

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 059

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C23C 16/27 (2006.01)

C22C 16/00 (2006.01)

G21C 13/087 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

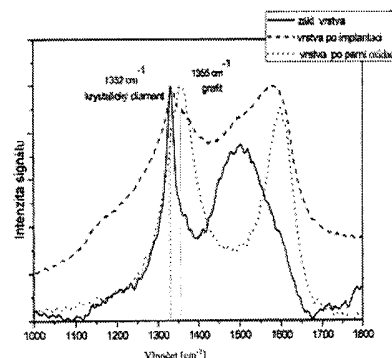
(21) Číslo přihlášky: **2013-727**
(22) Přihlášeno: **20.09.2013**
(40) Zveřejněno: **15.04.2015**
(Věstník č. 15/2015)
(47) Uděleno: **04.03.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.04.2015**
(Věstník č. 15/2015)

(56) Relevantní dokumenty:
Pratishtha T. Pandey, V.D. Vankar, Sharad Gupta and Asima Pradhan; Structure and Properties of Polycrystalline Diamond Thin Films Grown by Hot-Filamental Chemical Vapor Deposition System; Physics of Semiconductor Devices; editoři Vikram Kumar a P.K. Basu; str. 1170 až 1172, Allied Publishers Ltd., 2002, ISBN: 0-8194-4500-2.
RU 2369925 C1; US 5805655 A; US 5750195 A; CS 201252 B1.

(73) Majitel patentu:
České vysoké učení technické v Praze, Fakulta
strojní,
Ústav energetiky, Praha 6, CZ
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Radek Škoda, Ph.D., Liberec 2, CZ
Ing. Jan Škarohlíd, Praha 9, CZ
doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D., Praha 8 -
Troja, CZ
Ing. František Fendrych, Ph.D., Praha 4 - Chodov,
CZ
Andrew James Taylor, Zeleneč, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Hana Dušková, Na Kočově 180, 281 03
Chotutice



(54) Název vynálezu:
**Vrstva, chránící povrch zirkoniových slitin
užívaných v jaderných reaktorech**

(57) Anotace:
Vrstva, chránící povrch zirkoniových slitin, které se používají jako materiál pro jaderné reaktory, je tvořená homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou připravenou metodou depozice z plynné fáze. Tato diamantová vrstva má tloušťku v rozmezí 100 nm až 50 μm a velikost krystalických zrn ve vrstvě je v rozmezí 10 až 500 nm. Maximální obsah nediamantového uhlíku je 25 mol. %, celkový obsah neuhlikových nečistot je maximálně do 0,5 mol. %. Povrchová drsnost polykrystalické diamantové vrstvy má hodnotu RMS drsnosti menší než 40 nm a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pokrytí povrchu zirkoniových slitin uvedenou polykrystalickou diamantovou vrstvou slouží jako ochrana proti nežádoucím změnám a procesům v prostředí jaderného reaktoru.

Vrstva, chránící povrch zirkoniových slitin užívaných v jaderných reaktorech

Oblast techniky

5

Předkládané řešení se týká ochrany povrchu zirkoniových slitin proti nežádoucím změnám a procesům v prostředí energetických lehkovodních a těžkovodních jaderných reaktorů.

10 Dosavadní stav techniky

Zirkoniové slitiny jsou v současné době zastoupeny ve všech komerčně provozovaných energetických lehkovodních (PWR, BWR, WER) a těžkovodních (CANDU) jaderných reaktorech. Zirkoniové slitiny se používají především jako konstrukční materiál pro pokrytí tablet jaderného paliva a dále pak pro další konstrukční prvky palivových souborů a aktivní zóny jaderného reaktoru, jako jsou distanční mřížky či celé tlakové kanály. Důvodem pro jejich použití je především nízká parazitní absorpce neutronů a vysoká odolnost vůči radiačnímu poškození. Zirkoniové slitiny se vyznačují též velmi dobrými mechanickými vlastnostmi a korozní stálostí, které si zachovávají i během dlouhodobého vystavení extrémním podmínkám v jaderném reaktoru, zejména pak vysokému neutronovému toku, vysokému tlaku a teplotě.

Již z výroby mají zirkoniové slitiny přirozenou tenkou pasivační vrstvu oxidu zirkoničitého o tloušťce cca 3 až 5 μm . Tato tenká vrstva oxidu chrání samotnou slitinu před další oxidací. Rychlost oxidace je limitována rychlostí difúze kyslíku skrze pasivační vrstvu ZrO_2 . Na konci kampaně, to je na konci doby pobytu paliva v jaderném reaktoru, je vrstva oxidu tlustá až cca 20 μm v závislosti na typu reaktoru, typu slitiny, kvalitě vody v průběhu provozu a stupni vyhoření paliva. [P. C. Burns, R. et al, Science, 335:1184–1188 (2012); R. A. Causey et al Sandia Laboratory Report SAND2005–6006 (2006); Vujic et al ENERGY, Small modular reactors: Simpler, safer, cheaper (2012), 45, 288; S. A. Brown, ASTM Spec. Tech. Publ., 780, Westminister, PA (1981); M. P. Puls, Metallurgical & Materials Transactions, (1990), 21, 2905; Dostal V et al Progress in Nuclear Energy, (2008), 50, 631; K. M. Song and S. B. Lee, Journal of Power and Energy Systems, (2008), 2, 47; M. Steinbrück, Oxid. Metals, DOI: 10.1007/s11085–011–9249–3 (2011)].

35 Běžné provozní teploty v reaktoru jsou kolem cca 300 °C. V případě některých havárií může dojít při teplotách nad 800 °C k tzv. vysokoteplotní korozi, při níž se olupuje vrstva oxidu doposud chránící kov před oxidací, čehož následkem může být mechanické selhání systému. Jedná se o silně exotermickou a vysoce autokatalytickou reakci mezi zirkoniem a vodní párou, během které dochází k disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého, vodíku a uvolnění velkého množství tepla.

Výsledkem reakce je tedy nejen vznik vodíku, který, coby výbušný plyn, je vážným rizikem v případě těžké havárie, ale i uvolnění velkého množství tepla, které dále komplikuje chlazení aktivní zóny a posiluje další průběh vysokoteplotní oxidace zirkoniové slitiny. V neposlední řadě dochází též k degradaci pokrytí paliva, a to jedné z ochranných bariér, které může vést až k jejímu porušení a následnému úniku vysoce aktivních štěpných produktů z jaderného paliva do přímárního okruhu. V případě zaplavení přehřáté aktivní zóny vodou, což je jedna z funkcí bezpečnostních systémů jaderných reaktorů, dochází ke kalení zirkoniové slitiny. Produkce vodíku je v tomto případě až desetinásobná oproti případům, kdy pokrytí reaguje pouze s vodní párou. Mezi nejvýznamnější faktory ovlivňující vysokoteplotní korozi patří především teplota, neboť s rostoucí teplotou roste i kinetika reakce. Dalšími ovlivňujícími faktory pak jsou: doba expozice rozžhavené slitiny na vzduchu, kdy dochází k tvorbě nitridů zirkonia a kdy v případě jejich reakce s vodní párou dochází k intenzivnějšímu uvolnění tepla, dále pak počáteční zoxidování zirkoniové slitiny, které je přímo úměrné době pobytu v reaktoru, přítomnost dalších materiálů v tavici se aktivní zóně a další.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody odstraňuje pokrytí povrchu zirkoniových slitin, užívaných v jaderných reaktorech, ochrannou vrstvou, která je tvořená homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou připravenou metodou depozice z plynné fáze. Tato diamantová vrstva má tloušťku v rozmezí 100 nm až 50 μm , kde velikost krystalických zrn ve vrstvě je v rozmezí 10 až 500 nm. Maximální obsah nediamantového uhlíku je 25 mol. %, celkový obsah neuhlíkových nečistot je maximálně do 0,5 mol. %, povrchová drsnost polykrystalické diamantové vrstvy má hodnotu RMS drsnosti menší než 40 nm a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Použitím této ochranné homogenní polykrystalické diamantové vrstvy jsou zirkoniové materiály chráněny proti nežádoucím změnám a procesům v prostředí jaderného reaktoru. Polykrystalická diamantová vrstva chrání povrch zirkoniových slitin před vysokoteplotní korozi, při níž dochází k olupování protektivní vrstvy oxidu a následně k mechanickému selhání celého systému. Vrstva polykrystalického diamantu zabrání také reakci mezi zirkoniem a vodní párou. Během této reakce dochází k disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého, vodíku a uvolnění velkého množství tepla. Ochranná vrstva tedy brání vzniku vodíku, který, coby výbušný plyn, je vážným rizikem v případě těžké havárie, a zároveň brání uvolnění velkého množství reakčního tepla, které dále komplikuje chlazení aktivní zóny a posiluje další průběh vysokoteplotní oxidace zirkoniové slitiny.

Objasnění výkresů

Uvedené řešení bude dále ilustrováno pomocí obr. 1 a obr. 2, kde je Ramanovo spektrum homogenní polykrystalické diamantové vrstvy pokrývající vzorek palivového článku ze slitiny zirkonia, a to v základním stavu i po simulaci standardních i havarijních podmínek jaderného reaktoru.

Na obr. 1 píky Ramanových spekter ukazují vibrační stavy různých fází uhlíku v ochranné vrstvě. Na obr. 2 je vidět, že po iontové implantaci, simulující zátěž materiálu interakcí s elementárními částicemi v jaderném reaktoru, došlo k částečné grafítizaci polykrystalické diamantové vrstvy, ale diamantová krystalická fáze byla ve vrstvě stále přítomná. Po simulaci havarijních podmínek v jaderném reaktoru nastala fázová změna v ochranné vrstvě, kdy se krystalický diamant transformoval na směs grafitu, grafenu a amorfního uhlíku.

Příklady uskutečnění vynálezu

Navrhovaným řešením a předmětem tohoto patentu je ochrana povrchu zirkoniových slitin užívaných jako konstrukční materiály pro jaderné reaktory polykrystalickou diamantovou vrstvou. Diamant má vysokou tepelnou vodivost a stabilitu, nízkou chemickou reaktivitu, nedegraduje s časem a má vhodný účinný průřez pro interakci s neutrony. Povrch prvků ze zirkoniových slitin bude pokryt homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou připravenou pomocí metody chemical vapor deposition, označované CVD, s typickým sloupcovým charakterem růstu diamantových krystalitů. Metoda CVD, tedy depozice z plynné fáze, znamená, že diamant je připraven rozkladem směsi metanu a pracovních plynů, za sníženého tlaku (od 1 Pa do 10 kPa) a při relativně nízké teplotě podložky, typicky 250 až 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Polykrystalická diamantová vrstva vhodná pro ochranu povrchu zirkoniových slitin má tloušťku 100 nm až 50 μm a velikost krystalických zrn ve vrstvě je v rozmezí 10 až 500 nm. Chemickým složením lze vrstvu specifikovat na základě maximálního obsahu nediamantového uhlíku, kterého obsahuje maximálně 25 mol. %, a celkovým obsahem neuhlíkových nečistot o maximální hodnotě od 0,5 mol. %. Povrchová drsnost polykrystalické diamantové vrstvy nesmí překračovat

hodnotu RMS drsnosti 40 nm. Tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 W·m⁻¹·K⁻¹.

Krystalický diamant má pevnou a rigidní izotropní strukturu, tedy má krychlovou krystalickou soustavu, sestávající z uhlíků vázaných pevnými kovalentními vazbami. Naproti tomu uhlíkové atomy v anizotropním grafitu jsou vázány různými σ a π vazbami šesterečné krystalické soustavy. V rámci specifické konfigurace je jeden elektron slaběji vázán a přispívá tak k podstatně vyšší elektrické vodivosti grafitu ve srovnání s diamantem. Celý systém je tvořen stabilními rovinnými strukturami, vzájemně vázanými Van der Waalsovými silami, čímž vznikne tak měkký, poddajný a zároveň odolný materiál. Za standardních provozních podmínek jaderného reaktoru si polykrystalická diamantová vrstva zachová své původní vlastnosti a bude se podílet jednak na odvodu tepla, uvolněného během pracovního režimu reaktoru, a zároveň bude chránit pokrytý povrch před nežádoucími chemickými reakcemi a změnami složení struktury, souvisejícími s difúzí atomů vodíku z disociovaných molekul vody do zirkoniové slitiny. Po dlouhodobé interakci s elementárními částicemi uvolněnými z jaderných reakcí dojde k částečné grafitizaci a amorfizaci polykrystalické diamantové vrstvy, ale diamantová krystalická fáze bude ve vrstvě stále přítomná. Polykrystalická diamantová vrstva dále omezení především nežádoucí vysokoteplotní chemickou reaktivitu povrchu zirkoniových slitin, a tím i vysokoteplotní disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého a výbušného vodíku. Při teplotně vyvolaných změnách objemu zirkoniové trubky bude výhodou směsný charakter ochranné uhlíkové vrstvy, který kromě krystalických diamantových zrn sp^3 hybridizovaného uhlíku obsahuje i pružnou amorfni fázi sp^2 hybridizovaného uhlíku, schopnou dobře sledovat objemové změny/expanzi kovového substrátu, aniž dojde k porušení integrity ochranné vrstvy.

Dojde-li v havarijním stavu jaderného reaktoru k přehřátí systému při teplotách nad 850 °C, nastane fázová změna v ochranné polykrystalické diamantové vrstvě. Krystalický diamant se transformuje na směs krystalického grafitu, grafenu a amorfního uhlíku. Nediamantový uhlíkový materiál, respektive jeho vybrané komponenty, mají pak vysokou teplotu tání 3642 °C. Proces tepelné transformace krystalického diamantu na grafit, grafen a nekrystalický uhlík spotřebuje část energie okolí, čímž také sníží jeho teplotu. Tato ochranná, uhlík obsahující, vrstva zhorší podmínky pro další vysokoteplotní degeneraci povrchu, a to i pasivační vrstvy, případné kalení zirkoniové slitiny, a dále snižuje pravděpodobnost výbuchu vodíku.

Dále je uveden příklad konkrétního dopadu použití ochranné polykrystalické homogenní diamantové vrstvy, obr. 1 a obr. 2.

Vzorek palivového článku ze zirkoniové slitiny, dále jen Zr slitiny, homogenně pokrytý 300 nm tlustou polykrystalickou diamantovou vrstvou metodou depozice z plynné fáze je uveden na obr. 1. Ramanova spektra změřená na různých místech povrchu vzorku potvrzují přítomnost směsi diamantové fáze. Vibrační pík u 1332 cm⁻¹ odpovídá sp^3 hybridizovanému uhlíku, dále jen C, to je diamantové fázi ve vrstvě. Vibrace v oblasti 1450 až 1650 cm⁻¹ odpovídají sp^2 hybridizovanému C, tedy nediamantové fázi C zastoupené v polykrystalické diamantové vrstvě. Plně, přerušovaně a tečkovaně označená spektra byla získána z různých míst polykrystalickou diamantovou vrstvou pokrytého vzorku bez další úpravy.

Po iontové implantaci, simulující zátěž materiálu interakcí s elementárními částicemi v jaderném reaktoru pro hodnoty 3 MeV Fe ionty, dávkou 1,95x10¹⁶ cm⁻², odpovídající poškození 10 dpa, došlo k částečné grafitizaci polykrystalické diamantové vrstvy, ale diamantová krystalická fáze byla ve vrstvě stále přítomná, viz Ramanova spektra, obr. 2. Obr. 2 tedy znázorňuje Ramanova spektra homogenní polykrystalické diamantové vrstvy pokrývající část palivového článku ze Zr slitiny v základním stavu, po iontové implantaci a zahřátí v parním prostředí na teplotu 1100 až 1200 °C. Vibrační pík u 1332 cm⁻¹ odpovídá sp^3 hybridizovanému C, to je diamantové fázi uhlíku, vibrační pík u 1355 cm⁻¹ vytváří krystalický grafit, vibrace v oblasti 1450 až 1650 cm⁻¹ odpovídají sp^2 hybridizovanému C, tedy nediamantové fázi C.

Průběh Ramanova spektra vzorku pokrytého polykrystalickou diamantovou vrstvou je na obr. 2 znázorněn plnou čarou.

5 Přerušovaná čára znázorňuje spektrum vzorku pokrytého polykrystalickou diamantovou vrstvou po iontové implantaci, simulující zátěž materiálu interakcí s elementárními částicemi v jaderném reaktoru. Iontovou implementací dochází k částečné grafitizaci polykrystalické diamantové vrstvy, ale diamantová krystalická fáze zůstává ve vrstvě stále přítomná.

10 Tečkovanou čarou je znázorněno Ramanovo spektrum vzorku pokrytého polykrystalickou diamantovou vrstvou po simulaci havarijních podmínek parní oxidací, kdy nastává fázová změna krystalického diamantu v ochranné vrstvě a jeho transformaci na směs grafitu, grafenu a amorfního uhlíku.

15 Je vidět, že po simulaci havarijních podmínek v jaderném reaktoru, tedy po zahřátí v parním prostředí na teplotu v rozsahu 1100 až 1200 °C, nastane fázová změna v ochranné vrstvě. Krystalický diamant se transformoval na směs grafitu, grafenu a amorfního uhlíku.

20 Prvkovou analýzou ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, podložky i ochranné vrstvy v základním stavu i po tepelné zátěži v parní komoře, kdy je provedena simulace havarijního prostředí jaderného reaktoru při teplotě 1100 až 1200 °C, bylo zjištěno, že teplotně transformovaná uhlíková vrstva obsahuje kromě směsi uhlíku také kyslík a atomy podložky. Nově komponovaná vrstva tedy absorbovala uvolněné atomy okolí a separovala podložku ze zirkoniové slitiny od okolního prostředí tak, že její stav pod ochrannou vrstvou se od základního materiálu Zr slitin lišil atomovým složením minimálně.

25

Průmyslová využitelnost

30 Výše uvedená ochrana povrchů zirkoniových slitin homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou může být aplikována na celou řadu funkčních prvků jaderných reaktorů, například na palivové články. Jde zejména o části komerčně provozovaných energetických lehkovodních reaktorů PWR, BWR, WER a těžkovodních reaktorů CANDU. Tato vrstva výrazným způsobem zvyšuje bezpečnost provozu těchto reaktorů.

35

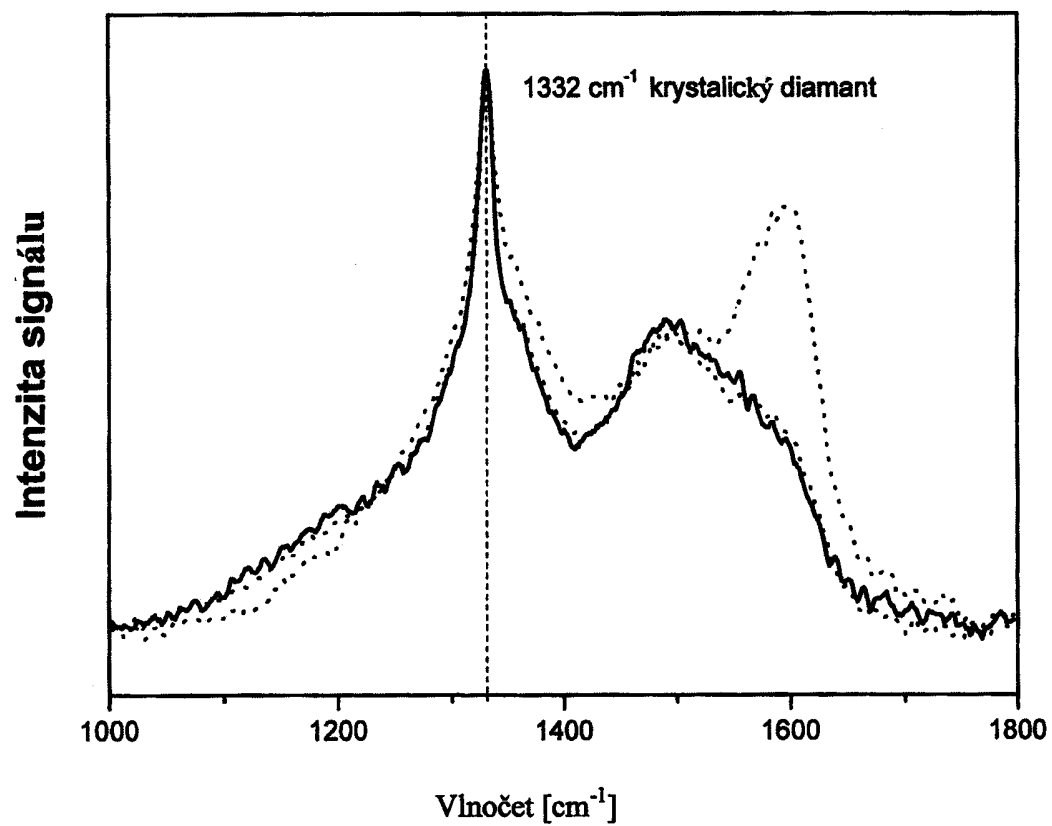
PATENTOVÉ NÁROKY

40

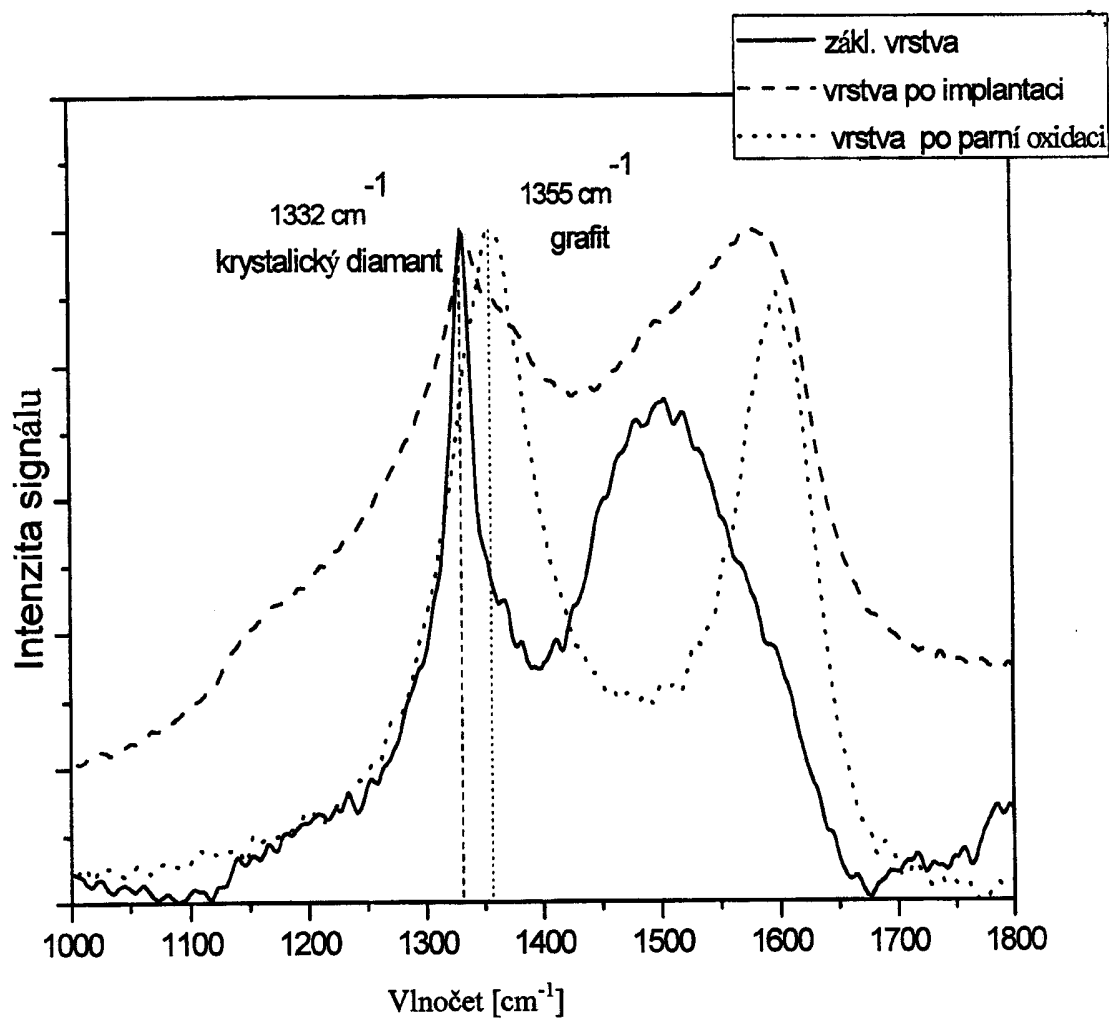
1. Vrstva, chránící povrch zirkoniových slitin užívaných v jaderných reaktorech, **v y z n a -**
č u j í c í s e t í m, že je tvořená homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou připravenou metodou depozice z plynné fáze a mající tloušťku v rozmezí 100 nm až 50 μm, kde velikost krystalických zrn ve vrstvě je v rozmezí 10 až 500 nm, přičemž maximální obsah nediamantového uhlíku je 25 mol. %, celkový obsah neuhlíkových nečistot je maximálně do 0,5 mol. %, povrchová drsnost polykrystalické diamantové vrstvy má hodnotu RMS drsnosti menší než 40 nm
 45 a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 W·m⁻¹·K⁻¹.

50

2 výkresy



OBR. 1

**OBR. 2**

Konec dokumentu
