

*C22C 16/00* (2006.01)  
*C22F 1/18* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2020-658**  
(22) Přihlášeno: **08.12.2020**  
(40) Zveřejněno: **27.04.2022**  
**(Věstník č. 17/2022)**  
(47) Uděleno: **16.03.2022**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.04.2022**  
**(Věstník č. 17/2022)**

(56) Relevantní dokumenty:

(J. Wei, P. Frankel, E. Polatidis, M. Blat, A. Ambard, R.J. Comstock, L. Hallstadius, D. Hudson, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, M. Klaus, R.A. Cottis, S. Lyon, M. Preuss: The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys; Acta Materialia Volume 61, Issue 11 ISSN 1359-6454.  
US 4065328 A; JP H1036929 A; WO 2014034574 A1; EP 3241920 A1; US 5838753 A.

(73) Majitel patentu:

Univerzita Karlova, Praha 1, Staré Město, CZ  
Centrum výzkumu Řež s.r.o., Husinec, Řež, CZ

(72) Původce:

Josef Stráský, Praha 5, Stodůlky, CZ  
Miloš Janeček, Praha 4, Chodov, CZ  
Petr Harcuba, Praha 10, Kolovraty, CZ  
Dalibor Preisler, Jablonec nad Nisou, Jablonecké  
Paseky, CZ  
Anna Veverková, Straškov-Vodochody, CZ  
Mariia Zimina, Praha 9, Vysočany, CZ  
Ondřej Srba, Praha 4, Krč, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Vladimír Belfín, patentový zástupce, Litovická  
305, 253 01 Hostivice

(54) Název vynálezu:

**Vysokopevnostní zirkoniová slitina a způsob jejího zpracování**

(57) Anotace:

Vysokopevnostní zirkoniová slitina, určená pro využití zejména v jaderné energetice, obsahuje, v hmotnostním množství, 84 až 94 % hmotn. Zr, 2 až 6 % hmotn. Nb jako prvku s beta stabilizačním efektem a 5 až 8 % hmotn. Sn jako prvku s alfa stabilizačním efektem, přičemž je tvořena termodynamicky stabilní dvoufázovou směsí, sestávající z fáze  $\alpha$  s hexagonální těsné uspořádanou mřížkou a z fáze  $\beta$  s kubickou prostorově centrovanou mřížkou, která je v materiálu slitiny obsažena z 5 až 30 % obj. Způsob zpracování této vysokopevnostní zirkoniové slitiny spočívá v tom, že po její výrobě obloukovým tavením v ochranné atmosféře se nejprve podrobí žihání při teplotě 1000 až 1200 °C po dobu 30 min. až 2 hod., po němž následuje její zakalení do vody, načež se případně provádí její kování za tepla při teplotě 800 až 1100 °C, následované závěrečným žiháním při teplotách 450 až 800 °C po dobu 1 až 4 hod. a její opětovné zakalení do vody.

## Vysokopevnostní zirkoniová slitina a způsob jejího zpracování

### Oblast techniky

5

Vynález se týká vysokopevnostní zirkoniové slitiny, která je určena zejména pro využití v jaderné energetice, a způsobu jejího zpracování.

10

### Dosavadní stav techniky

Pro pokrytí paliva v nejrozšířenějších vodních jaderných reaktorech se využívají slitiny zirkonia vzhledem k jejich velmi nízkému účinnému průřezu pro zachyt neutronů. Čisté zirkonium, jako každý čistý kov, vykazuje nízkou pevnost. Proto byly navrženy slitiny zirkonia s obsahem zejména 15 cín, železa, niobu a molybdenu. Prioritou při návrhu slitin zirkonia již od 70. let 20. století bylo zachování nízkého účinného průřezu, a tudíž byly navrženy zejména slitiny s nízkým obsahem legujících prvků. Jejich významnými příklady jsou slitiny Zircaloy-2 a Zircaloy-4, obsahující do 1,7 % hmotn. cínu, či slitina Zr-2.5Nb, obsahující do 2,8 % hmotn. niobu. V minulosti byly patentované i slitiny s mírně vyšším obsahem legur. Příkladem těchto slitin je slitina, dle spisu 20 US 4065328 A, obsahující v hmotnostním množství 2,5 až 4,0 % Sn, 0,5 až 1,5 % Nb a 0,5 až 1,5 % Mo. Nevýhodou všech slitin tohoto typu je omezená pevnost při pokojové teplotě a zejména při zvýšených teplotách. Tato skutečnost omezuje pracovní teplotu reaktorů generace II a fakticky znemožňuje využití slitin Zr v reaktorech generací III a IV, u nichž se počítá s vyššími pracovními teplotami.

25

Zirkoniová slitina, obsahující až 5 % hmotn. Sn a/nebo až 5 % hmotn. Nb, je známá i ze spisu JP H10483 A, v němž je popsána zirkoniová slitina pro jaderné palivové tyče.

30

Druhou využívanou skupinou slitin Zr jsou slitiny s vysokým obsahem tzv. beta stabilizačních prvků, tedy prvků stabilizujících prostorově centrovanou kubickou strukturu – beta fázi. Tyto slitiny jsou vyvíjené zejména v posledních letech pro aplikaci v medicíně jako materiály pro výrobu implantátů, přičemž obsahují vysoký obsah niobu nebo molybdenu, v případě niobu obvykle min. 12 % hmotn., a to z důvodu termodynamické stabilizace beta fáze. Příkladem je patent 35 CN 103215472 B, jehož předmětem jsou Zr slitiny obsahující v hmotnostním množství až 7,1 % Sn, 6,3 až 17,2 % Nb, až 6,5 % Mo a až 3,3 % Ti. Tyto slitiny však nejsou využitelné v jaderné energetice pro příliš vysoký obsah legur, nízkou tuhost materiálu a fázovou nestálost při zvýšených teplotách.

40

### Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky jsou do značné míry odstraněny vysokopevnostní zirkoniovou slitinou, určenou pro využití zejména v jaderné energetice a obsahující 84 až 94 % hmotn. Zr, jakož i způsobem jejího zpracování podle nyní předkládaného 45 vynálezu.

Podstata vynálezu přitom spočívá v tom, že tato vysokopevnostní zirkoniová slitina dále obsahuje 2 až 6 % hmotn. Nb jako prvku s beta stabilizačním efektem a 5 až 8 % hmotn. Sn jako prvku s alfa stabilizačním efektem, přičemž je tvořena termodynamicky stabilní dvoufázovou směsí, sestávající 50 z fáze  $\alpha$  s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou a z fáze  $\beta$  s kubickou prostorově centrovanou mřížkou. Fáze  $\beta$  je v materiálu této vysokopevnostní zirkoniové slitiny přitom obsažena min. z 5 % obj., ale ne z více než 30 % obj. (s ohledem na dostatečnou tuhost materiálu).

Jedná se tak na rozdíl od všech dosud známých slitin Zr o slitinu se středním obsahem legur, které 55 zajišťují vznik termodynamicky stabilní dvoufázové mikrostruktury s obsahem  $\alpha$  i  $\beta$  fáze, přičemž

základním mechanismem pro zpevnění alotropického kovu, jakým je zirkonium, tj. prvek, který krystalizuje dle teploty v různých krystalových strukturách, je právě zpevnění fázovými rozhraními.

- 5 Podstata vynálezu spočívá dále v tom, že mez kluzu této slitiny dosahuje min. 500 MPa, mez pevnosti min. 700 MPa a její tažnost je vyšší než 5 %.

Podstata způsobu zpracování vysokopevnostní zirkoniové slitiny podle vynálezu pak spočívá v tom, že po výrobě této slitiny obloukovým tavením v ochranné atmosféře se tato nejprve podrobí žihání při teplotě 1000 až 1200 °C po dobu 30 min. až 2 hod., po němž následuje její zakalení do vody.

Podstata způsobu zpracování této vysokopevnostní zirkoniové slitiny podle vynálezu spočívá rovněž v tom, že pro zvýšení meze kluzu a vznik tzv. duplexní mikrostruktury se po jejím zakalení dále provádí její kování za tepla při teplotě 800 až 1100 °C, po němž následuje závěrečné žihání při teplotách 450 až 800 °C po dobu 1 až 4 hod. a její opětovné zakalení do vody.

Oproti dosud známým slitinám Zr používaných v současnosti v jaderné energetice, u nichž mez kluzu nepřesahuje hodnotu 500 MPa a mez pevnosti 600 MPa, se vysokopevnostní zirkoniová slitina podle vynálezu díky svému chemickému složení, fázovému složení a termomechanickému zpracování vyznačuje neobyčejně dobrými mechanickými vlastnostmi, přičemž je u ní v závislosti na zpracování dosahováno i meze kluzu vyšší než 700 MPa a meze pevnosti vyšší i než je hodnota 900 MPa. Takto vyšší pevnost slitiny podle vynálezu pak umožňuje návrh subtilnějších konstrukcí, zejména tenčího pokrytí jaderného paliva, čímž je kompenzován její částečně zvýšený účinný průřez pro záchyt neutronů vlivem vyššího obsahu legur.

#### Objasnění výkresů

- 30 Vynález je dále blíže dokumentován vlastnostmi příkladného provedení vysokopevnostní zirkoniové slitiny podle vynálezu, kde znázorňuje:

obr. 1 – mikrostruktura slitiny po odlití;

- 35 obr. 2 – mikrostrukturu této slitiny pro dva typy jejího zpracování;

obr. 3 – vliv zpracování na mechanické vlastnosti této slitiny v tahu; a

obr. 4 – grafické znázornění mikrotvrdości v závislosti na způsobu zpracování.

40

#### Příklad uskutečnění vynálezu

Vysokopevnostní zirkoniová slitina v příkladném provedení vynálezu, kterou lze označit jako slitinu Zr-6Sn-4Nb, obsahuje v hmotnostním množství 4 % Nb jako prvku s beta stabilizačním efektem, 6 % hmotn. Sn jako prvku s alfa stabilizačním efektem, nevyhnutelné nečistoty do 0,5 % hmotn. a zbytek tvoří Zr. Slitina je tvořena termodynamicky stabilní dvoufázovou směsí, sestávající z fáze  $\alpha$  s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou a z fáze  $\beta$  s kubickou prostorově centrovanou mřížkou, přičemž fáze  $\beta$  je v materiálu této slitiny obsažena z 10 % obj.

50

Slitina se vyrábí obloukovým tavením v ochranné atmosféře, načež se podrobuje žihání při teplotě 1000 °C po dobu 2 hod. a následnému zakalení do vody. V tomto případě je u této slitiny dosahováno meze kluzu 500 MPa, meze pevnosti 900 MPa a tažnosti 6 %.

- 55 V případě, že po tomto zpracování následuje ještě volné rotační kování při teplotě 900 °C

a závěrečné žíhání při teplotě 600 °C po dobu 2 hod. a opětovné zakalení do vody, je u této slitiny dosahováno meze kluzu 700 MPa, meze pevnosti 750 MPa a tažnosti 6 %.

Vzhledem ke skutečnosti, že se v případě této slitiny jedná o vícefázový materiál, liší se výrazně v závislosti na provedeném zpracování její dosažená mikrostruktura, zachycená vysokorozlišovacím rastrovacím elektronovým mikroskopem. Na obr. 1 je zobrazena mikrostruktura po odlití, která je tvořena lamelami fáze alfa oddělenými tenkými oblastmi fáze beta. Na obr. 2, na němž je pod písmenem a) zobrazena její mikrostruktura pouze po žíhání při teplotě 1000 °C po dobu 2 hod. a zakalení do vody a pod písmenem b) její duplexní mikrostruktura, tvořená zřetelnými rovnoosými oblastmi primární  $\alpha$  fáze a směsí fází  $\alpha + \beta$  mezi nimi, získaná ještě po následném provedeném volném rotačním kování při teplotě 900 °C, závěrečném žíhání při teplotě 600 °C po dobu 2 hod. a opětovném zakalení do vody. Je tak zřejmé, že zpracování má významný vliv na podíl a morfologii fází, které pak ovlivňují mechanické a další užité vlastnosti materiálu.

Mechanické vlastnosti v tahu jsou pak pro oba případy zpracování patrné z průběhu tahových křivek na obr. 3. Je zřejmé, že mez kluzu i mez pevnosti na zpracování materiálu značně závisí, přičemž oba stavy slitin vykazují srovnatelnou tažnost. Dosažená mechanická pevnost je však vždy významně vyšší než v případě v současnosti používaných slitin Zr.

Grafické zpracování závislosti mikrotvrdoosti na způsobu zpracování na obr. 4 ukazuje hodnoty mikrotvrdoosti pro materiál po odlití, materiál po žíhání při teplotě 1000 °C po dobu 2 hod. a zakalení do vody, mezstav materiálu po následném kování a konečně materiál po kování a závěrečném žíhání při teplotě 600 °C po dobu 2 hod. Zobrazená závislost prokazuje významný vliv zpracování materiálu na výslednou mikrostrukturu.

Výpočet účinných průřezů pro záchyt neutronů pro tuto slitinu dle vynálezu v porovnání s používanou slitinou Zr - 1 % Nb (E110) a dalšími materiály, o jejichž použití v jaderné energetice se historicky uvažovalo, je uveden v následující tabulce.

30

Slitina	Relativní účinný průřez
Zr-4Sn-4Nb	0,24
E110 (Zr-1%Nb- reference)	0,19
Geel 316 (reference)	3,1
FeCrAl (reference)	1,95

Jak je z této tabulky zřejmé, účinný průřez vynalezené slitiny je vyšší než v případě používané zirkoniové slitiny E110. Tato nevyhnutelná skutečnost je kompenzována vyšší pevností materiálu. Při praktickém použití vynalezené slitiny ve srovnání s používanými slitinami Zr lze proto navrhnout a vyrobit tenčí komponent pokrytí paliva, čímž bude zachován výsledný účinný průřez a současně bude komponent vykazovat lepší mechanické vlastnosti.

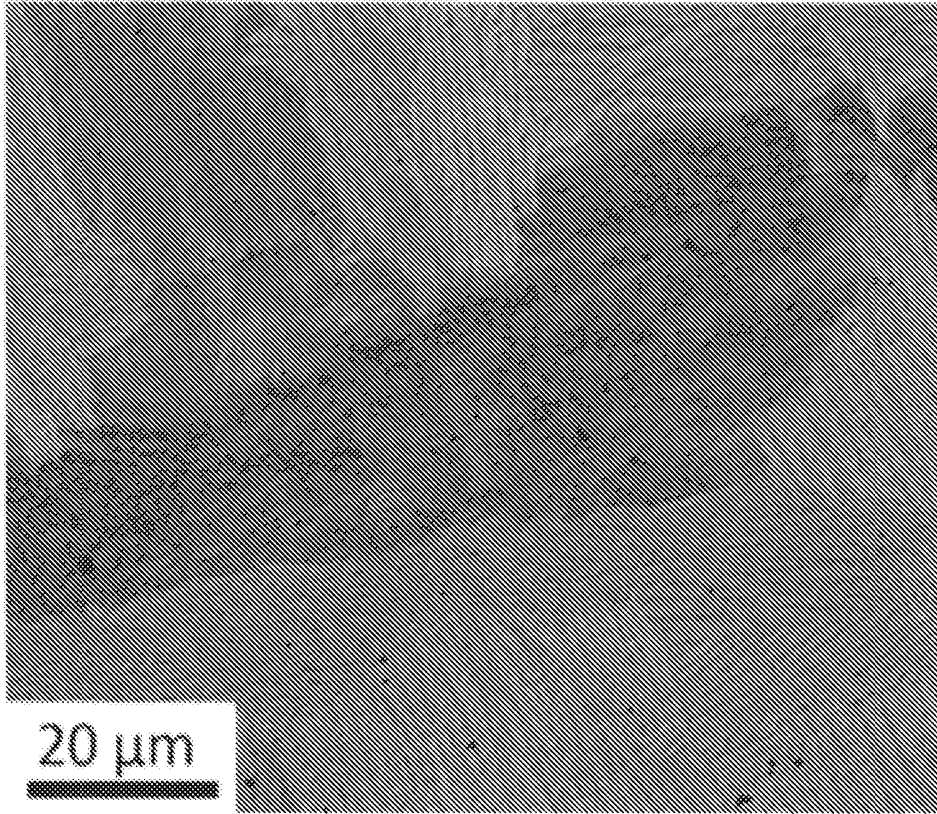
#### 40 Průmyslová využitelnost

Vysokopevnostní zirkoniová slitina dle vynálezu je široce využitelná v jaderné energetice pro výrobu pokrytí paliva ve vodních reaktorech a pro výrobu dalších prvků vnitřní vestavy reaktoru.

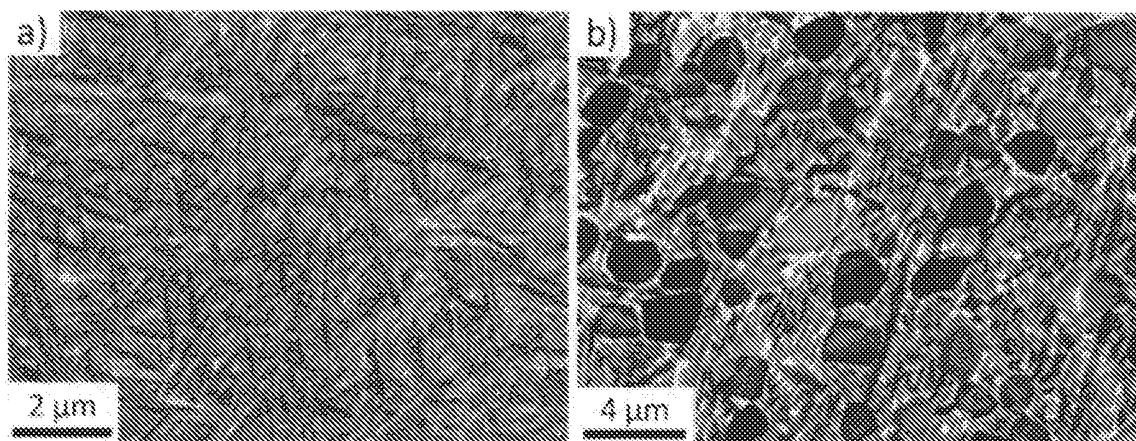
**PATENTOVÉ NÁROKY**

- 5 1. Vysokopevnostní zirkoniová slitina, pro využití zejména v jaderné energetice, obsahující 84 až 94 % hmotn. Zr, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje 2 až 6 % hmotn. Nb jako prvku s beta stabilizačním efektem a 5 až 8 % hmotn. Sn jako prvku s alfa stabilizačním efektem, přičemž je tvořena termodynamicky stabilní dvoufázovou směsí, sestávající z fáze  $\alpha$  s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou a z fáze  $\beta$  s kubickou prostorově centrovanou mřížkou, která je v materiálu slitiny obsažena z 5 až 30 % obj.
- 10 2. Vysokopevnostní zirkoniová slitina podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že její mez kluzu je min. 500 MPa, mez pevnosti min. 700 MPa a tažnost vyšší než 5 %.
3. Způsob zpracování vysokopevnostní zirkoniové slitiny podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že po její výrobě obloukovým tavením v ochranné atmosféře se nejprve podrobí žihání při teplotě 1000 až 1200 °C po dobu 30 min. až 2 hod., po němž následuje její zakalení do vody.
- 15 4. Způsob zpracování vysokopevnostní zirkoniové slitiny podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že po zakalení se provádí její kování za tepla při teplotě 800 až 1100 °C, následované závěrečným žiháním při teplotách 450 až 800 °C po dobu 1 až 4 hod. a její opětovné zakalení do vody.

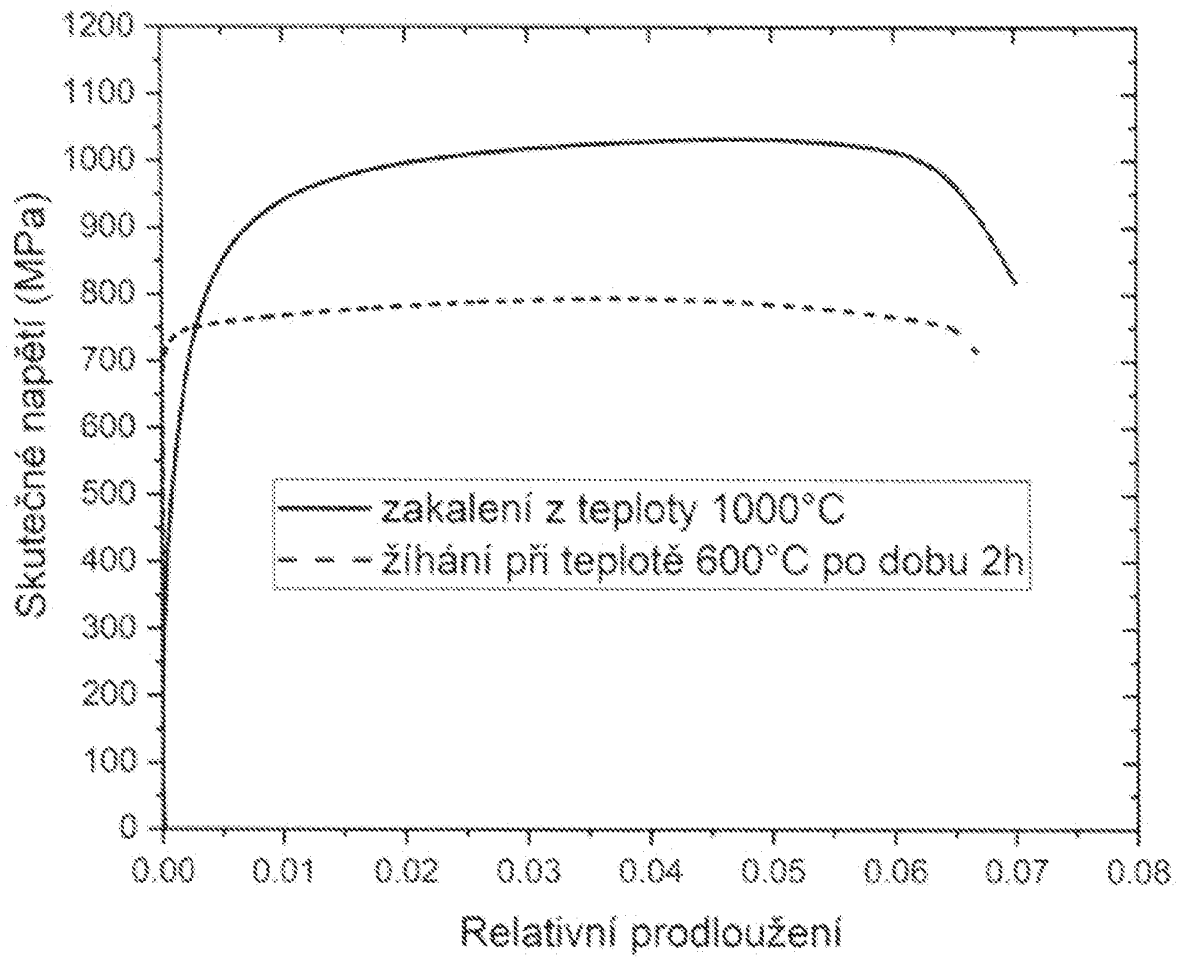
4 výkresy



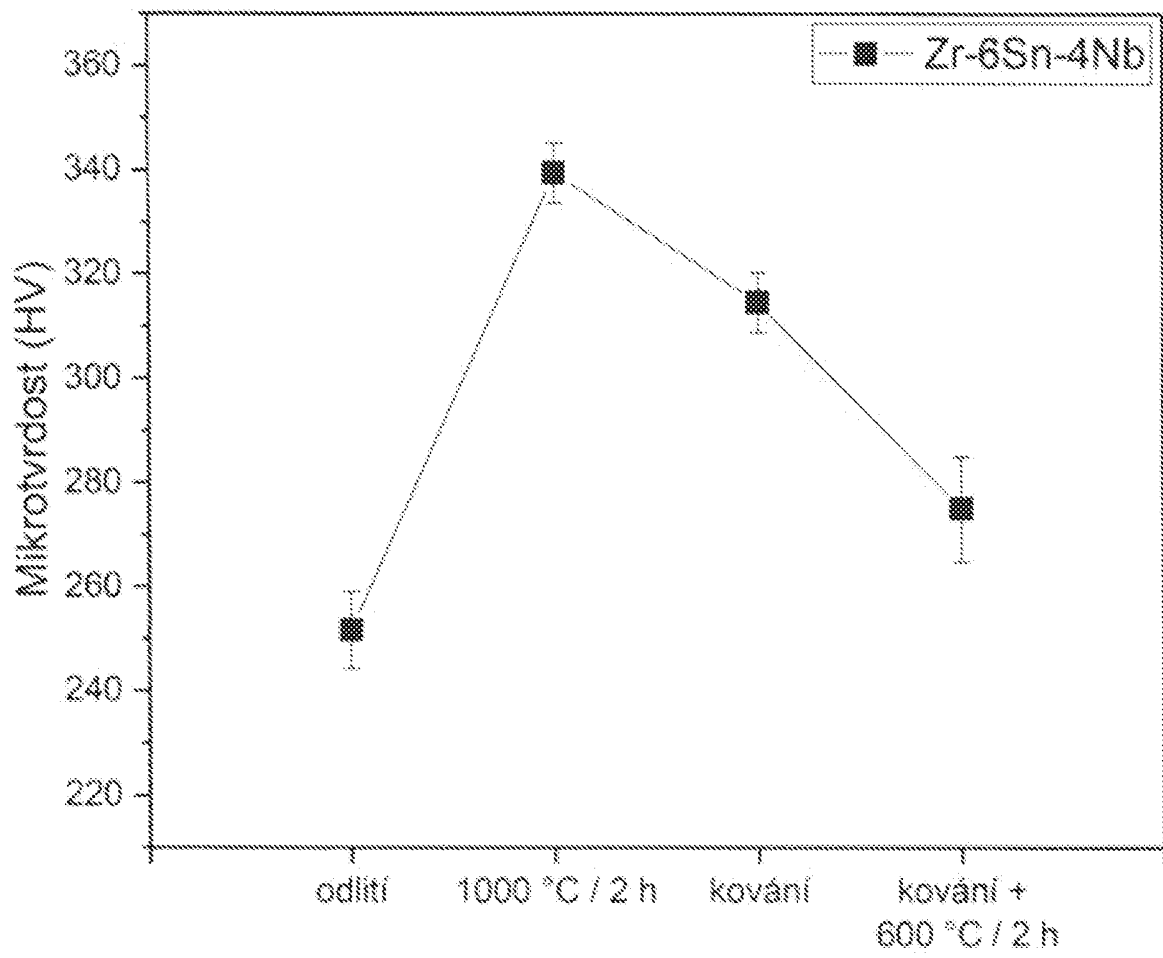
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4