

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu

26367

(13) Druh dokumentu: U1

(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: **2013-28502**
(22) Přihlášeno: **20.09.2013**
(47) Zapsáno: **20.01.2014**

- (73) Majitel:
České vysoké učení technické v Praze Fakulta
strojní, Ústav energetiky, Praha, CZ
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha, CZ
- (72) Původce:
Škoda Radek Doc. Ing. Ph.D., Liberec, CZ
Škarohlíd Jan Ing., Praha 9, CZ
Kratochvílová Irena Doc. Ing. Ph.D., Praha 8 -
Troja, CZ
Fendrych František Ing. Ph.D., Praha 4 - Chodov,
CZ
Taylor Anrew James, Zeleneč, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Hana Dušková, Na Kočově 180, Chotutice,
28103

- (54) Název užitého vzoru:
**Vrstva chránící povrch zirkoniových slitin
užívaných v jaderných reaktorech**

CZ 26367 U1

Vrstva chránící povrch zirkoniových slitin užívaných v jaderných reaktorech

Oblast techniky

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

5 Dosavadní stav techniky

Zirkoniové slitiny jsou v současné době zastoupeny ve všech komerčně provozovaných energetických lehkovodních (PWR, BWR, VVER) 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.

15 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 mm 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 National 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. Steinbruk, Oxid. Metals, DOI: 10.1007/s11085-011-9249-3 (2011)].

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 primárního 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 tavicí se aktivní zóně a další.

Podstata technického řešení

- 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 nm 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.

20 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 grafitizaci 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 technického řešení

- Navrhovaným řešením a předmětem předloženého technického řešení 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 chemici 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 0,001 kPa do 10 kPa) a při relativně nízké teplotě podložky, typicky 250 až 1000 $^{\circ}\text{C}$.

- Polykrystalická diamantová vrstva vhodná pro ochrana povrchu zirkoniových slitin má tloušťku 100 nm až 50 μm a velikost krystalických zrn ve vrstvě je v rozmezí 10 nm 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 do 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 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

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 omezí 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 nekystalický 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, dávka 1, $95 \times 10^{16} cm^{-2}$, 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} - sp^2 odpovídají hybridizovanému C, tedy nediamantové fázi C.

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

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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 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.

Průmyslová využitelnost

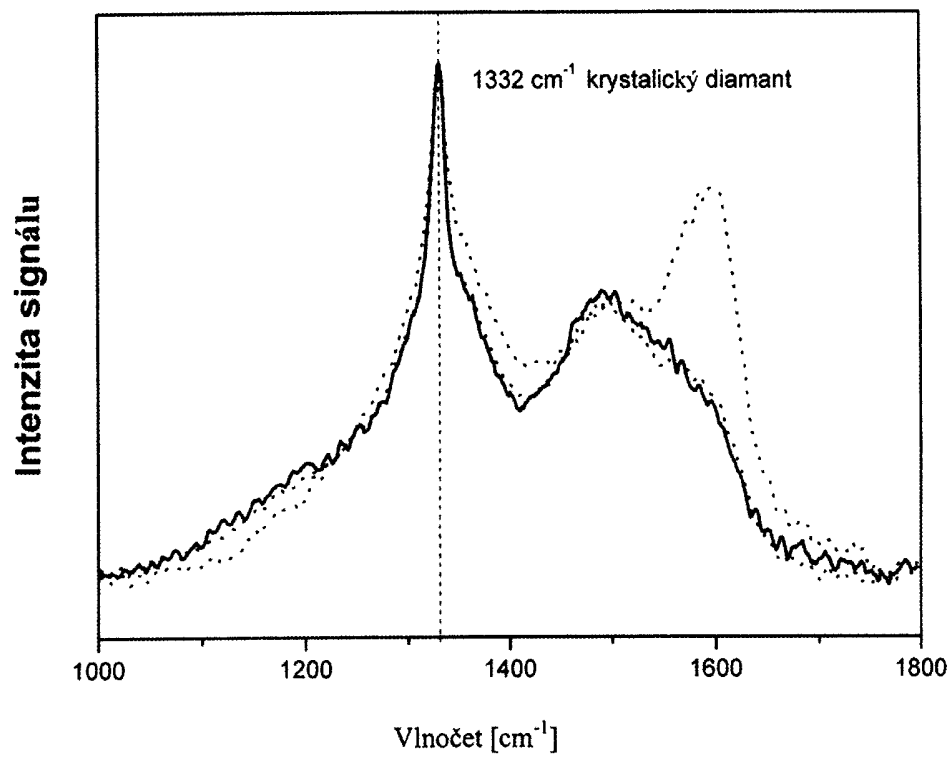
- 20 Výše uvedená ochrana povrchů zirkoniových slitin homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou může být aplikována na celou řadu funkčních prvků jaderných reaktorů, například na palivové články. Jde zejména o části komerčně provozovaných energetických lehkovodních reaktorů PWR, BWR, VVER a těžkovodních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

25

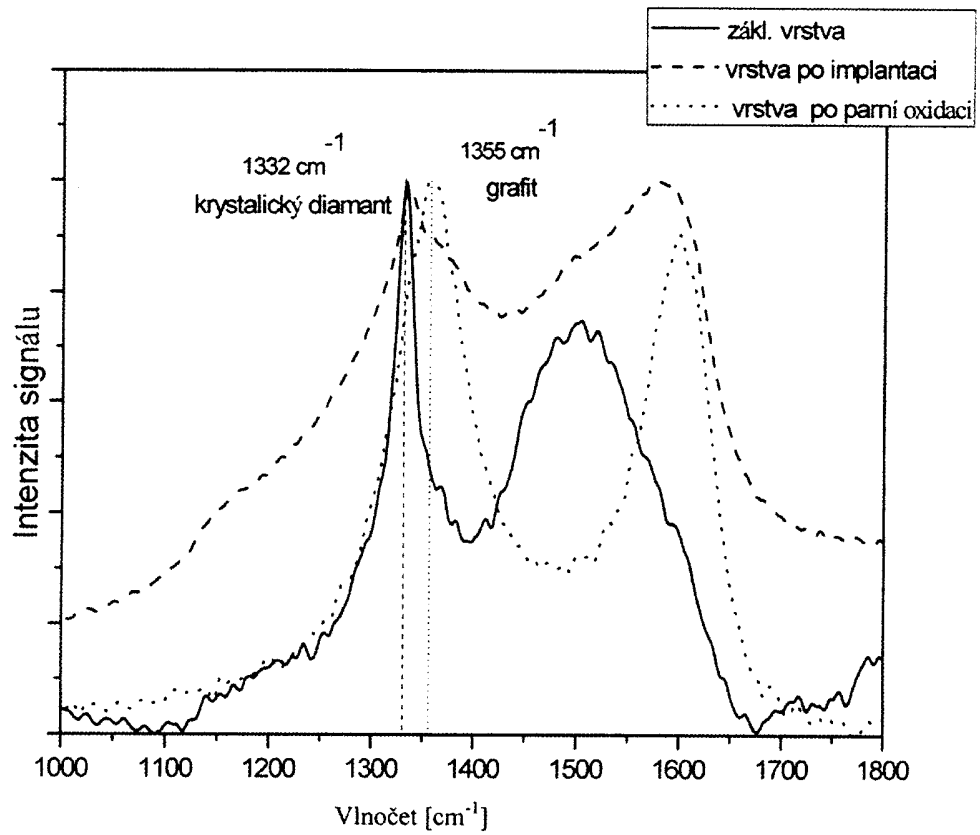
NÁROKY NA OCHRANU

- 30 **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 má 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 a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 W·m⁻¹·K⁻¹.

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu
