

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

29 370

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C23C 16/27 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

G21C 13/087 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-31919**

(22) Přihlášeno: **17.12.2015**

(47) Zapsáno: **18.04.2016**

(73) Majitel:
Westinghouse El. Czech rep., Praha 6, CZ
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ
České vysoké učení technické v Praze, Fakulta
strojní, Praha 6, CZ

(72) Původce:
Steven Johnson, Hopkins, PA, US
doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D., Praha 8-
Troja, CZ
František Fendrych, Praha 4- Chodov, CZ
Radek Škoda, Liberec 2, CZ

(54) Název užitého vzoru:

**Ochrana povrchu zirkoniových slitin
polykrystalickými diamantovými filmy proti
korozním změnám v prostředí tlakovodních
jaderných reaktorů**

CZ 29370 U1

Ochrana povrchu zirkoniových slitin polykrystalickými diamantovými filmy proti korozním změnám v prostředí tlakovodních jaderných reaktorů

Oblast techniky

- 5 Předkládané řešení se týká ochrany povrchu zirkoniových slitin proti nežádoucím, zejména oxidačně-korozním změnám a procesům v prostředí tlakovodních jaderných reaktorů.

Dosavadní stav techniky

- Povrch zirkoniových slitin je třeba chránit před oxidační korozi zejména v prostředí vysokoteplotní vodní páry. Zirkoniové slitiny, používané jako materiál zařízení pro tlakovodní jaderné reaktory, jsou standardně vystavovány vysokému tlaku, teplotě a specifickému parnímu a vodnímu prostředí. 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. Je třeba zabránit korozi povrchu zirkoniové slitiny, tj. omezit reakci mezi povrchem zirkoniové slitiny a vodní párou. Oxidace zirkoniové slitiny vodní párou je exotermická a autokatalytická reakce mezi povrchem zirkoniové slitiny a vodní párou, během které dochází k disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého, vodíku a uvolnění velkého množství tepla.

- [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), F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvilova, J. Vlcek, V. Rezacova, V. Petrak, Z. Klüber, L. Fekete, M. Liehr and M. Nesladek, J. Phys. D: Appl. Phys. (2010) 43, 374018]

Podstata technického řešení

- Náchylnost povrchu zirkoniových slitin k oxidaci ve vodní páře zmírňuje 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 80 nm a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- Vrstva polykrystalického diamantu zmírní reakci mezi povrchem slitiny, vodou a vodní párou. Ochranná PCD vrstva významně brání vzniku vodíku a uvolnění reakčního tepla. Atomy kovu se značným množstvím valenčních elektronů relativně snadno dodají elektron kyslíku (v takto disociované molekule vody) a zároveň s kyslíkem vytvoří chemickou vazbu, čímž dochází k oxidaci zirkoniového povrchu. Pokrytím zirkoniové slitiny polykrystalickou diamantovou vrstvou dojde k vytvoření povrchové vrstvy karbidů zirkonia. Reaktivita s kyslíkem jak uhlíku, tak i karbidů zirkonia je podstatně nižší, než původní Zr slitiny. Navíc atomy samotného uhlíku, tvořící PCD vrstvu, jsou vzhledem ke své elektronové konfiguraci podstatně méně reaktivní s kyslíkem, než atomy Zr slitin.

Objasnění výkresů

- PCD vrstva je velmi stabilní a vykazuje silnou adhezi k Zr povrchu. Vzorek zirkoniového palivového článku, pokrytého PCD vrstvou, byl po 3denní expozici v páře (400 °C) ve svěráku zcela narovnan. I tuto manipulaci PCD vrstva vydržela v prakticky neporušeném stavu. PCD vrstva vydržela napětí narovnáním původního tvaru bez narušení integrity. Na obr. 1 a obr. 2 jsou Ramanova spektra vzorků Zr slitin, pokrytých homogenními polykrystalickými diamantovými vrst-

vami. Diamantová fáze je dobře patrná i u vzorku, který byl po dobu 3 dnů vystaven prostředí vodní páry o teplotě 400 °C (obr. 1, obr. 2b). Na obr. 1, 2 píky Ramanových spekter ukazují vibrační stavy různých fází uhlíku v ochranné vrstvě. Po simulaci teplotních a poměrů v tlakovodním jaderném reaktoru je krystalický diamant ve vrstvě přítomen - fáze uhlíku ve vrstvě se v prostředí přehřáté páry prakticky nezměnily. Na obr. 2a) Ramanovo spektrum povrchu vzorku Zr palivového článku pokrytého PCD. Na obr. 2b je Ramanovo spektrum povrchu vzorku Zr palivového článku pokrytého PCD, který byl po 3denní oxidaci v páře 400 °C narovnan. Ochranná PCD vrstva byla prakticky neporušena. Tloušťka krycí PCD vrstvy je zachována i po expozici v páře při teplotě 400 °C.

10 Příklady uskutečnění technického řešení

Předmětem tohoto užitého vzoru je ochrana povrchu zirkoniových slitin proti korozi v parním a vodním prostředí tlakovodních jaderných reaktorů, a to pokrytím povrchu Zr slitin polykrystalickou diamantovou vrstvou. Diamant má vysokou tepelnou vodivost a stabilitu a nízkou chemickou reaktivitu. Povrch prvků ze Zr 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 (H_2 , CH_4 and CO_2), za sníženého tlaku (od 0,001 kPa do 10 kPa) a při relativně nízké teplotě podložky, typicky 250 až 1000 °C.

20 Polykrystalická diamantová vrstva vhodná pro ochrana povrchu zirkonových 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 má hodnotu RMS drsnosti menší než 80 nm a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

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 Waalovými silami, čímž vznikne tak měkký, poddajný a zároveň odolný materiál. Při teplotě 400 °C si v prostředí páry a vody 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 slitiny. Polykrystalická diamantová vrstva dále omezí především nežádoucí vysokoteplotní chemickou reaktivitu povrchu Zr slitiny, a tím i vysokoteplotní disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého a výbušného vodíku. Při teplotně vyvolaných změnách Zr slitiny 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 k zahřátí vzorku v parním prostředí na teplotu 400 °C, ochranná polykrystalická diamantová vrstva se zachová i při dlouhodobé (3denní) expozici a po silné mechanické deformaci vzorku.

Dále je uveden příklad konkrétního efektu použití ochranné polykrystalické homogenní diamantové vrstvy na ochranu povrchu Zr slitin, obr. 1 - 2.

50 Ramanova spektra na obr. 1, 2 potvrzují přítomnost diamantové fáze v polykrystalické diamantové vrstvě. Vibrační pik 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

- 5 C, tedy nediamantové fázi C zastoupené v polykrystalické diamantové vrstvě. Spektra byla získána z různých stejně upravených vzorků Zr slitin pokrytých polykrystalickou diamantovou vrstvou v základním stavu a po oxidaci v páře/vodě o teplotě 400 °C. Po simulaci oxidace (pára/voda, 400 °C) v tlakovodním jaderném reaktoru si zachová polykrystalická diamantová vrstva svou integritu, složení i protektivní schopnost.

Průmyslová využitelnost

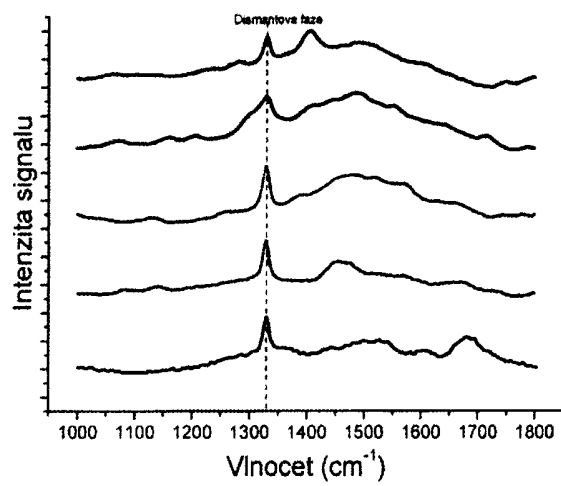
Výše uvedená antikorozi ochrana povrchů zirkoniových slitin homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou může být aplikována na celou řadu funkčních prvků různých zařízení (např. tlakovodních jaderných reaktorů), a to zejména v silně korozním vodním a parním prostředí.

10

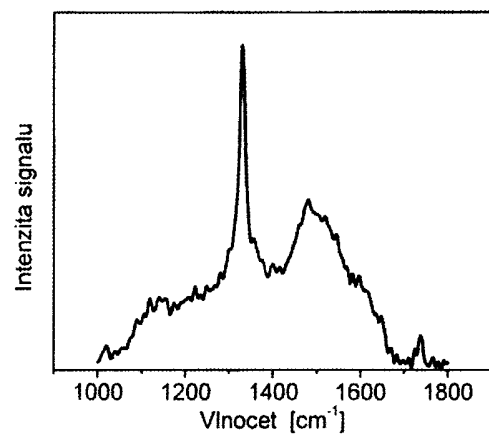
NÁROKY NA OCHRANU

1. Vrstva, chránící povrch slitin zirkoniových slitin užívaných v tlakovodních jaderných reaktorech, **v y z n a ě 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 80 nm a tepelná vodivost vrstvy se pohybuje v rozmezí 1000 až 1900 W.m⁻¹.K⁻¹.
- 15

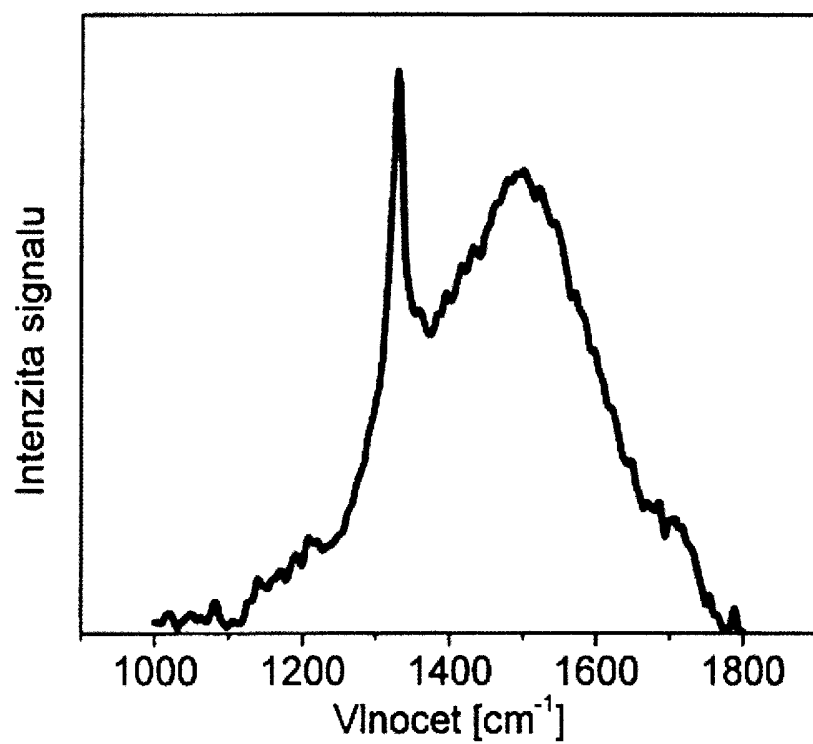
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2a)



Obr. 2b)

Konec dokumentu
