



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Plazmové modifikace povrchu exponovaných dílů jaderné
elektrárny**

**Plasma modification surface of the exposed parts of nuclear
power plants**

Liberec 2013

Martin Horák

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 3911R018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Plazmové modifikace povrchu exponovaných dílů jaderné
elektrárny**

**Plasma modification surface of the exposed parts of nuclear
power plants**

KMT – B – 203

Martin Horák

Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Konzultant: Ing. Damian Batory, Ph.D.

Počet stran: 74
Počet tabulek: 21
Počet obrázků: 35
Počet příloh: 13

24. 5. 2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Martin HORÁK
studijní program	B 2341 Strojírenství
obor	3911R018 Materiály a technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Šb, o vysokých školách se Vám určuje bakalářská práce na téma:

Plazmové modifikace povrchu exponovaných dílů jaderné elektrárny

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle bakalářské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou tvorby tenkých vrstev.
2. Navrhněte vhodné plazmaticky vytvořené vrstvy na pokrytí radiačně exponovaných dílů jaderné elektrárny.
3. Proveďte experimentální ověření tepelné odolnosti systému substrát - vrstva.
4. Diskutujte dosažené výsledky a formulujte závěry.



Forma zpracování bakalářské práce:

- průvodní zpráva v rozsahu 25 - 40 stran
- přílohy

Seznam literatury (uveďte doporučenou odbornou literaturu):

1. Musil J., Vlček J., Baroch P., Magnetron discharges for thin films plasma processing (2006) Oxford ISBN 0-08-044496-2.
2. Musil J.: Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering (2006) New York ISBN 0-387-25642-3.
3. Sedláček V.: Povrchy a povlaky kovů, Ediční středisko ČVUT, Praha 6, Žitná 4, 1992.
4. Daďourek K.: Vybrané technologie povrchových úprav, skripta, Liberec 2007.
5. Musil J., Vyskočil J.: Tenké vrstvy nitridu titanu, ČSAV studie 1989, Academia nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1989.
6. Rother B., Vetter J.: Plasma – beschichtungsverfahren und hartstoffsichten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Damian Batory, Ph.D.



prof. Ing. Petr LOUDA, CSc.
vedoucí katedry

doc. Ing. Miroslav MALÝ, CSc.
děkan

V Liberci dne 30.10.2012

Platnost zadání bakalářské práce je 15 měsíců od výše uvedeného data (v uvedeném lhůtě je třeba podat přihlášku ke SZZ). Termíny odevzdání bakalářské práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra materiálu

Studentská 2, 461 17 Liberec

ANOTACE

Bakalář:	Martin Horák
Studijní program:	B2341 Strojírenství
Studijní obor:	3911R018 Materiály a technologie
Zaměření:	Materiálové inženýrství

Téma práce:

Plazmové modifikace povrchu exponovaných dílů jaderné elektrárny

Plasma modification surface of the exposed parts of nuclear power plants

Číslo bakalářské práce:	KMT – B – 203
Vedoucí bakalářské práce:	prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Konzultant bakalářské práce:	Ing. Damian Batory, Ph.D.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou plazmových modifikací povrchů exponovaných dílů plánovaných jaderných elektráren. Teoretická část se zabývá rozdělením jaderných reaktorů současných a budoucích a také přehled vysokoteplotních slitin, které by mohly být v praxi využity pro tyto účely. V rešerši jsou popsány zvolené vysokoteplotní vrstvy, které se pomocí plazmových modifikací povrchů mohou nanášet. Praktická část obsahuje výzkum a výsledky experimentů, které ověřily odolnost a charakteristické vlastnosti vrstev v závislosti na tepelném ovlivnění.

KLÍČOVÁ SLOVA: jaderný reaktor, vysokoteplotní vrstvy, adheze, nanotvrdost

ABSTRACT

This thesis follows up the problems of plasma modification surfaces of exposed parts nuclear power plants in the future. The theoretical part deals with division of present or future nuclear reactors and also a view of high temperatures alloys which could be utilized in practice for these nuclear energies. In the research are written elected the high-temperatures coatings which can be deposited of plasma modification surfaces. The practical part contains a research and results of experiments which checked out an immunity and characteristic qualities of coatings in a dependence of thermal interference.

KEY WORDS: nuclear reactor, high-temperature coatings, adhesion, nanohardness

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat prof. Ing. Petrovi Loudovi, CSc. za odborné vedení a cenné pokyny k bakalářské práci. Děkuji Ing. Mateuszovi Fijalkowskému, Ph.D., Ing. Zbigniewu Rožkovi, Ph.D., Ing. Davidovi Pospíšilovi, Ing. Pavlu Kejzlarovi a Ing. Lukáši Voleskému za výpomoc a cenné poznatky při pokusech. Mé poděkování patří doc. Ing. Karlovi Dad'ourkovi, CSc. a Ing. Damianovi Batorymu, Ph.D. za konzultace v průběhu bakalářské práce. Rád bych poděkoval Ing. Totce Bakalové, Ph.D. za veškerý čas a všestrannou pomoc při realizaci této práce.

Seznam použitých symbolů a zkratek

GCR	<i>ang. Gas Cooled Reactor</i>	Plynem chlazený reaktor
PWR	<i>ang. Pressurized Water Reactor</i>	Tlakovodní reaktor
VVER	<i>rus. Vodo-Vodjanov Energetičeskij Reaktor</i>	Tlakovodní reaktor
BWR	<i>ang. Boiling Water Reactor</i>	Varný reaktor
CANDU	<i>ang. CANada Deuterium Uranium</i>	Kanadský těžkovodní uranový reaktor
AGR	<i>ang. Advanced Gas Reactor</i>	Pokročilý plynový reaktor
RBMK	<i>rus. Reaktor Bolšoj Moščnosti Kanalnyj vodou</i>	Grafitový reaktor chlazený vodou
FBR	<i>ang. Fast Breeder Reactor</i>	Rychlý množivý reaktor
EPR	<i>ang. European Pressurized Reactor</i>	Evropský tlakovodní reaktor
ESBWR	<i>ang. Economic Simplified Boiling Water Reactor</i>	Ekonomický zjednodušený varný reaktor
GIF	<i>ang. Generation IV International Forum</i>	Mezinárodní fórum generace IV
GFR	<i>ang. Gas-Cooled Fast Reactor</i>	Plynem chlazený rychlý reaktor
LFR	<i>ang. Lead-Cooled Fast Reactor</i>	Olovem chlazený rychlý reaktor
MSR	<i>ang. Molten Salt Reactor</i>	Tekutými solemi chlazený reaktor
SFR	<i>ang. Sodium Fast Reactor</i>	Sodíkem chlazený rychlý reaktor
SCWR	<i>ang. Super Critical Water Reactor</i>	Superkritický lehkovodní reaktor
VHTR	<i>ang. Very High Temperature Reactor</i>	Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor
CVD	<i>ang. Chemical Vapor Deposition</i>	Chemická depozice z par

PVD	<i>ang. Physical Vapor Deposition</i>	Fyzikální depozice z par
PACVD	<i>ang. Plasma Assisted CVD</i>	Chemická depozice z par podporovaná plazmou
RF	<i>ang. Radio Frequency</i>	Rádiová frekvence
MS	<i>ang. Magnetron Sputtering</i>	Magnetronové naprašování
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscope</i>	Skenovací elektronový mikroskop
TO		Tepelné ovlivnění

OBSAH:

1. ÚVOD	12
2. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA JADERNÝCH REAKTORŮ	13
2.1 Generace I	14
2.2 Generace II	14
2.3 Generace III	15
2.4 Generace III +	15
2.5 Generace IV	16
2.5.1 Plynem chlazený rychlý reaktor GFR (Gas-Cooled Fast Reactors)	18
2.5.2 Olovo - bismutem chlazený reaktor LFR (Lead-Cooled Fast Reactors)	19
2.5.3 Tekutými solemi chlazený rychlý reaktor MSR (Molten Salt Reactors)	21
2.5.4 Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR (Sodium-Cooled Fast Reactors)	22
2.5.5 Superkritický lehkovodní reaktor SCWR (Super Critical Water Reactors)	24
2.5.6 Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR (Very High Temperature Reactors)	26
3. VYSOKOTEPLITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI Ni A Ti SLITIN	28
3.1 Vysokoteplotní niklové slitiny	28
3.1.1 Žárovzdorné slitiny niklu	28
3.1.2 Žárupevné slitiny niklu	29
3.2 Slitiny na bázi titanu	30
3.2.1 Titanová intermetalika	31
3.2.1.1 Slitiny Ti-Al	32
3.2.1.1.1 Intermetalikum TiAl	33
3.2.1.1.2 Intermetalikum Ti ₃ Al	33
4. PLAZMOVÁ MODIFIKACE POVRCHU A VYSOKOTEPLITNÍ VRSTVY ...	34
4.1 Metoda CVD	35
4.2 Metoda PVD	37
4.2.1 Napařování	38
4.2.1.1 Napařování elektrickým obloukem	39
4.2.1.2 Napařování svazkem elektronů	39

4.2.1.3 Napařování laserem	39
4.2.2 Naprašování	40
4.2.2.1 Naprašování doutnavým výbojem rovinné diody.....	40
4.2.2.2 Magnetronové naprašování	40
4.2.2.3 Radiofrekvenční naprašování	41
4.2.2.4 Naprašování iontovým paprskem	41
4.2.3 Iontová implantace	42
4.3 Metoda PACVD	43
4.3.1 Metoda RF PACVD/MS	43
4.4 Vysokoteplotní vrstvy.....	44
4.4.1 Vysokoteplotní vrstvy na bázi ZrO_2	45
4.4.2 Vysokoteplotní vrstvy na bázi Si_3N_4	45
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47
5.1 Příprava vzorků	47
5.2 Zkoumání struktury povrchu tenkých vrstev	49
5.3 Analýza vnitřní struktury, prvkového složení a tloušťky tenkých vrstev	54
5.4 Měření adheze	62
5.5 Měření nanotvrdosti.....	65
5.6 Tepelné ovlivnění vzorků	67
6. DISKUSE A HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	69
7. ZÁVĚR	71
8. LITERATURA	72

1. ÚVOD

V současné době je téměř nepředstavitelný život bez elektrické energie, která je využívána pro každodenní činnost moderní vyspělé civilizace. Zvyšuje se spotřeba a nároky na výrobu elektřiny po celém světě. Podle odborníků zabývající se životním prostředím a energetikou je podstatné v nejbližší budoucnosti snížit emise oxidu uhličitého minimálně o 80% při třikrát větší spotřebě energie. Nutností je posuzovat a porovnávat různé druhy výroby elektrické energie z hlediska ekonomiky, účinnosti, bezpečnosti, spolehlivosti a dalších aspektů, které jsou rozhodující pro správnou volbu technologie výroby.

Jednou z možností výroby elektrické energie je za pomoci řetězového štěpení jader těžkých prvků v jaderných elektrárnách, především uranu, při kterém vzniká v jaderném reaktoru obrovské množství energie ve formě tepla. Jeden kilogramu uranu nahradí 3000 tun černého uhlí. Tento proces má své další velké výhody oproti získávání elektřiny z tepelných elektráren, například nezatěžuje životní prostředí skleníkovými plyny, které ovlivňují klimatologické podmínky života na Zemi. Podíl ozáření průměrného jedince vlivem jaderného palivového cyklu činí 0,006% mSv/rok ze všech zdrojů záření, což je velmi zanedbatelná dávka [1].

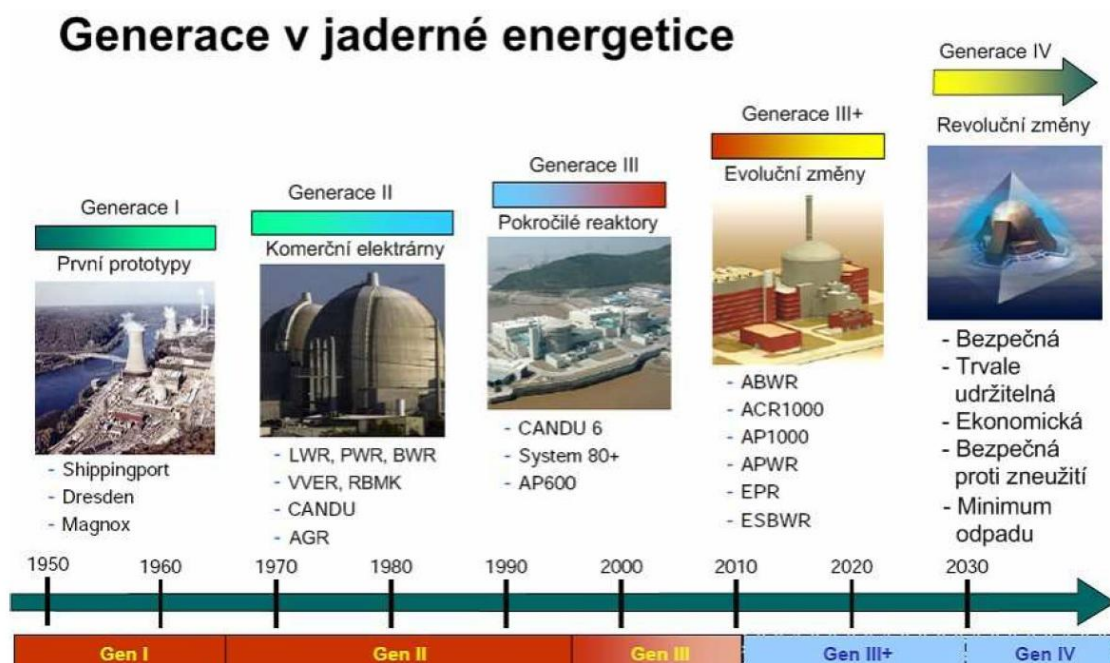
Bezpečnost a spolehlivost je na nejvyšší úrovni díky nejmodernějším systémům řízení a ochrany před havárií. Jaderného paliva se spotřebuje zanedbatelné množství oproti milionům tunám hnědého uhlí v tepelných elektrárnách, s tím souvisí i mnohem méně odpadu z jaderných elektráren. Fosilní paliva, která vyrábí dosud nejvíce energie na světě v tepelných elektrárnách, by se měla na některých místech vyčerpat ještě do konce 21. století. Lidstvo prozatím nezná lepší způsob výroby elektrické energie, který by dokázal vyrobit více energie s ohledem na bezpečnost, životní prostředí a dosažení nižších nákladů na provoz.

Aby se docílilo co nejefektivnější výroby elektrické energie, je zapotřebí modifikovat nejen jednotlivé komponenty jaderné elektrárny, na které jsou kladeny mnohem větší nároky, ale i změnit princip výroby energie z jádra. Proto se od počátku stavby první jaderné elektrárny, spadající do poloviny 20. století, změnila konstrukce a princip jaderné elektrárny takřka od základu. Dle konstrukce rozlišujeme jednotlivé generace a vývoj jaderného reaktoru.

2. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA JADERNÝCH REAKTORŮ

Každá jaderná elektrárna se v konstrukci o více či méně zařízení liší. Co však spojuje dohromady všechny atomové elektrárny je zařízení, ve kterém probíhá štěpení těžkých jader. Tato hlavní část, kde se uvolňuje obrovské množství energie měnící se na teplo, se nazývá jaderný reaktor. Uskutečňuje se zde kontrolovaná štěpná řetězová reakce. Reaktor se skládá z aktivní zóny, jaderného paliva a moderátoru. Aktivní zóna je oblast reaktoru, ve které probíhá štěpení. Jaderné palivo slouží k samotnému štěpení těžkých jader izotopů (nejčastěji U^{235} a Pu^{239}). Moderátor plní funkci snižování kinetické energie neutronu vybuzených při štěpné reakci.

Jaderné reaktory můžeme dělit dle několika hledisek (viz obr. 1), například podle generace (I až IV), chlazení (vodou nebo plynem) a moderování neutronů (vodou, grafitem nebo bez moderování) aj. [2]



Obr. 1 Generace reaktorů v jaderné energetice [6]

2.1 Generace I

Mezi průkopníky jaderné energetiky patří jaderné reaktory generace I, které byly postaveny k ověření, zda mohou být vůbec použity k výrobě elektrické energie. Dnes již žádný z nich nefunguje. Jednalo se o reaktory s grafitovým moderátorem, chlazené oxidem uhličitým a používající jako palivo přírodní uran bez obohacení. Patří sem jaderný reaktor Magnox GCR (Gas Cooled Reactor), jehož energii využívaly v první řadě ve Velké Británii a Francii. [3]

2.2 Generace II

V současnosti nejvíce energie z jádra vyrábí jaderné reaktory generace II, které navazují na své předchůdce. Mezi nejrozšířenější patří lehkovodní tlakové jaderné reaktory značené v západní Evropě PWR (Pressurized Water Reactor) nebo VVER (Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor) v zemích východní Evropy. Jedná se o reaktor moderovaný a chlazený obyčejnou vodou, který jako palivo používá oxid uraničitý UO_2 . Voda o vysoké teplotě (cca 320 °C) je přivedena do parogenerátoru, kde předává teplo vodě v sekundárním okruhu za vzniku páry, která pohání turbínu s generátorem elektrického proudu. Tento typ reaktoru je úspěšně používán také u nás v jaderných elektrárnách Dukovany a Temelín. V Dukovanech jsou v provozu čtyři reaktory a v Temelíně reaktory dva. Do kategorie reaktorů generace II patří lehkovodní varné reaktory BWR (Boiling Water Reactor), které jsou co do počtu využití hned na druhém místě. Rozdíl oproti VVER je ve vzniku páry, která vzniká přímo v tlakové nádobě reaktoru. Elektrárny s reaktory BWR jsou tzv. jednookruhové. Radioaktivní pára zbavená vlhkosti pak proudí na turbínu s generátorem elektrického proudu. Jsou využívány například v USA, Japonsku a Švédsku. Všechny deset jaderných reaktorů v japonské elektrárně Fukušima bylo typu BWR, kterou v březnu roku 2011 postihlo silné zemětřesení a vlna tsunami, jež způsobila výpadek v dochlazení reaktorů a výbuch na dvou blocích, který zničil ocelovou konstrukci střechy. Mezi další typy jaderných reaktorů generace II patří těžkovodní reaktory CANDU (CANada Deuterium Uranium) sloužící hlavně v Kanadě, grafitové reaktory AGR (Advanced Gas Cooled) chlazené oxidem uhličitým vyvinuté ve Velké Británii nebo grafitové reaktory RBMK (Reaktor Bolšoj Moščnosti Kanalnyj vodou) chlazené obyčejnou vodou. U tohoto reaktoru hrozí

nebezpečí v případě, když se z něj začne vyvážet voda. Jaderná reakce se o mnoho zrychlí z důvodu grafitového moderátoru, reaktor se začne přehřívat a stane se nestabilním. Dne 26. 4. 1986 došlo k přehřátí jaderného reaktoru RBMK v černobylské elektrárně a vlivem lidského selhání k největší jaderné havárii v historii jaderné energetiky. [3, 4 a 5]

2.3 Generace III

Následuje další kategorie pokročilých reaktorů a to generace III. Jaderné reaktory zařazené do této skupiny navazují na své předchůdce, avšak jsou koncipovány s vyšší bezpečností a lepšími užitkovými vlastnostmi. Zajišťují vyšší účinnost elektrárny, jejíž výstupní teplota chladicího média se pohybuje okolo 500°C až 600°C (teplota na výstupu chladicího média běžně dosahuje u reaktorů generace II do 320°C). Další základní výhodou oproti starším reaktorům je delší životnost, jednodušší konstrukce, intenzivnější využití paliva a prodloužená doba mezi výměnami. Do generace III patří například Kanadou vylepšený jaderný reaktor CANDU 6, který byl úspěšně uveden do provozu v Kanadě a Rumunsku. Rychlý množivý reaktor FBR (Fast Breeder Reactor) na jehož vývoji nejintenzivněji pracují ve Francii. [3, 4 a 5]

2.4 Generace III +

Mezi generací III a III + není dána pevná hranice. Na vyšší úroveň generace III + se řadí reaktory, které mají vylepšené prvky pasivní bezpečnosti a nižší ekonomické kritérium. Systémy vysoce eliminují možnost lidské chyby a havarijním situacím zabraňují na základě přírodních zákonů, které se dějí automaticky. Založeny jsou na gravitaci, přirozeném proudění, odolnosti proti tlakům nebo teplotám. Podstatnou výhodou je využití jaderného odpadu z přepracovacího závodu. Kontejnment včetně konstrukce budov zajišťuje odolnost proti pádu letadla a dalším vnějším nepříznivým vlivům. Reaktory postavené do roku 2030 by měly být této generace. Tlakovodní reaktor typu EPR (European Pressurized Reactor) odpovídající generaci III+ se staví na území Finska, Francie a Číny. Celý primární okruh je navíc zabezpečen dvoudílným betonovým kontejnmentem dimenzovaným i pro případ největší možné havárie – roztavení aktivní zóny. Americký reaktor AP1000 vychází ze svého předchůdce AP600

(generace III) doplněn o systémy zvyšující bezpečnost provozu. Jedním z nich je tepelný výměník zapojený v každé smyčce primárního okruhu, který dokáže v případě havárie aktivní zóny nebo poškození tlakového okruhu bezpečně odvádět teplo. Jaderné uspořádání kanadského těžkovodního reaktoru CANDU ACR 1000 navazuje na svého předchůdce CANDU 6. Byly zde doplněny dva bezpečnostní okruhy připravené, v případě nouze, rychle zastavit provoz reaktoru a do dvou vteřin snížit tepelný výkon reaktoru o 90%. V Japonsku navrhli technici lehkovodní tlakový reaktor ESBWR (Economic Simplified Boiling Water Reactor), který funguje na způsobu přirozené cirkulace teplotnosné látky. Okruh bez čerpadel a potrubí značně sníží celkové náklady. [3, 4 a 5]

2.5 Generace IV

Tak jako v letech minulých, kdy se vycházelo ze zkušeností s předešlými generacemi jaderných reaktorů, je snahou inženýrů a odborníků v oblasti jaderné energetiky projektovat nové značně modifikované reaktory, které nebudou pouze vyrábět elektrickou energii, ale i vedlejší využitelný produkt, jímž by měl být vodík, teplo nebo pitná voda. S vodíkem se počítá jako s perspektivním palivem využitelným v budoucnosti především v dopravě, kde by měl nahradit fosilní produkty. Dostatek pitné vody zdá se být v současnosti postačující, avšak v budoucnu při stále stoupající populaci lidstva, jeví se jako nedostačující. Výroba se může dít pouze za vysokých teplot, kterým by dnešní konstrukce jaderných reaktorů v žádném případě nemohly vzdorovat. Dále musí tato generace splňovat požadavek na zvyšování účinnosti reaktorů z hlediska využití jaderného paliva (vyhoření) a také účinnosti přeměny tepelné energie v mechanickou, resp. elektrickou, s co nejvyšším stupněm využití. Velmi důležitým aspektem, který ovlivňuje ekonomiku využití jaderných elektráren je životnost jaderného reaktoru, především pak jaderné nádoby, kterou nelze vyměnit ani renovovat. Životnost nádoby lze ovlivnit buď zmenšením ozáření stěn nádoby reaktoru neutrony, nebo kvalitou materiálu stěn nádoby. Předpokládaná životnost reaktorů IV. generace by měla dosahovat šedesáti let. Z těchto všech podmínek vyplývá, že budoucí generace IV musí být značně odlišná od dosud pracujících jaderných reaktorů.

Cíle projektu generace IV jsou zaměřeny na oblasti dlouhodobé udržitelnosti, ekonomičnosti, bezpečnosti, spolehlivosti a vyloučení zneužití jaderného materiálu (k šíření jaderných zbraní či zacházení s materiálem teroristickými organizacemi). Udržitelnost je definována jako schopnost vyhovět zvyšujícím se požadavkům nynější generace a zároveň neohrozit potřeby generací příštích. Udržitelnost vyžaduje zachování přírodních zdrojů, ochranu životního prostředí, zachování schopnosti budoucích generací uspokojit své vlastní potřeby a vyhnout se nakládání na ně přílišných břemen. Hlavní cíle udržitelnosti zahrnují lepší nakládání s radioaktivním odpadem, minimální ekologický dopad, účinné zužitkování paliva a vývoj nových energetických produktů, které posunují jadernou energetiku dále, než jen k výrobě elektřiny.

Budoucí systém musí vyhovět požadavkům kladeným na tyto oblasti a zároveň se vyvarovat závažným nedostatkům a slabinám v oblastech dalších. Do provozu bude vybrán takový systém, který splňuje hlavní kritéria a v dalších je pouze vyhovující, než systém, jež oslňuje ve větším množství hledisek výbornými přednostmi, avšak v pár bodech zcela neuspěje svými vlastnostmi.

Mezi typy chladiwa jsou zastoupeny: voda, plyn (helium, vzduch), tekutý kov (sodík, olovo) a roztavené soli. Navrženy jsou jaderné palivové cykly otevřené (vyhořelé palivo se nerecykluje) a uzavřené (vyhořelé palivo se recykluje). Elektrárny od malých útvarů až po velké monstrózní konstrukce. Ze zhruba sta možností provedení jaderného reaktoru budoucnosti bylo vybráno odborníky z Mezinárodního fóra GIF (Generation IV International Forum) šestice vážných uchazečů. Všechny typy pracují s mnohem vyššími teplotami než dnešní reaktory. Zatímco u dnešních lehkovodních reaktorů dosahuje provozní teplota maximálně 330 °C, u reaktorů nové generace se nachází v rozmezí od 510 °C až do 1000 °C při běžném provozu. Tato šestice systémů by měla být prototypově ověřena, následně průmyslově využita a testována v provozu kolem roku 2020. Komerční využití se předpokládá kolem roku 2030. Nejpokrokovější a nejvíce prozkoumány jsou prozatím prototypy SFR a VHTR. Přehled jednotlivých systémů jaderných reaktorů generace IV je v tabulce 1. [5, 6 a 7]

Tab. 1 Rozdělení reaktorových systémů IV. generace [7]

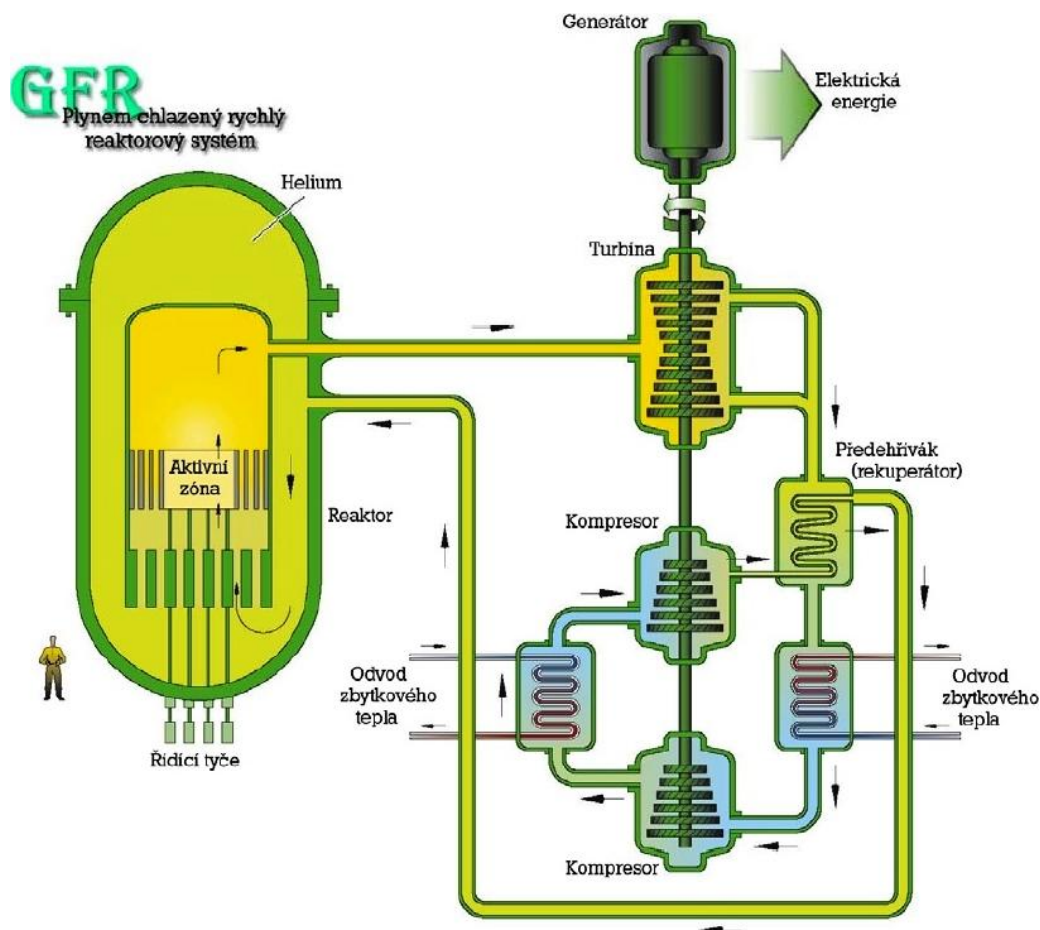
Reaktorový systém	Neutrony	Palivový oběh	Rozměr	Aplikace	Věda/Výzkum/Objevy
Plynem chlazený rychlý reaktor GFR	Rychlé	Uzavřený	Střední	Elektrina, aktinoidové hosp., H ₂	Palivo, materiály, bezpečnost
Olovo-bismutem chlazený reaktor LFR	Rychlé	Uzavřený	Malý střední velký	Elektrina, aktinoidové hosp., H ₂	Palivo, materiálová kompatibilita (Slučitelnost)
Tekutými solemi chlazený rychlý reaktor MSR	Tepelné	Uzavřený	Velký	Aktinoidové hosp., H ₂	Palivo, materiály, bezpečnost, spolehlivost
Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR	Rychlé	Uzavřený	Střední Velký	Elektrina, aktinoidové hosp.	Zdokonalení recyklace, pasivní bezpečnost, hraniční stavy
Superkritický lehkovodní reaktor SCWR	Tepelné Rychlé	Otevřený Uzavřený	Velký	Elektrina	Vysokoteplotní materiály, kompozity, keramika
Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR	Tepelné	Otevřený	Střední	Elektrina, H ₂ , odpadní teplo	Palivo, materiály, produkce vodíku

2.5.1 Plynem chlazený rychlý reaktor GFR (Gas-Cooled Fast Reactors)

Aktivní zóna tohoto typu jaderného reaktoru je chlazená plynem – heliem. Jedná se o uzavřený palivový cyklus s efektivní přeměnou a řízení paliva. Vzhledem k vysoké výstupní teplotě helia se počítá s výrobou elektřiny, vodíku a tepla. Princip spočívá v ohřátí helia v jaderném reaktoru z teploty 490 °C na teplotu 850 °C přivedené na heliovou turbínu. Elektrický výkon je spočítán na 288 MW. U reaktoru GFR (viz obr. 2) je potřeba dořešit otázky odolnosti materiálu zejména v částech okruhu, kde působí vysoké teploty. Při ojedinělých situacích odolat teplotám blízkým se 1600 °C. Jako ideální kandidát těmto teplotám snesitelných materiálů je keramika. Především karbidy SiC, ZrC, TiC, NbC a oxidy MgO, ZrO₂.

Systém GFR má dlouhodobou udržitelnost a výborné využití v řízení aktinoidů. Zařízení je smontováno přímo na území elektrárny, tudíž jsou kladeny minimální

nároky na transport částí uzavřeného palivového cyklu. Dobrou známku získal také za bezpečnost, ekonomičnost, nešíření jaderného materiálu a za odolnost komplexu. Reaktory typu GFR by měly sloužit v první řadě k výrobě elektřiny a řízení aktinoidů. [7, 8]

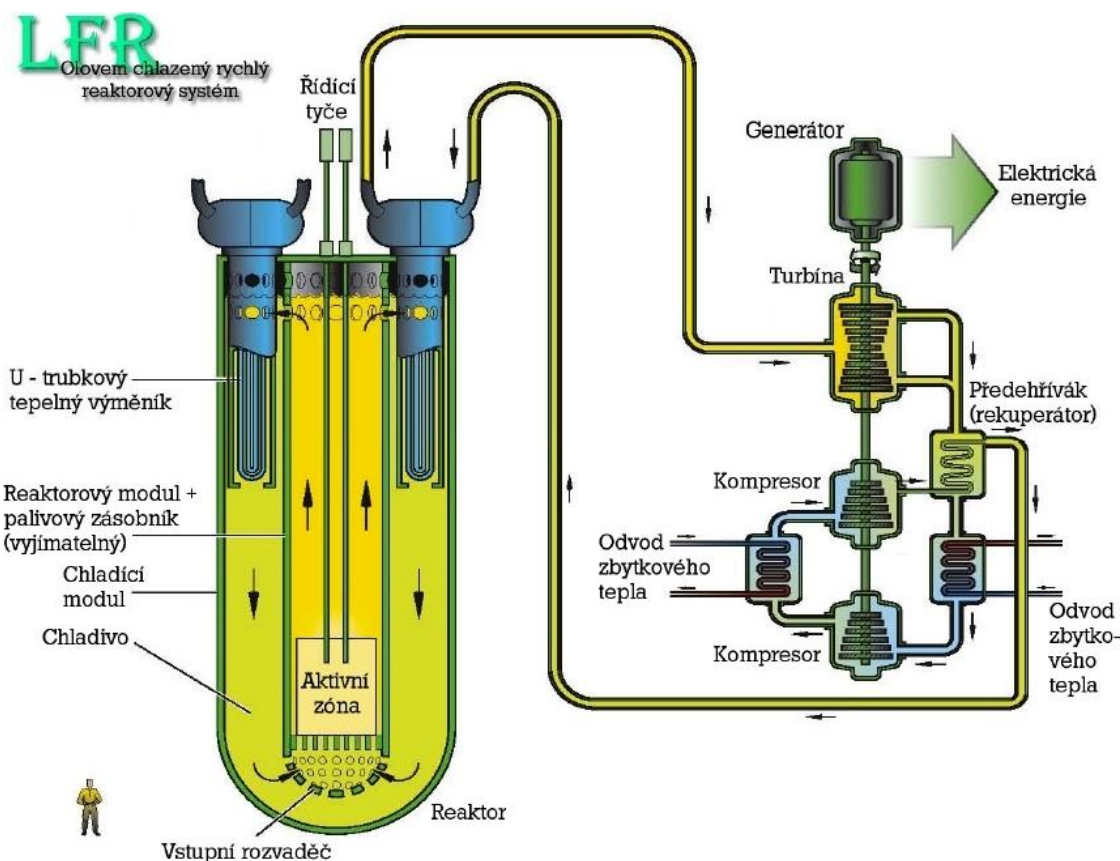


Obr. 2 Plynem chlazený rychlý reaktor GFR [7]

2.5.2 Olovo - bismutem chlazený reaktor LFR (Lead-Cooled Fast Reactors)

Druhý typ reaktoru IV. generace bude ochlazován přirozeným prouděním eutektické slitiny olovo – bismut nebo pouze olovem s výstupní teplotou okolo 550 °C. Opět se bude jednat o uzavřený palivový cyklus. S tímto druhem chladiva jsou získány zkušenosti hlavně z ruských jaderných ponorek, kde je tento proces využit. Reaktory by

se měly nabízet v několika velikostech: od malých jednotek až po velké soustavy. Nejmenší z nich budou určeny pro malé elektrické sítě a rozvojové země. Jejich životnost aktivní zóny se odhaduje na 15 - 20 let. V myšlenkách odborníků utkvěla představa tovární výroby jaderných reaktorů, která by neumožnila přístup nikomu (dokonce ani provozovateli) k jadernému palivu. Systém LFR (viz obr. 3) je určen k výrobě elektřiny.



Obr. 3 Olovo – bismutem chlazený rychlý reaktorový systém LFR [7]

Při dalším výzkumu, především vyřešení problematiky zvýšení teploty na výstupu na hodnotu 800 °C, se počítá s využitím ve vodíkovém cyklu. Elektrický výkon závisí na velikosti jaderné jednotky. Měl by však být od 50 MW pro „bateriový“ systém a do 1200 MW pro monolitické elektrárny. Zbývá také dořešit otázku týkající se použití toxického olova jako chladiwa. Vnitřek reaktoru by měl být pokryt materiálem slučitelným jednak se slitinou Pb – Bi (chladiwo), a také se směsí nitridu (palivo)

v závislosti na životnosti reaktoru. Feritická ocel pro nízkoteplotní alternativu je uspokojivá, zatímco u varianty vysokoteplotní se nabízí SiC nebo ZrN kompozity. Jedním z největších problémů zůstává vnitřní prostor reaktoru s palivem zanořený tekutým chladivem.

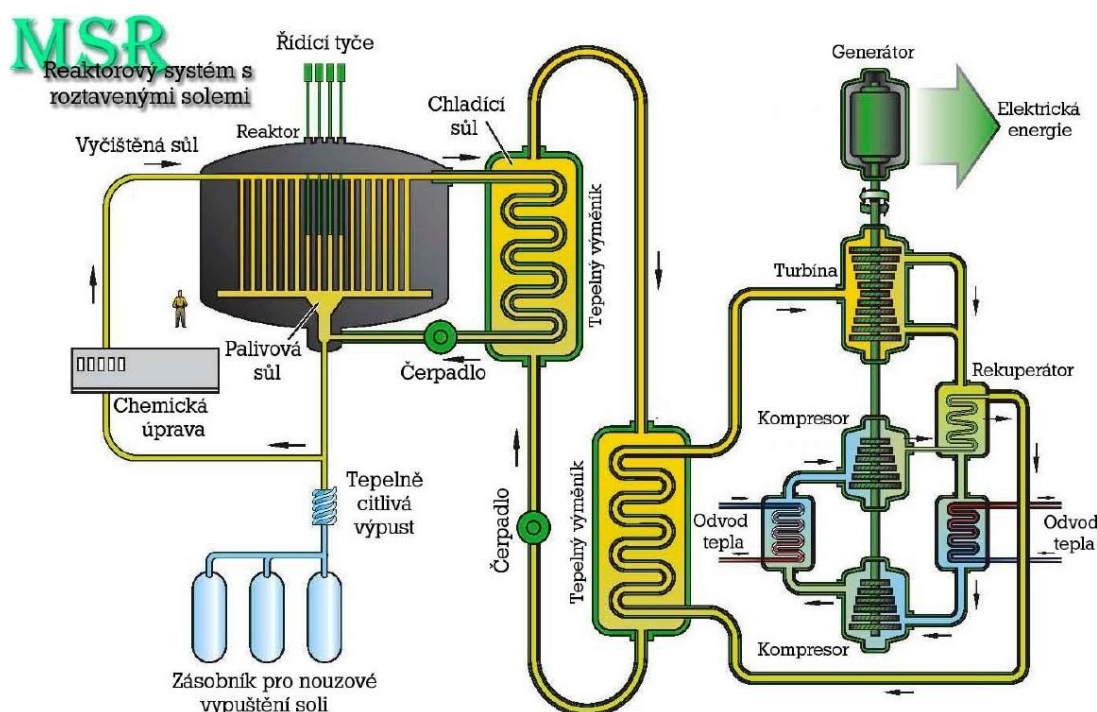
Mezi největší přednosti LFR systému se zařazuje udržitelnost, a to z důvodu uzavřeného palivového cyklu a použití vsázky s dlouhou dobou života. Stále však zbývá dořešit mnoha otázek. Tento systém je na počátku a má největší nedostatky, co se týče vývoje, výzkumu a realizace. [7, 8]

2.5.3 Tekutými solemi chlazený rychlý reaktor MSR (Molten Salt Reactors)

Další z kandidátů pro budoucí generaci jaderných reaktorů je tekutými solemi chlazený rychlý reaktor MSR (viz obr. 4). Uzavřený cyklus podporuje efektivní využití plutonia a minoritních aktinoidů. Palivo může mít podobu keramické formy rozprostřeno v grafitové matici, která by zároveň sloužila jako moderátor nebo v jiných případech obsaženo přímo v solích ve formě fluoridu uraničitého (UF_4) nebo fluoridu thoričitého (ThF_4). Nízký tlak par roztavených solí méně zatěžuje reaktorovou nádobu a samotné potrubí jaderného okruhu. Používané soli na bázi fluoridů tají při teplotách 425 až 510 °C a při pracovních teplotách asi 550 až 750 °C vykazují výbornou tekutost. S jadernými reaktory MSR se počítá pro výrobu elektřiny a spalování odpadů. Vzhledem k vysoké pracovní teplotě se případně uvažuje o produkci vodíku. Elektrický výkon by mohl dosáhnout až 1000 MW. Soli aktivně nereagují se vzduchem ani vodou. Soli mají velkou schopnost koroze. Jejich účinkům mohou odolávat značně korozi odolné materiály, především slitiny na bázi niklu, například niklová slitina INOR-8 (Ni-Mo-Fe-Cr) resp. Hastelloy (Ni-Cr-Mo) a Inconel (Ni-Cr-Fe) nebo slitiny niob-titanu. Životnost konstrukčních materiálů a zachování jejich mechanických vlastností je závislá na prostředí s intenzivním ozařováním. Těmto podmínkám niklové slitiny zdárně vzdorují. Materiál INOR-8 je pevný, stabilní, odolný korozi, dobře tvařitelný a svařitelný. Do teploty 815 °C je snášlivý s grafitem a nesodíkovými solemi (se sodíkovými do 700 °C). Upravený INOR-8 vyvinutý pro použití s fluoridovými

solemi při vysokých teplotách (do 800 °C) je korozivzdorný, avšak se jeho pozornost nevyhne dlouhodobějšímu zkoumání.

Systém MSR opět vyniká ve výborné udržitelnosti, díky uzavřenému palivovému cyklu a výbornému výkonu ve spalování odpadů. Plusové body sbírá také v bezpečnosti, nešíření jaderných materiálů a fyzické ochraně. Tento typ je značně složitým a náročným reaktorem generace IV. Vzhledem k velkému počtu subsystémů se ekonomicky prozatím nedokáže vyrovnat s konkurencí. Jelikož vzbuzují naději vydání se správnou cestou reaktorů nové generace, bude tato cesta k fungující a ekonomické variantě ještě značně trnitá a dlouhá. [7, 8]

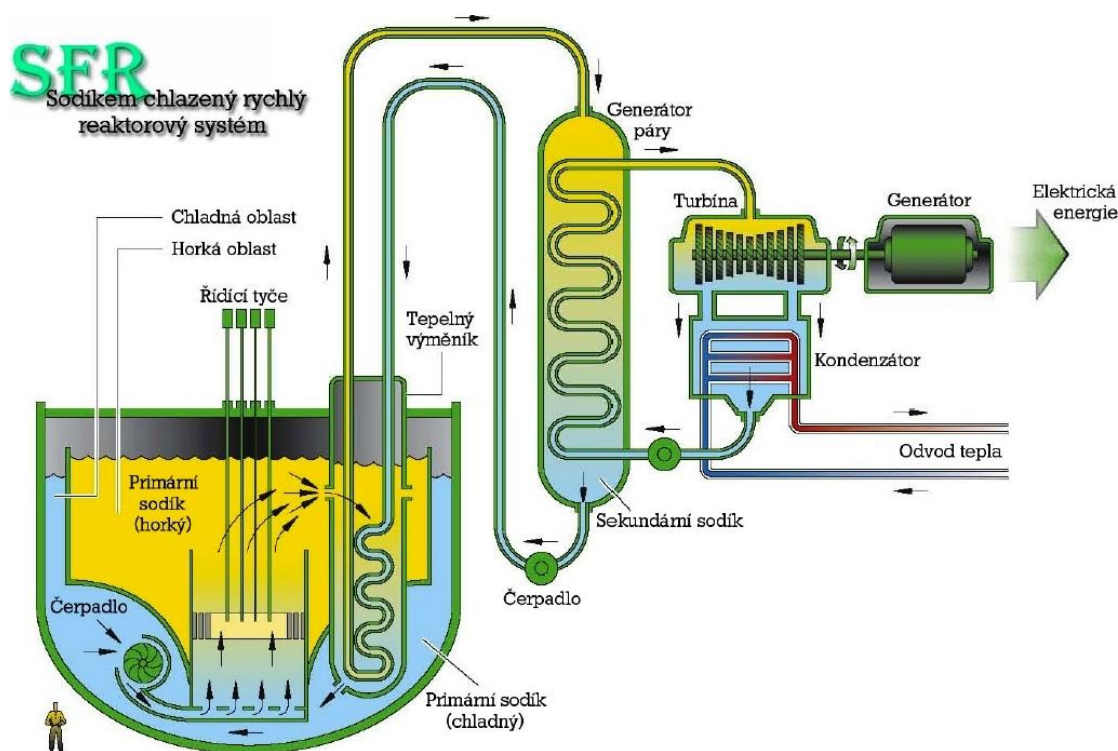


Obr. 4 Tekutými solemi chlazený rychlý reaktor MSR [7]

2.5.4 Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR (Sodium-Cooled Fast Reactors)

Reaktorový systém SFR (viz obr. 5) pracuje s vysokoenergetickými neutrony v uzavřeném palivovém cyklu, jehož chladivem je tekutý sodík. Pracovní teplota na výstupu se předpokládá mezi 530 až 550 °C. Tento typ systému má dvě varianty. Menší

(150 až 500 MW) bude jako palivo používat kovovou slitinu z uranu, plutonia, zirkonia a vedlejších aktinidů. Výhodou je vysoká tepelná vodivost tekutých kovů, která by měla zamezit havárii podobné, která se v roce 1979 stala v Three Mile Island v USA, kdy se částečně roztavil jaderný reaktor atomové elektrárny. Navíc kovy v tekutém stavu jsou většinou méně korozivní než voda, čímž se zvýší životnost reaktorové nádoby a jiných částí exponovaných dílů jaderného okruhu. Neprůhlednost kapalných kovů ztěžuje kontrolu a údržbu jednotlivých zařízení. Podstatnou výhodou je provozní tlak, jež se blíží tlaku atmosférickému. Tato podstatná záležitost omezuje možnost havárie. Jelikož radioaktivní sodík reaguje s vodou a vzduchem, musel být přidán druhý sodíkový okruh, který izoluje primární sodíkové chladivo v aktivní zóně reaktoru od vody v parním systému, která vyrábí elektřinu. Větší varianta (až do 1500 MW) využije přepracované použité palivo MOX (směs plutonia a uranu v podobě oxidů těchto prvků). Přepracování paliv by mělo v obou případech probíhat na území elektrárny. Reaktory jsou určeny především k výrobě elektřiny.

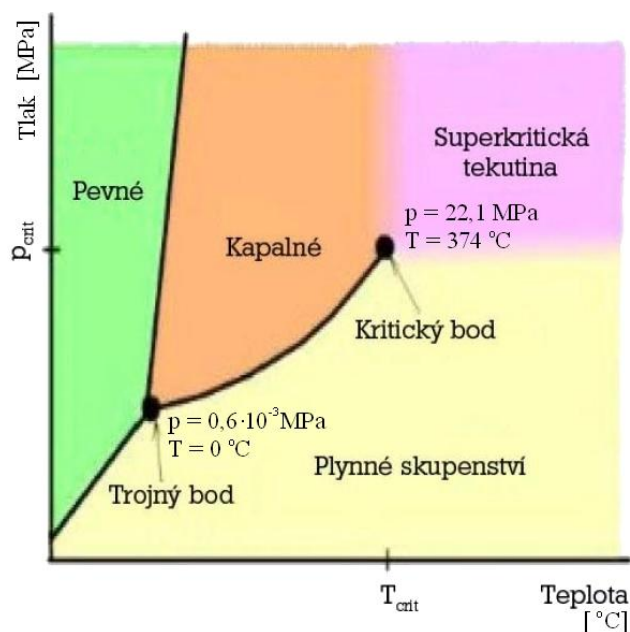


Obr. 5 Sodíkem chlazený rychlý reaktor SFR [7]

Sodíkem chlazený reaktor je nejvyvinutější ze všech šesti systémů IV. generace. Zkušenosti s reaktory rychlých neutronů jsou více jak padesátileté ve vyspělých zemích světa. Základní problematickou otázku řeší odborníci snížení nákladů na konkurenceschopnou úroveň. Jelikož sodíkem chlazené reaktory vyžadují dvoustupňový přenos tepla mezi aktivní zónou a turbínou, vykazují větší investice a náklady. Proto odborníci řeší základní problematickou otázku se snížením nákladů na úroveň ostatních kandidátů. Systém SFR je nejlépe hodnocen z hlediska udržitelnosti a bezpečnosti, trochu hůře v oblasti fyzické ochrany a nemožnosti zneužití vyhořelého paliva. Systém SFR je první systém generace IV, který by měl být využit v krátkodobém horizontu, kolem roku 2020. [7, 8]

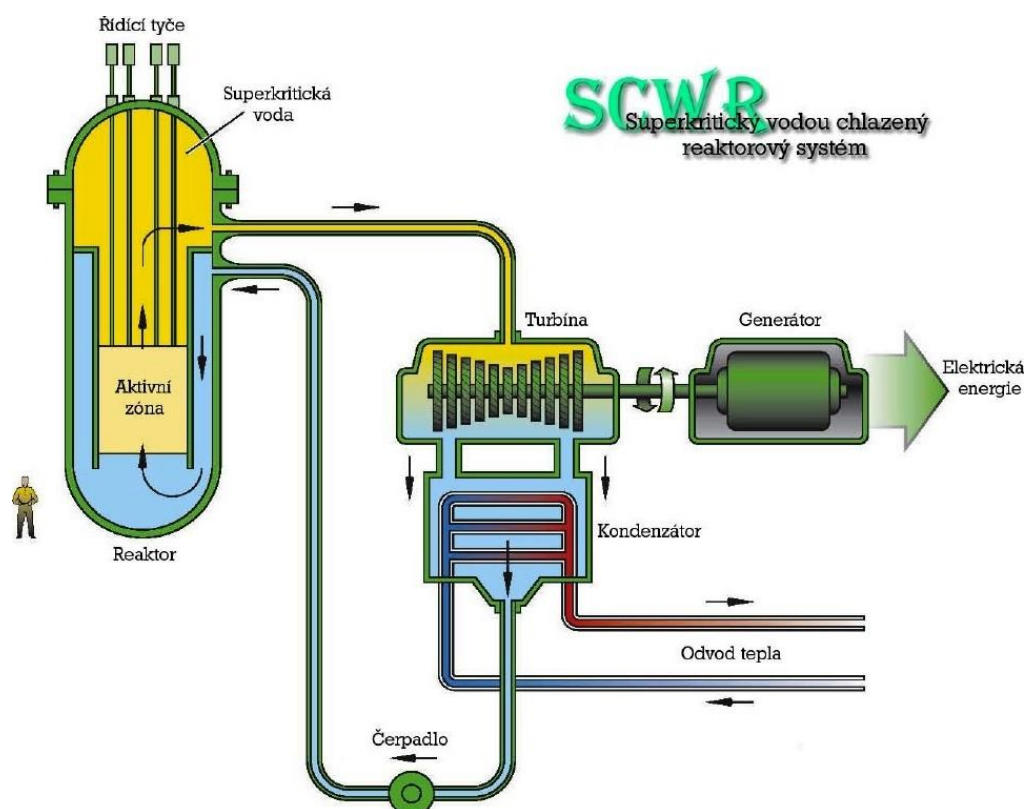
2.5.5 Superkritický lehkovodní reaktor SCWR (Super Critical Water Reactors)

Jedná se o klasické reaktory VVER s moderovanými neutrony, ale jako moderátor i chladicí medium je použito vody v superkritické fázi za vysokého tlaku a teploty. Musí být překročen superkritický bod fázového diagramu (viz obr. 6), který je dán pro vodu teplotou 374 °C a tlakem 22,1 MPa. To znamená, že voda má částečně vlastnosti kapaliny i plynu.



Obr. 6 Fázový diagram vody [7 + vlastní úprava]

V superkritickou tekutinu se mění voda v reaktoru, odkud je přímo vedena na turbíny jako v případě již fungujících varných reaktorů. Rozdíl od tlakovodního reaktoru spočívá v nepřítomnosti výroby páry (v parogenerátoru) a rozdělení na primární a sekundární okruh. Z jaderného okruhu odpadají také odlučovače a sušiče páry. Tyto změny mají za následek mnohem vyšší účinnost, která dosahuje hodnoty až 44 % (tj. asi o třetinu vyšší než současné lehkovodní reaktory). Značnou výhodou tohoto typu reaktorů je zkušenost s právě provozovanými dvěma technologiemi jaderných reaktorů po celé planetě. Varné i tlakové lehkovodní reaktory patří k nejpoužívanějším typům současných reaktorů a spolehlivě fungují už řadu desetiletí. Elektrárna bude mít výkon asi 1700 MW při teplotě vody na vstupu okolo 280 °C, na výstupu 510 °C a standardním provozním tlaku 25 MPa. Palivem tohoto reaktoru by se tak měl stát odzkoušený oxid uranu. Hlavním cílem reaktoru SCWR (viz obr. 7) by měla být levná a účelná produkce elektrické energie (zhruba poloviční v porovnání s lehkovodními reaktory).



Obr. 7 Superkritický lehkovodní reaktor SCWR [7]

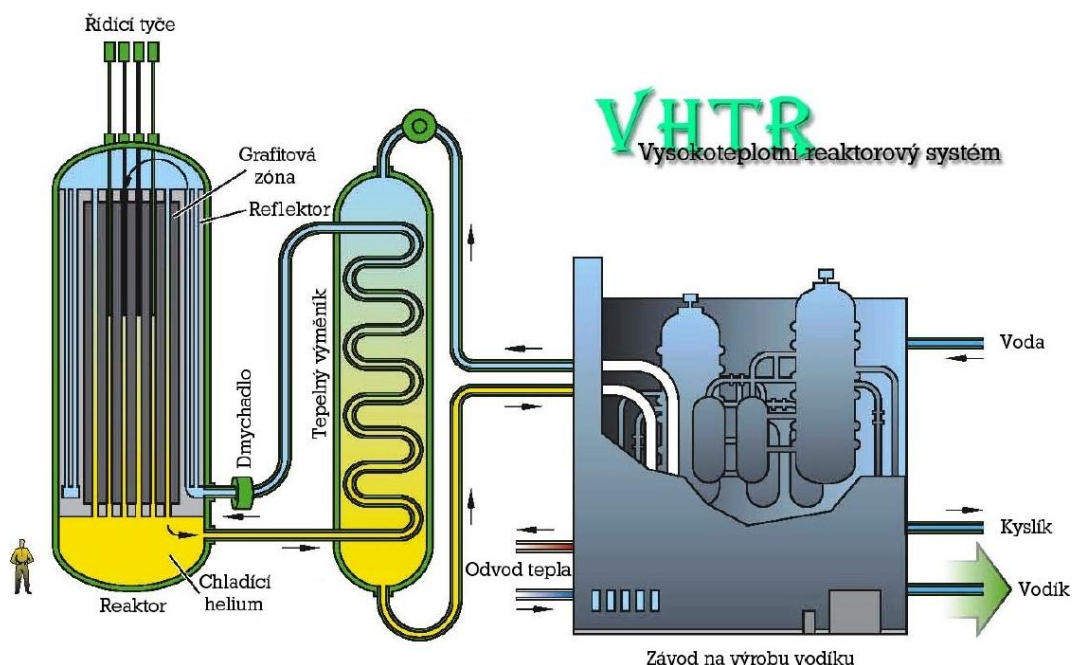
Velkou nevýhodou tohoto systému je zvýšená korozivita chladicího média, tudíž zvýšené nároky na materiály a jejich vlastnosti. Prostředí, kterému musí materiály odolávat, je vzhledem k superkritickým podmínkám velmi ojedinělé. Proto je velkou nutností výzkum a vývoj těchto materiálů, které by při daném ozáření snesly dané teploty a tlaky. Dosud se tak prozatím nestalo.

Největší předností reaktorového systému SCWR je ekonomické hledisko, vzhledem k vysoké tepelné účinnosti a zjednodušení celé elektrárny. Vysoce je hodnocen v udržitelnosti. Nezaostává ani v oblasti bezpečnosti, fyzické ochrany a možnosti zneužití jaderného paliva. [7, 8]

2.5.6 Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR (Very High Temperature Reactors)

U reaktorů VHTR (viz obr. 8) se předpokládá využití uhlíku pro moderování neutronů. Chladivem bude vysokoteplotní plynné médium helia v otevřeném palivovém cyklu. Při jeho konstrukci lze vycházet ze zkušeností získaných provozováním britských plynem chlazených reaktorů s grafitovým moderátorem Magnox GCR a AGR. Britské reaktory převážně využívaly jako chladivo oxid uhličitý a jejich teploty zdaleka nedosahovaly těch, které se uvažují u VHTR (teplota na výstupu Magnox GCR a AGR se pohybuje kolem 360 °C). Požadované velmi vysoké teploty, přesahující 1000 °C, by umožnily využít tento druh reaktoru k výrobě vodíku za současné výroby elektřiny a tepla. Dal by se rovněž využít v metalurgii, ocelářství a k výrobě hliníku, ale i v dalších procesech závislých na vysokých teplotách. Běžný reaktor tohoto typu by měl denně vyrobit 200 tun vodíku, což ve výsledku nahradí tři milióny barelů ropy ročně. Elektrický výkon reaktoru by měl dosahovat 250 MW. Konstrukce reaktorů se bude hlavně opírat o znalosti, testování a zkušenosti s provozem experimentálních vysokoteplotních reaktorů chlazených plynem a jejich co nejvyšší účinnost. Palivo musí vydržet nastavené vysoké teploty, které by mohlo mít pokrytí z karbidu zirkonia nebo karbidu křemíku tvaru koule. Nově vyvinuté vysoce legované slitiny na bázi Ni - Cr - W by měly obstarat pokrytí částí systému, jako tlakovou nádobu, tepelný výměník, kontrolní tyče a jiné. Vnitřek reaktoru bude vyroben z grafitu, který bude podroben dalšímu výzkumu z hlediska jeho životnosti (4 až 10 let) v interakci s radiačním

zářením. Dalo by se říci, že tento návrh postupně rozvíjí již odzkoušené reaktory. Velmi vysoké teploty však zadělávají odborníkům problémy v požadavcích na technologie a použitelnost materiálů.



Obr. 8 Vysokoteplotní plynem chlazený reaktor VHTR [7]

Největší přednosti systému VHTR spočívají v ekonomičnosti, kvůli vysoce efektivní produkci čistého vodíku a dále v bezpečnosti a spolehlivosti. Dobře je hodnocen ve fyzické ochraně a nešíření jaderného materiálu. Systém pracující v otevřeném palivovém cyklu získal průměrné hodnocení v udržitelnosti. První elektrárna by měla být spuštěna kolem roku 2020. [7, 8]

3. VYSOKOTEPLOTNÍ MATERIÁLY NA BÁZI Ni A Ti SLITIN

Materiály uvažované v prostředí jaderných systémů nové generace jsou vystavovány mnoha nepříznivým faktorům, kterým musí vzdorovat a zachovat tak svoji životnost související s ekonomikou hospodaření celé jaderné elektrárny. Mezi nevlídné činitele patří zejména působící intenzivní ozařování, vysoké teplotní namáhání, korozní působení či působení chemických látek. Souhrn těchto vlivů má logicky význam na degradaci životnosti jednotlivých komponent jaderného okruhu. Proto je nezbytně důležitý výběr materiálu vyhovující těmto agresivním podmínkám. Relativně vysoký bod tání niklu (1453 °C) a titanu (1668 °C) a výborné antikorozi vlastnosti předurčují tyto kovy k výborným žáruvzdorným schopnostem jejich slitin.

3.1 Vysokoteplotní niklové slitiny

Cena těchto materiálu je poměrně vysoká, proto jejich vývoj a výzkum byl značně zdoluhavý. Jedná se o slitiny, které nacházejí své využití za teplot převyšující minimálně 650 °C. Do této teploty nacházejí své uplatnění levnější žáruvzdorné a žárupevné oceli a jiné materiály. Niklové superslitiny se vyznačují především vysokou žáruvzdorností a žárupevností. V současnosti odolávají teplotám až 1150 °C při zachování svých vlastností. Strukturou materiálu a ovlivnění její pracovní teploty je docíleno úpravou chemického složení a tepelného zpracování. Používají se pro extrémně namáhané lopatky plynových a spalovacích turbín v leteckém či energetickém průmyslu. Slitiny odolávající vysokým teplotám až 1150 °C při téměř žádném mechanickém namáhání se označují jako žáruvzdorné. Odolnost vůči mechanickému napětí za vysokých teplot kolem 950 °C umožňují slitiny žárupevné.

Například americká firma Haynes Intl., vyrábí žáruvzdorné a žárupevné slitiny na bázi niklu pod obchodním názvem Hastelloy. Inconel je registrovanou obchodní známkou slitin společností INCO. [9, 10 a 11]

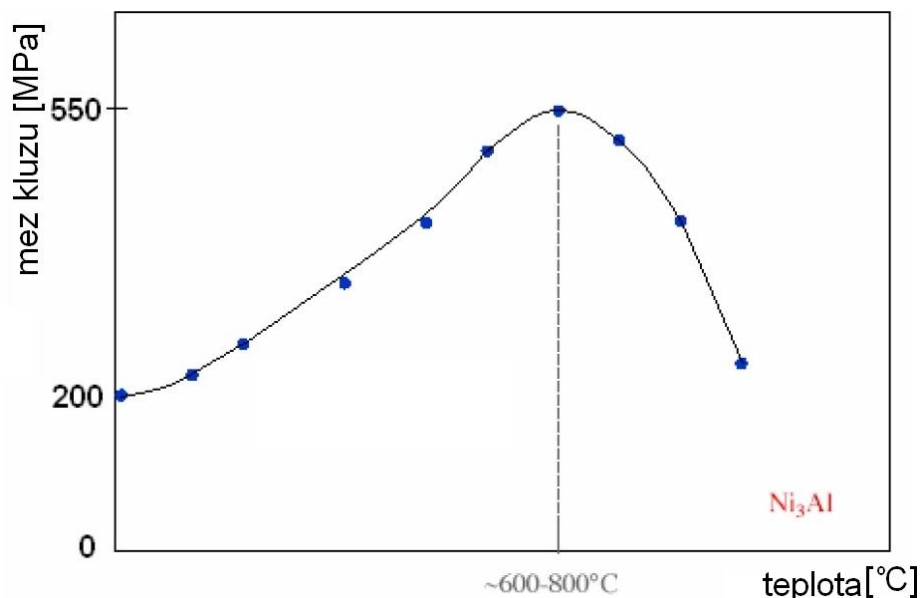
3.1.1 Žáruvzdorné slitiny niklu

Základní strukturní složkou niklových žáruvzdorných superslitin je fáze γ , což je substituční tuhý roztok přísad v niklu. Jeho krystalová mřížka je kubická plošně

středěná. Zajišťují vysokou korozní odolnost za vysokých teplot. Vysokoteplotní žáruvzdorné niklové slitiny jsou obvykle používány na díly s minimálním mechanickým namáháním, u nichž je požadována hlavně odolnost až do teplot 1150 °C. Používají se především slitiny na bázi Ni – Cr, popř. Ni – Cr – Fe. Tyto slitiny mají velmi nízký obsah uhlíku, ale vysoký podíl chromu (10 - 30 %). Chrom ve slitinách podstatně zvyšuje korozní odolnost a žáruvzdornost v důsledku vytvoření pasivní vrstvy na povrchu. Železo zde figuruje z důvodu snížení ceny a zlepšení pevnosti, žáruvzdornost však snižuje. Slitiny vyloženě žáruvzdorné mají nízkou pevnost proti tečení – creep (pomalý růst plastické deformace při konstantním zatížení a určité teplotě v závislosti na čase), proto se legují v menším množství molybdenem, kobaltem a wolframem. [9, 10]

3.1.2 Žárupevné slitiny niklu

Žárupevné niklové slitiny jsou precipitačně zpevněné, aby při vysokých teplotách odolaly také mechanickým napětím. Jako u žáruvzdorných, tak i u žárupevných slitin je základním prvkem spolu s niklem chrom, který tvoří tuhý roztok Ni – Cr. Hlavní přísadové prvky tvoří hliník a titan, které tvoří precipitáty. Také se hliník používá pro svou korozní odolnost a titan pro svou vysokou pevnost ve vztahu k nízké hmotnosti. Základní strukturní složkou je precipitační fáze γ' , jenž tvoří velmi jemné částice $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Velké množství precipitátů γ' zvyšuje žáruvzdornost, oproti tomu však snižuje tvárnost slitiny. Slitiny musí být odlévány nebo spékány. Krystalová mřížka je kubická plošně středěná. Mezi kovy, které zajišťují zpevnění niklové matrice, patří například molybden, wolfram a niob. Ve slitině se také vyskytují karbidy kovů molybdenu, wolframu a tantalu. Ve většině niklových superslitin jsou karbidy nežádoucí, jelikož snižují žáruvzdornost (menší podíl chromu v matrici) a mechanickým nebo tepelným namáháním mohou vytvářet únavovou trhlinu, která vede k předčasným lomům. Slitiny nalézají využití do teplot až 950 °C. Mezi ojedinělé vlastnosti žárupevných slitin na bázi niklu patří skutečnost, že při zvyšující teplotě roste mez kluzu (viz obr. 9) až do teplot mezi 600 – 800 °C. [9, 10 a 12]



Obr. 9 Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností niklových superslitin [10]

3.2 Slitiny na bázi titanu

Titan je alotropický materiál s hexagonální krystalovou mřížkou – fáze α za nízkých teplot a mřížkou kubickou plošně středěnou – fáze β od teplot nad 882 °C do bodu tání. Přísadové prvky ovlivňují výsledné vlastnosti titanu a mění teplotu fázové přeměny. Vysoký bod tání předurčuje titan k žáruvzdorným vlastnostem, avšak není nejvhodnějším materiálem vzhledem k rychlé ztrátě pevnosti za vysokých teplot (nad 300 °C). Vlivem přísadových prvků je možno zřetelně ovlivnit jeho vlastnosti. Prvky tvořící s titanem intersticiální tuhé roztoky ovlivňují jeho vlastnosti velmi výrazně. Jedná se o kyslík, dusík, uhlík a vodík. K těmto nežádoucím prvkům má titan velkou afinitu při zvýšených teplotách nad 600 °C, proto se musí vyrábět a zpracovávat ve vakuu nebo inertních atmosférách. Většina prvků však s titanem tvoří tuhé roztoky substituční.

Titan a jeho slitiny nalézají své využití především v aplikacích, ve kterých je požadována nízká hmotnost a vysoká pevnost. Tato specifická pevnost řadí titan na první místo ze všech kovů vůbec. Mají nízkou hmotnost, jsou stabilní a oxidačně odolné i při vysokých teplotách, kdy se na povrchu vytvoří ochranná vrstva oxidu TiO_2 .

Odolávají působení mnoha minerálních kyselin, jsou biokompatibilní a nemagnetické. Využití najdou i pro aplikace za teplot pod bodem mrazu. Použití titanových slitin nachází uplatnění v kosmickém, leteckém, automobilovém, lodním, energetickém a chemickém průmyslu, ale i v lékařství a šperkařství. Tyto slitiny značných výhod nenacházejí uplatnění v běžné praxi kvůli jejich značně horším tribologickým vlastnostem (soustava tření, opotřebení a mazání), složité a drahé výrobě, ale i těžké obrobitelnosti.

V současné době je stanovena provozní teplota titanových slitin do hodnoty 600 °C. Slitiny se mohou využít i při teplotách vyšších, avšak pokud jsou ochranně povlakovány proti oxidaci. Pracuje se však na vývoji výroby titanových slitin práškovou metalurgií, která by umožnila novým slitinám posunout pracovní teplotu nad 600 °C. Další možností posunout teplotní hranici je možnost použití intermetalických sloučenin titanu, které mají vysokou žáruvzdornost až do 900 °C.

Slitiny titanu se obvykle rozdělují dle struktury v rovnovážném stavu, tedy α a β . Příměsi se mohou rozpouštět úplně nebo částečně. Tvoří roztoky α a β , které mají zachovanou krystalovou mřížku dané modifikace titanu. Některé prvky se s titanem slučují a tvoří tak intermetalické sloučeniny. Jak již bylo výše psáno, podstatný vliv na teplotu polymorfie mají především přísadové prvky. Některé legující prvky polytropickou teplotu zvyšují a tím rozšiřují oblast α - nazývají se pak α stabilizátory (Al, O, N, C). Využitelný pro rozšíření α fáze je pouze hliník. Jiné prvky naopak tuto teplotu snižují a rozšiřují oblast β fáze - nazývají se β stabilizátory (V, Nb, Mo, Ta). [13, 14]

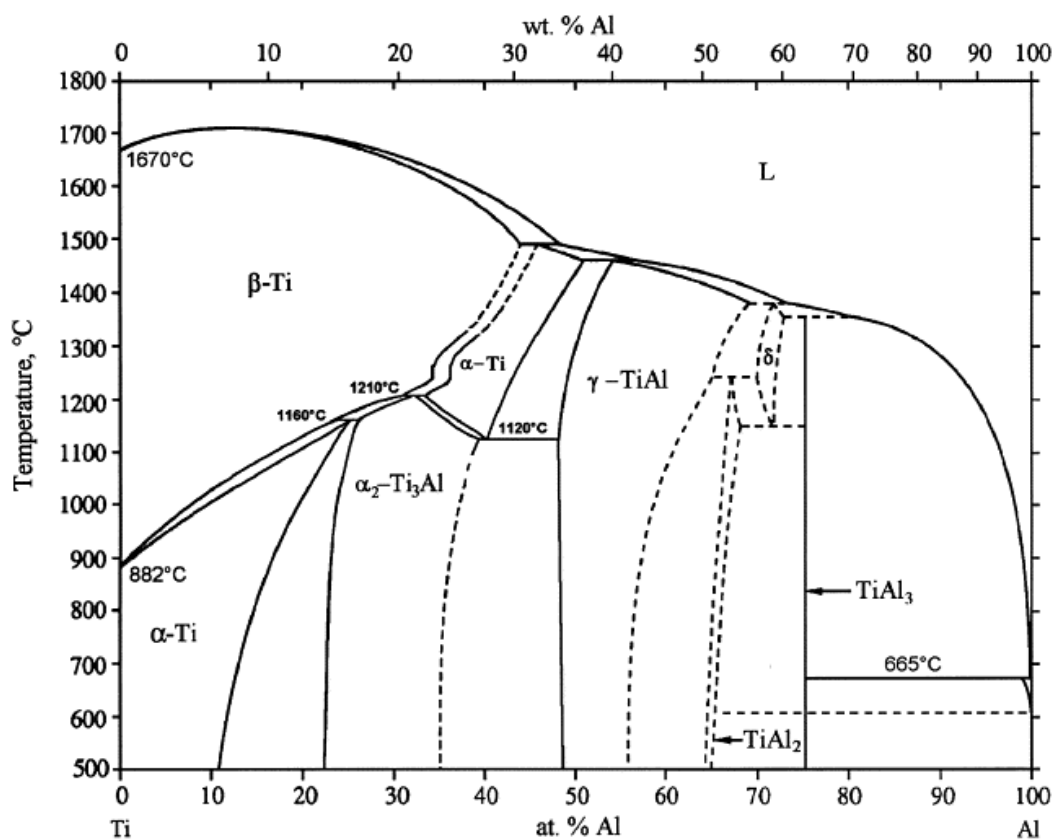
3.2.1 Titanová intermetalika

Jsou slitiny tvořené pouze z intermetalických fází titanu a legujících prvků. Intermetalika jsou slitiny 2 nebo více kovů, jejichž atomy jsou uspořádány v krystalové mřížce a jejich struktura a vlastnosti se liší od jednotlivých složek. Charakterizuje je přesné chemické složení. Jejich základní předností je vysokou žáruvzdornost a odolnost působícímu napětí. Intermetalika se dělí do dvou skupin, a to na slitiny Ti-Ni (superelastické a s tvarovou pamětí) a slitiny Ti-Al. Zjistilo se, že jako nadějně materiály, určené pro vysokoteplotní aplikace, se ukazují slitiny s hliníkem. Nyní

probíhá intenzivní výzkum a vývoj těchto intermetalik, hlavně na bázi $\text{TiAl} - \gamma$ a $\text{Ti}_3\text{Al} - \alpha_2$. [14]

3.2.1.1 Slitiny Ti-Al

Slitiny Ti-Al (viz obr. 10) s vysokými obsahy hliníku a s dalšími kovy (Nb, Cr, V, Ta) se nazývají aluminidy titanu. Titan s hliníkem vykazuje nejlepší kombinaci pevnosti a houževnatosti a díky své žáruvzdornosti jsou pro využití za vysokých teplot nejúčinnější, pokud obsahují dvě fáze. Slitiny titanu mají 2 intermetalické fáze, a to TiAl a Ti_3Al . Žárupevné hodnoty jsou obdobné niklovým slitinám, avšak jsou mnohem lehčí. Mohou být použity až do teplot 900°C . V neprospěch těchto vysokoteplotních slitin hovoří nízká tvárnost. Slitiny Ti-Al se uplatňují především v letectví, kde nízká hmotnost součástí hraje prim. Dále to mohou být ventily spalovacích motorů a součásti turbín. [14]



Obr. 10 Rovnovážný binární diagram slitiny Ti-Al [15]

3.2.1.1.1 Intermetalikum TiAl

Intermetalické sloučeniny s tetragonální krystalovou mřížkou se nazývají γ TiAl. Obsahuje více než 30 % hliníku v kombinaci s dalšími prvky, jako jsou Nb, Cr, nebo V. Tyto slitiny mají nízkou hmotnost (hustota 4000 kg/m^3) a vysokou specifickou pevnost (vztažená na jednotku hustoty materiálu) při teplotě cca 650°C , a to přibližně stejnou jako oceli za teploty pokojové. Z tohoto směru jsou lepší i než slitiny niklové. Mají velmi dobré únavové chování a creepovou odolnost. Další výhodou je vysoká tepelná vodivost a odolnost proti korozi a opotřebení až nad teplotu 900°C . Intermetalika γ TiAl mají sníženou plasticitu a lomovou houževnatost. [14]

3.2.1.1.2 Intermetalikum Ti_3Al

Aluminid titanu Ti_3Al se označuje jako α_2 fáze. Jeho struktura je hexagonální. Díky své nízké hustotě a výborným mechanickým vlastnostem je Ti_3Al velmi zajímavý pro rozvoj vysokoteplotních materiálů. Slitina má vysoký modul pružnosti, ale při pokojové teplotě je velmi křehká. Ke snížení křehkosti se využívá legujících prvků, nejvíce se používá Nb. Při legování niobem se stabilizuje fáze β titanu a dojde k zlepšení tvařitelnosti. Mezi záporné vlastnosti slitiny Ti_3Al patří nízká lomová houževnatost a odolnost vůči rázům. [14]

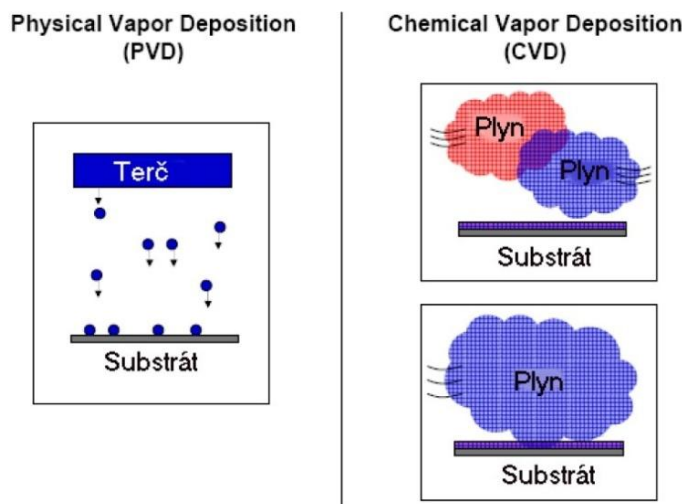
4. PLAZMOVÁ MODIFIKACE POVRCHU A VYSOKOTEPLTNÍ VRSTVY

Při návrhu součásti se technolog často zamýšlí nad zvolením správného materiálu, který splňuje požadavky na mechanické vlastnosti, ale také cenu a jiné důležité vlastnosti, které se od součástky očekávají, jako například nízká hmotnost, životnost, spolehlivost, korozní odolnost a jakost povrchu. Kvalita povrchu patří mezi nejdůležitější vlastnosti u většiny technických dílců, které jsou vazebně spjaty do celků, mají odolávat nepříznivému prostředí či namáhání, anebo záleží na jejich barvě. Pro lepší požadované vlastnosti se může povrch součásti ovlivnit vrstvou jiného materiálu nanesenou na substrát. Vrstva a substrát mají rozdílné rysy, a tak dávají součásti požadované specifické vlastnosti, které by základní materiál nedokázal naplnit. Tenká vrstva má oproti substrátu vysokou tvrdost a pevnost.

Vrstva se určuje typem a složením materiálu, jeho vlastnostmi a tloušťkou. Tloušťka vrstvy zároveň přímo určuje životnost, jelikož se sníží počet korozně významných pórů. Ideální vrstva je neporézní. Důležitá je před nanášením samotná technologie přípravy procesu, která značně ovlivňuje výsledné vlastnosti vrstvy. Jedná se o přípravu základního materiálu tak, aby vznikla úplná adheze vrstvy k základnímu materiálu. Příprava zahrnuje úpravu řezných hran, chemické a iontové čištění substrátu.

Vrstvy se dělí různým způsobem. Charakteristická tloušťka rozděluje vrstvy na ultratenké (obvykle pod 100 nm), tenké (1 až 100 μm) a tlusté (0,1 až 1 mm). Mnohem lepší představu udává dělení vrstev na homogenní nebo heterogenní. Homogenní jsou tvořeny zpravidla pouze látkou jednoho typu, kdežto heterogenní vrstvy jsou složeny ze dvou či více fází o různém složení. Dále se může jednat o vrstvy jedno či vícevrstvé. Podle účelu použití se dělí vrstvy zejména na odolné proti korozi, které jsou především z čistých kovů a vrstvy odolné proti opotřebení, jež vytváří sloučeniny karbidů a nitridů kovů, ale také keramické materiály. Existují i vrstvy s vysokou odrazivostí nebo pohltivostí světelného záření, specifickými elektrickými nebo magnetickými vlastnostmi, s velkým nebo malým součinitelem tření a další. Podle způsobu nanášení na substrát se dělí vrstvy do tří skupin. Do první skupiny řadíme vrstvy vznikající z metod využívající atomů, iontů a molekul ve formě par. Do druhé skupiny patří metody depozice tekutých či pevných částic. Skupinu třetí tvoří kompaktní materiály

v pevném stavu. Depozice tenkých vrstev vzniká chemickou nebo fyzikální cestou (viz obr. 11).



Obr. 11 Nanášení vrstvy z pevného terče u PVD metod a z plynu u CVD metody [16]

Vrstvy nacházejí své využití v nejrůznějších odvětvích. Především nacházejí uplatnění v elektronice, elektrotechnice, strojírenství, optice, dekoraci a lékařství. [16 - 19]

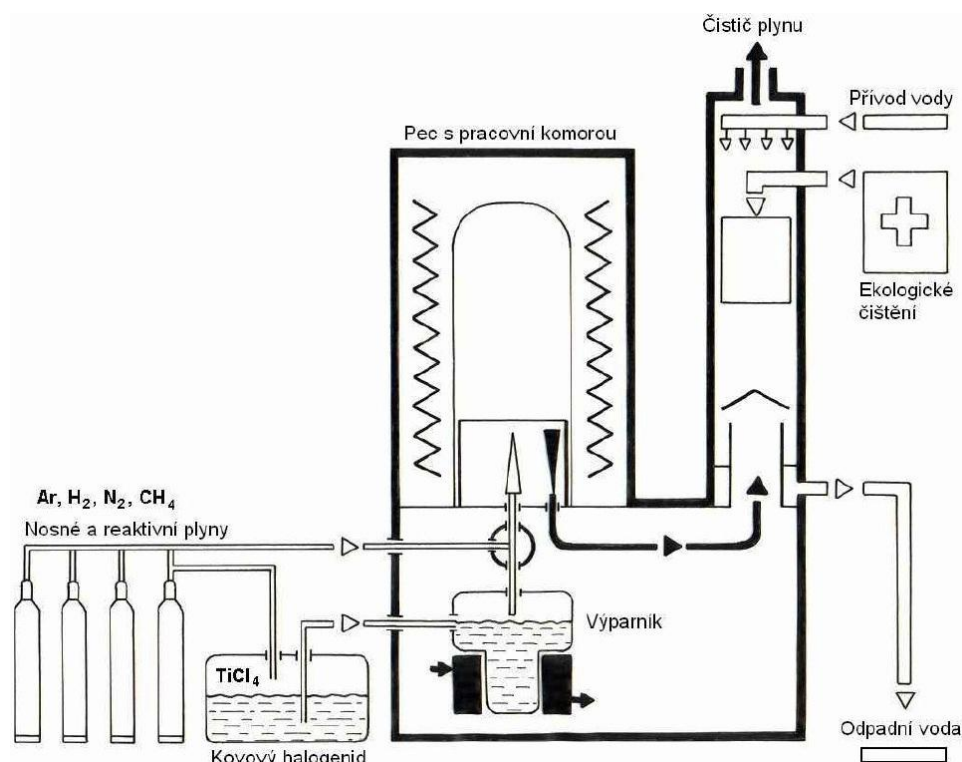
4.1 Metoda CVD

Jak již název napovídá, tenké vrstvy metodou CVD (Chemical Vapor Deposition) jsou vytvářeny chemicky z plynné fáze na povrchu předmětu za vysokých teplot. První zmínky o této metodě spadají do šedesátých let, kdy se začaly používat jednoduché tenké vrstvy. Patří tudíž mezi nejstarší metody depozice vrstev.

Chemické reakce vznikají v plynné fázi a na rozhraní plynné a pevné fáze za určitého tlaku (10^{-6} až 10^5 Pa) a teploty (950 až 1050 °C). Podmínkou vytvoření tenké vrstvy je výskyt stabilní sloučeniny v plynu, která by se po přivedení energie (ohřevem, plazmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládala (kovové halogenidy). Další podmínkou k požadované reakci je obsah nekovového reaktivního plynu (N_2 , NH_4 , CH_4). Produkty rozkladu přilnou k povrchu ohřátého substrátu. Důležitým prvkem v plynné směsi je i menší podíl nosného plynu (Ar , H_2), který zaručuje dopravu plynné

směsi k povrchu deponovaného materiálu, ovlivňuje rychlost tvoření vrstvy a adhezi k substrátu. Rychlost růstu vznikající tenké vrstvy se pohybuje od 3 do 10 $\mu\text{m}/\text{hod}$. Tloušťka vrstvy dosahuje od 5 do 20 μm . Vedlejší produkty chemické reakce musí být odčerpány vakuem nebo přetlakem plynu.

Depoziční zařízení se skládá ze šesti základních částí: ze zdroje plynného chloridu titaničitého, systému míchání plynů, depoziční nádoby, obvodu ohřevu, čerpacího systému a systému regulace a řízení depozičního procesu (viz obr. 12).



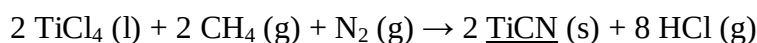
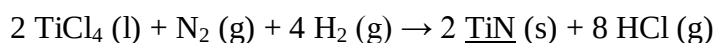
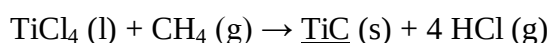
Obr. 12 Schéma zařízení pro nanášení metodou CVD [21]

Mezi výhody metody CVD patří především vynikající adheze k podkladovému materiálu a odolnost vůči opotřebení, vysoká hustota, teplotní stabilita, homogenita a rovnoměrnost vrstvy. Dále možnost řídit stechiometrický poměr v širokých mezích a schopnost deponovat těžko přípustné dutiny. Mezi hlavní nevýhody se řadí z hlediska ekologie nevyhovující plynné směsi, které jsou toxické (chloridy) a je třeba zabránit jejich úniku do ovzduší. Nevýhodou je též vysoká energetická náročnost vzhledem

k dlouhému pracovnímu cyklu (8 až 10 hodin) a vysokým pracovním teplotám, které mají nepříznivý vliv na vlastnosti deponovaného materiálu, samotného vrstvy a omezují tak použitelnost této metody. Problémem je zaoblení hran vrstvy z důvodu větší tloušťky a tahových napětí způsobených rozdílným koeficientem tepelné roztažnosti.

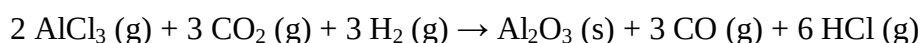
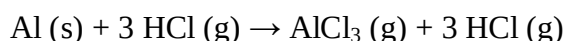
Vysoké teploty omezují použití metodu nanášení CVD pouze na substráty materiálů z keramiky nebo slinutých karbidů, někdy i nástroje z rychlořezné oceli. Pro nanášení tenkých vrstev se používají především vysokotavitelné sloučeniny karbidů, nitridů a oxidů. Nejpoužívanějšími jsou TiC, TiN, TiCN, Al₂O₃ a další. [18 - 22]

Probíhající chemické reakce při tvorbě vrstev TiC, TiN, TiCN [22]



Probíhající chemické reakce pro tvorbu vrstvy Al₂O₃ [22]

Pro vytvoření oxidu hlinitého je zapotřebí nejprve získat chlorid hlinitý AlCl₃. Ten se vytvoří při reakci z plynného chlorovodíku s hliníkem. Při oxidaci chloridu hlinitého se vyloučí na povrchu substrátu vrstva oxidu hlinitého.



4.2 Metoda PVD

Tento proces je založen na fyzikálním principu nanášení tenkých vrstev kondenzací par materiálu, proto se označuje jako PVD (Physical Vapor Deposition). Při procesu je zapotřebí převést deponovanou látku do plynné fáze, dopravit páry k substrátu a vytvořit vrstvu na povrchu předmětu. Využívá se nízkých pracovních tlaků, zejména vysokého vakua. Vzhledem k nižším teplotám (150 až 500 °C) než u metody CVD ji lze využít pro nanášení na větší škálu materiálů bez tepelné degradace, a to na rychlořezné oceli, hliník a jeho slitiny, plasty, ale dokonce i na pouze několik mikrometrů silné

fólie. Použití nalézá v nanášení tenkých vrstev z tvrdých materiálů na řezné nástroje, dekorativní předměty, v optice a dalších aplikacích.

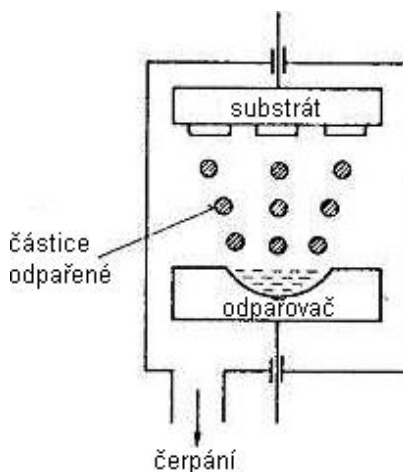
U metody PVD se nepracuje s toxickými látkami, tudíž je ekologicky šetrnější než chemická depozice par. Dále mezi výhody patří skutečnost, že se mohou deponovat i ostré hrany s poloměrem zaoblení pod 20 μm a možnost nanášet více vrstev různých druhů, a také depozice při nižších teplotách. Značnou nevýhodou je nutnost pohybu deponovaným předmětem, aby bylo docíleno rovnoměrnému rozložení vrstvy. Vrstva má horší adhezi k substrátu a horší teplotní stabilitu.

V současné době rozeznáváme 3 základní procesy metody PVD:

1. Napařování,
2. Naprašování,
3. Iontová implantace. [20 - 23]

4.2.1 Napařování

Princip napařování je založen na kondenzaci par odpařeného materiálu (terče) na chladnější povrch substrátu za pomoci pracovního plynu (Ar a N_2) v komoře, ve které reaguje s odpařovaným materiálem (viz obr. 13). Pro vznik par kovu z terče se používá elektrický oblouk, svazek elektronů nebo laser. Jelikož je pro napařování použito materiálů s vysokou teplotu varu (především titanu), probíhá celý proces ve vysokém vakuu, čímž se teplota varu značně sníží. [22]



Obr. 13 Schéma napařování metodou PVD [23]

4.2.1.1 Napařování elektrickým obloukem

Spočívá ve výboji elektrického proudu, který vznikne mezi elektrodami. Oblouk o nízkém napětí hoří mezi anodou (vakuovou komorou) a katodou (terčem). Na anodě hoří oblouk po celé ploše, kdežto na terči pouze v úzké oblasti nazývané katodovou skvrnou. Velikost katodové skvrny je přibližně 10 μm a teplota dosahuje okolo 15 000 °C. Touto metodou lze odpařovat pouze elektricky vodivé materiály a hrozí vytvoření kuliček makročástic z katody na povrchu tenké vrstvy. Depozice se pohybuje v řádu hodin, což dělá z tohoto procesu jednu z nejpoužívanějších metod vytváření tenkých vrstev. [21, 22]

4.2.1.2 Napařování svazkem elektronů

Zdrojem tepla je svazek elektronů o vysokém výkonu produkovaný elektronovým dělem (viz obr. 14). Svazek elektronů, který taví a odpařuje target (terč), může být směřován do jednoho místa nebo skenovat povrch deponovaného materiálu. [22, 23]



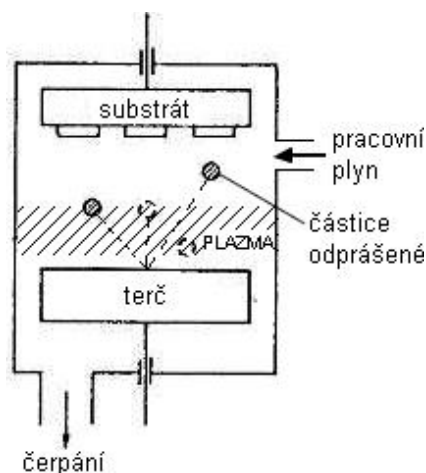
Obr. 14 Princip napařování s elektronovým dělem [18]

4.2.1.3 Napařování laserem

U této metody dochází k odpařování terče (katoda) laserovým paprskem. Odpařovaný materiál má vysokou energii, která zaručuje vrstvě vysokou kvalitu a také si zachovává hodnotný přenos stechiometrie. [22]

4.2.2 Naprašování

Princip metody naprašování spočívá v bombardování povrchu terče ionty pracovního plynu (Ar), které odprašují deponovaný materiál, jehož atomy vytváří ve vakuové komoře na povrchu substrátu vrstvu (viz obr. 15). Používá se vysoké napětí ve stovkách až tisících voltech, kde kladné ionty pracovního plynu bombardují terč - katodu (zápornou elektrodou). Rozeznáváme čtyři základní metody naprašování, a to doutnavým výbojem rovinné diody, magnetronové, radiofrekvenční a iontovým paprskem. [20, 21 a 22]



Obr. 15 Schéma naprašování metodou PVD [23]

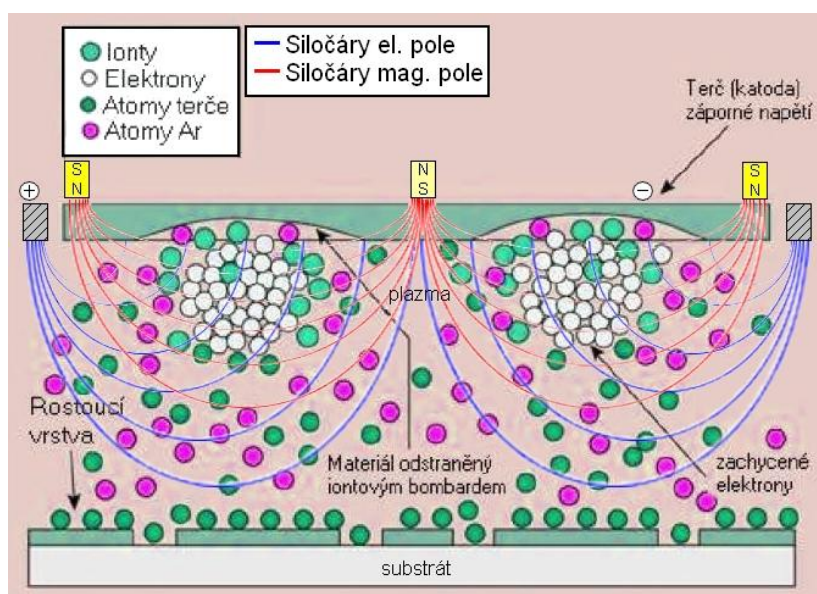
4.2.2.1 Naprašování doutnavým výbojem rovinné diody

Jedná se o nejjednodušší proces naprašování. Terč plní funkci katody, která se odprašuje a držák, ve kterém jsou substráty, je zapojen jako anoda. Terč a držák jsou od sebe vzdáleny standardně 50 až 100 mm. Mezi nevýhody patří nízká rychlost depozice tenké vrstvy a tepelné ovlivnění struktury substrátu při bombardování odprášenými částicemi. [21]

4.2.2.2 Magnetronové naprašování

Uskutečňuje se ve vakuové komoře za nízkého tlaku. Pevný terč je zapojen jako katoda a vakuová komora jako anoda. Nejprve dochází k ionizaci plynu, poté k urychlení kationtů (elektrickým polem) dopadajících na terč s následným odprášením

částic deponovaného materiálu. V důsledku siločar magnetického pole, které prodlužují dráhu elektronů v plazmatu, se zvyšuje počet kolizí iontů s neutrálními atomy pracovního plynu (argonu). Výsledkem je husté plazma produkující větší počet iontů dopadajících na terč (viz obr. 16). Magnetronovým naprašováním lze vytvářet vrstvy z libovolného materiálu a o různém chemickém složení. Nevytváří se nežádoucí makročástice na povrchu tenkých vrstev. Vrstvy jsou kompaktní s vysokou hustotou nanesených částic. [20, 21 a 22]



Obr. 16 Schéma magnetronového naprašování [22 + vlastní úprava]

4.2.2.3 Radiofrekvenční naprašování

Jedinečnost této metody spočívá ve využití terče z nevodivého materiálu. Proces probíhá za nízkého tlaku (0,7 až 2 Pa). Využívá se vysokofrekvenčního signálu, přičemž dojde k vybuzení elektronů a plazmy. Mezi substráty a terčem vznikne elektrické pole, které je nezbytné pro naprašování. [22]

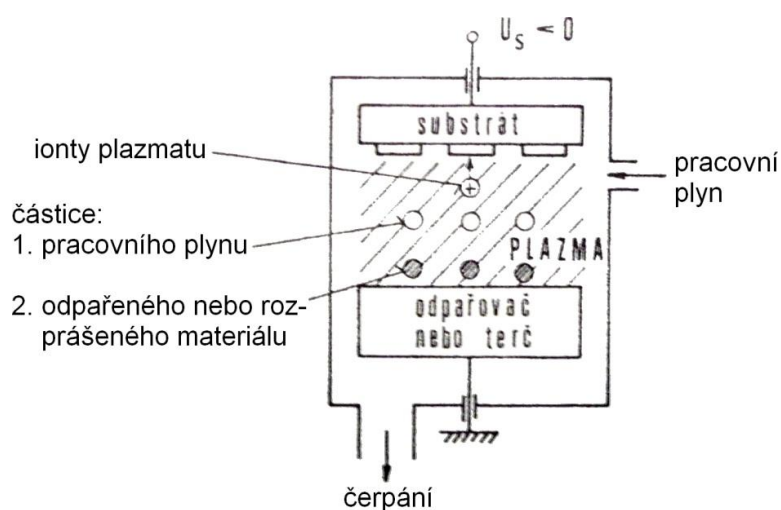
4.2.2.4 Naprašování iontovým paprskem

Tato metoda využívá externího zdroje iontů, který vytváří iontový svazek. Zdrojem je inertní nebo reaktivní plyn. Dochází k velmi silné adhezi vrstvy k substrátu a její

čistoty. Pokud je substrát oddělený od zdroje plazmy, umožňuje řídit teplotu substrátu, tlak pracovního plynu a druh částic bombardujících nanášenou tenkou vrstvou. Vhodnost metody se využívá především k vytvoření multivrstev. [22]

4.2.3 Iontová implantace

Princip iontové implantace spočívá v převedení deponované látky do plynného skupenství pomocí fyzikálních procesů (napařování nebo naprašování). Děj probíhá ve vakuové komoře (viz obr. 17) při nízkém tlaku (0,01 až 10 Pa).



Obr. 17 Schéma iontové implantace [23]

Pro proces čištění je nejprve uvnitř komory vytvořena atmosféra inertního plynu (argonu) a poté dovnitř přiveden reaktivní plyn (N_2 , O_2 , CH_4), který vytváří s materiálem terče chemické sloučeniny potřebné k vytvoření tenké vrstvy. Substrát plní funkci katody a terč funkci anody. Silné elektrické pole způsobí výboj částice ionizujícího plynu a kovu. Materiál je bombardován ionty s energií 10^3 až 10^6 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) po určitou dobu, které ohřívají substrát. Proto je třeba povrch chladit. Iontová reakce vytvoří vrstvu jednak na povrchu součásti, ale také pod jeho povrchem.

Touto metodou se nejčastěji vytváří tenké vrstvy TiN, ale také TiCN, TiAlN, TiAlVN, CrN, CrAlN, TiZrN. Lze implantovat libovolné ionty do povrchu libovolného

materiálu. Vzniklá vrstva má výbornou adhezi k povrchu substrátu, hustotu a značnou tvrdost. Technologie je velmi dobře říditelná a ekologická. [18, 20 - 22]

4.3 Metoda PACVD

Vysoké reakční teploty působící při depozice tenkých vrstev chemickou metodou způsobily rozvoj metody, která pracuje se značně nižšími teplotami (cca 300 až 500 °C). Metoda PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) byla vyvinuta v 60. letech 20. století především pro nanášení tenkých vrstev nitridu křemíku na výrobu polovodičů. Pracuje na principu plazmochemických reakcí, které probíhají v plazmatu výboje hořícího v plynné fázi. Elektronys s vysokou energií se srážejí a reagují s molekulami plynu, přičemž dochází k vytvoření vrstvy na povrchu substrátu.

Mezi výhody metody PACVD patří vytváření vrstev s výrazným snížením koeficientu tření – až 0,1, čímž dojde k několikanásobnému zvýšení životnosti součástí. Dále možnost vytváření multivrstev bránící šíření trhlin vrstvou. Výhodou je rovněž nízká depoziční teplota a možnost deponování složitých tvarů včetně dutin. [20, 23 - 25]

4.3.1 Metoda RF PACVD/MS

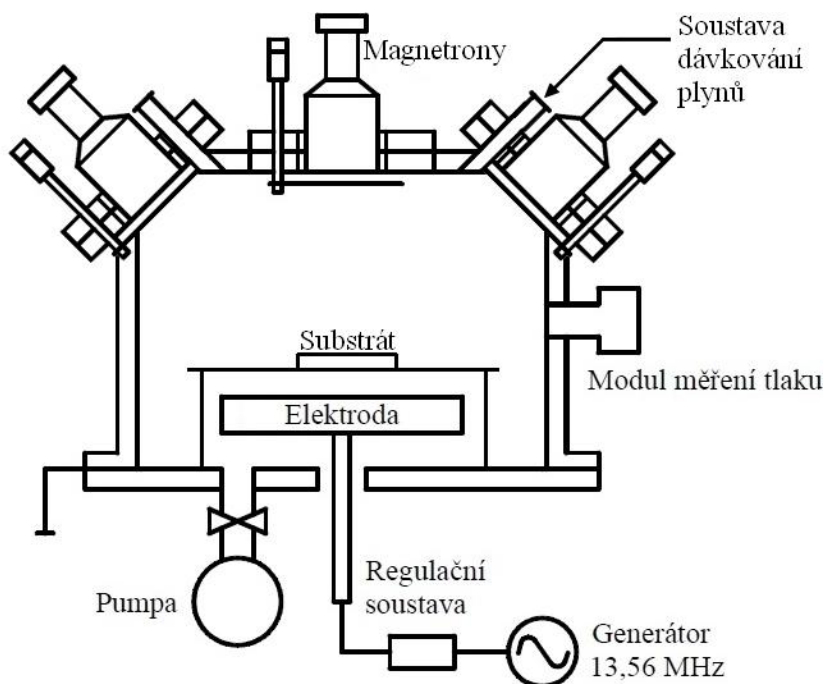
Pokud k zařízení, jehož výboj je realizován pomocí generátoru rádiových frekvencí (13,56 MHz), připojíme magnetrony, získáme modifikaci zvanou RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted CVD/Magnetron Sputtering). Metoda spočívá ve spojení techniky magnetronového naprašování (MS) a chemického usazování par z plynné fáze podporovaného plazmou (RF PACVD).

Proces nanášení vrstvy lze rozdělit do 3 hlavních částí. V první dochází pomocí magnetronů k odprašování terče. Do druhé fáze se řadí rozkmitání atomů plazmatického plynu pomocí rádiových frekvencí za vzniku iontů a zároveň účinkem plazmy dojde k rozštěpení molekul pracovního plynu a kladné ionty. Ve třetí části procesu nastává reakce kladných iontů pracovního plynu s odprašenými atomy terče za vzniku tenké vrstvy.

Touto metodou je možno vytvářet systém vrstev s mezivrstvou, vytvářet multivrstvy a také vrstvy gradientní na povrchu substrátu. Na průběh procesu nanášení

vrstev má vliv teplota substrátu, druh, tlak a rychlost průtoku plynů, proud a napětí doutnavého výboje, poloha substrátů vůči elektrodám a proudu plynů.

Nanášecí zařízení (viz obr. 18) se skládá z pracovní komory, vysokofrekvenčního generátoru, vakuového systému, systému dávkující plynnou směs, řídicího a měřícího systému a přizpůsobovacího systému (spojený s vysokofrekvenčním generátorem a napájecí elektrodou).



Obr. 18 Schéma zařízení pro nanášení vrstev metodou RF PACVD/MS [26 + vlastní úprava]

Výhoda této metody spočívá v kontinuálním procesu depozice bez nutnosti otevírání reakční komory. Proces lze přesně řídit i za chodu a ovlivnit tak chemické složení a výsledné vlastnosti nanesených vrstev. Lze použít pro širokou škálu nanášených materiálů: Ti, W, Cr, Al, Si, Ag. [26]

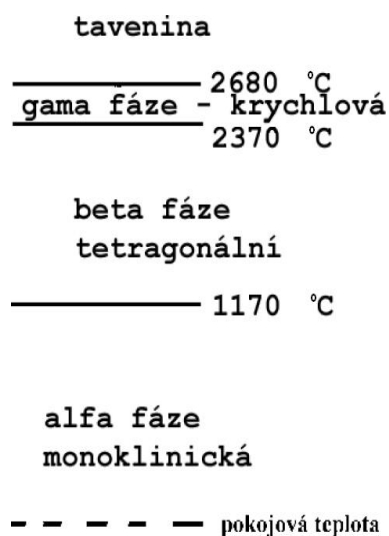
4.4 Vysokoteplotní vrstvy

Za účelem zvýšené odolnosti základního materiálu vůči okolnímu prostředí, především odolnosti proti vysokým teplotám, nabyla na významu možnost využití

vysokoteplotních vrstev nanesených na povrch substrátu. Hlavními kandidáty vysokoteplotních vrstev, odolávající pracovním teplotám v jaderných okruzích reaktorů IV. generace, jsou materiály na bázi konstrukční keramiky. Konkrétně nitrid křemičitý Si_3N_4 a oxid zirkoničitý ZrO_2 . [27]

4.4.1 Vysokoteplotní vrstvy na bázi ZrO_2

Zirkoniová keramika, jejímž základem je oxid zirkonia, vyniká především svou vysokou teplotou tání, která se pohybuje kolem 2680 °C. Má vynikající odolnost proti korozi a zejména proti tepelným šokům. Nízká tepelná vodivost 2,93 W/K·m dělá z této keramiky v podstatě tepelný izolátor. Jako technická keramika se také vyznačuje vysokou pevností v ohybu a houževnatostí. Značnou nevýhodou zirkoniové keramiky je polymorfizmus (fázové přeměny) v závislosti na teplotě (viz obr. 19). Vysokoteplotní fázi γ , vyskytující se nad teplotou 2370 °C, lze stabilizovat kysličníky 5 až 15 % MgO, Y₂O₃ nebo CaO. Poté zůstane zachovaná stabilní kubická γ fáze až do pokojové teploty. [28, 29 a 30]



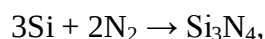
Obr. 19 Fázové přeměny zirkoniové keramiky [29]

4.4.2 Vysokoteplotní vrstvy na bázi Si_3N_4

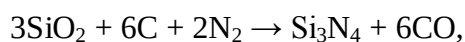
Neoxidová keramika nitridu křemíku se rozkládá při teplotě 1900 °C v neutrálním prostředí. V oxidačním prostředí se sníží na 1200 °C. Má nižší chemickou odolnost,

především proti oxidaci. Odolává tepelným šokům. V porovnání s ZrO_2 má vyšší tepelnou vodivost, a to $40 \text{ W/K}\cdot\text{m}$. Vlákniatá struktura keramiky zapříčiňuje její vysokou houževnatost. Nitrid křemíku existuje v krystalografických mřížkách α a β , přičemž fáze β je vysokoteplotní. Vrstvy nitridu křemíku Si_3N_4 můžeme připravit následujícími způsoby [28, 29 a 30]:

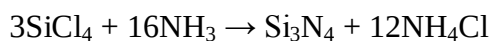
1) Nitridací křemíku



2) Vysokoteplotní redukcí SiO_2 za přítomnosti uhlíku



3) CVD metodou



Depozice vrstvy metodou RF PACVD/MS vychází v principu z nitridace křemíku, ale místo molekul (N_2) reagují atomy (N) a ionty (N^+) dusíku s atomy odprášeného křemíku (Si) vznikající v plazmatu.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

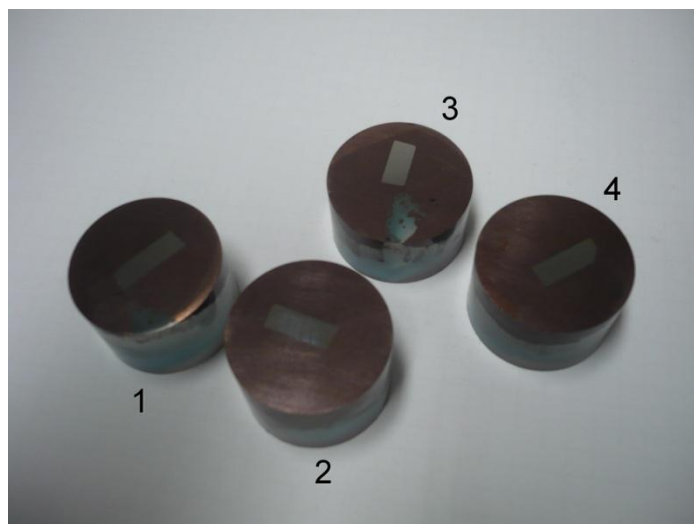
Experimentální část této práce se zabývá zkoušením a měřením vzorků vysokoteplotních tenkých vrstev (Zr,Cr)O₂ nanesené na substrátu z rychlořezné oceli 19 830 (viz příloha 1), které dodala firma, jenž vyrábí tenké vrstvy. Vrstvy byly na vzorcích nanесeny metodou PVD napařováním elektrickým obloukem (viz kap. 4.2.1.1). Čtyři vybrané vzorky, každý o jiném procentuálním atomovém podílu Zr-Cr (viz tab. 2), byly podrobeny zkoumání struktury povrchu tenké vrstvy, zkoumání vnitřní struktury včetně prvkového složení a tloušťky vrstvy, zkouškám adheze a nanotvrdosti. Z požadavků jaderných institucí na první zkoušky vysokoteplotních vrstev v jaderných reaktorech generace IV byly vzorky tepelně ovlivněny v laboratorní peci při teplotě 600 °C a 800 °C a praktikován stejný postup zkoušení jako u vzorků za pokojové teploty.

Tab. 2 Chemická složení vzorků dle dodavatele

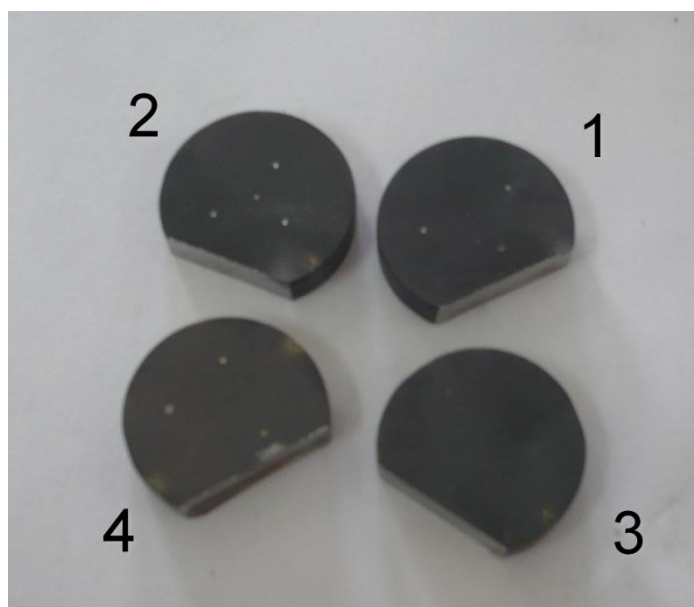
Číslo vzorku	Zr [at. %]	Cr [at. %]
1	93,50	6,40
2	85,07	14,93
3	4,95	95,05
4	3,89	96,11

5.1 Příprava vzorků

Ze vzorků o rozměru Ø20-5 mm byly připraveny metalografické výbrusy pro analýzu na skenovacím elektronovém mikroskopu. Vzorky byly rozříznuty přesnou diamantovou pilou Buehler IsoMet 1000, přičemž odřezek byl použit pro metalografický výbrus (viz obr. 20) a větší část ze vzorků (viz obr. 21) uplatněn při zkoumání na optickém mikroskopu a zkouškách adheze a nanotvrdosti.



Obr. 20 Metalografické výbrusy pro analýzu tloušťky tenké vrstvy na SEM



Obr. 21 Připravené vzorky pro zkoumání na optickém mikroskopu a zkoušení adheze a nanotvrdosti

Metalografický výbrus byl připraven tak, že odřezek byl zalisován pomocí automatického elektro-hydraulického lisu Buehler SimpliMet 1000 do dentacrylu a vyleštěn do zrcadlového lesku na preparačním systému Struers Tegramin-25 (viz obr. 22) pomocí magneticky upnutých diamantových leštících kotoučů Struers MD-

system postupně od nejhrubšího až po nejjemnější zrnitost – Primo 220 a Piano 500, 1200, 2000 a 4000.



Obr. 22 Automatická leštička Struers Tegramin-25

5.2 Zkoumání struktury povrchu tenkých vrstev

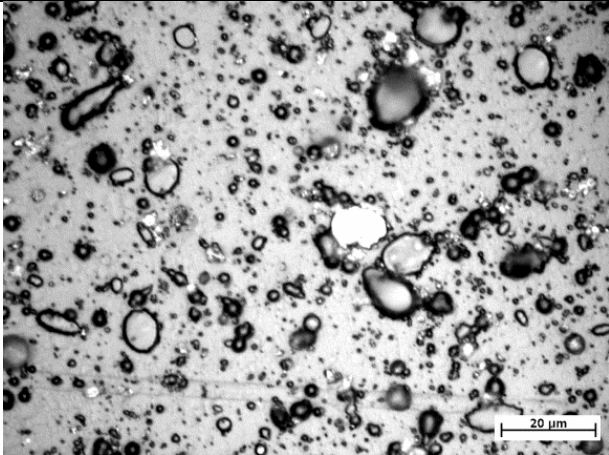
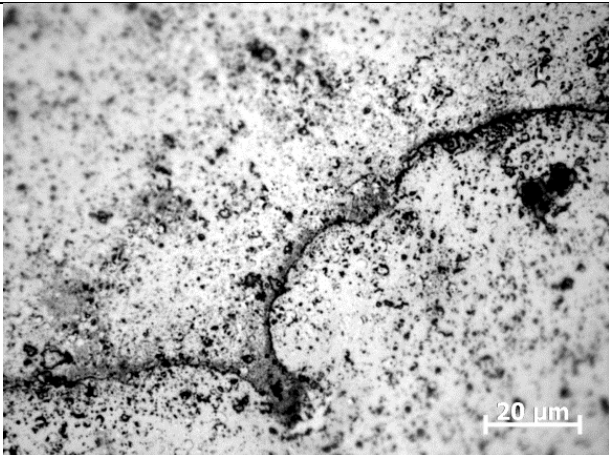
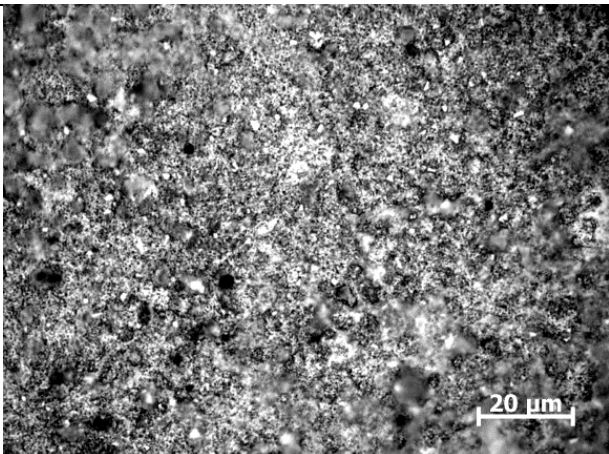
Struktura povrchu tenkých vrstev vzorků byla zkoumána na optickém mikroskopu Carl Zeiss Axio Imager.M2 (viz obr. 23) při zvětšení 100x, 500x a 1000x.



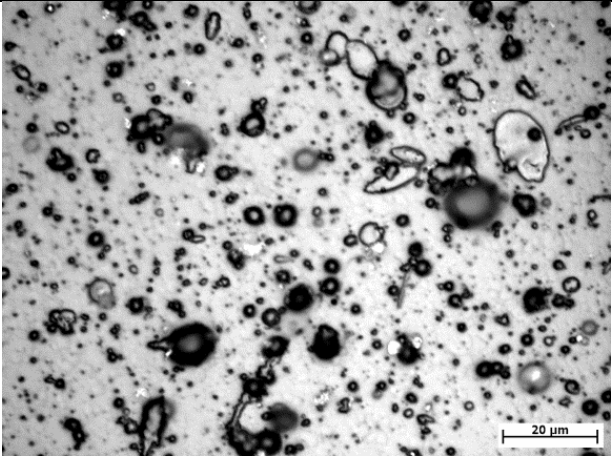
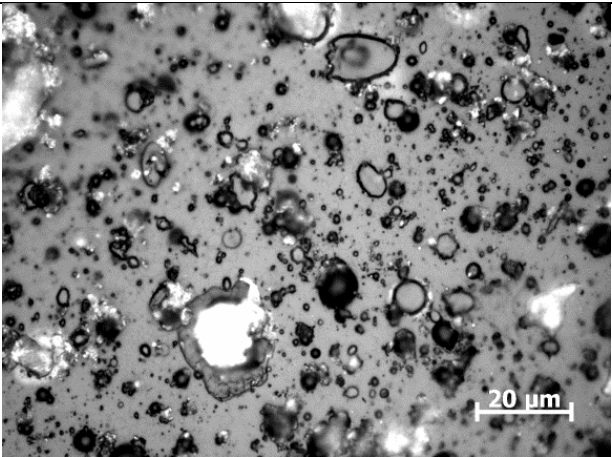
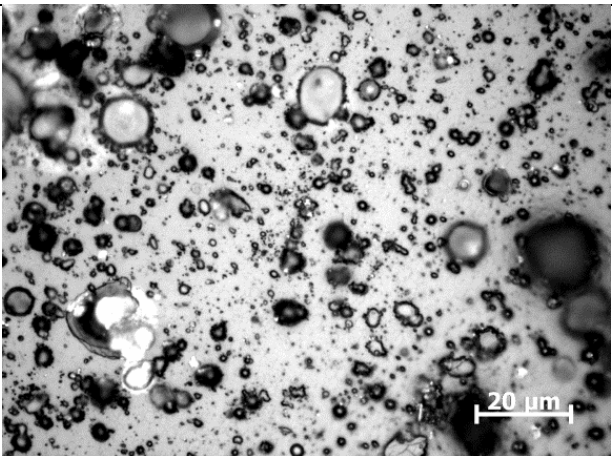
Obr. 23 Optický mikroskop Carl Zeiss Axio Imager.M2

V tabulkách 3 - 6 jsou uvedeny struktury všech čtyř zkušebních vzorků při zvětšení 1000x. Struktury při zvětšení 100x jsou v přílohách 2 – 5 a 500x jsou v přílohách 6 - 9.

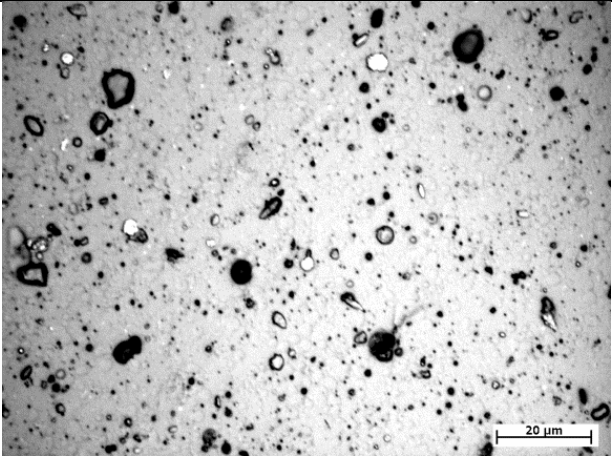
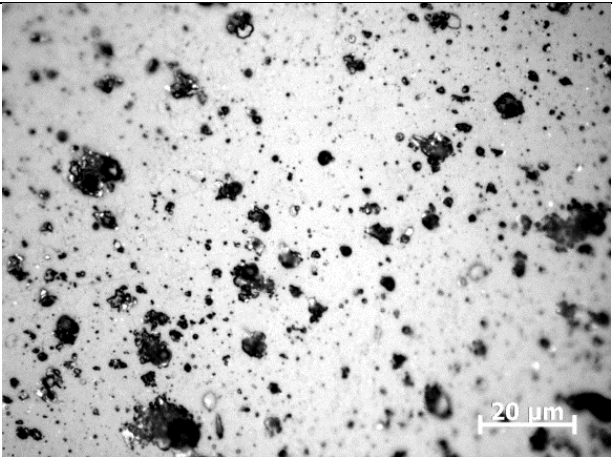
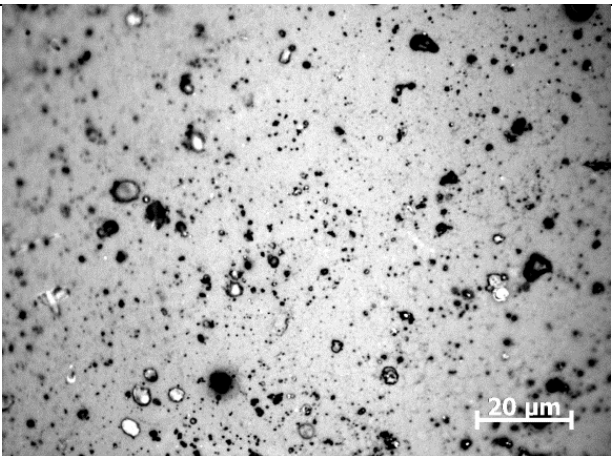
Tab. 3 Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 1 při zvětšení 1000x

TO	Zvětšení 1000x vzorku 1
Bez TO	
Po TO na 600 °C	
Po TO na 800 °C	

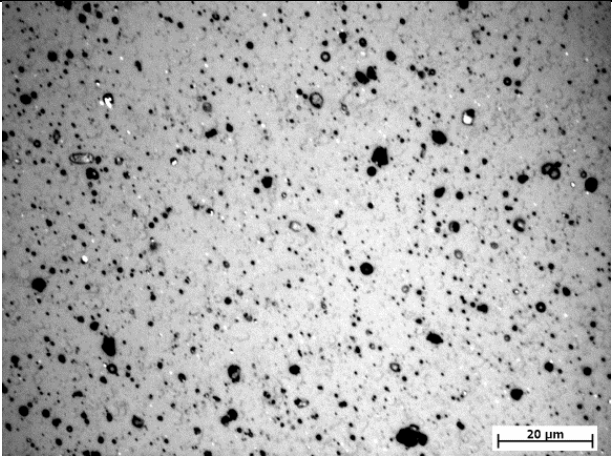
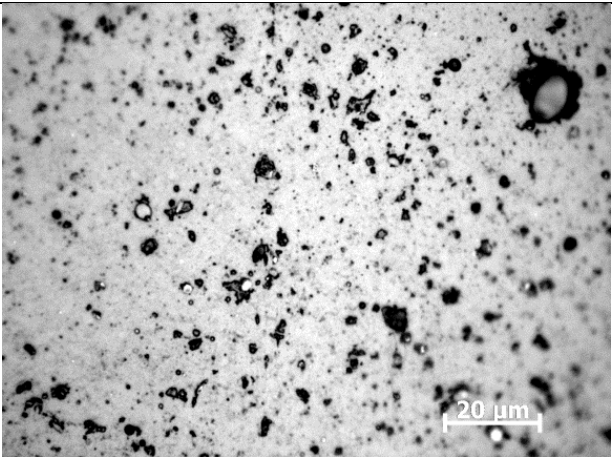
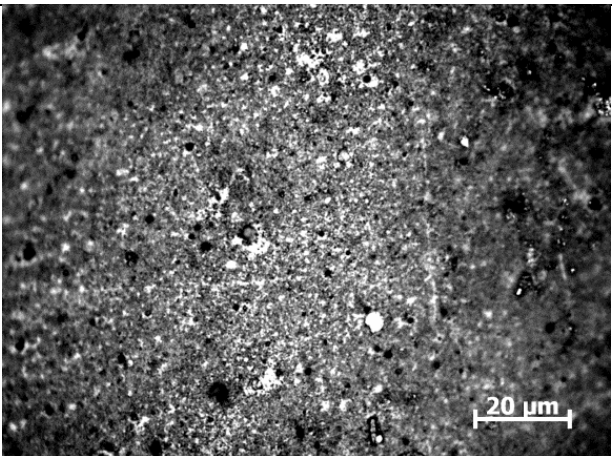
Tab. 4 Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 2 při zvětšení 1000x

TO	Zvětšení 1000x vzorku 2	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

Tab. 5 Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 3 při zvětšení 1000x

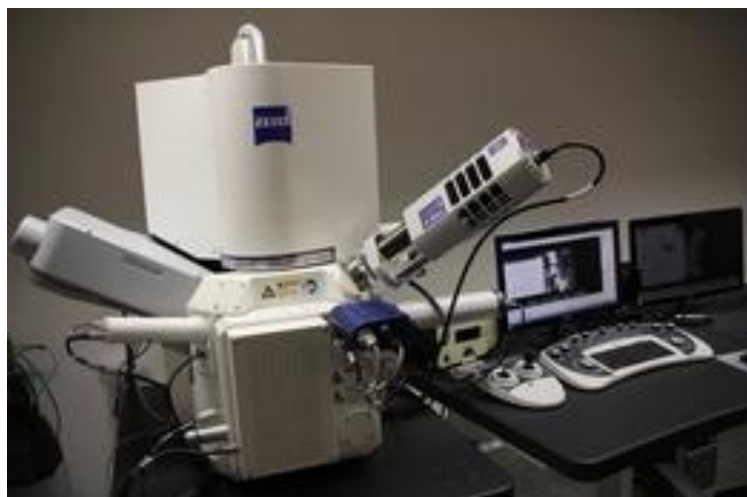
TO	Zvětšení 1000x vzorku 3	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

Tab. 6 Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 4 při zvětšení 1000x

TO	Zvětšení 1000x vzorku 4	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

5.3 Analýza vnitřní struktury, prvkového složení a tloušťky tenkých vrstev

Pro analýzu vnitřní struktury a tloušťky tenkých vrstev bylo použito skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu Carl Zeiss Ultra Plus s mikroanalytickým systémem OXFORD Instruments (viz obr. 24 a 25) a softwarem AZtec.



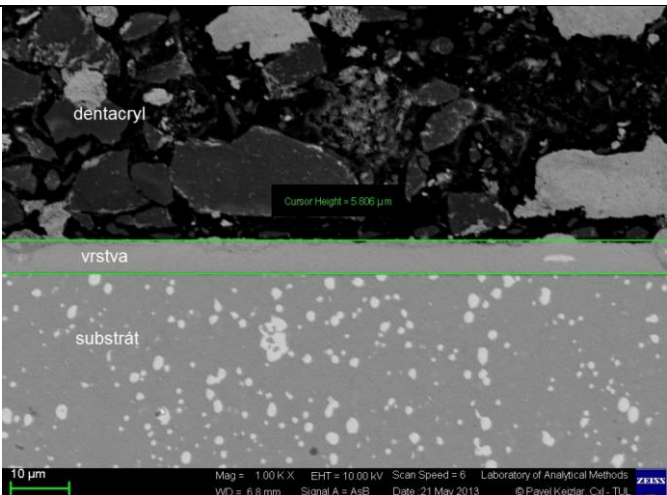
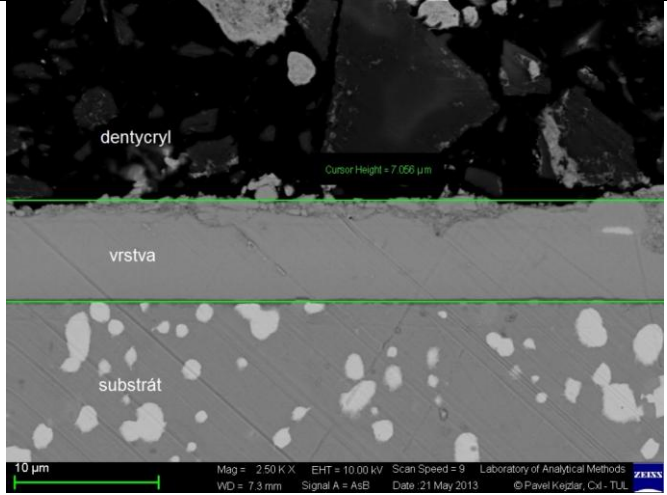
Obr. 24 Pracoviště pro analýzu vnitřní struktury materiálu pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus

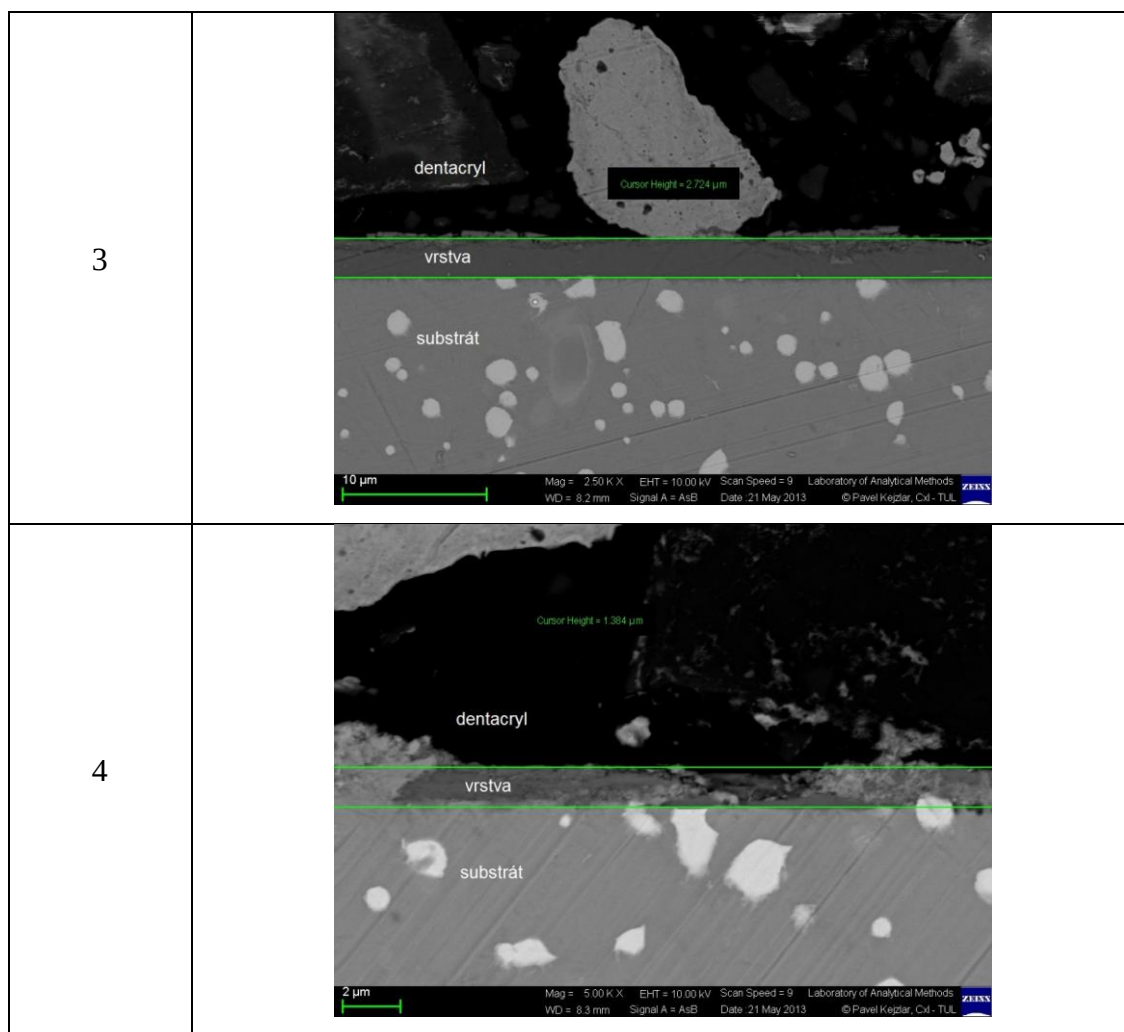


Obr. 25 Rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus

Snímky byly pořízeny v chemickém kontrastu pomocí zpětně odražených elektronů v urychlovacím napětí 10 kV. Analýza vnitřní struktury vzorků tenkých vrstev 1 – 4 bez tepelného ovlivnění je tabulce 7. Zjištěné tloušťky tenkých vrstev jsou uvedeny v tabulce 8. Prvková složení povrchu tenkých vrstev vzorků 1 – 4 jsou sepsány v tabulkách 9, 11, 13 a 15 a k nim příslušné grafy závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků v tabulkách 10, 12, 14 a 16.

Tab. 7 Analýza vnitřní struktury tenké vrstvy vzorků 1 – 4 bez TO

Číslo vzorku	Analýza vnitřní struktury tenké vrstvy bez TO
1	
2	



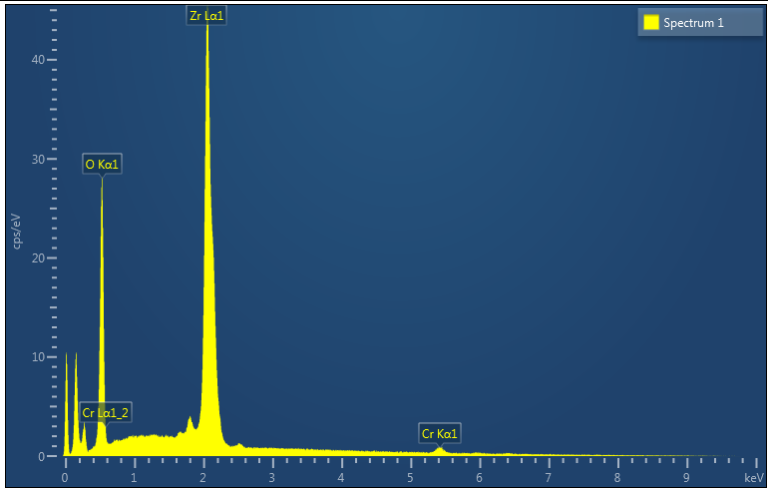
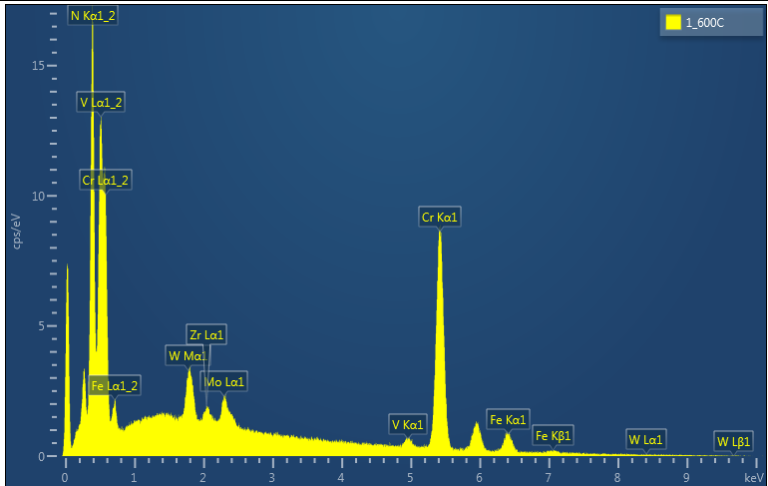
Tab. 8 Tloušťky tenkých vrstev na vzorcích

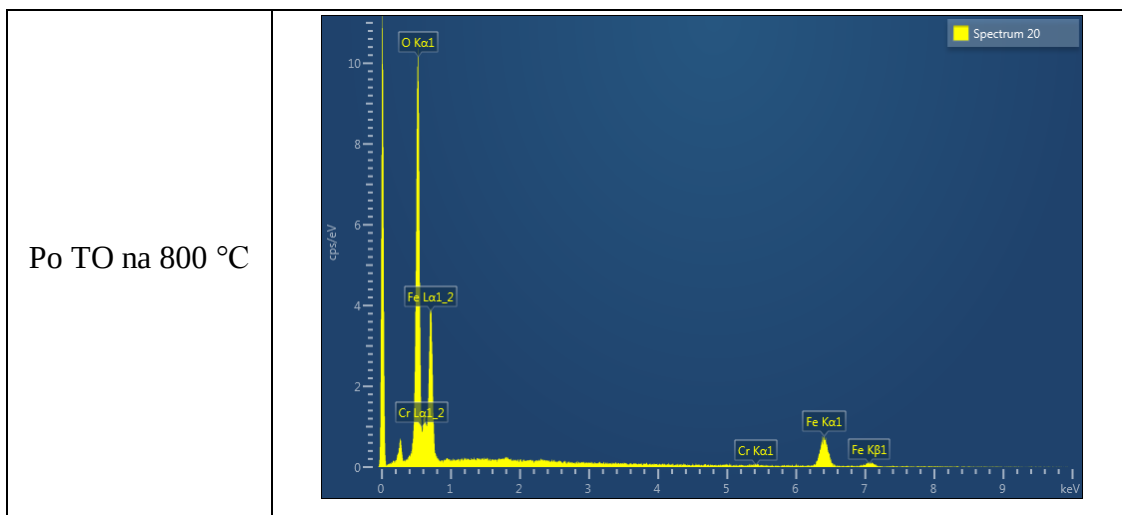
Číslo vzorku	Tloušťka vrstvy [μm]
1	5,8
2	7,1
3	2,7
4	1,4

Tab. 9 Prvková složení povrchu tenkých vrstev vzorku 1

Element	Bez TO [at. %]	Po TO na 600 °C [at. %]	Po TO na 800 °C [at. %]
O	63,88	-	52,77
Cr	3,37	43,51	0,68
Zr	32,75	0,39	-
Celkem:	100,00	100,00	100,00

Tab. 10 Graf závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků vzorku 1

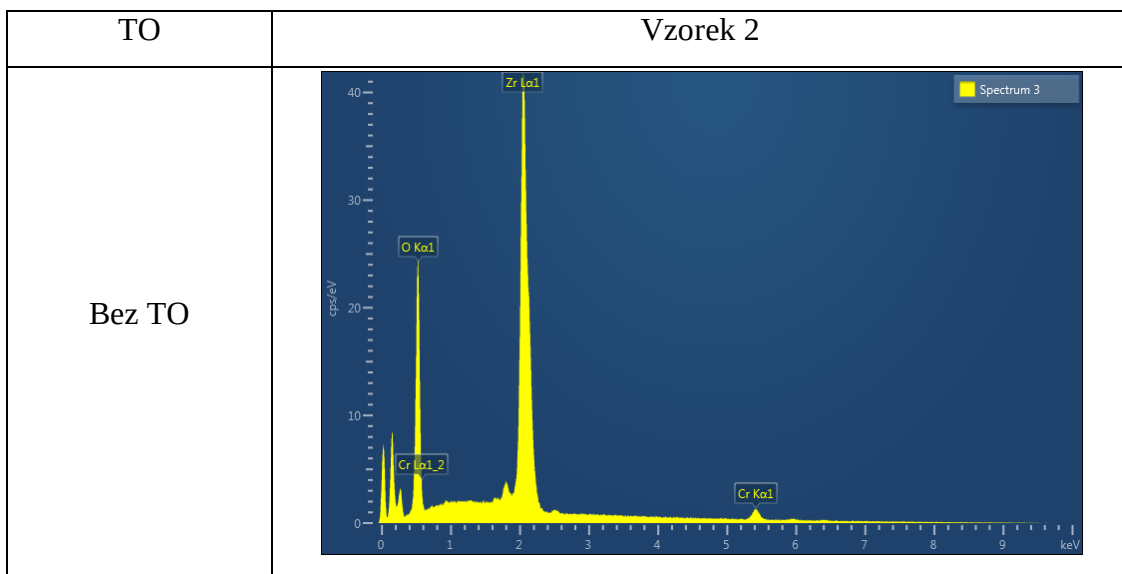
TO	Vzorek 1
Bez TO	
Po TO na 600 °C	

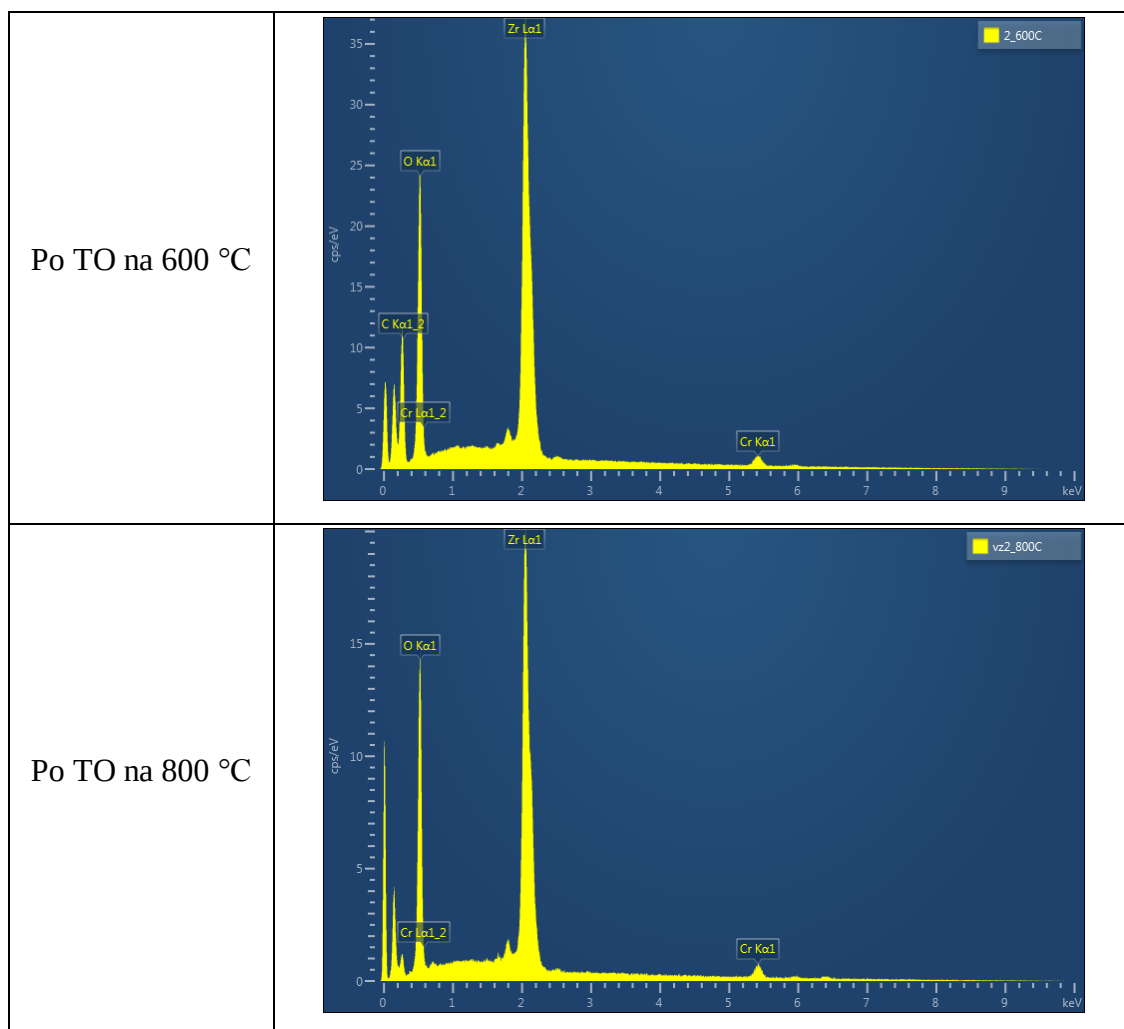


Tab. 11 Prvková složení povrchu tenkých vrstev vzorku 2

Element	Bez TO [at. %]	Po TO na 600 °C [at. %]	Po TO na 800 °C [at. %]
O	61,83	64,57	63,81
Cr	5,81	5,30	6,59
Zr	32,36	30,13	29,60
Total:	100,00	100,00	100,00

Tab. 12 Graf závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků vzorku 2

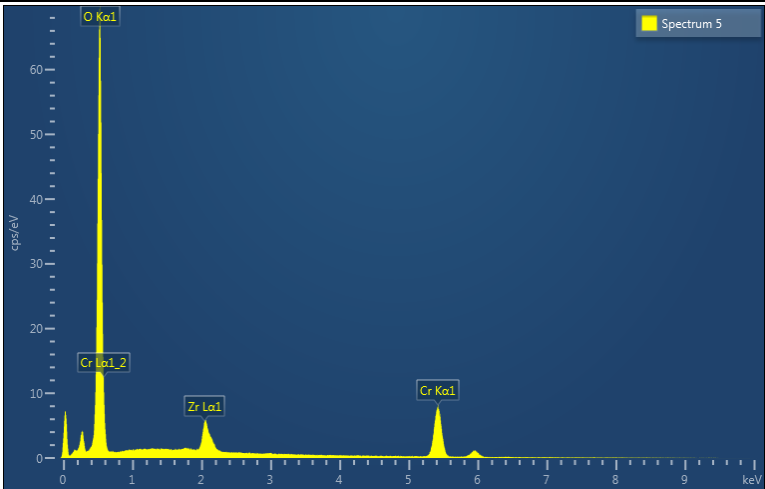
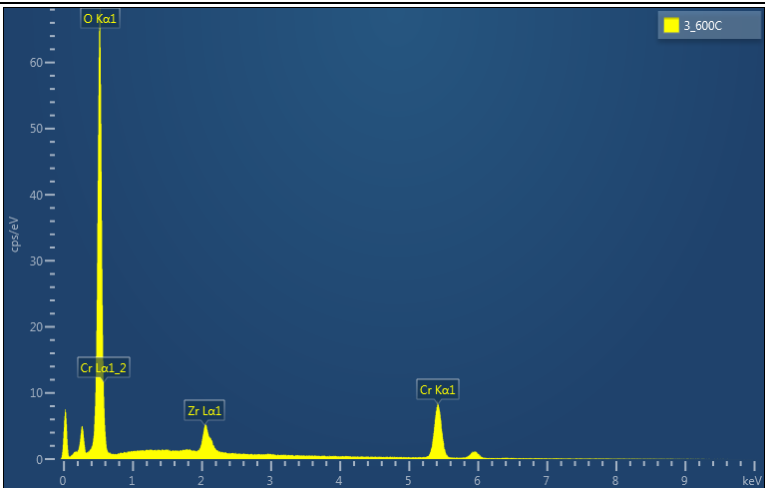
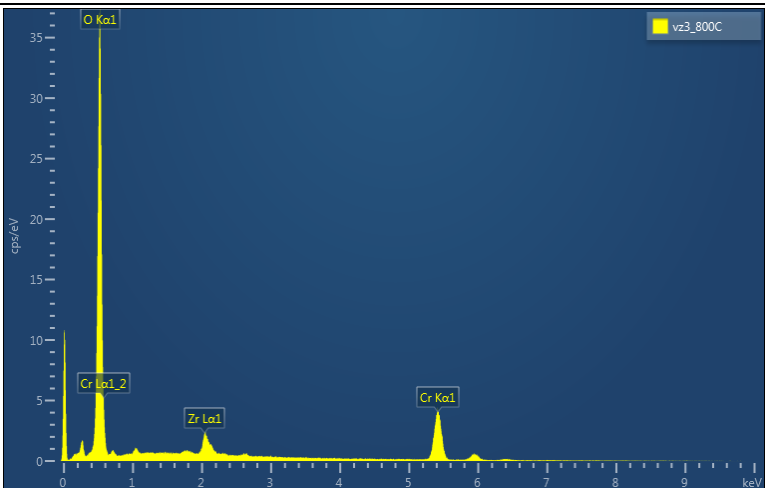




Tab. 13 Prvková složení povrchu tenkých vrstev vzorku 3

Element	Bez TO [at. %]	Po TO na 600 °C [at. %]	Po TO na 800 °C [at. %]
O	59,56	57,75	57,83
Cr	37,30	39,47	39,76
Zr	3,14	2,78	2,40
Total:	100,00	100,00	100,00

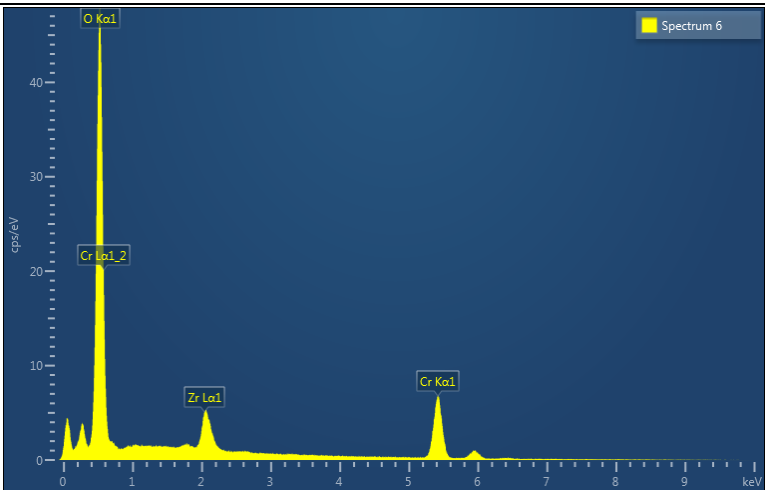
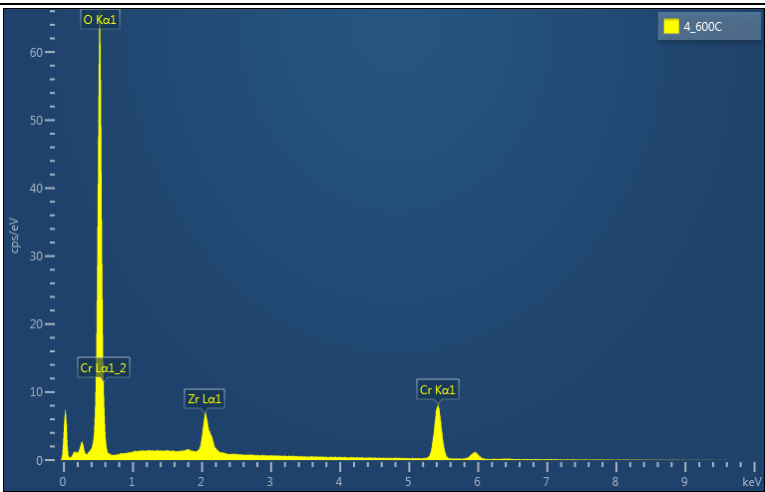
Tab. 14 Graf závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků vzorku 3

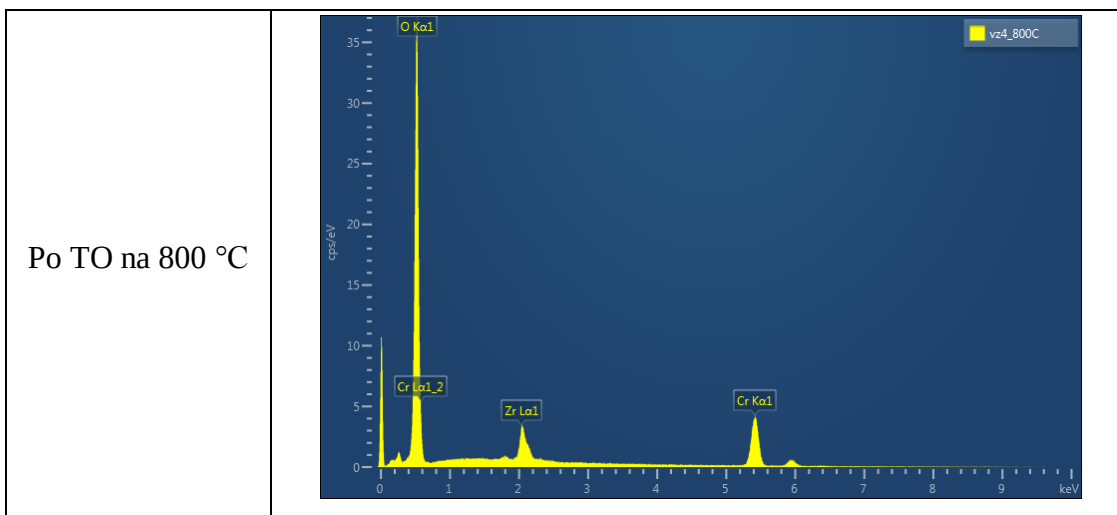
TO	Vzorek 3
Bez TO	
Po TO na 600 °C	
Po TO na 800 °C	

Tab. 15 Prvková složení povrchu tenkých vrstev vzorku 4

Element	Bez TO [at. %]	Po TO na 600 °C [at. %]	Po TO na 800 °C [at. %]
O	62,47	57,99	58,16
Cr	34,31	38,26	38,23
Zr	3,22	3,75	3,60
Total:	100,00	100,00	100,00

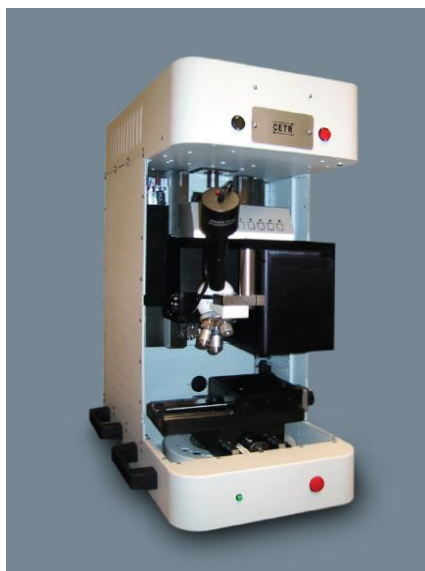
Tab. 16 Graf závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků vzorku 4

TO	Vzorek 4
Bez TO	
Po TO na 600 °C	



5.4 Měření adheze

Zkouška adheze patří mezi základní zkoušky pro vyhodnocení vrstev. Pro hodnocení adheze je rozhodující energie nutná k porušení vazeb na rozhraní vrstva – substrát. Princip zkoušky spočívá ve vytvoření vrypu zkušebním diamantovým tělískem tvaru kuželu (Rockwellův kužel) zatíženým silou, která se s časem lineárně zvětšuje a to kolmo na rovnoměrně se pohybující vzorek s tenkou vrstvou. Tato metoda se nazývá scratch test.



Obr. 26 Scratch tester společnosti Bruker

Vyhodnocuje se sledováním pomocí optického mikroskopu, snímače akustické emise a síly tření. Kritická hodnota zatěžující síly působící na diamantový hrot, při níž dojde

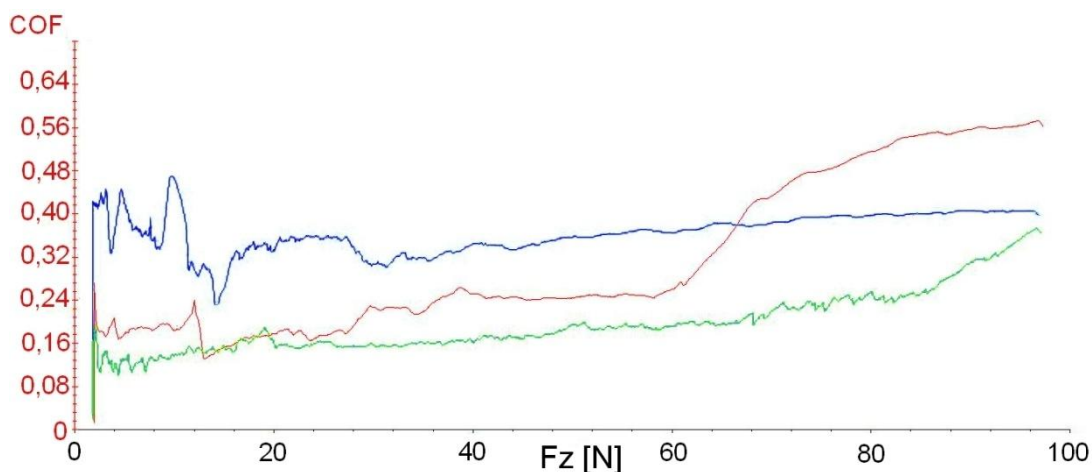
k výraznému nárůstu koeficientu tření (podíl třecí síly ku zatěžující síle) a poškození vrstvy, udává míru adheze dané vrstvy.

Zkouška adheze pro stanovení adhezní síly mezi substrátem a tenkou vrstvou byla provedena v laboratoři na zařízení Bruker (viz obr. 26), jež pracuje při rozsahu zatížení od 5 mN do 220 N. Získaná data byla zpracována v softwaru UTM Test Viewer.

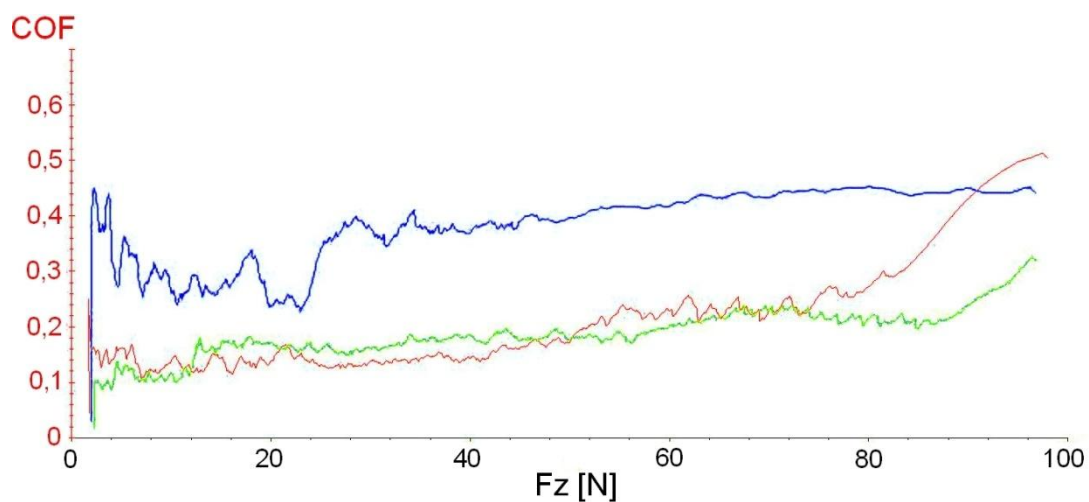
V tabulce 17 jsou uvedeny míry adheze všech čtyř vzorků. Výsledný graf závislosti koeficientu tření (COF) na zatěžující síle (F_z) vzorků 1 – 4 bez TO, po TO na 600 °C a po TO na 800 °C jsou na obrázcích 27 – 30. Grafy koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase jsou uvedeny v přílohách 10 – 13.

Tab. 17 Výsledné hodnoty míry adheze [N]

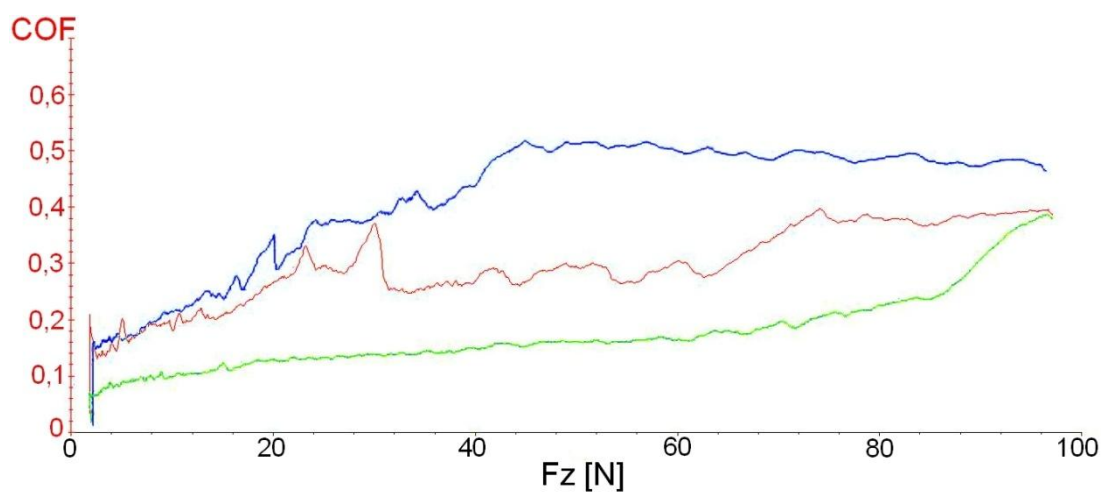
Číslo vzorku	Bez TO	Po TO na 600 °C	Po TO 800 °C
1	85,0	60,5	6,0
2	88,0	76,0	26,0
3	84,0	63,0	39,0
4	65,0	58,0	13,5



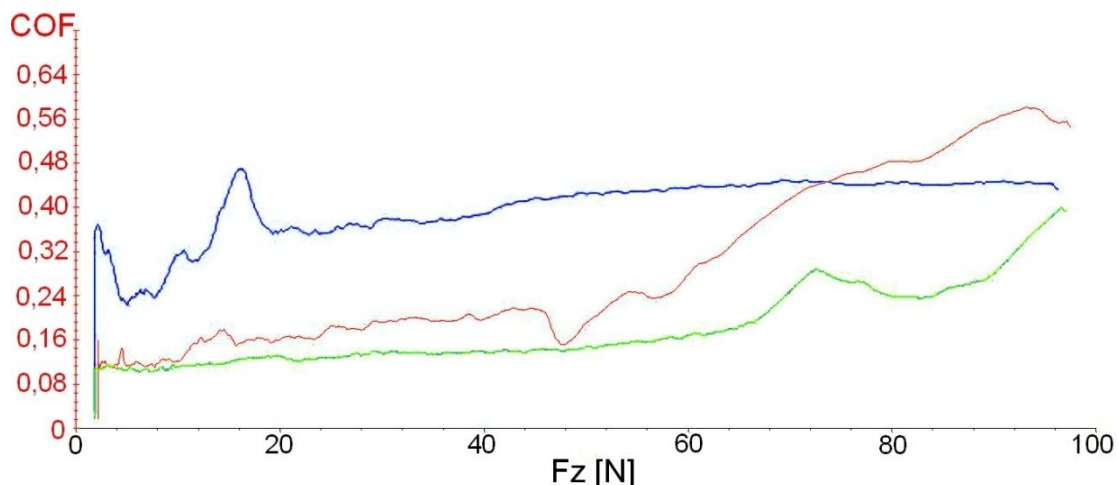
Obr. 27 Výsledný graf závislosti koeficientu tření na zatěžující síle pro vzorek 1
(zeleně – bez TO, červeně – TO na 600 °C, modře – TO na 800 °C)



Obr. 28 Výsledný graf závislosti koeficientu tření na zatěžující síle pro vzorek 2
(zeleně – bez TO, červeně – TO na 600 °C, modře – TO na 800 °C)



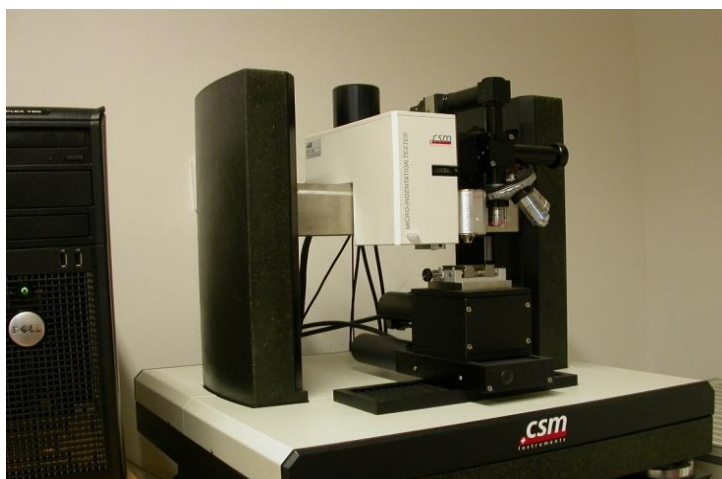
Obr. 29 Výsledný graf závislosti koeficientu tření na zatěžující síle pro vzorek 3
(zeleně – bez TO, červeně – TO na 600 °C, modře – TO na 800 °C)



Obr. 30 Výsledný graf závislosti koeficientu tření na zatěžující síle pro vzorek 4
(zeleně – bez TO, červeně – TO na 600 °C, modře – TO na 800 °C)

5.5 Měření nanotvrdosti

Nanotvrdost patří mezi charakteristické vlastnosti tenkých vrstev. Je definována jako odpor materiálu proti lokální plastické deformaci vyvolaná zatěžujícím indentorem při velmi malých hodnotách zatížení (od 0,1 do 10 g). Používá se pravidelného trojbokého jehlanu z diamantu, jímž je indentor typu Berkovich. Měřicí přístroj analyzuje dynamickou odezvu materiálu na zatěžování a umožňuje měřit kromě tvrdosti také Youngův modul. Přístroj také vyhodnocuje měření hloubky vtisku indentoru v průběhu jeho zatěžování i odlehčování.



Obr. 31 Přístroj CSM pro měření mikro a nanotvrdosti

Pro měření nanotvrdosti tenkých vrstev se použil přístroj CSM (viz obr. 31), který měří tvrdost při zatížení od 1 do 500 mN pro nanomodul.

Naměřené hodnoty vzorků 1 – 4 jsou v tabulkách 18 – 21. Na obrázku 32 je graf závislosti zatížení na hloubce vtisku vzorku 3 po TO na 800 °C.

Tab. 18 Naměřené hodnoty na vzorku 1

Naměřené veličiny	Bez TO	TO na 600 °C	TO na 800 °C
Nanotvrdost [HV]	1278 ± 183	914 ± 34,6	519 ± 99,8
Youngův modul [GPa]	181 ± 15,6	235 ± 12,3	114 ± 22,1
Hloubka vtisku [nm]	552 ± 0,64	553 ± 0,38	553 ± 0,60
Zatížení [mN]	72,8 ± 8,46	61,8 ± 1,96	34,7 ± 6,04

Tab. 19 Naměřené hodnoty na vzorku 2

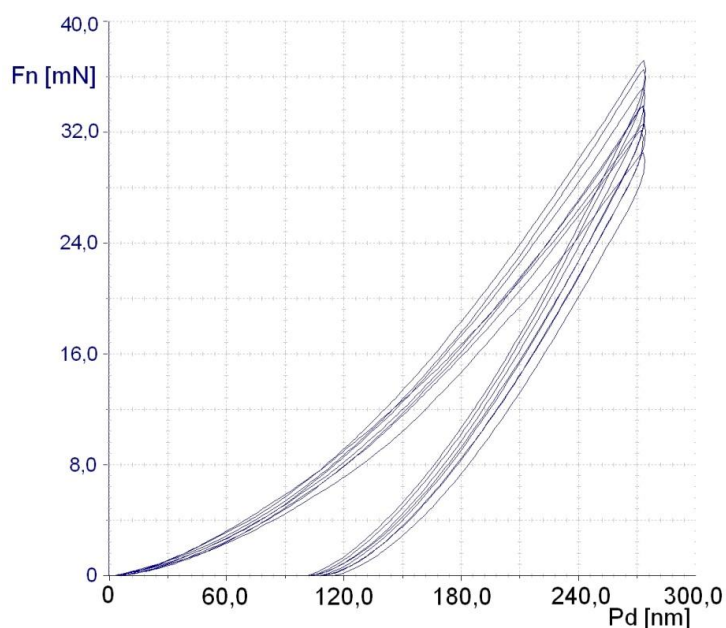
Naměřené veličiny	Bez TO	TO na 600 °C	TO na 800 °C
Nanotvrdost [HV]	1669 ± 191	1292 ± 278	375 ± 164
Youngův modul [GPa]	246 ± 22,9	211 ± 43,8	71,5 ± 22,8
Hloubka vtisku [nm]	683 ± 0,51	684 ± 3,00	683 ± 0,94
Zatížení [mN]	141 ± 11,3	114 ± 15,2	35,2 ± 13,6

Tab. 20 Naměřené hodnoty na vzorku 3

Naměřené veličiny	Bez TO	TO na 600 °C	TO na 800 °C
Nanotvrdost [HV]	2858 ± 357	2730 ± 209	2756 ± 252
Youngův modul [GPa]	288 ± 31,5	261 ± 21,5	274 ± 16,0
Hloubka vtisku [nm]	273 ± 0,51	273 ± 0,54	273 ± 0,46
Zatížení [mN]	35,3 ± 3,53	33,0 ± 2,24	34,0 ± 2,24

Tab. 21 Naměřené hodnoty na vzorku 4

Naměřené veličiny	Bez TO	TO na 600 °C	TO na 800 °C
Nanotvrdost [HV]	2472 ± 230	1491 ± 276	1345 ± 265
Youngův modul [GPa]	253 ± 16,8	234 ± 55,7	254 ± 56,0
Hloubka vtisku [nm]	103 ± 0,51	102 ± 0,59	103 ± 0,20
Zatížení [mN]	5,12 ± 0,30	3,85 ± 0,66	3,76 ± 0,65



Obr. 32 Graf zatížení v závislosti na hloubce vtisku vzorku 3 po TO na 800 °C

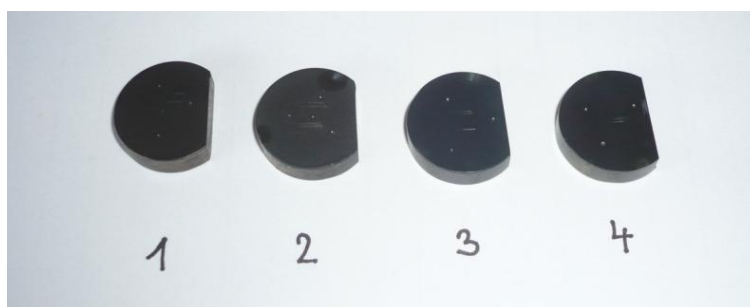
5.6 Tepelné ovlivnění vzorků

Nadeponované vzorky se ohřály v laboratorní peci MP 4 (viz obr. 33) s programovatelným regulátorem Ht Ceramic poskytující až 20 programů po 15-ti krocích.

Pro dosažení TO vzorků na teplotu 600 °C se postupovalo následujícím způsobem. Vzorky se vložily do nepředehřáté pece a postupným zvyšováním teploty se dosáhlo hodnoty 600 °C za dobu 45 minut. Probíhala výdrž na této teplotě po dobu 20 minut a poté se pec ochlazovala až na pokojovou teplotu, které se dosáhlo po 3 hodinách, a vzorek byl vyjmut z pece (viz obr. 34).



Obr. 33 Laboratorní pec MP 4 s vloženými vzorky



Obr. 34 Vzorky tepelně ovlivněné na teplotu 600 °C

Pro TO vzorků na teplotu 800 °C se postupovalo obdobným způsobem. Vzorky se vložili do nepřehřáté pece a postupným zvyšováním teploty se dosáhlo hodnoty 800 °C za čas 45 minut. Výdrž na této teplotě trvala 20 minut a poté se ochlazovalo na pokojovou teplotu, které bylo dosaženo po 3 hodinách, a vzorek se vyndal z pece (viz obr. 35).



Obr. 35 Vzorky tepelně ovlivněné na teplotu 800 °C

6. DISKUSE A HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Od dodavatele byla obdržena série vzorků na bázi $(\text{Zr,Cr})\text{O}_2$, ze kterých byly vybrány čtyři vzorky. Záměrně první dva vzorky o vyšším obsahu Zr a další dva s vyšším obsahem Cr pro porovnání vlastností a výsledků.

Pozorováním vzorků pomocí optického mikroskopu je možno konstatovat, že na povrchu tenkých vrstev jsou makročástice, které se do povrchu dostaly při depozici vrstev. Z mikroskopických fotografií vzorku 1 je patrná změna struktury vrstvy po TO na 600 °C a vznik prasklin vlivem rozdílné tepelné dilatace vrstvy a substrátu. Po TO na 800 °C vrstva vzorku 1 nevydržela a zcela degradovala vlivem oxidace prasklinami do povrchu substrátu. U vzorků 2 a 3 není patrná změna struktury povrchu tenké vrstvy ani po TO. Vzhledem k malé tloušťce vzorku 4 je zřejmá změna struktury až po TO na 800 °C, při kterém došlo k difuzi atomů vrstvy do povrchu substrátu.

Analýzou na SEM byly pořízeny snímky vrstev a jejich tloušťky. U všech vzorků byla zjištěna nehomogenita vrstvy. Ze snímku vzorku 4 je patrná silně fragmentovaná vrstva o velmi malé tloušťce. Na vzorcích 1 a 2 byla změřena tloušťka vrstvy po řadě 5,8 μm a 7,1 μm a na vzorcích 3 a 4 vrstvy tenčí, konkrétně 2,7 μm a 1,4 μm . U vzorku 1 byla zjištěna razantní změna prvkového složení již po prvním TO, kde došlo k nárůstu Cr z 3,37 at.% na 43,51 at.% zapříčiněno atmosférickou nitridací za vzniku CrN a znatelnému snížení obsahu Zr, jež má vysokou afinitu ke kyslíku. Po druhém TO se atmosféra šířila prasklinami, čímž došlo k oxidaci vrstvy a jejímu zničení. U vzorků 2 a 3 prvková analýza potvrdila chemickou stabilitu těchto vrstev. U silně porušené vrstvy vzorku 4 nešlo přesně určit, zda byla prvková analýza prováděna na povrchu vrstvy či substrátu vlivem difuze atomů vrstvy do povrchu substrátu.

Při zkoušce adheze byla zjištěna vysoká adheze všech vrstev tepelně neovlivněných na hodnotě 65 N a více. Po prvním TO na 600 °C, zůstala adheze vrstev stále vysoká, a to 58 N a více. Po TO na 800 °C byla naměřena nízká adheze a vysoký koeficient tření vzorku 1, což bylo zapříčiněno zničením vrstvy oxidací. Tomuto nepříznivému stavu by se dalo zabránit vložení oxidicky stabilní mezivrstvy mezi vrstvu $(\text{Zr,Cr})\text{O}_2$ a substrát, která by mohla být na bázi titanu. Vysokou adhezi po TO na 800 °C nad hodnotou 25 N vykazovaly pouze vzorky 2 a 3. Nízká adheze vzorku 4 po TO na 800 °C byla

způsobena malou tloušťkou fragmentované vrstvy. U všech vzorků docházelo postupně ke zvětšování koeficientu tření.

Vzhledem k heterogenitě vrstev je hodnocení nanotvrdosti ovlivněno značnou chybou. Z dvanácti vpichů na každém vzorku byly výsledky vždy statisticky vyhodnoceny. U vzorku 1 došlo po TO k významnému poklesu hodnot tvrdosti. Vzorek 2 po prvním TO vykazoval nepatrné snížení tvrdosti, ale po druhém TO na 800 °C již velmi značný pokles. Vzorek 3 vykazoval i po TO na 800 °C vysoké hodnoty tvrdosti nad 2500 HV. U vzorku 4 byl zjištěn pokles tvrdosti, avšak stále držen na vysoké hodnotě. Kvůli nehomogenitě vrstev by bylo dobré provést měření na dalších vzorcích.

Z provedeného zkoumání a měření vybrané série čtyř vzorků bylo zjištěno, že jako nejvhodnější vrstva pro využití na exponovaných vysokoteplotně namáhaných dílech se jeví vrstva na vzorku číslo 3. Tepelně neovlivněný vzorek 3 dle prvkové analýzy obsahoval 3,14 % zirkonia, 95,05 % chrómu a 59,56 kyslíku. Tento vzorek vykazoval při všech prováděných zkouškách a pozorování nejlepší vlastnosti. Vrstva byla chemicky i tepelně stabilní. Doporučuje se tedy směřovat výzkum, pro využití vrstev odolných vysokým teplotám na bázi Zr-Cr, k vyššímu obsahu Cr.

7. ZÁVĚR

Předkládaná bakalářská práce se skládá ze dvou hlavních částí. Teoretická část se zabývá vývojem jaderných reaktorů, které by v budoucnosti měly pracovat s vysokými teplotami a vysokoteplotními slitinami, které mohou být pro exponované vysoce tepelně namáhané díly použity. Práce je dále zaměřena na metody deponování tenkých vrstev, kterými by měly být nanášeny vysokoteplotní vrstvy na povrchy základních materiálů pro účely jaderné energetiky budoucnosti. Experimentální část obsahuje výsledky zkoušek provedených na vzorcích vysokoteplotních vrstev $(\text{Zr,Cr})\text{O}_2$, které byly zpracovány do tabulek nebo zobrazeny v grafech.

Cílem výzkumu bylo zjištění charakteristických vlastností vrstev, které by se v budoucnu mohly využít pro vysokoteplotní aplikace, v závislosti na tepelném ovlivnění. Vrstvy byly podrobeny zkoumání a zkouškám bez tepelného ovlivnění a poté tepelně ovlivněné na 600 °C a následně na 800 °C. Vzorky byly pozorovány na optickém mikroskopu, kde se zjišťovala změna struktury na povrchu tenkých vrstev. Pomocí soustavy skenovací elektronového mikroskopu s mikroanalytickým systémem se určila tloušťka vrstev, analyzovala se jejich vnitřní struktura a zjistila prvková složení. Scratch testem se zjišťovala změna adheze vrstvy k substrátu, která patří mezi základní vlastnosti vrstev. V poslední řadě se zjišťovaly hodnoty nanotvrdosti.

Vysokoteplotní vrstvy jsou doposud podrobněji neprobádanou oblastí, ve které se hledají cesty k bariérním vrstvám. Výzkum těchto vrstev ukazuje vydáním se správným směrem, avšak až další vývoj a výzkum ukáže, které vysokoteplotní vrstvy jsou vhodné pro využití na exponovaných dílech jaderných elektráren generace IV. Z tohoto důvodu doporučuji další zkoumání vrstev $(\text{Zr,Cr})\text{O}_2$ s vyšším obsahem Cr, kterým bych se chtěl dále zabývat.

8. LITERATURA

- [1] Otčenášek P.: Elektroenergetika ve 21. století
Dostupné z WWW: <<http://www.kdejinde.cz/edee/content/file/vzdelavani/elektricka-energie-cr.pdf>>
[2012-12-12]
- [2] Heraltová L.: Jaderné reaktory a jak to vlastně vše funguje. ČVUT v Praze.
Dostupné z WWW: <http://katedra-reaktoru.cz/dokumenty/pripravny_kurz2011/jaderne_reaktory_a_jak_to_vlastne_vs_e_funguje_web.pdf> [2012-12-15]
- [3] Osel.cz: Reaktory III. generace.
Dostupné z WWW: <<http://www.osel.cz/index.php?clanek=3531>> [2012-12-15]
- [4] Pro atom web: Jaderné elektrárny.
Dostupné z WWW: <<http://proatom.luksoft.cz/jaderneelektrarny/typyreaktoru/>>
[2012-12-15]
- [5] Katzer M.: Jaderné reaktory 4.generace. VUT v Brně.
Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=40916>
[2012-12-15]
- [6] Osel.cz: Reaktory IV generace.
Dostupné z WWW: <<http://www.osel.cz/index.php?clanek=3568>> [2013-01-13]
- [7] Vesecký R.: Jaderné reaktory IV. generace. ČVUT v Praze.
Dostupné z WWW: <<http://vesecky.wz.cz/work/Diplomka.pdf>> [2013-01-13]
- [8] Scienceworld.cz: První jaderné reaktory IV. generace by se měly objevit do 10 let.
Dostupné z WWW: <<http://www.scienceworld.cz/neziva-priroda/prvni-jaderne-reaktory-iv-generace-by-se-mely-objevit-do-10-let-1181/>> [2013-01-14]
- [9] Samek P.: Vývoj povrchového reliéfu u lité niklové superslitiny In738LC po nízkocyklové únavě za pokojové teploty. VUT v Brně.
Dostupné z WWW: <<https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/14083/SAMEK.P.%20VYVOJ%20POVRCHOVEHO%20RELIEFU%20U%20LITE%20NIKLOVE%20SUPERSLITINY%20IN738LC%20PO%20NIZKOCYKLOVE%20UNAVE%20ZA%20POK>>

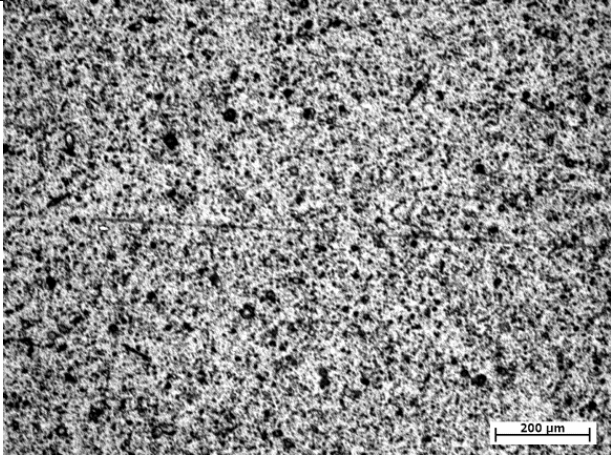
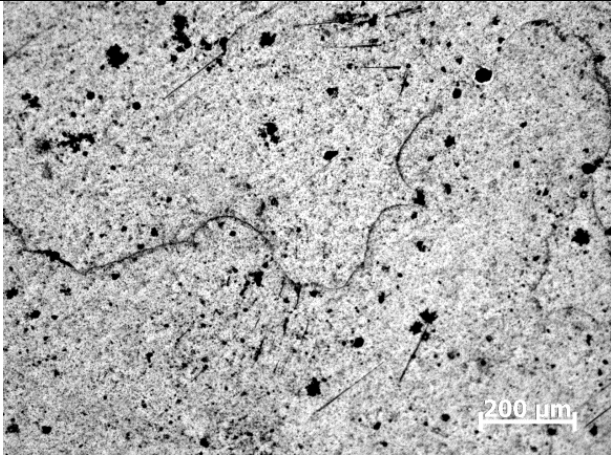
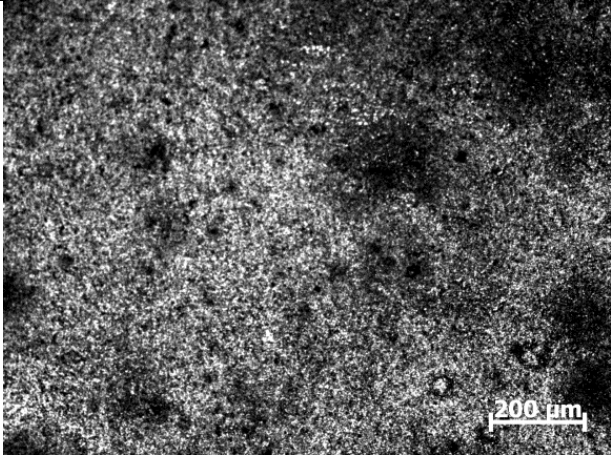
- [OJOVE%20TEPLOTY%20-%20DIPLOMOVA%20PRACE.pdf?sequence=1>](#)
[2013-03-21]
- [10] Smékalová J.: Vztah mezi strukturou a vlastnostmi litých niklových slitin. VUT v Brně.
Dostupné z WWW: [<http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7380>](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7380)
[2013-03-19]
- [11] Vnouček M.: Nikl a jeho slitiny. Titan a jeho slitiny. ZCU v Plzni.
Dostupné z WWW: [<http://www.ateam.zcu.cz/download/nikl-titan-09_10.pdf>](http://www.ateam.zcu.cz/download/nikl-titan-09_10.pdf)
[2013-03-19]
- [12] Popovič J.: Studium fázových rovnováh v niklových slitinách s intermetalickými fázemi. MU v Brně.
Dostupné z WWW: [<http://is.muni.cz/th/42750/prif_d/Popovic_Thesis.pdf>](http://is.muni.cz/th/42750/prif_d/Popovic_Thesis.pdf)
[2013-03-21]
- [13] Filipčík J.: Optimalizace výroby dílu pro letecký průmysl. VUT v Brně.
Dostupné z WWW: [<http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=18632>](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=18632)
[2013-03-23]
- [14] Klapková A.: Mechanické vlastnosti titanových slitin. VUT v Brně.
Dostupné z WWW: [<https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/9179/Klapkov%C3%A1%20Alena.pdf?sequence=1>](https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/9179/Klapkov%C3%A1%20Alena.pdf?sequence=1) [2013-03-25]
- [15] [<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499004000>](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499004000)
[2013-03-25]
- [16] Katedra materiálů a strojírenské metalurgie: Tenké vrstvy. ZCU v Plzni.
Dostupné z WWW: [<http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf>](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
[2013-04-04]
- [17] Sedláček V.: Povrchy a povlaky kovů. ČVUT v Praze 1992.
- [18] Daďourek K.: Vybrané technologie povrchových úprav. TU v Liberci 2007.
- [19] Kraus V.: Povrchy a jejich úpravy. ZCU v Plzni 2000.

- [20] Ekrt O.: Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory. VSCHT v Praze.
Dostupné z WWW:
<http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf> [2013-04-17]
- [21] Foltýn M.: Povlakované slinuté karbidy. VUT v Brně.
Dostupné z WWW:
<http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6370> [2013-04-16]
- [22] Bittner J.: Metody povlakování řezných nástrojů. VUT v Brně.
Dostupné z WWW:
<https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/18388/2010_BP_Bittner_107107_OPUS.pdf?sequence=1> [2013-04-16]
- [23] Musil J.: Vyskočil J.: Tenké vrstvy nitridu titanu. ČSAV Praha 1989.
- [24] Moravec Z.: PECVD – Plasma Enhanced CVD.
Dostupné z WWW: <<http://z-moravec.net/chemie/cvd/pecvd-%E2%80%93-plasma-enhanced-cvd/>> [2013-04-29]
- [25] Mathesiusová R.: Úpravy povrchů pro aplikace v jaderné energetice. ZCU v Plzni.
Dostupné z WWW:
<[http://old.fst.zcu.cz/files_web_FST/SP_FST\(SVOC\)/2009/sbornik/PapersPdf/Bc/Mathesiusova_Renata.pdf](http://old.fst.zcu.cz/files_web_FST/SP_FST(SVOC)/2009/sbornik/PapersPdf/Bc/Mathesiusova_Renata.pdf)> [2013-05-11]
- [26] Trojan T.: Možnosti vytvoření diamantových vrstev na slitinách hliníku pro technické použití. TU v Liberci 2008.
- [27] Osobní sdělení konzultanta
- [28] Vasilko K. a kol.: Nové materiály a technológie ich spracovania. Alfa Bratislava 1990.
- [29] Daďourek K.: Keramika a prášková metalurige. TU v Liberci.
Dostupné z WWW: <<http://kardad.ic.cz/mi/keramika-PM.pdf>> [2013-02-18]
- [30] Bullock E.: Research and development of high temperature materials for industry. Elsevier Applied Science 1989.

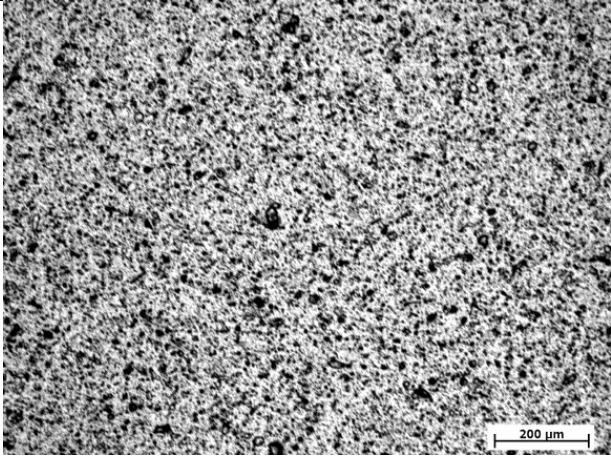
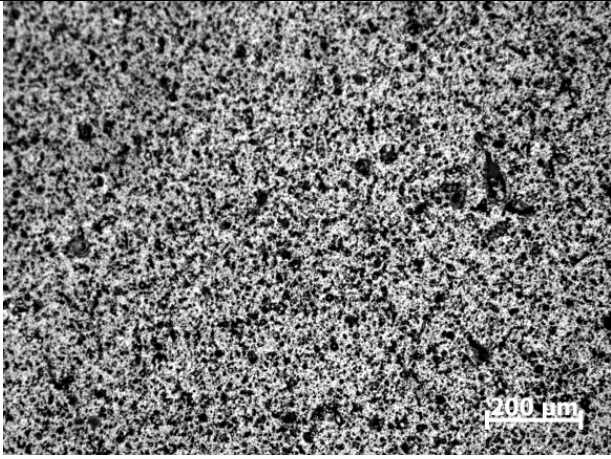
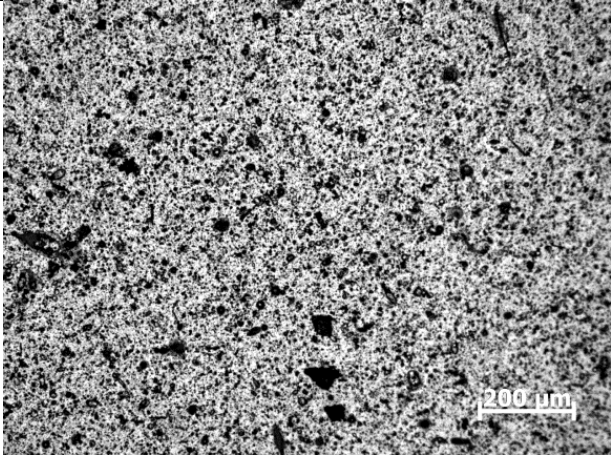
PŘÍLOHA 1 – Chemické složení substrátů

Název	Rychlořezná, výkonná Mo-W ocel s vysokou houževnatostí																																																											
Typ materiálu	Oceli				Norma	ČSN 41 9830																																																						
Značka	19 830																																																											
Použití	Řezné nástroje. Nástroje pro stříhání za studena. Nástroje pro tváření za studena. Nástroje pro tváření za tepla.																																																											
Zařazení do skupiny	Ocel nástrojová, na řezné nástroje, pro obrábění, Ocel nástrojová, na řezné nástroje, pro řezání, krájení a sekání, Ocel nástrojová, na nástroje pro tváření za studena, na protlačovadla,																																																											
Stránka v knize	část 4, díl 5																																																											
Chemické složení	<table border="1"> <tr> <td colspan="2">C</td> <td colspan="2">Mn</td> <td colspan="2">Si</td> <td colspan="2">P</td> <td colspan="2">S</td> <td colspan="2">Cr</td> </tr> <tr> <td>0,8</td> <td>0,9</td> <td>0</td> <td>0,45</td> <td>0</td> <td>0,45</td> <td>0</td> <td>0,035</td> <td>0</td> <td>0,035</td> <td>3,8</td> <td>4,6</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Mo</td> <td colspan="2">W</td> <td colspan="2">V</td> <td colspan="6"></td> </tr> <tr> <td>4,5</td> <td>5,5</td> <td>5,5</td> <td>7</td> <td>1,5</td> <td>2,2</td> <td colspan="6"></td> </tr> </table>												C		Mn		Si		P		S		Cr		0,8	0,9	0	0,45	0	0,45	0	0,035	0	0,035	3,8	4,6	Mo		W		V								4,5	5,5	5,5	7	1,5	2,2						
C		Mn		Si		P		S		Cr																																																		
0,8	0,9	0	0,45	0	0,45	0	0,035	0	0,035	3,8	4,6																																																	
Mo		W		V																																																								
4,5	5,5	5,5	7	1,5	2,2																																																							
Mech. vlastnosti	za tepla válcované, tyče, Rozměr: 20-20, Stav: 4,																																																											
	<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Mez kluzu</td> <td colspan="2">Ret (MPa)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>3500</td> <td colspan="2">3600</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Tvrdost</td> <td colspan="2">HRC (°)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>65</td> <td colspan="2">66</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Mez pevnosti v ohybu</td> <td colspan="2">Rmo (MPa)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>4400</td> <td colspan="2">-</td> </tr> </table>												Mez kluzu		Ret (MPa)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	3500	3600		Tvrdost		HRC (°)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	65	66		Mez pevnosti v ohybu		Rmo (MPa)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	4400	-													
Mez kluzu		Ret (MPa)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	3500	3600																																																										
Tvrdost		HRC (°)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	65	66																																																										
Mez pevnosti v ohybu		Rmo (MPa)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	4400	-																																																										
	broušené, tyče, Rozměr: 20-20, Stav: 4,																																																											
	<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Mez kluzu</td> <td colspan="2">Ret (MPa)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>3500</td> <td colspan="2">3600</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Tvrdost</td> <td colspan="2">HRC (°)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>65</td> <td colspan="2">66</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Mez pevnosti v ohybu</td> <td colspan="2">Rmo (MPa)</td> </tr> <tr> <td>Teplota (°C)</td> <td>Min. hodnota</td> <td colspan="2">Max. hodnota</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>4400</td> <td colspan="2">-</td> </tr> </table>												Mez kluzu		Ret (MPa)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	3500	3600		Tvrdost		HRC (°)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	65	66		Mez pevnosti v ohybu		Rmo (MPa)		Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota		-	4400	-													
Mez kluzu		Ret (MPa)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	3500	3600																																																										
Tvrdost		HRC (°)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	65	66																																																										
Mez pevnosti v ohybu		Rmo (MPa)																																																										
Teplota (°C)	Min. hodnota	Max. hodnota																																																										
-	4400	-																																																										

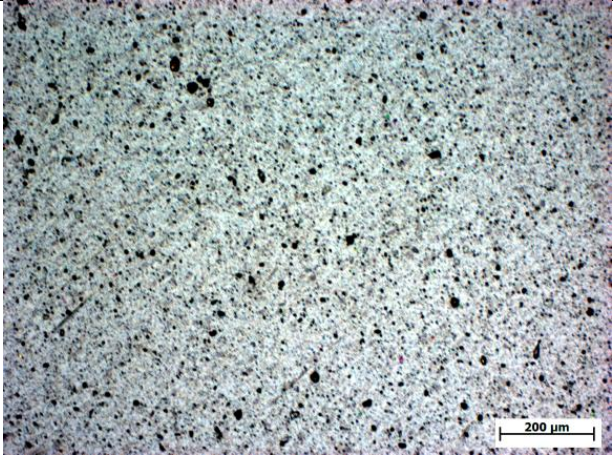
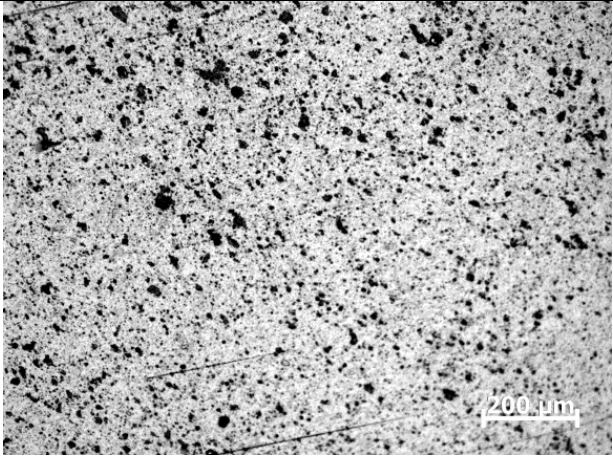
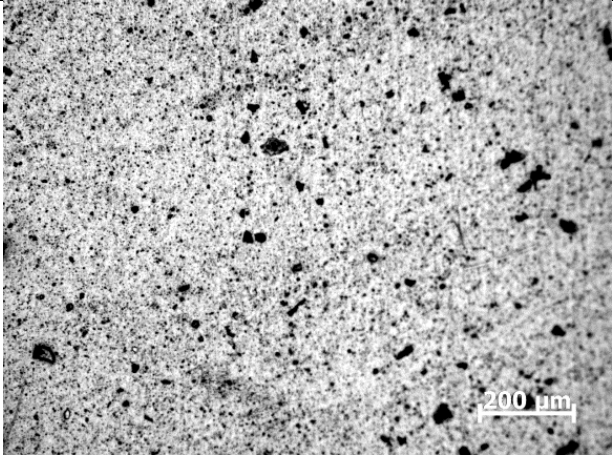
**PŘÍLOHA 2 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 1 při zvětšení
100x**

TO	Zvětšení 100x vzorku 1	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

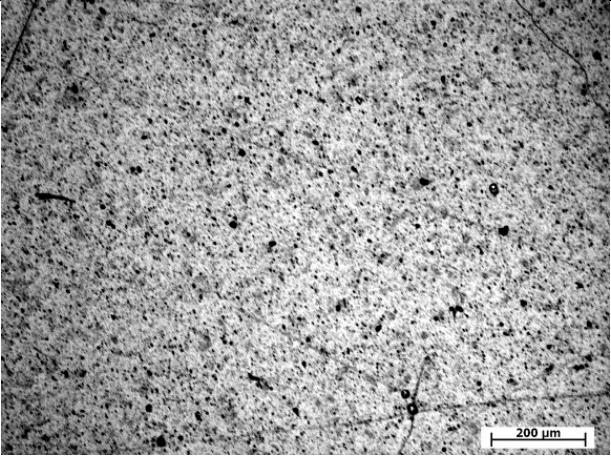
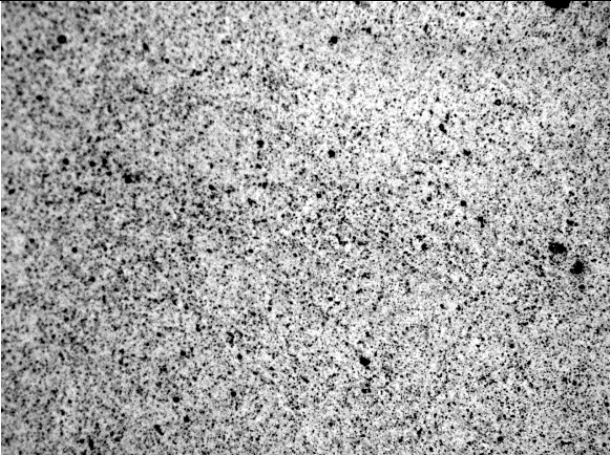
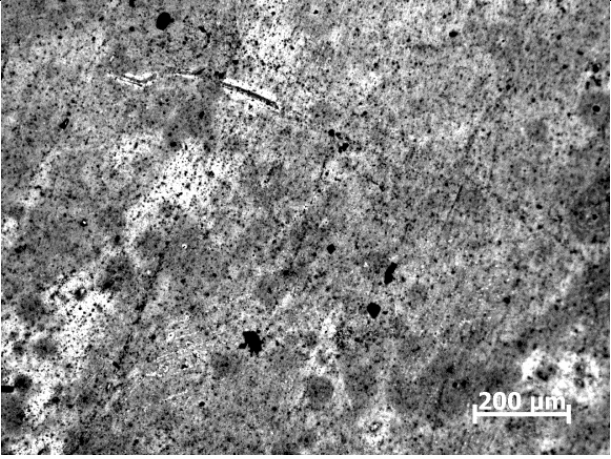
**PŘÍLOHA 3 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 2 při zvětšení
100x**

TO	Zvětšení 100x vzorku 2	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

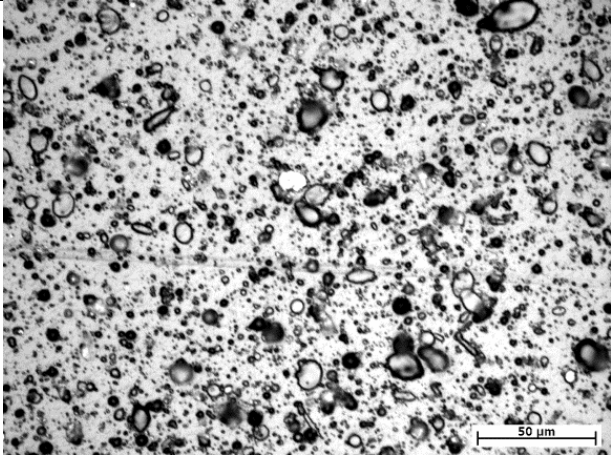
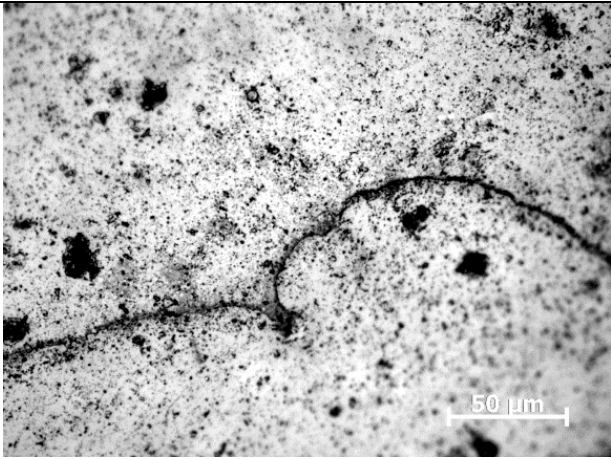
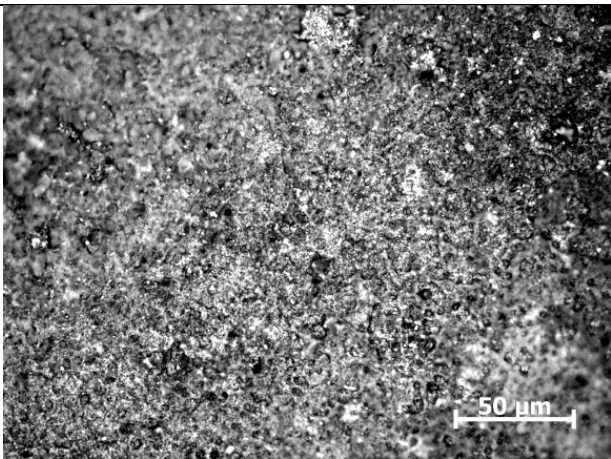
**PŘÍLOHA 4 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 3 při zvětšení
100x**

TO	Zvětšení 100x vzorku 3	
Bez TO		 A color micrograph showing a granular surface with numerous small, dark, irregularly shaped particles or inclusions. A scale bar in the bottom right corner indicates 200 μm.
Po TO na 600 °C		 A grayscale micrograph showing a granular surface with numerous small, dark, irregularly shaped particles or inclusions. A scale bar in the bottom right corner indicates 200 μm.
Po TO na 800 °C		 A grayscale micrograph showing a granular surface with numerous small, dark, irregularly shaped particles or inclusions. A scale bar in the bottom right corner indicates 200 μm.

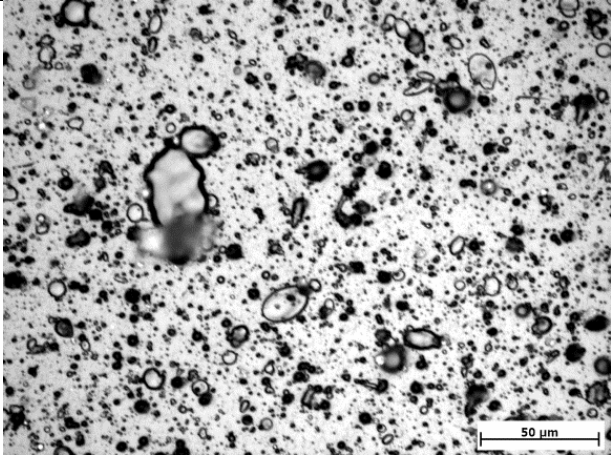
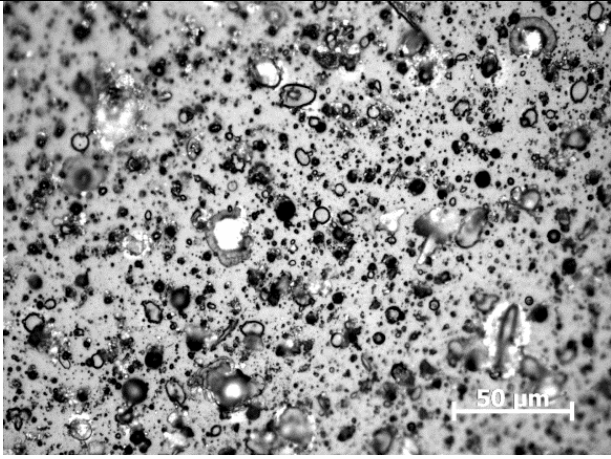
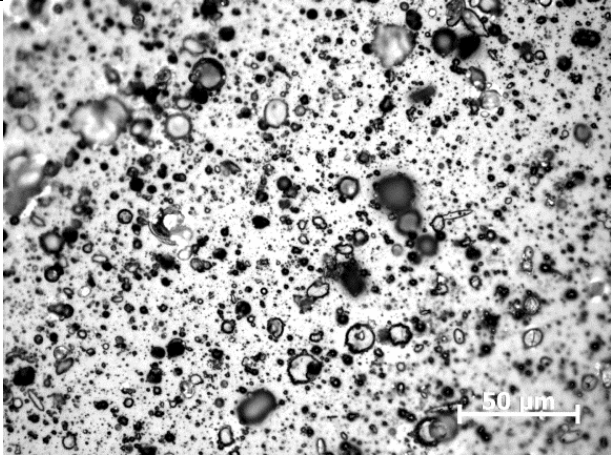
**PŘÍLOHA 5 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 4 při zvětšení
100x**

TO	Zvětšení 100x vzorku 4	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

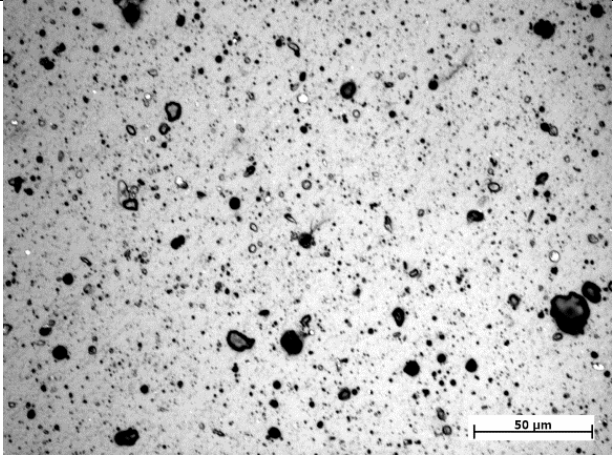
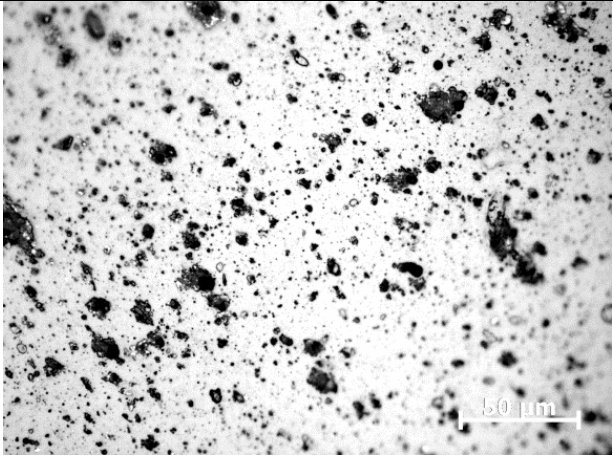
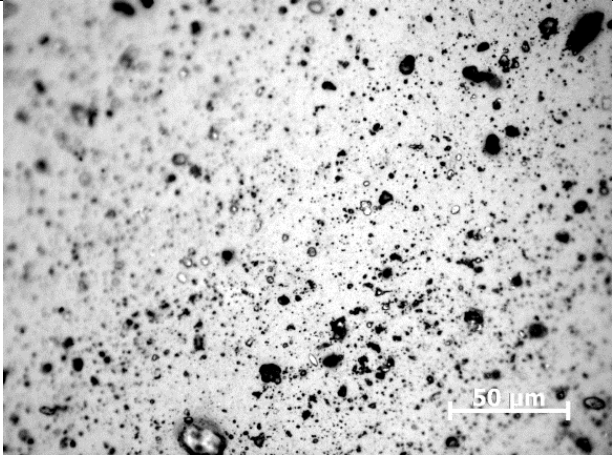
**PŘÍLOHA 6 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 1 při zvětšení
500x**

TO	Zvětšení 500x vzorku 1	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

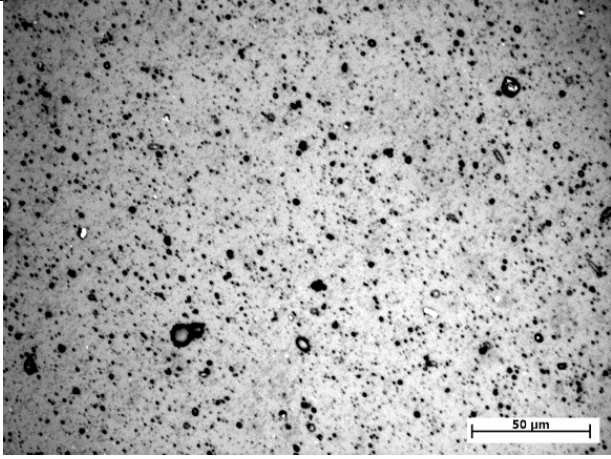
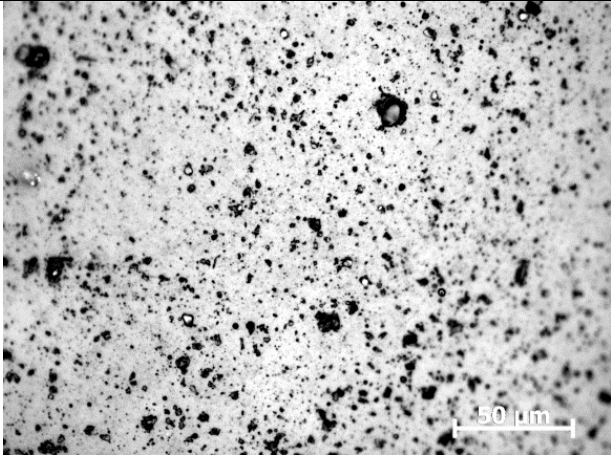
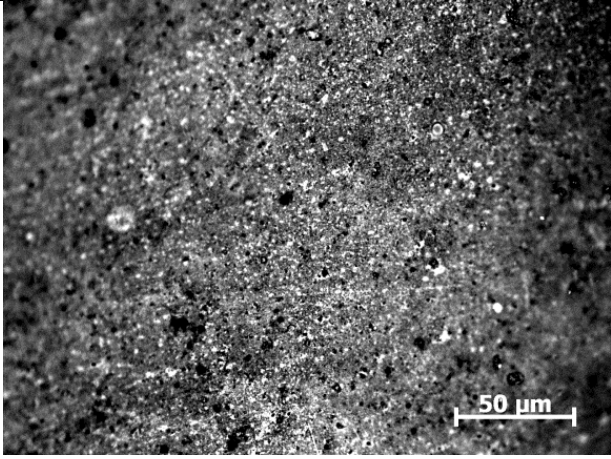
**PŘÍLOHA 7 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 2 při zvětšení
500x**

TO	Zvětšení 500x vzorku 2	
Bez TO		
Po TO na 600 °C		
Po TO na 800 °C		

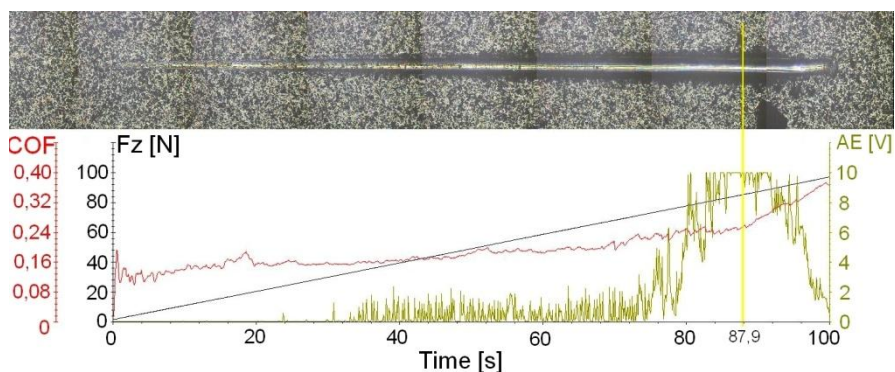
**PŘÍLOHA 8 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 3 při zvětšení
500x**

TO	Zvětšení 500x vzorku 3	
Bez TO		 Micrograph showing the surface structure of sample 3 without TO treatment. The surface is covered with numerous small, dark, circular features (pores or inclusions) of varying sizes. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.
Po TO na 600 °C		 Micrograph showing the surface structure of sample 3 after TO treatment at 600 °C. The surface appears more granular with larger, darker, irregular features compared to the untreated sample. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.
Po TO na 800 °C		 Micrograph showing the surface structure of sample 3 after TO treatment at 800 °C. The surface shows a higher density of dark, irregular features, indicating a more pronounced change in morphology. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.

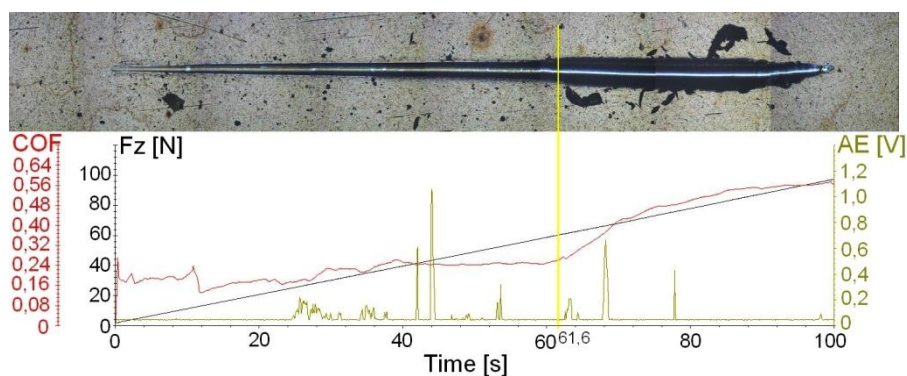
**PŘÍLOHA 9 - Struktura povrchu tenké vrstvy vzorku 4 při zvětšení
500x**

TO	Zvětšení 500x vzorku 4	
Bez TO		 Micrograph showing the surface structure of sample 4 without TO treatment. The surface is covered with numerous small, dark, circular features (pores or inclusions) distributed across a lighter gray background. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.
Po TO na 600 °C		 Micrograph showing the surface structure of sample 4 after TO treatment at 600 °C. The surface appears slightly more granular than the untreated sample, with a similar distribution of dark circular features. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.
Po TO na 800 °C		 Micrograph showing the surface structure of sample 4 after TO treatment at 800 °C. The surface is significantly darker and more textured, with a higher density of small dark features compared to the previous samples. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 μm.

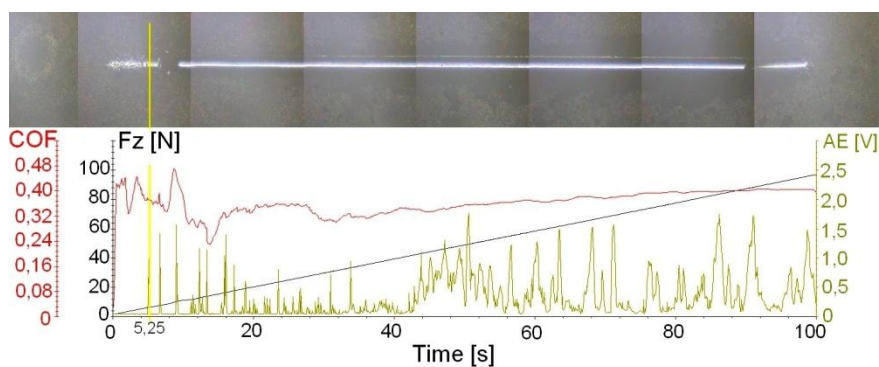
PŘÍLOHA 10 - Grafy koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 1



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 1 bez TO

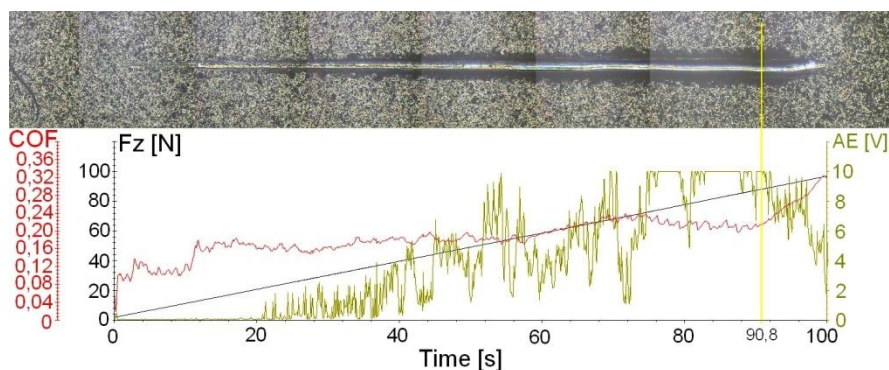


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 1 po TO na 600 °C

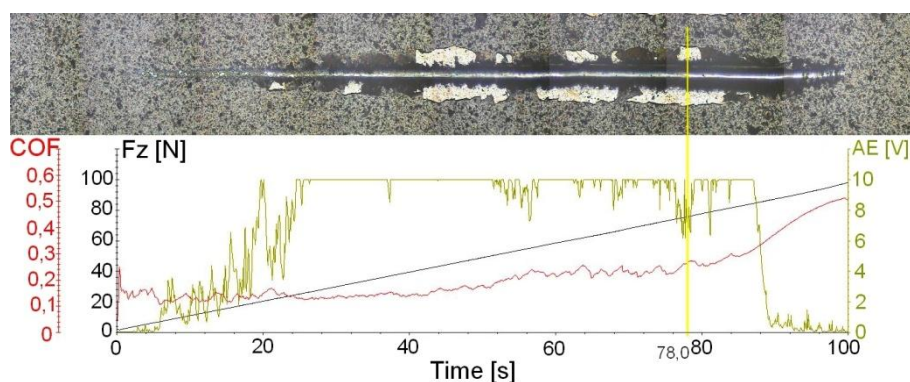


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 1 po TO na 800 °C

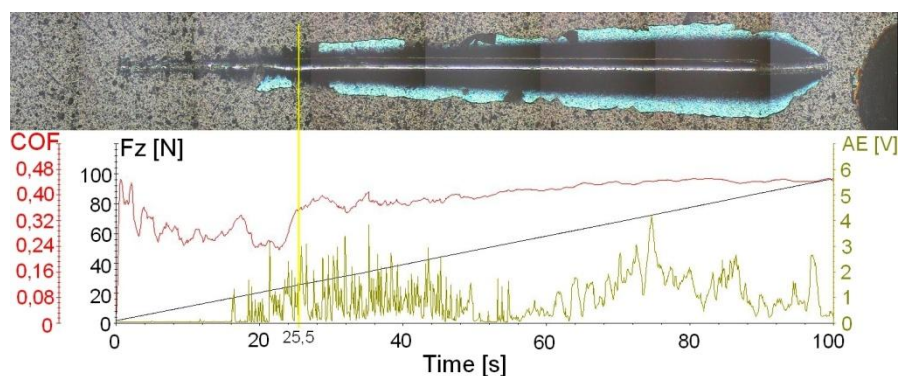
PŘÍLOHA 11 - Grafy koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 2



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 2 bez TO

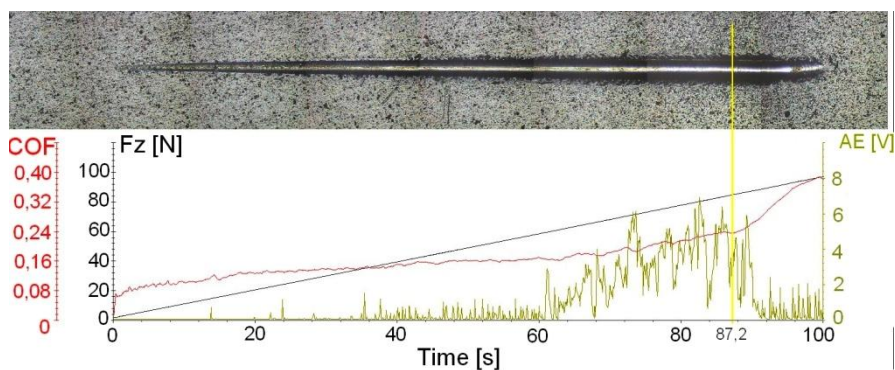


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 2 po TO na 600 °C

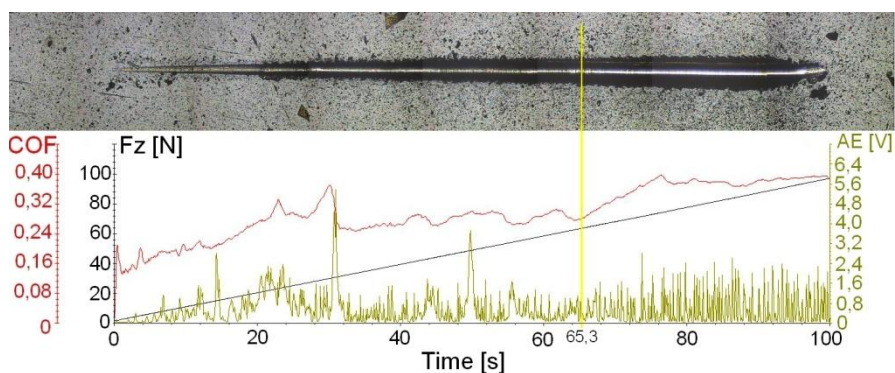


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 2 po TO na 800 °C

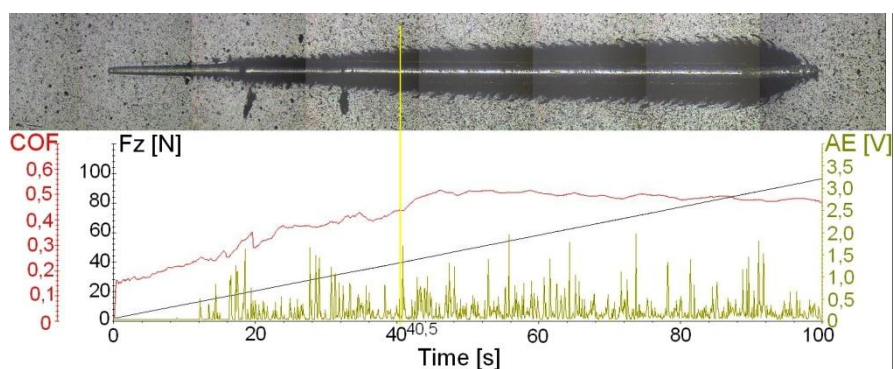
PŘÍLOHA 12 - Grafy koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 3



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 3 bez TO

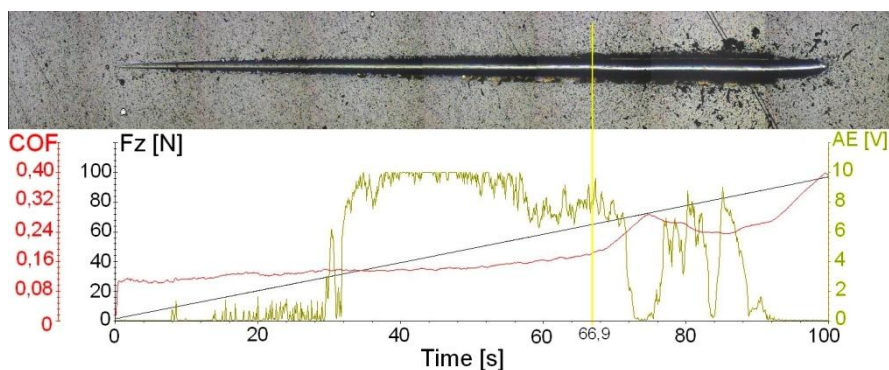


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 3 po TO na 600 °C

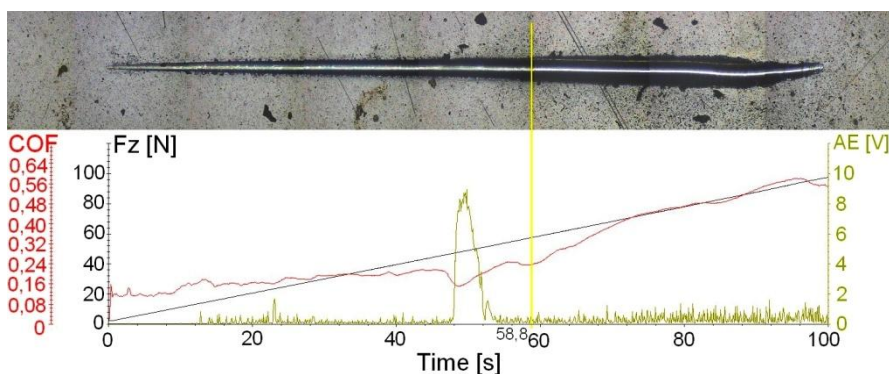


Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 3 po TO na 800 °C

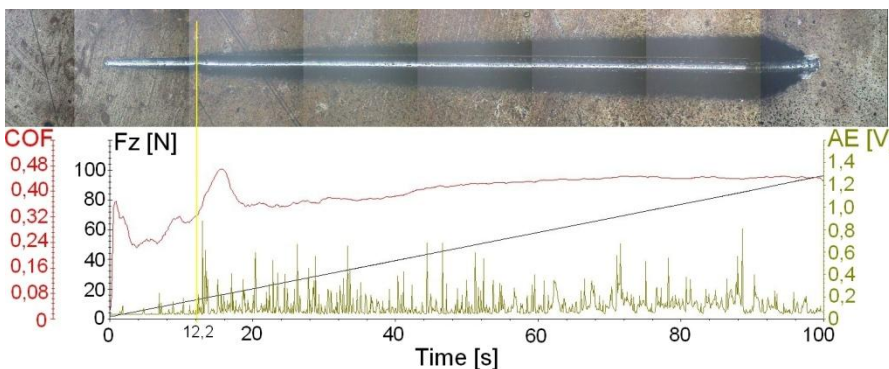
PŘÍLOHA 13 - Grafy koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 4



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 4 bez TO



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 4 po TO na 600 °C



Graf koeficientu tření, zatěžující síly a akustické emise v závislosti na čase vzorku 4 po TO na 800 °C