

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET

AVSLAGSBESLUT

Beslutsdatum 2009-12-10

Patentansökan nr 0502706-5
 Internationell klass (IPC)
 G21C3/20, G21C17/022, G21C19/307

AWAPATENT AB
 Box 5117
 200 71 Malmö

Sökande: 1 Kabushiki Kaisha Toshiba
 2 The Tokyo Electric Power Co Inc

Ombud: AWAPATENT AB Ref: SE-21022864

Benämning: Kärnkraftverk och metod för att bilda korrosionsresistent
 beläggning för denna samt en metod för drift av
 kärnkraftverket

BESLUT

Patent- och registreringsverket (PRV) avslår er patentansökan.

Skäl till beslutet

Beslutet avser de patentkrav som inkom till PRV den 16 december 2008 (bilaga 1).

För patentkravet 1 har en ändring av det ursprungliga patentkravet gjorts genom särdraget ” vid vilken en vätekoncentration hos vattnet i en kärnreaktor regleras” har tillkommit efter inledningsordet ”Kärnkraftverk”. Vidare har ” i en reducerad atmosfär” tillkommit efter ”utsätts för högtemperaturvatten” och uttrycket ”som termisk excitationskatalysator som exciteras av värme” lagts till efter ”har egenskaperna som en halvledare”. Slutligen har krav 4 och 7 inlemmats i krav 1, där krav 4 och 7 innebär specificering av material med P-respektive N-halvledaregenskaper.

Motsvarande ändringar har även gjorts för krav 7 och 17 som i den ursprungliga patentkravsuppsättningen motsvarar patentkrav 9 respektive krav 19. I krav 17 har det dessutom gjorts en ändring genom att efter ” i en reducerande atmosfär” tillkommit följande ”som en metod för bildning av en korrosions-beständig oxidfilm innefattande ett oxidfilmsbildningssteg innefattande reglering av en vätekoncentration hos vatten i en kärnreaktor, växning av oxiden som har en egenskaper som en P-halvledare i en reducerande atmosfär eller konverterande av en existerande oxidfilm och ett katalytiskt substansadhesionssteg

Beslutsdatum 2009-12-10 (ans.nr 0502706-5)

innefattande adhesion av en katalytisk substans med en N-halvledares egenskaper som en termisk excitation-katalysator som exciteras av värme på den bildade oxidfilmen i vilken oxidfilmen bibehåller en P-halvledares egenskaper”

Även en omnumrering av patentkraven har gjorts.

Föreliggande uppfinning består av ett kärnkraftverk varvid en korrosionsbeständig oxidfilm bildas på en metallkomponents yta, i en reaktorkonstruktion. Den korrosionsbeständiga oxidfilmen är en halvledare av P-typ som exempelvis Cr_2O_3 . På den korrosionsbeständiga oxiden är en katalytisk substans anordnad. Den katalytiska substansen är en halvledare av N-typ (exempelvis TiO_2). Den katalytiska substansen är en ”termisk excitationkatalysator” som exciteras av värme och är anordnad på den korrosionsbeständiga oxidfilmen så att oxidfilmen bibehåller egenskaperna som P-halvledare. Oxidfilmerna utsätts för högtemperaturvatten i reducerande atmosfär dvs. vätekonzentrationen i reaktorvattnet regleras. Ansökan avser också en metod för att bilda en korrosionsbeständig beläggning på en metallkomponent hos en reaktorkonstruktion samt en metod för drift av ett kärnkraftverk där en sådan metallkomponent ingår.

Problemet som uppfinningen vill lösa är att alla metalliska reaktordelar ska beläggas med en korrosionsbeständig yta. Detta görs genom att använda en lagerstruktur bestående av ett inre skikt med korrosionsbeständig halvledaroxidfilm av P-typ och ett yttre halvledaroxidskikt av N-typ. Det yttre skiktet är en katalysator som exciteras av värme vilket gör att alla delarna dvs. även de delar som inte utsätts för ljus i reaktorn kan beläggas med en korrosionsbeständig ytstruktur.

Hänvisningar görs till följande dokument:

DI: SE 523608 C2

D3: US 2003180180 A1

I D1, som motsvarar ett av de dokument som anförs i beskrivningen beskrivs en stålkomponent som är avsedd att vara placerad i reaktorvattnen i en kärnreaktor. På sidan 7 rad 11-24 och sidan 13 rad 9-24, i D1 nämns hur en korrosionsoxidfilm kan bestå av ett inre skikt med P-halvledaregenskaper och ett yttre skikt med N-halvledaregenskaper. Som exempel på en lagerstruktur med ett inre oxidskikt med P-halvledaregenskaper och ett yttre lager med N-halvledaregenskaper anges Cr_2O_3 respektive TiO_2 (se sidan 20 rad 34 till sidan 21 rad 27, figur 12). I figur 12 visas också att korrosionspotentialen är konstant över en lång tidsperiod även om oxiderna inte utsätts för något UV-ljus. Vidare, är det känt från D1 att sänka korrosionspotentialen genom att förändra vätekonzentrationen hos vattnet i en kärnreaktor och därmed också reglera det lösta syret som

Beslutsdatum 2009-12-10 (ans.nr 0502706-5)

finns i reaktorvattnet (se sid 8 rad 23-27 och sid 16 rader 23-24, och sidan 14 rad 20-32 och figur 3). D1 beskriver också hur en korrosionsbeständig oxid bestående av en P-typ halvledaroxid samt TiO_2 , vilken är en halvledare av N-typ sätts på komponenterna genom lämpliga tillsatser i matarvattnet (se sid 17 rad 5-31, sidan 21 rad 28-sidan 23 rad 2, krav 15, 16 och 20)

Dokument D3 beskriver en metod för att reducera korrosion hos en metall som utsätts för hett vatten i en kärnreaktor. På metallen appliceras en substans med egenskaper som en N-halvledare (företrädevis TiO_2) och substansen fungerar som en katalysator som exciteras av det heta vattnet dvs. termisk excitation. Den på metallen pålagda substansen skyddar mot korrosion, (se sammandrag, stycke [0013]-[0017], [0042]-[0043]). Vidare beskrivs i D3 att korrosionspotentialen hos reaktormaterialet med TiO_2 belägningen minskar ytterligare dvs. blir mer korrosionsbeständig då den utsätts för Cerenkovstrålning. Detta innebär att tjockleken på TiO_2 kan anpassas efter om belägningen utsätts för Cerenkovstrålning eller inte (se stycke [0067]-[0070], figur 9)

Det som skiljer uppfinning enligt det nya kravet av den 16 december 2008 från ovan angivna D1 är alltså att:

1) oxiden med N-halvledaregenskaper fungerar som en "termisk excitationskatalysator" som exciteras av värme, vilket uppges ge den tekniska effekten att korrosionspotentialen sänks även utan närvaro av ljus.

2) en metallkomponent i en reaktorkonstruktion utsätts för högtemperaturvatten i en reducerande atmosfär och att P-halvledarens egenskaper bibehålls där den reducerande atmosfären uppges ha den tekniska effekten att ingen materialomvandling sker från t.ex. Fe_3O_4 vilket är ett material av P-typ till Fe_2O_3 som är ett halvledarmaterial av N-typ.

I beskrivningen av uppfinningen sidan 13 första stycket kombinerat med sidan 14 andra stycket finns det stöd för funktionen av en termisk excitationskatalysator". Dock har uttrycket "termisk excitationskatalysator" inget stöd i beskrivningen. I eran svarsskrift från den 15 december 2008 hävdar ni att det är uppenbart för fackmannen att termen "termisk excitationskatalysator" är ett vedertaget begrepp som innebär en katalysator som exciteras med hjälp av värme.

Problemet som återstår för fackmannen är att på ett alternativt sätt aktivera ytan med oxiden med N-halvledaregenskaper.

Dokumentet D3 visar en metod för att reducera korrosion hos en metall som utsätts för hett vatten i en kärnreaktor, där ett skikt av TiO_2 som är

Beslutsdatum 2009-12-10 (ans.nr 0502706-5)

en N-halvledare med egenskaper som en katalysator exciteras av det heta vattnet, dvs. termisk excitation, appliceras på metallen för skydd mot korrosion.

Fackmannen inser omedelbart utifrån D3 med bakgrund av D1 att han kan utnyttja den katalytiska substansens reaktion med det heta vattnet i reaktorn för att uppnå ökad korrosionsbeständighet hos metallkomponenterna även om metalldelarna med den katalytiska substansen inte utsätts för Cerenkovstrålning genom att variera oxidtjockleken hos den N-halvledande TiO_2 :en. Kombinationen av informationen i D1 och D3 är uppenbar eftersom dokumenten beskriver samma teknikområde.

Alltså, den påstådda effekten, d.v.s. ökat korrosionsskydd genom termisk excitation, uppnås även vid ett utövande av uppfinningen i D1 eftersom den korrosionsbeständiga lagerstrukturen i dokument D1 består av ett inre skikt av en oxidhalvledare av P-typ dvs. Cr_2O_3 och ett yttre oxidhalvledarskikt av N-typ av TiO_2 . TiO_2 används här som en fotokatalytisk substans i en kärnreaktor där omgivning har en hög vattentemperatur. Eftersom det är samma typ av lagerstruktur som utsätts för samma omgivning i uppfinningen som i dokument D1 är också termisk excitation av den katalytiska substansen TiO_2 verksam i dokument D1 och alltså bildas en korrosionsbeständig yta även på reaktordelar som inte utsätts för ljus. Att ange att den katalytiska substansen ska fungera som "termisk excitationkatalysator som exciteras av värme" tillför alltså inte något nytt i förhållande till D1.

Vidare, beskrivs i D1 att i en högttemperatur reaktor måste både syre/väte-molförhållandet och järnkonzentrationen i reaktorns matarvatten kontrolleras för att stabilisera och behålla effekten av katalysatorn. Syre/väte-molförhållandet regleras genom väteinsprutning och matarvattnets järnkonzentration kontrolleras genom en kondensatrenare (se sidan 8 rad 30-37 , sidan 14 rad 10 -33). Detta anses vara ett ekvivalent uttryck med att "en reaktorkonstruktion utsätts för högttemperaturvatten i en reducerande atmosfär". Att P-halvledarens egenskaper bibehålls framgår tydligt för fackmannen av figur 12 i D1, eftersom korrosionspotentialen för en lagerstruktur bestående av N-typ TiO_2 och ett underliggande oxidskikt av P-typ är konstant under en längre tid, dock har potentialen olika konstanta värden beroende på om skikten utsätts för UV-strålning eller ej. Fackmannen inser att så länge korrosionspotentialen är konstant så bibehålls lagerstrukturens sammansättning och därmed bibehåller även oxidskiktet sin P-typ egenskap.

Inte heller kombinationen av särdragen medför någon oväntad teknisk effekt. Fackmannen skulle därför komma fram till uppfinningen enligt krav 1.

Beslutsdatum 2009-12-10 (ans.nr 0502706-5)

Patentkravet 1 saknar därmed uppfinningshöjd och anger inget patenterbart.

Det som anges i de självständiga patentkraven 7 och 17 anses vara nytt, men skiljer sig inte väsentligt från den kända tekniken presenterad i D1 och D3 av samma skäl som redovisats mot patentkravet 1.

De osjälvständiga kraven 2-6 anger detaljutformningar som ligger nära till hands för en fackman och saknar därför uppfinningshöjd. Exempelvis är vattentemperaturen i reaktorerna i både dokument D1 och D3 över 150 °C och metallkomponenterna är av stål. Vidare är den katalytiska substansen i D3 är belagd i en mängd som är mer än 10 µg/cm².

Även de osjälvständiga kraven 8-16 och 18-22 innehåller endast fackmannamässiga åtgärder, som inte kan patentskyddas. Som exempel i D1 är vätekoncentrationen i matarvattnet mindre än 1.0 ppm och den katalytiska substansen beläggs genom sprayning eller genom att injicera material i matarvattnet.

Det som anges i patentkraven 1-22 anses vara nytt men det bedöms inte skilja sig väsentlig från känd teknik och saknar således uppfinningshöjd och utgör inget patenterbart.

Beslutande

Sture Elnäs
Patentexpert

Föredragande

Cecilia Håkansson
Patentingenjör

Hur man överklagar PRV:s beslut

Detta beslut kan överklagas till Patentbesvärsrätten. Om ni vill överklaga beslutet ska ni göra det skriftligen. Tala om i brevet vilket beslut ni överklagar och vilken ändring i beslutet ni vill ha. Överklagandet ska ha kommit in till PRV inom två månader från beslutsdagen, annars kan överklagandet inte prövas. PRV skickar överklagandet vidare till Patentbesvärsrätten för prövning, om PRV inte ändrar beslutet på det sätt ni har begärt. Överklagandet ges in till:

Patentbesvärsrätten
Patent- och registreringsverket
Box 5055
102 42 Stockholm

PATENTKRAV

1. Kärnkraftverk, vid vilket en vätekoncentration hos vatten i en kärnre-
aktor regleras, varvid en korrosionsbeständig oxidfilm är bildad på en yta av
5 en metallkomponent i en reaktorkonstruktion som utsätts för högtemperatur-
vatten i reducerande atmosfär, vilken korrosionsbeständig oxidfilm innehåller
en oxid som har egenskaper som en P-halvledare, och en katalytisk substans
som har egenskaper som en N-halvledare som termisk excitationkatalysator
som exciteras av värme, vilken är anordnad på den korrosionsbeständiga
10 oxidfilmen så att oxidfilmen bibehåller egenskaperna som P-halvledaren, i
reducerande atmosfär vid vilken vätekoncentrationen regleras, varvid oxiden
som har P-halvledarens egenskaper består av åtminstone en av följande oxi-
der: Fe_3O_4 , FeO , NiO , PdO , UO_2 , WO_2 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 ,
 FeCr_2O_4 , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , CoO , Cu_2O , Ag_2O , CoAl_2O_4 , MgCr_2O_4 ,
15 NiAl_2O_4 och PbO , och varvid den katalytiska substansen som har N-
halvledarens egenskaper är åtminstone en av följande oxider: TiO_2 , BaTiO_3 ,
 Bi_2O_3 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , FeTiO_3 , KTaO_3 , MnTiO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 ,
 In_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnO_2 , MoO_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , SiO_2 ,
 PbO_2 , V_2O_5 , ZnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCo_2O_4 och Ta_2O_5 .

20 2. Kärnkraftverk enligt krav 1, varvid högtemperaturvattnet har en tem-
peratur på 150°C eller högre.

3. Kärnkraftverk enligt krav 1, varvid metallkomponenten är tillverkad
av ett stål, ett icke-stålmateriale, en icke-ferrometall eller en svetsmetall.

25 4. Kärnkraftverk enligt krav 1, varvid oxiden har en genomsnittlig parti-
keldiameter på $1\ \mu\text{m}$ eller mindre.

5. Kärnkraftverk enligt krav 1, varvid oxidfilmen har en tjocklek på
 $0.001\ \mu\text{m}$ eller större.

6. Kärnkraftverk enligt krav 1, varvid den katalytiska substansen är be-
lagd i en mängd av $10\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ eller mer.

30 7. Metod för bildning av en korrosionsbeständig beläggning på en yta
av en metallkomponent hos en reaktorkonstruktion för kärnkraftverk som är
utsatt för högtemperaturvatten under reducerande atmosfär, vilken metod
innefattar:

35 ett oxidfilmbildningssteg medelst reglering en vätekoncentration av vat-
tenkemin inuti en reaktor genom användning av en väteinsprutningsanordning
för att avsätta en oxid som har egenskaper som en P-halvledare i en reduce-
rande atmosfär eller omvandling av en befintlig oxidfilm, varvid oxiden som

har P-halvledarens egenskaper består av åtminstone en av följande oxider:

Fe_3O_4 , FeO , NiO , PdO , UO_2 , WO_2 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 ,
 FeCr_2O_4 , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , CoO , Cu_2O , Ag_2O , CoAl_2O_4 , MgCr_2O_4 ,
 NiAl_2O_4 och PbO ; och

- 5 ett katalytiskt substansbeläggningssteg med beläggning av en katalytisk substans på oxidfilmen, vilken katalytisk substans har egenskaper som en N-halvledare som termisk excitationkatalysator som exciteras av värme medan egenskaperna som P-halvledaren bibehålles varvid den katalytiska substansen som har N-halvledarens egenskaper är åtminstone en av följande
- 10 oxider: TiO_2 , BaTiO_3 , Bi_2O_3 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , FeTiO_3 , KTaO_3 ,
 MnTiO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnO_2 ,
 MoO_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , SiO_2 , PbO_2 , V_2O_5 , ZnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCo_2O_4 och
 Ta_2O_5 .

8. Metod enligt krav 7, varvid vattnet inuti reaktorn har en matarvatten-
15 vätekoncentration på 1.0 ppm eller lägre.

9. Metod enligt krav 7, varvid den reducerande atmosfären inkluderar högtemperaturvatten som har en upplöst vätekoncentration på 30 nanoliter ämne per liter vätska eller högre.

10. Metod enligt krav 7, varvid den reducerande atmosfären har en matarvattenvätekoncentration på 0.3 ppm.

11. Metod enligt krav 7, varvid den reducerande atmosfären är inställd så att korrosionspotentialen är -0.4 V (SEP).

12. Metod enligt krav 7, varvid oxiden bildas genom att reglera omgivande vattenmiljö för att direkt bilda oxiden, vilken har egenskaperna som
25 P-halvledaren, från ett metallsubstrat.

13. Metod enligt krav 7, varvid oxiden beläggs genom att avsätta atomer som utgör P-halvledaren på ytan av metallkomponenten och sedan reglera den omgivande vattenmiljön för att bilda oxiden, vilken har egenskaperna som P-halvledaren, på ytan av metallkomponenten.

- 30 14. Metod enligt krav 7, varvid omvandlingen av oxidfilmen, vilken är bildad på ytan av metallkomponenten, ändrar den befintliga oxidfilmen på metallytan till den oxid som har P-halvledarens egenskaper genom att reglera den omgivande vattenmiljön.

- 35 15. Metod enligt krav 7, varvid omvandlingen av oxidfilmen på ytan av metallkomponenten tar bort den befintliga oxidfilmen på metallytan och omvandlar den exponerade ytdelen av metallkomponenten till en oxid, vilken har

P-halvledarens egenskaper i en reducerande atmosfär som har en matarvat-
tenvätekoncentration på 0.3 ppm och en korrosionspotential på -0.4 V (SEP).

5 16. Metod enligt krav 7, varvid den katalytiska substansen på oxidfil-
men beläggs genom en sprejningsprocess, en flamsprejningsprocess eller en
vattenkemiinjektionsprocess.

10 17. Metod för drift av ett kärnkraftverk, i vilket en korrosionsbeständig
beläggning är bildad på en yta av en metallkomponent hos en reaktorkon-
struktion som är utsatt för högtemperaturvatten i reducerande atmosfär, som
en metod för bildning av en korrosionsbeständig oxidfilm innefattande ett ox-
idfilmsbildningssteg innefattande reglering av en vätekoncentration hos vatten
i en kärnreaktor, växning av oxiden som har en egenskaper som en P-
halvledare i en reducerande atmosfär eller konverterande av en existerande
oxidfilm och ett katalytiskt substansadhesionssteg innefattande adhesion av
15 en katalytisk substans med en N-halvledares egenskaper som en termisk ex-
citationskatalysator som exciteras av värme på den bildade oxidfilmen i vilken
oxidfilmen bibehåller en P-halvledares egenskaper, varvid oxiden som har P-
halvledarens egenskaper består av åtminstone en av följande oxider: Fe_3O_4 ,
 FeO , NiO , PdO , UO_2 , WO_2 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , FeCr_2O_4 ,
 MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , CoO , Cu_2O , Ag_2O , CoAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , NiAl_2O_4
20 och PbO , och varvid den katalytiska substansen som har N-halvledarens
egenskaper är åtminstone en av följande oxider: TiO_2 , BaTiO_3 , Bi_2O_3 , ZnO ,
 WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , FeTiO_3 , KTaO_3 , MnTiO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , In_2O_3 ,
 Al_2O_3 , MgO , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnO_2 , MoO_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , SiO_2 , PbO_2 ,
 V_2O_5 , ZnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCo_2O_4 och Ta_2O_5 , vilken metod innefattar stegen
25 att:

övervaka en korrosionspotential vid ytan av metallkomponenten för att
fastställa en egenskap hos oxidfilmen; och

reglera vattenkemin i reaktorn, och därmed reglera av en vätekoncent-
rationen, för att bibehålla och återställa en korrosionsbeständig oxidfilm.

30 18. Metod enligt krav 17, varvid, under övervakning av korrosionspo-
tentialen på ytan av metallkomponenten, den korrosionsbeständiga oxidfilmen
bibehålls så att korrosionspotentialen hos ett rostfritt stål som utgör metall-
komponenten är -50 mV (SEP) eller lägre.

35 19. Metod enligt krav 17, varvid den korrosionsbeständiga oxidfilmen
bibehålls genom att övervaka korrosionspotentialen på ytan av metallkompo-
nenten så att korrosionspotentialen hos en nickelbaserad legering, vilken ut-
gör metallkomponenten, är 0 mV (SEP) eller lägre.

20. Metod enligt krav 17, varvid oxidfilmen behandlas under en reducerande atmosfär för att återställa egenskaperna som P-halvledaren när oxidfilmen på metallkomponenten förlorat P-halvledarens egenskaper.

5 21. Metod enligt krav 17, varvid väte som motsvarar matarvattenvätekoncentrationen på 0.3 ppm eller högre sprutas in för att bibehålla egenskaperna för oxidfilmen på metallkomponenten.

10 22. Metod enligt krav 17, varvid väte som motsvarar en matarvattenvätekonzentration på 0.7 ppm eller högre sprutas in i ett reaktorhuvudkylsystem och ett kylvattencirkulationssystem för att återställa egenskaperna för oxidfilmen på metallkomponenten.