapalné fáze (např. soustava Cu-Pb nebo Fe-Pb). Kovy a slitiny v kapalném stavu mají určitý stupeň pravidelného uspořádání atomů. Každý atom je pak obklopen určitým počtem sousedních atomů, které se v závislosti na teplotě kovu nacházejí ve větších vzdálenostech, než odpovídá mřížkovému parametru tuhého kovu. Sousedství jednotlivých atomů je díky intenzivnímu tepelnému pohybu atomů proměnlivé. Jejich střední vzdálenost se však statisticky nemění. Kapalná fáze má určitou symetrii atomů na krátkou vzdálenost, díky čemuž se blíží více struktuře tuhého stavu než stavu plynného. Pro popis kapalné fáze bylo vysloveno několik představ, ovšem jako nejpřijatelnější se jeví teorie volných objemů v kapalném kovu daných podstatně volnějším uložením atomů díky přítomným vakancím. Velmi zjednodušená představa o struktuře pevného, kapalného a plynného kovu je uvedena na Obr. 6.



Obr. 6.: Jednoduché schéma uspořádání atomů v pevném, kapalném a plynném stavu [25]

Při roztavení kovu se průměrné vzájemné vzdálenosti atomů zvětšují. Tím se objem téměř u všech kovů zvětšuje. Výjimku tvoří pouze cín, bismut, germanium, galium a křemík. Jsou to kovy, jež mají značný podíl kovalentní vazby a u nichž se tato vazba uplatňuje i v kapalném stavu.

Při roztavení kovu se obvykle mění všechny jeho vlastnosti skokem. Nejvýznamnější je změna kritického skluzového napětí a viskozity. Viskozita se může zmenšit až o 20 řádů, což zajišťuje dobrou schopnost kovů k odlévání do forem. Velice výrazná je také změna koeficientu difúze, který může být až o 5 řádů vyšší než v tuhém stavu [25].

## 5.2 Fáze v tuhých kovech a slitinách

V kovech i slitinách lze obvykle najít řadu fází, které se od sebe velmi často výrazně liší mechanickými, fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Vznikají nejen mezi kovy navzájem, ale mohou je vytvářet i slitiny kovů s nekovy. Pro posouzení a rozdělení kovových fází je významný druh vazeb, které se v jednotlivých fázích uplatňují. U tuhých roztoků je to převážně vazba kovová, zatímco u intermediálních fází je různý podíl vazby kovalentní.

Fáze přítomné ve slitinách obvykle dělíme do těchto skupin:

- tuhé roztoky neuspořádané
- tuhé roztoky uspořádané
- elektronové sloučeniny
- intersticiální sloučeniny
- fáze Lavesovy
- fáze  $\sigma$

Krom těchto uvedených fází se ve struktuře slitin mohou vyskytovat ještě další fáze jako například  $\chi$ ,  $\epsilon$  a podobně. Vyskytují se obvykle v určité koncentrační a teplotní oblasti a mají význam zejména pro vysokolegované slitiny železa nebo pro jiné speciální slitiny [25].

### 5.2.1 Tuhé roztoky

Tyto roztoky vytvářejí krystaly, v nichž jsou přítomny částice obou kovů, základního i přídatného, z nichž byl roztok vytvořen – jsou rozpuštěny v tuhém stavu. Krystalová mřížka zůstává stejná jako u základního kovu. Podmínky a rozsah rozpustnosti je pak dán zejména typem mřížek obou kovů a velikostním faktorem. Podle způsobu uložení atomů přísady v mřížce základního kovu rozlišujeme dva typy tuhých roztoků. Pokud atom přísady zaujme místo v uzlové poloze mřížky základního kovu, mluvíme o tuhém roztoku substitučním. Pokud atom přísady obsadí volné místo mezi atomy základního kovu, dostáváme tuhý roztok intersticiální.

#### 5.2.1.1 Substituční tuhé roztoky

U tohoto typu roztoku atomy přísady náhodně nahrazují v uzlových polohách krystalové mřížky atomy základního kovu. Pokud je možná záměna všech atomů základní mřížky, mluvíme o neomezené rozpustnosti přísady v tuhém stavu. Pokud je mřížka schopna přijmout pouze určité omezené množství atomů přísady, mluvíme o omezené rozpustnosti tuhého roztoku. Maximální obsah rozpuštěné přísady se pak označuje jako mez rozpustnosti. Její hodnota je silně závislá na teplotě.

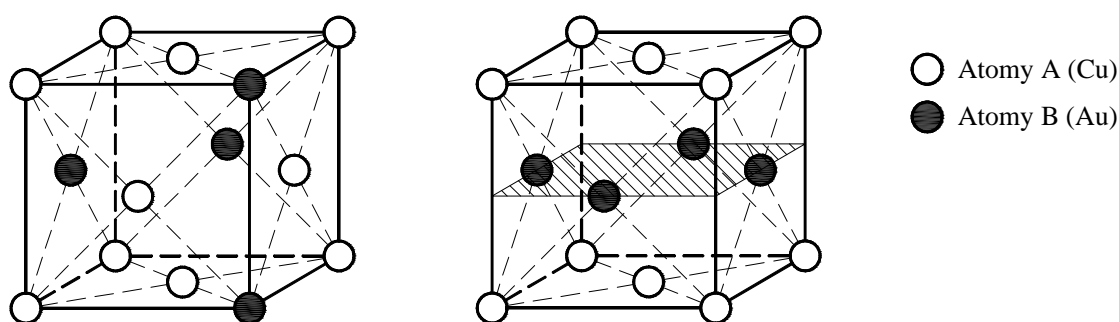
Mřížkové parametry substitučního tuhého roztoku se poněkud mění s rostoucím množstvím přísady. Obvykle platí zásady, že parametry rostou, pokud je atom přísady větší než atom základního kovu a naopak. Určité výjimky z tohoto pravidla tvoří například slitiny Au-Ag [26].

Pro vznik tuhého substitučního roztoku platí pravidla, která formuloval Hume-Rothery. Hlavními faktory jsou:

1. *Velikostní faktor*, tj. poměr poloměrů atomů přísadového a základního prvku ( $r_p$ :  $r_z$ ). Čím je rozdíl  $\Delta r$  větší, tím je rozpustnost menší a při rozdílu větším než  $\pm 15\%$  je vznik tuhého roztoku nepravděpodobný.

2. *Elektrochemické chování obou prvků.* Čím je rozdíl v chemickém chování základního a přísadového prvku větší, tím obtížněji se roztok tvoří a mnohem snáze pak vznikají intermediální fáze [25, 26].
3. *Poměr počtu valenčních elektronů obou složek k počtu atomů.* Při jinak stejných podmínkách klesá rozpustnost prvku se stoupající valencí přísady.

Umístováním atomu přísady do mřížky základního kovu vznikají podle velikosti atomu místní pružné deformace mřížky s tahovou nebo tlakovou napjatostí a tím se zvětšuje její energie. V tuhých substitučních roztocích jsou prvky obvykle rozmístěny zcela nahodile. Takové tuhé roztoky jsou pak označovány jako neuspořádané. Za určitých okolností, zejména při nižších teplotách, se začnou atomy přísady uspořádávat a zaujímají v krystalu pravidelné polohy vzhledem k ostatním atomům základní buňky. Takový stav pak označujeme jako uspořádaný tuhý roztok, nebo nadmřížku. Tvorba tohoto roztoku je výraznější u slitin s jednoduchým poměrem počtu obou atomů, nejčastěji 1:1, nebo 3:1. Uspořádané tuhé roztoky mají menší hodnotu entropie a jsou díky tomu stabilnější. Schéma neuspořádaného a uspořádaného tuhého roztoku ukazuje Obr. 7.



Obr. 7.: Schéma neuspořádaného a uspořádaného tuhého roztoku Cu-Au [25]

### 5.2.1.2 Intersticiální tuhé roztoky

Tento typ roztoků vzniká díky rozmístění atomů s velice malým atomovým poloměrem do volných míst mezi atomy mřížky základního prvku. Protože takový prostor je poměrně malý, může se v něm umístit jen omezený počet atomů přísady, takže vznikající tuhý intersticiální roztok vykazuje vždy pouze omezenou rozpustnost. Podle Huma-Rotheryho může intersticiální tuhý roztok vznikat pouze tehdy, pokud je atomový poloměr přísady maximálně 0,59 poloměru základního prvku. Požadavku pak odpovídají například u slitin přechodových prvků jen vodík, dusík, uhlík, kyslík a bor. Substituční tuhé roztoky tak mají mnohem větší význam u slitin železa, než u neželezných kovů. Příkladem je pak tuhý roztok uhlíku v železe  $\gamma$ , zvaný austenit.

Mřížkový parametr se vlivem přítomnosti intersticiálu vždy zvětšuje. Tím v mřížce vznikají tlaková pnutí, která vedou ke zvýšení tvrdosti a meze kluzu materiálu. U složitějších slitin, jako jsou například oceli, může současně vznikat jak substituční, tak i intersticiální tuhý roztok.

### 5.2.1.3 Intermediální fáze

Ve slitinách, v nichž přísada tvoří intersticiální tuhý roztok nebo omezeně rozpustný substituční roztok, mohou zvětšením koncentrace přísady vzniknout nové fáze, které mají

samostatnou krystalovou strukturu a existují v určité koncentrační oblasti uvnitř rovnovážného diagramu. Označujeme je pak jako fáze intermediální. Převážná většina intermediálních fází má povahu chemických sloučenin. Pak mluvíme o intermetalických fázích. Jsou obvykle tvrdé a křehké, mají přesný bod tání, který je současně s tvorným teplem mírou jejich stálosti. Mohou vznikat přeměnou tuhých roztoků stejného složení jako například fáze  $\sigma$  v soustavě Fe-Cr, dále rozpadem tuhých roztoků (například ve slitinách Al-Cu), reakcí peritektického typu mezi taveninou a tuhými fázemi, nebo přímo krystalizací z taveniny.

Intermediální fáze mají vlastní krystalovou strukturu odlišnou od struktury jednotlivých složek. Chemické složení intermediálních fází je velmi zřídka stechiometrické. Častěji se lze setkat s určitou koncentrační oblastí, která nezasahuje do oblasti čisté složky a v ní pak tyto fáze existují [26].

Podle podmínek vzniku – energie elektronů, charakter vazby, velikostní faktor a další se rozdělují na:

1. *elektrochemické nebo valenční sloučeniny*
2. *elektronové sloučeniny*
3. *intersticiální sloučeniny a Lavesovy fáze*, u nichž je rozhodující velikostní faktor
4. *fáze přítomné ve slitinách přechodných prvků*

- *Elektrochemické valenční sloučeniny*

Vznikají mezi silně elektropozitivními a silně elektronegativními prvky. Lze je vyjádřit jednoduchým chemickým vzorcem typu AB, nebo AB<sub>2</sub>. Existují buď jako sloučeniny konstantního složení, nebo v poměrně úzkém koncentračním rozmezí. Mnohé mají vysokou teplotu tání.

- *Elektronové sloučeniny*

Kovové fáze tvořící takzvané sekundární tuhé roztoky, to jest tuhé roztoky, které nenavazují na čisté složky, se vyskytují v širším koncentračním rozmezí. Jejich složení je charakterizováno konstantním poměrem počtu valenčních elektronů  $e$  k počtu atomů  $n$ , to je elektronovou koncentrací, a to v poměrech 3:2, 21:13, 7:4. Tvoří je přechodné prvky s dvěma až pěti valenčními elektrony jako jsou Be, Mg, Zn, Cd, Al, Si, Gd, Sn, As a Sb. Elektronové sloučeniny se často vyskytují jako neuspořádané při vyšších teplotách a jako uspořádané při teplotách nižších.

- *Intersticiální sloučeniny – fáze řídicí se velikostním faktorem*

Vznikají podobně jako intersticiální tuhé roztoky mezi prvky se značně odlišným atomovým poloměrem. Tvoří je přechodové prvky s prvky: C, N, H a B. Běžně se označují jako karbidy, nitridy, hydridy a boridy. Nekomový prvek je umístěn ve volných prostorách krystalové mřížky přechodového kovu. Pokud je poměr atomových poloměrů přísady a základního kovu  $r_p$ :  $r_z < 0,59$ , mají sloučeniny jednoduchou strukturu, kterou lze vyjádřit vzorcem M<sub>4</sub>X, M<sub>2</sub>X, MX a MX<sub>2</sub>, kde M značí kov a X nekov. Při poměru  $r_p$ :  $r_z > 0,59$  vzniká komplikovanější struktura, často se značným počtem atomů v základní buňce. Příkladem může být slitina Fe-C, kde  $r_p$ :  $r_z = 0,63$  a vzniká fáze Fe<sub>3</sub>C – cementit [25].

Velikostní faktor je významný i pro další skupinu – *Lavesovy fáze*. Ty vznikají tehdy, pokud se liší atomové poloměry složek přibližně o 22,5 %. V takovém případě se mohou atomy velmi těsně uspořádat a mají vyšší koordinační číslo, než u těsně uspořádané krychlové soustavy. Fáze lze vyjádřit obecným vzorcem AB<sub>2</sub>.

- *Fáze  $\sigma$*

Mezi přechodovými kovy s velmi malým rozdílem atomových poloměrů může vzniknout i fáze označovaná  $\sigma$ . Existuje v poměrně široké koncentrační oblasti a má většinou komplikovanou strukturu s velkým počtem atomů v základní buňce. Příkladem je fáze  $\sigma$  ve slitinách železa a chrómu. Fáze je stabilní při nižších teplotách, ohřevem nad určitou teplotu se mění v tuhý roztok. Přeměna je reverzibilní. Vznik takové fáze je doprovázen zvýšením tvrdosti a křehkosti [25].

## 5.3 Fázové transformace

Fázové přeměny (transformace) se projevují snahou soustavy dosáhnout, nebo se alespoň přiblížit stavu, který má nejmenší hodnotu volné entalpie (Gibbsovy energie). Uskutečňují se tehdy, pokud na rovnovážnou heterogenní soustavu působí vnější síly (zejména teplota, tlak a elektrické a magnetické pole), přičemž dojde k ustavení nové termodynamické rovnováhy tím, že k vyrovnání chemických potenciálů přejde část hmoty z jedné fáze do druhé.

Uvažujeme-li nejjednodušší případ – čistý kov, což představuje soustavu s jednou složkou, se za konstantního tlaku se zvyšováním teploty mění tuhé skupenství v kapalné a dále v plynné. U polymorfních kovů se objevují v tuhém stavu další, takzvané polymorfní přeměny jedné modifikace v druhou. Jednotlivá skupenství a strukturní stavy se odlišují rozdíly v uspořádání a ve volnosti pohybu atomů. U slitin mohou být poměry komplikovány navíc ještě změnami chemického složení.

Za technicky nejvýznamnější přeměny kovových soustav lze považovat hlavně krystalizaci a fázové přeměny v tuhém stavu. Na převážnou většinu přeměn má vliv difúze. Ta pak má rozhodující podíl i na dalších technicky významných pochodech, jako je například chemicko-tepelné zpracování, spékání kovových prášků, creep, oxidace, atd.

### 5.3.1 Difúze

Jako difúze je označován děj, při němž jsou atomy nebo ionty přesouvány na vzdálenost větší, než je vzdálenost meziatomová.

Historicky byla difúze nejdříve pozorována v tekutinách, to je v plynech a kapalinách. I když je difúze v tuhém stavu využívána prakticky celá staletí, je předmětem studia poměrně krátkou dobu. O tuhém skupenství dlouho převládalo mínění vyjádřené větou „Corpora non agunt nisi fluida“<sup>\*</sup>). Pochybnost o této poučce vyslovil teprve Gay-Lussac a později Roberts-Austen uvedl ve své práci [28], že Faraday již roku 1820 pozoroval tvorbu slitiny ze dvou kovů, které byly v tuhém stavu. Takovýto děj může probíhat pouze difúzním způsobem.

Mnohé pokusy vedly závěru, že příčinou difúzních pochodů je vyrovnávání rozdílů chemické koncentrace. Obecnější rozbor však ukázal, že příčinou difúzních pochodů není gradient koncentrace, ale gradient chemického potenciálu.

Zprávy o pozorování difúze v tuhém stavu se začínají v literatuře objevovat až v 80. letech 19. století. V dnešní době se difúze v tuhém stavu studuje velmi intenzivně, protože má velký význam pro základní i aplikovaný výzkum.

---

<sup>\*</sup>) Tělesa spolu nereagují, nejsou-li tekutá



### 5.3.1.1 Fickovy zákony

Pro vysvětlení použijeme vzorek válcového tvaru vyrobený z určité slitiny a budeme předpokládat, že koncentrace jisté složky je v různých rovinách kolmých k ose vzorku různá. Pokud však vzorek zahřejeme na vhodnou teplotu, začnou se rozdíly v koncentraci vyrovnávat. Ve vzorku vznikne proud atomů uvažované složky, který míří na jednu stranu a proud ostatních atomů, mířící na opačnou stranu [26].

Pro tok atomů  $J_A$  prvku  $A$  v čase  $t$  a ve směru  $x$  jednotkovou plochou kolmou na směr toku při koncentračním gradientu  $\partial c_A / \partial x$  platí:

$$J_A = -D_A \cdot \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_t \quad (12)$$

Toto je matematické vyjádření **I. Fickova zákona**. Koeficient úměrnosti  $D_A$  se nazývá koeficient difúze a udává se většinou v  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Potvrzuje, že tok se zmenšuje až k nule, jestliže není ve směru  $x$  rozdíl koncentrace látky  $A$ . Platnost vztahu (12) je omezena předpokladem, že  $D_A$  nezávisí na koncentraci, na poloze a vzdálenosti, nepřihlíží se k poruchám v materiálu, gradientu potenciálu, teploty, napětí apod.

Z podmínky zachování celkového množství atomů a molekul difundující látky  $A$  lze vyjádřit i časovou změnu koncentrace ve zvoleném místě v ploše pomocí **II. Fickova zákona**.

Ve směru osy  $x$  pak platí:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (13)$$

a podobně toto platí i v osách ostatních souřadnic. Vyjádření II. Fickova zákona je známější pro případ, že  $D$  nezávisí na poloze atomů v mřížce a jeho vztahu k difundujícímu směru a není funkcí koncentrace [25, 26]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (14)$$

Řešení této rovnice bylo publikováno pro velké množství různých kombinací počátečních i okrajových podmínek, pro válcové, pravoúhlé i sférické souřadnice. Obecné řešení pro nekonečné vzorky bylo doplněno řešením pro konečné rozměry. Dále byly sestaveny pomocné tabulky a grafy pro vyhodnocování experimentu. Dráha difundujícího prvku za dobu  $t$  je úměrná  $\sqrt{D \cdot t}$ .

### 5.3.1.2 Difúze v kovech a jednofázových slitinách

Difúzi lze rozdělit do několika skupin. Pokud studujeme pronikání radioizotopů prvku naneseného na připravený povrch stejného kovu, mluvíme o samodifúzi. Stejně pak označujeme i difúzi některého prvku, který je součástí dané jednofázové slitiny. Difúzi jiného prvku označujeme jako heterodifúzi [25].

Pro matematické vyjádření hodnoty difúzního koeficientu  $D$  lze vyjít z pravděpodobnosti přeskočení atomu za jednotku času. Ta závisí na tom, zda energie atomu je dostatečně velká, aby překonala vazební síly atomu k sousedním atomům, ale současně je nutné, aby v sousedním uzlovém bodě bylo volné místo pro umístění atomu, tedy vakance.

Teplotní závislost difúzního součinitele je vyjádřena Arrheniovým vztahem:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R \cdot T}\right) \quad (15)$$

kde:  $D_0$  je konstanta;  $E_D$  – aktivační energie (entalpie) difúze;  $T$  – termodynamická teplota;  $R$  - univerzální plynová konstanta.

Aktivační entalpie difúze je dána součtem energie pro vznik a pohyb vakancí. Proto se někdy nazývá entropickým členem. Pro odhad hodnot aktivační entalpie difúze byla vypracována řada přibližných empirických vztahů, nejběžnější z nich jsou například  $E_D = 0,12 \cdot T_m$  ( $E_D \approx kJ$ ) (pro kovy s kubickou, prostorově středěnou mřížkou).

Odvození hodnot aktivační entalpie difúze zdůrazňuje význam vakancí a jejich vlastností pro difúzi v kovech a slitinách. Znamená to také, že difúze bude snadnější při větší koncentraci vakancí, tedy nejen při vyšší teplotě, ale i v přítomnosti nadbytečných vakancí vzniklých například rychlým ochlazením z vyšších teplot. Podobně i hranice zrn vytvářejí místa, která difúzi urychlují, protože aktivační entalpie difúze je na hranicích zrn asi 2/3 hodnoty entalpie pro objemovou difúzi v mřížce kovu. To je důležité hlavně při nižších teplotách, protože hranice mohou ovlivnit koncentraci difundujících prvků ve svém okolí. Naproti tomu dislokace a vrstevné chyby mají na difúzi poměrně malý vliv, stejně jako změna tlaku. Aktivační entalpie difúze intersticiálních prvků je významně menší než u substitučních, protože není nutné vytvářet volná místa pro přeskok atomů, intersticiální polohy jsou volné.

Ze základních vztahů pro difúzi vyplývá, že aktivační entalpie difúze je na teplotě nezávislá. V některých případech, zejména u kovů s polymorfní přeměnou, jsou však rozdílné hodnoty aktivační entalpie pro jednotlivé fáze v rozsahu teplot jejich stability.

U tuhých roztoků s neomezenou rozpustností je snahou určit obecné vztahy, které by umožňovaly vypočítat difúzní charakteristiky, například prvku  $A$  v tuhém roztoku dvou kovů  $A$ - $B$  pomocí koeficientu samodifúze  $D_A^A$ , popřípadě heterodifúzi kovu  $A$  do kovu  $B$ ,  $D_B^A$ . Z řady experimentálních výsledků byl ověřen vztah:

$$\log D_{AB}^A = \log D_A^B + x_B \cdot (\log D_B^A - \log D_A^A) \quad (16)$$

kde:  $x_B$  je poměrné množství prvku  $B$  ve slitině  $A$ - $B$ .

Podobně pak lze odvodit vztahy pro předexponenciální (frekvenční) faktor i koncentrační závislost aktivační entalpie difúze prvku  $A$  do tuhého roztoku  $A$ - $B$ . U tuhých roztoků s omezenou rozpustností lze použít takové vztahy jen pro oblast malých koncentrací. Difunduje-li prvek  $B$  do kovu  $A$ , liší se podmínky difúze vlivem různé valence i rozdílných velikostí iontů obou kovů. To se musí zákonitě projevit změnou entropického členu i aktivační entalpie. Pro aktivační entalpii difúze prvku  $A$  do  $B$  ( $\Delta H_B^A$ ) byl odvozen vztah:

$$\Delta H_B^A = \Delta H_A^A + K_1 \cdot (Z_A - Z_B) + K_2 \ln \frac{v_A}{v_B} \quad (17)$$

kde:  $Z_A, Z_B$  jsou valence iontů základních kovů, případně příměsí;  $v_A, v_B$  - atomové objemy prvku  $A$ , popřípadě  $B$ ;  $K_1, K_2$  - konstanty určené z experimentů.

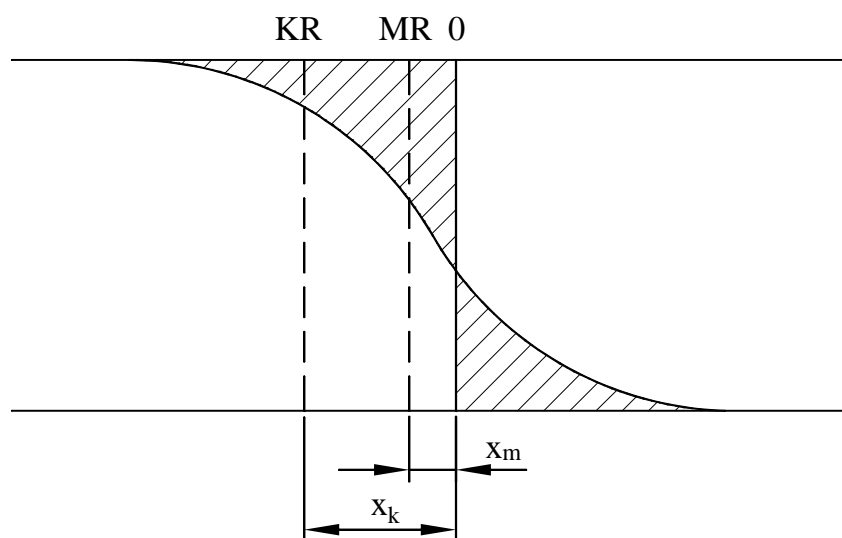
Podmínky pro difúzi ve velmi zředěném tuhém roztoku lze řešit také tak, že objem materiálu rozdělíme na oblasti, kde mřížka není porušena atomy příměsí (tam platí koeficient samodifúze  $D_A$ ) a na objemy, kde se difúze mění vlivem přítomnosti atomu příměsí a

koeficient samodifúze má hodnotu  $D_B$ . Pro malou koncentraci prvku  $B$  se koeficienty  $D_{AB}$  a  $D_A$  liší nejvýše o jeden řád.

### 5.3.1.3 Difúze ve složitých slitinách

V praxi jsou velmi časté případy difúze ve dvou soustavách, které se od sebe liší svým složením. Takové podmínky nazýváme vzájemnou nebo chemickou difúzí. Obecně difúze prvku  $A$  do  $B$  a naopak může probíhat jen tehdy, pokud tvoří oba prvky tuhé roztoky. V mechanické směsi dvou fází difúze neprobíhá.

Při spojení dvou kovů  $A$  a  $B$  difunduje prvek  $A$  do kovu  $B$  jinou rychlostí než prvek  $B$  do kovu  $A$ . Rozdíl obou difúzních toků se musí vyrovnat tokem vakancí, což však znamená posunutí původní roviny styku. Poprvé to experimentálně prokázal Kirkendall při studiu difúze mědi a zinku při spojení mědi a mosazi. Rovina původního styku byla označena molybdenovými drátky. Po dostatečně dlouhých ohřevech byl zjištěn posun molybdenových drátků v mosazi jako důsledek větší difúze zinku do mědi než do mosazi. Rovina označená molybdenovými drátky byla v oblasti určitého (konstantního) složení a s ním se v závislosti na době žíhání pohybovala. Rychlost pohybu byla úměrná rozdílu difúzních součinitelů obou prvků. Tato rovina rozděluje křivku koncentrace na dvě poloviny v poměru difúzních koeficientů  $D_A : D_B$  a nazývá se Kirkendalovou rovinou. Rovina, která rozděluje plochy stejně velké, se nazývá rovinou Mattanovou a slouží k výpočtu koeficientu vzájemné difúze, Obr. 8. Pohyb obou rovin je úměrný  $\sqrt{t}$  [25].



Obr. 8.: Rozdělení koncentrací při vzájemné difúzi

KR – Kirkendalova rovina, MR – Mattanova rovina

Ještě složitější podmínky jsou u ternárních a kvaternárních soustav nebo u běžných technických slitin, zejména pokud obsahují intersticiální prvky, jako například uhlík v legovaných ocelích. V místě styku ocelí s různým složením se může významně změnit chemický potenciál a difúze se uskuteční i proti koncentračnímu rozdílu s cílem vyrovnat chemické potenciály. Chemický potenciál  $\mu_A$  složky  $A$  vyjadřuje závislost volné entalpie dané složky na změně složení soustavy. Je to vlastně parciální molární volná entalpie  $G_A$ . Matematické vyjádření těchto případů vychází z termodynamiky nevratných dějů.

Absolutní aktivita složky  $A$ ,  $x_A$  je vázána s chemickým potenciálem stejné složky vztahem:

$$\mu_A = R \cdot T \cdot \ln x_A \quad (18)$$

#### 5.3.1.4 Difúze plynů v kovech

Difúze plynů v kovech je z technického hlediska velice důležitá. Úzce souvisí s propustností kovů pro plyny, o které byla napsána řada prací. Obšrný seznam těchto prací lze najít například v [30], [31] a [32]. Dojít k obecně platným závěrům je velmi složité a některé výsledky si často vzájemně odporují. Souvisí to s tím, že průchod plynů kovem je děj složený z několika pochodů, které se řídí různými zákony a podle podmínek pokusu může některý z těchto pochodů převládat. Nelze proto ztotožňovat pojem propustnosti a difúze plynů v kovech [26].

Difúze nějaké látky v kovu, který je v tuhém skupenství, nezávisí na tom, zda látka existuje vně kovu ve skupenství plynném nebo ne. Například difúze uhlíku a dusíku v železe jsou jevy, které probíhají zcela analogicky.

Reakce, které probíhají na povrchu kovu, jsou pro průchod plynu kovem také velmi důležité. Rovněž rozpustnost plynu v kovu hraje při průchodu plynu kovem velkou roli. Vedle studia difúze plynů v kovech byly učiněny pokusy o nalezení vztahů mezi touto difúzí, mezi rozpustností plynů v kovech a mezi schopností tvořit sloučeniny. Je předem zřejmé, že zcela obecná zákonitost vystihující tyto vztahy nemůže být nalezena, protože například halogeny tvoří s kovy sloučeniny, ale nejsou v kovech rozpustné, atd. Některé dílčí závěry však přece jen byly učiněny. Ukázalo se například, že dusík se může rozpouštět a difundovat pouze v tom kovu, se kterým tvoří nitridy, atd. Lze tedy říci, že studium difúze plynů v kovech je možné jen v souvislosti se studiem rozpustnosti.

### 5.3.2 Krystalizace kovů a slitin

Krystalizace obecně je přeměnou taveniny na tuhou fázi. Během ní probíhají dva základní děje:

- a) nukleace, neboli tvorba krystalizačního zárodku
- b) růst krystalů

#### 5.3.2.1 Nukleace

Nukleace je tvorba krystalizačních zárodků při poklesu teploty taveniny pod teplotu tuhnutí. Schopnost tvořit tyto zárodky je při teplotě tuhnutí nulová, ale s klesající teplotou stoupá až k určitému maximu, načež pak opět klesá k nule. Schopnost tvořit krystalizační zárodky se nazývá krystalizační schopnost a udává se počtem krystalizačních zárodků vytvořených v jednotce objemu za 1 s. Z toho vyplývá, že pro krystalizaci je nutné určité podchlazení, což je jev, při němž zůstává látka kapalnou i při snížení teploty pod teplotu krystalizace do doby, než začne nukleace. Tento rozdíl se nazývá hloubka přechlazení [27].

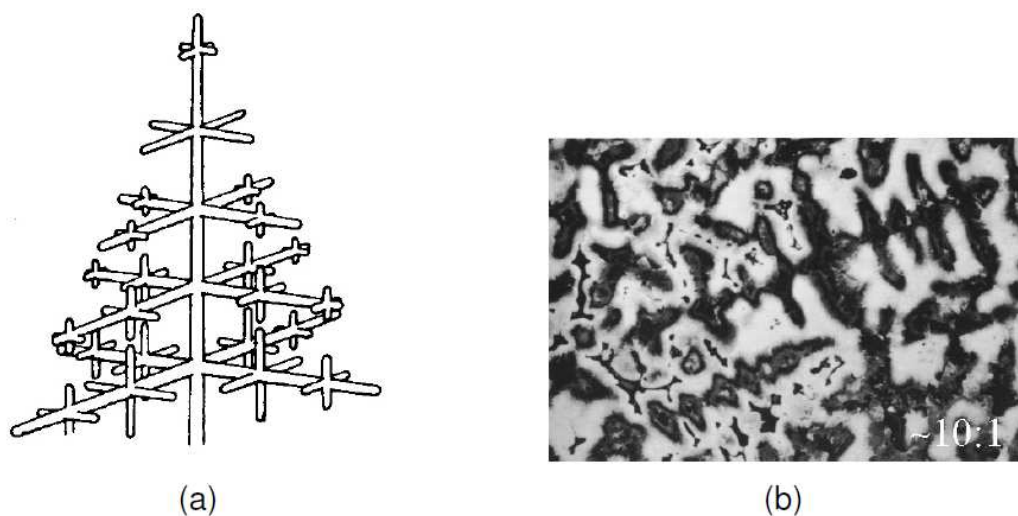
Krystalizační schopnost, krom hloubky přechlazení, závisí i na čistotě látky, protože čistá látka nemá dostatek tuhých nečistot, na kterých by se vytvořily krystalizační zárodky a které by vyvolaly krystalizační proces. Krystalizace kovů a jejich slitin téměř vždy začíná na tuhých cizích zárodcích, což je podstatou takzvané heterogenní nukleace. Cizí zárodky krom prvků jiných kovů mohou tvořit i nekovové vměstky, nebo i stěny formy, do níž je kov odlit. Heterogenní nukleace urychluje krystalizaci. Výjimečným případem je homogenní nukleace,

při níž krystaly rostou na zárodcích vlastního materiálu v celém objemu. Průběh krystalizace se znázorňuje graficky na křivce chladnutí, která představuje závislost změny teploty na čase [27].

### 5.3.2.2 Růst krystalů

Stádium nukleace je bezprostředně následováno růstem krystalů na stabilních zárodcích, a to už ve stavu přechlazení. Při růstu krystalů se uvolňuje latentní krystalizační teplo, čímž se rychlost chladnutí zpomaluje. Rychlost růstu krystalů z jednoho krystalizačního zárodka je dána lineární rychlostí růstu krystalů a udává se v délkové míře za 1 s. Při pomalém odvodu tepla rostou krystaly velmi pomalu a přitom se nová jádra nemohou tvořit, protože krystalizační schopnost je při teplotě tuhnutí nulová. Čím rychleji je teplo odváděno, tím rychlejší je růst krystalů, ovšem opět pouze po určitou mez. Každý kov má svoji maximální krystalizační rychlost. Maxima této rychlosti se dosahuje těsně pod teplotou tuhnutí, mnohem dříve než krystalizační schopnost dosáhne svého vrcholu [27].

Z krystalického zárodka krystal většinou neroste ve všech směrech rovnoměrně, Každý krystal vzniká stromečkovitě tak, že jeho hlavní (primární) osa roste ve zcela libovolném směru. Na této ose pak postupně vznikají sekundární a terciární osy, které vytvoří stromečkový, nebo kapradinový útvar označovaný jako dendrit, Obr. 9. Při růstu si jednotlivé dendrity začnou vzájemně překážet, čímž se vytvoří hranice krystalů. Vznikne tak primární – licí – krystalová struktura.

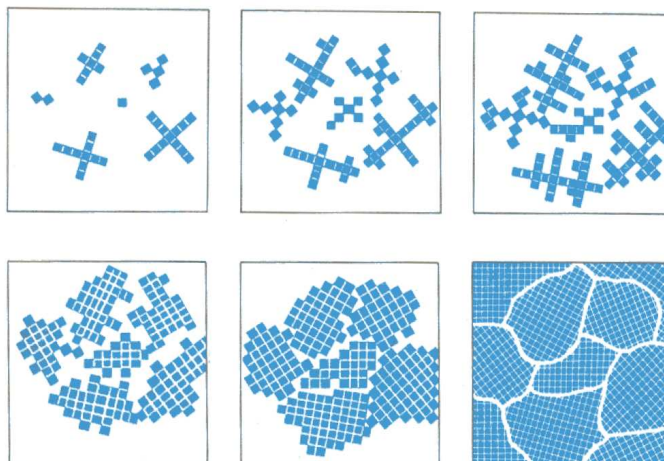


Obr. 9.: Dendrit, a) schématické znázornění, b) dendritická struktura odlitku [33]

Většina technických kovových materiálů má polykrystalickou strukturu. Polykrystalická struktura představuje seskupení velkého množství krystalů, které má své charakteristické vlastnosti. Tyto vlastnosti ovlivňují:

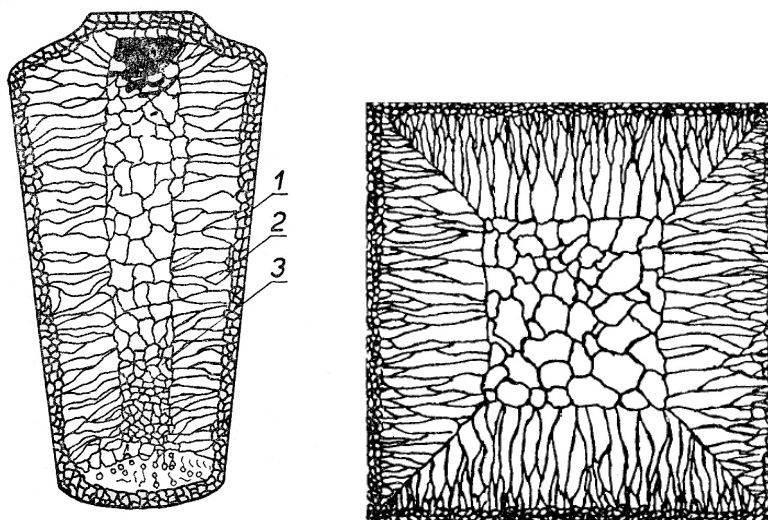
- druh kovu a počet nečistot
- velikost zrn, která je způsobena počtem vzniklých zárodků a rychlostí růstu krystalů. Čím vyšší je rychlost nukleace, tím jsou zrna krystalů menší a tím výhodnější jsou zejména mechanické i technologické vlastnosti
- tvar zrn, který vedle druhu kovového materiálu závisí i na podmínkách krystalizace, překrystalizace nebo tváření

Pokud chladne tavenina volně a ze všech stran rovnoměrně, vzniká pravidelná polyedrická struktura, to znamená, že na řezu metalografického výbrusu se tvar samostatného zrna jeví jako polygon. V ideálním stavu by na řezu struktura měla tvar šestiúhelníku, jako je stavěn včelí plást. Odvádí-li se teplo v některých směrech intenzivněji než v jiných, vznikají orientovaná zrna s takzvanou sloupkovou (kolumnární) strukturou, Obr. 11. Tyto struktury lze pozorovat při odlévání taveniny do kovových forem, takzvaných kokil, kde tavenina ztuhne v odlitek – ingot [27].



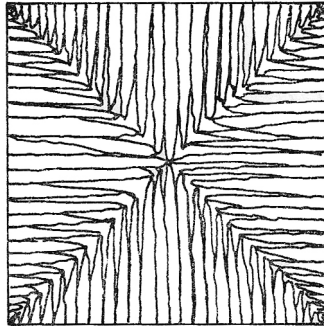
Obr. 10.: Schéma krystalizace [33]

Po odlití kovu do kokily nastane u stěn značné přechlazení taveniny a tím se vytvoří jemná struktura. Dále od stěny je již rychlost ochlazování nižší, ale stále dostatečně vysoká. Z vytvořených zrn rostou dovnitř taveniny jen ta zrna, která jsou nejpříznivěji orientována, to jest u nichž je jeden ze tří hlavních směrů kolmý k největšímu odvodu tepla, což je kolmo k povrchu ingotu. Vzniká tak kolumnární struktura, při níž v místech styku tyčkových krystalů má ingot nejmenší pevnost. Uvnitř ingotu, kde je ochlazování stále pomalejší, je již struktura polyedrická s nepravidelně orientovanými hrubými zrny. Rovnoměrné a jemné zrno se získá následným tvářením za tepla nebo dalším tepelným zpracováním, kdy se tvar dendritů výrazně změní na výhodnější strukturu.



Obr. 11.: Podélný a příčný řez ingotem – schéma struktury [26]

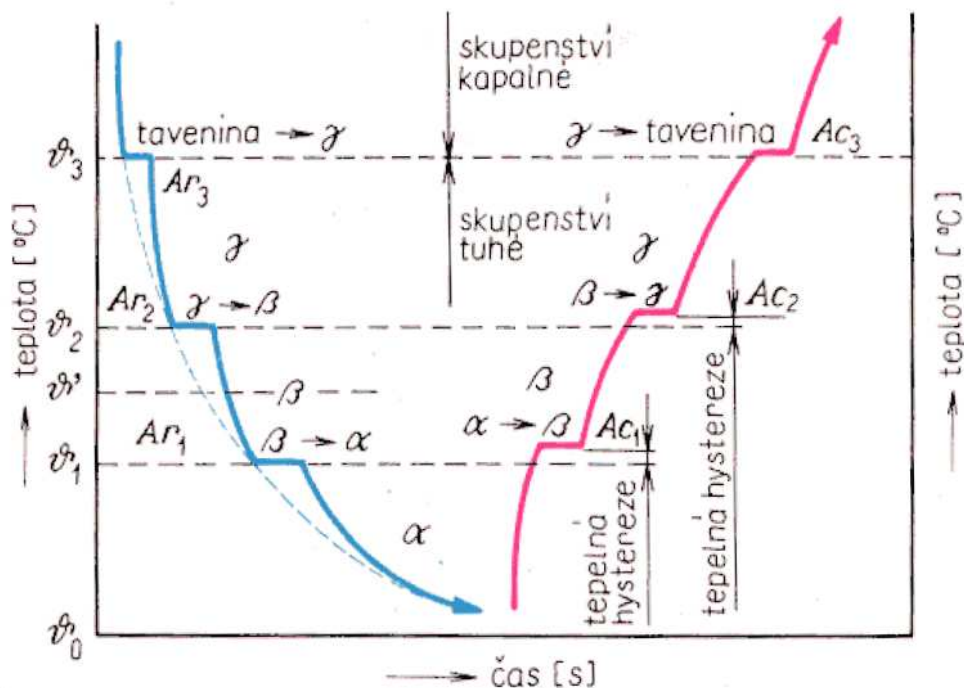
V případě, že by protáhlé dendritické útvary sahaly příliš hluboko, nebo by dokonce vyplnily celý průřez ingotu, dojde ke vzniku nevyhovující struktury, která by znemožnila další zpracování tvářením. Jev, kdy dendrity vyplní celý průřez ingotu, se nazývá transkrystalizace [27].



Obr. 12.: Schéma transkrystalizace [26]

### 5.3.2.3 Krystalizace čistých kovů

Termodynamická soustava čistého kovu obsahuje pouze jedinou složku. Přechod ze skupenství kapalného do tuhého se děje při konstantní teplotě a na křivce chladnutí se objeví jako takzvaná časová prodleva. Po dobu krystalizace existují současně při jedné teplotě dvě fáze – kapalná a pevná. Při ohřevu je to obdobné. Délka časové prodlevy závisí na fyzikálních vlastnostech roztavené látky (na velikosti skupenského tepla), na množství látky, a na rychlosti ochlazování – čím je rychlost vyšší, tím kratší je prodleva.



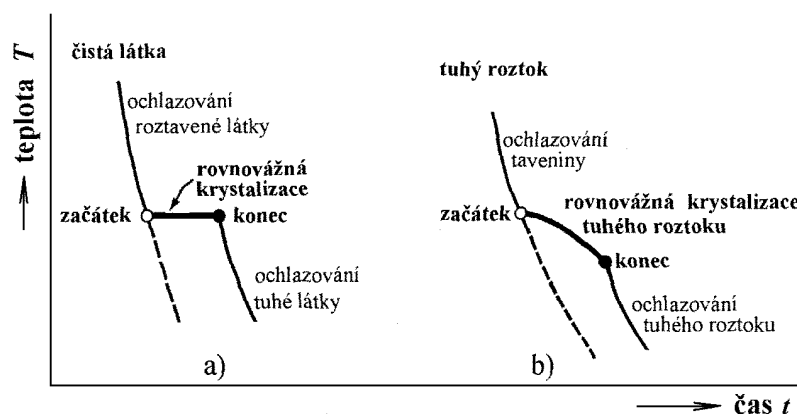
Obr. 13.: Křivka chladnutí a ohřevu polymorfního čistého kovu [33]

### 5.3.2.4 Krystalizace slitin

Schopnost vytvářet slitiny je jednou ze základních vlastností kovů. Slitiny jsou soustavy, u nichž se k základnímu prvku – kovu – záměrně přidávají kovové nebo nekovové prvky za účelem zajištění určitých vlastností, často velmi odlišných od základního kovu. Ty se mohou měnit zcela nečekaně. Například nikl i měď mají velmi dobrou elektrickou vodivost, ale jejich slitina v poměru 70 hmot. % Ni a 30 hmot. % Cu má vodivost 5x menší než Ni a 20x menší než Cu [27].

Cíleně přidávané prvky se nazývají legury. Prvky, které slitina obsahuje nechtěně a většinou jsou nežádoucí, se nazývají přímíšeniny nebo jednoduše nečistoty. Přímíšeniny vyskytující se u ocelí mohou mít i příznivé účinky, například zvyšují pevnost oceli, jiné zase působí na určité vlastnosti negativně.

Krystalizace slitin se od krystalizace čistých kovů příliš neliší. Zásadní rozdíl je v tom, že kromě slitin odpovídajících svým složením nonvariantním bodům (body bez stupňů volnosti) neprobíhá krystalizace při jedné teplotě, ale v rozmezí teplot, Obr. 14.



Obr. 14.: Schématické křivky chladnutí a) čistý kov, b) slitina [35]

### 5.3.3 Fázové přeměny v tuhém stavu

Tento druh přeměn je pro technickou praxi nesmírně důležitý. Jak u čistých kovů, tak u slitin, je s přeměnou v tuhém stavu spojena odpovídající změna struktury mající obvykle za následek i změnu vlastností u nové fáze, které lze následně náležitě využít. Přeměny v tuhém stavu jsou pak základem nejdůležitějších způsobů tepelného zpracování, kterými lze měnit vlastnosti slitin v širokém rozmezí a tím rozsah jejich použití podstatně rozšířit [26].

V porovnání s krystalizací jsou fázové přeměny v tuhém stavu podstatně složitější. Tvorba zárodků v tuhé fázi je obtížnější a výrazně se navíc projevuje vliv pravidelného rozmístění atomů v krystalové mřížce a zejména jejich defektů. Rovněž se může výrazně projevit teplotní závislost koeficientu difúze, která se za nízkých teplot stává málo účinnou. Podle teplotních podmínek přeměny vznikají často kromě rovnovážných stavů i stavy nerovnovážné, které průběh přeměny značně komplikují, ale často mají velký technický význam. Další komplikací při fázových změnách slitin je i nerovnovážné rozložení přísadových prvků. Prvky, které snižují povrchové napětí (povrchově aktivní, horofilní), mají snahu se koncentrovat na hranicích zrn a naopak prvky zvyšující povrchové napětí (povrchově neaktivní, horofobní) se koncentrují uvnitř zrna. Koncentrace povrchově aktivního prvku na hranicích vede dosti zásadně ke snížení rychlosti tvorby zárodků, ale může současně vytvářet příznivější flukтуаční podmínky pro nukleaci, pokud je vznikající fáze bohatá tímto prvkem. Koncentrační změny na hranicích mění také hodnotu povrchové energie zrn.



### 5.3.3.1 Významné typy fázových přeměn v tuhém stavu

Typy fázových přeměn v tuhém stavu lze dělit podle různých hledisek. Bezpochyby nejvýznamnější je mechanismus, podle nějž se přeměny rozdělují na difúzní a bezdifúzní. U bezdifúzních přeměn mění krystal strukturu prudce, což je v některých případech doprovázeno slyšitelným zvukem. Difúze je v průběhu přeměny bezvýznamná. Nejznámější a technicky nejvýznamnější je martenzitická přeměna u ocelí, podle níž se bezdifúzní fázové přeměny označují. Obecnější označení je fázové přeměny stříhové a přeměna martenzitická je potom zvláštním případem přeměny vznikající stříhovým mechanismem [26].

Difúzní fázové přeměny v tuhém stavu jsou dány postupným růstem nové fáze poměrně pomalým posuvem mezifázové hranice. Difúzním pohybem za pomoci tepelných kmitů jednotlivé atomy opouští původní strukturu a připojují se k nové. Zásadní rozdíl je tedy dán obdobím růstu. U difúzních přeměn je přesun atomů z oblasti jedné fáze do druhé difúzní pochod, zatímco u bezdifúzních probíhající rychlostí podstatně větší než je rychlost difúze, jde o stříhový mechanismus podobný pochodům během plastické deformace. U obou typů přeměn jde zřejmě o pohyb rozhraní obsahujícího řadu dislokací, podobných dislokacím při skluzu a dvojčatění. Při pohybu dislokace o jednu meziatomovou vzdálenost změní příslušný atom svou příslušnost k jedné fázi v příslušnost k fázi druhé.

Z praktických důvodů je vhodné při rozdělování fázových přeměn v tuhém stavu zohlednit nejen hledisko mechanismu vzniku, ale i další jako například základní příčinu přeměny a druh a počet fází před a po změně. U čistých kovů jsou fázové přeměny v tuhém stavu založeny na polymorfii. Za obvyklých podmínek je polymorfní přeměna difúzního typu, existují ovšem výjimky, například Li, Zr a Co, kde může probíhat stříhovým mechanismem. U slitin je za klíčové považováno chování fází mající charakter tuhého roztoku. Jako rozpad tuhého roztoku lze označit fázové přeměny, během nichž je původní homogenní stav nahrazen stavem heterogenním. Příčinou může být snížení rozpustnosti tuhého roztoku s klesající teplotou a pak se vedle původního tuhého roztoku při změně jeho složení objevuje nová, chemicky a krystalograficky odlišná fáze. Druhým významným případem je eutektoidní přeměna, kdy se z původní homogenní fáze současně vylučují dvě chemicky a krystalograficky odlišné fáze. Jako přeměnu tuhého roztoku můžeme označit fázovou přeměnu v tuhém stavu, kdy původní tuhý roztok je nahrazen novým tuhým roztokem. Chemické složení původní a nové fáze přitom zůstává stejné. Přeměna neuspořádaného tuhého roztoku v uspořádaný má difúzní charakter a její podstatou je změna rozložení atomů. Krystalograficky odlišná fáze vzniká hlavně v důsledku polymorfie buď difúzní přeměnou nebo stříhovou přeměnou bezdifúzní.

### 5.3.3.2 Rozpad tuhého roztoku

Jako rozpad tuhého roztoku označujeme přeměny difúzního charakteru při nichž z původní homogenní struktury vzniká struktura heterogenní, tedy struktura tvořená dvěma nebo více fázemi. Dva základní druhy tohoto typu přeměny jsou rozpad přesyceného tuhého roztoku při změně rozpustnosti a eutektoidní přeměna.

*Rozpad přesyceného tuhého roztoku při změně rozpustnosti* je jednou z nejdůležitějších fázových přeměn a v oblasti tuhé fáze má ze všech přeměn nejobecnější platnost i nejširší pole využití. Je základem tepelného zpracování – vytvrzování, kterým lze velice účinně měnit mechanické a magnetické vlastnosti nepolymorfních slitin, ovšem na druhou stranu je také příčinou nepříznivého poklesu tvárnosti, který se projevuje například při stárnutí ocelí.

Tuhý roztok se rozpadá, pokud se přesytí při změně teploty rozpuštěnou složkou. Změna rozpustnosti tuhého roztoku při změnách teploty je tedy základním předpokladem pro

možnost fázové přeměny. Poklesem teploty se tuhý roztok o původní koncentraci stává nestabilním, je přesycen přísadou, která se z něho vylučuje. Atomy přísady se přemisťují z krystalové mřížky tuhého roztoku a v souladu s rovnovážnými podmínkami dané soustavy vytváří buď samostatné krystaly čistého kovu, nebo společně s atomy základního kovu krystaly nového tuhého roztoku nebo chemické sloučeniny. Difúzí tedy vzniká nová fáze, která je stabilní vedle původního tuhého roztoku, jehož koncentrace se změnila na hodnotu odpovídající rovnovážnému stavu.

Vylučování nových krystalografických fází se označuje jako *precipitace*. Ta může probíhat jako takzvaná precipitace celková, kdy částice nové fáze  $\beta$  nukleují a rostou v přesyceném tuhém roztoku  $\alpha$ . Druhý případ je takzvaná buňková precipitace, která nastává při nukleaci a růstu buněk obvykle polokruhového tvaru, jež jsou tvořeny pravidelně rozloženými lamelami precipitátů  $\beta$  v ochuzeném tuhém roztoku  $\alpha$ . Třetí případ je precipitace s tvorbou Guinier-Prestonových zón. Je technicky nejvýznamnější vzhledem k tomu, že u některých soustav dochází k výraznému zvýšení tvrdosti a pevnosti [26].

V určitých případech lze rozpad přesyceného tuhého roztoku řídit tak, že roztok nedosahuje koncentrace blížící se rovnovážnému stavu (za současného vylučování fáze nové) během ochlazování z teplot nad křivkou změny rozpustnosti. Při vhodné rychlosti ochlazování pak lze potlačit fázové přeměny během ochlazování a tak zachovat tuhý roztok o původní koncentraci. Za normální teploty, na niž se zpravidla ochlazuje, je tento tuhý roztok přesycený a tedy v nerovnovážném stavu. Ve srovnání se segregací má precipitace výrazné zvláštní rysy. V důsledku omezené difúze se nová fáze nemůže vylučovat jen na hranicích zrn díky poměrně dlouhým difúzním drahám atomů přísady, kterou je daný tuhý roztok přesycen. Precipitace pak probíhá v celém prostoru zrna, i když i zde existují určité krystalické roviny, které jsou pro tvorbu krystalů nové fáze energeticky výhodnější. Velikost precipitujících částic je nepatrná a zároveň je disperze těchto částic (jejich rozměr a počet) tím větší, čím menší je difúzní schopnost atomů přísady při dané teplotě. Precipitace má za následek výrazné změny vlastností slitiny a díky tomu má v technické praxi velký význam. Je základem takzvaného vytvrzování, používaného zejména u nepolymorfních slitin pro zvýšení hodnot pevnosti a tvrdosti a také pro úpravu magnetických vlastností u magneticky tvrdých materiálů.

Jako *segregace* se označuje rozpad probíhající za podmínek blízkých rovnovážným, jehož důsledkem je přednostní vylučování nové fáze na hranicích zrn tuhého roztoku  $\alpha$ . Při překročení rovnovážné teploty nasycení tuhého roztoku při ochlazování se tuhý roztok stává přesyceným v celém svém objemu. Nejvýhodnější podmínky pro krystalizaci nové fáze jsou pak na hranicích zrn tuhého roztoku. Nepravidelnosti krystalové mřížky jsou zde největší, a proto i malé přechlazení může aktivovat krystalizaci nové fáze. Její růst je pak podpořen i tím, že difúze je po hranicích a povrchu zrn mnohem rychlejší než ve vlastním zrně. Segregace se obvykle projevuje značnou změnou vlastností. Houževnatost původní homogenní struktury se zhoršuje tím víc, čím křehčí je nová fáze a čím spjitěji je vyloučena.

*Widmannstättenova struktura* – v tomto případě probíhá rozpad roztoku odlišným způsobem. Při poklesu teploty se tuhý roztok silně přesytí a současně je difúze málo účinná pro přesun atomů přísady na hranice zrn a byla tak umožněna změna koncentrace na hodnotu odpovídající rovnovážnému stavu. Krystaly nové fáze se pak začínají vylučovat na určitých krystalických plochách nebo směrech krystalů původního tuhého roztoku. Takto vzniklá struktura se pak označuje jako Widmannstättenova. Nová fáze se přednostně vylučuje na rovinách, na nichž je největší mřížková příbuznost nové a původní fáze. Tyto plochy mohou nejnázne podnítit krystalizaci nové fáze. Orientace nové fáze a mřížky fáze původní jsou ve

vzájemném vztahu, a protože se nová fáze vylučuje pouze na zcela určitých plochách, jsou i jehlicovité nebo deskovité krystality nové fáze uspořádány s určitou geometrickou pravidelností [26].



Obr. 15.: Typická Widmannstättenova struktura pozorovaná v železném meteoritu

**Eutektoidní přeměna (rozpad)** nastává v případě difúzního rozpadu roztoku na dvě chemicky a krystalograficky odlišné fáze. Při této přeměně má rozhodující význam difúze, a proto je eutektoidní rozpad možný pouze za tak vysoké teploty, při níž je rychlost difúze dosti velká. V binární soustavě probíhá rozpad tuhého roztoku za konstantní teploty v eutektoidním bodě, v němž se tuhý roztok současně nasycuje oběma fázemi. Podle zákona fází zde není žádný stupeň volnosti, proto zde existují vedle sebe současně tři fáze.

Eutektoidní přeměna začíná za určitého přechlazení pod rovnovážnou eutektoidní teplotou a rozsah přechlazení je dán druhem slitiny a rychlostí ochlazování. Krystalizace obvykle zahájí ta nová fáze, jejíž mřížka je podobnější mřížce původního tuhého roztoku. Tato vedoucí fáze pak podpoří vznik druhé eutektoidní fáze, protože na stranách rostoucího krystalitu nové fáze se zbylý tuhý roztok přesytí složkou, jejíž koncentrace ve vedoucí fázi je malá. Růst krystalitů druhé eutektoidní fáze pak podnítí k růstu krystalické plochy krystalitů vedoucí fáze. Obdobným způsobem podnítí vytvořené lamelky druhé fáze krystalizaci vedoucí fáze ze zbylého tuhého roztoku a tímto způsobem pokračuje růst eutektoidu tvořeného střídajícími se lamelami obou fází. Lamely však rostou současně do délky difúzí atomů k jejich koncům, kterými zasahují do tuhého roztoku. Růst eutektoidu pokračuje tedy jednak vznikem nových lamel a také jejich prodlužováním až do úplného vymizení původního tuhého roztoku.

Eutektoidní rozpad byl studován velmi intenzivně u slitin železa, v nichž se označuje jako perlitická přeměna mající v technické praxi velký význam [26].

### 5.3.3.3 Martenzitická přeměna

Přeměna tuhého roztoku na roztok jiný za podmínek, kdy účinná difúze již není možná, se obvykle označuje jako martenzitická transformace, podle technicky nevýznamnější přeměny tohoto druhu, to je přeměny austenitu v martenzit. Protože jsou bezdifúzní přeměny vesměs charakteristické svým mechanismem, který má mnoho společného s deformací

krystalové mřížky účinkem stříhového napětí, jsou snahy je označovat jako stříhové přeměny [37]. Martenzitickou přeměnu lze pak považovat za zvláštní případ stříhové přeměny, jejímž produktem je martenzit, to jest metastabilní krystalová struktura tvořící se při rychlém ochlazování intersticiální slitiny stříhovým mechanismem [37].

Stříhové přeměny se ve své podstatě dosti podobají deformaci dvojčatěním (překlápěním), od kterých se však liší tím, že v překlopené oblasti se tvoří nová fáze a tudíž také vzniká mezifázové rozhraní. Stříhové přeměny, i když jsou doprovázeny stříhovou deformací v přeměněné oblasti, jsou obecnějším jevem než plastická deformace. Například nová fáze může mít jiný měrný objem než původní fáze, a proto musí docházet k dilataci. Společným znakem je skutečnost, že jak při plastické deformaci, tak i při přeměně mají původní i přeměněné oblasti stejné složení a jde tedy o bezdifúzní pochody. Růst přeměněných oblastí není difúzí omezen, jejich vazba na původní fázi je koherentní, a proto přeměna může postupovat velikou rychlostí srovnatelnou s rychlostí zvuku [26].

Ze strukturního hlediska mají produkty martenzitické přeměny u různých soustav málo společného. Jejich krystalové mřížky mohou být poměrně jednoduché i velmi složité. S výjimkou čistých kovů jsou to však vždy tuhé roztoky a vzrůstající obsah přísady může vyvolat změnu mřížky. Například uhlík v martenzitu mění kubickou, prostorově centrovanou mřížku železa  $\alpha$  v mřížku tetragonální. Většina substitučních přísad mění mřížkový parametr, ale typ mřížky zůstává stejný.

## 5.4 Metody pro studium struktury materiálu

Strukturu materiálů lze studovat s pomocí velkého množství metod, jež umožňují její popis na několika úrovních. Makrostrukturu lze sledovat pouhým okem případně při malých zvětšeních ( $30 \div 50x$ ), kdy je možné pozorovat například hrubé licí vady, průběh deformačních vláken u tvářených materiálů, atd. Mikrostruktura je pozorovatelná s použitím světelných nebo skenovacích elektronových mikroskopů, kdy lze pozorovat objekty ve velikosti řádově mikrometrů. Na úrovni substruktury lze studovat strukturu uvnitř zrn (krystalitů), krystalickou stavbu, mřížkové poruchy nebo jemné precipitáty. Substruktura je pozorovatelná v transmisním elektronovém mikroskopu.

Ač mají mikroskopické metody v technické praxi naprosto zásadní význam, jsou zároveň ovlivněny určitou nevýhodou spočívající v poskytování informací týkajících se pouze povrchu materiálu, zatímco o jeho vnitřní struktuře nevypovídají zpravidla nic. Toto omezení kompenzují difrakční metody, které na základě jednoho měření experimentálního vzorku dávají velké množství informací o jeho vnitřní struktuře. Tyto informace zahrnují fázovou analýzu materiálu – identifikaci přítomných fází, tedy určení typu a rozměrů krystalové mřížky, určení množství přítomných fází, analýzu přednostní orientace (textury), výpočet napětí ve struktuře, atd.

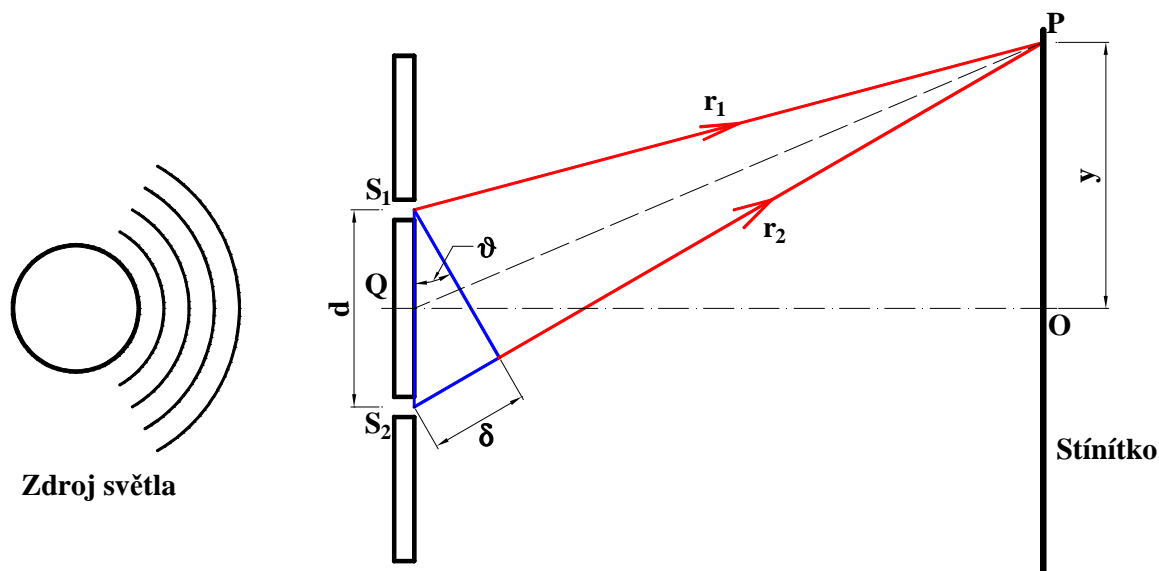
Základními metodami jsou elektronová, neutronová a rentgenová difrakce. Vzhledem k tomu, že interakce elektronového, neutronového a rentgenového záření s rozptylujícími atomy zkoumané látky je odlišná (ovšem geometrie difrakčních jevů je vždy stejná), není jejich použití ke studiu jedné struktury stejně vhodné. U difrakce neutronové neutrony snadno pronikají elektronovými obaly atomů a jejich rozptyl nastává až na atomových jádrech. To principálně umožňuje této metodě nejpřesnější měření meziatomových vzdáleností a délek vazeb ze všech difrakčních metod. Rovněž lze velmi přesně stanovit polohu vodíkových atomů. Většímu rozšíření této metody však brání překážky zejména technického rázu, z nichž nejvýznamnější je nutnost použití jaderného reaktoru jako zdroje neutronového záření. U difrakce elektronové dochází k rozptylu záření na gradientu elektrostatického potenciálu v molekule. Ve srovnání například s rentgenovými paprsky je

hloubka průniku elektronů do studovaného materiálu velmi malá. Díky tomu lze elektronovou difrakci použít na velmi malých oblastech, například na jednotlivých nanočásticích případně u velmi tenkých vrstev.

Jednoznačně nejrozšířenější metodou pro strukturní analýzu je však difrakce rentgenová. Je to dáno jednak použitým druhem záření, které lze poměrně snadno generovat a také univerzálností využití metody. Primární svazek rentgenového záření lze s pomocí polykapiláry fokusovat jak na velmi malou plochu, řádově  $\mu\text{m}^2$ , tak také na poměrně velkou plochu v řádu  $\text{cm}^2$ . Lze tedy analyzovat strukturu jednotlivých zrn (krystalitů) jemnozrnného polykrystalického materiálu nebo je možné najednou získat informace z poměrně velkého objemu experimentálního vzorku, které mají zásadní význam při určování množství přítomných strukturních fází, případně při výpočtu průměrné velikosti krystalitů, určování přednostní orientace nebo výpočtu napětí ve struktuře.

## 6 Rentgenová difrakce

Roku 1801 provedl anglický fyzik Thomas Young experiment, při němž nechal světlo procházet dvěma štěrbinami umístěnými od sebe v určité vzdálenosti. Svazek rovnoběžných monochromatických světelných paprsků tedy dopadal na štěrbinu  $S_1$  a  $S_2$  vzdálené od sebe o rozměr  $d$ , Obr. 16.



Obr. 16.: Youngův experiment [38]

Na stínítku umístěném v dostatečné vzdálenosti od štěrbin pak pozoroval světlé a tmavé proužky. Když posléze tento jev podrobně analyzoval, zjistil, že světlé proužky odpovídají těm místům na stínítku, pro něž je splněna podmínka:

$$d = r_1 - r_2 = d \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (19)$$

To znamená, že dráhový rozdíl  $d$  obou paprsků vycházejících ze štěrbin  $S_1$  a  $S_2$  je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření  $\lambda$ . Jestliže platilo:

$$\delta = \left( n + \frac{1}{2} \right) \cdot \lambda \quad (20)$$

potom na stínítku pozoroval tmavý proužek. Veličina  $n$ , která udává řád interference, nabývá hodnot  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  [38]

Později bylo dokázáno, že se tento jev skládá ze dvou částí. (i) Nejprve dochází k difrakci neboli ohybu paprsků na mřížce a potom k (ii) interferenci (skládání) difraktovaných světelných vln. Pokud difraktují světelné paprsky na dvou štěrbinách, budou difraktovat i na zařízení skládajícím se z většího počtu štěrbin. Takovéto uspořádání se nazývá difrakční mřížka. Stejně tak lze brát jako difrakční mřížku pravidelně uspořádanou, periodicky se opakující strukturu, kterou disponují krystalické látky.

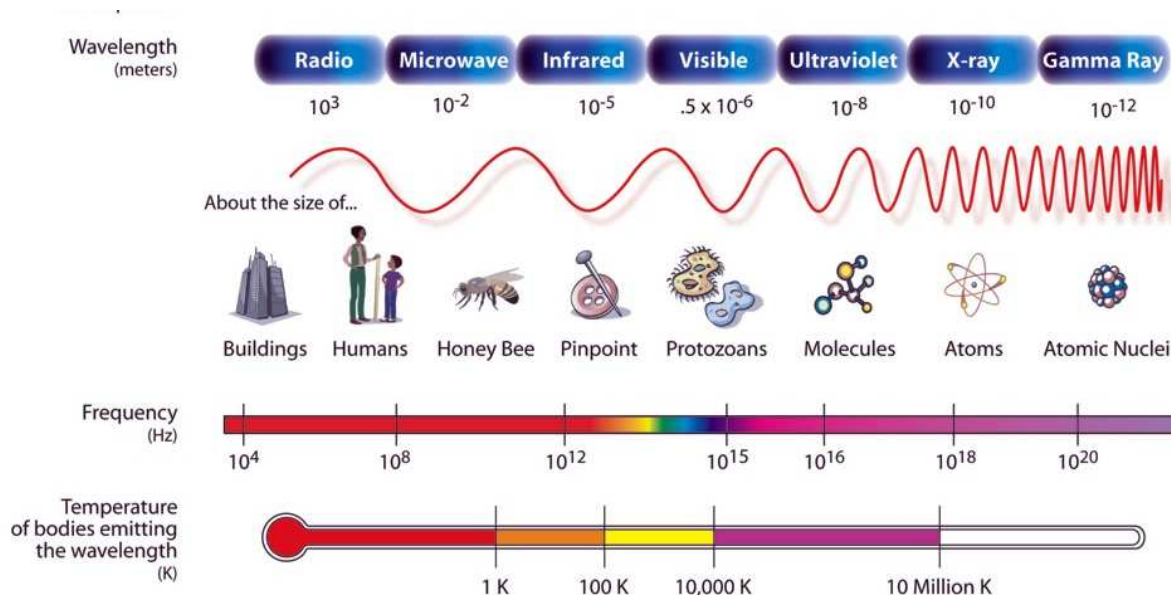
Vnější tvarová souměrnost krystalů byla odedávna příčinou domněnek o tom, že je důsledkem pravidelnosti jejich vnitřního uspořádání. Pravděpodobně prvními, kdo vyslovili hypotézu o složení krystalů ze stejných pravidelných mnohostěnů, byli Johannes Kepler [39] a R. J. Haiye [40]. Tato hypotéza se později stala základem pojmu krystalové mříže tak, jak ji známe dnes. Teprve objev rentgenového záření v roce 1895 a myšlenka využít rentgenových

paprsků ke studiu krystalů vyslovená poprvé německým fyzikem Maxem von Laue roku 1912 prokázaly pravdivost této hypotézy a ukázaly, že základní stavební jednotky krystalu jsou na atomární úrovni, která byla do té doby nepřístupná experimentálnímu zkoumání.

Za objev rozptylu rentgenového záření na krystalech obdržel Max von Laue roku 1914 Nobelovu cenu za fyziku.

## 6.1 Rentgenové záření

Úplné spektrum elektromagnetického záření zahrnuje vlnové délky od nekonečna do hodnot menších než  $10^{-4}$  nm. Dlouhovlnnou část spektra reprezentují rádiové vlny, krátkovlnnou pak záření gama a kosmické paprsky. Záření rentgenové je v elektromagnetickém spektru umístěno mezi ultrafialovým zářením a zářením gama, Obr. 17. Z hlediska vlnových délek neexistují mezi těmito druhy záření ostrá rozhraní, rozdíly jsou však v mechanismu jejich vzniku.



Obr. 17.: Spektrum elektromagnetického záření [42]

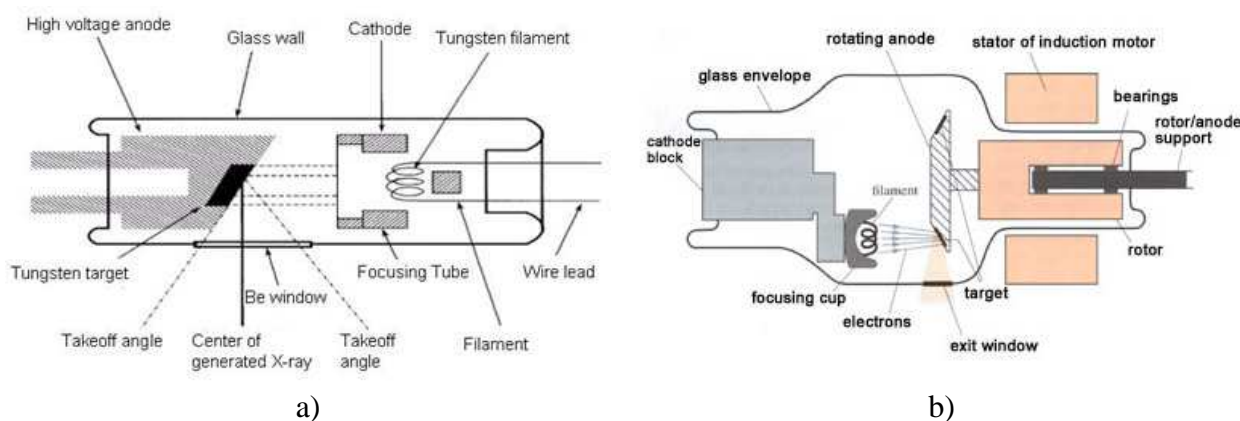
Objevitelem rentgenového záření je německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen. Tento talentovaný vědec označovaný za jednoho z nejnadanějších experimentátorů 19. století během svých pokusů s výboji v plynech zjistil, že při dopadu elektronů urychlených elektrickým polem na kovovou anodu vzniká záření, které proniká i neprůhlednými předměty. Vlnová délka záření potom určuje jeho základní vlastnosti: schopnost pronikat látkami, působit na fotografickou emulzi a vyvolat ionizaci látky, jíž prochází. Čím kratší je vlnová délka tohoto záření, tím snadněji látkami proniká. Využití rentgenového záření má naprosto výjimečný význam v mnoha vědeckých oblastech od medicíny (diagnostika, terapie) přes výzkum struktury krystalu, rentgenovou spektrometrii až po například defektoskopii. Roku 1901 byla W. C. Röntgenovi za objev rentgenového záření udělena první Nobelova cena za fyziku.

### 6.1.1 Vznik rentgenového záření

Zdrojem přirozeného rentgenového záření jsou především hvězdy. Nejrozšířenějším zdrojem umělého rentgenového záření používaném ve strukturní analýze je speciálně

vyčerpaná trubice se zatavenými elektrodami, na které je přiveden rozdíl potenciálů  $10^3 \div 10^4$  V, zvaná rentgenová lampička nebo také Coolidgeova trubice. Jako katoda slouží wolframové vlákno rozžhavené na velmi vysokou teplotu, pracující ve vakuu  $10^{-4}$  Pa. Z vláknů jsou pak uvolňovány elektrony urychlované v elektrickém poli, jež pak s velkou energií dopadají na povrch anody. Materiály pro anodu jsou díky intenzivnímu ohřevu omezeny na čisté kovy s vyššími teplotami tání. Blok materiálu tvořící anodu je vyroben z mědi. Pokud potřebujeme získat charakteristické spektrum jiného materiálu, je nutné na měděný blok navařit nebo elektrolyticky nanést jiný prvek.

Kinetická energie elektronů se při dopadu změní z 99 % na teplo a zhruba 1 % na rentgenové záření. Z tohoto důvodu je nutné anodu lampičky intenzivně chladit vodou nebo rotací. Rentgenky s rotační anodou mají zpravidla vyšší intenzitu rentgenového záření a používají se zejména v medicíně. Lze je snadno rozeznat podle charakteristického zvuku, který vydávají během měření [45, 46].



Obr. 18.: a) Rentgenová lampička používaná pro strukturní analýzu [43], b) lampička s rotační anodou používaná v medicíně [44]

Podměttem k uvolnění rentgenového záření po dopadu elektronů na anodu mohou být dva procesy:

1. *Ionizace atomů* – vzniká v případě, kdy jsou uvolněny elektrony z vnitřních energetických hladin. Prázdnou pozici v dané hladině pak zaplní elektron z hladiny s vyšší energií. Přechody elektronů pak provází vznik kvanta rentgenového záření
2. *Zabrzdnění elektronů v elektrickém poli atomového jádra*. Při tomto procesu elektron odevzdá část nebo celou svou energii  $E = h \cdot \nu$  ve formě záření o frekvenci  $\nu$  ( $h$  je Planckova konstanta).

Na rozdíl od prvního případu vzniku, kdy je záření vlivem diskretních hladin v atomech čárové, se mohou při brzdění vyzářit všechny možné frekvence. Získané spektrum potom nazýváme spojité. Rentgenová spektra jsou tedy tvořena ze dvou složek: (i) ze spektra spojitého (brzdného) a (ii) ze spektra čárového (charakteristického).

## 6.1.2 Spojité spektrum záření

Pro vznik spojitého spektra záření budeme uvažovat elektron urychlovaný mezi dvojicí elektrod rozdíllem potenciálů  $U$  o několika tisících voltů. Jestliže elektron energii na své dráze k anodě neztrácí, pak její hodnota dosáhne velikosti  $e \cdot U$ , kde  $e$  je náboj elektronu. Zabrzdnutím se počáteční energie  $E_1$  zmenší na hodnotu  $E_2$ .



Pokud rozdíl energií  $E_1 - E_2$  přejde v energii zářivou, vznikne kvantum:

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2 \quad (21)$$

Pokud elektron ztratí celou svou energii naráz ( $E_2 = 0$ ), bude:

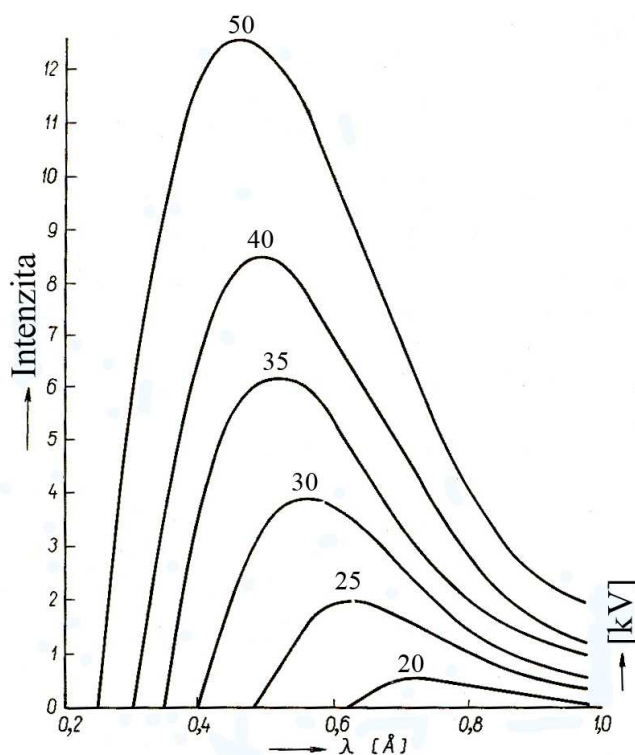
$$h \cdot \nu = E_1 = h \cdot \nu_{\max} = e \cdot U = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} \quad (22)$$

to jest

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} = \frac{12,4}{U} \cdot 10^{-1} \text{ nm} \quad (23)$$

kde  $U$  je rozdíl potenciálů v kV a  $\lambda$  je vlnová délka.

Mnohem častěji se však elektron brzdí postupně. Při každé interakci s atomy anody ztratí část své kinetické energie  $e \cdot U$ , čímž vzniká několik fotonů s vlnovými délkami  $\lambda > \lambda_{\min}$ . Výsledkem je pak spojité spektrum s ostrou krátkovlnnou hranicí  $\lambda_{\min}$ . Pokud zvýšíme rozdíl potenciálů  $U$ , dojde nejen ke zvětšení energie  $e \cdot U$  každého elektronu, ale zvětší se i počet srážek elektronů s atomy anody za jednotku času. Tím dojde k nárůstu jak spektrální, tak i integrální intenzity spojitého záření [45, 46].



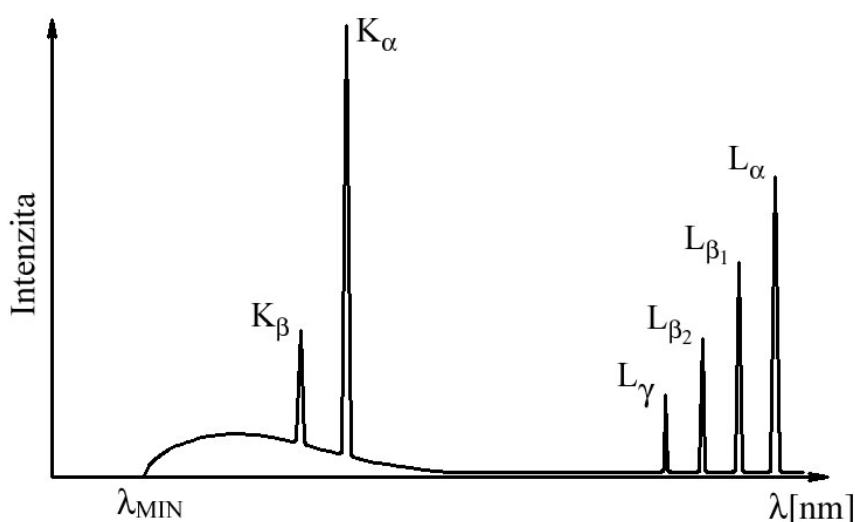
Obr. 19.: Spojité spektrum rentgenového záření pro různá urychlující napětí [49]

Na Obr. 19 je uvedeno rozdělení celkové intenzity záření na jednotlivé vlnové délky pro stejný materiál anody, ale pro různá urychlující napětí. S nárůstem napětí se posouvá krátkovlnná mez spektra i maximum intenzity. Zároveň značně vzrůstá spektrální i integrální intenzita spojitého záření, a to přibližně s druhou mocninou napětí. Při zvyšování napětí přibývá ve spektru zejména záření s krátkou vlnovou délkou a velkou pronikavostí, takzvané

„tvrdé“<sup>†</sup> záření. Při zvyšování intenzity proudu, čímž dochází ke zvýšení počtu elektronů dopadajících na anodu za konstantního napětí  $U$ , roste intenzita všech vlnových délek ve stejném poměru.

### 6.1.3 Charakteristické spektrum záření

Základní podmínkou pro vznik diskrétního spektra rentgenového záření je uvolnění elektronu z některé z vnitřních hladin elektronového obalu atomu. Prázdná místa jsou pak obsazena elektrony z vyšších energetických hladin (hladina jádra má energii  $E \approx -\infty$ , na okraji atomu je  $E = 0$ ) [45]. Délka vlny, která se při přechodu vyzáří, je určena rozdílem energií odpovídajících hladin charakteristických pro daný atom. Intenzita vznikajících spektrálních linií může být až o dva řády vyšší než intenzita jakékoliv linie spojitého spektra v tomtéž intervalu vlnových délek, Obr. 20.



Obr. 20.: Charakteristické spektrum rentgenového záření [47]

Zvýšení potenciálu mezi elektrodami nevede ke změně délky charakteristického záření, ale ke změně intenzity spojitého záření, Obr. 19. Pro dosažení vyšší intenzity charakteristického záření je nutné zvýšit proud, díky čemuž roste počet elektronů dopadajících na anodu za jednotku času. Charakteristická spektra jsou velmi jednoduchá a klasifikují se v souladu s hladinami, z nichž byl elektron uvolněn, jako série  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,...

Skutečnost, že všechny prvky dávají analogický soubor spektrálních sérií i linií, je důsledkem zákonitosti stavby periodické soustavy prvků. Jediná odlišnost je dána tím, že s růstem protonového čísla  $Z$  zářící látky se spektra posouvají ve směru vyšších energií. Spektrální linie nevzniká, pokud v normálním stavu budou na energetické hladině, z které je přechod principiálně možný, elektrony chybět. Proto mají spektra prvků s nízkými protonovými čísly méně linií i spektrálních sérií než spektra prvků vysokých čísel.

Linie série  $K$  dostaneme, pokud došlo k uvolnění elektronu z hladiny  $K$ . Prázdné místo obsadil elektron z některé vyšší hladiny, například  $L$ , nebo  $M$ . Pokud je elektron z hladiny  $L$  nahrazen elektronem z hladin  $M$ ,  $N$ , ... , vznikají linie série  $L$ . Uvolnění elektronu z hladiny  $K$  je předpokladem pro vznik všech sérií [45], Obr. 21.

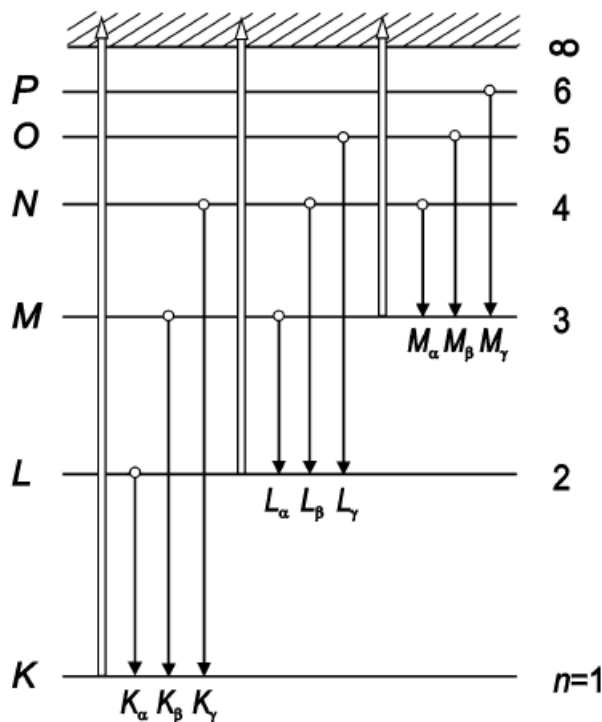
<sup>†</sup> Dlouhovlnné a tedy méně pronikavé záření nazýváme naopak měkkým

Vlivem interakce atomů v pevné látce se energetické hladiny  $L, M, N, \dots$  rozštěpí:

$$L \rightarrow L_I, L_{II}, L_{III},$$

$$M \rightarrow M_I, \dots, M_V,$$

$$N \rightarrow N_I, \dots, N_{VII}$$



Obr. 21.: Přechody mezi energetickými hladinami charakteristického spektra rentgenového záření [48]

Každou energetickou podhladinu potom charakterizuje určitá skupina kvantových čísel  $n, l, j$ . Přípustné přechody mezi podhladinami jsou dány výběrovými pravidly pro jednotlivá kvantová čísla. Z hlediska mikrostrukturní rentgenografie jsou nejdůležitější ty dovolené přechody, jejichž důsledkem je vznik linií  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}$  a  $K_{\beta 2}$ . Aby mohl elektron dopadající na anodu uvolnit elektron z vnitřní elektronové hladiny, například  $K$ , musí mít energii větší, než je určitá minimální energie. Nejmenší rozdíl potenciálů, jež je nutné vložit na elektrody, čímž elektron takovouto energii získá, se nazývá práh buzení. Jeho hodnota je závislá na pevnosti vazby elektronu k jádru, tedy na protonovém čísle prvku.

Pokud odevzdá energii potřebnou pro odtržení elektronu z jedné z vnitřních hladin atomu rychle letící volný elektron, nazývá se vzniklé záření primární. Atom však může být vybuzen i fotonem rentgenového záření. Vzniklé rentgenové paprsky jsou pak nazývány jako sekundární [45].

K rentgenové strukturní analýze se využívá tří spektrálních linií s nejvyšší intenzitou série  $K$ , a to  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$  a  $K_{\beta 1}$ . Rozdíl vlnových délek dubletu  $K_{\alpha 1, \alpha 2}$  je nezávisle na protonovém čísle  $Z$  cca  $4 \cdot 10^{-4}$  nm [45]. Pro poměry intenzit těchto linií při  $U = \text{konst}$  platí u prvků, které jsou používány jako materiály pro anody rentgenových trubice:

$$I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta 1} = 100 : 50 : 20 \quad (24)$$

tedy:

$$I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} = 2 : 1 \quad (25)$$

$$I_{\alpha 1} : I_{\beta 1} = 7 : 1 \quad (26)$$

Vlnová délka dubletu  $K_{\alpha 1, \alpha 2}$  je pak váženým průměrem vlnových délek linií  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ :

$$\lambda_{K\alpha 1} = \lambda_{K\alpha 1, \alpha 2} = \frac{2 \cdot \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3} \quad (27)$$

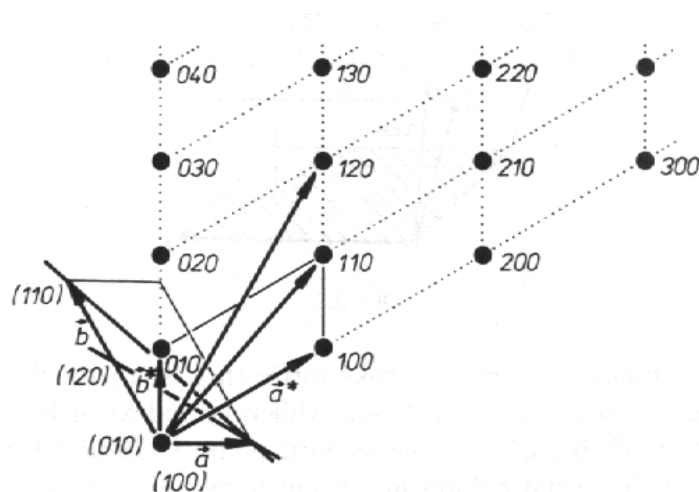
Intenzivnější linie  $K_{\alpha}$  odpovídá přechodům mezi bližšími energetickými hladinami než u slabší linie  $K_{\beta}$ . Volná místa v hladině  $K$  různých atomů jsou obsazována s větší pravděpodobností méně vzdálenými  $L$ -elektrony než  $M$ -elektrony.

## 6.2 Geometrické principy difrakce

### 6.2.1 Reciproká mříž

Pro popis difrakčních experimentů je vhodné zavést pojem reciproké mříže. Při její konstrukci se postupuje následujícím způsobem:

1. Z předem stanoveného společného počátku vedeme normály ke každé osnově rovin ( $hkl$ ).
2. Osnově rovin ( $hkl$ ) odpovídá v reciproké mříži mřížkový bod umístěný na normále ve vzdálenosti  $1/d_{hkl}$ , kde  $d_{hkl}$  je mezivinná vzdálenost v přímé mřížce krystalu.



Obr. 22.: Rovinná reciproká mříž [46]

Každý mřížový bod reciproké mříže potom reprezentuje základní vlastnosti osnov rovin, to jest jejich orientaci a mezivinné vzdálenosti. Příklad grafické konstrukce rovinné reciproké mříže pro zónu rovin s osou  $[001]$  kolmou k nákresně je uveden na Obr. 22. Je patrné, že body 100, 200, 300, ... budou ležet na jedné přímce, protože roviny (100), (200), (300), ... jsou rovnoběžné. Tyto body leží v ekvidistantních vzdálenostech  $1/d_{(100)}$ , protože

platí, že  $1/d_{(200)} = d_{(100)}/2$ ,  $1/d_{(300)} = d_{(100)}/3$ , atd. Libovolný mřížkový bod reciproké mříže můžeme popsat vektorem [46]:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^* \quad (28)$$

kde:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \mathbf{n}_{100} / d_{100}, \\ \mathbf{b}^* &= \mathbf{n}_{010} / d_{010}, \\ \mathbf{c}^* &= \mathbf{n}_{001} / d_{001} \end{aligned} \quad (29)$$

jsou základní translační vektory reciproké mříže ( $\mathbf{n}_{hkl}$  jsou jednotkové vektory ve směrech normál k  $(hkl)$  a  $h$ ,  $k$ , a  $l$  jsou Millerovy indexy nebo jejich celistvé násobky. Vektory  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  a  $\mathbf{c}^*$  lze vyjádřit pomocí základních translací  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$  přímé mříže tímto způsobem: objem  $V$  primitivní buňky je roven součinu plochy základny o stranách  $\mathbf{b}$  a  $\mathbf{c}$  a výšky buňky rovné  $d_{100}$  [46]:

$$V = |\mathbf{b} \times \mathbf{c}| \cdot d_{100} \quad (30)$$

kde  $|\mathbf{b} \times \mathbf{c}|$  je vektorový součin, to znamená vektor ve směru  $\mathbf{n}_{100}$ . Dosazením  $d_{100}$  ze vztahu (30) do vztahu (29) dostaneme [46]:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{n}_{100}}{d_{100}} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V} \quad (31)$$

Stejně můžeme vyjádřit i dva zbylé vektory  $\mathbf{b}^*$  a  $\mathbf{c}^*$ . Po vyjádření objemu buňky ve vektorovém tvaru získáme následující algebraické vztahy:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \end{aligned} \quad (32)$$

## 6.2.2 Laueho difrakční podmínky

Laueho difrakční podmínky představují tři rovnice (podmínky) pro popis chování primárního rentgenového svazku difraktovaného krystalovou mřížkou. Tyto podmínky lze následně redukovat do podoby Braggova zákona.

Pro vysvětlení budeme uvažovat elastický rozptyl monochromatického záření o vlnové délce  $\lambda$  nejdříve na řadě atomů, které se opakují s periodou  $\mathbf{a}$ , Obr. 23. Vektory  $s_0$  a  $s$  jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného svazku. Při difrakci rozptylují atomy této řady záření ve fázi a dráhový rozdíl paprsků na Obr. 23 musí tedy být roven celistvému násobku vlnové délky [46]:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h \cdot \lambda \quad (33)$$

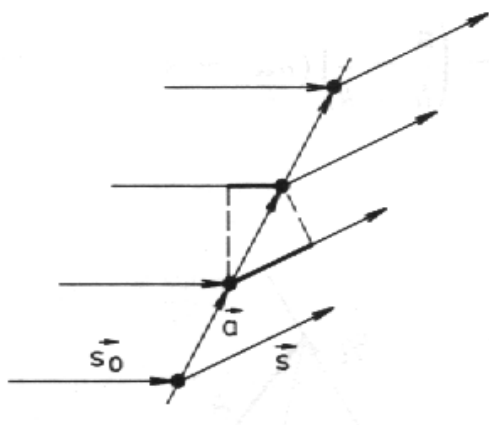
Tato podmínka může být splněna pro celou řadu difraktovaných svazků rozložených na povrchu kužele s osou v atomové řadě. Podobně můžeme pro splnění difrakční podmínky na řadě atomů s periodou  $b$ , která svírá určitý úhel s vyšetřovanou řadou, psát:

$$b \cdot (s - s_0) = k \cdot \lambda \quad (34)$$

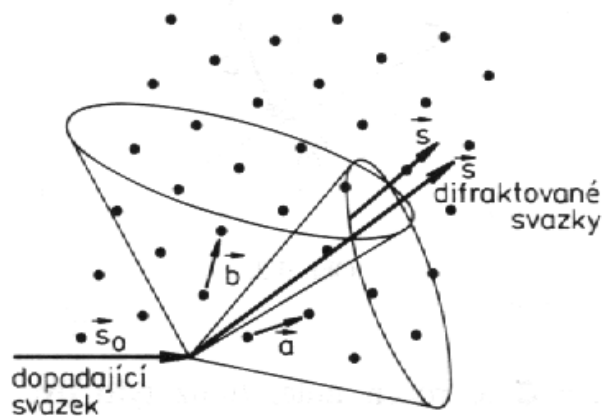
kde  $k$  je celé číslo. Pokud jsou splněny podmínky (33) a (34) současně, rozptylují všechny atomy opakující se v rovině  $a, b$  s periodami  $a$  a  $b$  záření ve fázi. Tato situace je znázorněna na Obr. 24, kde je jasně vidět, že podmínky (33) a (34) definují dvě kuželové plochy pro dovolené difraktované paprsky. Obě podmínky jsou splněny současně pouze ve dvou difrakčních směrech daných dvěma průniky těchto kuželových ploch. Ve třech rozměrech musí být současně splněny tři následující podmínky [46]:

$$\begin{aligned} a \cdot (s - s_0) &= h \cdot \lambda, \\ b \cdot (s - s_0) &= k \cdot \lambda, \\ c \cdot (s - s_0) &= l \cdot \lambda \end{aligned} \quad (35)$$

Vztahy (35) se nazývají *Laueho difrakční podmínky*. Díky tomu, že průnik třetí kuželové plochy s dvěma výše uvedenými plochami může být pouze podél jedné z přímek  $s$  na Obr. 24, definují tyto rovnice směr difraktovaného záření jednoznačně.



Obr. 23.: Rozptyl záření na řadě atomů [46]



Obr. 24.: Grafické vyjádření splněných podmínek (33) a (34) [46]

### 6.2.3 Ewaldova konstrukce

Ewaldova konstrukce je geometrická konstrukce používaná v elektronové, neutronové a rentgenové difrakci pro demonstraci vztahů mezi (i) vlnovou délkou a primárním a difraktovaným svazkem rentgenového záření, (ii) difrakčním úhlem pro danou reflexi a (iii) reciprokou mřížkou krystalu. Byla sestrojena německým fyzikem a krystalografem Paulem Peterem Ewaldem.

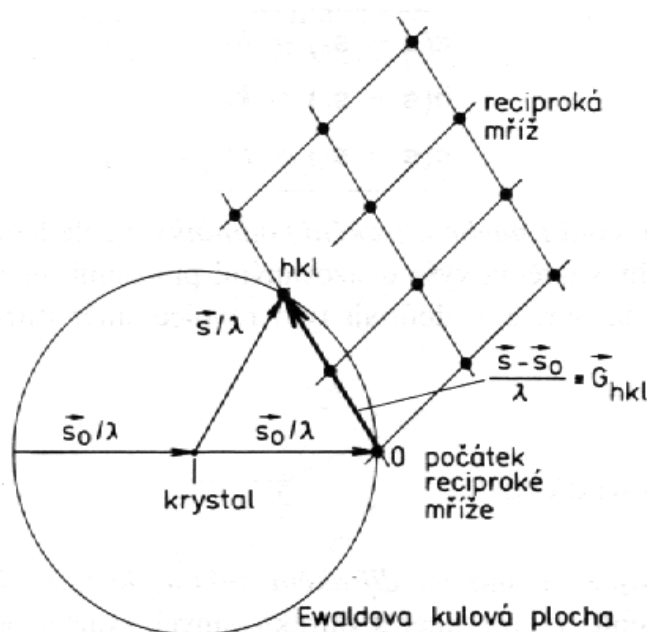
Veličina  $(s - s_0)/\lambda$  se nazývá difrakční vektor, protože při splnění Laueho podmínek určuje tento vektor směr  $s$  difraktovaných svazků při daném směru  $s_0$  dopadajícího záření. Je to veličina definovaná v recipročném prostoru, protože její rozměr je  $[m^{-1}]$  a může být díky tomu vyjádřena vztahem [46]:

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = pa^* + qb^* + rc^* \quad (36)$$

kde  $p$ ,  $q$  a  $r$  jsou zatím neznámé, obecně neceločíselné koeficienty. Při splnění Laueho difrakčních podmínek však musí platit  $p = h, q = k$  a  $r = l$ , kde  $h$ ,  $k$  a  $l$  jsou celá čísla, jak zjistíme dosazením do vztahů (36) a (35). Laueho difrakční podmínky jsou proto splněny tehdy, pokud je difrakční vektor totožný s některým mřížkovým vektorem reciproké mříže [46]:

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{G}_{hkl} \quad (37)$$

Tento vztah je také možné vyjádřit graficky pomocí takzvané Ewaldovy konstrukce, Obr. 25. Při její konstrukci postupujeme tak, že (i) nejprve umístíme krystal do středu kulové plochy o poloměru  $1/\lambda$ . (ii) Do bodu 0, kde primární svazek vychází z této kulové plochy, umístíme počátek reciproké mříže krystalu. (iii) Pokud leží některý mřížkový bod  $hkl$  reciproké mříže na této Ewaldově kulové ploše, jsou splněny Laueho difrakční podmínky pro osnovu rovin ( $hkl$ ) a difraktovaný svazek prochází tímto bodem reciproké mříže, přičemž tento bod leží na konci vektoru  $\vec{G}_{hkl}$ , který je kolmý k rovinám ( $hkl$ ).



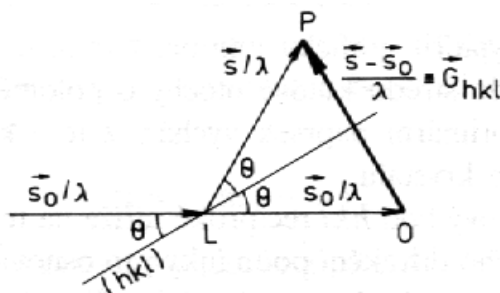
Obr. 25.: Ewaldova konstrukce [46]

Z Ewaldovy konstrukce a Laueho podmínek tedy vyplývá, že difrakční obraz je vlastně zobrazením reciproké mříže krystalu. Tato konstrukce je také vodítkem pro realizaci difrakce monochromatického záření na vybrané osnově rovin.

## 6.2.4 Braggův zákon

Braggův zákon je výsledkem experimentů s difrakcí rentgenových paprsků nebo neutronů na krystalech při určitých úhlech dopadu záření. Tento vztah byl odvozen britským fyzikem sirem Williamem Lawrencem Braggem roku 1913. Tím byla potvrzena existence reálných částic na atomární úrovni a zároveň byl získán významný nástroj pro studium krystalů na základě neutronové a rentgenové difrakce.

Jsou-li splněny Laueho difrakční podmínky, to znamená, je-li difrakční vektor totožný s některým vektorem  $\vec{G}_{hkl}$  reciproké mříže, je tento difrakční vektor kolmý k osnově rovin ( $hkl$ ), která prochází počátkem přímé mříže krystalu. Pokud svírá primární svazek při splnění Laueho podmínek s rovinami ( $hkl$ ) úhel  $\vartheta$ , potom stejný úhel  $\vartheta$  s nimi svírá i difraktovaný svazek, Obr. 26. Situace je díky tomu analogická s odrazem (reflexí) paprsku na rovinách ( $hkl$ ).



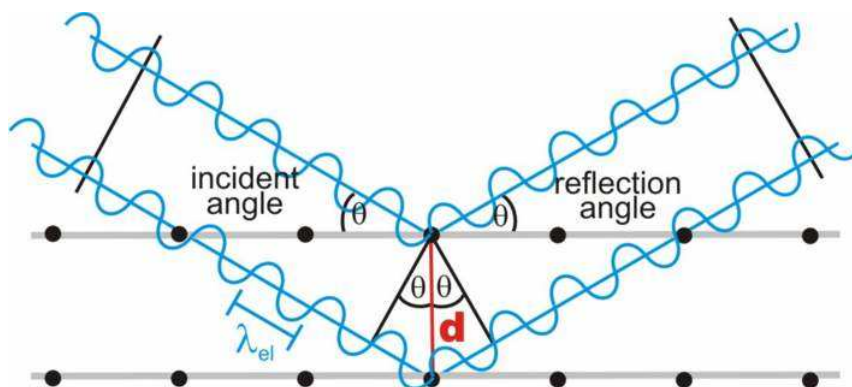
Obr. 26.: Odvození Braggova zákona [46]

Úhel  $\vartheta$  se potom nazývá *Braggův úhel* a jeho dvojnásobek  $2\vartheta$  *difrakční úhel*. Pro Braggův úhel lze podle Obr. 26 odvodit vztah [46]:

$$\sin \vartheta = \frac{|\vec{G}_{hkl}|/2}{1/\lambda} \quad (38)$$

po dosazení  $|\vec{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$  dostaneme Braggův zákon:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = \lambda \quad (39)$$



Obr. 27.: Grafické znázornění Braggova zákona [50]

Indexy  $hkl$  v tomto vztahu určují mřížkový bod reciproké mříže a jsou tedy obecně soudělná čísla. Nazývají se difrakční indexy, na rozdíl od nesoudělných Millerových indexů. Kupříkladu difrakci na rovinách (200) můžeme vyjádřit dvojím způsobem:

1. Jako první řád difrakce na rovinách (200), kde 200 jsou difrakční indexy:

$$2 \cdot d_{200} \cdot \sin \vartheta_{200} = 1 \cdot \lambda \quad (40)$$

2. Jako druhý řád difrakce na rovinách (100), kde 100 jsou Millerovy indexy:

$$2 \cdot d_{100} \cdot \sin \vartheta_{200} = 2 \cdot \lambda \quad (41)$$



Protože platí  $d_{200} = d_{100}/2$ . Z Ewaldovy konstrukce a Braggova zákona lze také získat vztah pro velikost difrakčního vektoru:

$$\left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \cdot \sin \vartheta}{\lambda} \quad (42)$$

Pro směry  $s$ , které nesplňují Laueho difrakční podmínky je úhel  $\vartheta$  odlišný od možných hodnot Braggových úhlů daných vztahem (39).

## 6.3 Interakce rentgenového záření s hmotou

Interakcí rentgenových paprsků s hmotou budeme rozumět superpozici těchto základních efektů: fotoefekt, Comptonův efekt, tvoření párů a pružný rozptyl. Všechny tyto jevy způsobují, ať už přímo, nebo nepřímo, předání energie procházejících rentgenových paprsků sekundárnímu záření [45]:

Sekundární záření:

- a) Fluorescenční rentgenové záření
- b) Rozptýlené záření
  - klasický rozptyl (koherentní, pružný)
  - kvantový rozptyl (nekoherentní, nepružný, Comptonův)
- c) Elektronová emise
  - fotoelektrony
  - Comptonovy elektrony
  - párové elektrony

Z hlediska rentgenové difrakce má největší význam pružný rozptyl.

### 6.3.1 Pružný rozptyl

Tento typ rozptylu, při kterém nedochází ke změně vlnové délky záření, přispívá k absorpci energie rentgenových paprsků jen nepřímo. Rozptylem se prodlužuje dráha paprsků a tím se zvyšuje pravděpodobnost procesů, které procházejícímu záření odnímají energii zprostředkovaně.

Pružný rozptyl se skládá ze dvou bezprostředně následujících dějů [51]:

1. Vlna primárního záření dopadá na atomy v krystalu. Jádra atomů vzhledem ke své velké hmotnosti zůstanou v klidu. Ovšem elektrony jsou rozkmitány na stejnou frekvenci, jakou má dopadající rentgenové záření a stávají se tak zdrojem sekundárního záření, jehož vlnová délka je shodná s vlnovou délkou primárního záření.
2. Dále dochází k interferenci, neboli skládání vln vysílaných jednotlivými atomy, které mohou být vůči sobě fázově posunuty. Výsledkem celého tohoto procesu je pak soubor takzvaných difraktovaných vln, které se šíří od krystalu pouze v určitých směrech. Prostorové rozložení difraktovaných vln vytváří difrakční obraz krystalu, Obr. 27.

## 6.4 Základní rentgenografické metody

### 6.4.1 Metody pro studium monokrystalů

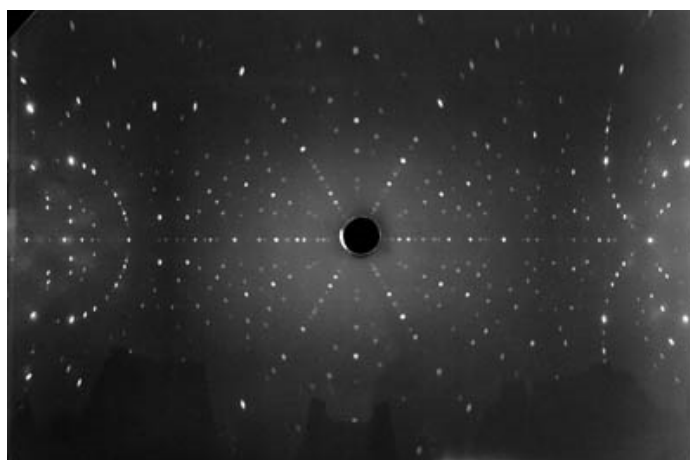
#### 6.4.1.1 Laueho metoda

Laueho metoda využívá celé spektrum vlnových délek záření emitovaného rentgenovou lampou. Svazek záření vycloněný kruhovou štěrbinou o průměru  $0,3 \div 1$  mm pak dopadá na monokrystalický vzorek. Difraktované svazky se registrují na rovinný film ve vzdálenosti  $3 \div 5$  cm před, nebo za vzorkem. I při obecné orientaci krystalu je difrakční podmínka splněna pro množství rovin současně. S ohledem na to, že spojitě záření dosahuje vlnové délky od krátkovlnné hranice  $\lambda_{KV}$  až po přibližně dvojnásobek této hodnoty, existuje pro mnoho rovin v jejich náhodné orientaci vůči primárnímu svazku vhodná vlnová délka vyhovující Braggovu zákonu. Pak platí [46]:

$$s - s_0 = \lambda \cdot \mathbf{G}_{hkl} \quad (= \mathbf{G}'_{hkl}) \quad (43)$$

kde  $s$  a  $s_0$  jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného záření a  $\mathbf{G}'_{hkl}$  je vektor reciproké mřížky o velikosti  $\lambda/d_{hkl}$ . Vzhledem k proměnné vlnové délce není v tomto případě reciproká mřížka tvořena body, ale úsečkami. Každé osnově rovin potom odpovídá úsečka ve směru vektoru  $\mathbf{G}_{hkl}$ , sahající od  $\lambda_{KV}/d_{hkl}$  do  $\lambda_{max}/d_{hkl}$ . Osnovy rovin, jejichž úsečky v reciproké mřížce protínají Ewaldovu kulovou plochu (nyní s jednotkovým poloměrem), splňují difrakční podmínku (43) pro určitou vlnovou délku záření v primárním svazku. Tyto průsečíky určují směry difraktovaných svazků. Pokud se objeví na difrakčním záznamu, neboli laueogramu, zvláště intenzivní stopy, lze jejich vznik připsat difrakci některé ze složek charakteristického spektra. Obecně je však vlnová délka odpovídající určité reflexi neznámá, díky čemuž nemůžeme použít Braggova zákona k určení mezirovinné vzdálenosti difraktovaných rovin [46].

Při interpretaci laueogramů hrají velice důležitou roli reflexe od rovin patřících k jedné zóně. Jejich normály a tudíž i odpovídající vektory reciproké mřížky leží v jedné rovině kolmé k ose zóny. Tato rovina prochází počátkem reciproké mřížky a protíná Ewaldovu kulovou plochu podél kružnice. Svazky difraktované rovinami této zóny leží na kuželové ploše s vrcholem ve středu Ewaldovy kulové plochy a protínají rovinu filmu, která je kolmá k primárnímu svazku, podél elipsy.



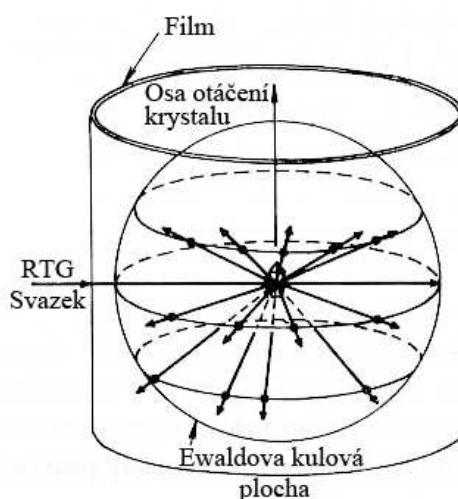
Obr. 28.: Laueogram monokrystalu křemíku [52]

V případě, že je film umístěn mezi vzorkem a zdrojem záření, jedná se o metodu zpětného odrazu. Potom jsou registrovány zóny s vrcholovými úhly difrakčních kuželů většími než  $90^\circ$  a jejich průsečíky s rovinou filmu pak mají tvar hyperboly. Hyperboly procházející středem snímku přejdou v přímky.

Díky těmto vlastnostem lze tuto metodu s výhodou použít při určování symetrie krystalu a také při kontrole symetrické orientace vůči přístrojovému systému os, kde jednou osou je primární svazek a zbývající dvě potom leží v rovině kolmé k ose svazku.

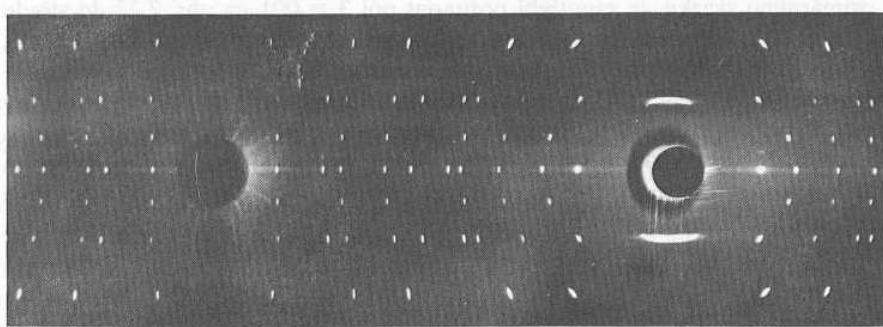
### 6.4.1.2 Metoda otáčivého krystalu

Na rozdíl od Laueho metody je v případě metody otáčivého krystalu využito difrakce pseudochromatického záření dubletu  $K_\alpha$ . Krystal o rozměrech menších, než je průměr primárního svazku, je umístěn v ose válcové komory, na jejíž vnitřní stěně je film. Goniometrická hlavička, na které je krystal umístěn, umožňuje jednak najustování krystalu do svazku rentgenového záření a také náklon vzorku v omezeném úhlovém rozsahu ( $\pm 20^\circ$ ) kolem dvou vzájemně kolmých os. Během expozice se goniometrická hlavička s krystalem otáčí kolem osy totožné s osou válcové komory. Primární svazek vycloněný kolimátorem o kruhovém průřezu dopadá kolmo k ose otáčení, Obr. 29.



Obr. 29.: Schéma metody otáčivého krystalu [46]

Pokud je krystal orientován tak, že v ose otáčení leží některý mřížkový vektor krystalu nebo speciálně některá krystalografická osa, vznikne difraktogram s vrstevnicovým rozmístěním stop, Obr. 30.



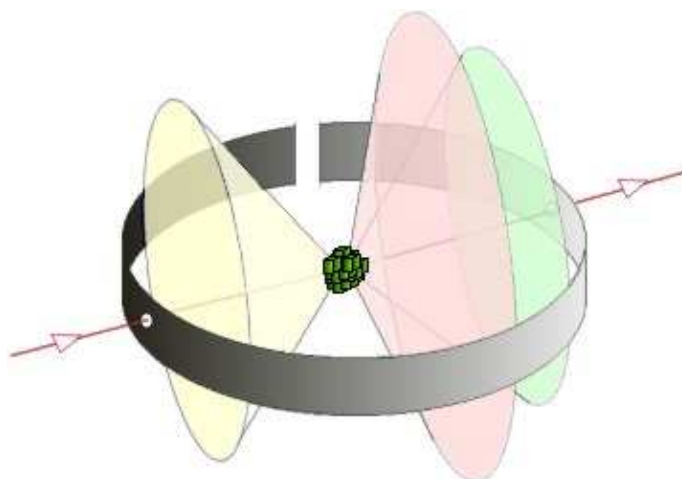
Obr. 30.: Difraktogram krystalu CdS otáčeného kolem osy  $c$  [46]

## 6.4.2 Metody pro studium prášků a polykrystalů

### 6.4.2.1 Debye – Scherrerova metoda

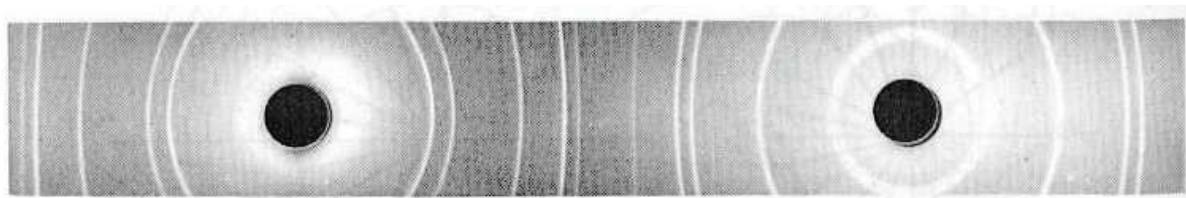
Polykrystalický materiál se skládá z velkého množství malých, nezávisle difraktujících krystalitů, které jsou rozloženy zcela náhodně. Každý takovýto krystalit představuje monokrystal. V objemu zkoumané látky jsou tyto monokrystaly vůči sobě různě natočeny. Polykrystalický vzorek může být v podobě jak kompaktního tělesa, kdy jsou jednotlivé krystality navzájem pevně spojeny, případně v podobě sypkého nebo slisovaného prášku.

V minulosti, před rozšířením elektronických detektorů byla základní a nejpoužívanější metodou pro polykrystalické látky metoda Debye-Scherrerova. Pro práškový nebo polykrystalický materiál s náhodnou orientací krystalitů je reciproká mříž tvořena soustřednými kulovými plochami. Jejich vznik si lze představit jako rotaci jednoho krystalu ve všech možných směrech. Průsečnice těchto kulových ploch reciproké mříže s Ewaldovou kulovou plochou mají tvar kružnic vymezujících difrakční kužely pro jednotlivé soustavy symetricky ekvivalentních rovin. Průniky těchto difrakčních kuželů s válcovou plochou filmu jsou křivky, které se nazývají difrakční čáry, Obr. 31.



Obr. 31.: Schéma Debye-Scherrerovy metody s registrací na film

Práškové vzorky se připravují tak, že se prášek nanese pomocí amorfního lepidla na skleněné vlákno o poloměru přibližně 0,3 mm, přičemž lepidlo ani nosič vzorku nesmějí dávat vlastní difrakční spektrum. Vzorek lze také nasypat do skleněné kapiláry.



Obr. 32.: Debyegram práškového stříbra [46]

Měřením poloh difrakčních čar na rozvinutém filmu je pak možné určit difrakční úhly a z nich následně pomocí Braggova zákona mezirovinné vzdálenosti difraktujících osnov rovin, Obr. 32. Je však nutné si uvědomit, že vrcholové úhly difrakčních kuželů jsou rovny  $4\vartheta$  u předních reflexí a  $360^\circ - \vartheta$  u zadních. Každému difrakčnímu kuželu odpovídají dvě difrakční čáry symetricky sdužené vzhledem k vstupnímu a výstupnímu otvoru ve filmu. Pro

výpočet Braggových úhlů  $\vartheta$  z jejich vzdáleností  $S$ , respektive  $S'$  u zadních reflexí, platí pro přední reflexe vztah [46]:

$$\vartheta[^\circ] = \frac{90 \cdot S}{2 \cdot L} \quad (44)$$

Pro zadní reflexe platí:

$$\vartheta[^\circ] = 90 - \frac{90 \cdot S'}{2 \cdot L} \quad (45)$$

kde  $L$  je vzdálenost odpovídající Braggovu úhlu  $90^\circ$ , tedy přibližně poloviční délka filmu. Tu lze určit ze vzdálenosti středů symetricky sdužených čar pro přední a zadní reflexe. Použití známého poloměru komůrky pro přepočet délek na úhly je nepřesné vzhledem ke změnám délky filmu během vyvolání a sušení. Při použití filtrovaného záření jsou difrakční čáry složeny ze dvou složek odpovídajících vlnovým délkám dubletu čar  $K_{\alpha_1}$  a  $K_{\alpha_2}$ . Rozštěpení těchto složek do dvou separovaných difrakčních čar se zpravidla projeví pouze u materiálu s většími krystalitami, případně u vyšších difrakčních úhlů.

Přesnost měření hodnot mezirovinných vzdáleností vzrůstá s difrakčním úhlem. Chyba  $\Delta d$  způsobená náhodnými chybami  $\Delta \vartheta$  při měření poloh difrakčních linií klesá s difrakčním úhlem, protože:

$$|\Delta d/d| = \Delta \vartheta \cdot \cotg \vartheta \quad (46)$$

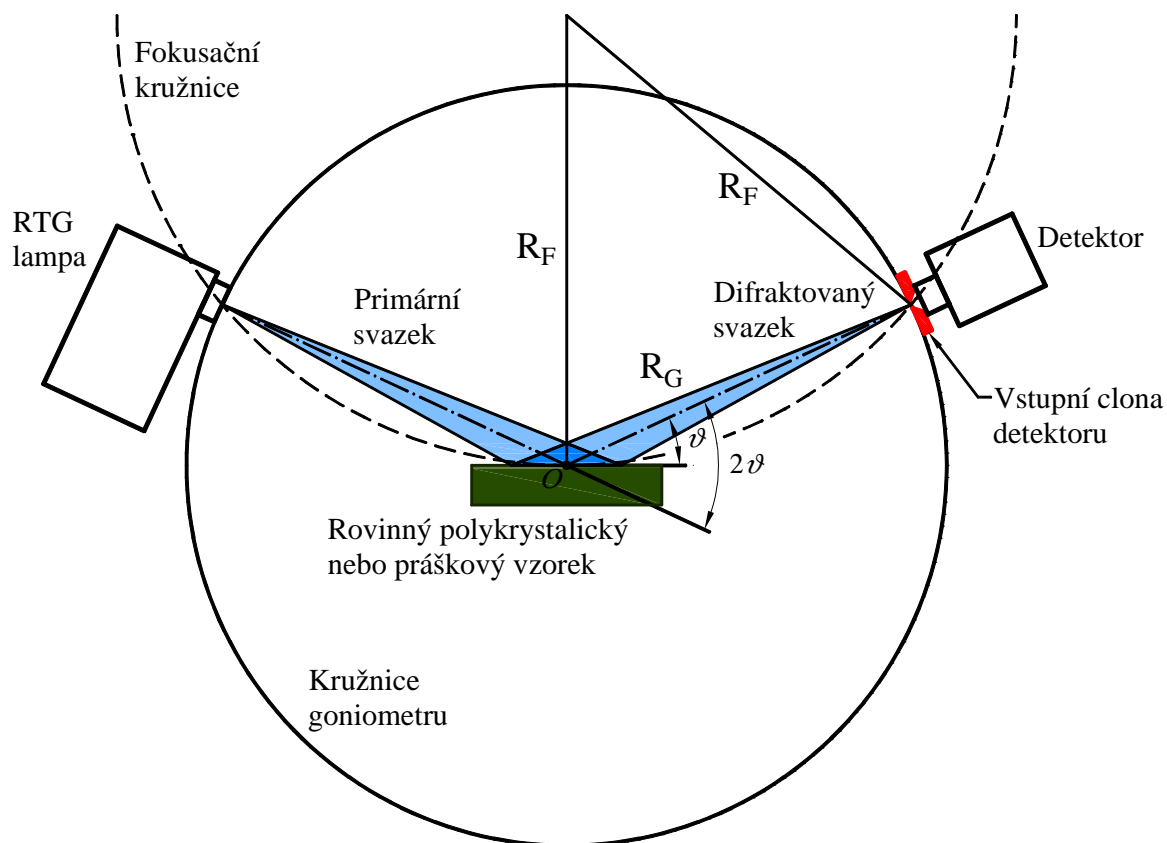
Také systematické chyby způsobené excentricitou vzorku a absorpcí klesají s rostoucím difrakčním úhlem.

#### 6.4.2.2 Geometrie Bragg-Brentano

V současnosti nejpoužívanější metodou pro studium práškových a polykrystalických materiálů je metoda Bragg-Brentano aplikovaná společně s různými druhy fotonových čítačů ve valné většině práškových difraktometrů. Je to metoda využívající divergentní primární svazek rentgenového záření.

Geometrie Bragg-Brentano v kombinaci s rovinnými vzorky s poměrně velkou plochou ozařovanou rentgenovým zářením a parafokusní geometrií se v práškové difraktometrii rozšířila zejména díky elektronickým detektorům rentgenového záření. Její hlavní výhoda spočívá v její poměrně snadné praktické realizaci, kdy je difraktogram zaznamenáván postupně s rostoucím úhlem  $\vartheta$ . Pro měření se využívá čárové ohnisko rentgenové lampy a dublet  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$  [53].

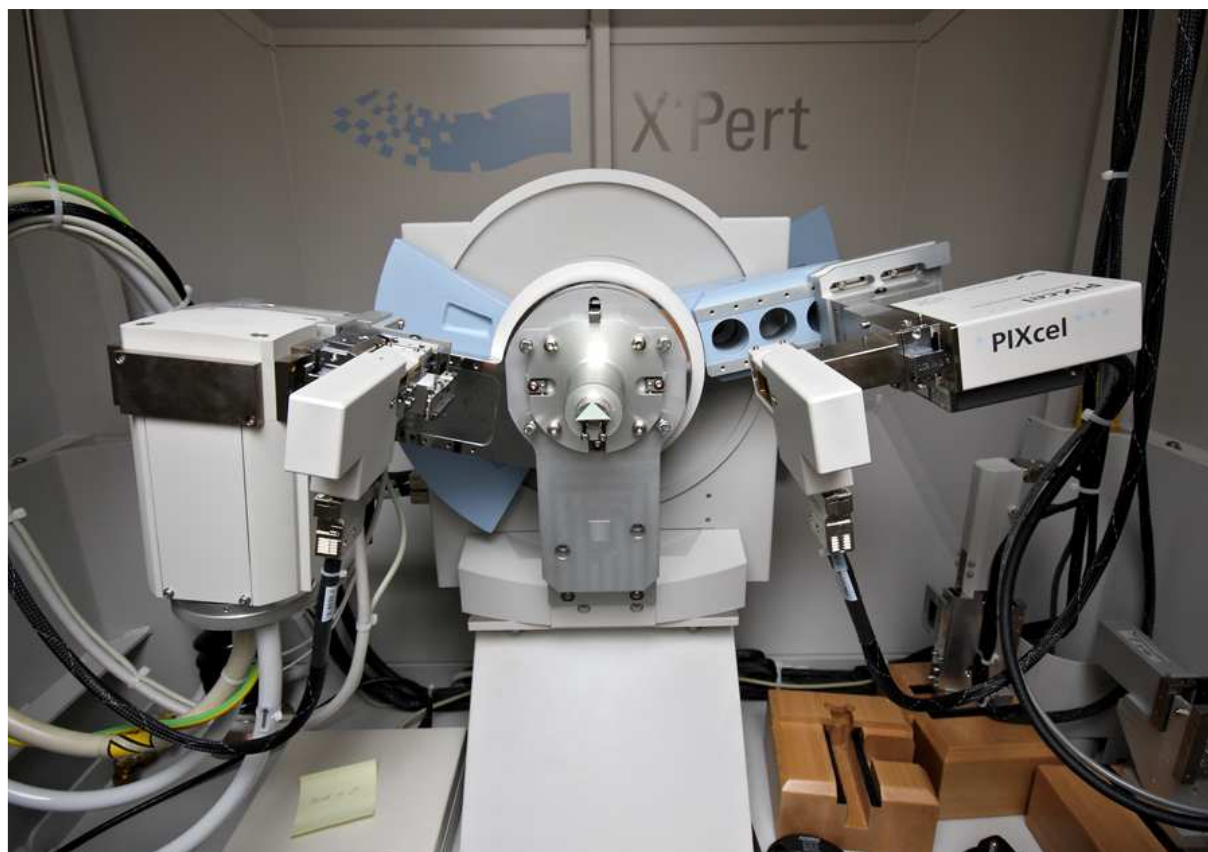
V případě tohoto typu geometrie se rentgenová lampa a detektor pohybují vždy po jedné kružnici, tedy po kružnici dané průměrem goniometru s osou  $O$  a poloměrem  $R_G$ . Povrch vzorku je umístěn tangenciálně vzhledem ke středu kružnice a dotýká se osy kružnice goniometru  $O$ . Povrch plochého vzorku je zároveň v tangenciální poloze vzhledem k takzvané fokusační kružnici mající pro případ Bragg-Brentanovy geometrie proměnný poloměr  $R_F$ , Obr. 33. Po obvodu této kružnice se zároveň pohybuje fokusační štěrbin rentgenové lampy vymezující primární svazek rentgenového záření a vstupní štěrbin detektoru. Z toho tedy vyplývá, že fokusační podmínky budou splněny pouze tehdy, bude-li zdroj rentgenového záření, detektor a povrch vzorku umístěny na povrchu téže kružnice.



Obr. 33.: Schéma geometrie Bragg-Brentano [53]

Pokud má měřený vzorek rovinný povrch, musí být, jak již bylo řečeno, umístěn tangenciálně k fokusační kružnici a jeho normálový vektor musí půlit úhel mezi zdrojem rentgenového záření a detektorem. Tato podmínka je hlavním znakem metody Bragg-Brentano. Zrna polykrystalického vzorku mající krystalografické roviny ( $hkl$ ) rovnoběžné s povrchem vzorku budou po dopadu rentgenového záření vytvářet difrakční maxima, pokud bude úhel  $\vartheta$  roven Braggovu difrakčnímu úhlu  $\vartheta_{hkl}$ .

V případě geometrie Bragg-Brentano vznikají, jako vždy v práškové difrakci, všechna difrakční maxima současně, ovšem na rozdíl od například geometrie Debye-Scherrer, může být ve správné fokusační poloze pouze jedno maximum. Fokusační podmínka je splněna, pokud úhly mezi povrchem vzorku a primárním a difraktovaným svazkem rentgenového záření jsou stejné. Tento efekt je znám zejména jako parafokusační efekt rovinných vzorků. Je tedy zřejmé, že v případě Bragg-Brentanova uspořádání vznikají difrakční maxima pouze u těch zrn polykrystalického materiálu, které mají krystalové roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Z popsaných principů tedy vyplývá, že tato geometrie může být realizována dvěma různými způsoby: (i)  $\vartheta/2\vartheta$  a (ii)  $\vartheta/\vartheta$ . V obou případech musí normálový vektor rovinného vzorku půlit úhel  $(\pi - 2\vartheta)$  vytvořený směry ze středu goniometru do zdroje rentgenového záření a detektoru, lokalizované na stejné kružnici [53].



Obr. 34.: Goniometr práškového difraktometru Panalytical X'Pert Pro

Uspořádání  $\theta/2\theta$  využívá nastavení rentgenové lampy ve fixní poloze. Pokud pro Bragg-Brentanovu geometrii platí, že se musí zdroj rentgenového záření a detektor pohybovat po stejné kružnici, změna úhlové vzdálenosti mezi nimi o hodnotu  $\Delta\theta$  musí být následována jednak změnou poloměru fokusační kružnice a zároveň změnou natočení vzorku okolo osy goniometru  $O$ . Pro zachování podmínek geometrie Bragg-Brentano se detektor tedy musí potočit o hodnotu  $2\Delta\theta$ .

Pro případ uspořádání  $\theta/\theta$  je ve fixní poloze nastaven vzorek. Jeho povrch se dotýká osy goniometru  $O$  a rentgenová lampa a detektor se pak otáčí kolem této osy, Obr. 33. Z tohoto je zřejmé, že se detektor i rentgenová lampa musí otáčet stejnými rychlostmi v opačných směrech. Tento typ uspořádání je nejčastěji použit u vertikálních goniometrů, Obr. 34. Výhodou tohoto uspořádání je možnost studovat jak suché pevné látky, tak také taveniny a kapaliny, a dále poměrně snadná montáž a použití příslušenství pro měření za nízkých a vysokých teplot. Určitou nevýhodou je pak nutnost rotace poměrně hmotné rentgenové lampy, jejích napájecích vodičů a hadic pro cirkulaci chladicí kapaliny. Goniometr proto musí mít poměrně masivní konstrukci s velmi přesnými převody zajišťujícími stabilitu nutnou pro měření. Tyto nevýhody ovšem více než dostatečně vyvažuje řada výhod tohoto uspořádání, které lze vidět u současných práškových difraktometrů nejčastěji.

## 7 Motivace a cíle práce

Prvotním impulsem pro vznik této práce byla snaha o obohacení již tak velmi rozsáhlého a komplexního výzkumu zirkoniových slitin o oblast sledování fázových transformací za vysokých teplot v téměř reálném čase. Díky těmto měřením se očekává lepší pochopení chování struktury povlakové trubky ze zirkoniové slitiny E110G během havárie typu LOCA. Jak již bylo popsáno v úvodu této práce, dochází při tomto typu havárie a úniku chladiva a tím k rapidnímu nárůstu teploty povlakové trubky ze zhruba 325 °C až na teplotu více než 1000 °C během 1,5 minuty. Poté dochází k zaplavení aktivní zóny jaderného rektoru vodou, což způsobí prudké ochlazení (zakalení) povlakové trubky. Z tohoto stručného popisu je jasné, že přesná simulace průběhu havárie LOCA se současným měřením rentgenové difrakce „in situ“ není se stávajícím experimentálním vybavením možná, zejména co se rychlostí ohřevů a ochlazování týče. Tato práce si proto klade za cíl spíše popsat změny ve struktuře experimentálního materiálu během pobytu na vysokých teplotách, přičemž rychlosti ohřevu a ochlazování zde budou samozřejmě mnohem menší. Naproti tomu zde bude možné poměrně přesně popsat strukturu zkoumaného materiálu při různých expozičních teplotách a průběžích ohřevu a ochlazování. Krom základního experimentálního materiálu, tedy slitiny E110G, budou pro srovnávací měření použity i vzorky čistého zirkonia.

Hlavní cíl práce pak lze rozdělit do několika dílčích cílů:

- Návrh jednoduchého průběhu ohřevu a ochlazování s delším pobytem experimentálního vzorku na zvolené expoziční teplotě, během něhož bude provedeno měření „in situ“ rentgenové difrakce.
- Provedení měření rentgenové difrakce při různých typech ohřevu pro objasnění vlivu zbytkové atmosféry – zejména molekul plynných prvků adsorbovaných na povrchu vzorků na průběh fázových transformací experimentálních materiálů.
- Provedení měření rentgenové difrakce s vybraným typem ohřevu, u něhož bude dosaženo co nejvyšší potlačení vlivu adsorbovaných plynných prvků na povrchu experimentálních vzorků. Měření budou provedena při různých expozičních teplotách blízkých se maximální teplotě, které dosahuje povlaková trubka během havárie typu LOCA.
- Návrh průběhů vysokoteplotního ohřevu a ochlazování, při nichž bude rentgenová difrakce měřena u obou typů experimentálních materiálů měřena během dosažení nejvyšší expoziční teploty a dále při několika teplotách během ochlazování materiálů zpět na pokojovou teplotu. Tato měření jednak umožní poměrně přesně sledovat vývoj strukturních fází ve zkoumaných materiálech a také umožní potlačit vliv hystereze teplot fázových transformací při ohřevu a ochlazování. Tyto průběhy se budou nejvíce blížit podmínkám, při nichž jsou z křivek chladnutí sestavovány experimentálně binární fázové diagramy slitin.
- Posouzení vlivu intersticiálních prvků, zejména kyslíku a dusíku, přítomných ve struktuře experimentálních materiálů na průběh fázových transformací. Vzhledem k tomu, že slitina E110G obsahuje kyslík již ve výchozím stavu, nelze jeho vliv na fázovou transformaci spolehlivě posoudit, proto budou pro experimentální měření použity i vzorky čistého zirkonia. V rámci tohoto dílčího cíle budou u vybraných experimentálních vzorků vypočteny mřížkové parametry nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia ve výchozím stavu, při všech teplotách během vysokoteplotní expozice a po vychladnutí. Výpočty budou



provedeny pro oba typy experimentálních materiálů měřených s průběhy vysokoteplotního ohřevu a ochlazování popsány v předchozím dílčím cíli.

- Pro doplnění předchozích dílčích cílů budou rovněž vytvořeny průběhy tlaků ve vysokoteplotní komoře při různých expozičních teplotách jak pro čisté zirkonium, tak také pro slitinu E110G. Pro tento účel budou vzorky obou typů materiálů ohřívány stupňovitě, přičemž při vybraných expozičních teplotách budou měřeny difrakční záznamy.

## 8 Experiment

### 8.1 Experimentální materiál

Pro experiment byly použity dva typy materiálů na bázi zirkonia. Jednak to byla slitina zirkonia s 1% niobu označená E110G a také čisté zirkonium. Jedním z důvodů použití vzorků čistého zirkonia je fakt, že slitiny zirkonia se řadí mezi strategické materiály a jako takové nejsou k dispozici v neomezeném množství. Materiál pro tuto práci byl získán pouze na základě spolupráce Výzkumného centra Nové technologie a ÚJP PRAHA, a.s. Dalším, neméně důležitým důvodem, je nutnost mít k dispozici materiál, jenž by umožnil lépe popsat a porovnat například vliv intersticiálního kyslíku na vlastnosti slitiny. Jak je patrné z chemického složení materiálu typu E110G, je v něm kyslík obsažen již z výroby, na rozdíl od vzorků čistého zirkonia, u nichž výrobce deklaruje 99,8%-ní čistotu.

#### 8.1.1 Slitina E110G

Slitina E110G na bázi Zr-Nb je dnes poměrně rozšířeným materiálem pro výrobu ochranných vrstev palivových tyčí. Chemické složení této slitiny se pouze mírně liší v porovnání se slitinou typu E110 popisovanou v kapitole 3.2.1, viz Tab. 5. Hlavní rozdíl je však ve způsobu výroby a také v obsahu nečistot. Slitina E110G je ze 70% vyráběna ze zirkoniové houby, zatímco slitina E110 je vyráběna ze zirkonia získaného elektrolyticky. U slitiny E110G byl navíc snížen obsah nečistot ovlivňujících zejména mechanismus a kinetiku koroze [54, 55].

Materiál byl společností ÚJP PRAHA a.s. dodán ve formě tažených bezešvých trubek, tedy v podobě, v jaké se používá pro výrobu palivových tyčí pro jaderné reaktory, Obr. 35. Trubka má vnější průměr 9 mm a tloušťku stěny zhruba 0,7 mm. Pro účely měření bylo nutno trubky značně upravit. Nejprve byly diamantovým kotoučem nařezány na prstýnky vysoké 11 mm. Ty pak byly rozřezány podélně a vzniklé poloviny byly nakonec srovnány na lisu. Povrch takto připravených vzorků byl následně ještě vybroušen, vyleštěn a naleptán směsí HNO<sub>3</sub>, HF a HCl. Plastická deformace, která byla do struktury vzorků vnesena mechanickým rovnáním, má vzhledem k vysokým expozičním teplotám ve vysokoteplotní komoře velmi malý vliv na měření RTG difrakce, proto vzorky nebyly nijak dále upravovány.



Obr. 35.: Trubka ze slitiny E110G

Tab. 5: Chemické složení slitin E110 a E110G, [19, 56]

Slitina	Prvek							
	Nb [%]	Fe [ppm/%]	H [ppm]	N [ppm]	C [ppm]	O [ppm]	Ni [ppm]	Hf [ppm]
E110	1,0	100	25	-	-	600-700	< 70	< 100
E110G	1,0 - 1,1	0,055	3	20	100	840	-	~500

## 8.1.2 Čisté zirkonium

Čisté zirkonium bylo dodáno firmou Goodfellow Cambridge Ltd. z Velké Británie. Vzorky byly dodány přímo ve tvaru požadovaném pro měření, tedy v podobě plíšků o rozměrech 11 × 11 mm a tloušťce 1 mm vyrobených ze zirkonia s deklarovanou čistotou 99,8%. Z ingotů byly vzorky oddělovány odkrojením (guillotine cut) místo obvyklého řezání diamantovým kotoučem, Obr. 36. Tím se předešlo tepelnému ovlivnění povrchu vzorků.

Oproti slitině E110G je čisté zirkonium relativně snadno dostupné v dostatečném množství jak ve formě objemových vzorků, tak i ve formě prášku. Z tohoto důvodu byla řada prvotních experimentů provedena právě na tomto typu materiálu. Pro vlastní měření již nebyl povrch těchto vzorků nijak dále upravován.



Obr. 36.: Vzorek z čistého Zr dodaný firmou Goodfellow Ltd.

## 8.2 Experimentální vybavení

### 8.2.1 Difraktometr Panalytical X'Pert Pro

Automatický práškový RTG difraktometr Panalytical X'Pert Pro (Obr. 37), patří mezi nejrozšířenější přístroje využívané pro difrakční analýzu prakticky po celém světě. Vzhledem k velkému množství příslušenství dodávaného firmou Panalytical lze tento přístroj použít pro různé typy difrakčních analýz. To je umožněno zejména díky systému PreFIX umožňujícímu rychlou a snadnou výměnu nejrůznějšího příslušenství nutného pro difrakční analýzy. Přístroj je standardně osazen goniometrem s vysokým rozlišením, který lze osadit horizontálně (Obr. 38) nebo vertikálně, Obr. 34.

V přístroji použitém pro „in situ“ měření fázových transformací byl goniometr osazen v typičtější vertikální poloze. Zdrojem rentgenového záření je v tomto případě lampa s měděnou anodou vytvářející divergentní svazek RTG záření o vlnové délce  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540598$  nm. Lampa je díky systému PreFIX vybavena automatickou divergenční

clonou umožňující udržování konstantní délky ozařované na povrchu vzorku RTG zářením nezávisle na difrakčním úhlu  $2\vartheta$ .

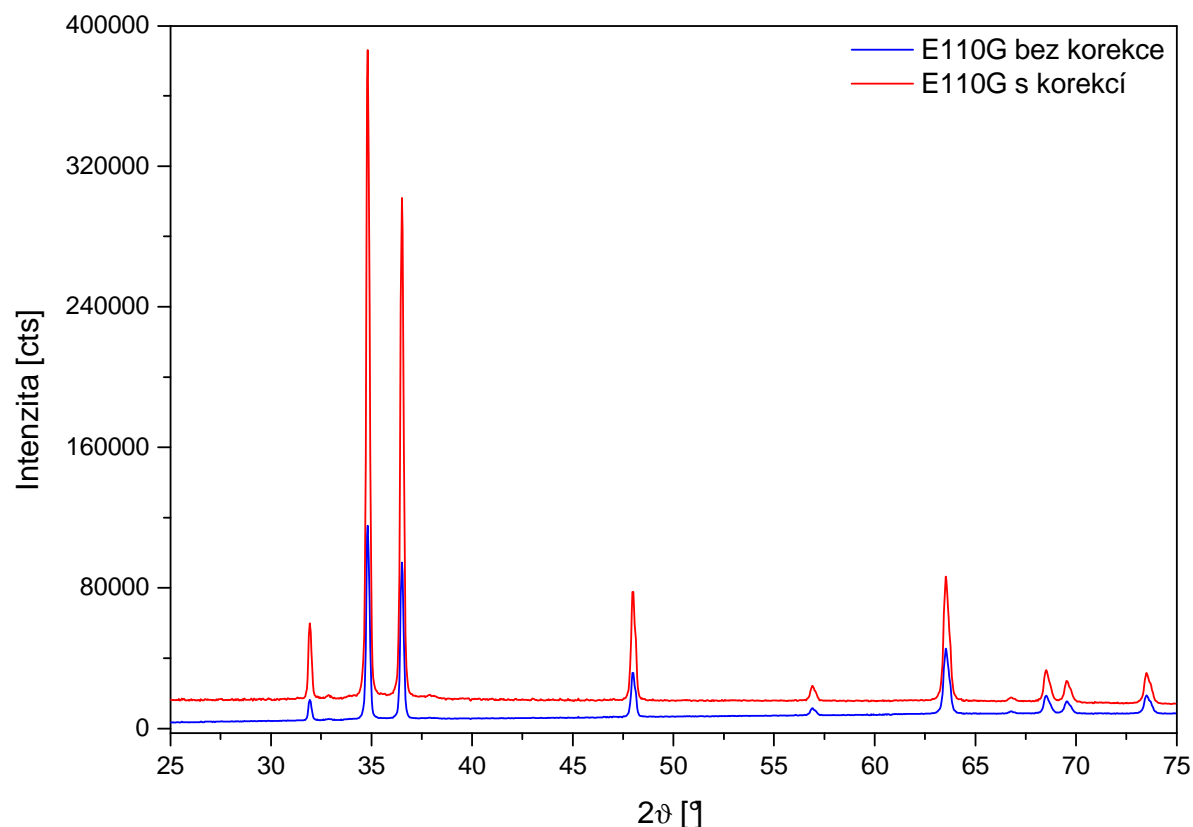


Obr. 37.: Automatický práškový RTG difraktometr Panalytical X'Pert Pro.



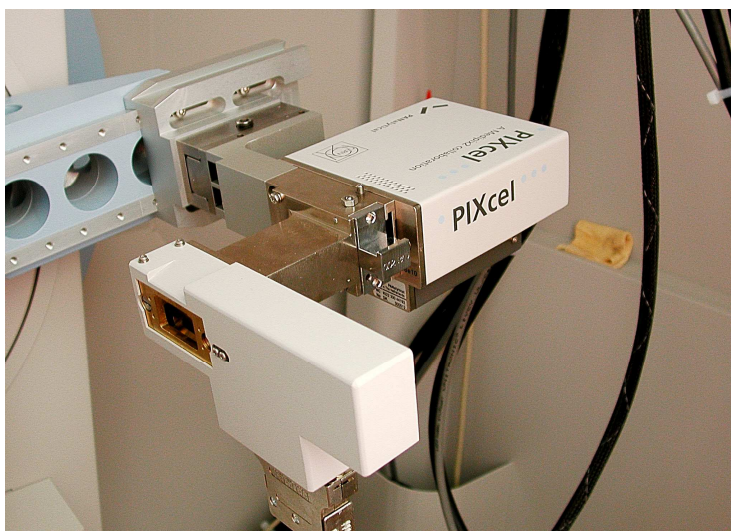
Obr. 38.: Goniometr přístroje Panalytical X'Pert Pro v horizontálním osazení.

Šířka svazku je nastavována pomocí vyměnitelných clon s pevnými štěrbinami omezujícími na povrchu vzorku šířku svazku na 5, 10, 15 nebo 20 mm. Při vyhodnocování difraktogramů je díky automatické divergenční cloně nutno provést softwarově korekci, která intenzity v difraktogramech přepočte tak, jako by byly měřeny s pevnou clonou, kdy je ozařovaný objem materiálu konstantní. V případě automatické clony ozařovaný objem roste se zvyšujícím se úhlem  $2\vartheta$ , kdy rentgenové záření proniká hlouběji do zkoumaného materiálu, Obr. 39.



Obr. 39.: Difraktogram vzorku slitiny E110G s korekcí a bez korekce na pevnou clonu

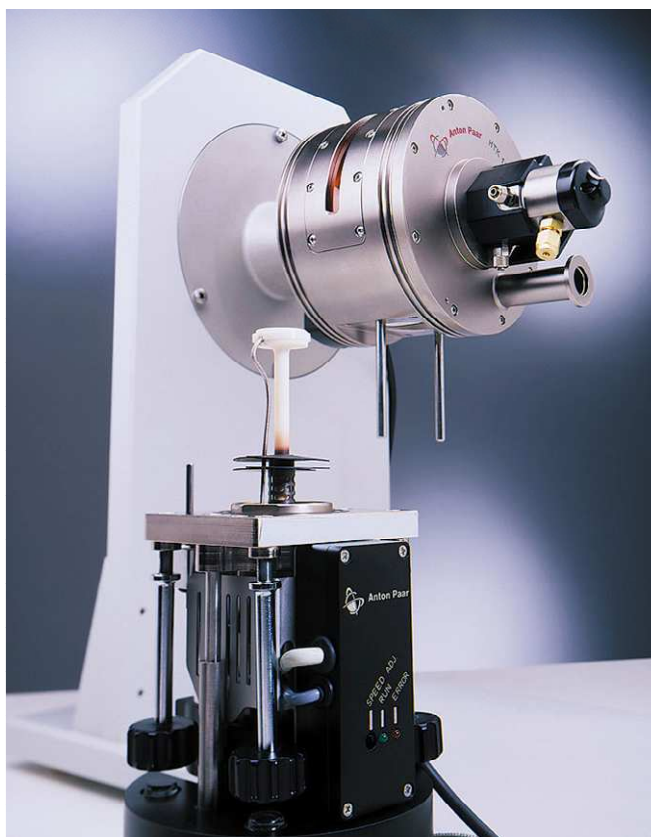
Pro registraci difraktovaného záření je přístroj vybaven ultra-rychlým polovodičovým detektorem PIXcel s vysokou rozlišovací schopností, Obr. 40. Tento detektor umožňuje maximálně zkrátit dobu měření při současném zachování statistiky záznamu. To je zajištěno díky 256 segmentům (kanálům), jež snímají difraktované záření. Ve skenovacím modu všechny tyto segmenty postupně přejíždí každý bod v nastaveném rozsahu úhlů  $2\vartheta$ . Počet těchto bodů je dán nastaveným krokem záznamu, v našem případě obvykle  $0,02^\circ 2\vartheta$ . Doba přejetí všech segmentů detektoru přes jednu konkrétní hodnotu úhlu  $2\vartheta$  v záznamu pak určuje takzvaný čas na krok, tedy dobu, po kterou je v daném bodě difraktogramu snímáno difraktované záření. Díky tomuto nastavení se doba měření záznamu zobrazeného na Obr. 39 s časem na krok 260 sekund zredukuje na přibližně 30 minut. Detektor lze nastavit i do bodového modu, v tom případě by u stejného rozsahu difrakčních úhlů doba měření při daném času na krok 260 s a kroku  $0,02^\circ 2\vartheta$  činila více než 180 hodin.



Obr. 40.: Polovodičový detektor PIXcel

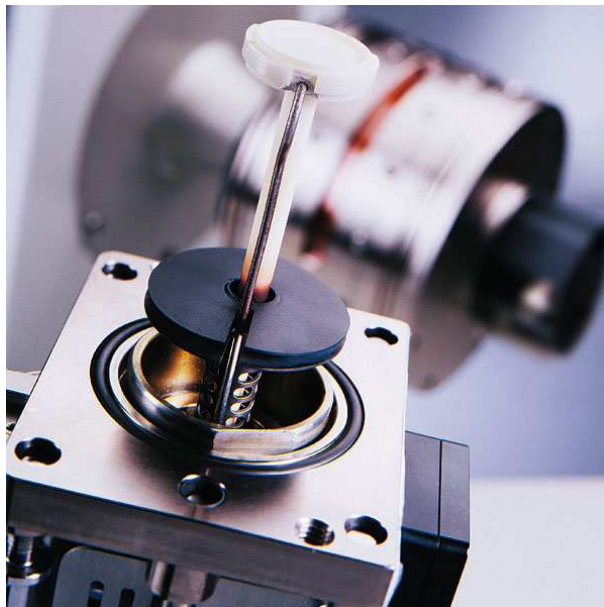
### 8.2.2 Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N

Měření fázových transformací „in situ“ rentgenovou diffrakcí bylo umožněno pouze díky speciálně konstruované vysokoteplotní komoře, která je namontována přímo na goniometr difraktometru. V našem případě byla použita komora HTK 1200N renomovaného rakouského výrobce procesních a laboratorních analyzátorů, firmy Anton Paar, Obr. 41. Konstrukce vysokoteplotní komory musí splňovat celou řadu náročných požadavků, které umožní měření RTG difrakce při vysokých teplotách.



Obr. 41.: Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N se vzorkovým držákem

Především je to její velikost a tvar, jež nesmí omezit pohyb ramen goniometru. Dále je to samozřejmě nejzákladnější požadavek, tedy ohřev vzorku na požadovanou expoziční teplotu. Vlivem těchto požadavků má komora válcový tvar se striktně omezeným vnějším průměrem. Díky nutné vrstvě tepelné izolace vyrobené z porézního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je proto značně omezen i vnitřní prostor pro uložení vzorku.



Obr. 42.: Detail vzorkového držáku komory HTK 1200N

V případě komory HTK 1200N je velikost vzorků omezena na  $\varnothing 20$  mm. Experimentální vzorky zkoumané v této práci měly tvar čtvercových plíšků o rozměrech  $11 \times 11$  mm. Vzorky jsou do komory ukládány na speciální držák, který při vysokých teplotách omezuje vlastní teplotní roztažnost. Jeho polohu ve vertikálním směru lze nastavit rozsahu přibližně  $\pm 1,75$  mm, Obr. 41, 42. Možná tloušťka měřených vzorků je tedy značně omezena.



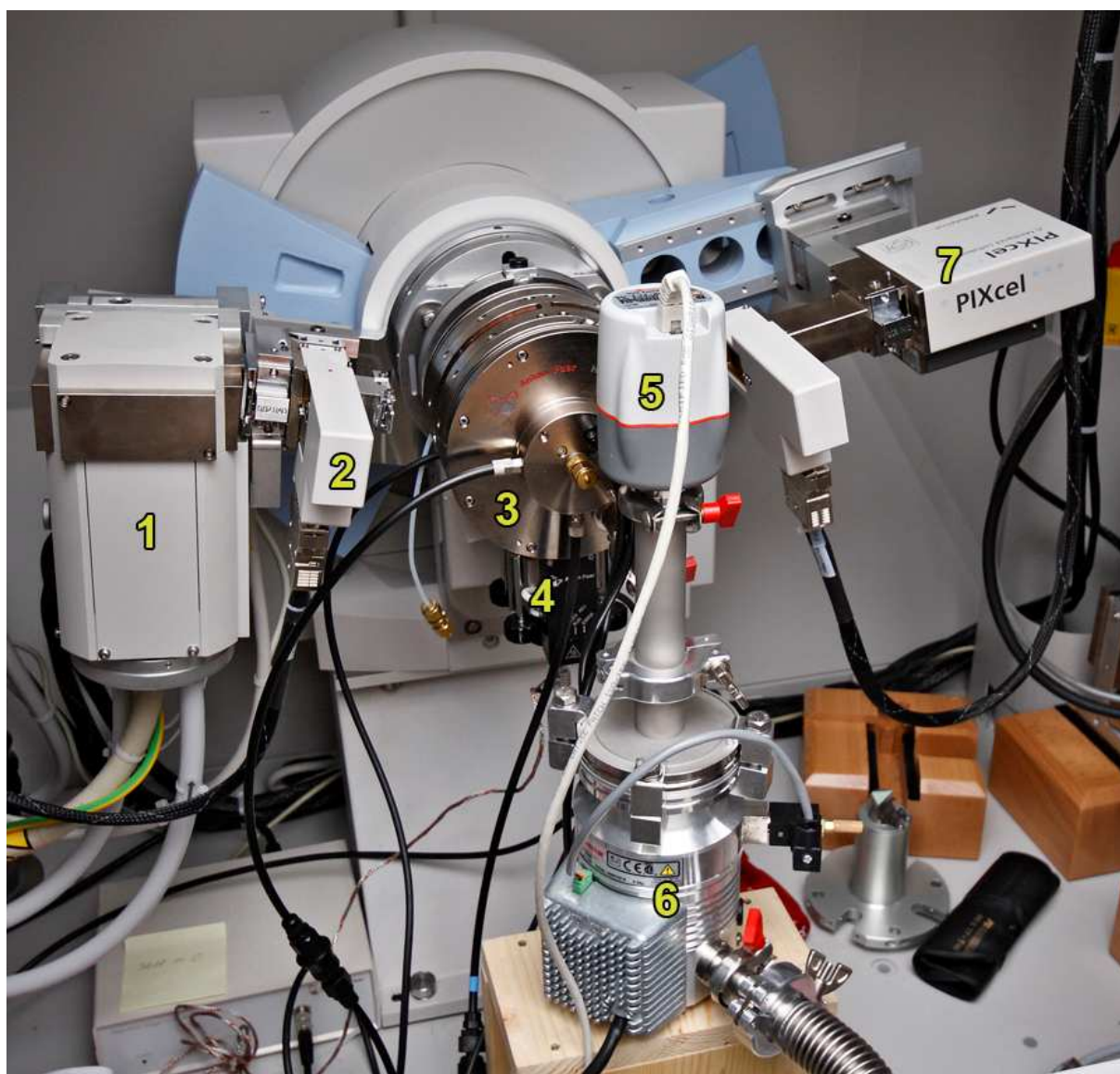
Obr. 43.: Suchá, šneková vývěva Edwards XDS 5

Vstup primárního svazku rentgenového záření a výstup difraktovaného je umožněn dvojicí beryliových okének umístěných na bocích komory, Obr. 41.

Vnitřní prostor komory je možné vakuovat nebo plnit inertním plynem. V našem případě byla komora vakuována soustavou suché, šnekové a turbomolekulární vývěvy. V komoře tak bylo možné dosáhnout během měření minimální tlak přibližně  $1 \div 3 \times 10^{-4}$  Pa.

Ohřev vzorku je zajištěn radiačně, topnou spirálou vyrobenou z kanthalu, což je slitina železa obsahující 20 ÷ 30 % chrómu, 4 ÷ 7,5 % hliníku a stopové množství kobaltu [56]. Vzorek je tedy ohříván rovnoměrně, bez tepelných gradientů a zároveň je zaručeno dosažení požadované expoziční teploty.

Celkový pohled na konfiguraci použitou v difraktometru X'Pert Pro pro „in situ“ měření fázových transformací je zobrazen na Obr. 44.



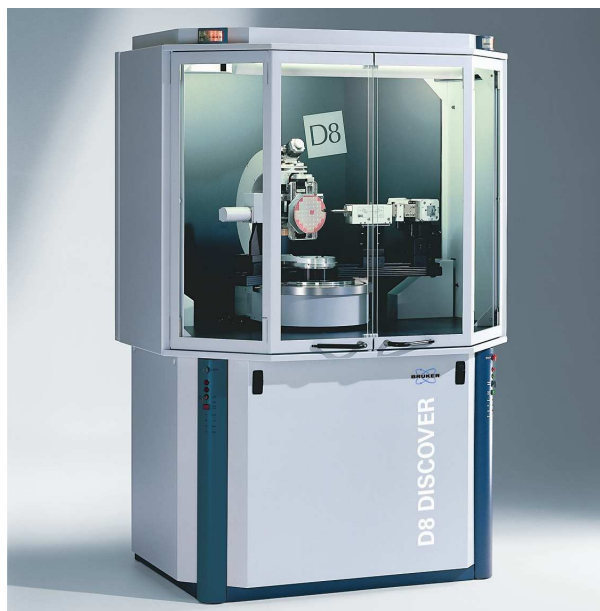
Obr. 44.: Konfigurace difraktometru X'Pert Pro použitá pro měření „in situ“

- 1 – RTG lampa, 2 – automatická divergenční clona, 3- vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N,  
4 - Vzorkový držák, 5 – Širokorozsahová měrka tlaku, 6 – Turbomolekulární vývěva Edwards EXT 75,  
7 – detektor PIXcel



### 8.2.3 Difraktometr AXS Bruker D8 Discover

Pro doplňková měření RTG difrakce byl použit automatický práškový difraktometr D8 Discover německé společnosti Bruker AXS GmbH. Podobně jako přístroj Panalytical X'Pert Pro může být i přístroj D8 Discover vybaven velkým množstvím příslušenství, které umožňuje měření RTG difrakce s mnoha různými konfiguracemi. Také zde může být goniometr osazen horizontálně (Obr. 45, 46) nebo vertikálně.



Obr. 45.: Difraktometr Bruker AXS D8 Discover

Přístroj, jímž disponuje Výzkumné centrum – Nové technologie, je primárně konfigurován na přesná měření zbytkových napětí metodou  $\sin^2\Psi$  a analýzy přednostní orientace struktury. Proto je goniometr namontován v horizontální poloze. Rentgenová lampa s kobaltovou anodou ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,789010 \text{ nm}$ ) je vybavena polykapilárou, která fokusuje primární rentgenový svazek na kruhovou stopu o průměru 0,5 mm.

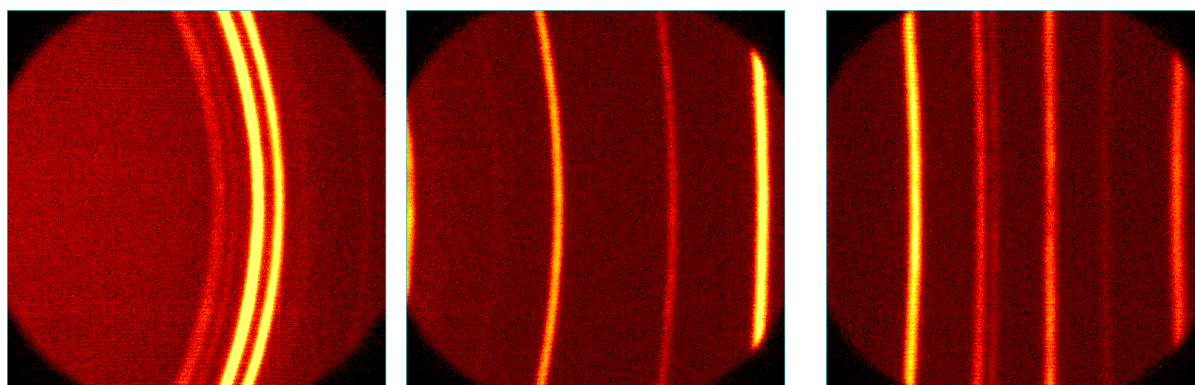


Obr. 46.: Detail goniometru jakým je vybaven i přístroj ve Výzkumném centru – Nové technologie, vlevo na rameni detektor HI-STAR

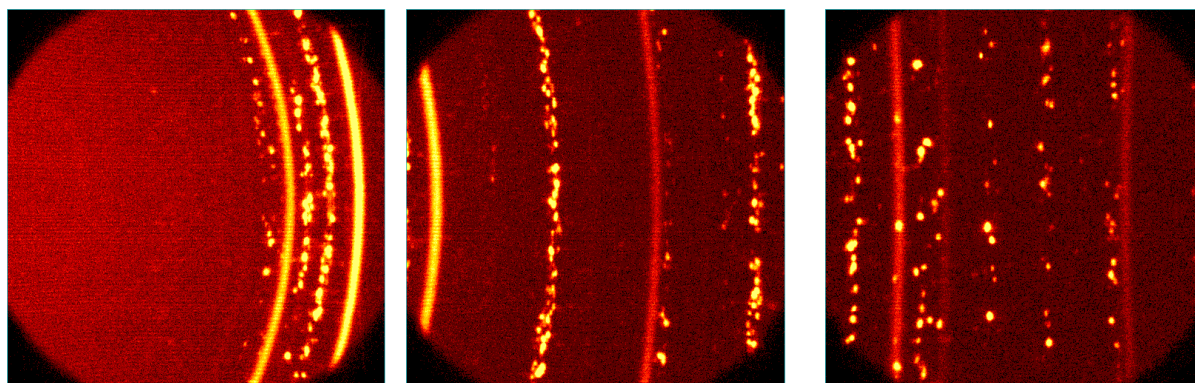
Přístroj tak může měřit například průběhy strukturních změn v příčných řezech vzorků a podobně. Určitá nevýhoda je pak dána velice malou plochou ozařovanou rentgenovým zářením, jež ovlivňuje statistiku difrakčního záznamu.

Uchycení vzorku je realizováno pomocí Eulerovy kolébky, která umožňuje naklápění vzorku kolem os  $x$ ,  $y$  i  $z$ . Jednoznačně nejvýznamnější výhodou, kterou tento přístroj disponuje je detektor difraktovaného záření. Jedná se o plošný, pozičně citlivý detektor HI-STAR s rozlišením  $1024 \times 1024$  pixelů, Obr. 46. Detektor je plněn inertním plynem, který se díky energii difraktovaného záření ionizuje. Vzniklé pulzy dopadají na mřížku, kde jsou registrovány a je z nich vytvořen difrakční záznam velmi podobný metodě Debye-Scherrer, (viz. Kap. 6.4.2.1). U tohoto typu záznamu pak lze na první pohled říci, zda se jedná o jemnozrnnou nebo hrubozrnnou strukturu, s nebo bez přednostní orientace.

Detektor je schopen snímat difraktované záření v rozsahu  $\pm 15^\circ 2\vartheta$ . Difraktogramy jsou proto běžně skládány ze tří částí snímaných odděleně, Obr. 47.



Obr. 47.: 2D difraktogram slitiny E110G ve výchozím stavu s jemnozrnnou strukturou, složený ze tří částí. Difrakční úhel  $2\vartheta$  roste směrem zleva doprava

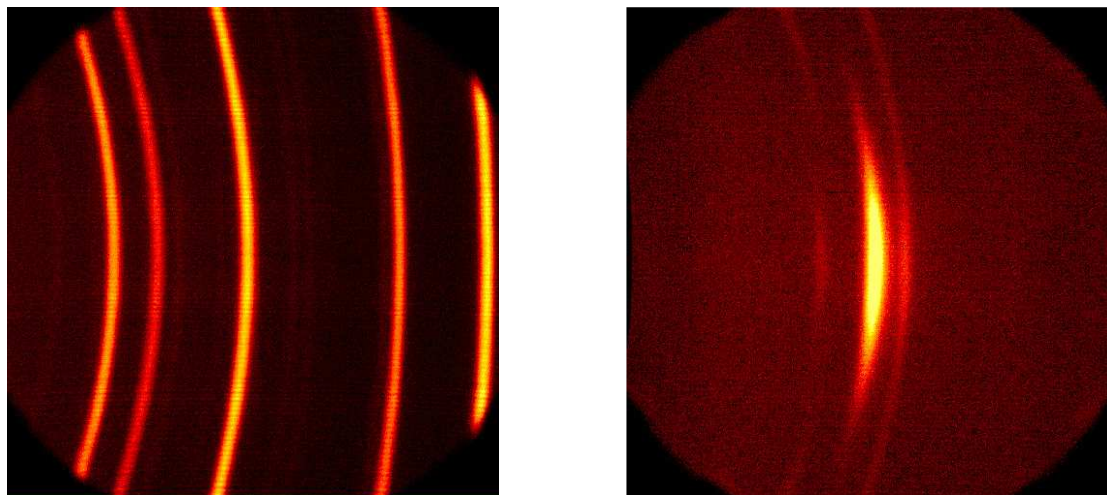


Obr. 48.: 2D difraktogram slitiny E110G po vysokoteplotní expozici s hrubozrnnou strukturou, hladké spojité linie patří povrchové vrstvě ZrN

Hladké, spojité linie (Obr. 47) odpovídají jemnozrnné fázi. Nespojité linie tvořené jednotlivými body s vysokou intenzitou vypovídají o hrubozrnné struktuře materiálu, Obr. 48.

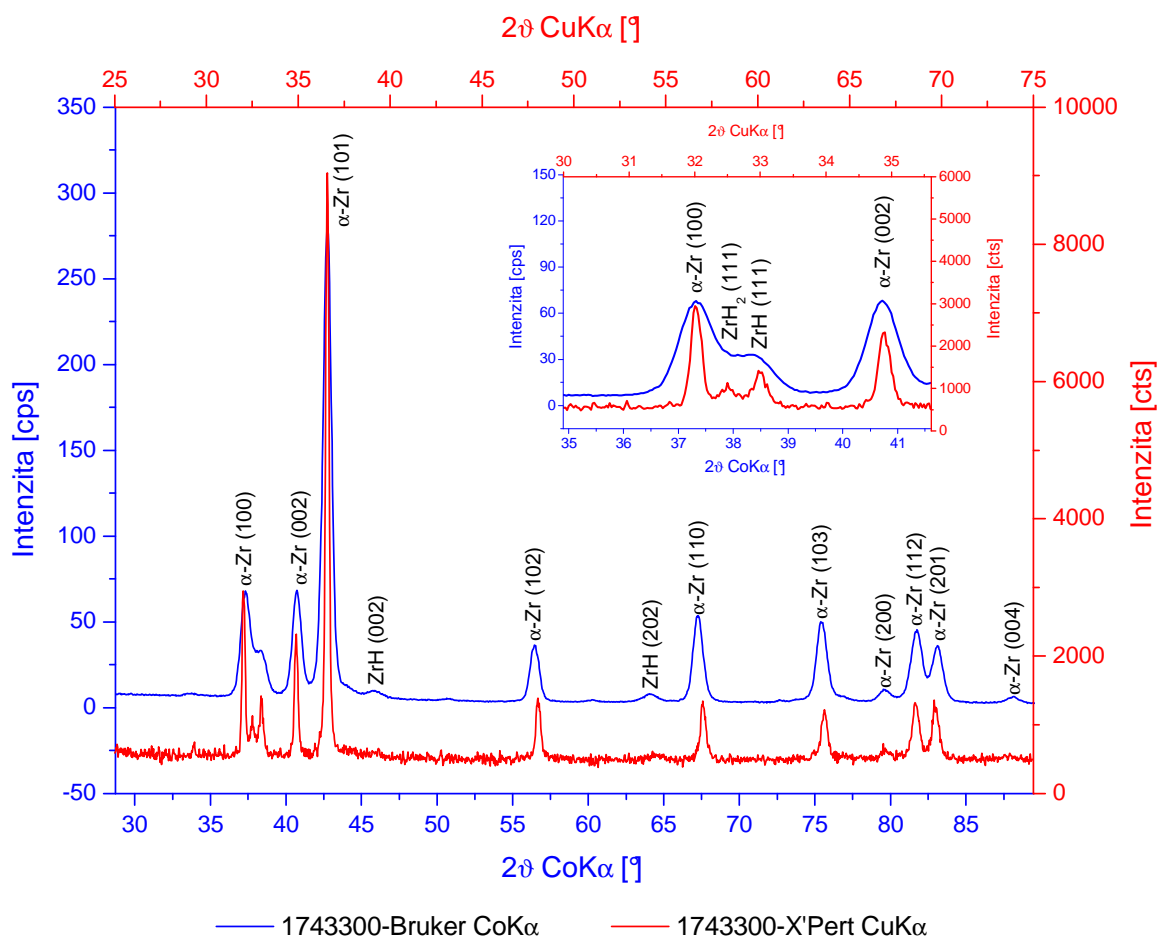
Přednostní orientace struktury je také snadno rozpoznatelná díky proměnlivé hodnotě intenzity difrakčních linií podél jejich laterálního profilu. Polykrystalický materiál bez přednostní orientace, typicky jemnozrnný prášek, vytvoří po ozáření rentgenovým paprskem soustavu soustředných kuželů odpovídajících jednotlivým krystalovým rovinám materiálu, respektive jejich mezirovinným vzdálenostem, Obr. 31. Na povrchu těchto kuželů je intenzita difraktovaného záření stejná, Obr. 49. Pokud se struktura materiálu začne orientovat do jednoho směru, dochází k nerovnoměrnému rozložení intenzity záření na povrchu kužele,

Obr. 50. Je zde dobře patrné, že intenzita záření se podél laterálního profilu linie mění a obraz difrakční linie tak postupně degeneruje v bod. V případě difrakční analýzy monokrystalu by bylo možné vidět na plošném difraktogramu pouze jediný kruhový bod reprezentující jedinou osnovu rovin struktury zkoumaného materiálu. Intenzita záření by však byla příliš vysoká a došlo by ke spálení detektoru, proto takovéto materiály na detektoru HI-STAR měřit nelze.



Obr. 49.: 1. interval 2D difraktogramu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez přednostní orientace

Obr. 50.: 1. interval 2D difraktogramu vrstvy  $\text{ZnO}$  s přednostní orientací ve směru [001]

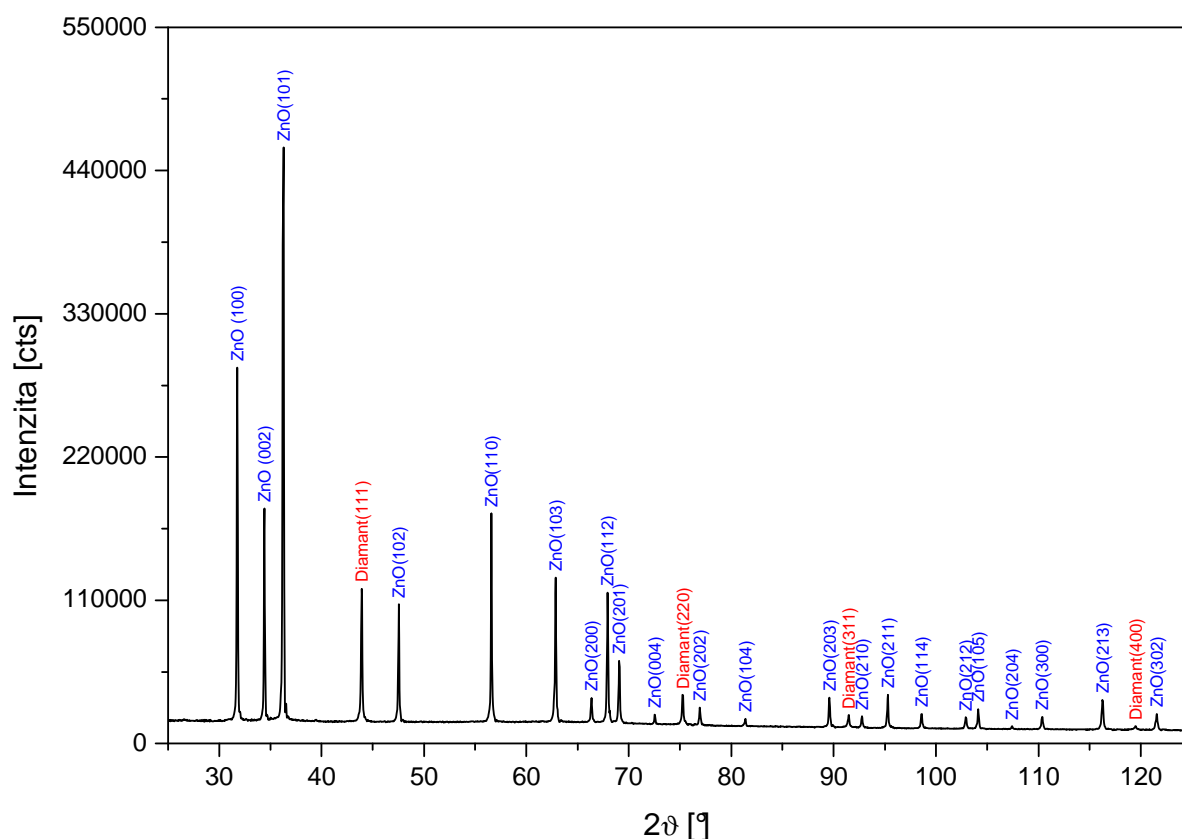


Obr. 51.: Porovnání rozlišovací schopnosti Brukeru D8 a X'Pertu Pro

Integrací plošného difrakčního záznamu podél jeho radiálního profilu lze získat v podstatě stejný difraktogram jako při měření s geometrií Bragg-Brentano. Zde se však ukazuje jedna z hlavních nevýhod detektoru HI-STAR, a to relativně malá rozlišovací schopnost. Na Obr. 51, jsou zobrazeny difraktogramy vzorku slitiny E110G po vysokoteplotní expozici v páře, který byl dodán z UJP PRAHA, a.s. Z měření provedeného na přístroji Bruker je možné identifikovat, krom  $\alpha$ -fáze zirkonia, pouze hydrid zirkonia ZrH. Z měření provedených na přístroji X'Pert Pro je naopak patrná přítomnost nejen hydridu ZrH, ale také dihydridu ZrH<sub>2</sub>. Naproti tomu detektor HI-STAR disponuje v porovnání s detektorem PIXcel vyšší citlivostí. Při analýze materiálu rentgenovou difrakcí je proto vhodné použít oba přístroje a využít tak předností obou typů detektorů.

### 8.3 Difrakční fázová analýza „in situ“

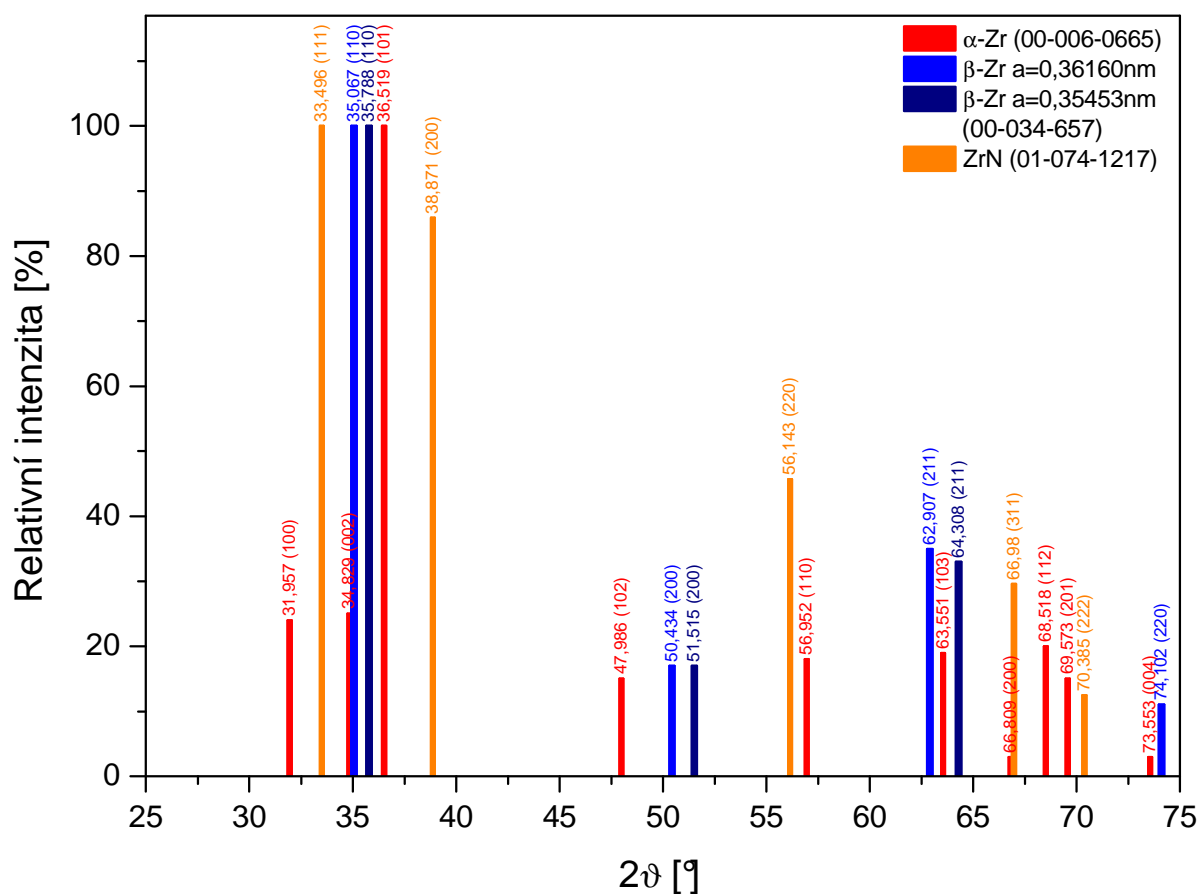
Ze základních principů rentgenové difrakce popsaných v Kapitole 6 vyplývá, že tato metoda podává primárně informace o krystalové struktuře vyšetřovaného materiálu. Z difrakčního záznamu lze po jeho zpracování jednoznačně určit typ krystalové mřížky materiálu a vypočítat její rozměry – lze tedy popsat fázi, jejíž definice je uvedena v Kapitole 5.2. Jinými slovy se jedná o provedení takzvané kvalitativní fázové analýzy. U vícefázových materiálů je pak možné tyto fáze jednoznačně rozlišit a případně určit i jejich podíl ve struktuře vyšetřovaného materiálu (kvantitativní fázová analýza).



Obr. 52.: Difraktogram směsi práškového diamantu a ZnO

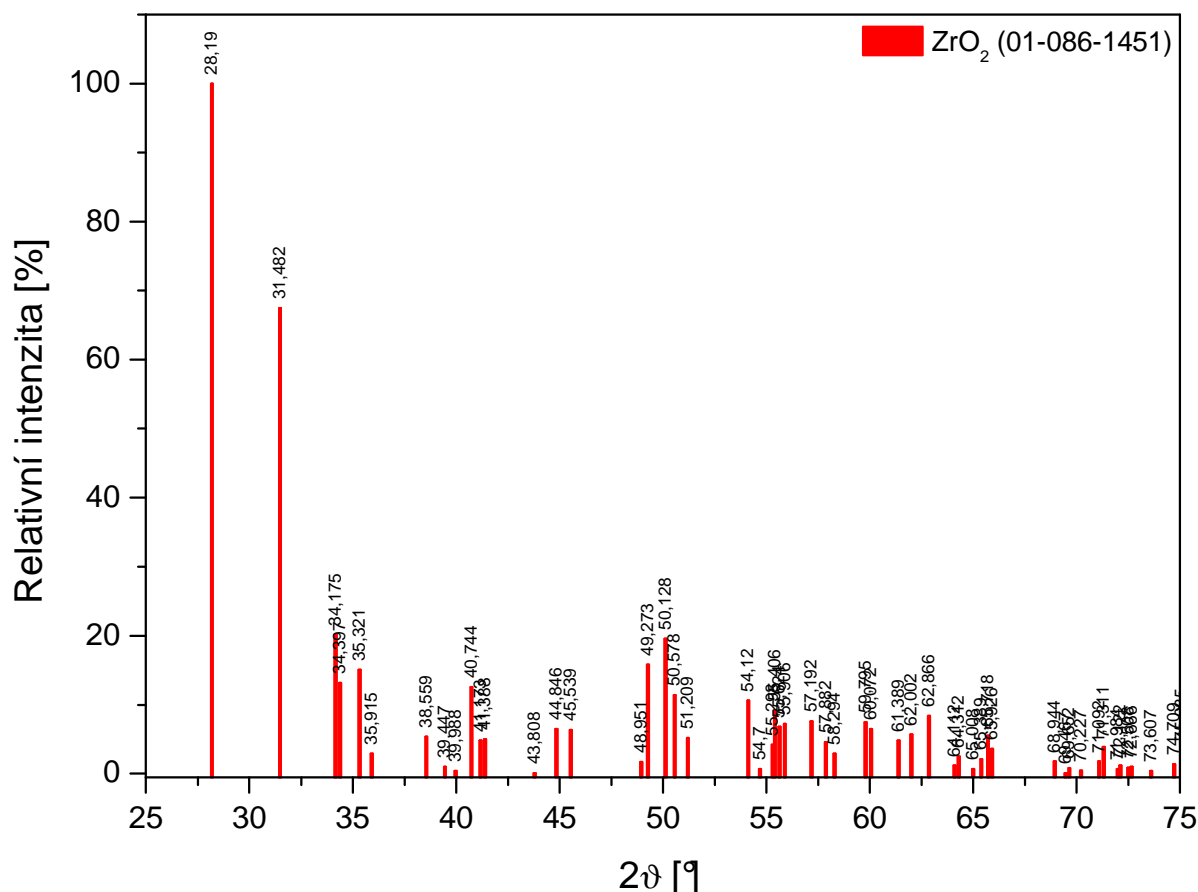
Strukturní fáze se nejčastěji liší typem krystalové mřížky, což se v difraktogramu projeví přítomností odlišných souborů difrakčních linií, Obr. 52. V případě fází se stejným typem krystalové mřížky jsou ve valné většině odlišné alespoň velikosti mezirovinných vzdáleností a tedy i mřížkových parametrů. Tyto rozdíly pak v difraktogramu vedou k rozdílným polohám jednotlivých difrakčních linií, díky čemuž je možné přítomné fáze jednoznačně odlišit. Díky těmto vlastnostem je rentgenová difrakce „in situ“ s využitím vysokoteplotní komory jako součásti rentgenového difraktometru ideálním nástrojem pro sledování vývoje strukturních fází zkoumaného materiálu během vysokoteplotního ohřevu prakticky v reálném čase.

Ve struktuře zkoumaného materiálu, ať už v podobě slitiny zirkonia s 1 % niobu, nebo zirkonia čistého, je možné očekávat za vysokých teplot buď čistou nízkoteplotní fázi  $\alpha$ , vysokoteplotní fázi  $\beta$ , případně směs těchto fází. Pro identifikaci vysokoteplotní fáze zirkonia s kubickou prostorově centrovanou mřížkou byly použity dvě hodnoty mřížkového parametru  $a$ . První hodnota spolu s vypočteným referenčním difraktogramem je součástí databáze práškových difrakčních záznamů PDF2, která byla použita pro vyhodnocení všech experimentálních měření obsažených v této práci. Hodnota parametru je zde  $a = 0,35453$  nm, (00-034-657 – referenční kód materiálu v databázi PDF2) [57, 58]. Hodnota mřížkového parametru druhé fáze  $\beta$  byla získána z publikace [59] činí  $a = 0,36160$  nm. Referenční difraktogram této fáze byl stejně jako v předchozím případě získán výpočtem. Referenční difrakční záznam fáze  $\alpha$ -Zr s mřížkovými parametry  $a = 0,3232$  nm a  $c = 0,5147$  nm (00-005-0665) byl opět získán z databáze PDF2. V tomto případě se jedná záznam naměřený na práškovém materiálu a publikovaný v [60].



Obr. 53.: Referenční difraktogramy fází očekávaných ve struktuře experimentálních vzorků

Krom popsaných základních fází je ve struktuře možné očekávat také další fáze, jejichž přítomnost je důsledkem silné afinity zirkonia k plynným prvkům, zejména kyslíku a dusíku. S nimi zirkonium tvoří stabilní oxidy a nitridy, viz Kapitola 2. Nejpravděpodobnější jsou oxid zirkoničitý  $ZrO_2$  s monoklinickou krystalovou mřížkou (01-086-1451,  $a = 0,51448$  nm,  $b = 0,52103$  nm a  $c = 0,53118$  nm) [61] a nitrid zirkonia  $ZrN$  s kubickou krystalovou mřížkou (01-074-1217,  $a = 0,463$  nm) [62]. V obou případech byly referenční difraktogramy vypočteny na základě známých poloh atomů v krystalové mřížce. Přehled referenčních difraktogramů výše zmíněných fází je uveden na Obr. 53. Pro přehlednost je referenční difraktogram fáze  $ZrO_2$  uveden na samostatném obrázku, Obr. 54.



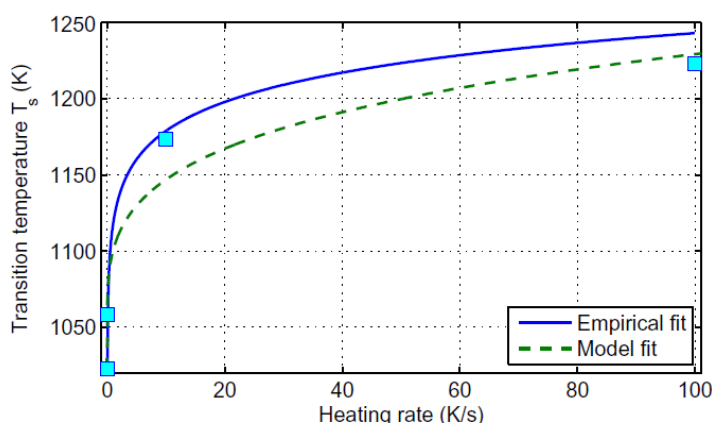
Obr. 54.: Referenční difraktogram monoklinického  $ZrO_2$

### 8.3.1 Vysokoteplotní expozice vzorků

Pro experimentální měření zkoumaných materiálů bylo vytvořeno několik typů průběhů ohřevu a ochlazování, během nichž byla provedena měření rentgenové difrakce „in situ“. Podoby těchto průběhů byly vyvíjeny postupně, zejména na základě zkušeností získaných s jejich předchozími podobami.

Software, s jehož pomocí je řízen difraktometr X'Pert Pro včetně vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 1200N umožňuje velmi flexibilní sestavování průběhů ohřevu a ochlazování. Jedním ze základních parametrů je nejnižší teplota, při níž je možné měření rentgenové difrakce. Její hodnota je nastavena na pokojovou teplotu, tedy 25 °C. Při nastavování vyšších expozičních teplot je zároveň nastavována i rychlost ohřevu, již lze měnit v poměrně širokém rozsahu. Zejména při vyšších rychlostech ohřevu se však skutečná teplota

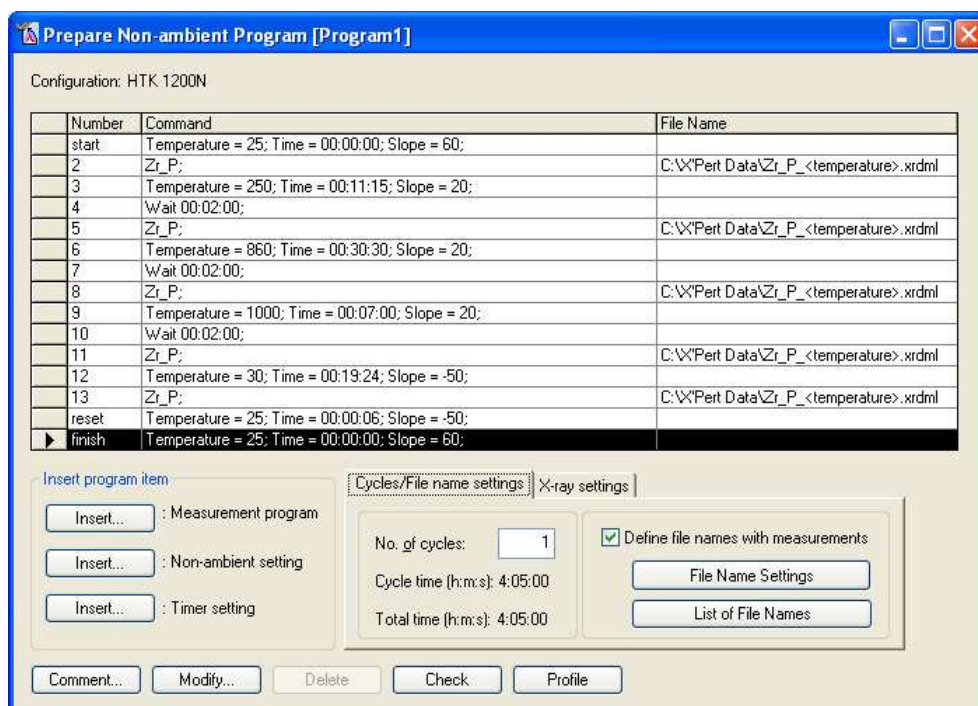
ve vysokoteplotní komoře neustálí na nastavené hodnotě hned, ale dochází k určité oscilaci, jejíž ustálení je dáno nejen rychlostí ohřevu, ale i výší nastavené expoziční teploty. Proto byl v podstatě ve všech použitých průbězích aplikován krok prodlevy, během něhož byla teplota uvnitř komory ustálena. Prodleva je realizována na poslední nastavené expoziční teplotě a její doba může být nastavována po sekundách. Z publikace [63] vyplývá, že rychlost ohřevu je dosti důležitým parametrem, který výrazně ovlivňuje teplotu fázové transformace  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  zirkoniových slitin. V případě slitiny zirkonia s 1 % niobu se teplota fázové transformace zvýší při rychlosti ohřevu 20 °C/min na zhruba 1190 °C oproti 620 °C, uváděným v binárním fázovém diagramu Zr – Nb, Obr. 55. U experimentálních vzorků byly proto použity různé rychlosti ohřevu. Konkrétní hodnoty pro jednotlivé vzorky budou uvedeny v příslušných obrázcích průběhů ohřevu a ochlazování.



Obr. 55.: Závislost teploty fázové transformace  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  pro slitinu Zr+1%Nb, převzato z publikace [63]

Samotná měření rentgenové difrakce se nastavují relativně jednoduše, a to výběrem předem vytvořeného měřicího programu. V nastavení tohoto programu je obsažena veškerá konfigurace přístroje pro daný typ měření, tedy typ geometrie, úhlový rozsah měření, plocha ozařovaná rentgenovým zářením, úhlový krok a čas na krok, stejně jako použitá rentgenová lampa, detektor a PREFIX moduly. Podrobnější výčet možných nastavení přístroje je uveden v Kapitole 8.2.1. Měření rentgenové difrakce je možné vždy pouze při pevně nastavené teplotě. U průběhů ohřevu a ochlazování, kdy jsou difrakční záznamy pořizovány při několika teplotách, je tedy pak tvar průběhu charakteristicky stupňovitý.

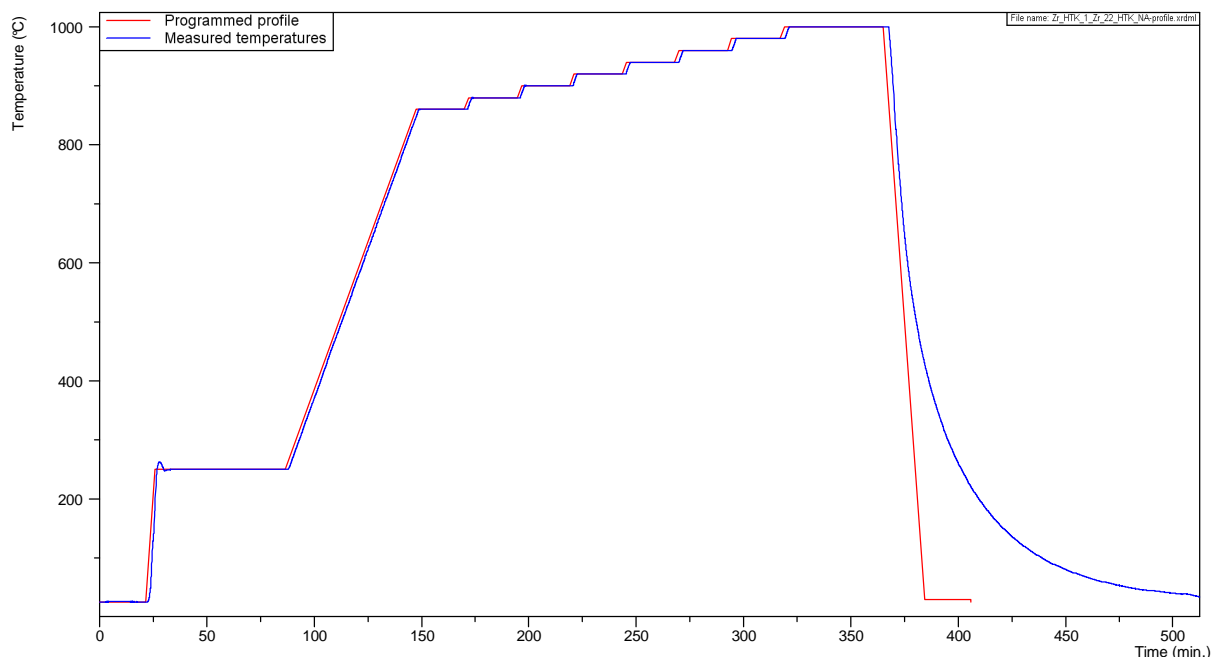
Chladnutí vzorku po vysokoteplotní expozici je možné řídit jen do určité míry. Vzorek primárně chladne sáláním, tím je tedy maximální rychlost ochlazování omezena rychlostí sálání vzorku ve vakuu. Výsledný průběh poklesu teploty po vypnutí topného elementu má tedy exponenciální tvar. Pokud je pro měření požadována menší rychlost ochlazování, je v komoře udržována střídavým zapínáním a vypínáním topného elementu. Celý teoretický průběh vysokoteplotního ohřevu a ochlazování se okamžitě po zadávání jednotlivých parametrů vykresluje do souboru, který se ukládá společně s celým měřicím programem. Během měření se do tohoto souboru postupně ukládá také skutečný průběh ohřevu a ochlazování, který pak lze podrobněji prostudovat po skončení měření, Obr. 57. Pro snadné odlišení měření snímaných při pokojové teplotě ve výchozím stavu a po vychladnutí bylo konečné měření po expozici provedeno vždy při teplotě 30 °C.



Obr. 56.: Ukázka nastavení jednoduchého programu pro měření rentgenové difrakce „in situ“

Po spuštění měřicího programu se všemi nastavenými parametry pak přístroj pracuje zcela bez nutnosti zásahu obsluhy, Obr. 56. Vzhledem k délce měření, která často činila i více než deset hodin, byla díky tomu valná část měření realizována v nočních hodinách.

Konkrétní průběhy ohřevu a ochlazování jednotlivých experimentálních vzorků se všemi nastavenými parametry budou uvedeny vždy v části věnované vyhodnocení jejich struktury.



Obr. 57.: Záznam teoretického (červená) a skutečného (modrá) průběhu ohřevu a ochlazování pro měření RTG difrakce „in situ“



Z referenčních difraktogramů možných strukturních fází přítomných ve struktuře experimentálních vzorků během pobytu na vysokých teplotách, viz Obr. 53 a 54, je zároveň patrný i úhlový rozsah použitý při měření difrakčních záznamů. Při daném úhlovém kroku a času na krok činila celková doba měření zhruba 30 minut. Tento poměrně široký rozsah byl zvolen s ohledem na vliv přednostní orientace materiálu. Původním záměrem bylo pro měření použít poměrně úzký rozsah od  $47^\circ$  do  $52^\circ 2\vartheta$ , obsahující linii (102) nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr ( $47,986^\circ 2\vartheta$ ) a linie (200) obou modifikací vysokoteplotní  $\beta$ -fáze Zr, ( $50,434^\circ 2\vartheta$  pro  $a = 0,36160$  nm a  $51,515^\circ 2\vartheta$  pro  $a = 0,35453$  nm), Obr. 53. Tento předpoklad se však již po prvních provedených měřeních nepotvrdil, proto byl pro všechna další měření zvolen větší úhlový rozsah umožňující mnohem spolehlivější vyhodnocení přítomným strukturních fází.

Vakuová soustava použitá pro čerpání vnitřního prostoru komory má ovládání zcela nezávislé na ovládání difraktometru. Proto byla komora před vlastním měřením vakuována vždy několik hodin při pokojové teplotě, díky čemuž byl potlačen na minimum negativní vliv zbytkové atmosféry.

## 8.4 Výsledky analýz experimentálních vzorků

### 8.4.1 Vzorek Slitina-6

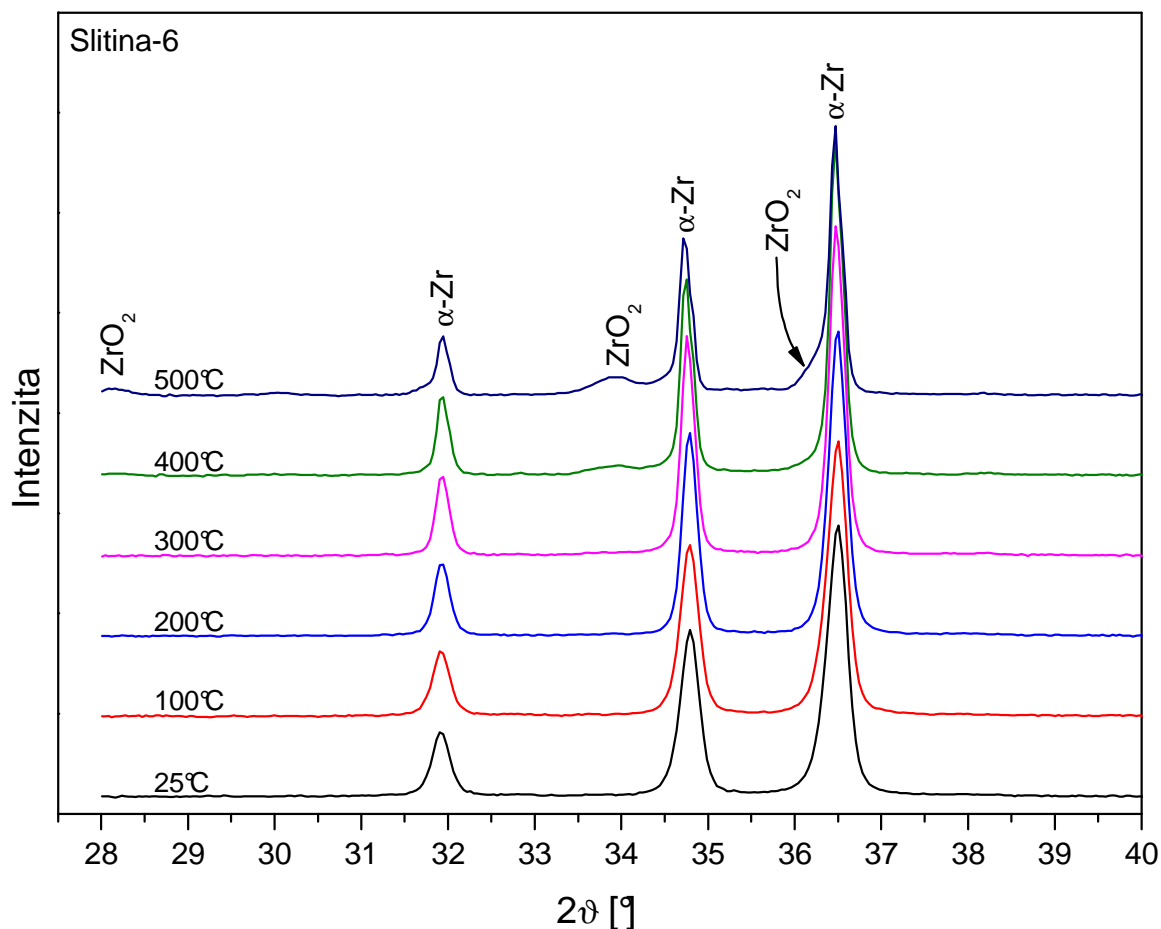
Poněkud zvláštní označení tohoto vzorku se odvíjí od značení používaného v ÚJP PRAHA, a.s., jenž dodal zkoumanou slitinu E110G pro popisované experimenty. Vzorky jsou značeny sedmimístným kódem, který v sobě obsahuje informace o předoxidaci, výši expoziční teploty a době expozice. První číslo kódu pak udává typ materiálu vzorku. Pro slitinu E110G bylo zvoleno číslo 6, proto jsou některé z prvních vzorků použitých pro měření rentgenové difrakce „in situ“ také označeny tímto číslem.

Vakuová aparatura zahrnovala během měření tohoto vzorku pouze rotační olejovou vývěvu Edwards RV3, která je schopna vytvořit hraniční tlak přibližně  $4 \div 5 \times 10^{-2}$  Pa při pokojové teplotě. Výsledky měření jsou tedy do značné míry ovlivněny přítomností kyslíku a dusíku ve zbytkové atmosféře vysokoteplotní komory.

Popisovaný vzorek patří k jedněm z prvních, které byly ve Výzkumném centru – Nové technologie podrobeny tomuto typu experimentu. Průběh ohřevu byl zvolen stupňovitý s krokem po  $100^\circ\text{C}$  do  $1000^\circ\text{C}$ . Mezi teploty  $800^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  byl vložen mezikrok na  $850^\circ\text{C}$ . Teoretická a skutečná podoba průběhu ohřevu je uvedena v Příloze na Obr. 1 a 2. Prodleva pro ustálení teploty v komoře byla nastavena na 2 minuty.

Z výsledků difrakční fázové analýzy je patrné, že v teplotním intervalu od  $25^\circ\text{C}$  do  $300^\circ\text{C}$  došlo pouze k minimálním změnám struktury materiálu. Pro lepší přehlednost jsou v práci uvedeny pouze částečné difraktogramy, které však zobrazují nejsilnější linie všech identifikovaných fází.

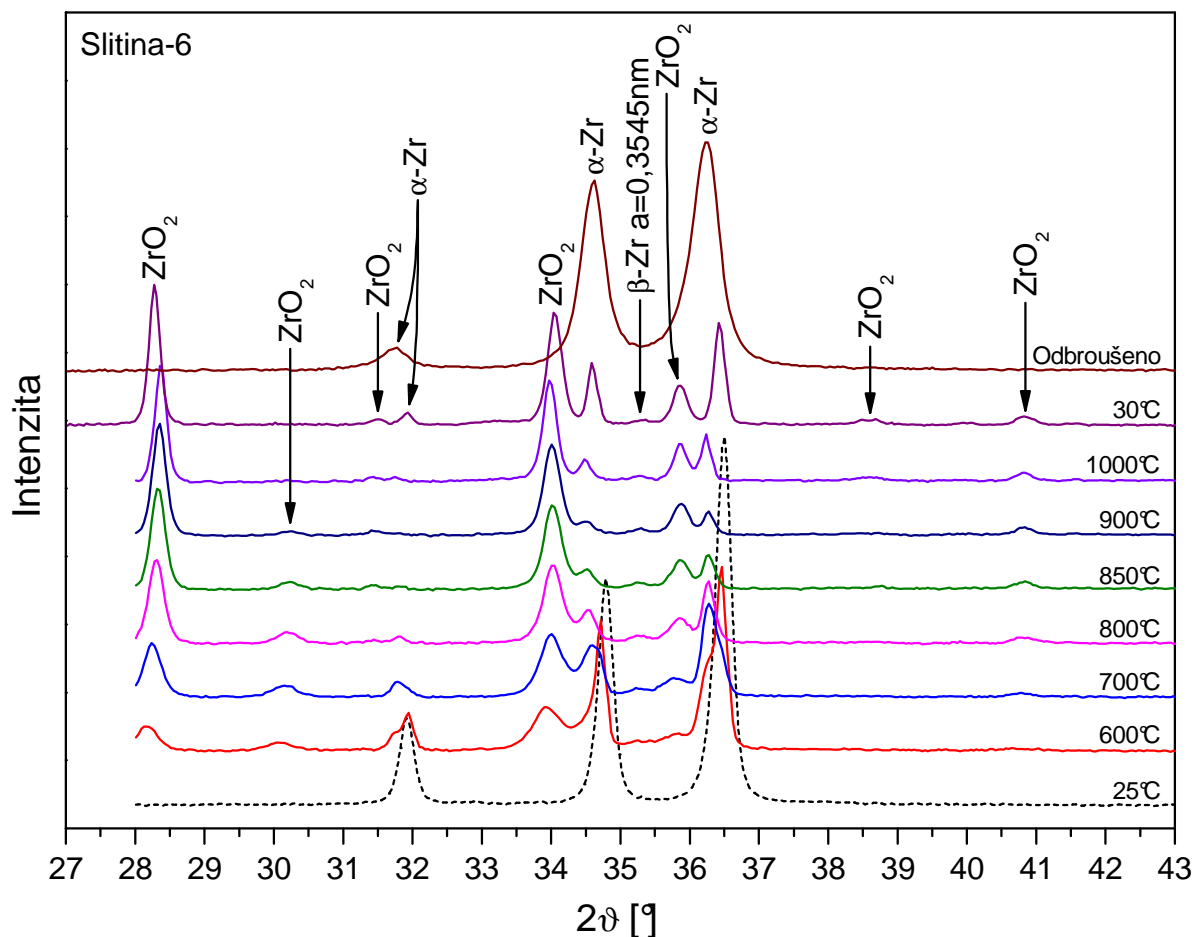
V difraktogramech zobrazených na Obr. 58 je do  $300^\circ\text{C}$  viditelné pouze mírné zhrubnutí struktury vlivem vyšší teploty. Markantnější změny jsou patrné až od  $400^\circ\text{C}$ , kdy dochází k povrchové oxidaci vzorku. Ve struktuře je možné identifikovat fázi monoklinického  $\text{ZrO}_2$  (01-086-1451), jejíž množství roste až do vychladnutí. Krom toho je v povrchové oxidické vrstvě od  $600^\circ\text{C}$  patrný i nestechiometrický  $\text{ZrO}_{1,95}$  s tetragonální mřížkou. Pro jeho identifikaci byl použit vypočtený referenční difraktogram z databáze PDF2 (01-081-1544,  $a = 0,36067$  nm a  $c = 0,51758$  nm) [64]. Množství této fáze ve struktuře oxidické vrstvy je poměrně malé a lze ji identifikovat pouze podle linie se 100 %-ní relativní intenzitou, jejíž poloha je na  $30,177^\circ 2\vartheta$ . Nejvyšší obsah této fáze se jeví při  $800^\circ\text{C}$ , při vyšších teplotách se již začíná rozpadat a při  $1000^\circ\text{C}$  ze struktury kompletně mizí, Obr. 59.



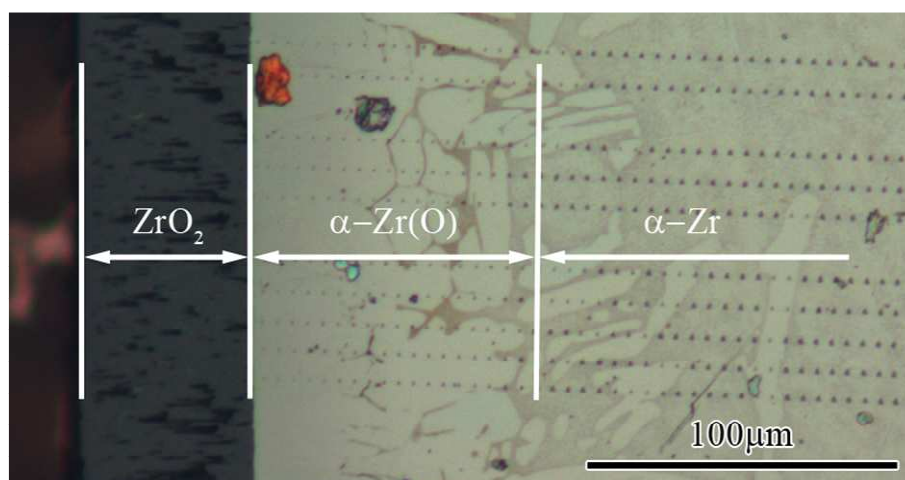
Obr. 58.: Částečné difraktogramy vzorku Slitina-6 v intervalu teplot 25 °C – 500 °C

V difraktogramu měřeném při 700 °C je poměrně dobře patrná linie (110) modifikace vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia s menším mřížkovým parametrem  $a$  (referenční  $a = 0,3545$  nm), Obr. 59. V tomto případě je ovšem její existence spojena s povrchovou oxidickou vrstvou. Vrstva vznikající na povrchu vzorku má vláknitou, laterálně duplexní kompozitní strukturu. Vodní pára ze zbytkové atmosféry ve vysokoteplotní komoře oxiduje zirkonium a zároveň generuje vodík, který brání mezilehlé oblasti kovové fáze před oxidací tím, že redukuje monoklinický  $ZrO_2$  na bocích sloupců pronikajících do materiálu. Důvodem kompozitní, vysoce disperzní struktury korozní vrstvy je epitaxie mezi monoklinickým  $ZrO_2$  a  $\beta$ -Zr, které jsou si strukturně velmi podobné. Díky tomu se  $\beta$ -Zr vyskytuje v oxidické vrstvě i za pokojové teploty [65, 2]. Toto bylo posléze potvrzeno díky odbroušení oxidické vrstvy. Na Obr. 59 je uveden difraktogram vzorku po vychladnutí, který jasně ukazuje přítomnost poměrně silné povrchové oxidické vrstvy spolu se slabou linií (110) vysokoteplotní  $\beta$ -Zr fáze. Po odbroušení vrstvy jsou v difraktogramu jasně viditelné již pouze linie čisté nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr. Jak je z výsledků patrné, vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia se ve struktuře vnitřního objemu materiálu neobjevila, což je důsledkem přítomnosti kyslíku ve zbytkové atmosféře vysokoteplotní komory. Kyslík při vysokých teplotách difunduje do povrchové vrstvy materiálu a tím stabilizuje nízkoteplotní  $\alpha$ -Zr fázi i při dosti vysokých teplotách, Obr. 1. Tato vrstva přesycená kyslíkem a označovaná jako  $\alpha$ -Zr(O) je velice dobře patrná například na snímcích z optického mikroskopu pořízených na vzorcích dodaných z ÚJP PRAHA, a.s. pro difrakční fázovou analýzu, měření nanotvrdosti a stanovení průběhu obsahu kyslíku pomocí EDX, Obr. 60. Jak je z obrázku patrné, je v tomto případě tloušťka vrstvy  $\alpha$ -Zr(O) více než

50  $\mu\text{m}$ . V případě zkoumaného vzorku je tloušťka této vrstvy výrazně menší, avšak ve spojení s tloušťkou oxidické vrstvy je signál snímán vlivem omezené hloubky průniku rentgenového záření do materiálu nejspíše právě z této kyslíkem přesycené vrstvy. Proto se tedy vysokoteplotní  $\beta$ -Zr fáze ve vnitřní struktuře vzorku nevyskytuje.

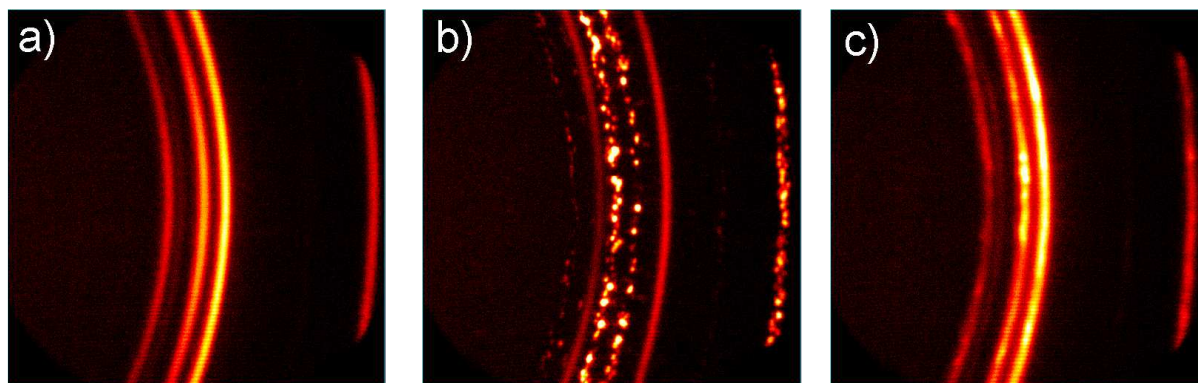


Obr. 59.: Částečné difraktogramy vzorku Slitina-6 v intervalu teplot 600 °C – 1000°C a po vychladnutí a odbroušení povrchové oxidické vrstvy



Obr. 60.: Příčný řez stěnou trubky ze slitiny E110G vymežující jednotlivé strukturní fáze

Měření rentgenové difrakce bylo u tohoto vzorku provedeno také na přístroji Bruker AXS D8. Opět jsou uváděny pouze částečné difraktogramy, v tomto případě první intervaly měření, které však vypovídají vše potřebné o zkoumaném materiálu. Z výsledků je patrné, že materiál byl ve výchozím stavu jemnozrný se slabou přednostní orientací. Po expozici je ve struktuře patrná hrubozrná fáze  $\alpha$ -Zr a jemnozrná fáze povrchového  $ZrO_2$ , která také vykazuje slabou přednostní orientaci. Po odbroušení povrchové vrstvy je ve struktuře patrná opět jen čistá nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr.



Obr. 61.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku Slitina-6  
a) výchozí stav, b) stav po expozici, c) stav po odbroušení povrchové oxidické vrstvy

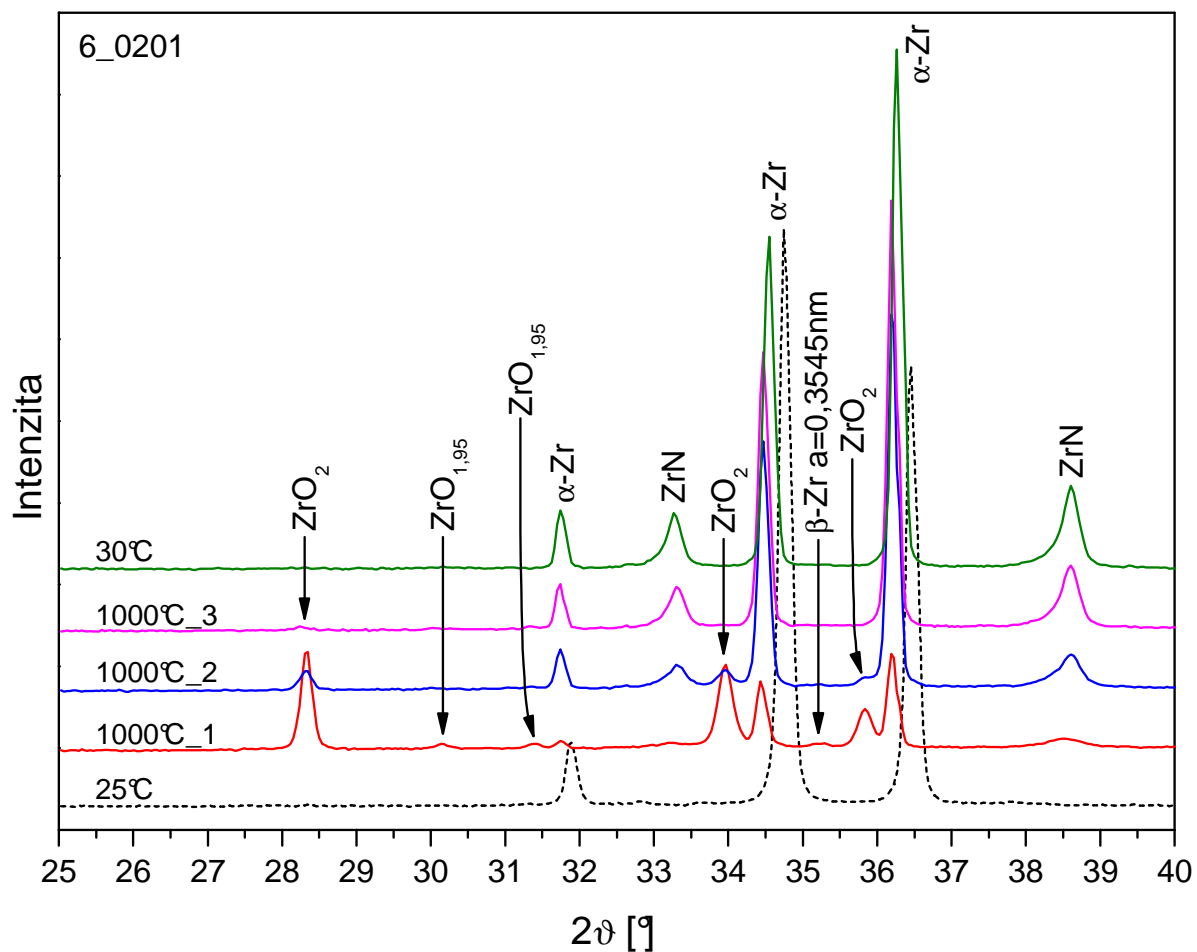
## 8.4.2 Vzorek 6\_0201

Vzorek byl opět vyroben ze slitiny E110G. Průběh ohřevu a ochlazování byl na základě zkušeností s předchozím vzorkem výrazně upraven. Byla zde ponechána pouze nejvyšší expoziční teplota, 1000°C a rychlost ohřevu byla snížena na 40 °C/min. Doba pobytu vzorku na 1000 °C byla tři hodiny, čímž bylo ověřeno, zda k fázové transformaci nedochází až po delší době pobytu na dané teplotě. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 3 a 4.

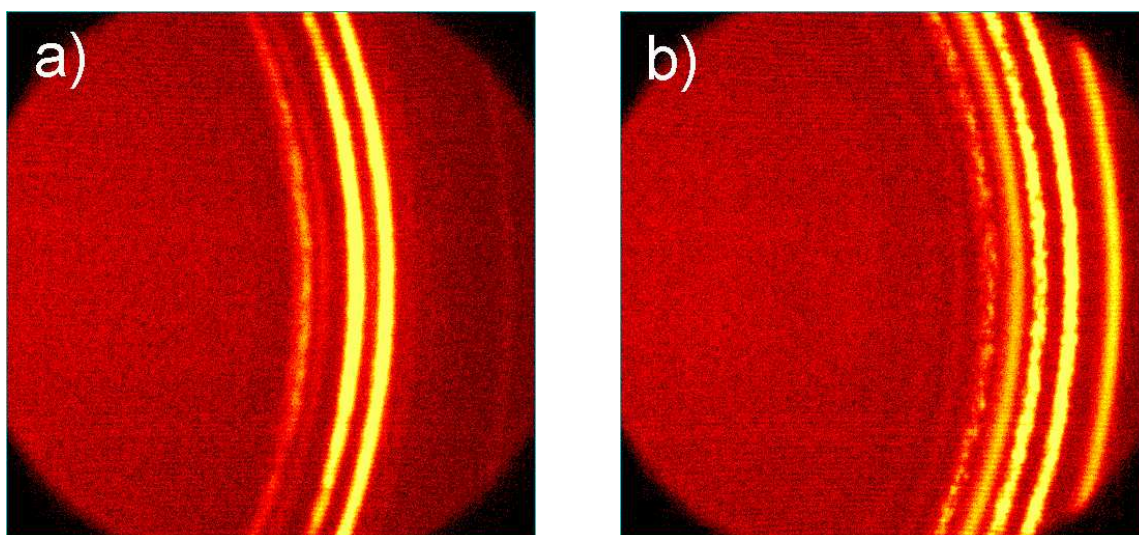
Počínaje tímto vzorkem byly všechny následující měření s použitím vakuové aparatury, která již zahrnovala suchou šnekovou vývěvu a zejména turbomolekulární vývěvu, viz Kapitola 8.2.2. Díky výrazně lepší hodnotě vakua značně poklesl negativní vliv zbytkové atmosféry ve vysokoteplotní komoře.

Výsledky difrakční fázové analýzy ukazují stejně jako v případě vzorku Slitina-6, povrchovou oxidickou vrstvu, která se vytvořila během ohřevu na teplotu 1000 °C, Obr. 62. Opět je tvořena monoklinickým oxidem zirkoničitým  $ZrO_2$  (01-086-1451) a velmi malým množstvím nestechiometrického tetragonálního oxidu  $ZrO_{1,95}$  (01-081-1544). Množství povrchového oxidu je nejvyšší během prvního měření při 1000 °C. Při dalším pobytu na této teplotě se oxidická vrstva rozpadá. V difraktogramu druhého měření je jasně patrný značný úbytek oxidické vrstvy, která je tvořena již pouze monoklinickým  $ZrO_2$ . Při třetím měření na 1000 °C se na povrchu vzorku vyskytuje již jen stopové množství oxidu. Po vychladnutí je struktura vzorku tvořena opět jen čistou nízkoteplotní fází  $\alpha$ -Zr. I přes poměrně nízkou hodnotu tlaku dosaženou díky turbomolekulární vývěvě lze existenci této vrstvy připsat na vrub molekulám vzduchu, respektive kyslíku, adsorbovaných na povrchu vzorku.

Výskyt vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr je stejně jako u předchozího vzorku spojen s povrchovou oxidickou vrstvou. Proto je  $\beta$ -Zr možné identifikovat pouze při prvním měření na 1000 °C. Již při druhém měření došlo v souvislosti s úbytkem oxidů k jeho kompletní přeměně, Obr. 62.



Obr. 62.: Částečné difraktogramy vzorku 6\_0201



Obr. 63.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku 6\_0201  
a) výchozí stav, b) stav po expozici

Čtvrtou fází, kterou lze v naměřených difraktogramech identifikovat, je nitrid zirkonia ZrN (01-074-1217), Obr. 62. Jeho stopové množství lze vidět již při prvním měření na 1000 °C. S rostoucí dobou pobytu na 1000 °C roste i množství ZrN a další nárůst je patrný i po vychladnutí. Z toho vyplývá, že vznik této fáze není důsledkem dusíku adsorbovaného na povrchu vzorku, ale že se dusík nachází ve vnitřním objemu materiálu, a to jako intersticiální tuhý roztok. Vlivem energie dodané ohřevem dusík difunduje na povrch vzorku, kde pak se zirkoniem vytváří tenkou vrstvu nitridu.

Výsledky difrakční analýzy provedené na přístroji Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu začínající hrubnutí struktury, Obr. 63 a). Linie  $\alpha$ -Zr jsou stále z větší části spojité, zejména na první linii difraktogramu je však již jasně patrná nespojitost vlivem větších krystalitů. Struktura zároveň vykazuje slabší přednostní orientaci ve směru [001]. Po expozici je struktura  $\alpha$ -Zr homogenně hrubozrnná, což dokazuje poměrně malá nespojitost difrakčních linií, Obr. 63 b). Vlivem vysokoteplotního ohřevu došlo zároveň k vyžhání přednostní orientace, což je patrné i na difraktogramu po vychladnutí z přístroje X'Pert Pro, Obr. 62. Hladké spojité linie patří povrchové vrstvě ZrN.

### 8.4.3 Vzorek Zr\_01

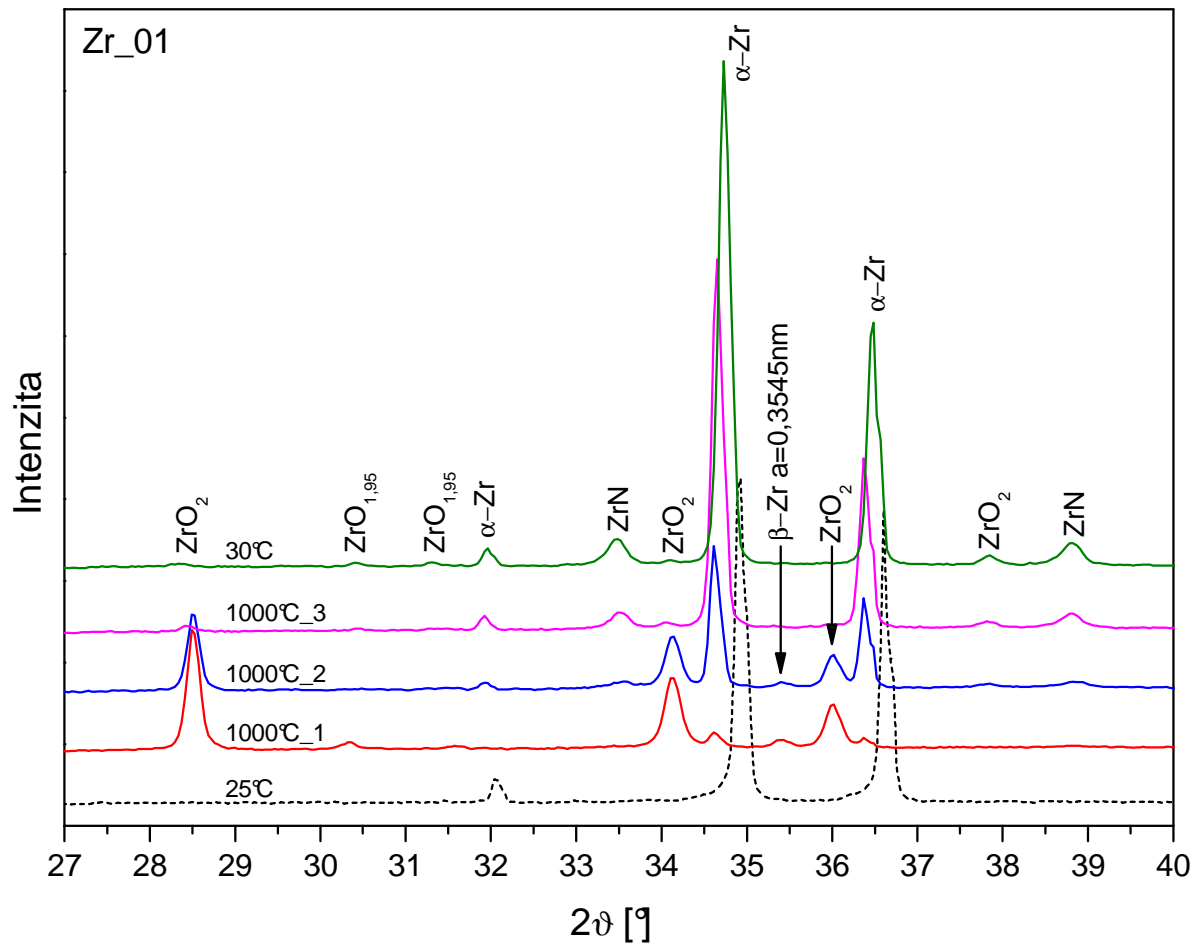
Jak již bylo řečeno v Kapitole 7, byly pro posouzení vlivu intersticiálního kyslíku a dusíku byly použity i vzorky čistého zirkonia s deklarovanou čistotou 99,8 %. Popisovaný vzorek Zr\_01 byl ve vysokoteplotní komoře exponován za naprosto stejných podmínek jako vzorek 6\_0201. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 3 a 5.

V difraktogramech nasnímaných při teplotě 1000 °C je opět vidět silná vrstva povrchového oxidu vytvořeného vlivem adsorbovaných molekul kyslíku, Obr. 64. Její tloušťka je v případě tohoto vzorku dosti značná. Jak je vidět v prvním difraktogramu měřeném při 1000 °C, mají linie fáze  $\alpha$ -Zr velice nízkou intenzitu. Většina difraktovaného záření tak pochází z tlusté oxidické vrstvy tvořené monoklinickým ZrO<sub>2</sub> (01-086-1451) společně s velice malým množstvím nestechiometrického tetragonálního oxidu ZrO<sub>1,95</sub> (01-081-1544). Stejně jako u vzorku 6\_0201 se oxidická vrstva během pobytu na 1000 °C poměrně rychle rozpadá. Druhé měření na 1000 °C ukazuje již viditelně tenčí oxidickou vrstvu. Při třetím měření na vysoké teplotě na povrchu zůstalo již jen stopové množství korozní vrstvy tvořené stále oxidy ZrO<sub>2</sub> a ZrO<sub>1,95</sub>. Malé množství obou zmíněných oxidů zůstalo na povrchu vzorku zachováno i po vychladnutí, Obr. 64.

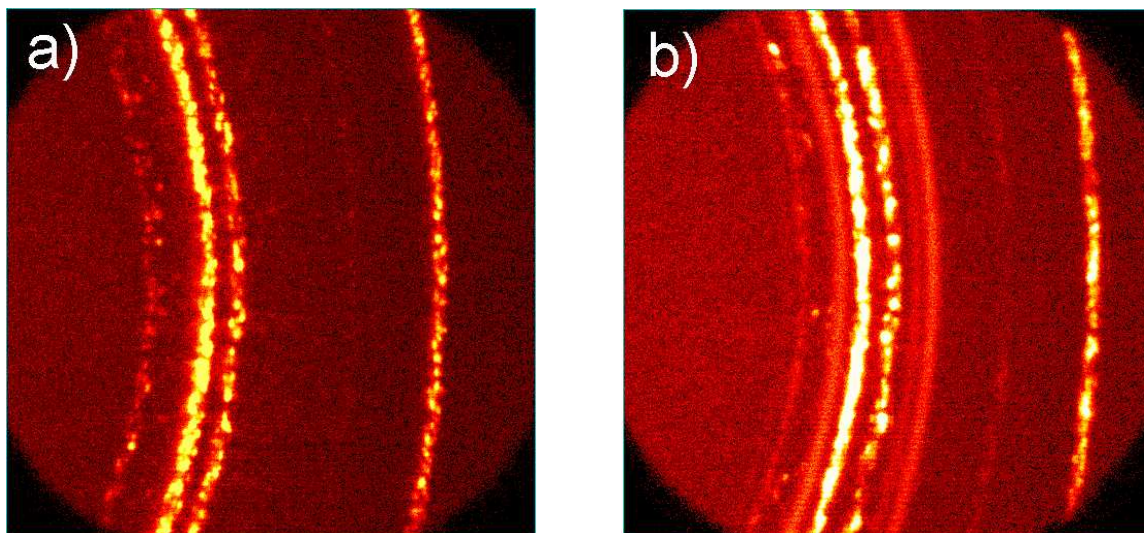
I v případě vzorku z čistého zirkonia je existence  $\beta$ -fáze zirkonia za vysoké teploty vázána na existenci povrchové oxidické vrstvy. Fázi  $\beta$ -Zr lze poměrně dobře identifikovat v difraktogramu prvního měření při teplotě 1000 °C. Při druhém měření je ve struktuře vidět již jen její stopové množství, při třetím měření mizí úplně, Obr. 64.

Nitrid ZrN je v případě vzorku z čistého zirkonia ve struktuře viditelný až při druhém měření na 1000 °C. To zřejmě souvisí s pomalejším rozpadem tlusté oxidické vrstvy. Jeho množství opět roste až do vychladnutí a příčinou je tedy opět dusík v podobě intersticiálního tuhého roztoku nacházející se ve vnitřním objemu materiálu, Obr. 64.

Výsledky z přístroje Bruker AXS D8 ukazují již ve výchozím stavu homogenně hrubozrnnou strukturu, která je důsledkem žhání ingotů, z nichž byly vzorky připraveny, Obr. 65 a). Díky hrubozrnné struktuře nelze jednoznačně určit přednostní orientaci, ale již z difraktogramů zobrazených na Obr. 64 je zřejmé, že struktura vykazuje slabou přednostní orientaci ve směru [001]. Po vysokoteplotní expozici je patrné již poměrně značné zhrubnutí struktury, což dokládají velké nespojitosti linií fáze  $\alpha$ -Zr. Hladké spojité linie odpovídají fázi ZrN, jejíž množství je v tomto případě dosti malé. Vzhledem k velice tenké povrchové oxidické vrstvě nejsou linie oxidů v difraktogramu téměř patrné, Obr. 65 b).



Obr. 64.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_01

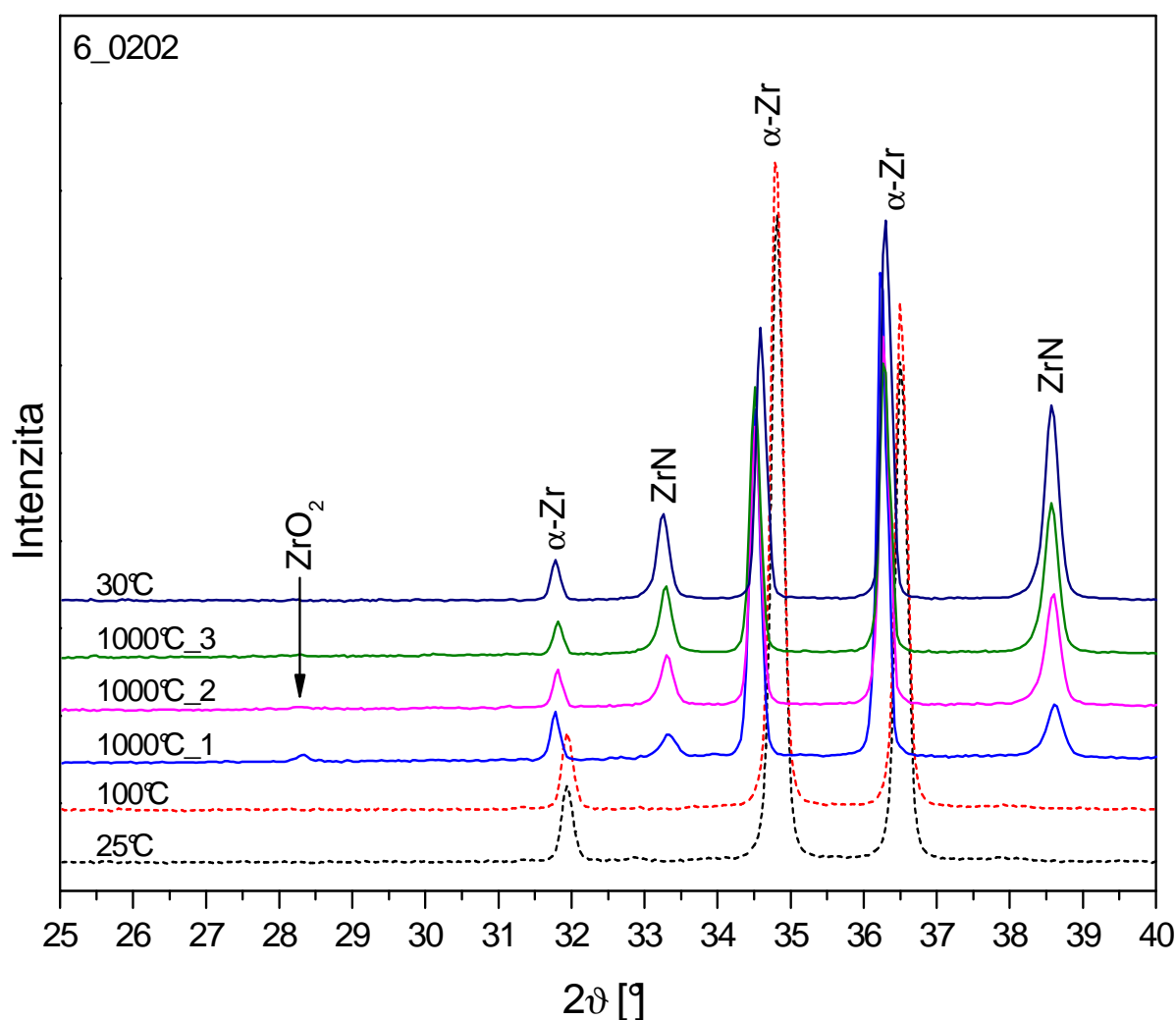


Obr. 65.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku Zr\_01

a) výchozí stav, b) stav po expozici

### 8.4.4 Vzorek 6\_0202

Pro potlačení negativního vlivu adsorbovaného vzduchu, respektive kyslíku, který měl za následek vznik oxidické vrstvy během ohřevu na vysokou teplotu (viz Kapitola 8.4.2), byl průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0202 upraven přidáním kroku pro odplynění povrchu. Při něm byl vzorek ohřát na teplotu 100 °C s výdrží 60 minut, během nichž bylo očekáváno uvolnění většiny molekul plynných prvků adsorbovaných na povrchu vzorku. Dále je průběh ohřevu a ochlazování stejný jako u vzorku 6\_0201. Rychlost ohřevu byla opět nastavena 40°C/min a celková doba výdrže na teplotě 1000 °C 180 minut, během nichž byly nasnímány tři difraktogramy. Pro úplnost byl difrakční záznam pořízen i při teplotě odplynění. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 6 a 7.



Obr. 66.: Částečné difraktogramy vzorku 6\_0202

Výsledky difrakční analýzy ukazují, že teplota odplynění 100 °C nezpůsobila prakticky žádné změny ve struktuře vzorku. Z difraktogramů je patrné, že prakticky nedošlo k zúžení difrakčních linií signalizujícímu počátek hrubnutí materiálu, Obr. 66. Patrný není ani posun linií vlivem teplotní roztažnosti vzorku při zvýšené teplotě. Markantní posun linií je, stejně jako u vzorků 6\_0201 a Zr\_01, viditelný až při teplotě 1000 °C.

První měření na 1000 °C jasně ukazuje výrazný pozitivní vliv odplyňovacího kroku na strukturu zkoumaného materiálu. Jak je patrné z Obr. 66, nachází se v difraktogramu jen

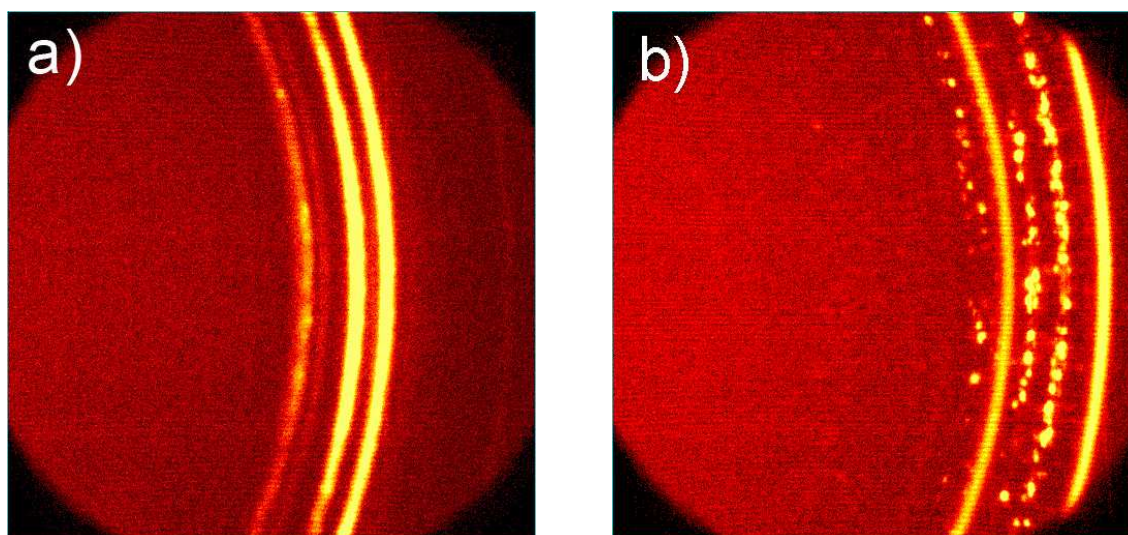


jediná velmi slabá linie monoklinického oxidu  $ZrO_2$  (01-086-1451). Při druhém měření na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  je ve struktuře patrné již jen stopové množství  $ZrO_2$  na hranici detekčního limitu metody. Při třetím měření je zbytek  $ZrO_2$  již kompletně rozpadlý.

Vzhledem k velice malému množství povrchového oxidu není v této vrstvě patrná vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr. K přeměně materiálu ve vnitřním objemu vzorku na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia bránil stejně jako u vzorků 6\_0201 a Zr\_01 intersticiální dusík, který i při poměrně malém obsahu stabilizuje nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi zirkonia do dosti vysokých teplot, Obr. 2.

Krom toho opět došlo vlivem dodané energie k difúzi dusíku na povrch vzorku, kde spolu se zirkoniem vytvořil nitrid ZrN (01-074-1217). Jeho množství roste jak během pobytu na vysoké teplotě, tak i během ochlazování, Obr. 66.

Vzhledem k tomu, že byly vzorky 6\_0201 a 6\_0202 vyrobeny z jednoho kusu tažené bezešvé trubky, ukazují výsledky z přístroje Bruker AXS D8, že struktura obou vzorků je ve výchozím stavu strukturu prakticky totožná, Obr. 63 a) a 67 a). Po expozici má však struktura vzorku 6\_0202 již poměrně velké krystality, které způsobily značnou nespojitost linií  $\alpha$ -fáze zirkonia, Obr. 67 b). Hladké spojitě linie patří povrchovému nitridu ZrN.



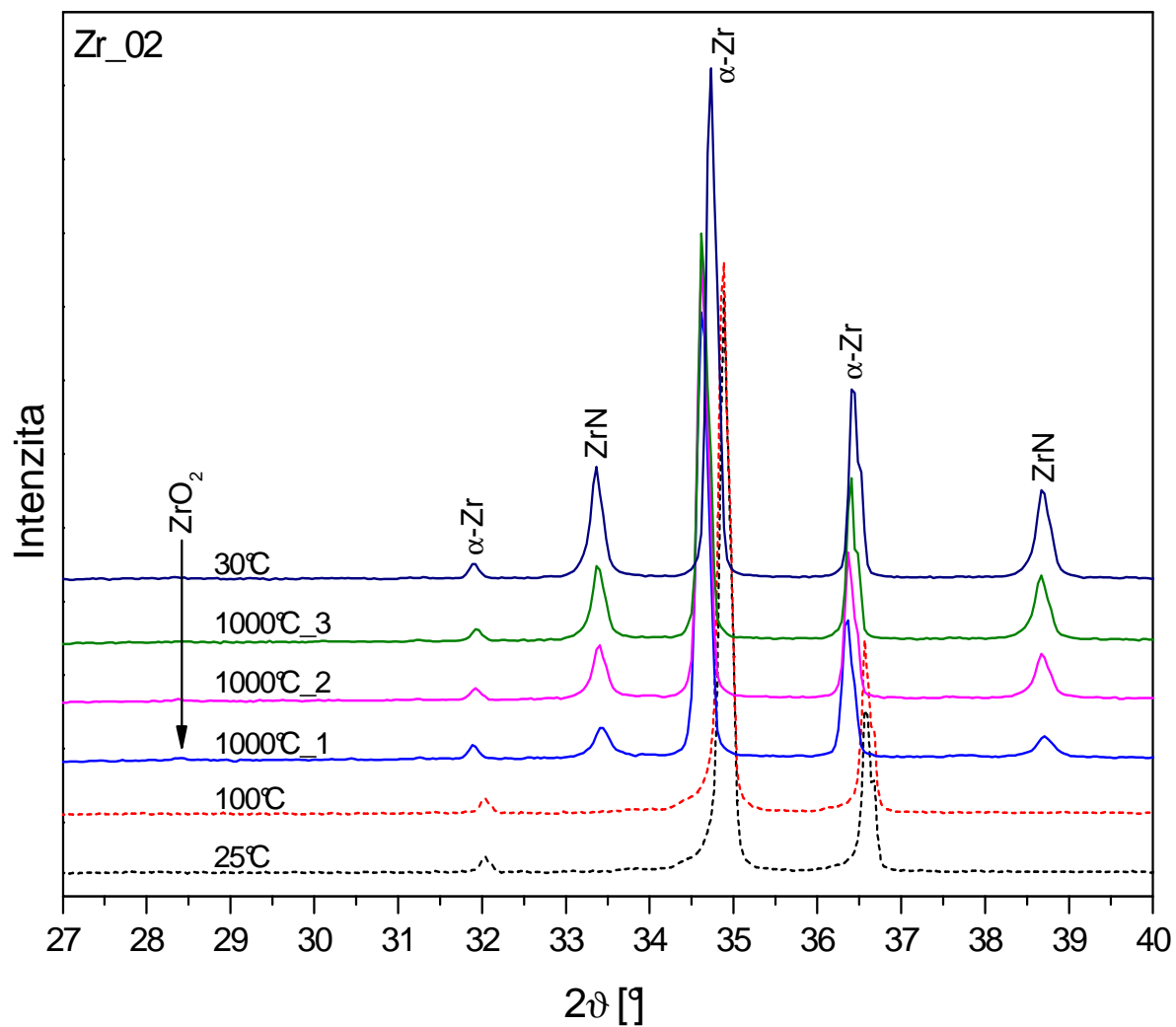
Obr. 67.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku 6\_0202  
a) výchozí stav, b) stav po expozici

### 8.4.5 Vzorek Zr\_02

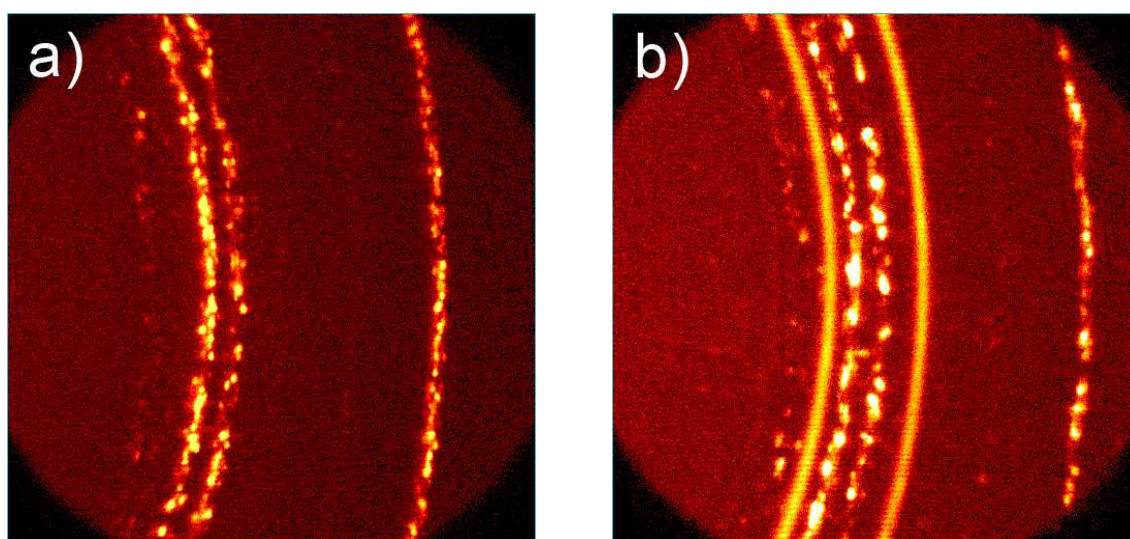
Průběh ohřevu a ochlazování tohoto vzorku stejně jako všechny ostatní parametry vysokoteplotní expozice jsou naprosto stejné jako u vzorku 6\_0202. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 6 a 8. I přes odlišné chemické složení obou vzorků jsou však velmi podobné i výsledky rentgenové difrakční analýzy.

Difraktogramy měřené při pokojové a teplotě odplynovací ukazují, že ani v případě čistého zirkonia nedošlo vlivem pobytu na teplotě  $100\text{ }^\circ\text{C}$  k výraznějším změnám struktury. Linie nevykazují posuny díky teplotní roztažnosti materiálu, ani nedošlo k jejich zúžení vlivem hrubnutí struktury. Výraznější posuny linií jsou patrné opět až při  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , Obr. 68.

Vliv odplynění se výrazně projevil i u tohoto typu materiálu. Oxidická vrstva tvořená opět monoklinickým  $ZrO_2$  (01-086-1451) se vyskytuje pouze při prvním měření při  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , a to ve stopovém množství na hranici detekčního limitu metody, Obr. 68. Při dalších měřeních na vysoké teplotě již oxid není v difraktogramech patrný.



Obr. 68.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_02



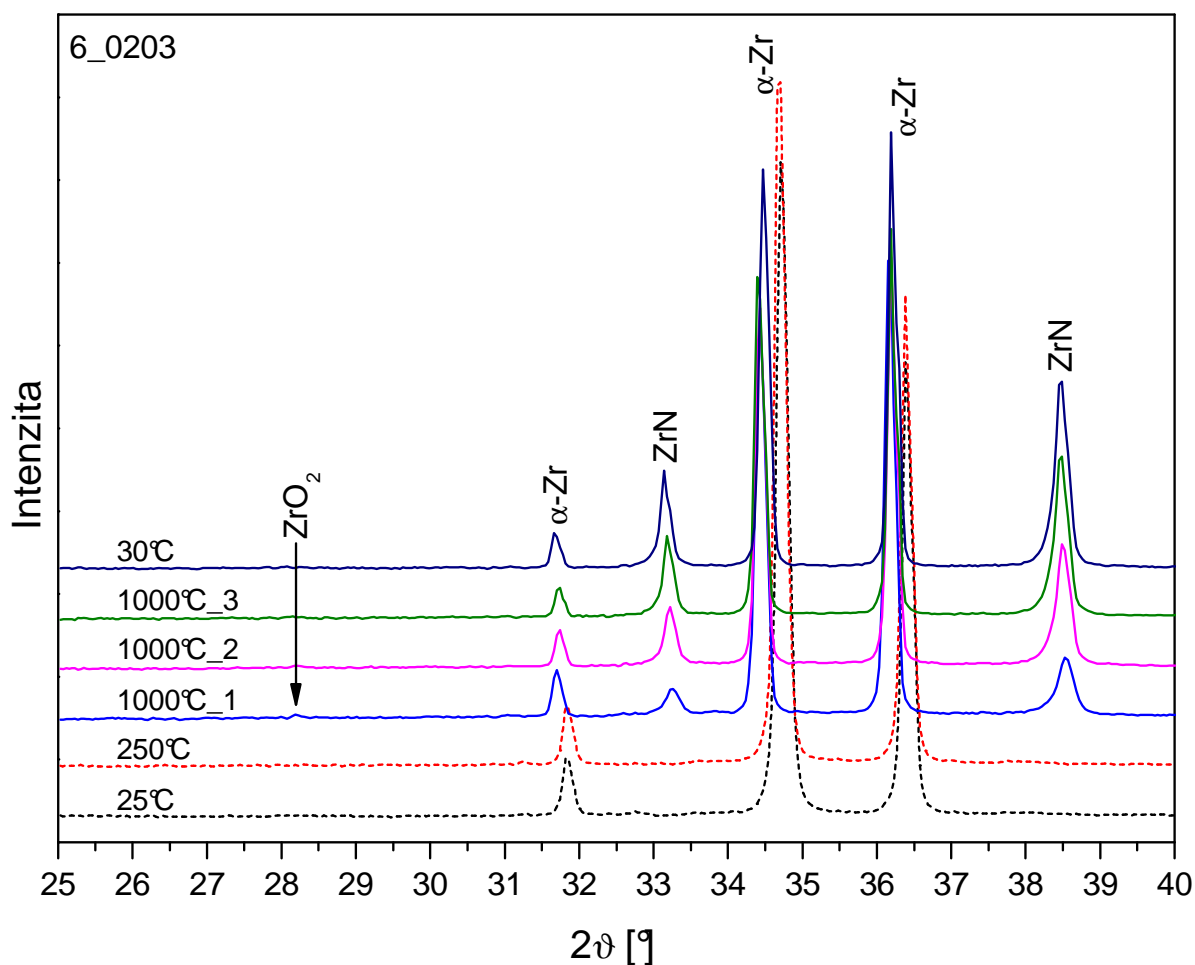
Obr. 69.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku Zr\_02  
a) výchozí stav, b) stav po expozici

Přeměna vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr zde opět neproběhla vlivem stabilizace nízkoteplotního  $\alpha$ -zirkonia intersticiálním dusíkem. Po jeho difúzi na povrch vzorku došlo k vytvoření vrstvy nitridu ZrN (01-074-1217), jehož množství postupně roste až do vychladnutí vzorku, Obr. 68.

Výsledky rentgenové difrakce měřené na přístroji Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu homogenně hrubozrnnou strukturu vzniklou díky žhání ingotu použitého pro přípravu vzorků, Obr. 69 a). Stav materiálu po expozici ukazuje již poměrně dosti hrubozrnnou strukturu s většími krystality než v případě vzorku Zr\_01, Obr. 69 b). To je dáno celkově větším množstvím energie dodané vzorku Zr\_02 během expozice, vlivem přidaného odplyňovacího kroku. Hladké spojité linie opět patří fázi ZrN

### 8.4.6 Vzorek 6\_0203

V souvislosti se zkušenostmi s odplyňovacím krokem použitým u vzorků 6\_0202 a Zr\_02, kdy se na povrchu stále nacházelo malé až stopové množství oxidu, byla u vzorku 6\_0203 teplota odplynění zvýšena na 250 °C. Zbytek průběhu ohřevu a ochlazování zůstal opět stejný jako u čtyř předchozích vzorků. Celková doba pobytu na vysoké teplotě byla nastavena na 180 minut, během nichž byly změřeny tři difraktogramy. Rychlost ohřevu činila 40 °C/min. Během odplynění byl opět změřen jeden difrakční záznam. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 9 a 10.



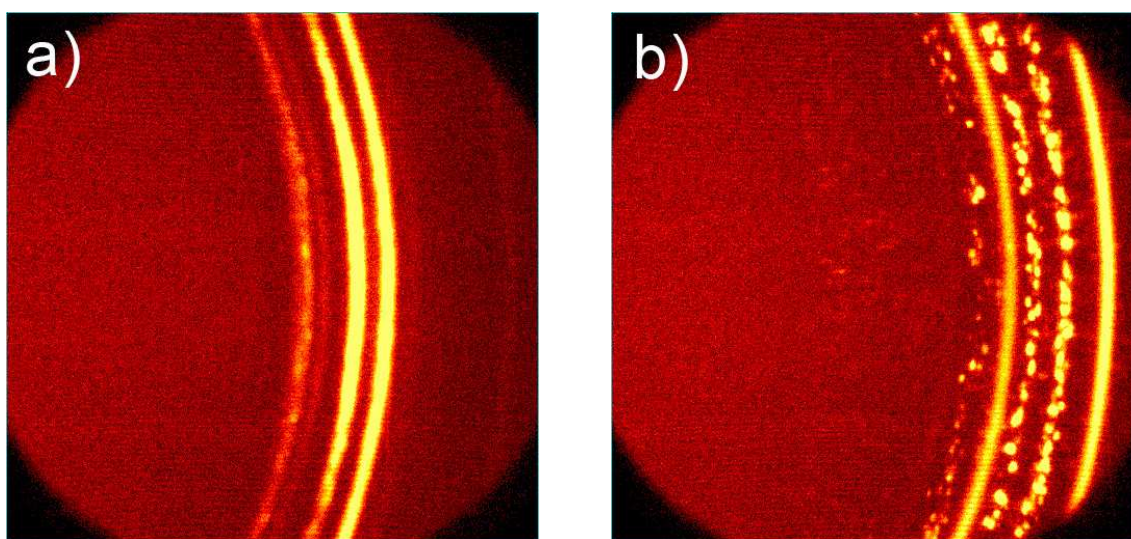
Obr. 70.: Částečné difraktogramy vzorku 6\_0203

Výsledky rentgenové difrakční analýzy „in situ“ ukazují, že ani při teplotě 250 °C nedošlo k výrazným změnám struktury. Porovnáním se stavem výchozí struktury je patrné, že šířka linií  $\alpha$ -fáze zirkonia je při 250 °C v podstatě stejná jako za pokojové teploty. Pouze poloha linií ukazuje velmi mírný nárůst mezirovinné vzdálenosti vlivem teplotní roztažnosti materiálu. Markantnější posuny linií jsou viditelné až na teplotě 1000 °C, Obr. 70.

V difraktogramu prvního měření na 1000 °C je i přes zvýšenou teplotu odplynění patrná linie monoklinického oxidu zirkonia ZrO<sub>2</sub> (01-086-1451). Jedná se však o nepatrné množství na hranici detekčního limitu metody. Již při druhém měření je oxid kompletně rozpadlý. Stejně jako u vzorku 6\_0202 ani v tomto případě nedošlo k tvorbě vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia v oxidické vrstvě vlivem její velmi malé tloušťky, Obr. 70.

Přeměna vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní  $\beta$ -Zr fázi byla opět potlačena vlivem přítomného intersticiálního dusíku, který díky energii dodané ohřevem po difúzi na povrch vzorku opět vytvořil nitrid ZrN (01-074-1217) viditelný již na prvním měření při 1000 °C. Jeho množství opět roste jak během pobytu na vysoké teplotě, tak i během ochlazování, Obr. 70.

Výsledky z přístroje Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu strukturu v podstatě identickou jako v případě vzorků 6\_0201 a 6\_0202, Obr. 71 a). Po expozici struktura vykazuje zhrubnutí přibližně na stejné úrovni jako u vzorku 6\_0202 (Obr. 67 b)), je tedy zřejmé, že zvýšení teploty odplynění nemělo na konečnou velikost krystalitů výraznější vliv. Hladké spojité linie patří fázi ZrN, Obr. 71 b).



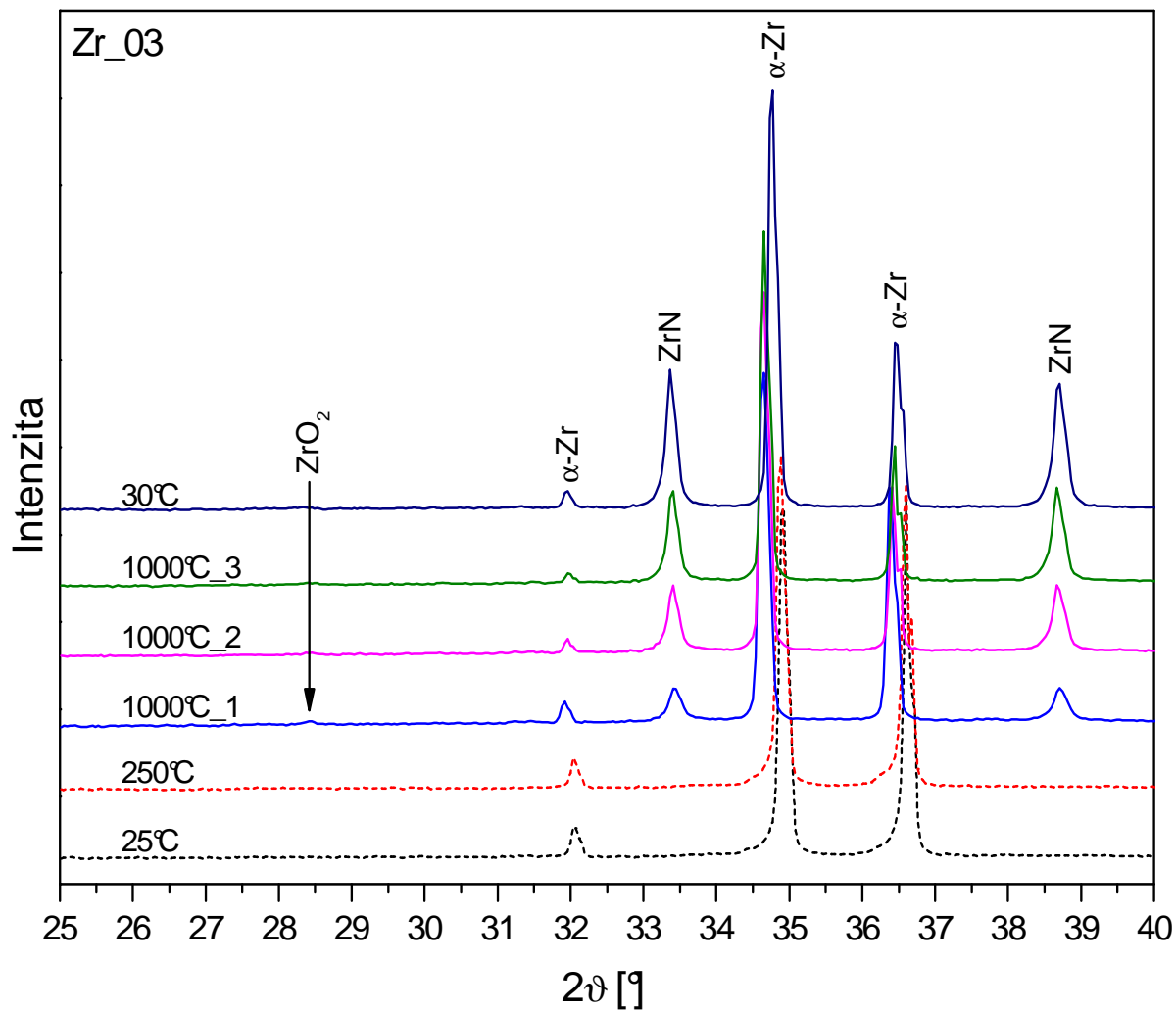
Obr. 71.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku 6\_0203

a) výchozí stav, b) stav po expozici

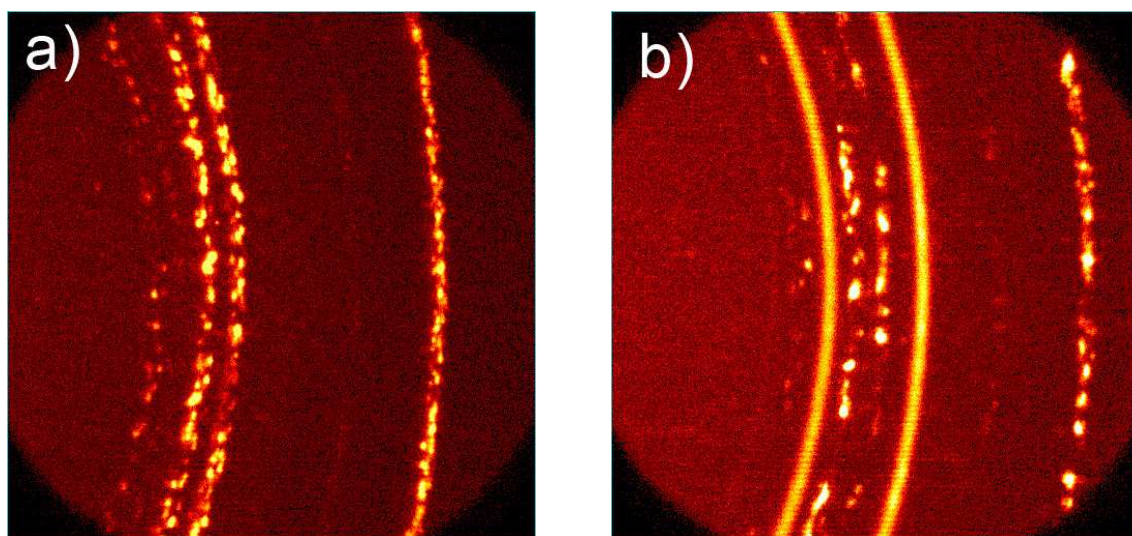
#### 8.4.7 Vzorek Zr\_03

Průběh vysokoteplotní expozice tohoto vzorku je totožný se průběhem použitým u vzorku 6\_0203. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 9 a 11. Stejně jako u vzorků 6\_0202 a Zr\_02 jsou i přes odlišné chemické složení obou materiálů výsledky vzorku Zr\_03 velmi podobné výsledkům vzorku 6\_0203.

Rentgenová difrakce „in situ“ prokázala, že ani u čistého zirkonia nedošlo vlivem zvýšené teploty odplynění k výraznějším změnám struktury. Z porovnání šířky linií je zřejmé, že při 250 °C v podstatě nedošlo ke zhrubnutí struktury. Viditelný je pouze velmi malý posun difrakčních linií vlivem teplotní roztažnosti materiálu, Obr. 72.



Obr. 72.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_03



Obr. 73.: 1. interval plošných difraktogramů vzorku Zr\_03

a) výchozí stav, b) stav po expozici

Množství povrchového oxidu  $ZrO_2$  (01-086-1451) tvořícího se během ohřevu na vysokou teplotu je opět naprosto zanedbatelné, na hranici detekčního limitu. Velice slabá linie oxidu viditelná na prvním měření při 1000 °C s rostoucí dobou expozice rychle mizí. Při druhém měření při 1000 °C již není patrná. Díky tomu v oxidické vrstvě nedošlo k vytvoření vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr, Obr. 72.

Stejně jako u předchozích vzorků se vlivem intersticiálního dusíku vnitřní objem materiálu nepřeměnil na vysokoteplotní fázi zirkonia ani při 1000 °C. Dusík zde opět difundoval na povrch vzorku a vytvořil nitrid  $ZrN$  (01-074-1217), jehož množství roste nejen během pobytu na 1000 °C ale i během ochlazování.

Výsledky rentgenové difrakce měřené na přístroji Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu podobně homogenně hrubozrnnou strukturu jako u vzorků Zr\_01 a Zr\_02, Obr. 73 a). Po vysokoteplotní expozici se zřetelně projevil účinek energie dodané během ohřevu. Oproti vzorku Zr\_02 (Obr. 69b)) jsou linie  $\alpha$ -fáze zirkonia mnohem více nespojité, což signalizuje vyšší zhrubnutí struktury. Hladké spojitě linie odpovídají fázi  $ZrN$ , Obr. 73 b).

### 8.4.8 Vzorek Zr\_07

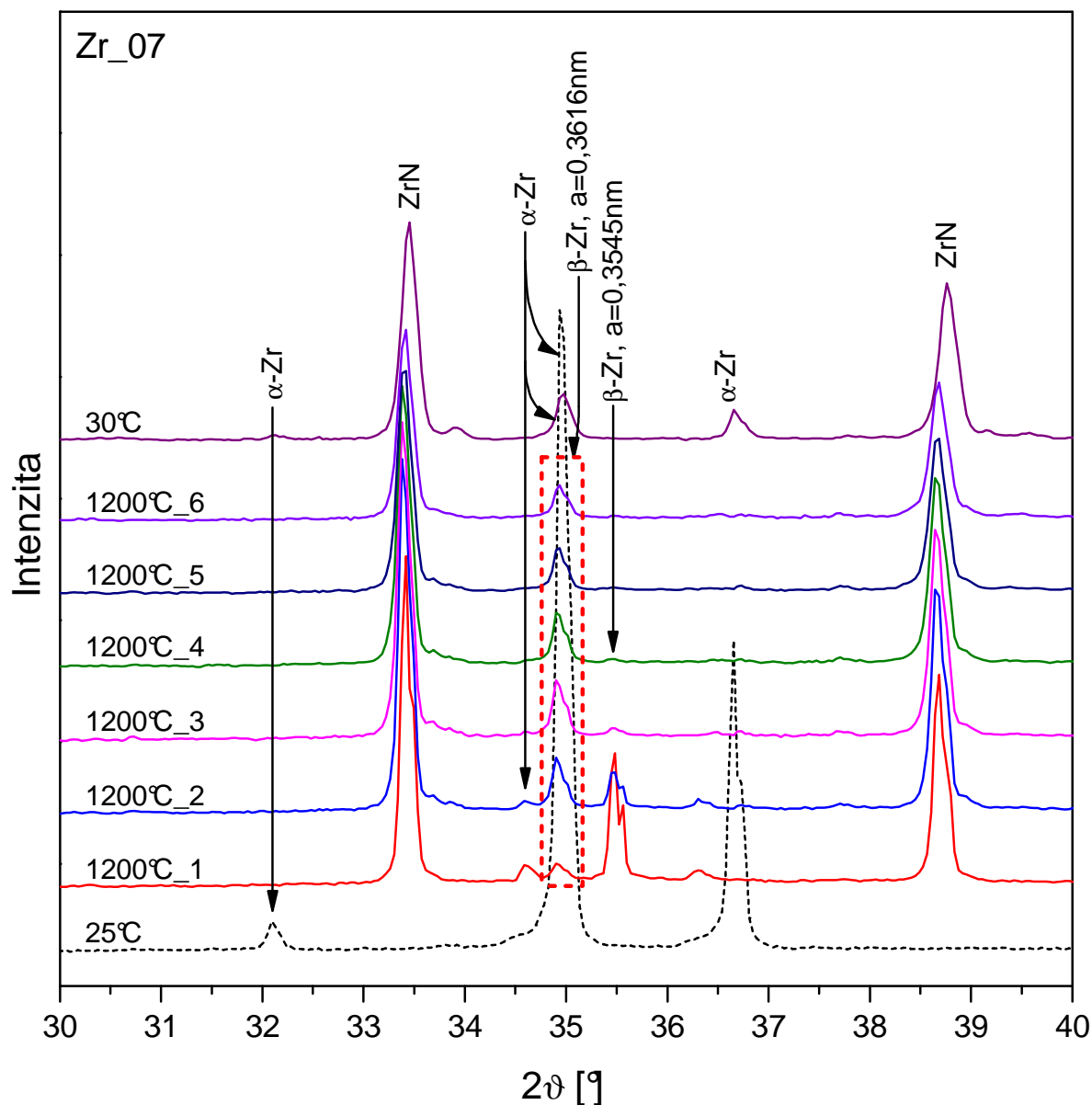
Na základě zkušeností s nejvyšší teplotou expozice 1000 °C, kdy nezávisle na typu experimentálního materiálu nedošlo u žádného ze zkoumaných vzorků k fázové transformaci ve vnitřním objemu vzorků na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia, byla pro další experimenty nejvyšší expoziční teplota zvýšena na 1200 °C. Experimentální měření byla prováděna pouze na vzorcích čistého zirkonia vzhledem k omezenému množství slitiny E110G. U dvou následujících vzorků byla zachována nejvyšší expoziční teplota 1200 °C, přičemž byl postupně upravován zejména ohřev vzorků a také doba pobytu na vysoké teplotě.

V průběhu ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_07 byl použit odplyňovací krok při 250 °C po dobu 60 minut. Rychlost ohřevu na 250 °C byla nastavena 40 °C/min. Poté byl vzorek ohříván na 1200 °C rychlostí 20 °C/min. Doba výdrže na teplotě 1200 °C byla opět 180 minut, přičemž bylo naměřeno šest difraktogramů. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 12 a 13.

Výsledky difrakční fázové analýzy „in situ“ ukazují, že při 1200 °C není na povrchu vzorku patrná žádná oxidická vrstva, proto byl pro zachování přehlednosti úhlový rozsah difraktogramů zobrazených na Obr. 74 snížen. První měření na 1200 °C ukazuje ve vnitřní struktuře materiálu přítomnost obou modifikací vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr popisovaných v Kapitole 8.3. Modifikace s menším mřížkovým parametrem (referenční  $a = 0,3545$  nm) je již při prvním měření na 1200 °C charakterizována poměrně silnou linií (110). Z výsledků dalších měření ovšem vyplývá, že je tato fáze nestabilní a ze struktury mizí. Při čtvrtém měření na 1200 °C je ve struktuře patrné už jen její stopové množství a při pátém je již kompletně přeměněna. Naproti tomu obsah druhé modifikace  $\beta$ -fáze Zr s větším parametrem (referenční  $a = 0,3616$  nm) s dobou pobytu na 1200 °C spíše roste, Obr. 74.

Jak je dále patrné z difraktogramů měřených při 1200 °C, nachází se vnitřní struktura vzorku během prvních čtyř měření v oblasti fází  $\alpha + \beta + \beta$ . S rostoucí dobou expozice na 1200 °C se zbytková nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr postupně přeměňuje na vysokoteplotní  $\beta$ -Zr. Od třetího měření jsou ve struktuře materiálu přítomny již jen vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr. Modifikace s menším mřížkovým parametrem postupně zaniká a od pátého měření je ve struktuře přítomna již jen modifikace s větším mřížkovým parametrem. Díky teplotní roztažnosti materiálu jsou polohy linií (002)  $\alpha$ -Zr při nízkých teplotách a (110)  $\beta$ -Zr při vysokých teplotách téměř totožné, ale jak při ohřevu, tak při chladnutí je díky dalším liniím  $\alpha$ -Zr zřejmé, že fáze byly vyhodnoceny správně, Obr. 74.

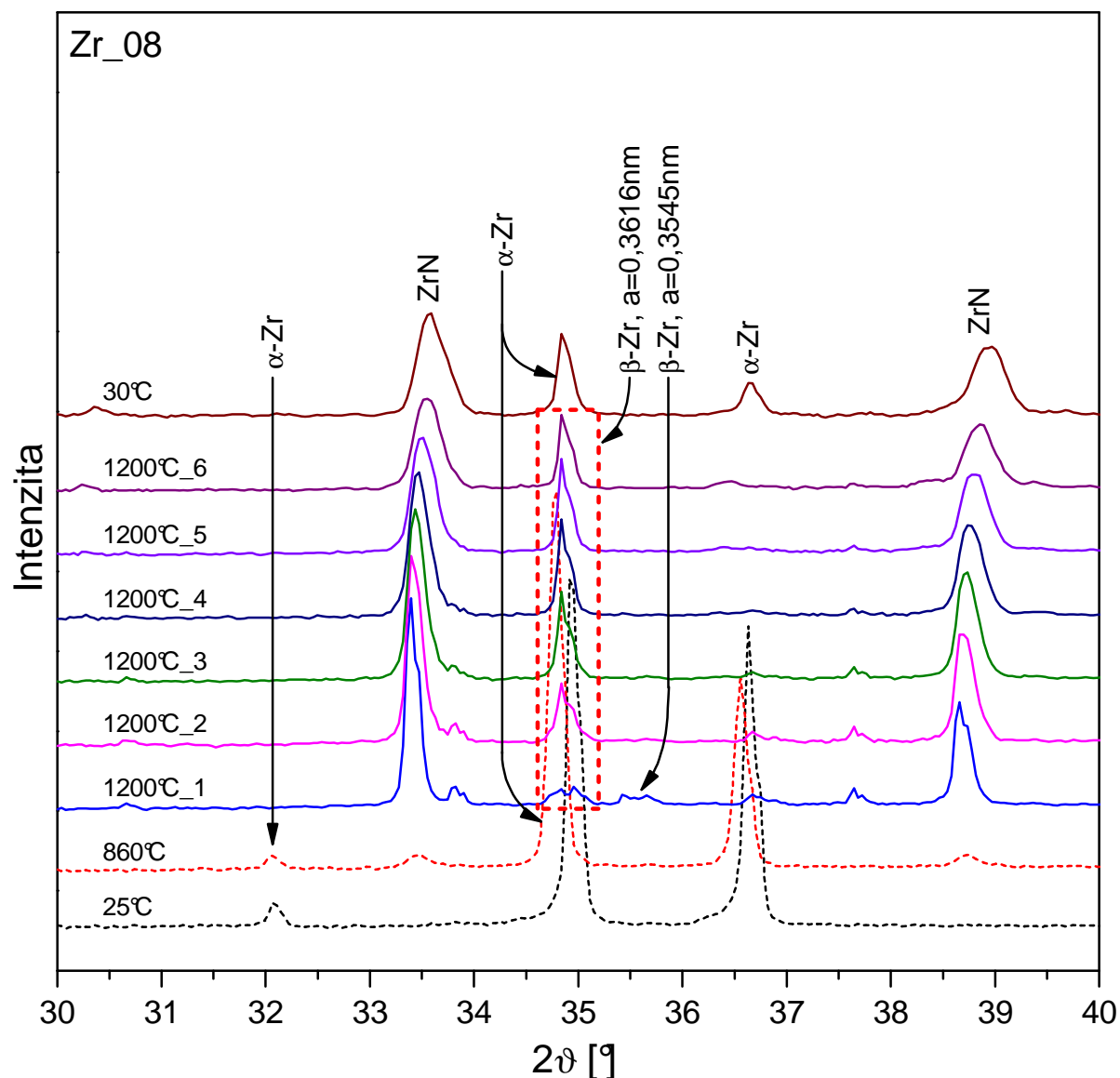
Z difraktogramu je dále patrné, že intersticiální dusík po difúzi na povrch vzorku opět vytvořil vrstvu nitridu ZrN (01-074-1217). Vlivem teploty a množství dodané energie má tato vrstva dosti značnou tloušťku a tím dochází k výraznému útlumu difraktovaného záření z vnitřního objemu materiálu, Obr. 74.



Obr. 74.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_07

#### 8.4.9 Vzorek Zr\_08

Jak bylo zmíněno v popisu průběhu ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_07, byla u tohoto vzorku nastavena nižší rychlost ohřevu, 20 °C/min. Pro ověření, zda k fázové transformaci nedochází již při 860 °C, tedy při teplotě uváděné v literatuře, byl u vzorku Zr\_08 přidán krok výdrže na této teplotě po dobu 30 minut, kdy byl zároveň naměřen difraktogram. Poté byl vzorek ohříván opět na 1200 °C s dobou výdrže 120 minut, kdy bylo naměřeno šest difraktogramů. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 14 a 15.

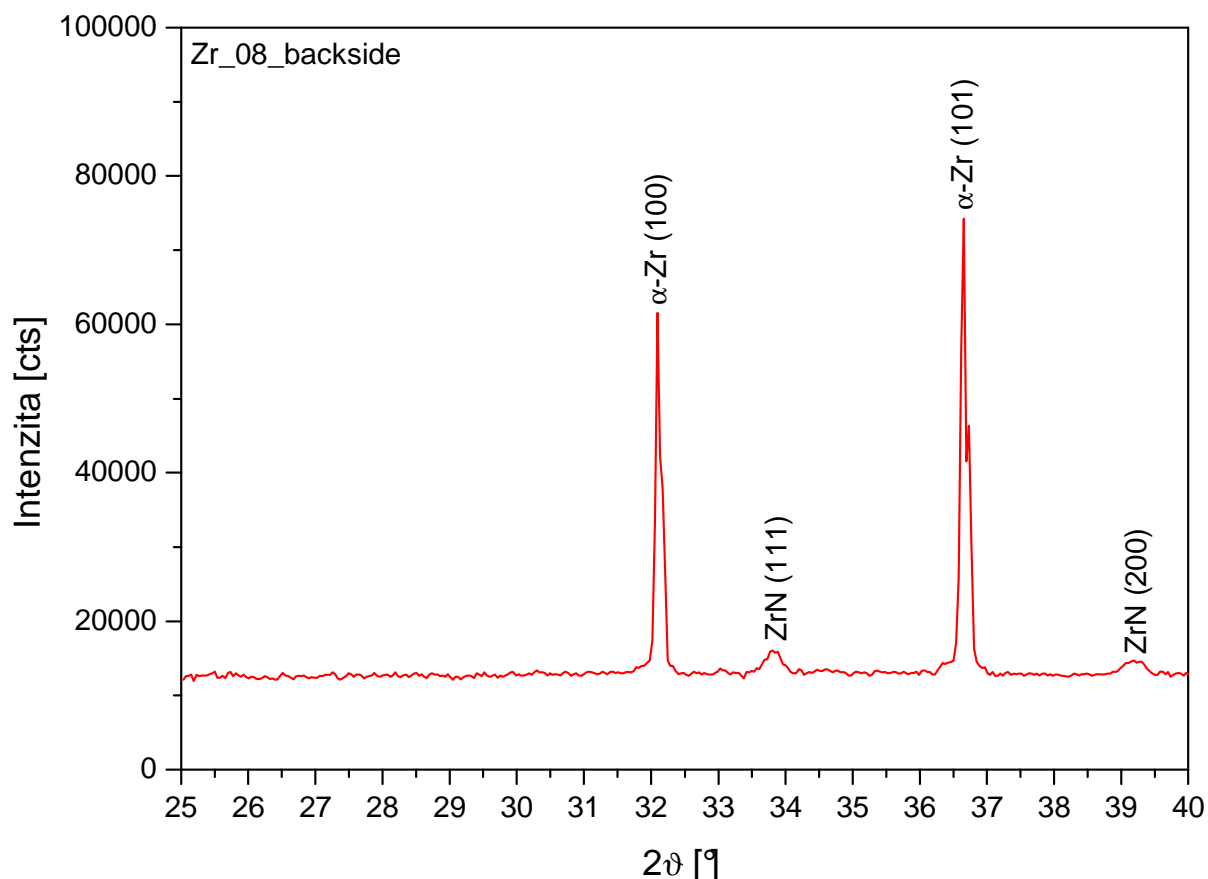


Obr. 75.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_08

V difraktogramech zobrazených na Obr. 75 je jasně patrný vliv přidané prodlevy na 860 °C. Výsledky ukazují, že při této teplotě k fázové transformaci  $\alpha \rightarrow \beta$  nedošlo, ovšem přidaným krokem byla dosti podstatně ovlivněna struktura materiálu při 1200 °C. Při 860 °C se na povrchu vzorku již začal tvořit nitrid ZrN (01-074-1217) a k fázové transformaci  $\alpha \rightarrow \beta$  došlo opět až při 1200 °C. Při prvním měření na této teplotě je ve struktuře patrné velice malé zbytkové množství modifikace vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia s menším mřížkovým parametrem (referenční  $a = 0,3545$  nm). Současně se při prvním měření na 1200 °C ve struktuře nachází i druhá modifikace  $\beta$ -Zr s větším parametrem (referenční  $a = 0,3616$  nm). Její množství je zde relativně malé, ale již při druhém měření je linie (110) dosti silná a s časem expozice dále roste. Přítomnost malého množství  $\beta$ -Zr fáze s menším mřížkovým parametrem lze vysvětlit postupným vyrovnáním koncentrace intersticiálního dusíku v povrchové vrstvě vzorku díky přidané prodlevě na 860 °C. Díky tomu zbyl ve struktuře před dosažením 1200 °C velmi malý objem materiálu s menším nasycením intersticiálním dusíkem a tedy menším objemem základní buňky  $\alpha$ -Zr. Po dosažení 1200 °C tento zbylý objem méně přesycené fáze  $\alpha$ -Zr umožnil vznik  $\beta$ -Zr fáze s menším mřížkovým parametrem (referenční



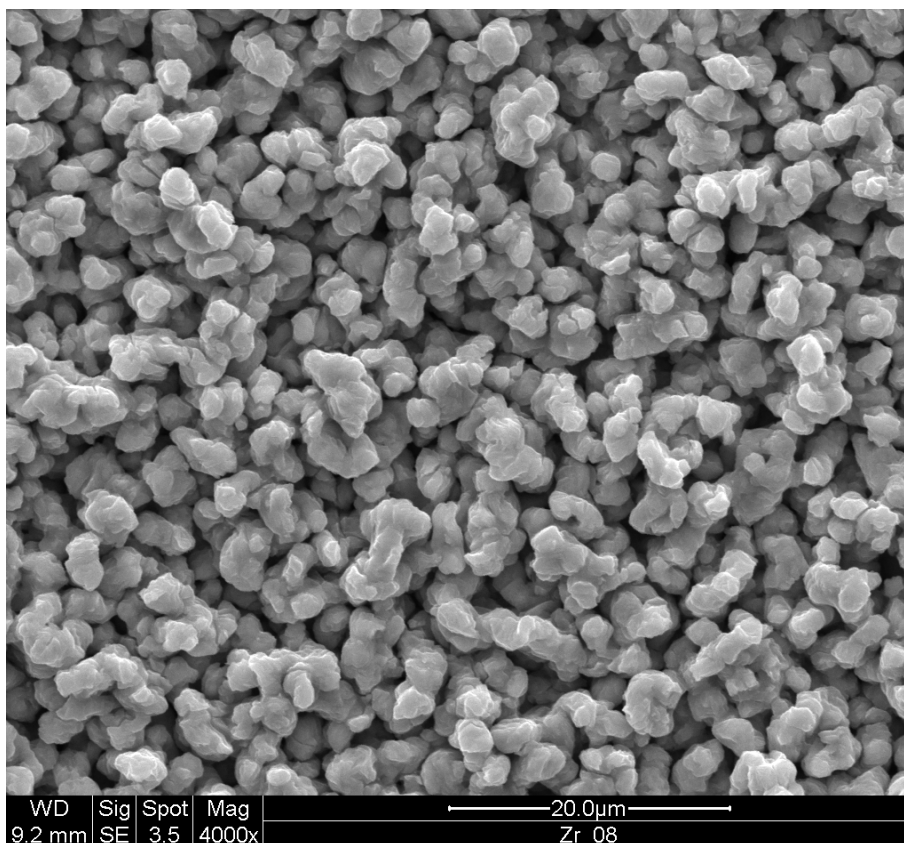
$a = 0,3545$  nm). Při dalším pobytu vzorku na vysoké teplotě se koncentrace dusíku již vyrovnala v celém objemu, a proto je při dalších měřeních viditelná již jen  $\beta$ -fáze s větším parametrem (referenční  $a = 0,3616$  nm), Obr. 75. Zároveň je z výsledků patrné, že od čtvrtého měření je zbytek nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia kompletně přeměněn a struktura vnitřního objemu vorku tvořena již jen čistou fází  $\beta$ -Zr, Obr. 75.



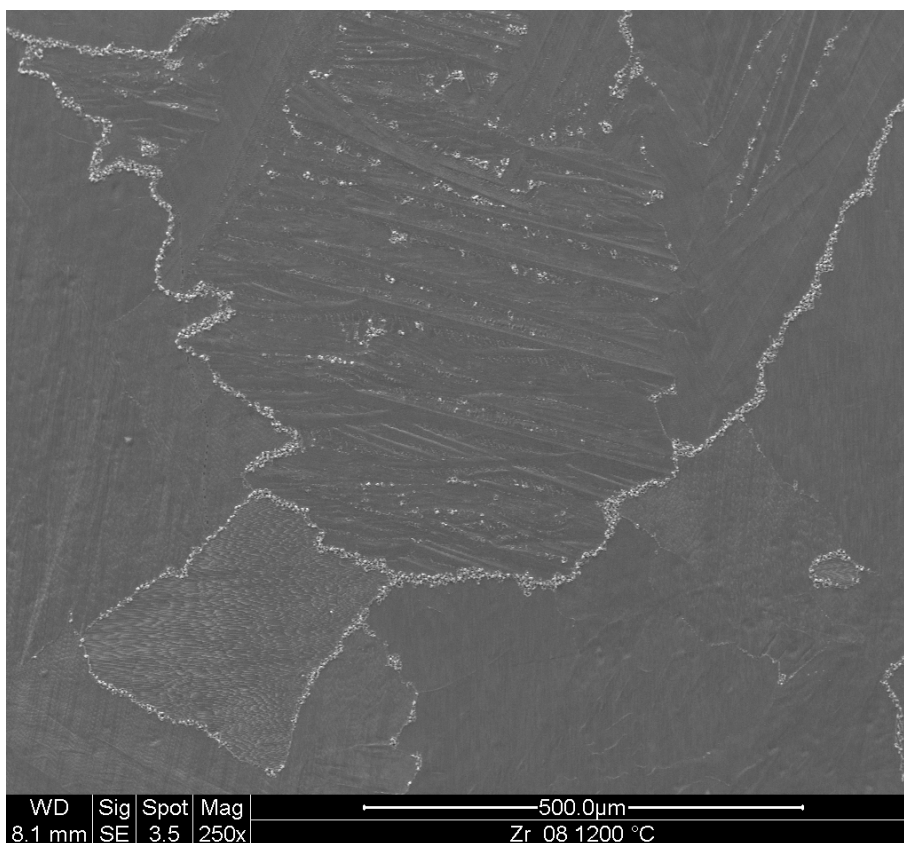
Obr. 76.: Částečný difraktogram rubové strany vzorku Zr\_08

Množství povrchového nitridu ZrN opět roste jak během expozice na 1200 °C, tak i během chladnutí vzorku na pokojovou teplotu. Po vychladnutí byla na vzorku Zr\_08 provedena difrakční analýza také na opačné straně, která se během vysokoteplotní expozice dotýkala vzorkového držáku z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Výsledky ukazují, že k vytvoření povrchového nitridu došlo i na této straně, Obr. 76. Množství nitridu je však velmi malé. Difraktogram zároveň ukazuje poměrně silnou přednostní orientaci struktury do směru [100], naproti tomu linie (002) s polohou přibližně  $34,8^\circ 2\theta$  není ve struktuře viditelná vůbec. Pomocí elektronové mikroskopie bylo posléze zjištěno, že nitrid na rubové straně není ve formě souvislé vrstvy, ale vyloučil se pouze po hranicích zrn, Obr. 78 a 79. Na Obr. 77 je zobrazena lícová strana vzorku, kde byla provedena rentgenová difrakce „in situ“. Je zde dobře patrná dosti značná pórovitost nitridové vrstvy.

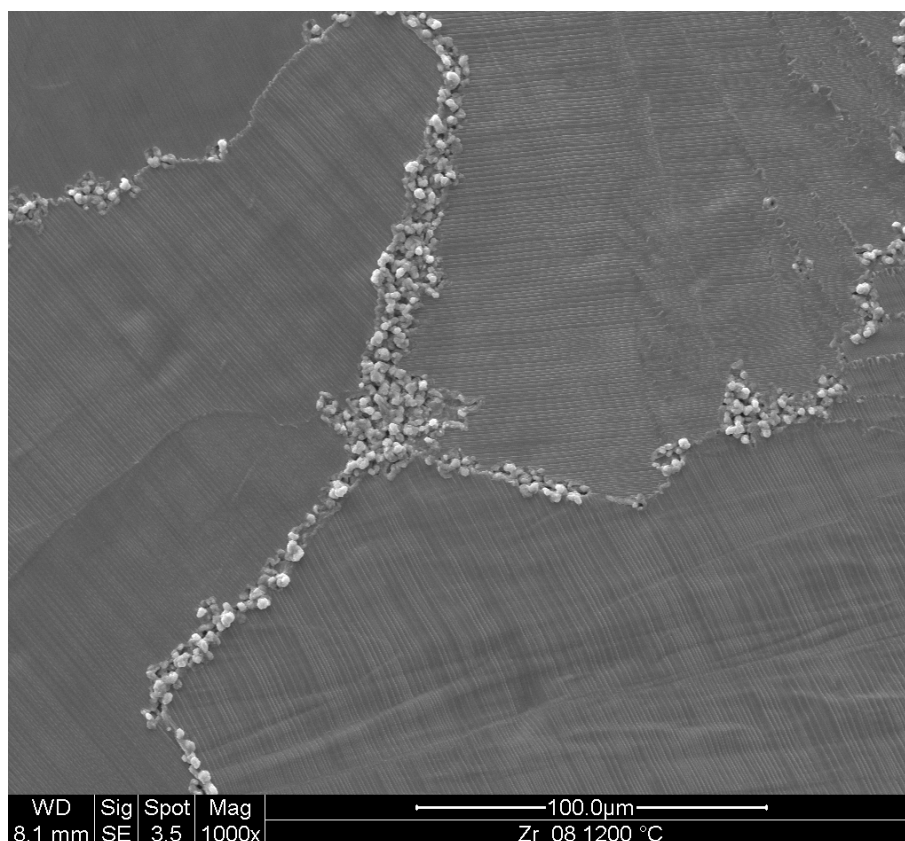
Stejně jako v případě vzorku Zr\_07 nebyl na přístroji Bruker AXS D8 změřen stav vzorku po vysokoteplotní expozici, proto zde výsledky z tohoto přístroje nejsou uvedeny.



Obr. 77.: Lícová strana vzorku Zr\_08 se souvislou vrstvou ZrN



Obr. 78.: Rubová strana vzorku Zr\_08



Obr. 79.: Detail nitridu ZrN vyloučeného na rubové straně po hranicích zrn vzorku Zr\_08

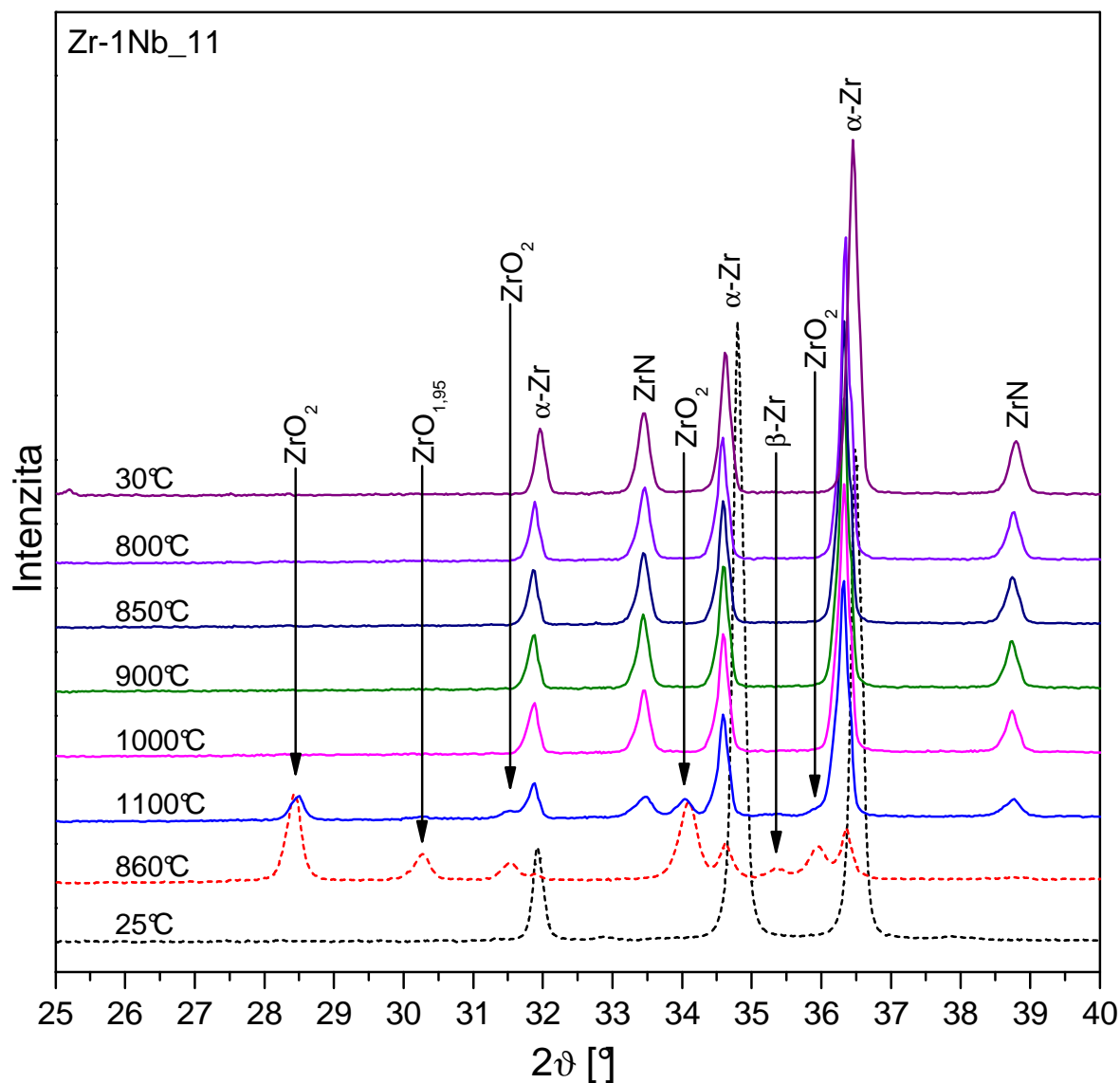
#### 8.4.10 Vzorek Zr-1Nb\_11

Během vysokoteplotní expozice všech dosud popsaných vzorků (Kapitoly 8.4.1 ÷ 9) byla rentgenová difrakce „in situ“ měřena vždy při ohřevu, případně při jedné nejvyšší expoziční teplotě. U vzorků popsaných v této a dalších kapitolách byl průběh ohřevu a ochlazování dosti podstatně upraven tak, že experimentální vzorky byly nejprve ohřívány na nejvyšší expoziční teplotu a rentgenová difrakce „in situ“ byla měřena zejména během chladnutí vzorku zpět na pokojovou teplotu. Tím je možné posoudit vliv hystereze teploty fázové transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$  pro ohřev a ochlazování a dále se navíc podmínky popisovaného experimentu blíží podmínkám, při nichž jsou binární fázové diagramy slitin experimentálně sestavovány z křivek chladnutí.

Vzorek Zr-1Nb\_11 byl, jak název napovídá, opět připraven ze slitiny E110G. Průběh ohřevu a ochlazování obsahoval na základě zkušeností s předchozími vzorky odplyňovací krok při 250 °C po dobu 90 minut, kdy byly změřeny dva difraktogramy. Rychlost ohřevu na 250 °C činila 40 °C/min. Dále byl vzorek ohříván rychlostí 10 °C/min na 860 °C, kde byl změřen jeden difraktogram, a tím byla dána i doba pobytu na teplotě 30 minut. Dále byl vzorek ohříván opět rychlostí 10 °C/min na nejvyšší expoziční teplotu, která v tomto případě činila 1100 °C. Zde byl změřen jeden difraktogram. Dále již byla měření rentgenové difrakce prováděna během chladnutí. Po jednom difraktogramu bylo změřeno při teplotách 1000 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C a nakonec po úplném vychladnutí vzorku při 30 °C. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 16 a 17.

Výsledky difrakční fázové analýzy „in situ“ ukazují při 860 °C, tedy ještě během ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu, povrchovou oxidickou vrstvu tvořenou monoklinickým ZrO<sub>2</sub> (01-086-1451) a nestechiometrickým ZrO<sub>1,95</sub> s tetragonální mřížkou (01-081-1544), Obr. 80. Díky použitému odplyňovacímu kroku nedošlo k vytvoření oxidů vlivem kyslíku

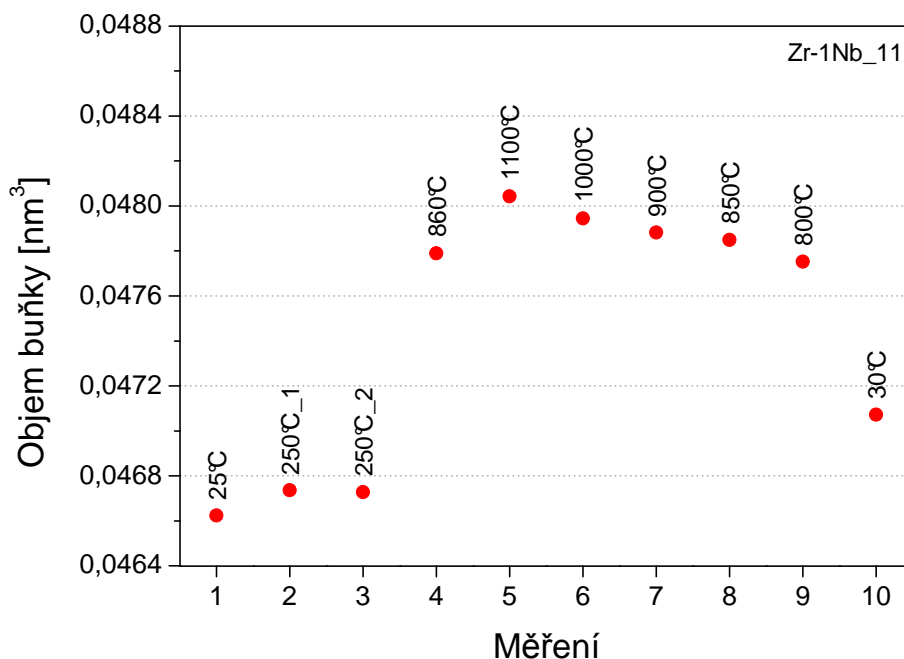
adsorbovaného na povrchu vzorku, ale díky intersticiálnímu kyslíku z vnitřního objemu slitiny. Již během ohřevu z 860 °C na 1100 °C došlo k postupnému rozpadu oxidické vrstvy a při měření na 1100 °C je vidět již jen její zbytek tvořený pouze monoklinickým  $ZrO_2$ . Během dalšího ochlazování na 1000 °C se vrstva již kompletně rozpadla, jak je vidět z difraktogramu měřeného při této teplotě, kdy již z oxidu nezůstalo ani stopové množství, Obr. 80.



Obr. 80.: Částečné difraktogramy vzorku Zr-1Nb\_11

Jak dále ukazují výsledky rentgenové difrakce, vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia je viditelná pouze v poměrně tlusté oxidické vrstvě při 860 °C. S jejím postupným úbytkem  $\beta$ -Zr mizí, jak ukazuje měření provedené při 1100 °C. Je zároveň patrné, že k fázové transformaci vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní fázi zirkonia nedošlo vlivem obsahu intersticiálního kyslíku a dusíku. Ten stejně jako u předcházejících vzorků (viz Kapitoly 8.4.2 ÷ 9) díky energii dodané ohřevem difundoval na povrch vzorku, kde vytvořil nitrid ZrN (01-074-1217). V difraktogramech je zřetelně viditelný od 1100 °C a jeho množství roste i během ochlazování až do úplného vychladnutí zpět na pokojovou teplotu, Obr. 80.

Z difraktogramů naměřených při všech teplotách, které byly součástí průběhu ohřevu a ochlazování vzorku byly dále vypočteny mřížkové parametry nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia. Díky tomu, že i při vysokých teplotách bylo v difraktogramech možné identifikovat nejméně osm difrakčních linií  $\alpha$ -Zr, jsou výsledky i za těchto podmínek poměrně spolehlivé.



Obr. 81.: Průběh velikosti objemu základní buňky vzorku Zr-1Nb\_11 během vysokoteplotní expozice

Z vypočtených hodnot parametrů  $a$  a  $c$  byly dále vypočteny poměry  $c/a$  pro každou expoziční teplotu. Výsledný průběh hodnot byl prakticky konstantní, což ukazuje na rovnoměrné zvětšování krystalové mřížky  $\alpha$ -fáze Zr. Spíše než samotné mřížkové parametry má větší význam objem základní buňky, který je v závislosti na teplotě zobrazen na Obr. 81.

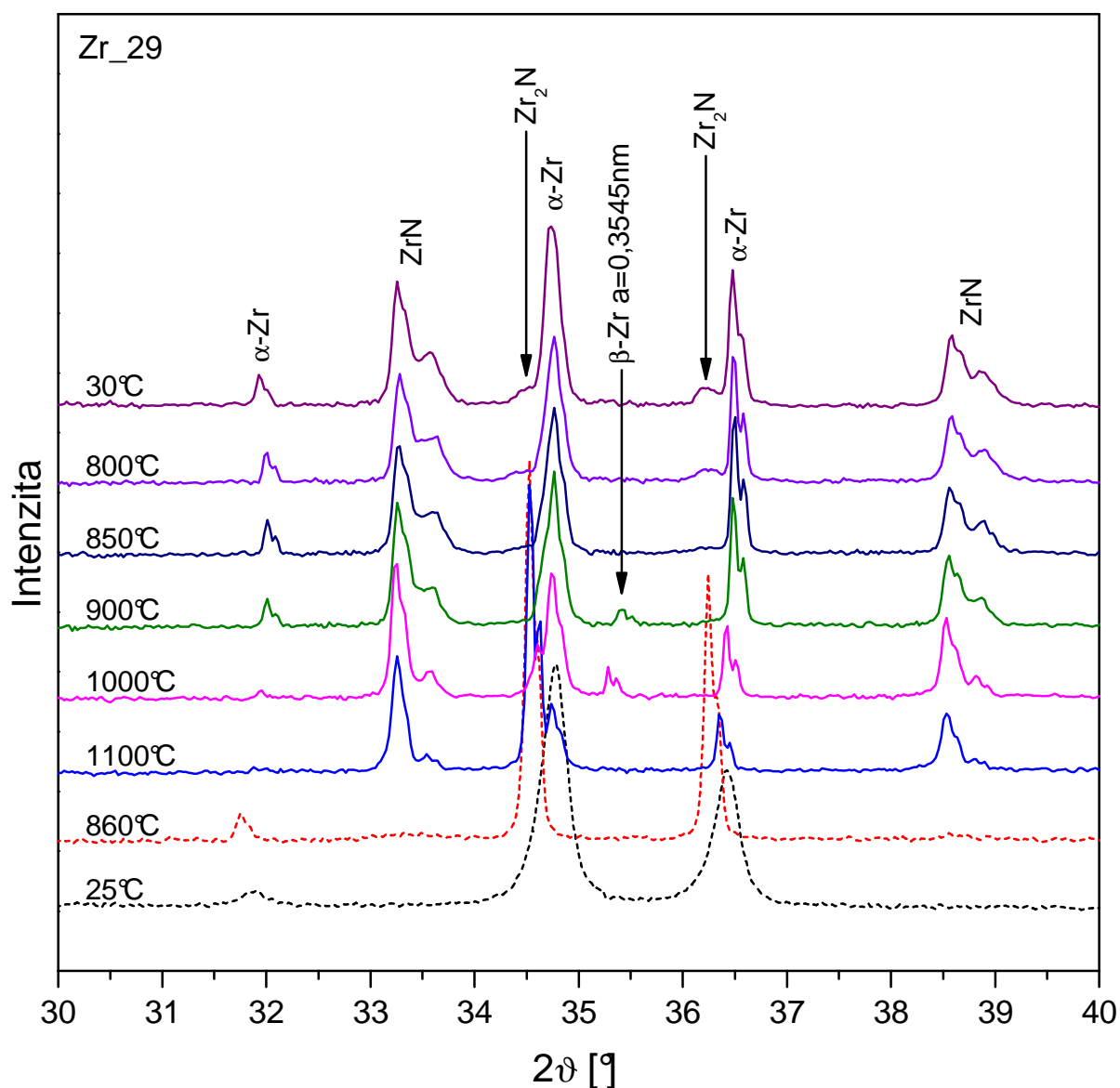
Výsledky ukazují zřetelný nárůst objemu buňky vlivem teplotní roztažnosti, ale i vlivem intersticiálního kyslíku a dusíku. Díky pobytu na vysokých teplotách tyto prvky přesytily povrchovou vrstvu materiálu, jak ukazují hodnoty měřené během ohřevu při 860 °C a při 850 °C během ochlazování, kdy je objem buňky větší, Obr. 81.

#### 8.4.11 Vzorek Zr\_29

Průběh vysokoteplotního ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_29 je identický s průběhem použitým u vzorku Zr-1Nb\_11. Vzorek samotný byl připraven z čistého zirkonia. Teoretický a skutečný průběh ohřevu je uveden v Příloze na Obr. 16 a 18.

Z výsledků rentgenové difrakce je patrné, že materiál skutečně intersticiální kyslík neobsahoval. Difraktogram měřený při 860 °C, tedy během ohřevu, ukazuje strukturu tvořenou pouze nízkoteplotní  $\alpha$ -fází zirkonia a stopovým množstvím nitridu ZrN (01-074-1217). Oproti pokojové teplotě došlo pouze k výraznějšímu posunu linií  $\alpha$ -Zr, částečně vlivem teplotní roztažnosti. Po dosažení teploty 1100 °C je u linie (002)  $\alpha$ -Zr (poloha standardu 34,829 °2 $\theta$ ) patrné její rozštěpení. Tento jev je s největší pravděpodobností opět způsoben díky intersticiálnímu dusíku. Ten díky energii dodané ohřevem difundoval i v tomto případě k povrchu vzorku, kde posléze začal spolu se zirkoniem tvořit nitrid ZrN.

Pod povrchem zůstala struktura  $\alpha$ -Zr z části přesycena intersticiálním dusíkem, což se v difraktogramu měřeném při 1100 °C projevilo přítomností linie (002), jejíž poloha je prakticky stejná jako v difraktogramu měřeném při 860 °C. Vlivem poměrně rychlé tvorby povrchového nitridu, jehož dosti silné difrakční linie jsou viditelné již během měření při 1100 °C, došlo v části struktury k úniku většího množství intersticiálního dusíku a tím i ke zmenšení objemu základní mřížky  $\alpha$ -Zr. Díky tomu je ve struktuře viditelná i mnohem slabší linie (002)  $\alpha$ -Zr s menší mezivzrostnou vzdáleností, jejíž poloha odpovídá poloze linie (002)  $\alpha$ -Zr při 25 °C, Obr. 82.

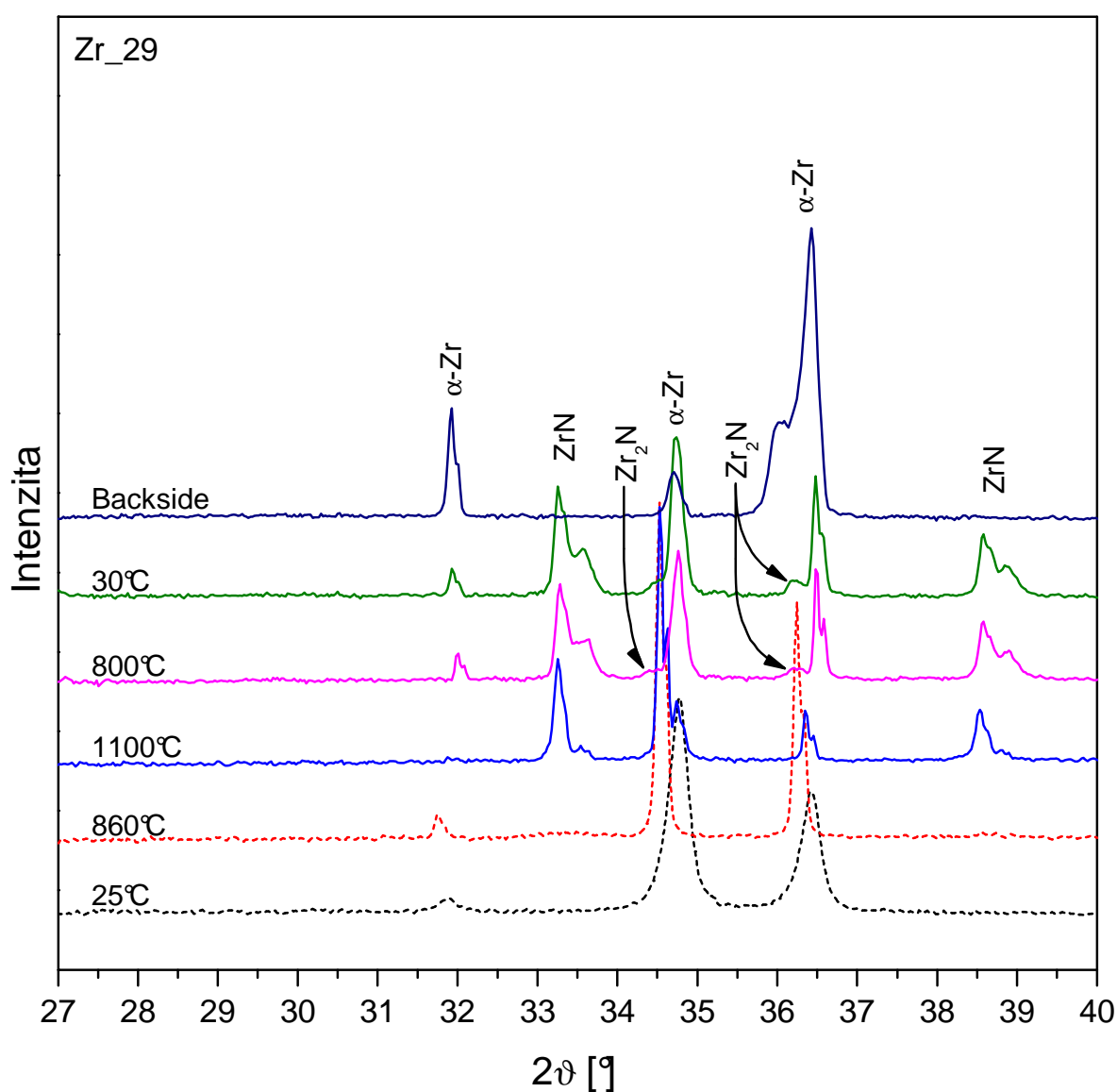


Obr. 82.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_29

Měření provedené při 1000 °C, tedy již během ochlazování, ukazuje, že množství dusíkem přesycené  $\alpha$ -fáze zirkonia výrazně ubylo a polohy linií se začínají blížit hodnotám naměřeným při pokojové teplotě. To souvisí se stále rostoucí vrstvou povrchového ZrN, která tím výrazně redukuje množství intersticiálního dusíku ve vnitřní struktuře vzorku reprezentované  $\alpha$ -Zr fází. Jak je z Obr. 82 patrné, i v tomto případě vrstva ZrN rostla až do

vychladnutí. Zřetelné rozštěpení linií ZrN je pravděpodobně důsledkem stejného mechanismu jako v případě linie (002)  $\alpha$ -Zr.

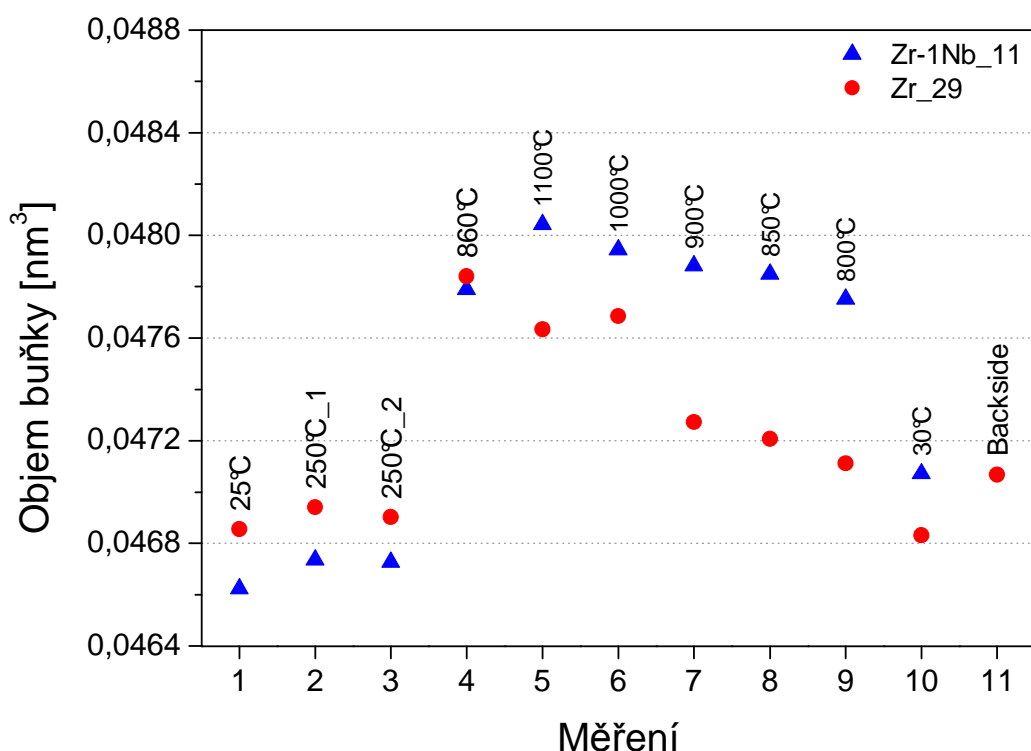
Měření provedená při 1000 °C a 900 °C ukazují přítomnost vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia, jež se nade vši pochybnost nachází ve vnitřním objemu materiálu. To, že se tato fáze ve struktuře vzorku nenachází již během měření při 1100 °C, souvisí opět s obsahem intersticiálního dusíku, který stabilizoval nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi zirkonia i při této teplotě. Poté co byl intersticiální dusík nacházející se pod povrchem vzorku spotřebován na tvorbu nitridové vrstvy, mohlo dojít k přeměně nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi. Jak je z difraktogramů patrné, množství této fáze je relativně malé, což svědčí o přítomnosti určitého zbytkového množství intersticiálního dusíku, jež umožnilo přeměnu pouze relativně nízko nad teplotu fázové transformace  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  a tedy malý obsah  $\beta$ -fáze. Při měření na 900 °C již  $\beta$ -fáze začíná ubývat a při 850 °C ze struktury kompletně mizí, což odpovídá teoretické hodnotě fázové přeměny zirkonia uváděné v literatuře, Obr. 82.



Obr. 83.: Porovnání difraktogramů měřených z obou stran vzorku Zr\_29

Během ochlazování vzorku došlo k vytvoření ještě další fáze, a to nitridu zirkonia  $Zr_2N$  s ortorombickou krystalovou mřížkou, která je ve stopovém množství viditelná již při 850 °C. Její množství pak postupně roste až do vychladnutí. Pro její identifikaci byl použit práškový referenční difraktogram z databáze PDF2 (00-046-1204,  $a = 0,56354\text{nm}$ ,  $b = 0,5230\text{nm}$  a  $c = 0,3253\text{ nm}$ ) [66].

Po vychladnutí byl difrakční záznam změřen také na opačné straně vzorku, která se během vysokoteplotní expozice dotýkala vzorkového držáku. Pro porovnání, zejména poloh difrakčních linií jednotlivých fází, se na Obr. 83 nacházejí i difrakční záznamy naměřené na lícové straně vzorku za vysokých teplot. Výsledky ukazují, že na rubové straně nedošlo k vytvoření povrchového nitridu ZrN. Je zde však jasně patrné rozštěpení linie (101)  $\alpha$ -Zr (poloha standardu 36,511 °2 $\theta$ ) opět patrně vlivem přesycení povrchu vzorku intersticiálním dusíkem.



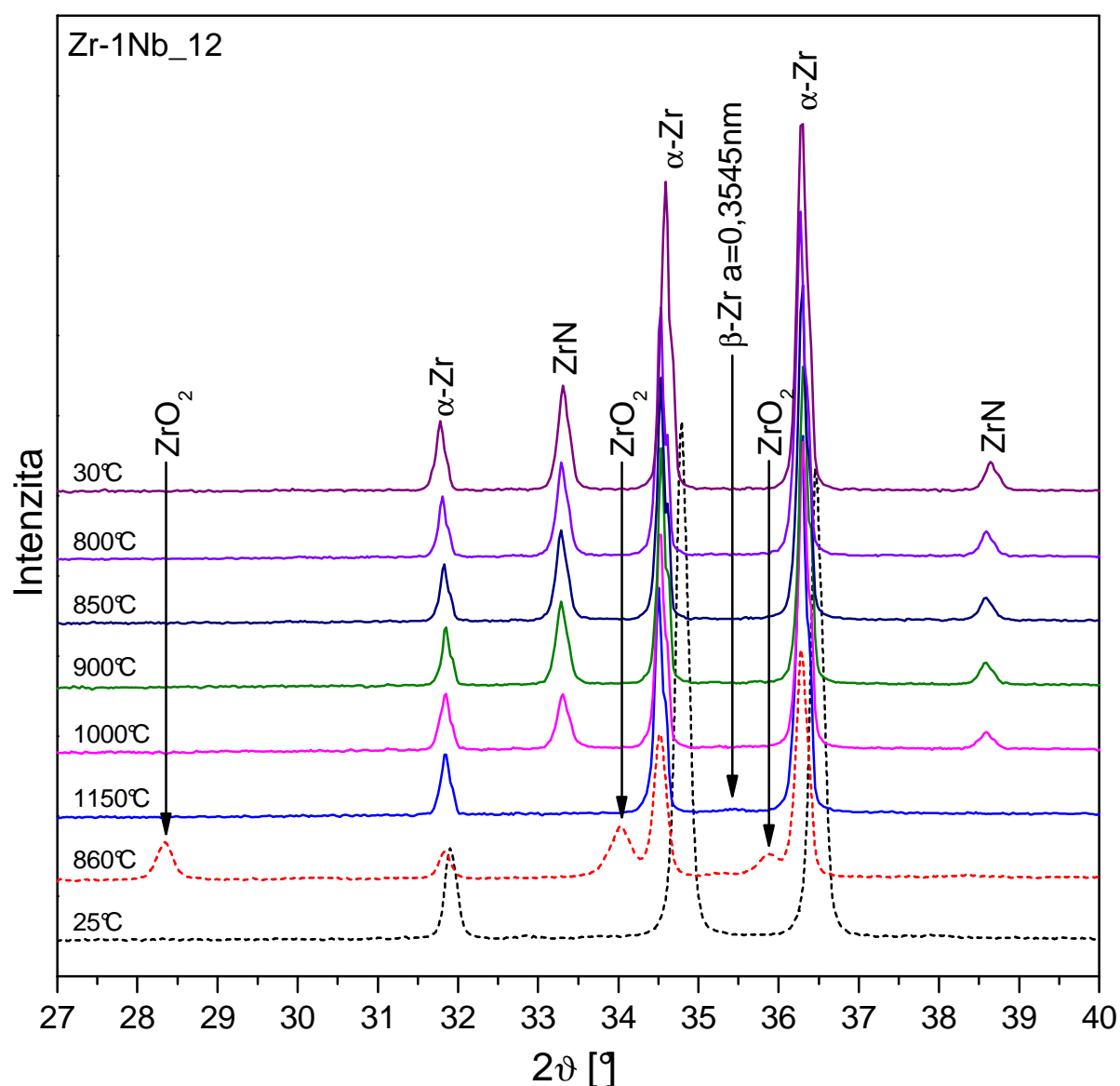
Obr. 84.: Průběh velikosti objemu základní buňky vzorku Zr\_29 a Zr-1Nb\_11 během vysokoteplotní expozice

Výpočet parametrů, respektive objemu základní buňky nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia, byl proveden i pro vzorek Zr\_29. Hodnoty pak byly do grafu vyneseny spolu s hodnotami vypočtenými u vzorku Zr-1Nb\_11, Obr. 84. Jak je z obrázku patrné, celkový trend je u obou vzorků podobný. V případě vzorku Zr\_29 je však patrné, že ve výchozím stavu bylo přesycení struktury intersticiálním dusíkem vyšší než u vzorku vyrobeného ze slitiny E110G. Za vysokých teplot je naopak u vzorku Zr\_29 objem buňky  $\alpha$ -Zr většinou celkově menší a během chladnutí klesá rychleji, což je dáno poměrně rychlým nárůstem povrchové vrstvy ZrN. Po vychladnutí při 30 °C je patrné, že objem buňky je mírně menší než ve výchozím stavu, což potvrzuje únik dusíku z povrchu vzorku díky tvorbě nitridu. Objem buňky vypočtený z měření provedeného na rubové straně vzorku je zřetelně větší než ve výchozí stavu, což svědčí o přesycení také rubového povrchu dusíkem, kde však nedošlo k vytvoření povrchové vrstvy ZrN.



### 8.4.12 Vzorek Zr-1Nb\_12

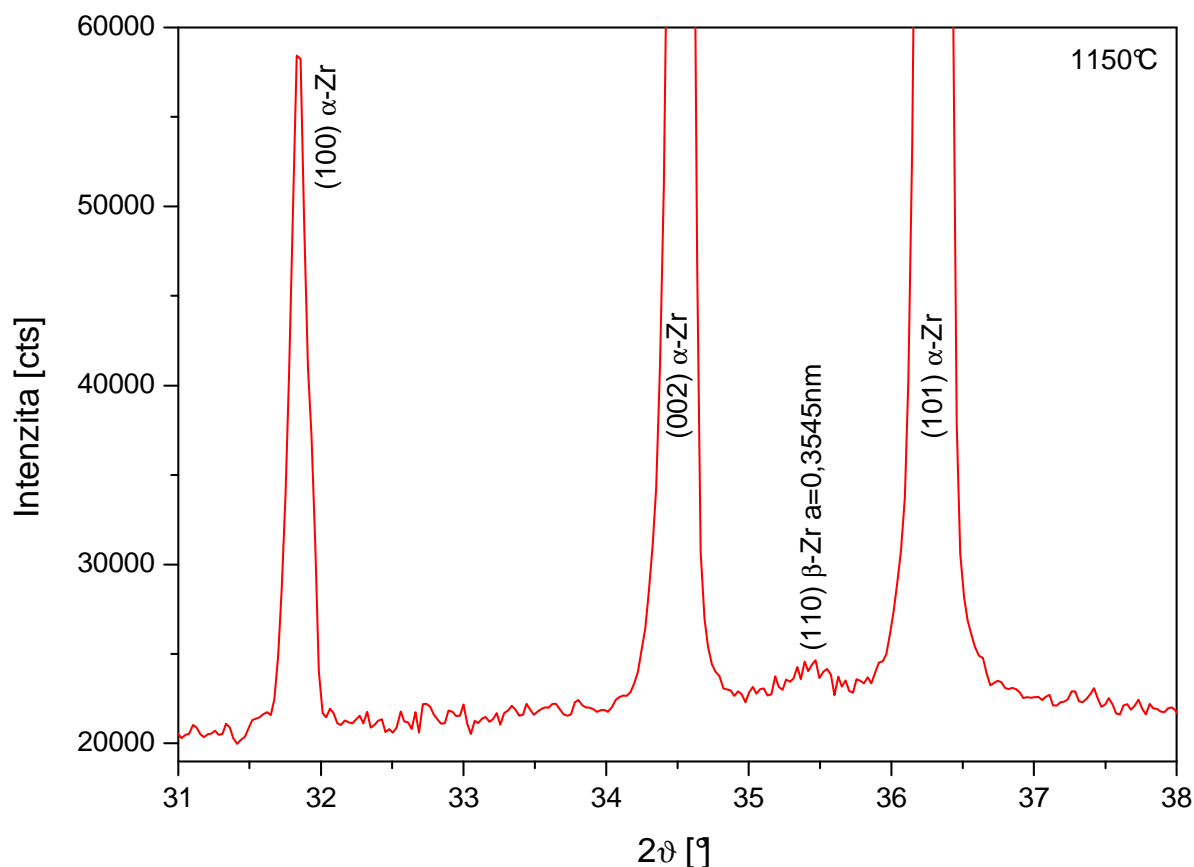
Vzhledem k tomu, že u vzorku Zr-1Nb\_11 s nejvyšší expoziční teplotou 1100 °C k fázové transformaci  $\alpha \rightarrow \beta$  nedošlo, byla u vzorku Zr-1Nb\_12 ze slitiny E110G tato teplota zvýšena na 1150 °C. Celý zbytek průběhu vysokoteplotní expozice včetně rychlostí ohřevu a ochlazování a prodlev na jednotlivých teplotách zůstal stejný jako u vzorků Zr-1Nb\_11 a Zr\_29. Teoretická a skutečná podoba průběhu ohřevu a ochlazování je uvedena v Příloze na Obr. 19 a 20.



Obr. 85.: Částečné difraktogramy vzorku Zr-1Nb\_12

Naměřené výsledky (Obr. 85) ukazují během expozice na teplotě 860 °C, stejně jako v případě vzorku Zr-1Nb\_11, povrchovou oxidickou vrstvou vzniklou díky intersticiálnímu kyslíku z vnitřního objemu materiálu. V případě vzorku Zr-1Nb\_12 je však tvořena již pouze monoklinickým oxidem zirkoničitým ZrO<sub>2</sub> (01-086-1451). Během ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu 1150 °C se tato vrstva kompletně rozpadla a struktura je zde tvořena jednak nízkoteplotní  $\alpha$ -fází zirkonia stabilizovanou zejména intersticiálním dusíkem a také velice malým množstvím vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia. Vzhledem k tomu je difraktogram

naměřený při 1150 °C pro lepší přehlednost prezentován ještě samostatně na Obr. 86. Velmi malé množství vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr souvisí jednak s obsahem intersticiálního dusíku, ale může být také ovlivněno kyslíkem, který po rozpadu oxidické vrstvy mohl částečně difundovat zpět do vnitřního objemu vzorku. Díky tomu byla nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr stabilizována i za vysokých teplot a k fázové transformaci došlo podobně jako u vzorku Zr\_29 velmi nízkou nad teplotou fázové transformace  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ , čímž je dáno velmi malé množství vysokoteplotní fáze. Z naměřených difraktogramů je však jasně patrné, že se  $\beta$ -Zr nachází ve vnitřním objemu materiálu, Obr. 85. Během další expozice, kdy byl vzorek ochlazován na teplotu 1000 °C, se vysokoteplotní fáze kompletně přeměnila zpět na nízkoteplotní  $\alpha$ -Zr.

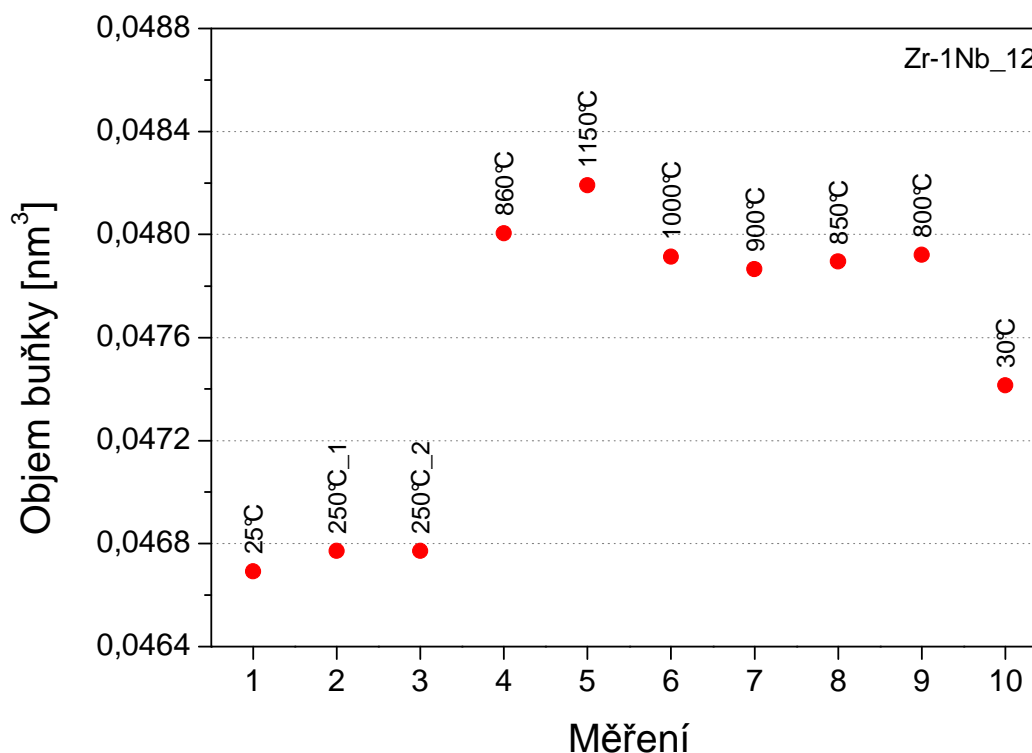


Obr. 86.: Částečný difraktogram vzorku Zr-1Nb\_12 při 1150 °C

Z provedené difrakční analýzy dále vyplývá, že k vytvoření povrchové vrstvy nitridu ZrN (01-074-1217) došlo u tohoto vzorku až během chlazení z 1150 °C na 1000 °C. Během dalšího ochlazování jeho množství postupně roste až do vychladnutí.

Z difraktogramů naměřených během vysokoteplotní expozice byly opět vypočteny parametry základní buňky nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr. Vzhledem k rovnoměrnému růstu základní buňky byl uvažován opět pouze její objem. Výsledky ukazují podobný trend jako u vzorku Zr-1Nb\_11. Do 250 °C objem buňky narostl vzhledem k výchozímu stavu velmi málo. Při 860 °C je však již vidět poměrně razantní nárůst související s difúzí intersticiálního dusíku k povrchu vzorku. K dalšímu růstu objemu došlo i během ohřevu na 1150 °C. Při dalším ochlazování na 1000 °C, 900 °C, 850 °C a 800 °C dochází pouze k malým změnám, kdy se dusík spotřebovává na tvorbu povrchové vrstvy ZrN a zároveň je podpovrchové  $\alpha$ -Zr přesyceno dalším intersticiálním dusíkem difundujícím k povrchu vzorku. Po vychladnutí

došlo vlivem teplotní roztažnosti materiálu k opětovnému zmenšení objemu buňky, ovšem hodnota je zde mnohem vyšší než ve výchozím stavu, což opět ukazuje na přesycení  $\alpha$ -Zr intersticiálním dusíkem, Obr. 87.



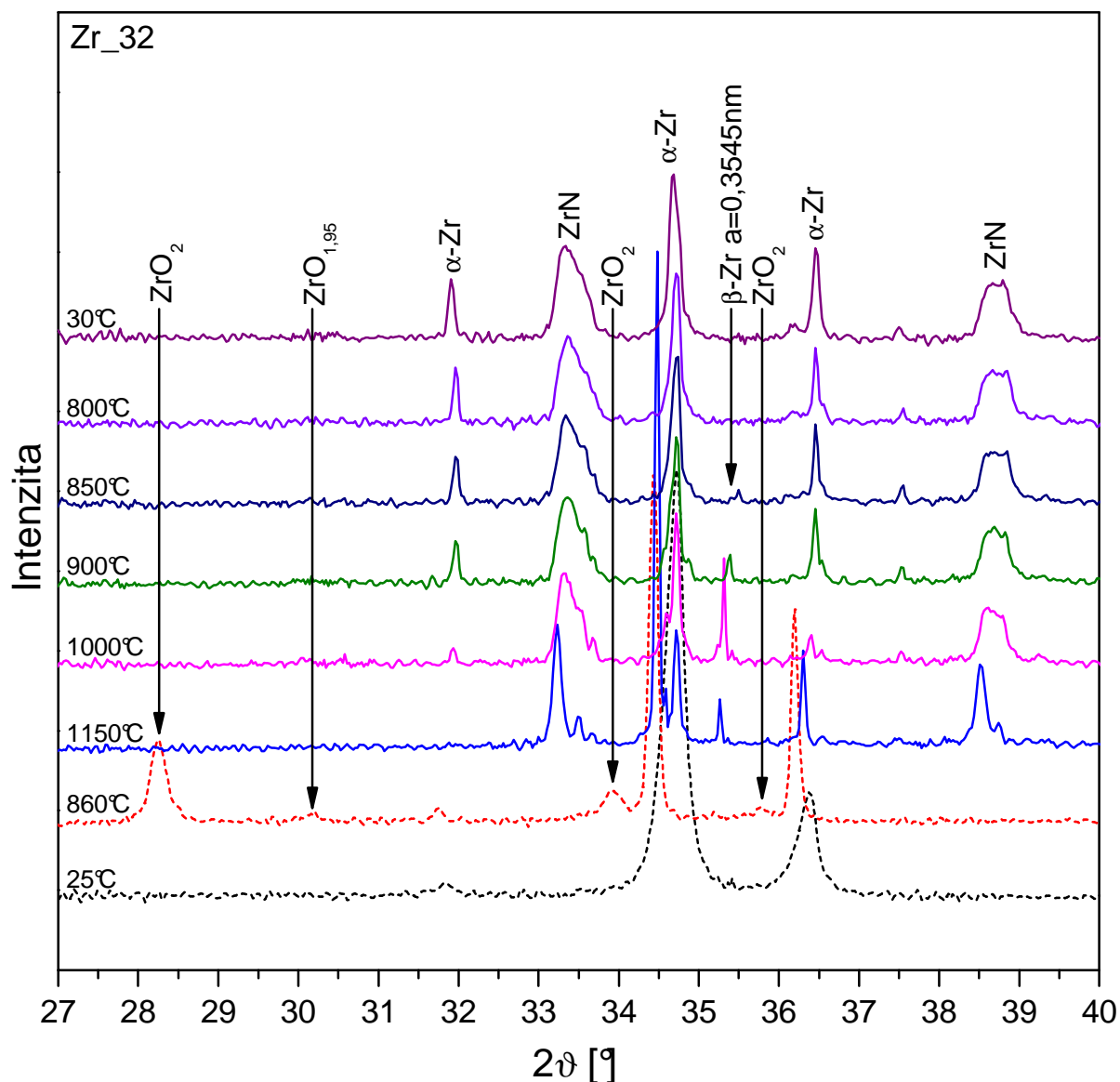
Obr. 87.: Průběh velikosti objemu základní buňky vzorku Zr-1Nb\_12 během vysokoteplotní expozice

### 8.4.13 Vzorek Zr\_32

Teplotní průběh expozice vzorku Zr\_32 připraveného z čistého zirkonia kopíruje průběh použitý u vzorku Zr-1Nb\_12. Teoretická a skutečná podoba průběhu ohřevu a ochlazování je uvedena v Příloze na Obr. 19 a 21.

Výsledky rentgenové analýzy (Obr. 88) ukazují při teplotě 860°C na povrchu vzorku oxidickou vrstvu tvořenou monoklinickým  $\text{ZrO}_2$  (01-086-1451) spolu s nestechiometrickým tetragonálním  $\text{ZrO}_{1,95}$  (01-081-1544). K vytvoření této vrstvy však nedošlo vlivem kyslíku adsorbovaného na povrchu vzorku, ale díky kyslíku, který nadifundoval do vnitřního objemu materiálu. Vzorek byl před měřením skladován delší dobu v exsikátoru a měření samotné bylo provedeno zhruba dva měsíce poté, co byl měřen vzorek Zr\_29, u něhož k vytvoření oxidické vrstvy nedošlo, Obr. 82. Vzhledem k tomu, že vzorky pochází ze stejné dodávky, lze z toho usoudit, že k difúzi kyslíku do vnitřního objemu materiálu došlo po delší době i při pokojové teplotě. Během dalšího ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu 1150 °C se oxidická vrstva kompletně rozpadla, Obr 88.

Při 1150°C je již ve vnitřním objemu materiálu viditelná linie (110) vysokoteplotní fáze  $\beta$ -zirkonia. Díky difúzi intersticiálního dusíku k povrchu materiálu a následnému vytvoření nitridu ZrN (01-074-1217) došlo opět k rozštěpení linie (002) nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr mechanismem popsaným u vzorku Zr\_29, Kapitola 8.4.11. Poloha linie (002) modifikace  $\alpha$ -Zr s větší mezirovinnou vzdáleností opět odpovídá poloze linie (002) při 860 °C, kdy byla struktura povrchu vzorku přesycena intersticiálním dusíkem.



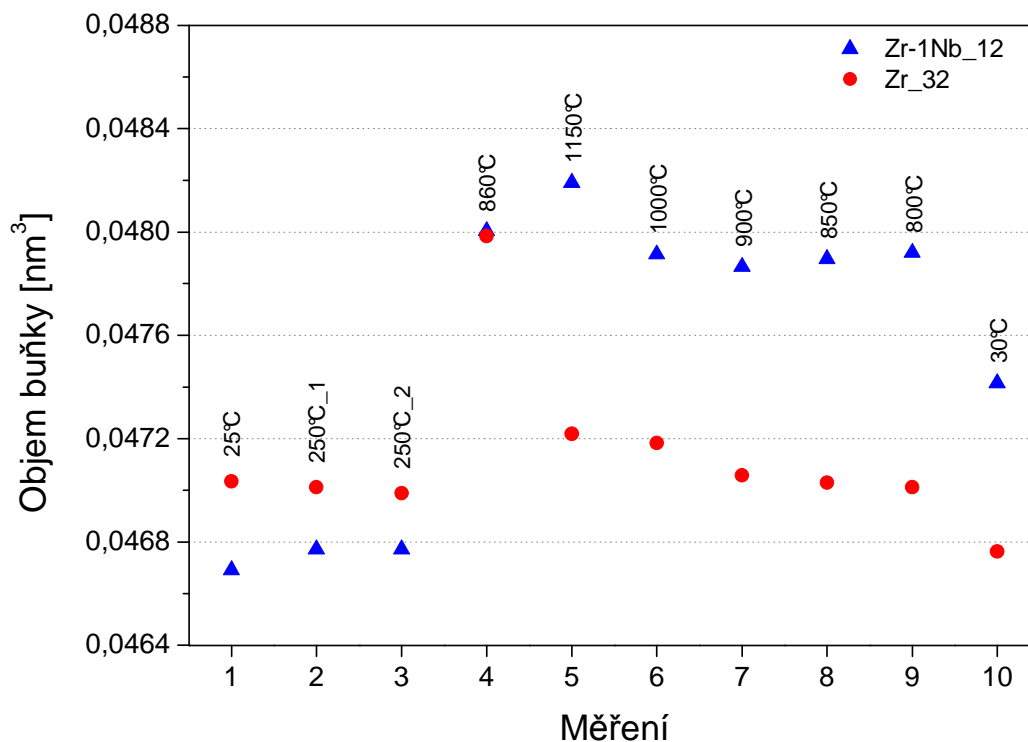
Obr. 88.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_32

Během dalšího kroku vysokoteplotní expozice, kdy vzorek již chladl na teplotu 1000 °C, dochází k úbytku intersticiálního dusíku u povrchu vzorku vlivem tvorby povrchové vrstvy ZrN. To má jednak za následek zvyšování množství vysokoteplotní  $\beta$ -fáze Zr ve struktuře a také úbytek modifikace  $\alpha$ -Zr s větší mezirovinnou vzdáleností linie (002). Při ochlazení na 900 °C a níže již poloha linie (002) v podstatě opět odpovídá poloze linie (002) při pokojové teplotě. Při 900 °C již množství  $\beta$ -Zr zdatelně ubývá, při 850 °C je ve struktuře viditelné již jen její zbytkové množství a těsně pod touto teplotou se  $\beta$ -fáze přeměnila úplně, což v podstatě odpovídá teoretické hodnotě fázové přeměny zirkonia, Obr. 88.

Množství povrchového nitridu ZrN opět roste až do vychladnutí vzorku na pokojovou teplotu a i v tomto případě vykazují linie viditelnou nesymetrii ukazující na přítomnost minimálně dvou modifikací s mírně rozdílnými mezirovinnými vzdálenostmi, Obr. 88.

Z naměřených difraktogramů byly opět vypočteny mřížkové parametry, respektive objem základní buňky nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr. Průběh velikostí objemů je pro porovnání

uveden spolu s průběhem objemu vypočteným u vzorku Zr-1Nb\_12, Obr. 89. Až do konce odplyňovacího kroku provedeného při 250 °C se objem buňky prakticky nemění. Po ohřevu na 860 °C je stejně jako u vzorku Zr-1Nb\_12 patrný poměrně výrazný nárůst, přičemž obě hodnoty jsou prakticky totožné. Po ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu 1150 °C došlo k výraznému zmenšení objemu vlivem úbytku intersticiálního dusíku v povrchu  $\alpha$ -Zr fáze, který byl spotřebován na tvorbu povrchové vrstvy ZrN. Během dalšího ochlazování na teploty 1000 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C a 30 °C objem buňky dále klesá v souvislosti s tvorbou ZrN.

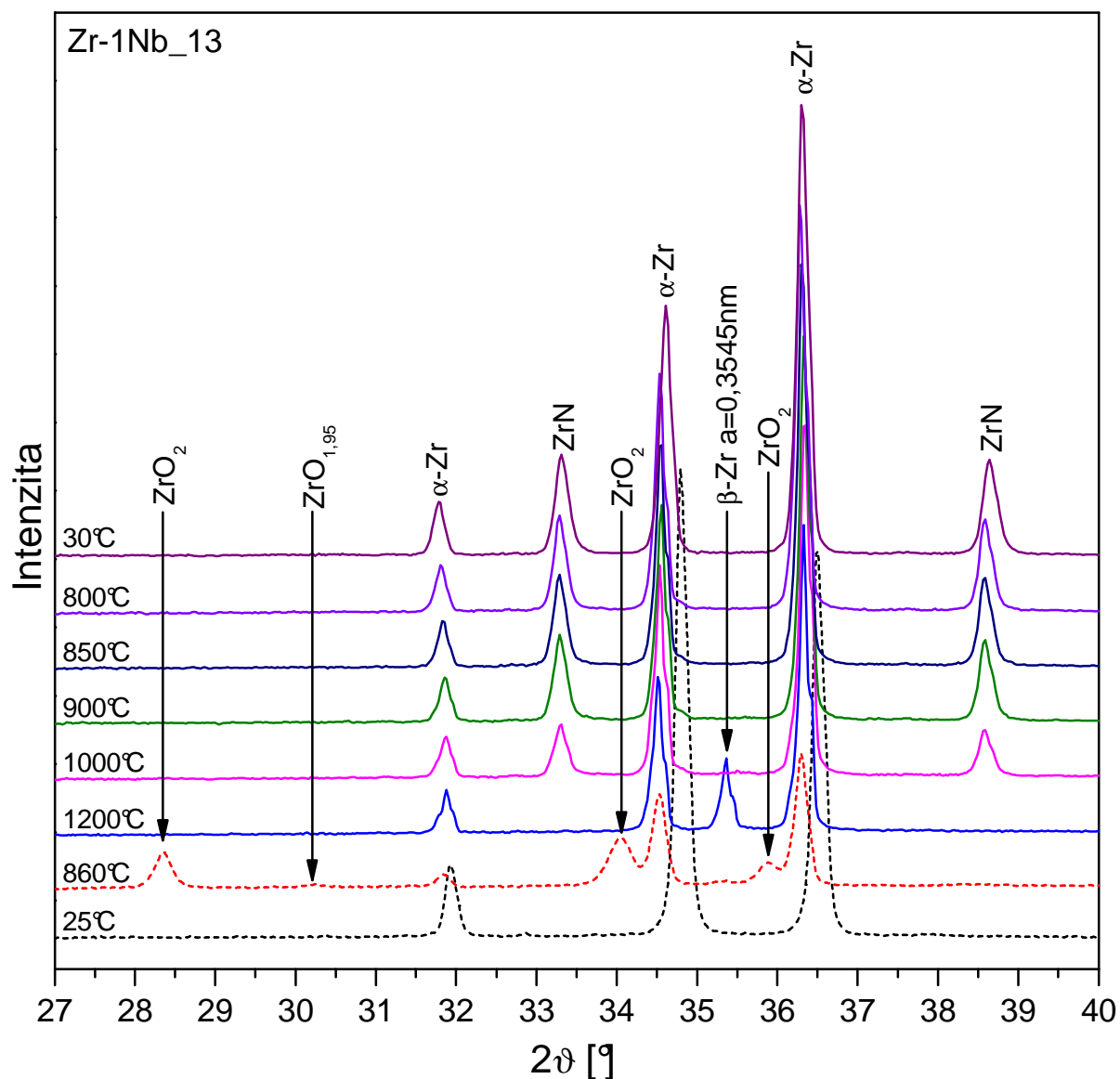


Obr. 89.: Průběh velikosti objemu základní buňky vzorku Zr\_32 a Zr-1Nb\_12 během vysokoteplotní expozice

#### 8.4.14 Vzorek Zr-1Nb\_13

S ohledem na velmi malé množství vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia, které se vytvořilo během expozice vzorku Zr-1Nb\_12 na teplotě 1150 °C, byla nejvyšší expoziční teplota vzorku Zr-1Nb\_13 zvýšena až na 1200 °C. Ostatní parametry expozice zůstaly stejné jako u předchozích vzorků Zr-1Nb\_11, Zr-1Nb\_12, Zr\_29 a Zr\_32. Teoretická a skutečná podoba průběhu ohřevu a ochlazování je uvedena v Příloze na Obr. 22 a 23.

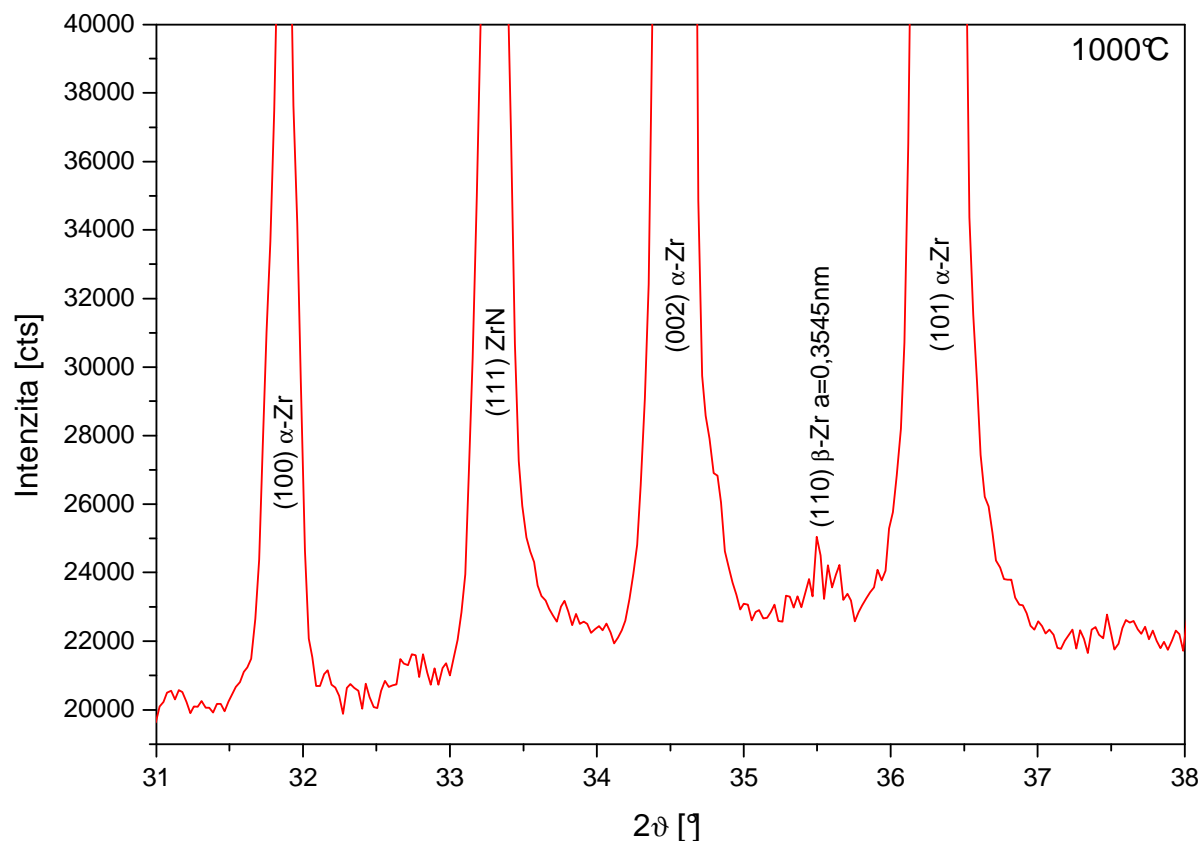
V difraktogramu měřeném při 860 °C je stejně jako u vzorků Zr-1Nb\_11 a Zr-1Nb\_12 (Obr. 80 a 85) viditelná povrchová oxidická vrstva tvořená monoklinickým  $ZrO_2$  (01-086-1451) a stopovým množstvím tetragonálního  $ZrO_{1,95}$  (01-081-1544), Obr. 90. Během následného ohřevu na 1200 °C se tato vrstva kompletně rozpadla. Difraktogram měřený při 1200 °C ukazuje ve struktuře vnitřního objemu vzorku již poměrně silnou linii vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia. Během následného chladnutí na 1000 °C vysokoteplotní fáze výrazně ubývá a při 1000 °C je ve struktuře patrné již jen její stopové množství. Pro větší přehlednost je částečný difraktogram měřený při 1000 °C uveden samostatně na Obr. 91. Během dalšího chladnutí se přeměnil i zbytek  $\beta$ -fáze Zr a ve struktuře je tak patrná již jen nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr, Obr. 90.



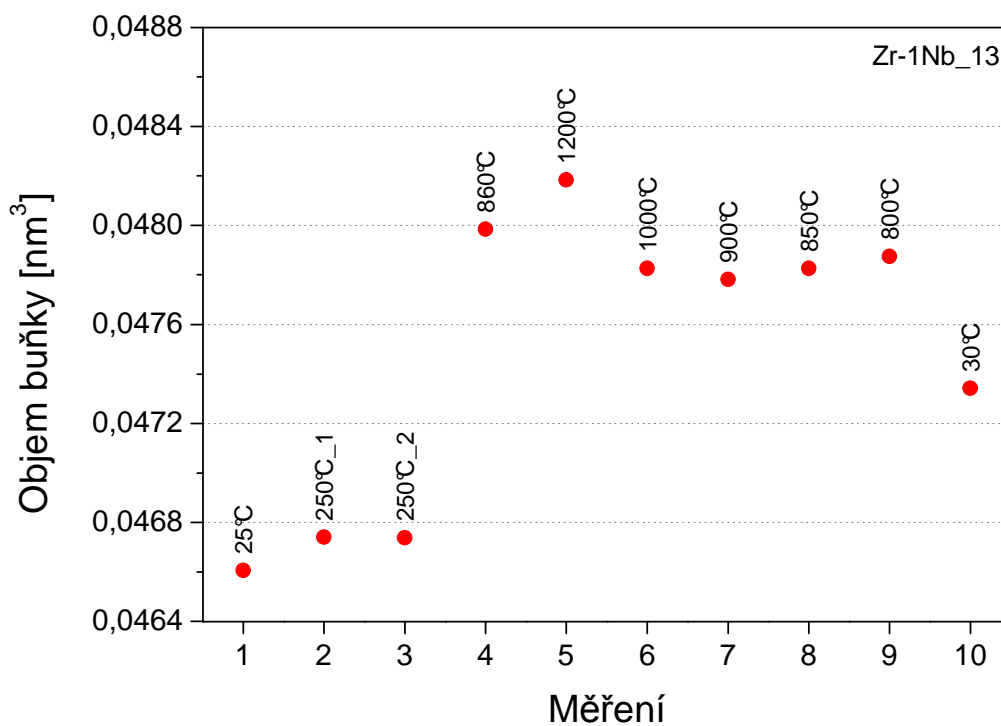
Obr. 90.: Částečné difraktogramy vzorku Zr-1Nb\_13

Podobně jako u vzorku Zr-1Nb\_12 se povrchová vrstva nitridu ZrN (01-074-1217) začala tvořit až během chladnutí z 1200°C na 1000 °C. Množství ZrN pak roste i během dalšího chladnutí až do opětovného dosažení pokojové teploty, Obr. 90.

Výpočet objemu základní buňky nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr ukazuje její mírný nárůst již během odplyňovacího kroku při 250°C, Obr. 92. Rapidní nárůst je pak viditelný po dosažení teploty 860 °C, kdy k povrchu vzorku difunduje větší množství intersticiálního kyslíku a dusíku. Během ohřevu na 1200 °C buňka stále mírně roste. Během chladnutí na teploty 1000 °C, 900 °C, 850 °C a 800 °C se objem buňky příliš nemění. V této etapě se intersticiální dusík z povrchové části  $\alpha$ -Zr spotřebovává na tvorbu povrchové vrstvy ZrN, ovšem vlivem difúze se k povrchu vzorku dostává stále další a struktura  $\alpha$ -Zr tím pádem zůstává přesycena. Po vychladnutí na 30 °C je patrný vliv teplotní roztažnosti materiálu, kdy objem buňky viditelně klesl, ovšem jeho hodnota je stále dosti vyšší než ve výchozím stavu. To ukazuje na přesycení povrchové vrstvy  $\alpha$ -Zr relativně velkým množstvím intersticiálního dusíku.



Obr. 91.: Částečný difraktogram vzorku Zr-1Nb\_13 při 1000 °C

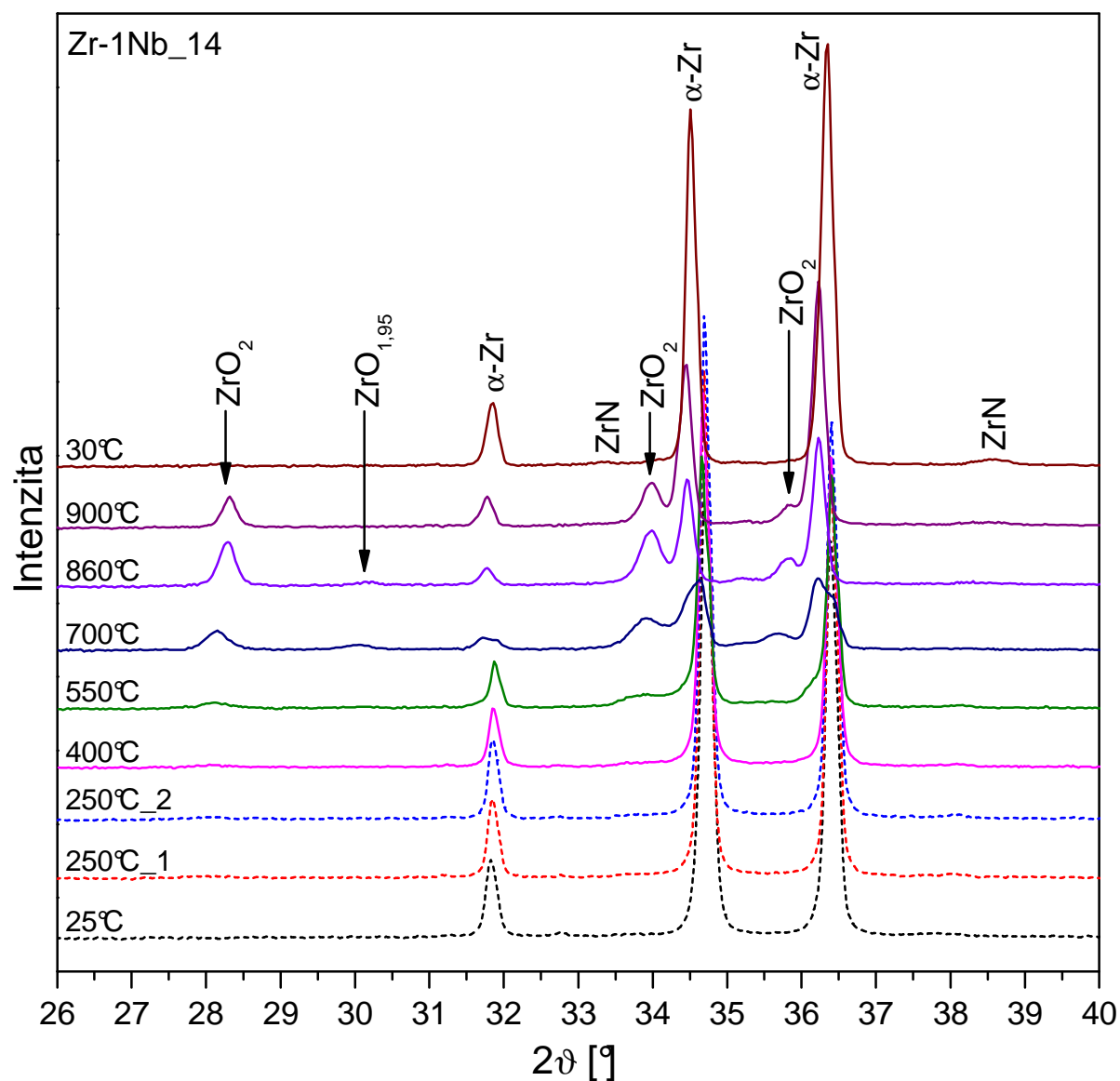


Obr. 92.: Průběh velikosti objemu základní buňky vzorku Zr-1Nb\_13 během vysokoteplotní expozice

## 8.5 Průběh tlaku během vysokoteplotní expozice

Vzhledem k tomu, že experimentální vybavení, jež bylo k dispozici, neumožňovalo automaticky zaznamenávat tlak v komoře během vysokoteplotní expozice, byl tento průběh zaznamenáván ručně. Hodnoty byly odečítány vždy na začátku a konci každého měření a také během ohřevu a ochlazování. Pro experiment byly použity dva vzorky, jeden ze slitiny E110G (Zr-1Nb\_14) a druhý z čistého zirkonia (Zr\_36), aby bylo možno posoudit i vliv použitého materiálu na dosažené hodnoty tlaku.

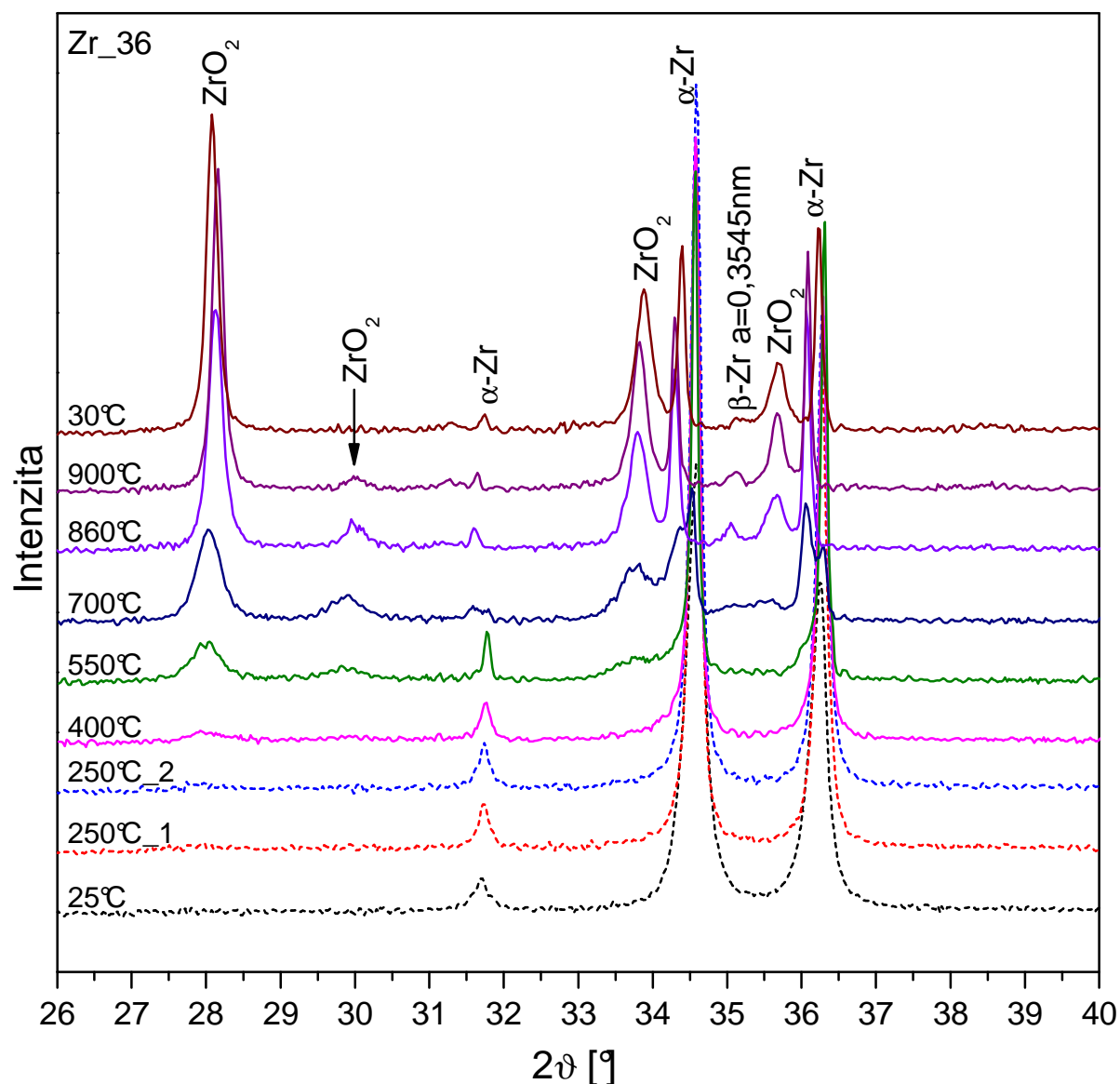
Průběh ohřevu vzorků Zr-1Nb\_14 a Zr\_36 se svými parametry blížil hodnotám nastaveným v průbězích ohřevu a ochlazování vzorků Zr-1Nb\_11 ÷ 13, Zr\_29 a Zr\_32. Avšak místo kontinuálního ohřevu z 250 °C na 860 °C byl ohřev stupňovitý s krátkými (10 min) měřeními při 400 °C, 550 °C a 700 °C. Měření provedená při 25 °C, 250 °C, 860 °C, 900 °C a 30 °C již měla opět standardní délku 30 minut. Teoretický průběh ohřevu a ochlazování je uveden v Příloze na Obr. 24.



Obr. 93.: Částečné difraktogramy vzorku Zr-1Nb\_14



Hlavním zájmem byl v tomto případě záznam průběhu tlaku, difrakční fázová analýza tedy nebyla provedena tak detailně jako u předchozích vzorků. Zběžný náhled ukázal, že se výsledky příliš neliší od těch, jež byly naměřeny u vzorků Zr-1Nb\_11 ÷ 13, Zr\_29 a Zr\_32, (viz Kap. 8.4.10 ÷ 14). U obou vzorků začíná od 400 °C na povrchu růst oxidická vrstva tvořená opět monoklinickým  $ZrO_2$  (01-086-1451) a malým množstvím tetragonálního  $ZrO_{1,95}$  (01-081-1544), Obr. 94 a 95. V případě vzorku Zr\_36 je oxidace opět způsobena kyslíkem difundujícím do povrchu vzorku i při pokojové teplotě, stejně jako u vzorku Zr\_32, Kapitola 8.4.13. Vzorek byl měřen sedm měsíců po měření vzorku Zr\_29, u něhož se oxidická vrstva neobjevuje.



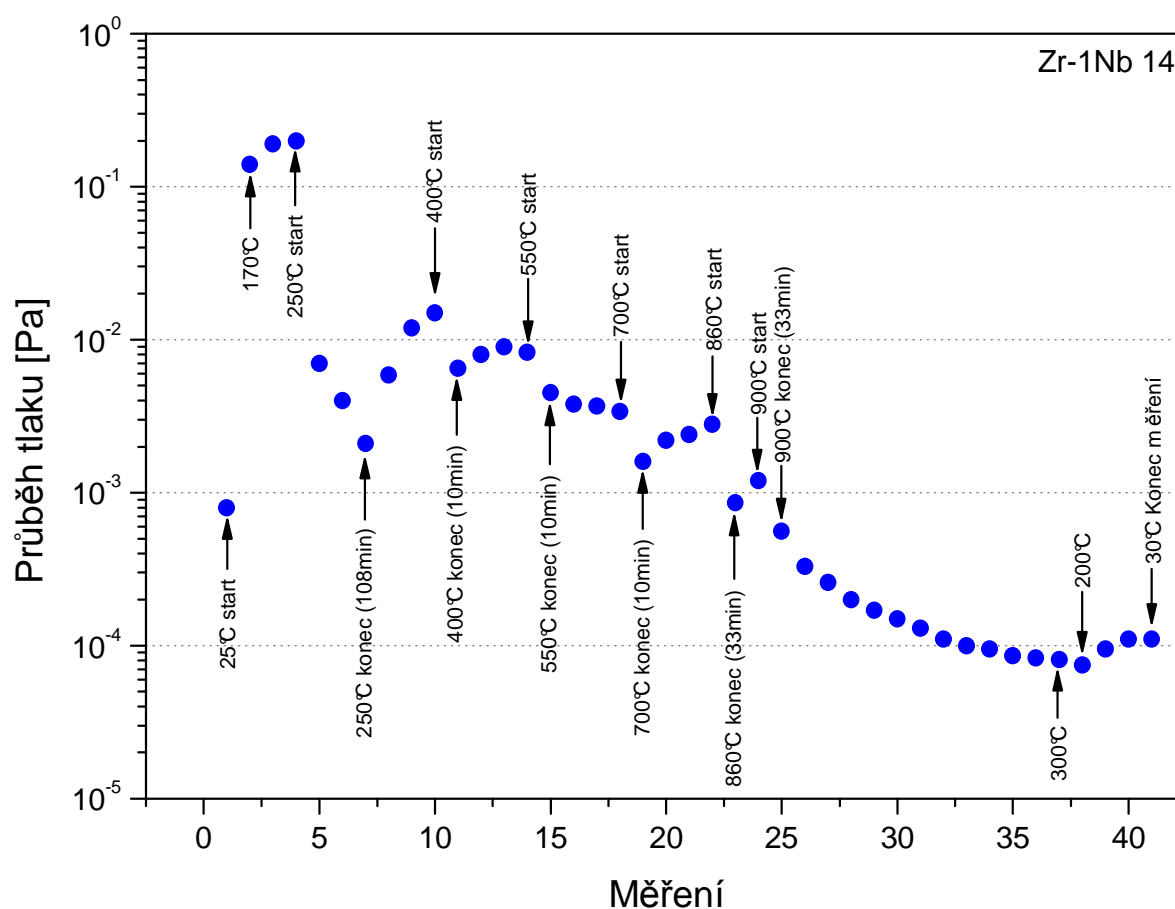
Obr. 94.: Částečné difraktogramy vzorku Zr\_36

U vzorku Zr-1Nb\_14 množství oxidů vrcholí při 860 °C, po ohřevu na 900 °C se oxidická vrstva začíná rozpadat a během chlazení z povrchu vzorku mizí úplně. Od 900 °C je zároveň vidět stopové množství povrchového nitridu ZrN (01-074-1217), jehož množství mírně roste až do vychladnutí.

V případě vzorku Zr\_36 se množství oxidů zvyšuje až do vychladnutí, což ukazuje na velké množství kyslíku nadifundovaného do povrchu materiálu. Vzhledem k tloušťce

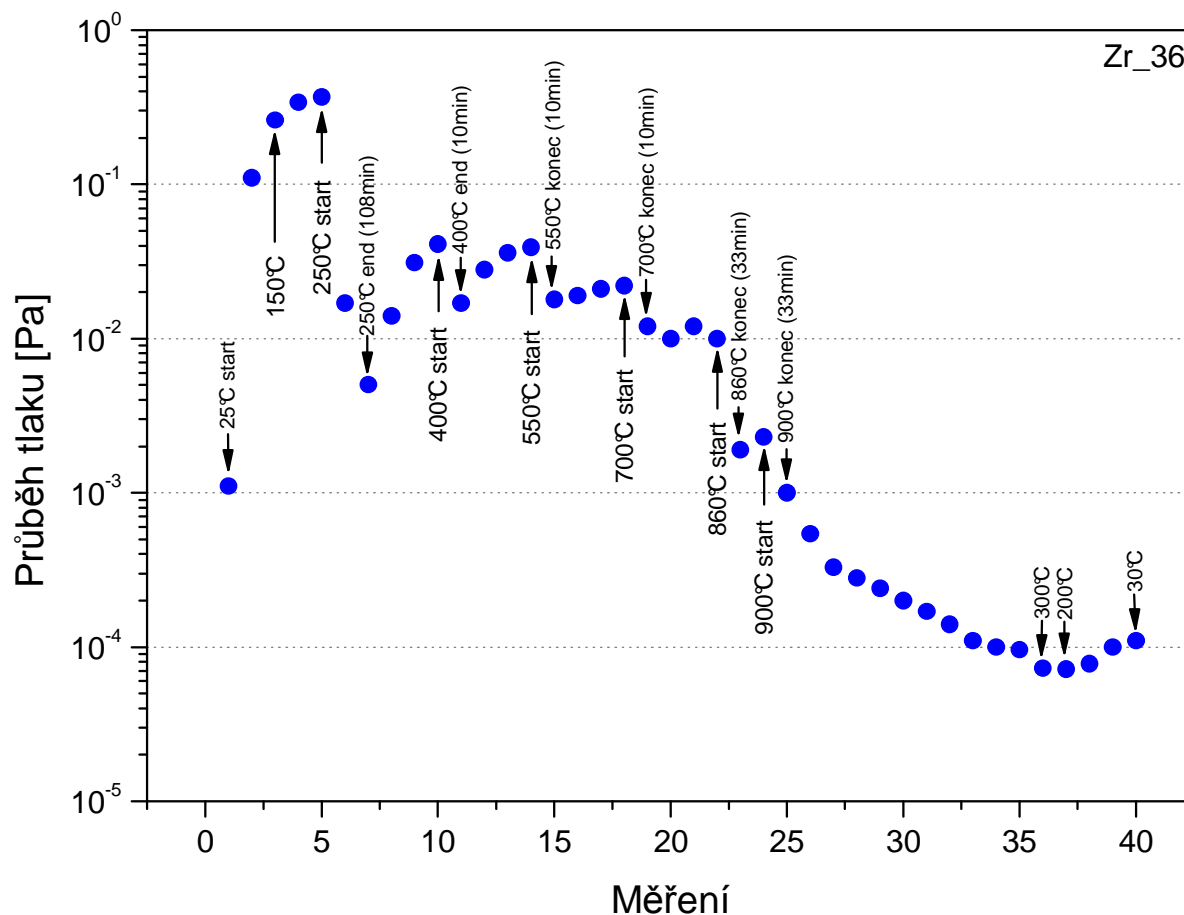
oxidické vrstvy se v ní opět objevuje vysokoteplotní  $\beta$ -zirkonia. Její existence je však vázána pouze na povrchovou korozní vrstvu. Na rozdíl od vzorku Zr-1Nb\_14 zde nedošlo k vytvoření povrchového nitridu, což je důsledkem velkého množství kyslíku v podobě intersticiálního tuhého roztoku v povrchové vrstvě materiálu

Zaznamenané průběhy ukazují nezávisle na typu materiálu prakticky stejné trendy, Obr. 96 a 97. S rostoucí teplotou tlak u obou typů materiálů poměrně rychle roste, přibližně o 2,5 řádu během ohřevu z 25 °C na 250 °C. U obou vzorků je však patrné, že množství vzduchu adsorbovaného na povrchu se po dosažení vyšších teplot rychle zmenšuje. To je zřejmé z poměrně malého rozdílu tlaků při ohřevu z teploty 150 °C, respektive 170 °C na 250 °C. Oba průběhy potvrzují, že použitý odplyňovací krok měl pro dosažení minimální hodnoty tlaku zásadní význam. Během více než sta minut pobytu vzorků na teplotě 250 °C klesl tlak v obou případech o prakticky dva řády. Během dalšího ohřevu pak opět stoupl o zhruba jeden řád a během následného krátkého desetiminutového měření opět o půl řádu klesl. Stejně schéma se opakovalo u obou typů materiálů i pro další ohřevy a měření, přičemž nárůst tlaků během ohřevu na vyšší teploty byl stále menší. Je tedy patrné, že k odplyňování sice dochází během celé vysokoteplotní expozice, ale největší množství vzduchu adsorbovaného na povrchu vzorků lze odstranit odplyňovacím krokem při 250 °C. Průběhy tlaků obou typů materiálů ukazují, že po dosažení 900 °C je hodnota tlaku  $1 \times 10^{-3}$  Pa a méně, což je s ohledem na těsnění použitá ve vysokoteplotní komoře, výši teploty a typ měřených materiálů velmi nízká hodnota, Obr. 95 a 96. Difrakční fázová analýza „in situ“ proto prakticky není ovlivněna zbytkovou atmosférou ve vysokoteplotní komoře.



Obr. 95.: Průběh tlaku v komoře během vysokoteplotní expozice vzorku Zr-1Nb\_14

Během následného ochlazování zpět na pokojovou teplotu tlak dále klesal a po dosažení 30°C se ustálil u obou materiálů na hodnotě cca  $1 \times 10^{-4}$  Pa, Obr. 95 a 96. Z obou průběhů je dále patrné, že hodnoty tlaků pro slitinu E110G jsou celkově mírně nižší než u čistého zirkonia. To je nejspíše důsledkem přípravy povrchu vzorů, kdy materiál slitiny byl vybroušen, vyleštěn a naleptán, zatímco u čistého zirkonia byl ponechán v původním stavu. Povrch vzorků čistého zirkonia tedy byl mnohem členitější a tím mohlo dojít k adsorpci většího množství molekul vzduchu v těchto nerovnostech.



Obr. 96.: Průběh tlaku v komoře během vysokoteplotní expozice vzorku Zr\_37

## 9 Diskuse výsledků

Experimentální vzorky zkoumané během popsaných experimentů lze s ohledem na použité průběhy ohřevu a ochlazování rozdělit do čtyř skupin. Zkušenosti získané během prvotních měření byly dále aplikovány do dalších experimentů, a tak byla postupně upravována celá řada parametrů v průběžích vysokoteplotních expozic jednotlivých vzorků. Pro komplexní popis všech jevů provázejících pobyt vzorků na vysokých teplotách bylo krom základního zkoumaného materiálu, tedy slitiny E110G na bázi zirkonia a niobu, použito i vzorků čistého zirkonia, které pomohly objasnit i jevy, které z výsledků získaných na slitině E110G spolehlivě posoudit nelze.

### 9.1 Vzorek Slitina 6

První skupinu představují vzorky, na nichž byly provedeny prvotní měření rentgenové difrakce „in situ“. V tomto stádiu experimentů byl u vzorků použit stupňovitý ohřev, kdy byly difrakční záznamy snímány při několika teplotách, od teploty pokojové až do 1000 °C. Pro reprezentaci této skupiny vzorků byl vybrán jediný vzorek označený Slitina 6 vyrobený ze slitiny E110G. Difrakční záznamy u tohoto vzorku byly, krom pokojové teploty, snímány vždy po 100 °C až do nejvyšší expoziční teploty 1000 °C. Jak již bylo zmíněno v Kapitole 8.4.1, byl tento vzorek měřen ještě před dodáním vakuové aparatury, která již obsahovala turbomolekulární vývěvu. Pokud však výsledky kvalitativní fázové analýzy „in situ“ (Obr. 58 a 59) porovnáme s výsledky dosaženými u vzorku Zr-1Nb\_14 (Obr. 94), který měl dosti podobný průběh ohřevu a ochlazování jako vzorek Slitina 6 (Příloha, Obr. 1 a 23) a byla zde použita turbomolekulární vývěva, je patrné, že nižší hodnoty tlaků k výraznějším změnám ve struktuře vzorku Zr-1Nb\_14 nevedly. Od 25 °C do 300 °C se struktura vzorku Slitina 6 prakticky nemění, dochází pouze k jejímu mírnému zhrubnutí, což ukazují mírná zúžení difrakčních linií. Od 400 °C začíná na povrchu vzorku růst oxidická vrstva složená z monoklinického  $ZrO_2$  a tetragonálního  $ZrO_{1,95}$ . Množství povrchového oxidu pak roste s teplotou expozice až do vychladnutí, Obr. 58 a 59. Vznik této vrstvy je zde spojen nejvýraznější měrou s kyslíkem adsorbovaným na povrchu. Díky rostoucí tloušťce povrchové oxidické vrstvy dochází v její struktuře již od cca 600 °C k výskytu modifikace vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr se menším mřížkovým parametrem  $a$  (referenční  $a = 0,3545$  nm), Obr. 59.

Z difraktogramu naměřeného po vychladnutí vzorku při 30 °C je zřejmé, že vysokoteplotní fáze zůstala ve struktuře vzorku zachována i za pokojové teploty. Toto je dáno tím, že  $\beta$ -Zr se vyskytuje pouze v povrchové oxidické vrstvě, což bylo potvrzeno jejím odbroušením, Obr. 59. Mechanismus vzniku vysokoteplotní fáze zirkonia v oxidické vrstvě je popsán v Kapitole 8.4.1. Tyto závěry potvrzují i měření provedená na přístroji Bruker AXS D8 s plošným detektorem, na němž byl vzorek měřen ve výchozím stavu, po expozici a po odbroušení povrchové vrstvy oxidů, Obr. 61. Ve výchozím stavu je struktura vzorku jemnozrná s mírnou přednostní orientací ve směru [001], Obr. 61 a). Po expozici jsou v difraktogramu patrné linie hrubozrné nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia a jemnozrného oxidu, Obr. 61 b). Po odbroušení je struktura tvořena již jen  $\alpha$ -fází Zr, Obr. 61 c). K přeměně vnitřní struktury vzorku Slitina 6 na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia bránil v tomto případě intersticiální kyslík, který umožnil stabilizovat nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi zirkonia až do 900 °C, ačkoliv teoretická hodnota začátku fázové přeměny by podle binárního fázového digramu Zr-Nb měla být na 620 °C, Obr. 4. Dalším hlediskem silně ovlivňujícím teplotu přeměny

může být i rychlost ohřevu, viz Obr. 55 [63], kdy bylo dokázáno, že teplota přeměny s rychlostí ohřevu rychle stoupá. Vzhledem k výše zmíněným faktorům a poměrně vysoké rychlosti ohřevu použité u vzorku Slitina 6 byly průběhy vysokoteplotních expozičních u následující skupiny vzorků dosti výrazně upraveny.

## 9.2 Vzorky 6\_0201 ÷ 6\_0203 a Zr\_01 ÷ Zr\_03

Druhá skupina zahrnovala tři dvojice vzorků. Jeden byl vždy vyroben ze slitiny E110G, druhý pak z čistého zirkonia. Oba pak prošly stejnou vysokoteplotní expoziční, přičemž jedním z cílů bylo posouzení vlivu kyslíku obsaženého ve slitině E110G na vývoj její struktury za vysokých teplot díky porovnání s výsledky z čistého zirkonia. Všechny dvojice vzorků byly exponovány vždy při nejvyšší expoziční teplotě 1000 °C po dobu tří hodin, přičemž pro posouzení vlivu vzduchu, respektive kyslíku, adsorbovaného na povrchu vzorků byl do ohřevu postupně zařazován odplyňovací krok při teplotách 100 °C a 250 °C. Také rychlost ohřevu na 1000 °C byla snížena na 40 °C/min. Detailní průběhy ohřevů a ochlazování jsou uvedeny v Příloze na Obr. 3 ÷ 11.

U první dvojice vzorků 6\_0201 a Zr\_01, které byly z pokojové teploty ohřívány přímo na 1000 °C bez odplyňovacího kroku, jsou výsledky kvalitativní fázové analýzy v podstatě stejné, Obr. 62 a 64. Na 1000 °C je u obou typů materiálu na povrchu patrná oxidická vrstva tvořená monoklinickým  $ZrO_2$  a tetragonálním  $ZrO_{1,95}$ . S rostoucí dobou pobytu dochází k postupnému rozpadu oxidů a při třetím měření je u vzorku 6\_0201 ze slitiny E110G patrné již jen jejich stopové množství, zatímco u čistého zirkonia se oxidy při tomto měření již rozpadly kompletně. Po vychladnutí není korozní vrstva patrná již ani na povrchu slitiny. Od prvního měření na 1000 °C se na povrchu slitiny začíná tvořit nitrid  $ZrN$  vlivem intersticiálního dusíku přítomného v materiálu již ve výchozím stavu. Díky energii dodané ohřevem dochází k jeho difúzi k povrchu vzorku, kde následně vytvoří se zirkoniem nitrid. Naprosto stejně pak dochází ke vzniku nitridu u čistého zirkonia pouze s tím rozdílem, že se objevuje až při druhém měření na 1000 °C. U obou typů materiálu pak nitridová vrstva vlivem přísunu stále dalšího intersticiálního dusíku z objemu vzorků roste až do vychladnutí. Výskyt vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr byl u obou vzorků ovlivněn zejména velkým množstvím intersticiálního dusíku, který nízkoteplotní fázi  $\alpha$ -Zr ve vnitřní struktuře obou typů materiálu stabilizoval i za teploty 1000 °C.  $\beta$ -fáze Zr je tedy opět patrná pouze v povrchové oxidické vrstvě na obou vzorcích. S rostoucí dobou pobytu na 1000 °C, kdy se oxidy rozpadají, rychle ubývá u obou vzorků i  $\beta$ -Zr. Výsledky z přístroje Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu poměrně jemnozrnnou strukturu vzorku 6\_0201 ze slitiny E110G, 63 a). Struktura vzorku Zr-01 je naopak homogenně hrubozrnná, což se projevilo vyšší úrovní zhrubnutí po expoziční oproti vzorku 6\_0201, Obr. 65 a) a b). V obou případech je po vychladnutí v plošných difraktogramech patrná jemnozrnná vrstva nitridu  $ZrN$  na povrchu obou vzorků, Obr. 63 b) a 65 b). Naměřené výsledky ukazují, že hlavním faktorem ovlivňujícím strukturu obou materiálů byl intersticiální dusík, přičemž vliv intersticiálního kyslíku ve vzorku 6\_0201 se ukázal jako zanedbatelný.

Do průběhu ohřevu a ochlazování druhé dvojice vzorků (6\_0202 – slitina E110G a Zr\_02 – čisté Zr) byl již zahrnut odplyňovací krok 60 minut při 100 °C, kdy byl zároveň změřen difraktogram. Stejně jako v případě první dvojice vzorků jsou i výsledky druhé dvojice v podstatě ekvivalentní i přes značný rozdíl v chemickém složení. U obou typů materiálu měl odplyňovací krok dosti výrazný dopad na tvorbu povrchové korozní vrstvy. Ta se sice v obou případech vytvořila, ale její tloušťka je v porovnání se vzorky bez odplynění (6\_0201 a Zr\_01, Obr. 62 a 64) velice malá a je tvořena pouze monoklinickým oxidem  $ZrO_2$ ,

Obr. 66 a 68. Díky tomu dochází při teplotě 1000 °C u obou vzorků k jejímu rychlému rozpadu. V případě vzorku 6\_0202 je v prvním difraktogramu měřeném při 1000 °C viditelná pouze jediná, poměrně slabá linie ZrO<sub>2</sub>, Obr. 66. Vlivem rychlého rozpadu oxidu je při druhém měření viditelné již jen jeho stopové množství a při třetím měření je oxid již rozpadlý kompletně, Obr. 66. U vzorku Zr\_02 je při prvním měření viditelné již jen stopové množství ZrO<sub>2</sub>. Při dalším pobytu na 1000 °C dochází k jeho velmi rychlému rozpadu, jak ukazuje druhé měření, kdy oxid již kompletně zmizel, Obr. 68. První měření na 1000 °C u obou vzorků zároveň ukazuje vznik povrchové vrstvy ZrN během ohřevu na 1000 °C. Množství nitridu pak monotónně roste u obou vzorků až do vychladnutí, Obr. 66 a 68. To opět ukazuje na poměrně velké množství intersticiálního dusíku přítomného ve struktuře obou vzorků, který stabilizoval nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi Zr i při 1000 °C a znemožnil tak její transformaci na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr. Měření provedená na přístroji Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu u obou vzorků struktury prakticky totožné jako u vzorků 6\_0201 a Zr\_01, Obr. 65 a) a 67 a). Po expozici je u obou vzorků vidět vyšší zhrubnutí struktury v porovnání s první dvojicí vzorků vlivem vyššího množství energie dodané díky odplynění, Obr. 65 b) a 67 b). Celkově výsledky měření této dvojice vzorků ukazují velmi pozitivní účinek odplyňovacího kroku na tvorbu korozní vrstvy a také velmi malý vliv kyslíku na strukturu vzorků a její fázové přeměny. U obou typů materiálu má jednoznačně nevýraznější vliv poměrně velké množství intersticiálního dusíku, který prakticky úplně potlačil vliv odlišného chemického složení obou materiálů a způsobil, že výsledky měření jsou prakticky totožné.

Třetí dvojice vzorků (6\_0203 – slitina E110G a Zr\_03 – čisté Zr) se od předchozí dvojice lišila pouze vyšší teploty odplyňovacího kroku, která byla zvýšena na 250 °C. Experimentálně bylo ověřeno, že při této teplotě jsou změny struktury prakticky zanedbatelné, proto tato teplota byla pro odplynění využita i při všech následujících měřeních. Odplynění bylo opět prováděno po dobu 60 minut, kdy byl naměřen jeden difrakční záznam. Výsledky obou typů materiálu jsou opět prakticky totožné, Obr. 70 a 72. Zvýšení teploty odplynění přineslo zlepšení v povrchové korozi vzorků. Korozní vrstva se během ohřevu na 1000 °C opět vytvořila u obou materiálů, ovšem v tomto případě je její množství na povrchu obou vzorků při prvním měření na 1000 °C stopové a rychle se rozpadá, takže při druhém měření již není na povrchu patrné, Obr. 70 a 72. Povrchová vrstva nitridu ZrN se stejně jako u předchozí dvojice vzorků začíná tvořit již během ohřevu na 1000 °C a její množství opět monotónně roste až do vychladnutí. Z toho tedy vyplývá, že k přeměně vnitřního objemu vzorků na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia nedošlo ani v tomto případě. Opět je to možné přičíst vlivu intersticiálního dusíku, který přesytil nízkoteplotní  $\alpha$ -fázi Zr, zejména u povrchu vzorku, a tím posunul teplotu začátku fázové transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$  nad nejvyšší expoziční teplotu 1000 °C. Stejně jako u předchozí dvojice se rozdíl v chemickém složení vzorků neprojevil, stejně jako vliv kyslíku. Měření z přístroje Bruker AXS D8 ukazují ve výchozím stavu struktury obou typů materiálu v podstatě stejné jako u předchozích zmíněných dvojic, Obr. 71 a) a 73 a). Po expozici se u obou materiálů projevil vyšší stupeň zhrubnutí v porovnání s předchozími dvojicemi vzorků vlivem vyššího množství energie dodané během ohřevu díky odplyňovacímu kroku, Obr. 71 b) a 73 b).

### 9.3 Vzorky Zr\_07 a Zr\_08

Třetí skupinu vzorků tvořily pouze dva vzorky vyrobené z čistého zirkonia. Průběhy ohřevu a ochlazování se v principu příliš nelišily od těch, které byly použity u vzorků zmíněných v Kapitole 9.2. Hlavní změnou bylo zvýšení nejvyšší expoziční teploty na 1200 °C. U vzorku Zr\_08 byla navíc přidána prodleva při 860 °C, kdy byl změřen jeden

difraktogram. Doba pobytu na 1200 °C byla u vzorku Zr\_07 180 minut (naměřeno šest difraktogramů), u vzorku Zr\_08 pak 120 minut (naměřeny čtyři difraktogramy). Po odplynění byla rychlost ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu, respektive na teplotu 860 °C v obou případech nastavena na 20 °C/min.

Výsledky měření vzorku Zr\_07 při teplotě 1200 °C ukazují, že zde již k fázové transformaci vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr skutečně došlo, Obr. 74. Difraktogram prvního měření na 1200 °C ukazuje ve struktuře linie (110) obou modifikací vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia, které se mírně liší velikostí mřížkového parametru  $a$ , Obr. 53. Výskyt dvou modifikací téže fáze je s největší pravděpodobností ovlivněn velikostí jejich mřížkových parametrů, respektive objemem jejich základních buněk a také obsahem intersticiálního dusíku. Během ohřevu na 1200 °C dusík difunduje k povrchu vzorku, kde pak vzniká gradient koncentrace. Přesycení povrchové vrstvy však bylo před dosažením 1200 °C nehomogenní. Díky tomu byla část struktury nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze přesycena určitým množstvím intersticiálního dusíku, které způsobilo zvětšení objemu základní buňky na hodnotu, jež po dosažení 1200 °C vedla k přeměně na modifikaci vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia s menším mřížkovým parametrem  $a$  (referenční  $a = 0,3545$  nm). Další část struktury byla intersticiálním dusíkem přesycena více a tím byl logicky větší i objem základní buňky  $\alpha$ -Zr, která se po dosažení nejvyšší expoziční teploty přeměnila na modifikaci s větším mřížkovým parametrem  $a$  (referenční  $a = 0,3616$  nm). Velmi malá část struktury pak během prvního měření zůstala nepřeměněna v podobě nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr, Obr. 74. Během druhého měření je ve struktuře patrný úbytek modifikace vysokoteplotního  $\beta$ -Zr s menším parametrem  $a$  a naopak je patrné zvýšení obsahu modifikace s větším parametrem. To je způsobeno postupným vyrovnáváním koncentrace intersticiálního dusíku v povrchu vzorku. Díky tomu se modifikace s menším mřížkovým parametrem stává nestabilní a přeměňuje se na modifikaci s větším parametrem  $a$ . Zároveň klesá množství zbytkové nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr, která se při tomto měření vyskytuje již jen ve stopovém množství. Při třetím měření na 1200 °C je již kompletně transformovaná. Modifikace vysokoteplotního  $\beta$ -Zr s menším mřížkovým parametrem je ve struktuře patrná do čtvrtého měření na 1200 °C. Poté je struktura vnitřního objemu vzorku tvořena již jen modifikací s větším mřížkovým parametrem, Obr. 74.

Během ohřevu na 1200 °C došlo zároveň k tvorbě povrchové vrstvy nitridu ZrN, jehož množství výrazně roste nejen s dobou pobytu na 1200 °C, ale i během chlazení na pokojovou teplotu. Tloušťka vrstvy je v tomto případě již dosti značná, což způsobuje útlum signálu z vnitřního objemu vzorku.

Difrakční fázová analýza vzorku Zr\_08 ukazuje, že i v tomto případě došlo k fázové transformaci vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr, Obr. 75. Zároveň je vidět, že přidaná prodleva na 860 °C a tedy větší množství energie dodané vzorku vedly k rychlejšímu vyrovnání koncentrace intersticiálního dusíku u povrchu vzorku ještě před dosažením 1200 °C. Díky tomu je v prvním difraktogramu měřeném na této teplotě modifikace vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr s menším mřížkovým parametrem ve struktuře přítomna pouze ve stopovém množství, které s rostoucí dobou expozice na 1200 °C rychle ubývá. V difraktogramu druhého měření je již patrná pouze modifikace s větším mřížkovým parametrem. Z měření zároveň vyplývá, že po dosažení 1200 °C je vnitřní struktura vzorku již kompletně přeměněna na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia, což lze opět přičíst přidané prodlevě na 860 °C, Obr. 75. Při dosažení 860 °C je ve struktuře vzorku stále patrná pouze nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr stabilizovaná díky intersticiálního dusíku. Na této teplotě je zároveň patrné malé množství povrchového nitridu ZrN, jehož množství opět rostlo až do opětovného

vychladnutí vzorku, Obr. 75. Poté byl změřen difrakční záznam také na rubové straně vzorku, Obr. 76. Zde byla identifikována nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr s poměrně silnou přednostní orientací ve směru [100] a také malé množství ZrN. Na základě výsledků z elektronové mikroskopie (Obr. 77 ÷ 79) pak bylo zjištěno, že v tomto případě nitrid netvoří souvislou vrstvu jako na lícovém povrchu vzorku (Obr. 77), ale je vyloučen po hranicích zrn, Obr. 78 a 79.

## 9.4 Vzorky Zr-1Nb\_11 ÷ 13 a Zr\_29 a Zr\_32

Průběh ohřevu a ochlazování všech dosud popsaných vzorků (Kapitoly 9.1 ÷ 9.3) byl vždy postaven tak, že měření rentgenové difrakce „in situ“ za vysokých teplot byla prováděna zejména při ohřevu. Vzhledem k tomu, že teploty fázové transformace nemusejí být vlivem hystereze při ohřevu a ochlazování stejné, byly průběhy vysokoteplotních expozičních posledních, čtvrté skupiny vzorků dosti radikálně upraveny. Byl zde zachován odplyňovací krok při 250 °C, tentokrát po dobu přibližně 100 minut, kdy byly naměřeny dva difraktogramy. Dále prodleva při 860 °C/30 minut, během níž byl naměřen jeden difraktogram. Poté byly vzorky ohřívány na nejvyšší expoziční teploty, které činily 1100 °C, 1150 °C a 1200 °C. Na těchto teplotách byl změřen vždy jeden difraktogram a hned poté se vzorky začaly ochlazovat na teploty 1000 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C a 30 °C, přičemž při každé teplotě bylo naměřeno vždy po jednom difraktogramu. Díky tomu se podmínky přibližovaly těm, při nichž jsou experimentálně sestavovány binární diagramy z křivek chladnutí a zároveň bylo možné posoudit hysterezi teploty fázové transformace. Pro tyto analýzy byly opět použity dvě dvojice vzorků, kdy jeden byl vyroben ze slitiny E110G a druhý z čistého zirkonia, a nakonec samostatný vzorek ze slitiny E110G pro nejvyšší expoziční teplotu 1200 °C. Pro posouzení vlivu intersticiálního dusíku na zvětšování základní buňky nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr byly z naměřených difraktogramů vypočteny velikosti mřížkových parametrů. Toto bylo možné díky přítomnosti vždy minimálně osmi difrakčních linií  $\alpha$ -fáze zirkonia v difraktogramech měřených i při nejvyšších expozičních teplotách.

První dvojici tvoří vzorky Zr-1Nb\_11 (slitina E110G) a Zr\_29 (čisté zirkonium) s nejvyšší teplotou expoziční 1100 °C. Zde se u vzorku vyrobeného ze slitiny E110G opět projevil vliv intersticiálního kyslíku, který materiál obsahuje již z výroby. Měření na 860 °C ukazuje na povrchu vzorku korozní vrstvu tvořenou opět oxidy ZrO<sub>2</sub> a ZrO<sub>1,95</sub>, v níž je obsažena vysokoteplotní fáze  $\beta$ -fáze zirkonia s menším mřížkovým parametrem, (referenční  $a = 0,3545$  nm), Obr. 80. Během ohřevu na 1100 °C se korozní vrstva začala rozpadat, a tím došlo i k úbytku  $\beta$ -Zr. V dalším kroku, kdy byl vzorek již ochlazen na 1000 °C, se oxidická vrstva na povrchu nenachází, stejně jako  $\beta$ -Zr. Dále se během ohřevu z 860 °C na 1100 °C začíná na povrchu vzorku tvořit vrstva nitridu ZrN, která pak opět monotónně roste i během celého dalšího chladnutí na pokojovou teplotu, Obr. 80.

Měření provedená u vzorku Zr\_29 z čistého zirkonia ukazují, že k vytvoření korozní vrstvy zde vůbec nedošlo, Obr. 82. Oproti vzorku Zr-1Nb\_11 zde však proběhla fázová transformace vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia, konkrétně její modifikaci s menším mřížkovým parametrem. Její výskyt je však opět silně ovlivněn intersticiálním dusíkem. Ten během ohřevu na vysoké teploty opět difundoval k povrchu vzorku, kde přesycoval strukturu nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze Zr, což se v naměřených difraktogramech (zejména při 860 °C) projevilo posunem jejich difrakčních linií směrem k nižším úhlům  $2\theta$ . Tyto posuny zároveň signalizují nárůst objemu základní buňky. Přesycení povrchu dusíkem však bylo nehomogenní, jak ukazuje měření na 1100 °C. Zde lze ve



strukturu identifikovat v podstatě dvě modifikace fáze  $\alpha$ -Zr velmi mírně se lišící velikostí mezirovinné vzdálenosti linie (002), Obr. 80. Během ochlazování na 1000 °C, kdy vrstva nitridu na povrchu vzorku neustále roste, dochází tím pádem k výraznějšímu úbytku intersticiálního dusíku z povrchové vrstvy  $\alpha$ -Zr. Tím klesá objem její základní buňky a linie (002) s větší mezirovinnou vzdáleností ze struktury mizí. Při dosažení 900 °C již z povrchu  $\alpha$ -Zr uniklo takové množství intersticiálního dusíku, že se mezirovinná vzdálenost linie (002) vrátila prakticky na stejnou hodnotu jakou měla při 25 °C. Postupné hromadění intersticiálního dusíku při povrchu nízkoteplotní fáze Zr a jeho následný únik způsobený tvorbou povrchového nitridu zároveň způsobil i to, že k přeměně struktury na vysokoteplotní fázi došlo až po ochlazení vzorku na 1000 °C. Tehdy již z povrchové vrstvy  $\alpha$ -Zr uniklo dostatečné množství dusíku dovolující její přeměnu na vysokoteplotní fázi. Její množství je ovšem relativně malé. S postupným ochlazováním pak obsah  $\beta$ -Zr dále klesá a po dosažení 850 °C je již kompletně přeměněno zpět na nízkoteplotní fázi  $\alpha$ -Zr, což odpovídá teoretické hodnotě teploty fázové transformace čistého zirkonia, která činí 862 °C, Obr. 82.

Jak již bylo zmíněno výše, u obou vzorků byly z naměřených difraktogramů vypočteny mřížkové parametry základní buňky  $\alpha$ -Zr. Vzhledem k tomu, že poměr mřížkových parametrů  $c/a$  byl u obou vzorků při všech teplotách takřka konstantní, což značí rovnoměrné zvětšování základní buňky, byl nadále uvažován pouze její objem. Porovnání průběhů velikosti základní buňky obou vzorků ukazuje velmi podobné trendy, Obr. 84. Během odplynění při 250 °C v obou případech objem buňky narostl pouze velmi mírně. Rychlý nárůst je viditelný po ohřátí na 860 °C, zejména díky difúzi intersticiálního dusíku k povrchu vzorku. Po ohřevu na 1100 °C objem dále mírně narostl již jen u vzorku Zr-1Nb\_11. Během ochlazování pak již začíná klesat, jednak vlivem teplotní roztažnosti, ale zejména díky tvorbě nitridu na povrchu vzorků. U vzorku Zr\_29 jsou hodnoty objemu během ochlazování viditelně nižší než u vzorku Zr-1Nb\_11. To je dáno nárůstem poměrně silné vrstvy povrchového nitridu, která pak dosti utlumila intenzitu signálu z vnitřního objemu vzorku, Obr. 82. Rychlý nárůst povrchového ZrN u vzorku z čistého zirkonia může být dán absencí intersticiálního kyslíku v jeho struktuře, který mohl bránit rychlé difúzi intersticiálního dusíku k povrchu vzorku a v důsledku toho i tvorbě nitridu. Objem buňky vzorku Zr-1Nb\_11 po vychladnutí při 30 °C je viditelně větší než ve výchozím stavu, což by mohlo mít na svědomí přesycení struktury intersticiálním dusíkem. Naproti tomu hodnota u vzorku Zr\_29 je při stejné teplotě výrazně nižší, což je způsobeno vytvořením tlusté nitridové vrstvou na povrchu.

Druhou dvojici tvoří vzorky Zr-1Nb\_12 (slitina E110G) a Zr\_32 (čisté zirkonium), jejichž nejvyšší expoziční teplota byla nastavena na 1150 °C. Intersticiální kyslík obsažený ve struktuře vzorku Zr-1Nb\_12 opět způsobil vytvoření povrchové korozní vrstvy během ohřevu na 860 °C, Obr. 85. V porovnání se vzorkem Zr-1Nb\_11 je však zde tvořena pouze monoklinickým  $ZrO_2$  a její tloušťka je menší. Mluví pro to jednak menší intenzita linií  $ZrO_2$  v porovnání s liniemi nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr a také absence tetragonálního oxidu  $ZrO_{1,95}$ . Během ohřevu na nejvyšší expoziční teplotu 1150 °C došlo jednak k úplnému rozpadu povrchové korozní vrstvy a zároveň také k částečné přeměně vnitřního objemu vzorku na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia s menším mřížkovým parametrem (referenční  $a = 0,3545$  nm), Obr. 85. Její množství je při 1150 °C stále velice malé, za což je opět odpovědný intersticiální dusík, Obr. 86. Po ochlazení vzorku na 1000 °C se  $\beta$ -fáze Zr již přeměnila zpět na fázi nízkoteplotní. Povrchová vrstva nitridu ZrN se u tohoto vzorku začíná tvořit až během ochlazování na 1000 °C, což je nejspíše dáno ohřevem na vyšší expoziční teplotu než u vzorku Zr-1Nb\_11. Tam se nitrid začal tvořit již při 1100 °C, tedy při nejvyšší expoziční

teplotě. Jeho množství stejně jako u vzorků předchozích roste i během ochlazování až do opětovného dosažení pokojové teploty.

U vzorku Zr\_32 difrakční fázová analýza ukázala při 860 °C povrchovou korozní vrstvu tvořenou oxidy ZrO<sub>2</sub> a ZrO<sub>1,95</sub>, Obr. 88. Vznik této vrstvy lze vysvětlit pouze tím, že k difúzi kyslíku do vnitřního objemu vzorku došlo i za pokojové teploty. Vzorek byl za této teploty skladován v exsikátoru o dva měsíce déle než vzorek Zr\_29, u něhož se korozní vrstva během vysokoteplotní expozice nevytvořila. Toto bylo později potvrzeno díky vysokoteplotní expozici vzorku Zr\_36, která byla provedena za účelem měření tlaku, viz Kapitola 8.5. Během ohřevu na 1150 °C se korozní vrstva již kompletně rozpadla a zároveň došlo k částečné přeměně vnitřního objemu struktury na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr s menším mřížkovým parametrem. Její výskyt je opět ovlivněn obsahem intersticiálního dusíku, jeho únikem z povrchové vrstvy nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr a následnou tvorbou nitridu ZrN na povrchu vzorku. Díky tomu množství  $\beta$ -fáze zirkonia po ochlazení vzorku na 1000 °C ještě mírně vzrostlo. Během dalšího ochlazení na 900 °C již obsah  $\beta$ -Zr dosti výrazně klesá. Při 850 °C je ve struktuře stále patrné jeho stopové množství, které se blízko pod touto teplotou kompletně přeměňuje zpět na nízkoteplotní fázi  $\alpha$ -Zr. To opět přibližně odpovídá teoretické hodnotě přeměny  $\alpha \leftrightarrow \beta$  u čistého zirkonia při 862 °C. Stejným mechanismem jako u vzorku Zr\_29 zde došlo při 1150 °C k rozštěpení linie (002)  $\alpha$ -Zr na dvě modifikace s mírně rozdílnými mezirovinnými vzdálenostmi. Po ochlazení na 1000 °C vlivem úniku intersticiálního dusíku a tvorby nitridu modifikace linie (002) s větší mezirovinnou vzdáleností ze struktury mizí a poloha druhé modifikace je opět prakticky stejná jako při 25 °C, Obr. 88.

Poměr objemů základní buňky obou vzorků, které byly vypočteny z difraktogramů měřených při všech expozičních teplotách (Obr. 89), ukazuje velmi podobný trend jako u dvojice vzorků Zr-1Nb\_11 a Zr\_29, Obr. 84. Po ohřevu na odplyňovací teplotu objem základní buňky vzorků Zr-1Nb\_12 a Zr\_32 narostl pouze velmi mírně. Je však patrné, že objem buňky vzorku z čistého zirkonia je již ve výchozím stavu zřetelně větší než v případě slitiny, což je zřejmě dáno vyšším obsahem intersticiálního dusíku. Po ohřevu na 860 °C je opět vidět v obou případech markantní nárůst objemu buňky vlivem difúze dusíku k povrchu vzorků. Hodnoty objemu na této teplotě jsou stejně jako u předchozí dvojice vzorků téměř stejné. Během dalšího ohřevu na 1150 °C objem buňky vzorku ze slitiny E110G ještě mírně roste, zatímco u čistého zirkonia výrazně klesá vlivem tvorby povrchového nitridu. Během ochlazování na 1000 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C a 30 °C je u vzorku slitiny objem buňky takřka konstantní a pokles je viditelný až po dosažení 30 °C, což je dáno jednak tvorbou nitridu a také teplotní roztažností materiálu. V případě vzorku z čistého zirkonia objem klesá monotónně až do vychladnutí, Obr. 89.

Poslední součástí této skupiny vzorků je vzorek Zr-1Nb\_13 ze slitiny E110G. Jeho nejvyšší expoziční teplota byla nastavena na 1200 °C zejména s ohledem na velice malé množství vysokoteplotní  $\beta$ -fáze zirkonia, které bylo ve struktuře identifikováno u vzorku Zr-1Nb\_12 s teplotou expozice 1150 °C.

Naměřené difraktogramy ukazují při teplotě 860 °C opět povrchovou korozní vrstvu tvořenou zejména monoklinickým ZrO<sub>2</sub> a dále stopovým množstvím tetragonálního ZrO<sub>1,95</sub>. Během dalšího ohřevu se tato vrstva rychle rozpadá a v difraktogramu měřeném při 1200 °C již patrná není. Naopak je zde viditelná dosti silná linie (110) vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr s menším mřížkovým parametrem (referenční  $a = 0,3545$  nm). Ovšem v porovnání s intenzitami linií nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr je zřejmé, že i teplota 1200 °C je stále poměrně nízko nad teplotou začátku fázové transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$  Zr, Obr. 90. Po ochlazení na 1000 °C se intenzita linie (110)  $\beta$ -Zr snížila již jen na její stopové množství, Obr. 91. Při dalším ochlazování pod tuto teplotu je již kompletně přeměněna na nízkoteplotní fázi. Stejně jako u vzorku Zr-1Nb\_12 došlo k tvorbě povrchové vrstvy nitridu ZrN až po ochlazení na 1000 °C.

Poté již nitrid na povrchu monotónně roste až do vychladnutí zpět na pokojovou teplotu, Obr. 90.

Průběh objemu základní buňky nízkoteplotní fáze  $\alpha$ -Zr v podstatě kopíruje průběh vzorků Zr-1Nb\_11 a Zr-1Nb\_12. Po ohřevu na odplyňovací teplotu se i zde objem buňky zvětší pouze nepatrně. Markantní nárůst pak opět nastává až po ohřevu na 860 °C a další, mnohem menší pak po dosažení 1200 °C. Po ochlazení na 1000 °C objem klesne a při dalším ochlazování na 900 °C, 850 °C a 800 °C je prakticky konstantní. Další pokles nastává až po ochlazení na 30 °C, ovšem jeho hodnota je stále značně větší než ve výchozím stavu, což opět ukazuje na přesycení povrchu vzorku intersticiálním dusíkem, Obr. 92.

## 9.5 Tlak v komoře během vysokoteplotní expozice

Sledování výše tlaku při různých teplotách během vysokoteplotní expozice byl jeden velice důležitých úkolů experimentu. Jak již bylo zmíněno v Kapitole 8.5 byly tlaky zaznamenávány během vysokoteplotního ohřevu, který v podstatě kopíroval průběh ohřevu použitý pro vzorky popsané v Kapitole 9.4. Mezi odplyňovací teplotou 250 °C a teplotou 860 °C byly zařazeny tři krátké (10 min) prodlevy, během nichž byly rovněž snímány difraktogramy v rozsahu  $26^\circ \div 43^\circ 2\theta$  a zaznamenávány hodnoty tlaku. Teploty těchto prodlev činily 400 °C, 550 °C a 700 °C. Difraktogramy snímané při teplotách 25 °C, 250 °C, 860 °C a 900 °C pak již měly standardní rozsah použitý u naprosté většiny měření za vysokých teplot, tedy  $25^\circ \div 75^\circ 2\theta$ . Pro porovnání vlivu materiálu na průběh tlaků během vysokoteplotní expozice byly pro záznam použity dva vzorky, jeden ze slitiny E110G (Zr\_1Nb\_14) a druhý opět z čistého zirkonia (Zr\_36). Během vysokoteplotní expozice bylo pro každý ze vzorků zaznamenáno minimálně 40 hodnot tlaků. Největší zájem se soustředil na teploty prodlev, během nichž byly snímány difraktogramy, ale také na další významné teploty během ohřevu a ochlazování. Zaznamenané trendy v hodnotách tlaků jsou pro oba materiály v podstatě stejné, Obr. 96 a 97. Po ohřevu na 250 °C tlak začíná poměrně rychle stoupat vlivem odplyňování povrchu. Díky energii dodané ohřevem se zvyšují výchylky teplotních kmitů atomů a tím rapidně klesá doba, po kterou je molekula plynu schopna udržet se na povrchu vzorku. Při dosažení 170 °C (Zr-1Nb\_14), respektive 150 °C (Zr\_36) se vlivem odplynění tlak v komoře zvýšil o dva řády. Zároveň je však zřejmé, že většina molekul plynu adsorbovaných na povrchu vzorků se uvolnila již při těchto teplotách, protože při dalším zvýšení teploty na 250 °C se tlak zvýšil již jen o zhruba dalších půl řádu. Po dokončení odplyňovacího kroku při 250 °C byla hodnota tlaku o dva řády nižší než na jeho začátku. Během ohřevu na 400 °C tlak opět stoupl o zhruba jeden řád a po deseti minutách na této teplotě se opět snížil o přibližně jednu třetinu řádu. Z dalšího průběhu ohřevu obou vzorků je zřejmé, že nárůst tlaku s teplotou se u každé vyšší teploty snižuje tak, jak klesá množství molekul vzduchu adsorbovaných na povrchu vzorků. Po expozici na 900 °C byly oba vzorky neřízeně ochlazovány na pokojovou teplotu. Exponenciální průběh ochlazování pak kopíruje i průběh tlaků ve vysokoteplotní komoře. Po dosažení 30 °C byl tlak v obou případech prakticky o řád nižší než na počátku expozice. Z průběhů tlaků obou vzorků je patrné, že se oba materiály odplyňují během celé vysokoteplotní expozice, ale, jak prozrazují počáteční hodnoty tlaků, naprostá většina adsorbovaného vzduchu na povrchu vzorků se uvolní během odplyňovacího kroku při 250 °C, což potvrzuje závěry zmíněné v Kapitole 9.2, Obr. 96 a 97. Celkově nižší hodnoty tlaků u slitiny pak lze s největší pravděpodobností připsat lepší povrchové úpravě vzorku Zr-1Nb\_14. Ovšem jak průběhy tlaků ukazují, rozdíly jsou v podstatě minimální, Obr. 96 a 97.

## 10 Závěr

Obsahem této práce je shrnutí několikaletého výzkumu vysokoteplotních fázových transformací slitiny na bázi Zr-Nb s využitím rentgenové difrakce „in situ“. Materiály na bázi zirkonia jsou díky svým vlastnostem, zejména vysoké korozní odolnosti v mnoha různých prostředích, dobrým mechanickým vlastnostem a velmi malému příčnému profilu pro zachyt tepelných neutronů, používány již více než padesát let pro výrobu ochranných vrstev palivových tyčí jaderných reaktorů. V posledních letech se jednou z významných oblastí výzkumu těchto slitin stalo studium jejich chování při haváriích typu LOCA (Loss of coolant accident). Tento typ havárie počítá s porušením primárního potrubí vedoucím k velice rychlému úniku chladiva. Ten je okamžitě následován prudkým ohřevem palivové tyče a tím i povlakové trubky na teploty okolo 1200 °C během přibližně 1,5 minuty. V tomto momentě zaplaví havarijn<sup>í</sup> systémy aktivní zónu reaktoru vodou, čímž dochází k prudkému ochlazení (zakalení) povlakové trubky. Cílem výzkumu chování zirkoniových slitin během tohoto typu havárie je navrhnout optimální chemické složení materiálu, které nejen že zaručí výše popsané vlastnosti, ale zároveň také vyloučí porušení povlakové trubky během havárie LOCA, čímž je umožněno bezpečné vyvezení palivových tyčí mimo aktivní zónu jaderného reaktoru.

Vzhledem k rychlostem ohřevu a ochlazování, s jakými počítá havárie typu LOCA, není prakticky možné za těchto podmínek fázové transformace sledovat rentgenovou difrakcí „in situ“. Experiment je proto spíše zaměřen na sledování struktury Zr-slitin za teplot, kterých se při tomto typu havárie dosahuje. „In situ“ měření byla provedena na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro, jehož součástí byla vysokoteplotní komora Anton Paar HTK1200N s radiačním ohřevem vzorků do 1200 °C. Vnitřní prostor komory byl vakuován soustavou suché, šnekové a turbomolekulární vývěvy.

Pro experiment byly použity dva typy materiálů, jednak slitina E110G na bázi zirkonia a niobu, která je dnes běžně používána v tlakovodních (PWR) i varných (BWR) jaderných reaktorech prakticky po celém světě včetně České republiky, a dále čisté zirkonium. Použití tohoto materiálu je dáno chemickým složením slitiny E110G, která již z výroby obsahuje určité množství kyslíku ve formě intersticiálního tuhého roztoku, Tab. 5. Již poměrně malé množství kyslíku obsaženého v této formě v zirkoniu, případně jeho slitině, dosti výrazně zvyšuje teplotu počátku fázové transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Použití vzorků čistého zirkonia bylo tedy vedeno snahou popsat fázové přechody bez ovlivnění struktury kyslíkem a výsledky poté porovnat se slitinou E110G.

Experimentální vzorky byly podrobeny různým typům průběhu ohřevu a ochlazování, jež byly postupně upravovány na základě zkušeností s jejich předchozí podobou. Během měření byl zjištěn negativní vliv molekul vzduchu, respektive kyslíku, adsorbovaných na povrchu vzorků. Při vyšších teplotách vzniká díky nim povrchová korozní vrstva, která při dostatečné tloušťce obsahuje vysokoteplotní  $\beta$ -fázi zirkonia. Ta je však obsažena pouze v této korozní vrstvě a nemá tedy nic společného s přeměnou vnitřního objemu materiálu. Proto byly počáteční průběhy ohřevu a ochlazování upraveny přidáním odplynovacího kroku, který měl zajistit uvolnění co největšího množství adsorbovaného vzduchu z povrchu vzorků. Postupným zkoušením byla nakonec výše odplynovací teploty nastavena na 250 °C, přičemž doba odplynění činila minimálně 60 ÷ 100 minut. Analogická měření byla v této fázi experimentu prováděna jak na slitině E110G, tak také na čistém zirkoniu. Výsledky ukázaly, že nezávisle na dosti odlišném chemickém složení obou typů materiálu je jejich chování za vysokých teplot prakticky analogické. U obou typů materiálů se první známky povrchového oxidu začínají objevovat při 400 °C, Obr. 58, 93 a 94. Po optimalizaci odplynění povrchu bylo zjištěno, že k fázové transformaci vnitřního objemu materiálu na vysokoteplotní  $\beta$ -fázi

zirkonia nedochází ani při teplotě 1000 °C, přičemž teoretické hodnoty teplot začátku fázové přeměny  $\alpha \leftrightarrow \beta$  jsou u slitiny E110G 620 °C a u čistého zirkonia 862 °C, Obr. 4. Tyto experimenty zároveň ukázaly velmi významný faktor, který ovlivnil v podstatě všechna experimentální měření. Byl jím obsah intersticiálního dusíku v obou typech materiálů, který byl v první řadě zodpovědný za stabilizaci nízkoteplotní  $\alpha$ -fáze zirkonia i při teplotě 1000 °C.

Dusík se však v obou materiálech nevyskytuje pouze v podobě intersticiálního tuhého roztoku. Prakticky u všech měřených vzorků, u nichž nedošlo k jejich povrchové oxidaci, se na povrchu vytvořila vrstva nitridu ZrN. Tato fáze se začíná tvořit při mnohem vyšších teplotách než fáze oxidické. Sledování jejího vzniku bez ovlivnění kyslíkem bylo možné v podstatě pouze u vzorků z čistého zirkonia Zr\_08 a Zr\_29 (Obr. 75 a 82), kde se objevuje při teplotě 860 °C. Na rozdíl od fází ZrO<sub>x</sub> se nitrid za vysokých teplot nerozpadá, ale naopak povrchová vrstva ZrN roste až do opětovného vychladnutí vzorku.

V další fázi experimentu byla nejvyšší teplota expozice zvýšena až na 1200 °C, přičemž měření probíhala pouze na dvojici vzorků z čistého zirkonia. V tomto případě již k přeměně vnitřního objemu vzorku na vysokoteplotní fázi  $\beta$ -Zr prokazatelně došlo. Difraktogramy měřené na této teplotě ukazují ve struktuře obě modifikace vysokoteplotní fáze zirkonia s velmi mírně se lišící velikostí mřížkového parametru  $a$ , popsané v Kapitole 8.3. Výskyt obou těchto modifikací vysokoteplotního  $\beta$ -Zr lze připsat nehomogennímu přesycování povrchu nízkoteplotní  $\alpha$ -Zr dusíkem během ohřevu, kdy tato různá množství dusíku způsobila různá zvětšení základní buňky  $\alpha$ -fáze Zr. Ve struktuře se tak nacházely oblasti s mírně rozdílným objemem základní buňky nízkoteplotní fáze. Po dosažení teploty začátku fázové transformace  $\alpha \leftrightarrow \beta$  Zr, která ležela blízko pod 1200 °C, způsobily tyto mírné rozdíly objemu základní buňky  $\alpha$ -Zr vznik obou modifikací vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr. Měření zároveň prokázala, že pomalejší ohřev nebo vyšší množství energie dodané vzorku díky prodlevě na vyšší teplotě (860 °C), množství intersticiálního dusíku u povrchu nízkoteplotní fáze zhomogenizuje a při teplotě 1200 °C je ve struktuře viditelná již jen modifikace vysokoteplotní fáze  $\beta$ -zirkonia s větším mřížkovým parametrem  $a$ .

Průběhy ohřevu a ochlazování další skupiny experimentálních vzorků byly upraveny tak, aby většina měření rentgenové difrakce „in situ“ byla provedena během chladnutí. Tím byla jednak vyloučena hystereze výše teploty fázové transformace během ohřevu a ochlazování a zároveň se podmínky expozice blížily experimentálnímu sestavování binárních fázových diagramů z křivek chladnutí. Opět zde byla použity analogické průběhy vysokoteplotní expozice pro dvě dvojice vzorků, kdy byl vždy jeden vyroben ze slitiny E110G a druhý z čistého zirkonia. Při ohřevu vzorků zůstal zachován odplyňovací krok při 250 °C a krok prodlevy při 860 °C. Pak již byly vzorky ohřívány na nejvyšší expoziční teploty, které činily 1100 °C a 1150 °C a u samostatného vzorku ze slitiny E110G také 1200 °C. Poté byly vzorky postupně ochlazovány na teploty 1000 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C a 30°C, při nichž byly měřeny difraktogramy.

Výsledky ukázaly, že u slitiny E110G byla teplota 1100 °C pro fázovou transformaci příliš nízká. První stopové množství vysokoteplotní fáze  $\beta$ -Zr se objevuje až při 1150 °C. Při 1200 °C je ve struktuře patrná již poměrně silná linie  $\beta$ -Zr, jejíž stopové množství lze identifikovat ještě i po ochlazení na 1000 °C. Pod touto teplotou však již  $\beta$ -Zr ze struktury kompletně mizí.

U vzorků čistého zirkonia dochází k fázové transformaci již po ohřevu na 1100 °C. Poměrně slabá linie vysokoteplotní fáze  $\beta$ -zirkonia je však ve struktuře patrná až po ochlazení na 1000 °C, což je dáno spotřebováním části intersticiálního dusíku na tvorbu povrchové vrstvy ZrN. U druhého vzorku s nejvyšší expoziční teplotou 1150 °C je poměrně silná linie  $\beta$ -Zr patrná již na této teplotě a během ochlazení na 1000 °C množství  $\beta$ -Zr vlivem úbytku dusíku ještě dále roste. Měření dále ukázala, že u těchto vzorků vysokoteplotní fáze zaniká

těsně pod teplotou 850 °C, což v podstatě odpovídá binárnímu fázovému diagramu zirkonium – dusík, Obr. 2. Zároveň bylo zjištěno, že vlivem delšího skladování vzorků na vzduchu dochází k difúzi kyslíku do povrchové vrstvy i za pokojové teploty. Toto bylo později potvrzeno také u vzorku použitého pro zjištění průběhu tlaků ve vysokoteplotní komoře během expozice.

Vzhledem k tomu, že hodnoty tlaku nebylo možné v průběhu vysokoteplotní expozice zaznamenávat automaticky, byl záznam proveden ručně na základě vysokoteplotních expozic dvou vzorků, které byly provedeny primárně pro zjištění průběhu tlaků. Pro měření bylo použito po jednom vzorku vyrobeném ze slitiny E110G a z čistého zirkonia. U obou vzorků byl použit identický průběh vysokoteplotní expozice, kdy byly vzorky stupňovitě ohřívány až do 900 °C. Poté následovalo ochlazování zpět na pokojovou teplotu. Z výsledků plyne, že ačkoliv dochází k odplyňování obou materiálů v průběhu celé expozice, naprostá většina molekul vzduchu adsorbovaných na povrchu vzorků se uvolní již během nastaveného odplyňovacího kroku při 250 °C. Při dalším ohřevu tlak v komoře postupně klesal a při 900 °C se u obou typů materiálu ustálil na hodnotách zhruba  $1 \div 3 \times 10^{-3}$  Pa. Po vychladnutí vzorků na 30 °C byla jeho hodnota již přibližně  $1 \times 10^{-4}$  Pa.

Výsledky měření rentgenové difrakce „in situ“ provedené na experimentálních vzorcích slitiny E110G a čistého zirkonia ukázaly, že fyzikální vlastnosti materiálů na bázi zirkonia jsou velice silně ovlivněny obsahem intersticiálního kyslíku a dusíku ve struktuře. V podstatě nezávisle na chemickém složení obou experimentálních materiálů, které kromě dalších vlastností udává také teoretické hodnoty teplot fázových přeměn, byly výsledky měření při určitých typech ohřevu u obou materiálů prakticky identické. Tam, kde k fázové transformaci  $\alpha \leftrightarrow \beta$  došlo, lze určité rozdíly v hodnotách teplot začátků fázových přeměn slitiny E110G a čistého zirkonia připsat současnému vlivu intersticiálního kyslíku a dusíku ve slitině. Díky tomu byla reálná hodnota teploty fázové transformace u slitiny E110G vyšší než u čistého zirkonia, ačkoliv teoreticky je tomu přesně naopak. Je ovšem nutno podotknout, že všechny výsledky naměřené rentgenovou difrakcí „in situ“ jsou částečně ovlivněny omezenou hloubkou průniku rentgenového záření do materiálu. I přes toto omezení popisované experimenty jednoznačně potvrdily vhodnost použití rentgenové difrakce „in situ“ pro studium fázových transformací prakticky v reálném čase.

# 11 Použitá literatura

- [1] Dric, M. E.: *Svojstva elementov*, spravočnik, Metallurgija Moskva 1985
- [2] Koutský, J., Kočík, J.: *Radiation damage of structural materials*. Praha Academia, 1994.
- [3] Stojilovic, N., Bender, E.T., Ramsier R.D.: *Surface chemistry of zirconium*, Volume 78, Issues 3-4, 2005, Pages 101-184
- [4] Baker, H. (ed.): *ASM Handbook, vol. 3, Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio 1992
- [5] *Zirconium* [cit. 30. 4. 2010] Dostupné z: <http://www.enotes.com/how-products-encyclopedia/zirconium>
- [6] *Typy jaderných reaktorů* [cit. 3. 5. 2010] Dostupné z: <http://proatom.luksoft.cz/jaderneelektrarny/typyreaktoru/>
- [7] Zhang, C.-S., Li, B., Norton P. R.: *The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(10 $\bar{1}$ 0) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 231, Issues 1-2, 15 December 1995, Pages 354-363
- [8] Ivanova, S., V.: *Hydrogen effected defects evolution in zirconium items of light-water reactors*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 2, February 2006, Pages 295 - 300
- [9] *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors*, Final report of a coordinated research project 1998–2002, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2004
- [10] *Periodic Table of Elements Sorted by Cross Section (Thermal Neutron Capture)* [cit. 6. 5. 2010] Dostupné z: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/crosssection.html>
- [11] Cox, B.: *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials, Volume 336, Issues 2-3, 1 February 2005, Pages 331-368
- [12] Rickover, H. G., Geiger, L. D., Lustman, B.: *History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors*, US Report, Division of Naval Reactors, Washington, DC, TID-26740, March 1975.
- [13] Wanklyn, J. N.: *Proceedings of the Symposium on the Corrosion of Zirconium Alloys*, New York, ASTM-STP-368, American Society for Testing and Materials, Nov. 1963, p. 58
- [14] Cox, B.: *J. Aust. Inst. Metals* 14 (1969) 123
- [15] Cox, B.: *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 24.
- [16] Krishnan, R., Asundi, M. K.: *Zirconium alloys in nuclear technology*, Proc. Indian Acad. Sci. (Engg. Sci.), Vol. 4, Pt. 1, April 1981, p. 41-56
- [17] *USS Nautilus (SSN-571)* [cit. 13. 5. 2010] Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/USS\\_Nautilus\\_%28SSN-571%29](http://en.wikipedia.org/wiki/USS_Nautilus_%28SSN-571%29)
- [18] Rudling, P., Adamson, R. B.: *Zirat special topical report on manufacturing*, [cit. 19. 1. 2011] Dostupné z:

- [http://www.antinternational.com/fileadmin/Products\\_and\\_handbooks/Zirat/Zirat5\\_Str\\_Manufacturing\\_Sample.pdf](http://www.antinternational.com/fileadmin/Products_and_handbooks/Zirat/Zirat5_Str_Manufacturing_Sample.pdf)
- [19] Nikulina, A., Shishov, S., Cox, B., Garzarolli, F., Rudling, P.: *Manufacturing of Zr-Nb alloys*, IZNA-6 special report, 2006 [cit. 19. 1. 2011] Dostupné z: [http://www.antinternational.com/fileadmin/Products\\_and\\_handbooks/IZNA/First\\_chapter\\_IZNA6\\_manuf.pdf](http://www.antinternational.com/fileadmin/Products_and_handbooks/IZNA/First_chapter_IZNA6_manuf.pdf)
- [20] *CANDU reactor* [cit. 25. 1. 2011] Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/CANDU\\_reactor](http://en.wikipedia.org/wiki/CANDU_reactor)
- [21] *CANDU reactors* [cit. 25. 1. 2011] Dostupné z: [http://www.candu.org/candu\\_reactors.html#CANDU](http://www.candu.org/candu_reactors.html#CANDU)
- [22] Garland, J.: *How and Why is CANDU designed the way it is* [cit. 25. 1. 2011] Dostupné z: <http://canteach.candu.org/library/20000101.pdf>
- [23] *CANDU and Heavy Water Moderated Reactors* [cit. 25. 1. 2011] Dostupné z: <http://www.nucleartourist.com/type/candu.htm>
- [24] *CANDU\_reactor\_schematic* [cit. 25. 1. 2011] Dostupné z: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/CANDU\\_reactor\\_schematic.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/CANDU_reactor_schematic.png)
- [25] Pluhař, J. a kol.: *Nauka materiáloch*. SNTL, Praha 1989
- [26] Píšek, F., Jeníček, L. Ryš, P.: *Nauka o materiálu I: Nauka o kovech, 1. svazek*, Academia, Praha 1966.
- [27] Machek, V., Sodomka, J.: *Nauka o materiálu: Kovy a kovové materiály, 1. část*. ČVUT, Praha 2001
- [28] Roberts-Austen: Proc. Roy. Soc. London 59 (1896), s 288
- [29] Einstein, A.: Ann. Phys. 17 (1905), 549
- [30] Cibula, A.: J. Inst. Metals., vol. 76 (1949-50), 321
- [31] Jost, W.: *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*. Dresden 1937
- [32] Smithells, C. J.: *Gases and Metals*. London 1937
- [33] Münsterová, E.: *Obecné údaje o fázových přeměnách*. VUT. Brno 2005 [cit. 5. 3. 2011] Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oufp/skriptum.pdf>
- [34] *Metalografie* [cit. 5. 3. 2011] Dostupné z: <http://www.strojnyliceum.wz.cz/maturita/tep/tep2ml.pdf>
- [35] *Rovnováha fází* [cit. 5. 3. 2011] Dostupné z: [http://www.google.cz/url?sa=t&source=web&cd=5&ved=0CDIQFjAE&url=http%3A%2F%2Fime.fme.vutbr.cz%2Ffiles%2FStudijni%2520opory%2Fnomd%2Frovnovaha%2520fazi.doc&rct=j&q=k%25C5%99ivka%20chladnut%20AD%20&ei=0a1yTc\\_gE8busgaQy4SEDg&usq=AFQjCNEHWtMO20Dk1DowAJm\\_bisBoFmP6g&cad=rja](http://www.google.cz/url?sa=t&source=web&cd=5&ved=0CDIQFjAE&url=http%3A%2F%2Fime.fme.vutbr.cz%2Ffiles%2FStudijni%2520opory%2Fnomd%2Frovnovaha%2520fazi.doc&rct=j&q=k%25C5%99ivka%20chladnut%20AD%20&ei=0a1yTc_gE8busgaQy4SEDg&usq=AFQjCNEHWtMO20Dk1DowAJm_bisBoFmP6g&cad=rja)
- [36] *Widnamannstättenova struktura železného meteoritu* [cit. 5. 3. 2011] Dostupné z: <http://geology.com/meteorites/images/seymchan-meteorite-ii-iron-750.jpg>
- [37] Smoluchowski, R.: *Nucleation theory, Phase Transformation in Solid*, J. Wiley, New York, 1951, 149
- [38] *Co je to difrakce?* [cit. 13.3.2011] Dostupné z: [http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg\\_difrakce/1.html](http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/1.html)



- [39] Kepler, J.: *Harmonince mundi*, 1619
- [40] Haüy, R. J.: *Essai d'une theorie sur la structure des cristaux*. Paris 1874. *Traité de cristallographie*, Paris 1801
- [41] Friedrich, W.; Knipping, P.: *Sitzungsberichte der (Klg.) Bayerische Akademie der Wissenschaften* 1912, str. 303-312
- [42] *Electromagnetic spectrum* [cit. 13.3.2011] Dostupné z: <http://mynasadata.larc.nasa.gov/ElectroMag.html>
- [43] *X-ray tube*. [cit. 13.3.2011] Dostupné z: [http://www.siint.com/en/products/xrf/tec\\_descriptions/descriptions\\_e.html](http://www.siint.com/en/products/xrf/tec_descriptions/descriptions_e.html)
- [44] *Rotating anode diganostic X-ray tube*. [cit. 13.3.2011] Dostupné z: <http://openlearn.open.ac.uk/mod/oucontent/view.php?id=398664&section=1.2.2>
- [45] Kraus, I.: *Úvod do strukturní rentgenografie*. Academia, Praha 1985
- [46] Valvoda, V.; Polcarová, M.; Lukáč, P.: *Základy strukturní analýzy*. Univerzita Karlova, Praha 1992.
- [47] *Příklad rentgenového spektra znázorňující charakteristické rentgenové záření a spojitě brzdné záření*. [cit. 18.3.2011] Dostupné z: [http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka\\_chemie/vybranemet.htm](http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/vybranemet.htm)
- [48] *Rentgenová spektroskopie a difrakce*. [cit. 13.3.2011] Dostupné z: [http://physics.mff.cuni.cz/vyuuka/zfp/txt\\_421.pdf](http://physics.mff.cuni.cz/vyuuka/zfp/txt_421.pdf)
- [49] Johan, Z.; Rotter, R.; Slánský, E.: *Analýza látek rentgenovými paprsky*. SNTL Praha 1970
- [50] *Bragg's law*. [cit. 15.3.2011] Dostupné z: <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>
- [51] *Teorie rentgenové difrakce*. [cit. 15.3.2011] Dostupné z: <http://www.rentgen.eu>
- [52] *X-rays: Laue diffraction pattern for a single Si crystal*. [cit. 16.3.2011] Dostupné z: [http://minerva.union.edu/jonesc/scientific\\_photos%202010.htm](http://minerva.union.edu/jonesc/scientific_photos%202010.htm)
- [53] Aslanov, L. A., Fetisov, G. V., Howard, J. A. K.: *Crystallographic Instrumentation*. Oxford University Press, New York 1998
- [54] V. Vrtílková a kol.: *Zvýšení bezpečnosti JE při haváriích typu LOCA, zpráva UJP 1449 (2011)*
- [55] Nikulin, S.A., Rozhnov, A.B., Belov, V.A., Li, E.V., Glazkina, V.S.: *Influence of chemical composition of zirconium alloy E110 on embrittlement under LOCA conditions – Part 1: Oxidation kinetics and macrocharacteristics of structure and fracture*, J. Nucl. Materials 418 (2011) 1-7
- [56] *Resistance heating wire and resistance wire (material datasheets)* [cit. 8.2.2012] Dostupné z: <http://www.kanthal.com/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/>
- [57] Ferguson, I., *United Kingdom Atomic Energy Assoc.-TRG Report*, **2438**, 1, (1976)
- [58] Russel., *United Kingdom Atomic Energy Assoc.-TRG Report*, **2438**, 1, (1976)
- [59] Mirkin, L. N.: *Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikrystallov*, Gosudarstvennoje izadtělstvo fiziko-matěmatičeskoj literaturi, Moskva 1961
- [60] Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, **II**, 11, (1953)

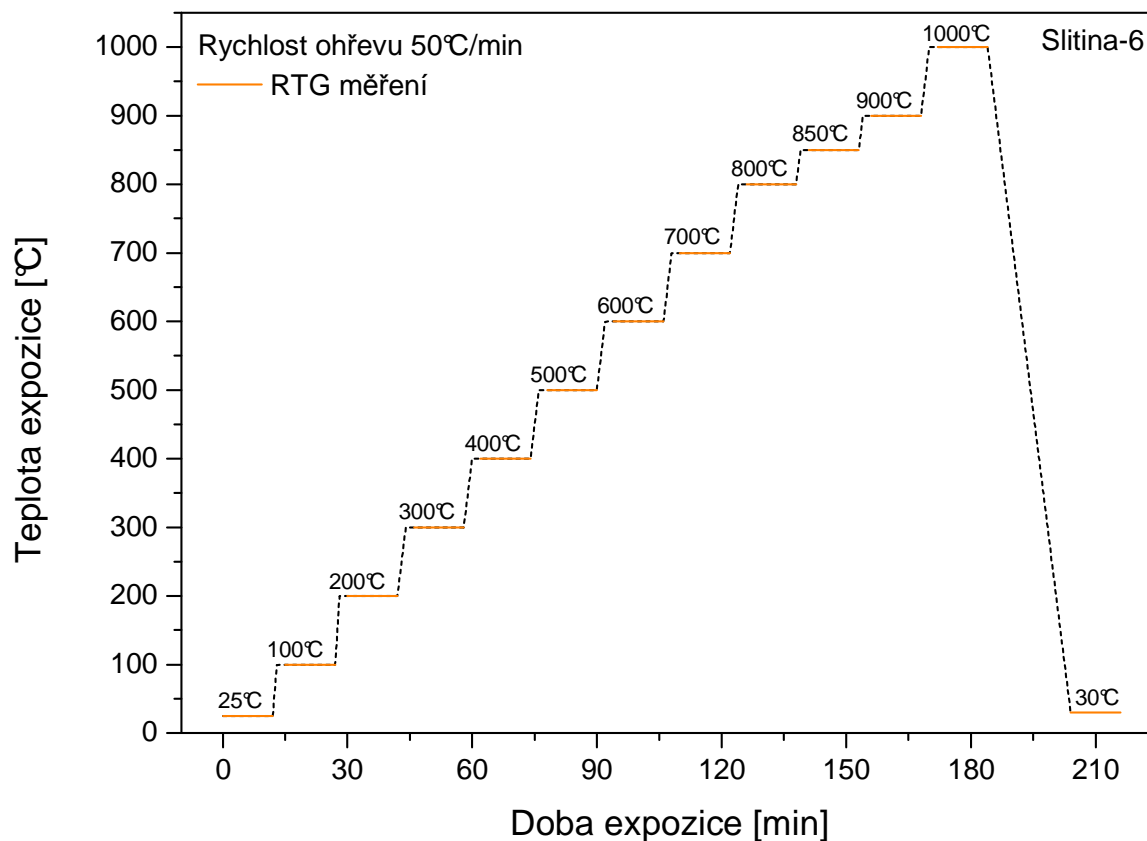
- [61] Gualtieri, A., Norby, P., Hanson, J., Hriljac, J., *J. Appl. Crystallogr.*, **29**, 707, (1996)
- [62] Becker, K., Ebert, F., *Z. Phys.*, **31**, 268, (1925)
- [63] Massih, A. R.: *Transformation kinetics of zirconium alloys under non-isothermal conditions*. *Journal of Nuclear Materials* 384 (2009) 330–335
- [64] Martin, U., Boysen, H., Frey, F., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 403, (1993)
- [65] Fiala, J., Kolega, M., Říha, J., Fišer, B.: *Zirkoniové trubky po expozici v autoklávu*, Zpráva NTC 06-07/09 (2009)
- [66] Khidirov, I., Em, V., Karimov, I., Loryan, V., *Phys. Met. Metall.*, **64**, 174, (1990)

## Soupis publikovaných prací

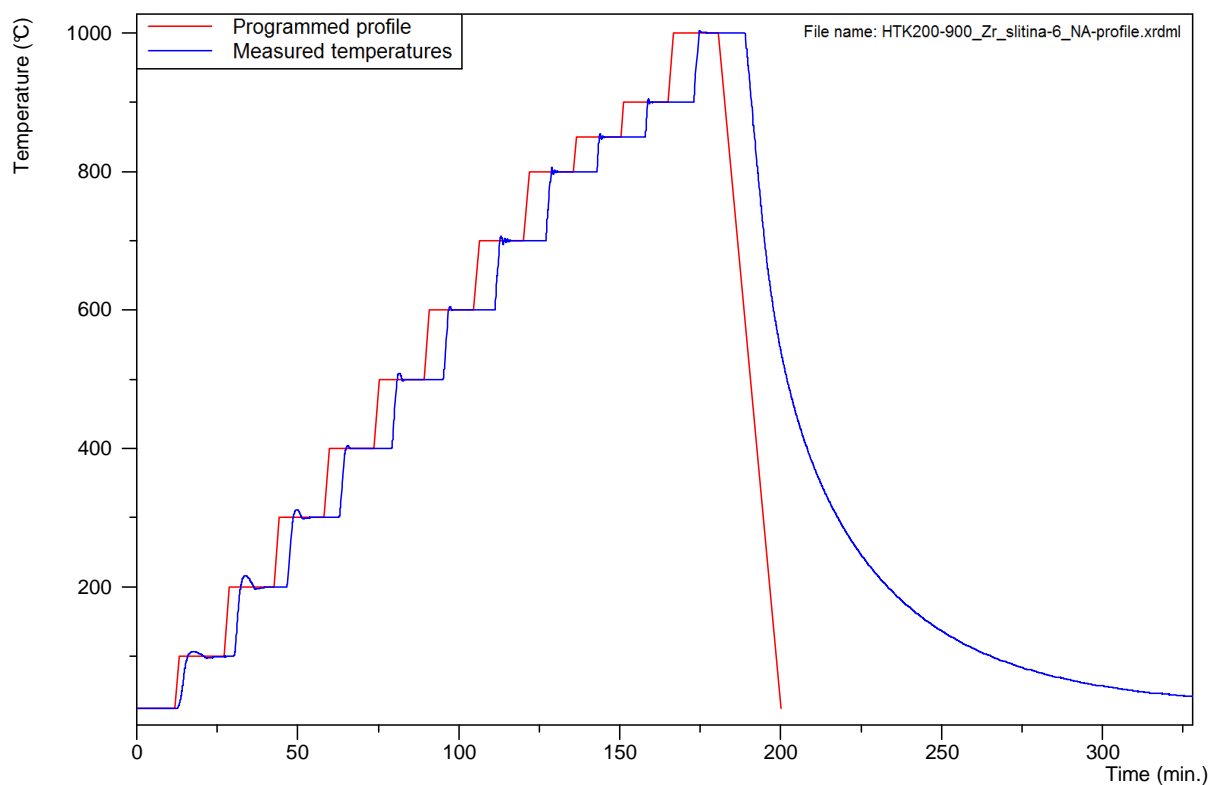
- [I] Říha, J., Šutta, P., Vincze, A., Medlín, R.: Zirconium phase transformations observed by "in-situ" XRD analysis. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 785-788. ISSN: 0042-207X
- [II] Švorčík, V., Kvítek, O., Říha, J., Kolská, Z., Siegel, J.: Nano-structuring of sputtered gold layers on glass by annealing. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 729-732. ISSN: 0042-207X
- [III] Říha, J., Šutta, P., Siegel, J., Kolská, Z., Švorčík, V.: XRD real structure characterization of sputtered Au films different in thickness. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2011, roč. 1, č. 1, s. 215-220. ISSN: 1869-1315
- [IV] Medlín, R., Říha, J., Bláhová, O.: Microstructure and local mechanical characteristics of Zr1Nb alloy after hardening. *Chemické Listy*, 2011, roč. 105, č. S, s. 202-205. ISSN: 0009-2770
- [V] Říha, J., Bláhová, O., Šutta, P.: Fázové přeměny slitiny Zr-1Nb a jejich vliv na lokální mechanické vlastnosti. *Chemické listy*, 2011, roč. 105, č. S, s. 210-213. ISSN: 0009-2770
- [VI] Švantner, M., Kučera, M., Houdková - Šimůnková, Š., Říha, J.: Influence of laser ablation on stainless steel corrosion behavior. In *20th Anniversary In, Conference proceedings*. Ostrava: Tanger, spol. s r.o., Ostrava, 2011. s. 752-757. ISBN: 978-80-87294-24-6
- [VII] Kolská, Z., Říha, J., Hnatowicz, V., Švorčík, V.: Lattice parameter and expected density of Au nano-structures sputtered on glass. *Materials Letters*, 2010, roč. 64, č. 10, s. 1160-1162. ISSN: 0167-577X
- [VIII] Říha, J., Bláhová, O., Šutta, P.: Mechanical properties and structure of Zr-Nb alloy after high-temperature transformations. *Chemické listy*, 2010, roč. 104, č. 15, s. 364-367. ISSN: 0009-2770
- [IX] Bláhová, O., Říha, J.: Influence of pre-oxidation on microstructure and local mechanical properties of zirconium alloys. In *Metal 2010*. Ostrava: Tanger, 2010. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-17-8
- [X] Medlín, R., Bláhová, O., Zahálka, F., Říha, J.: Microstructural changes of thermally sprayed coatings after high temperature cycling. In *Metal 2010*. Ostrava: Tanger, 2010. s. 601-605. ISBN: 978-80-87294-17-8
- [XI] Bláhová, O., Medlín, R., Říha, J.: Investigation of microstructure and local mechanical properties of zirconium alloys. In *METAL 2009*. Ostrava: TANGER, 2009. s. 359-365. ISBN: 978-80-87294-10-9
- [XII] Říha, J., Vincze, A., Šutta, P.: Influence of hydrogen content on physical properties of Zr-alloys. In *Proceedings of the 14th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Bratislava: Slovak University of Technology, 2008. s. 195-198. ISBN: 978-80-227-2902-4
- [XIII] Říha, J., Šutta, P. XRD study of Zr-alloys structure using fast semiconductor and 2D wire detectors. In *Vákuové technológie - nové trendy vo výskume a aplikáciách*. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2007. s. 108-111. ISBN: 978-80-969435-3-1

# Příloha

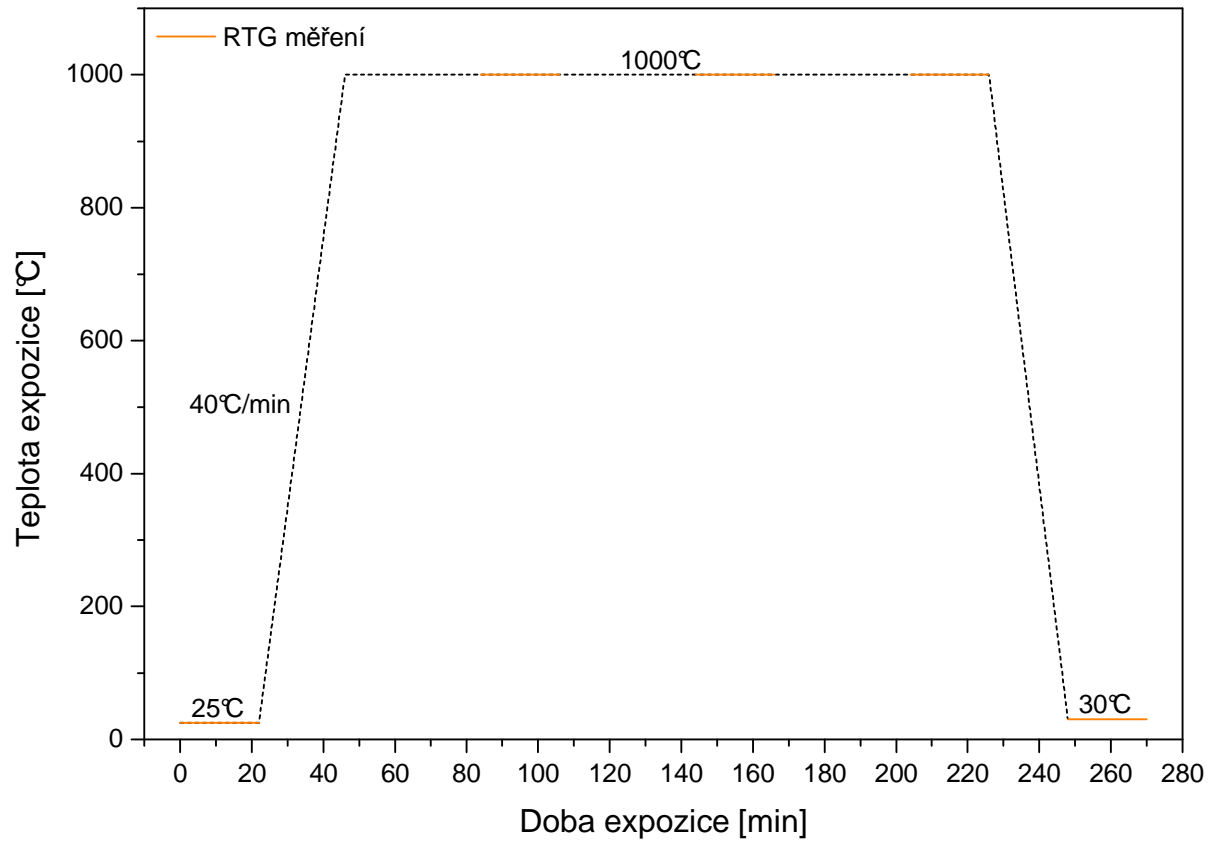
Teoretické a naměřené průběhy vysokoteplotních  
expozičních experimentálních vzorků



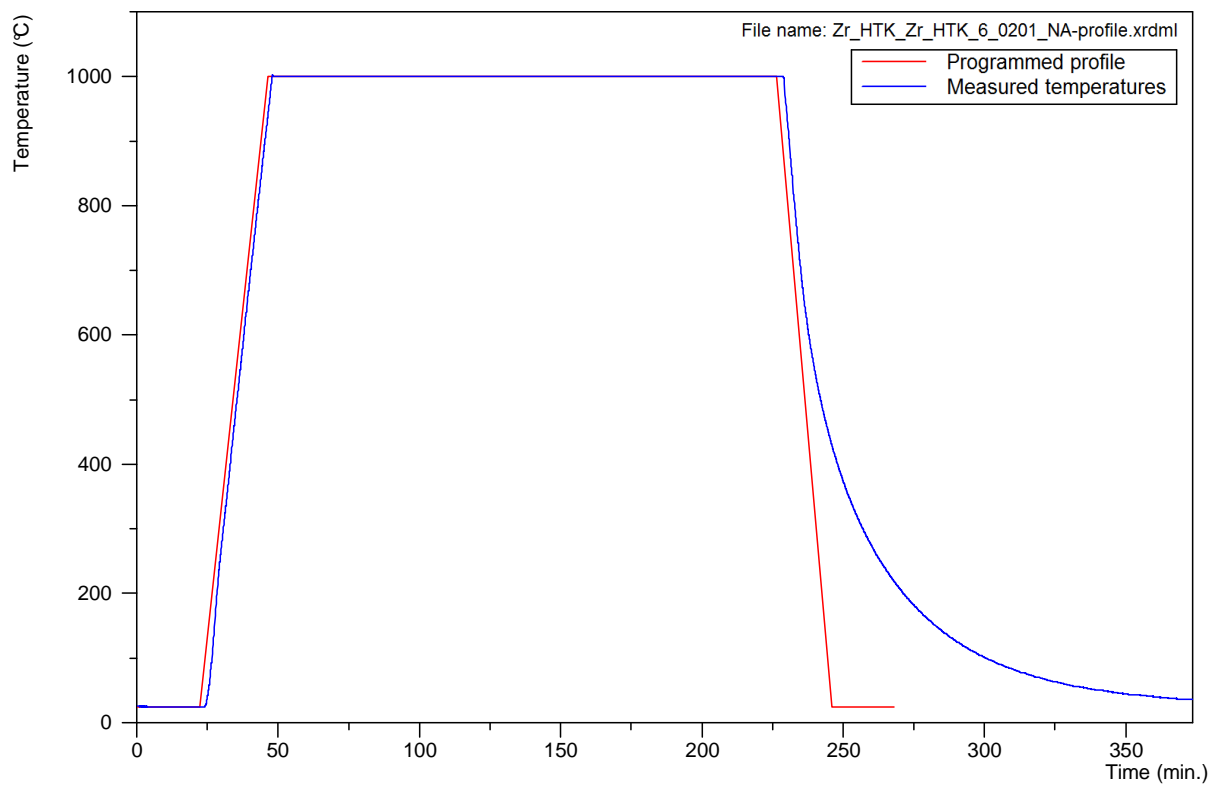
Obr. 97.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Slitina-6



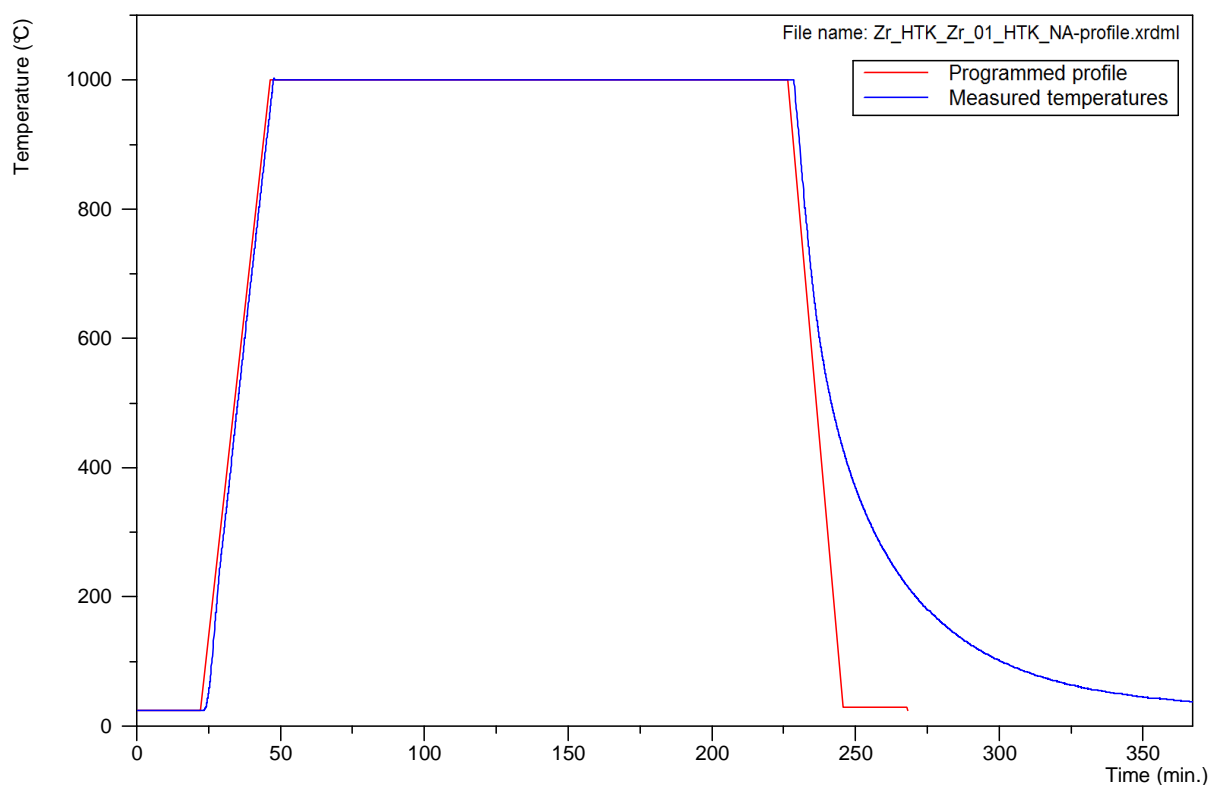
Obr. 98.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Slitina-6



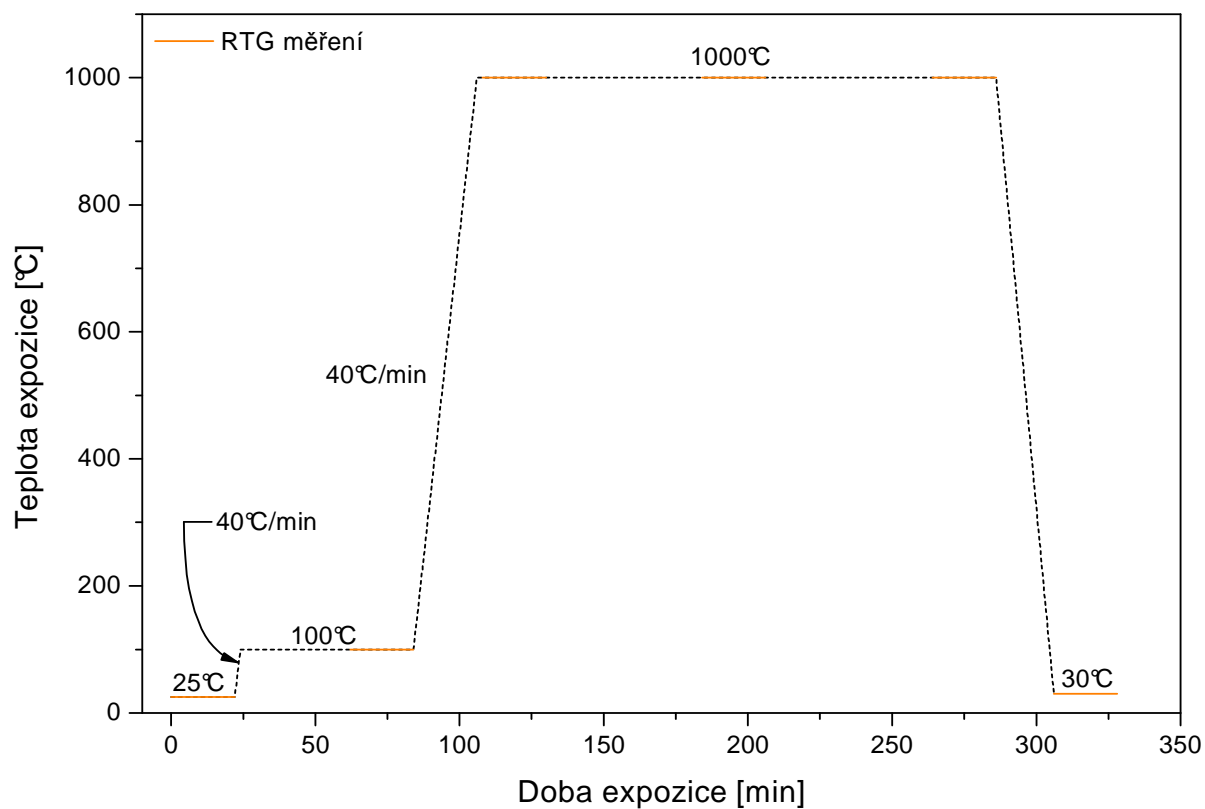
Obr. 99.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0201 a Zr\_01



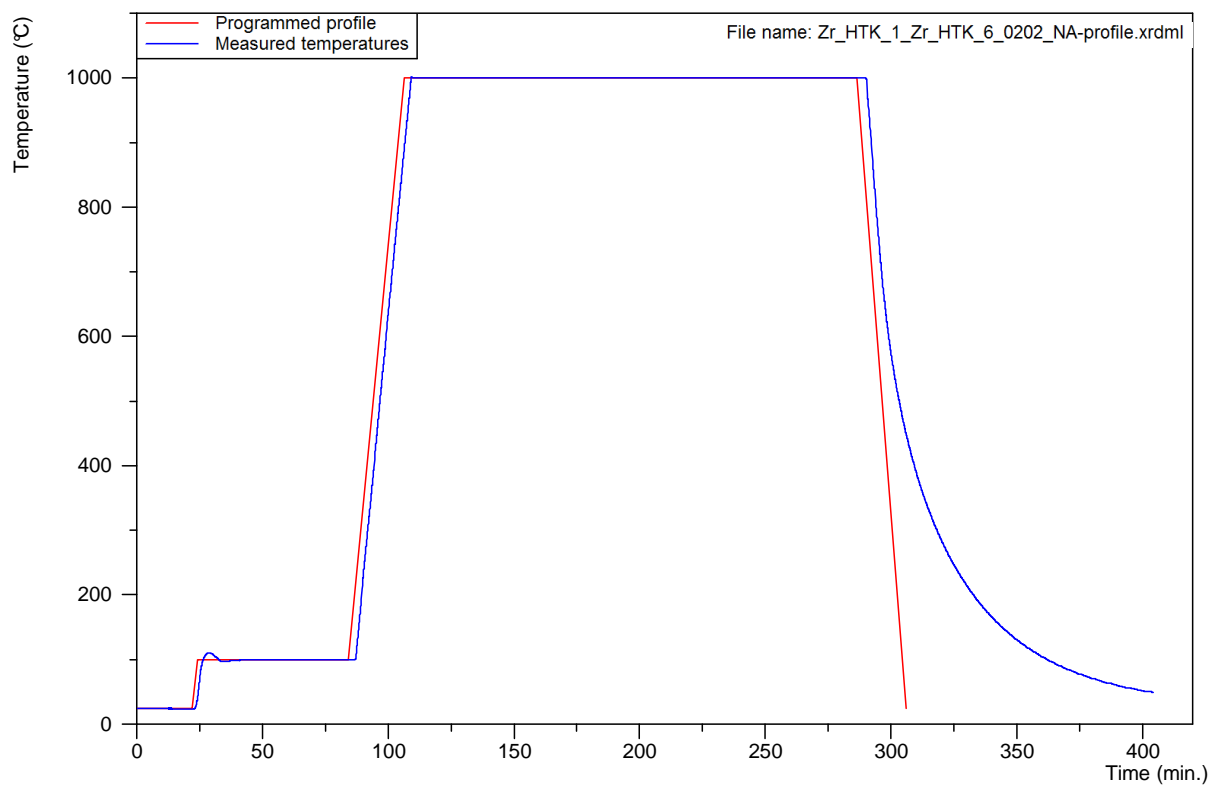
Obr. 100.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0201



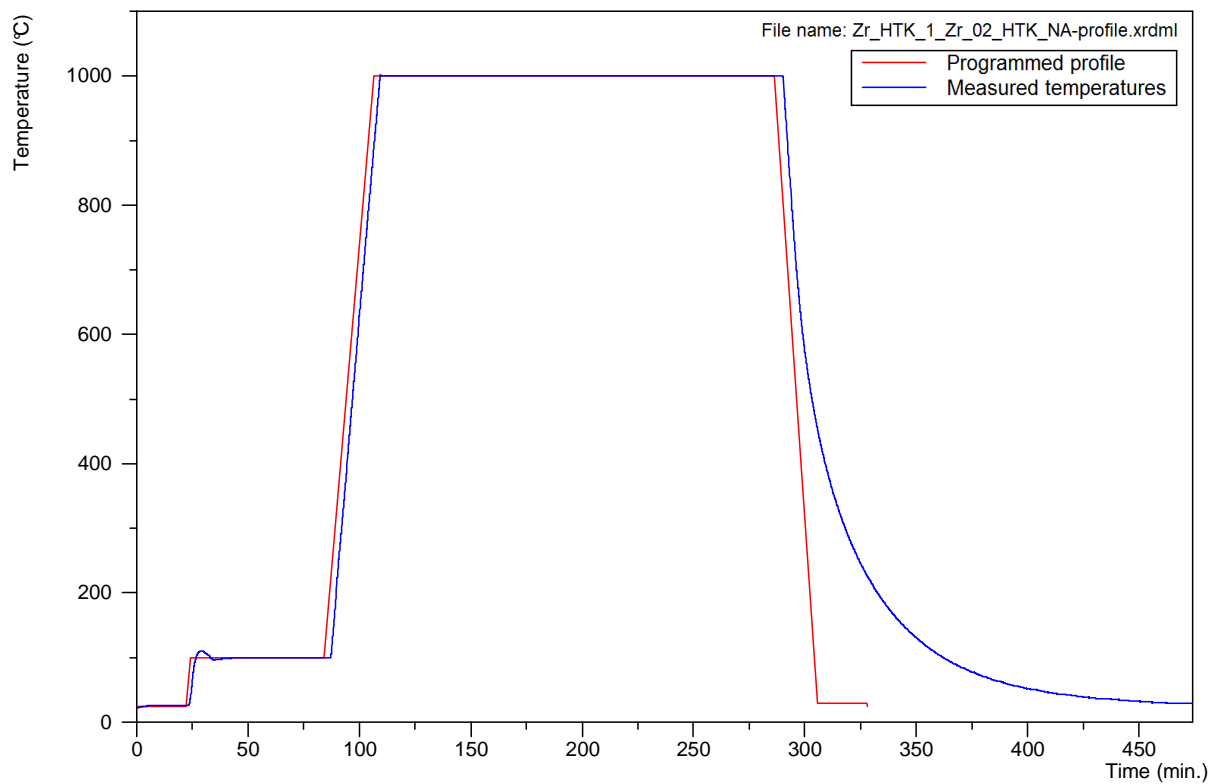
Obr. 101.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_01



Obr. 102.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorků 6\_0202 a Zr\_02

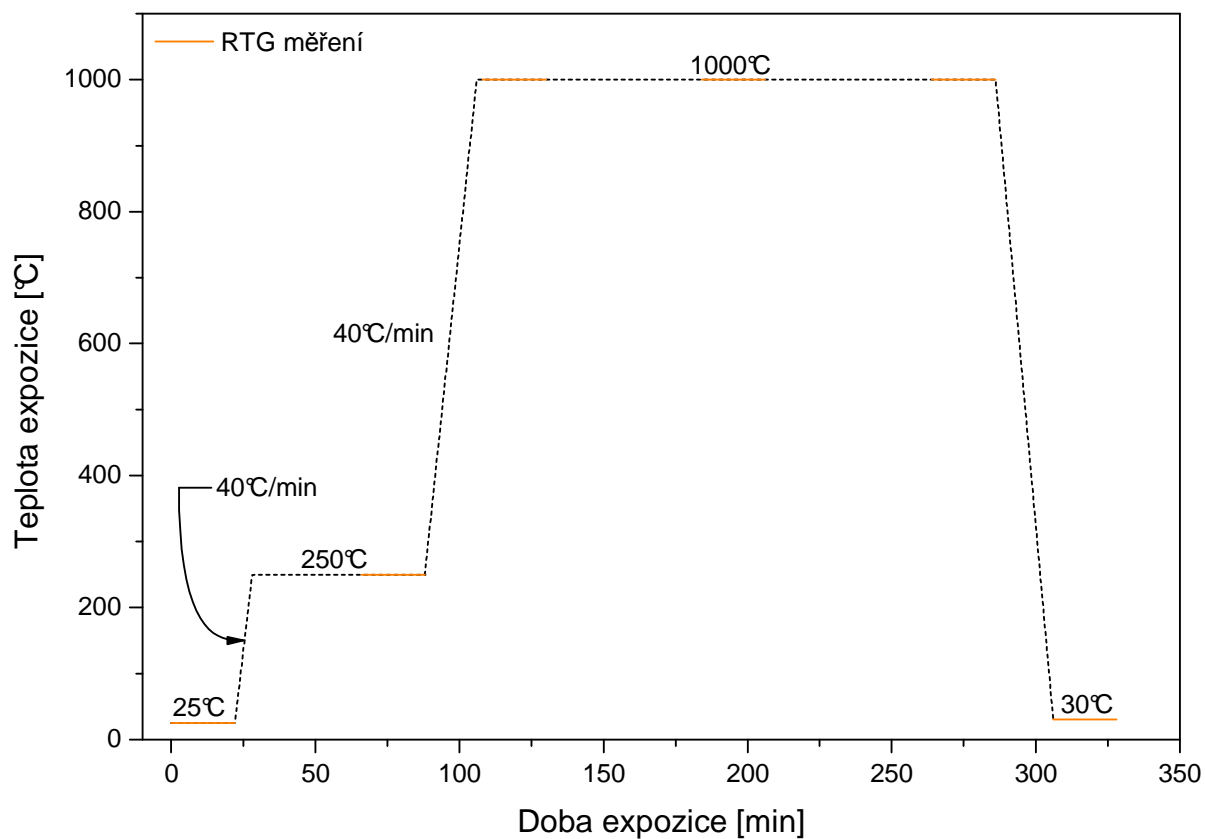


Obr. 103.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0202

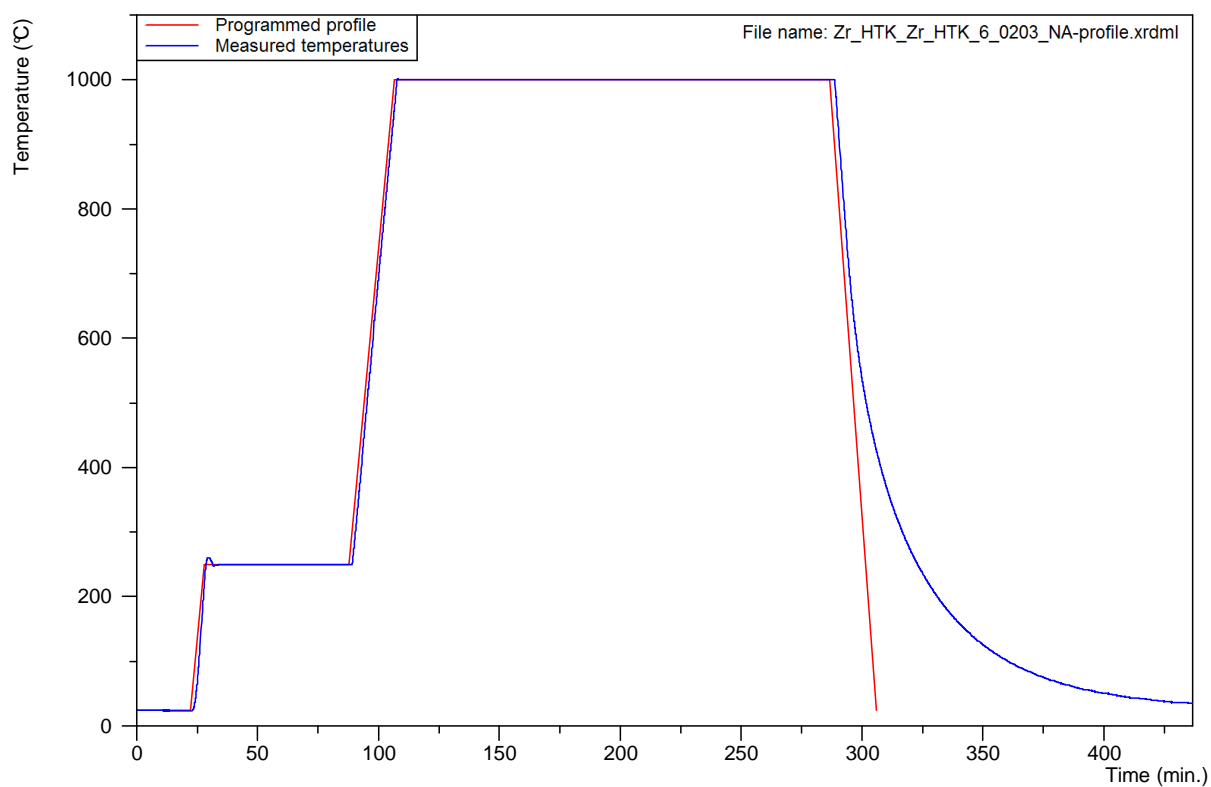


Obr. 104.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_02

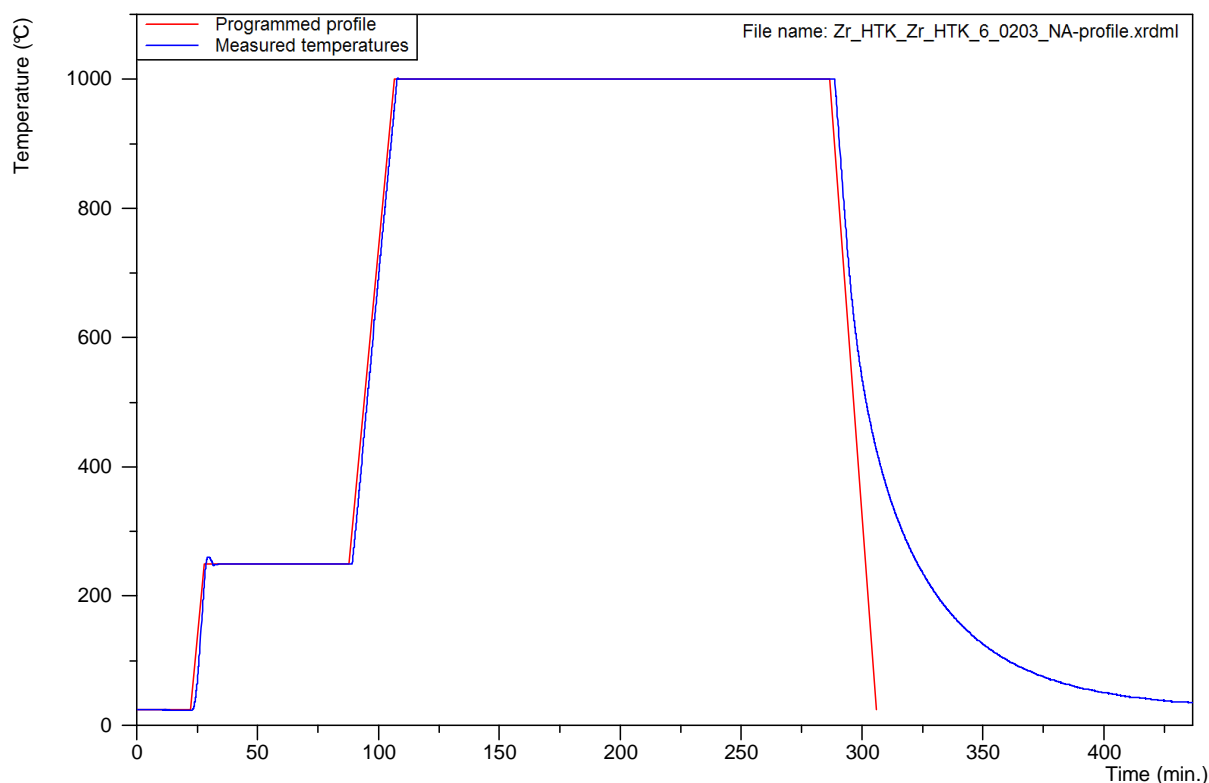




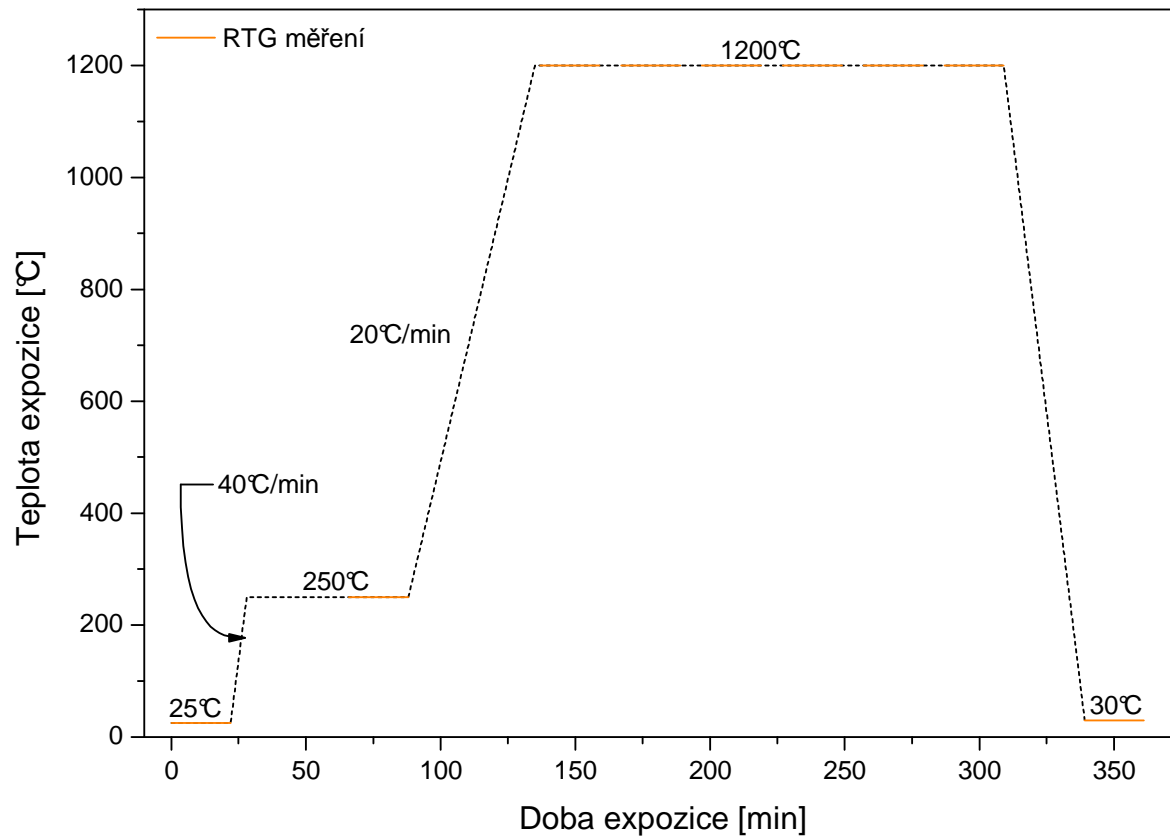
Obr. 105.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0203 a Zr\_03



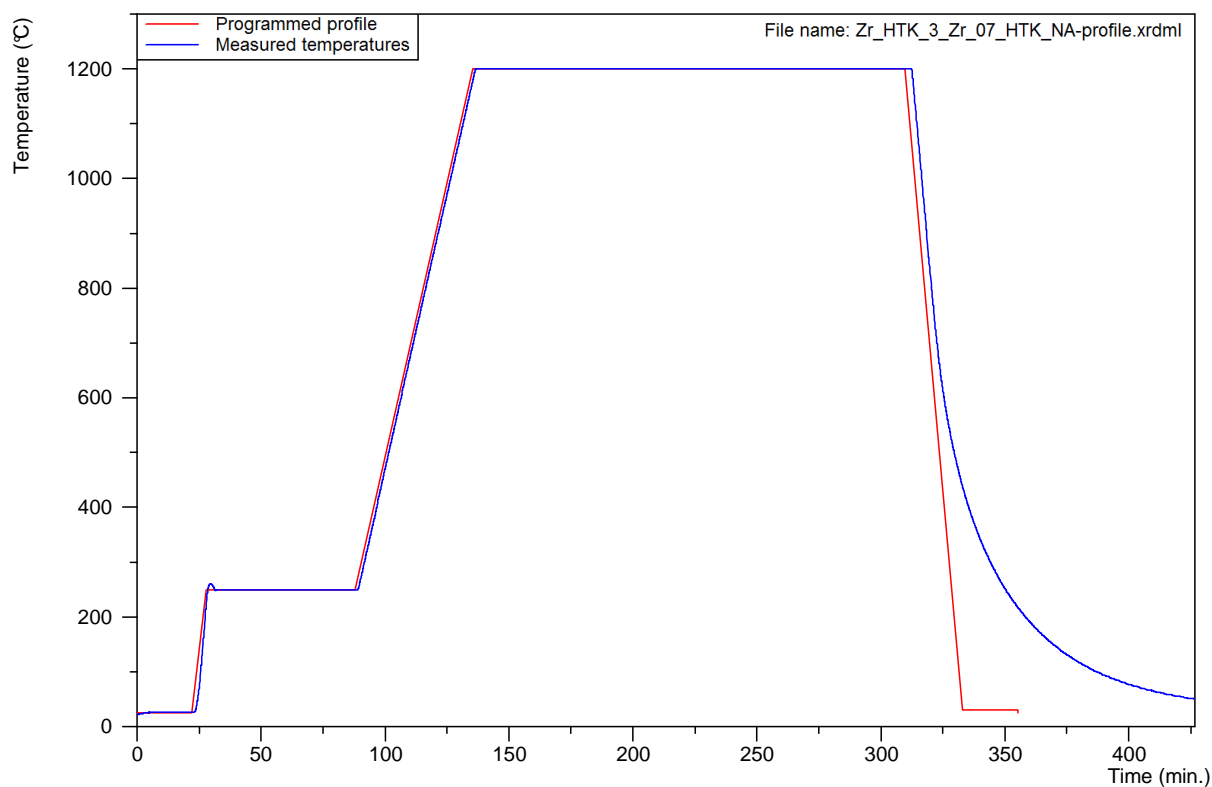
Obr. 106.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku 6\_0203



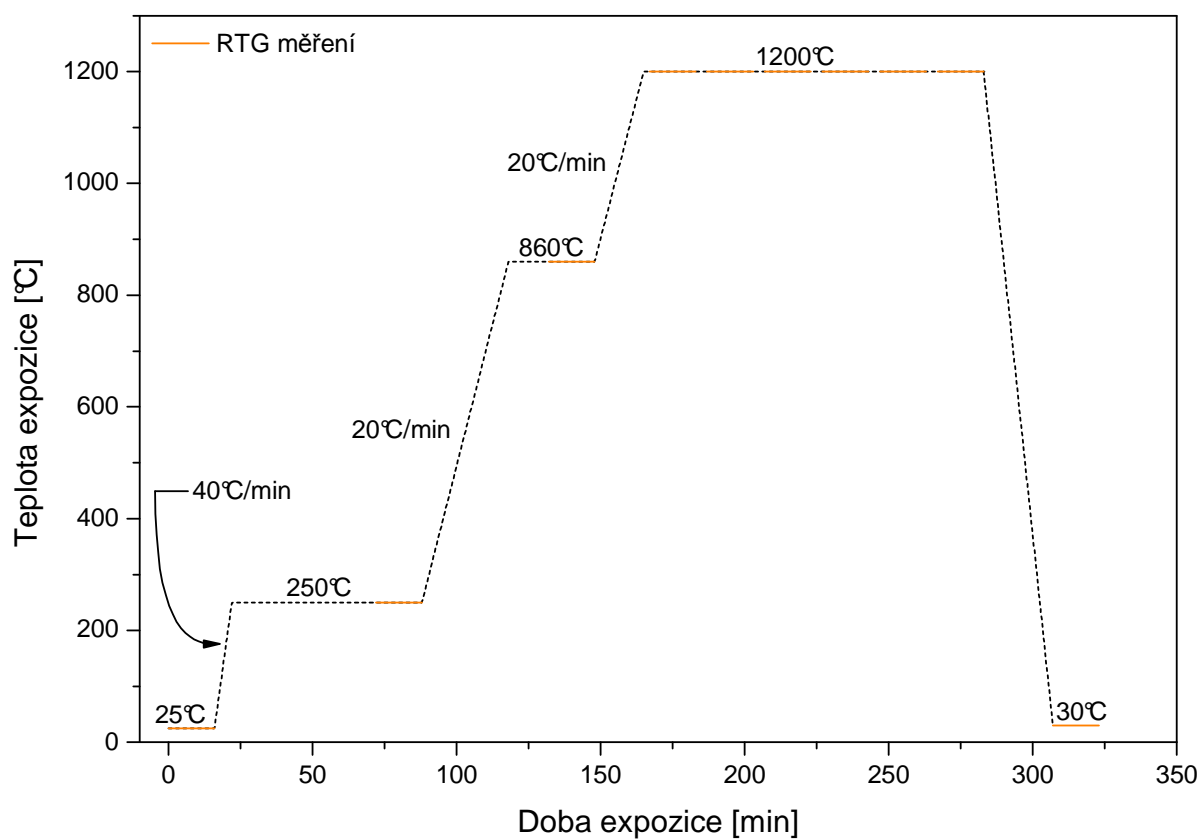
Obr. 107.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_03



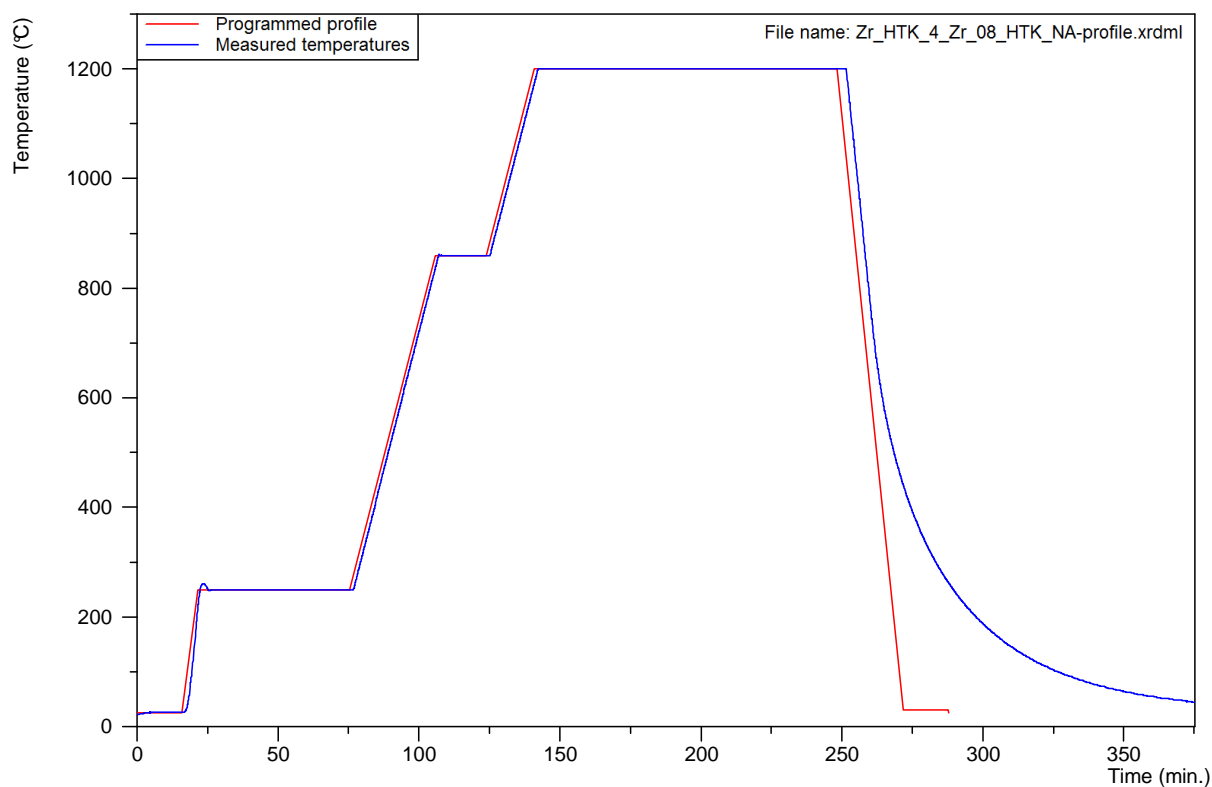
Obr. 108.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_07



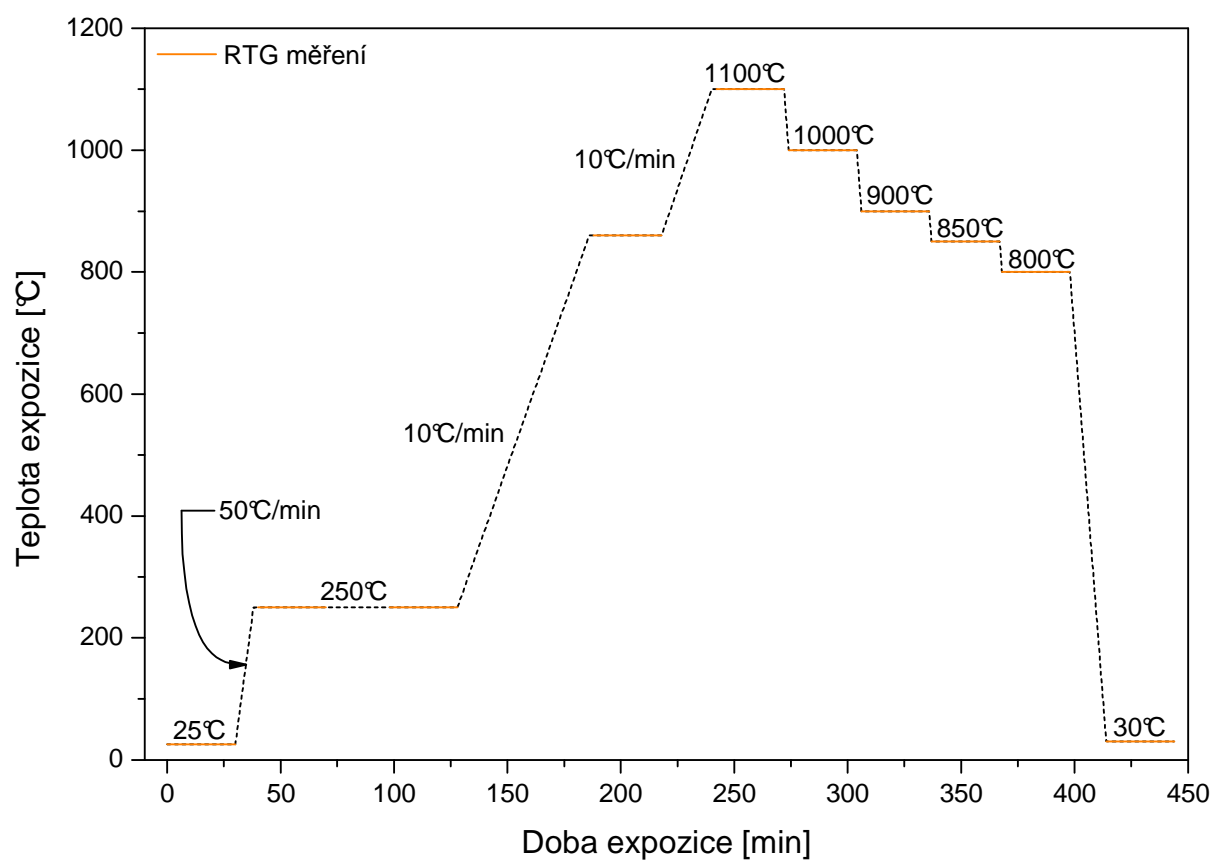
Obr. 109.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_07



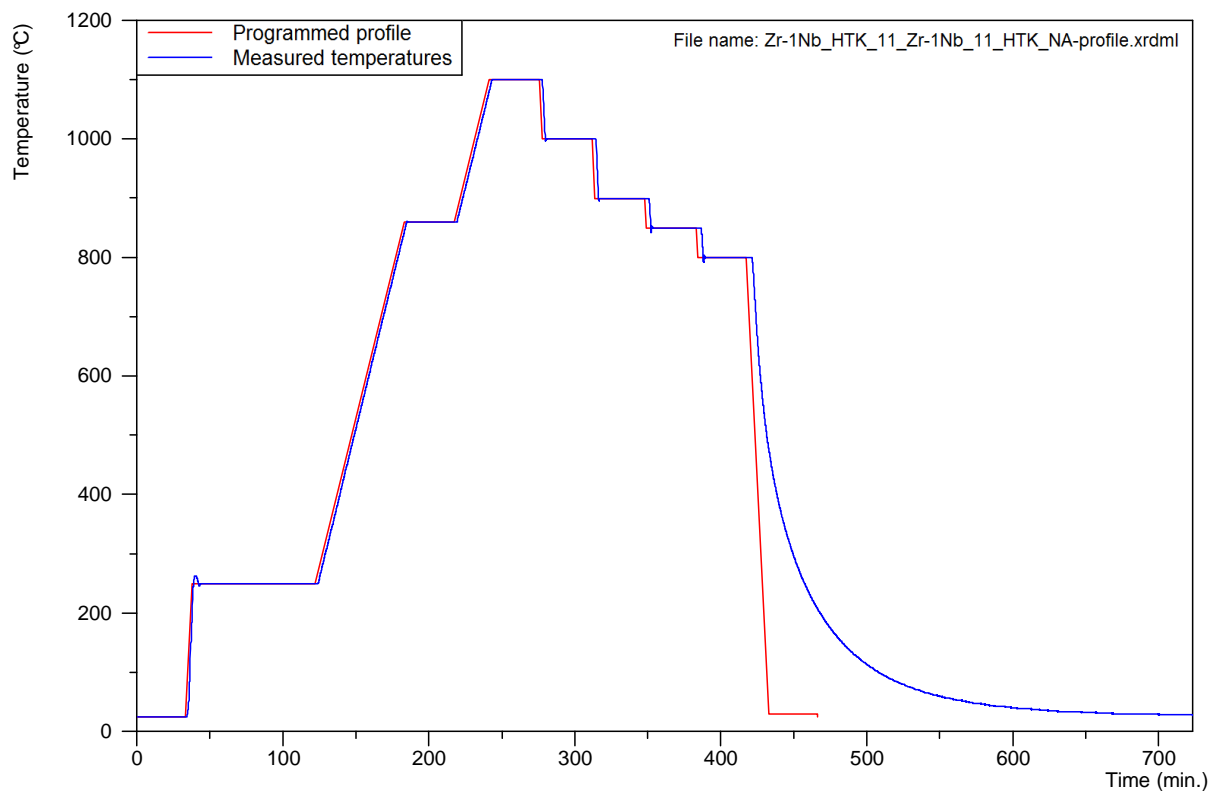
Obr. 110.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_08



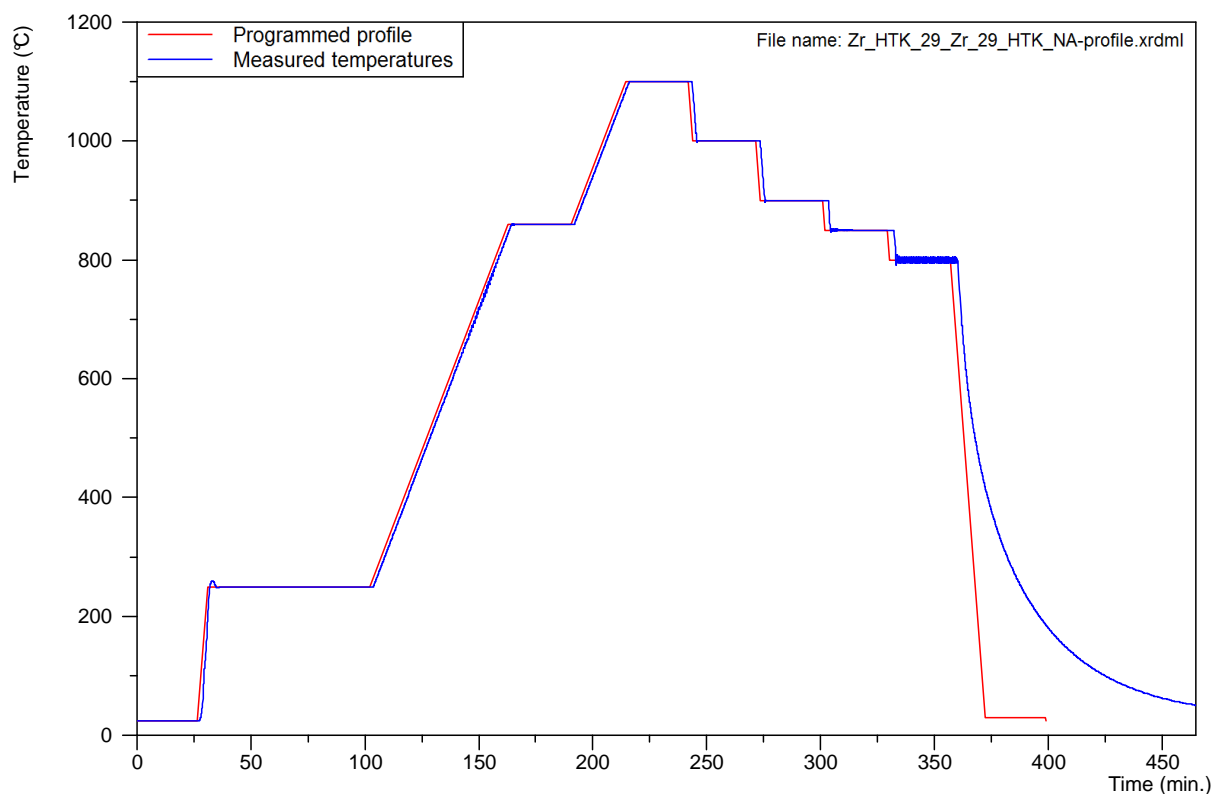
Obr. 111.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_08



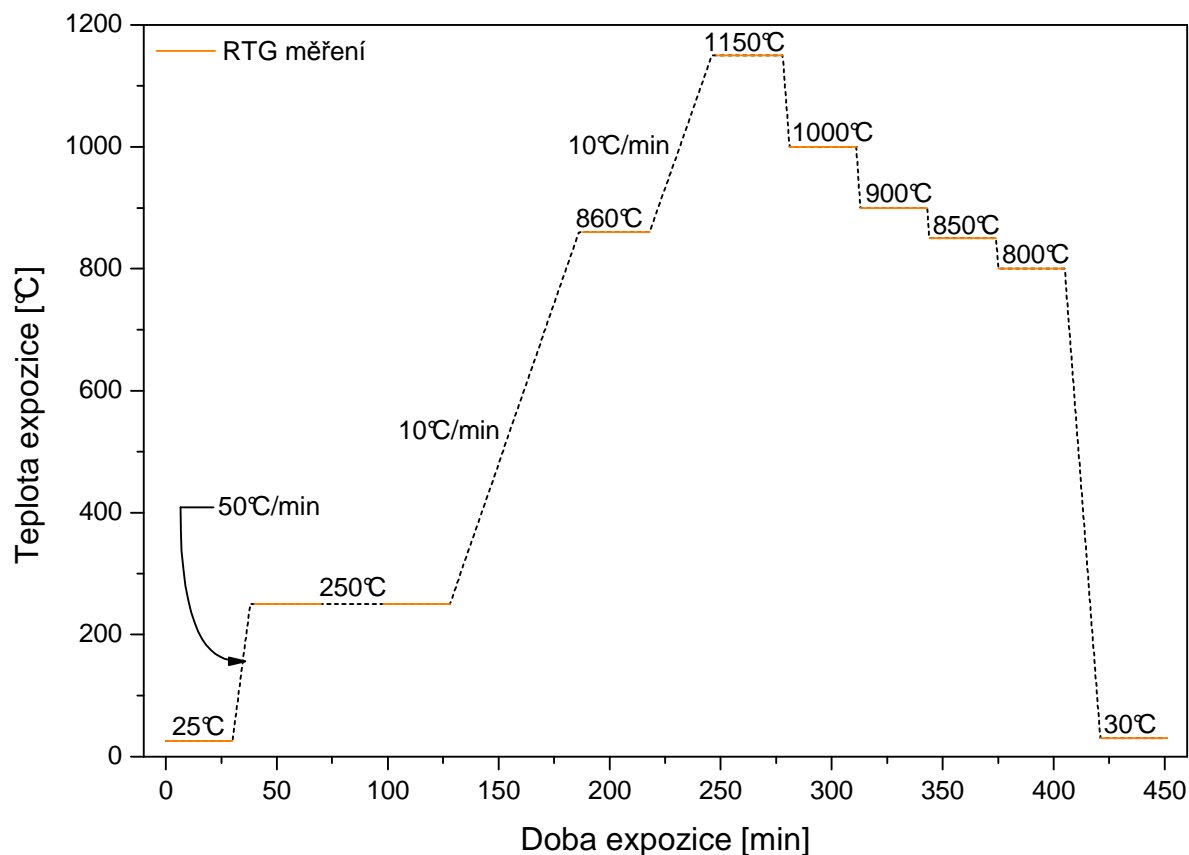
Obr. 112.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb\_11 a Zr\_29



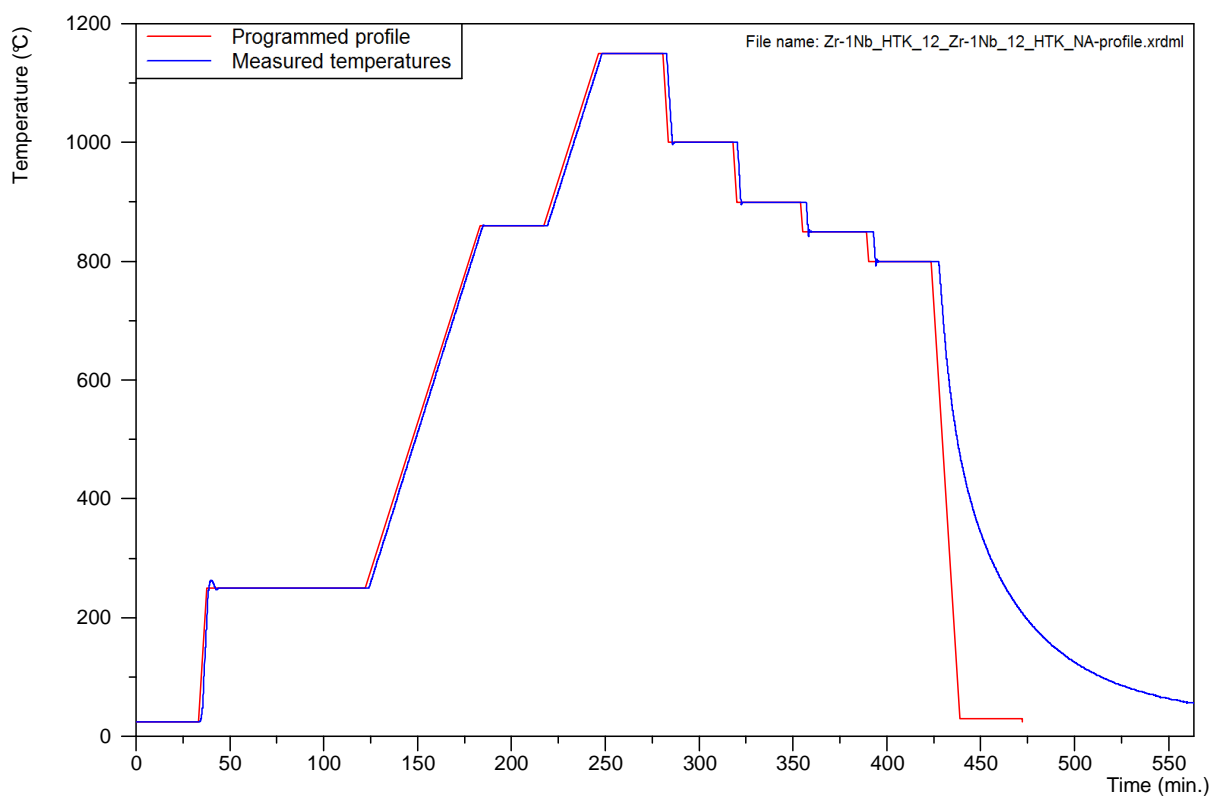
Obr. 113.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb\_11



Obr. 114.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_29



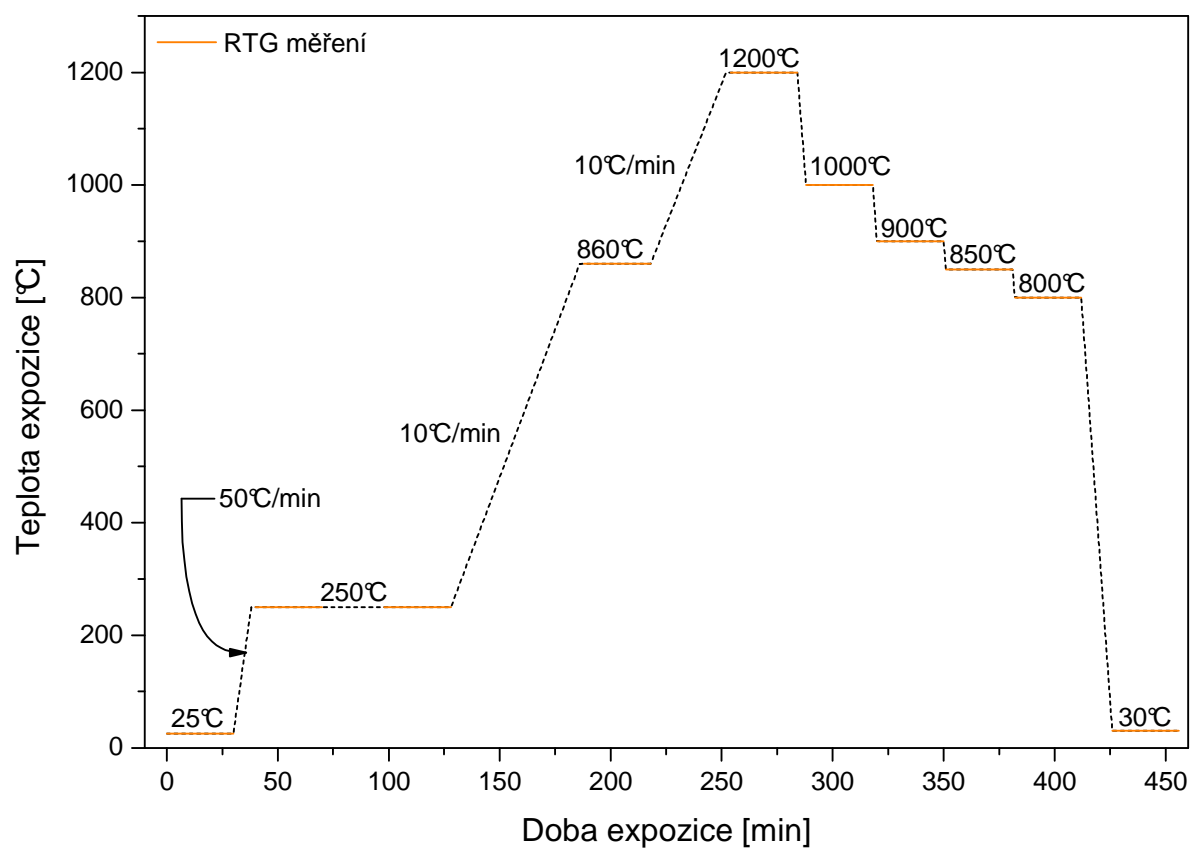
Obr. 115.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb<sub>12</sub> a Zr<sub>32</sub>



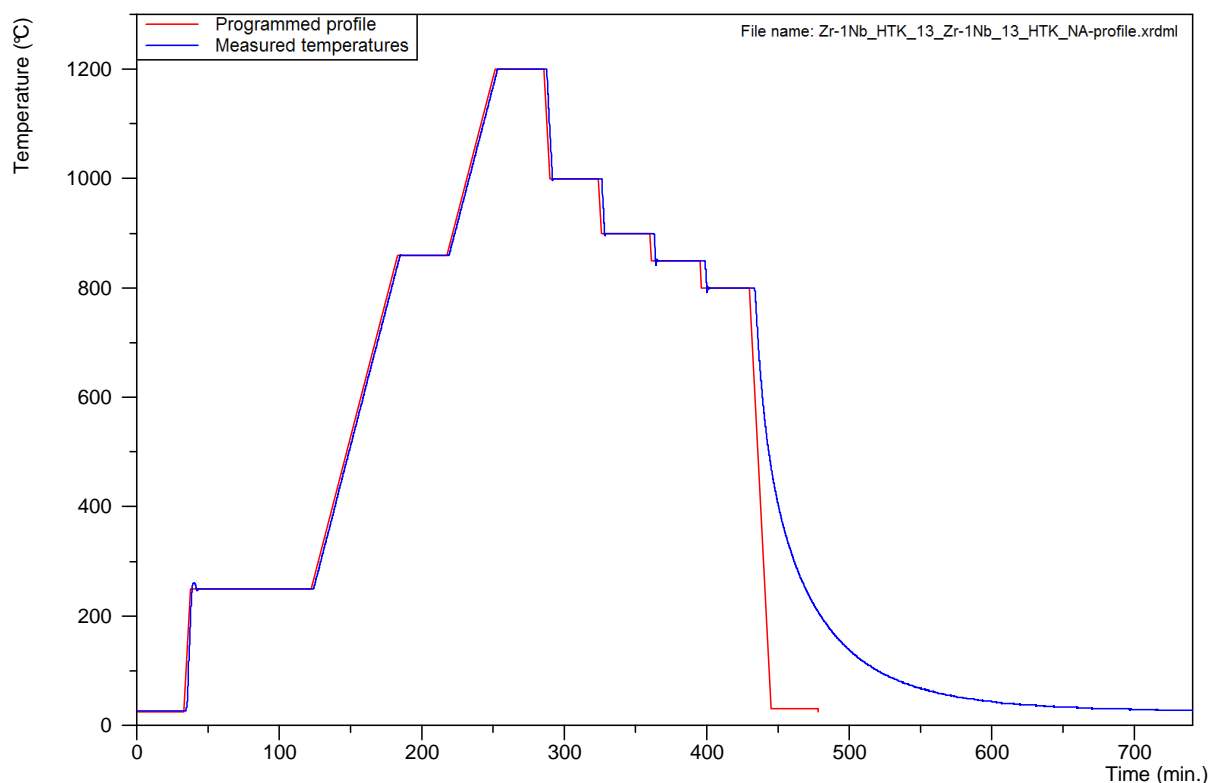
Obr. 116.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb<sub>12</sub>



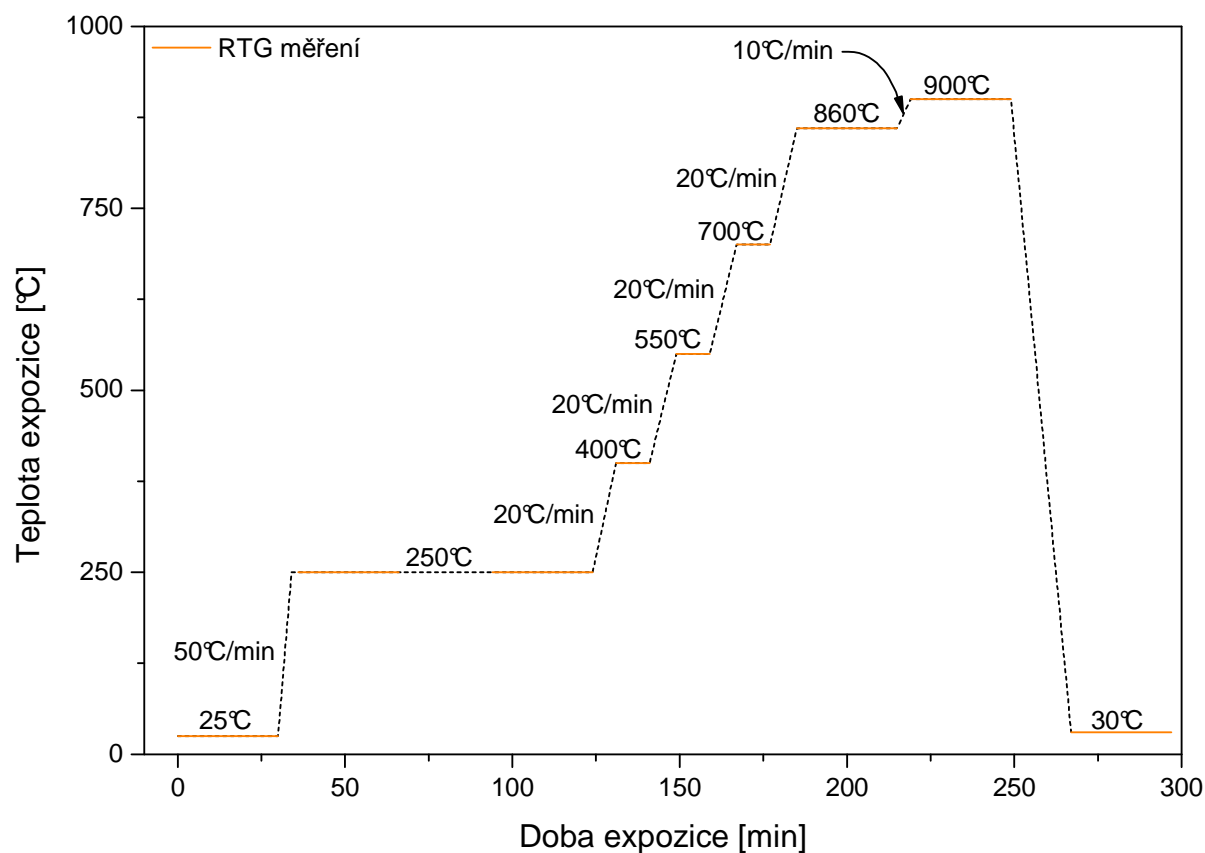
Obr. 117.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr\_32



Obr. 118.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb\_13



Obr. 119.: Naprogramovaný a skutečný průběh ohřevu a ochlazování vzorku Zr-1Nb\_13



Obr. 120.: Teoretický průběh ohřevu a ochlazování vzorků Zr-1Nb\_14 a Zr\_36