

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

27 964

(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: **2014-30468**
(22) Přihlášeno: **17.12.2014**
(47) Zapsáno: **17.03.2015**

(73) Majitel:
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Irena Kratochvílová, Ph.D., Praha 8-
Troja, CZ
Ing. František Fendrych, Ph.D., Praha 2, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Polykrystalická diamantová vrstva chránící
povrch zirkonových slitin M5**

CZ 27964 U1

Polykrystalická diamantová vrstva chránící povrch zirkonových slitin M5

Oblast techniky

Předkládané řešení se týká ochrany povrchu zirkonových slitin M5 proti nežádoucím, zejména korozním, změnám a procesům.

5 Dosavadní stav techniky

Povrch zirkonových slitin M5 je třeba chránit před korozi zejména v prostředí vysokoteplotní vodní páry. Slitiny M5 (Zr, Nb 0,8 až 1,2 hmotn. %, Fe < 500 ppm. O 0,11 až 0,16 hmotn. %, S 10 až 35 ppm) jsou standardně vystavovány vysokému tlaku, teplotě a specifickému parnímu prostředí. Je třeba zabránit korozi povrchu zirkonové slitiny M5 a omezit reakci mezi povrchem slitiny M5 a vodní párou. Zejména v parním prostředí při teplotách nad 800 °C dochází k tzv. vysokoteplotní korozi, čehož následkem může být mechanické selhání systému. Jedná se o silně exotermickou a vysoce autokatalytickou reakci mezi povrchem zirkonové slitiny a vodní párou, během které dochází již ke značné disociaci molekul vodní páry a následnému vzniku oxidu zirkoničitého, vodíku a uvolnění velkého množství tepla.

15 [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, Westminster, 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)].

Podstata technického řešení

Výše uvedené nevýhody odstraňuje pokrytí povrchu zirkonových slitin M5 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 W·m⁻¹·K⁻¹.

Použitím této ochranné homogenní polykrystalické diamantové vrstvy jsou slitiny M5 chráněny proti nežádoucím změnám a procesům. Polykrystalická diamantová vrstva chrání povrch slitin M5 před vysokoteplotní korozi, při níž dochází k mechanickému selhání celého systému. Vrstva polykrystalického diamantu zabrání také reakci mezi povrchem slitiny M5 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, a zároveň brání uvolnění velkého množství reakčního tepla.

Objasnění výkresů

Uvedené řešení bude dále ilustrováno pomocí obr. 1 a obr. 2. Na obr. 1 je Ramanovo spektrum homogenní polykrystalické diamantové vrstvy pokrývající vzorek palivového článku ze slitiny M5, a to v základním stavu (A, B) i po simulaci havarijních podmínek jaderného reaktoru (B, C, D). Na obr. 1 píky Ramanových spekter ukazují vibrační stavy různých fází uhlíku v ochranné vrstvě, mírný posun v pozici hlavního / diamantového píku lze přisoudit inkorporaci zirkonia do polykrystalické diamantové vrstvy po expozici v páře o teplotě 950 °C. Po simulaci havarijních podmínek (950 °C) v jaderném reaktoru je krystalický diamant ve vrstvě stále přítomen. Na obr. 2 je vidět přechod mezi povrchem slitiny M5 a ochrannou polykrystalickou diamantovou vrstvou pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem, a to pro vzorek v základním stavu

(vlevo) i pro vzorek po simulaci havarijních podmínek v jaderném reaktoru (vpravo). Je patrné, že tloušťka krycí vrstvy je zachována i po expozici v páře při teplotě 950 °C.

Příklady uskutečnění technického řešení

Navrhovaným řešením a předmětem tohoto užitého vzoru je ochrana povrchu slitin M5 polykrystalickou diamantovou vrstvou. Diamant má vysokou tepelnou vodivost a stabilitu, nízkou chemickou reaktivitu a nedegraduje s časem. Povrch prvků ze slitin M5 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 0,001 kPa do 10 kPa) a při relativně nízké teplotě podložky, typicky 250 až 1000 °C.

Polykrystalická diamantová vrstva vhodná pro ochrana povrchu slitin M5 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 80 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 šesterčenné 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 slitiny M5. Polykrystalická diamantová vrstva dále omezí především nežádoucí vysokoteplotní chemickou reaktivitu povrchu slitiny M5, a tím i vysokoteplotní disociaci molekul vodní páry a následný vznik oxidu zirkoničitého a výbušného vodíku. Při teplotně vyvolaných změnách slitiny M5 bude výhodou směsný charakter ochranné uhlíkové vrstvy, který, kromě krystalických diamantových zrn sp³ hybridizovaného uhlíku, obsahuje i pružnou amorfní fázi sp² hybridizovaného uhlíku, schopnou dobře sledovat objemové změny/expanzi kovového substrátu, aniž dojde k porušení integrity ochranné vrstvy.

Dojde-li k zahřátí systému na teplotu 950 °C, ochranná polykrystalická diamantová vrstva se zachová. Tato ochranná vrstva zhorší podmínky pro další vysokoteplotní degeneraci povrchu, a to i pasivační vrstvy, případné kalení slitiny M5, a dále snižuje pravděpodobnost výbuchu vodíku v prostředí vodní páry.

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

Vzorek palivového článku ze slitiny M5, 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 sp³ hybridizovanému uhlíku, dále jen C, to je diamantové fázi ve vrstvě. Vibrace v oblasti 1450 až 1650 cm⁻¹ odpovídají sp² hybridizovanému C, tedy nediamantové fázi C zastoupené v polykrystalické diamantové vrstvě. Spektra byla získána z různých míst polykrystalickou diamantovou vrstvou pokrytého vzorku bez další úpravy. Mírný posun v pozici hlavního/diamantového píku lze přisoudit inkorporaci zirkonia do polykrystalické diamantové

vrstvy po expozici v páře za teploty 950 °C. Po simulaci havarijních podmínek (950 °C) v jaderném reaktoru je krystalický diamant ve vrstvě stále přítomen.

Na obr. 2 je vidět přechod mezi povrchem slitiny M5 a ochrannou polykrystalickou diamantovou vrstvou, pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem, a to pro vzorek v základním stavu (vlevo) i pro vzorek po simulaci havarijních podmínek v jaderném reaktoru (vpravo). Je patrné, že tloušťka krycí vrstvy je zachována i po expozici v páře při teplotě 950 °C.

Po simulaci havarijních podmínek v jaderném reaktoru, tedy po zahřátí v parním prostředí na teplotu 950 °C, zachová polykrystalická diamantová vrstva svou integritu, složení i protektivní schopnost.

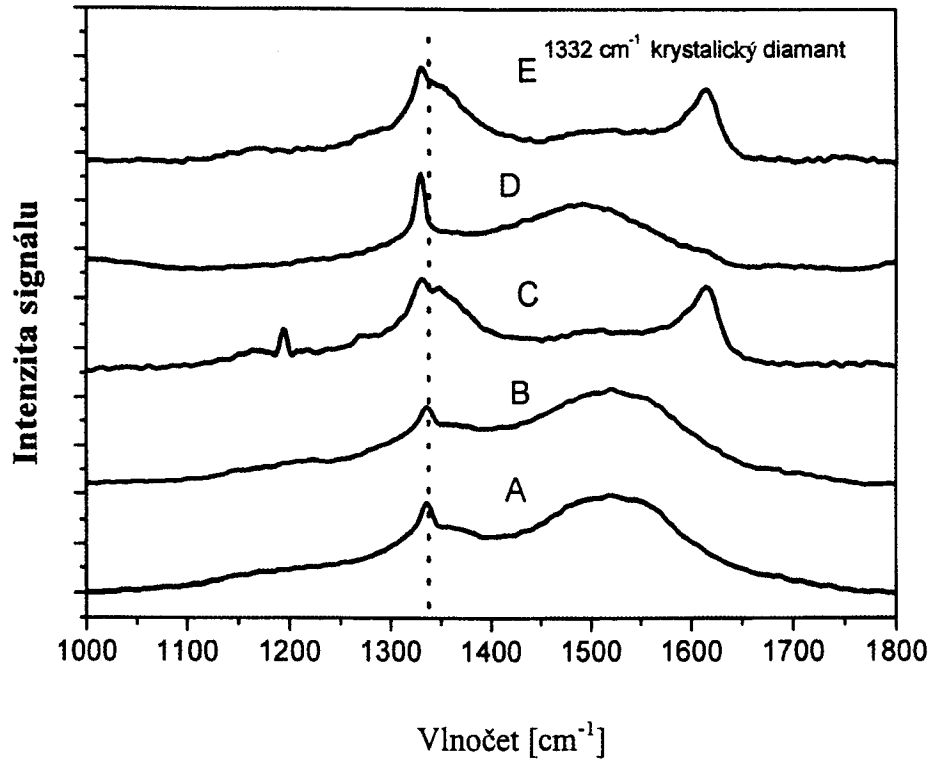
10 Průmyslová využitelnost

Výše uvedená ochrana povrchů slitin M5 homogenní polykrystalickou diamantovou vrstvou může být aplikována na celou řadu funkčních prvků různých zařízení (např. jaderných reaktorů), zejména v korozním vysokoteplotním parním prostředí.

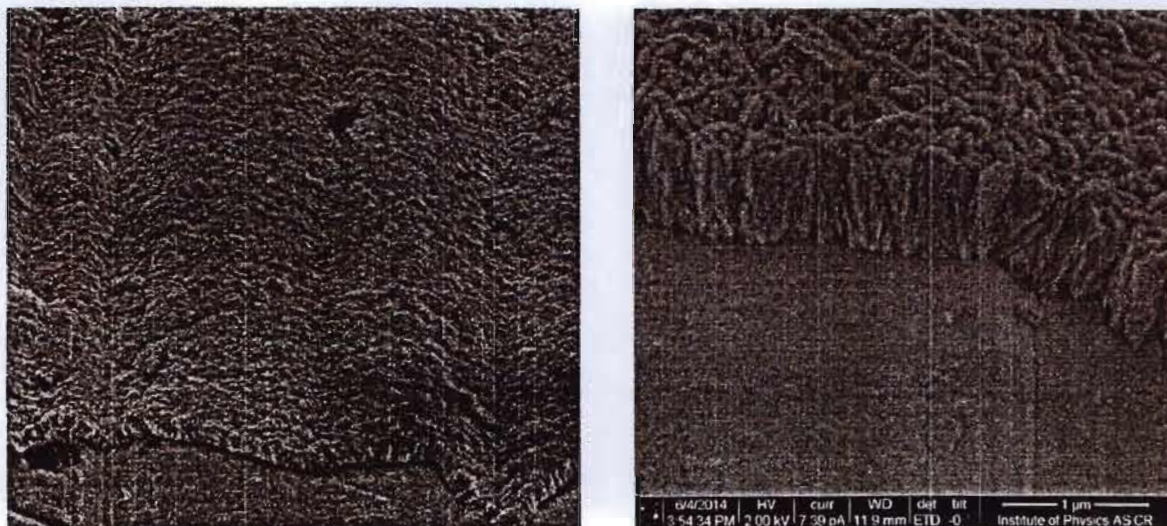
N Á R O K Y N A O C H R A N U

- 15 **1.** Vrstva, chránící povrch zirkonových slitin M5 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.
- 20 %, 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.

2 výkresy



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu