

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 955586 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 955586

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22C 16/00
G21C 3/07

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.11.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 20.11.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 22.05.1996

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.11.1994 US 342965

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • General Electric Company, One River Road, Schenectady, NY 12345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Taylor, Dale Frederick, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Korroosionkestoinen zirkoniumlejeerinki pitkäikäistä polttoaineen verhousta varten

Korrosionbeständig zirkoniumlegering för långlivad beklädnad av bränsle

Korroosionkestoinen zirkoniumlejeerinki pitkäikäistä polttoaineen verhousta varten

Tämä keksintö koskee ydinpolttoaine-elementeissä
5 käytettävää zirkoniumpohjaista lejeerinkiverhousta. Tarkemmin sanoen tämä keksintö koskee sellaista verhousta, jossa on merkittävästi pienennetyt tai laimennetut raudan, kromin ja nikkelin pitoisuudet verrattuna tavanomaiseen zirkoniumpohjaiseen lejeerinkiverhoukseen. Eräs etu tästä
10 verhouksesta on, että sillä on alunperin yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion kesto verrattuna tavanomaiseen zirkoniumpohjaiseen lejeerinkiverhoukseen. Lisäksi se tarjoaa todennäköisen potentiaalisen edun, että se on kestävämpi kuin tavanomainen zirkoniumpohjainen lejeerinkiverhous
15 yhtenäistä korroosiota vastaan, kun sitä käytetään ydinreaktoreissa korkean polttokuormituksen olosuhteissa.

Ydinreaktoreiden polttoaine sisältyy suljettuun verhoukseen, jonka tarkoituksena on eristää ydinpolttoaine hidastin/jäähdytysainesysteemistä, joka koostuu vedestä
20 painevesireaktoreiden (PWR) kyseessä ollen, tai vesihöyrystä kiehuvavesireaktoreiden (BWR) kyseessä ollen. Termi verhous tarkoittaa tässä käytettynä zirkoniumpohjaista lejeerinkiputkea, joka koostuu vähintään yhdestä lejeerausalkuaineesta zirkoniumperusaineen lisäksi. Verhous voi
25 koostua useammasta kuin yhdestä kerroksesta, kuten zirkoniumlejeerinkialustasta ja lejeerattomasta zirkoniumsulku-kerroksesta. Tyypillisesti verhous on muodostettu putken muotoon, johon ydinpolttoaine sisältyy kuulamuodossa. Näitä polttoainekuulia on pinottu kosketuksessa toisiinsa
30 jokaisen verhousputken lähes koko pituudelta, joka verhousputki on pituudeltaan tavallisesti luokkaa 406 cm.

Zirkoniumpohjaiset lejeeringit ovat normaaleissa olosuhteissa erinomaisia ydinpolttoaineen verhouksia, sillä niillä on pienet neutroneja absorboivat poikkipinnat ja
35 alle noin 398 °C:n lämpötiloissa (toimivan reaktorin yti-

men lämpötilassa tai sen alapuolella) ne ovat vahvoja, taipuisia, stabiileja ja reagoimattomia mineraalittoman veden tai vesihöyryn läsnä ollessa. "Zircaloy"-materiaalit ovat yleisesti käytetty ryhmä kaupallisesti saatavia, korroosionkestoisia, zirkoniumpohjaisia lejeerinkiverhousmateriaaleja. Zircaloy-materiaalit koostuvat nykyään 97 - 99 painoprosenttisesti zirkoniumista loppuosan ollessa tinaa, rautaa, kromia, nikkeliä ja happea. "Zircaloy-2" ja "Zircaloy-4" ovat kauppanimiä kahdelle zirkoniumpohjaiselle lejeeringille, joita käytetään yleisesti verhoukseen, joista Zircaloy-2 on laajemmin käytetty lejeerinkikoostumus. Zircaloy-2-lejeeringissä on noin 1,2 - 1,7 paino-% tinaa, 0,13 - 0,20 paino-% rautaa; 0,06 - 0,15 paino-% kromia, 0,05 - 0,08 paino-% nikkeliä ja 0,009 - 0,15 paino-% happea ja se on historiallisesti ollut etusijalla oleva lejeerinki verhoussovellutuksiin. Zircaloy-4-lejeeringissä ei ole olennaisesti lainkaan nikkeliä ja siinä on noin 0,2 % rautaa, mutta muuten se on oleellisesti samanlainen kuin Zircaloy-2. Aikaisemmin kaupallisesti käytetyssä Zircaloy-2-lejeeringissä oli tavallisesti noin 0,15 %:n pitoisuus rautaa, 0,10 % kromia ja 0,05 % nikkeliä painosta laskettuna, näiden alkuaineiden kokonaispitoisuuden ollessa noin 0,30 paino-%.

Lejeerausalkuaineiden läsnäolo, jotka ovat suhteellisen liukenemattomia zirkoniumiin normaaleissa olosuhteissa, johtaa yleensä "erkaumien" muodostumiseen alfa-faasissa olevaan zirkoniummatriisiin. Tasapaino-olosuhteissa matriisi on yhtä ainoaa faasia ja sisältää lejeerausalkuaineita pitoisuuksina, jotka ovat korkeintaan niiden vastaavat liukoisuusrajat. Erkaumat muodostavat toisen faasin, joka sisältää suurempia pitoisuuksia lejeerausalkuaineita. Esimerkiksi Zircaloy-lejeeringeistä löydetty erkaumat on esitetty sellaisilla kemiallisilla kaavoilla kuin $Zr(Fe, Cr)_2$ ja $Zr_2(Fe, Ni)$.

Verhouksen korroosio on potentiaallinen ongelma sekä BWR- että PWR-reaktoreissa. BWR-reaktorissa korroosio esiintyy tyypillisesti jyvämäisessä tai yhtenäisessä muodossa zirkoniumverhouksen pinnalla. Jyvämäinen korroosio on tavallisesti huokoista, stökiometristä ZrO_2 -oksidia, jota muodostuu verhouksen pinnalle. Se voi nopeasti peittää puhtaan zirkoniumin koko pinnan, mutta pyrkii muodostamaan pieniä täpliä (joista käytetään nimitystä "jyvät" tai "rakkulat") Zircaloy-lejeerinkien pinnalle. Yhtenäinen korroosio on vallitsevampi PWR-reaktoreissa ja se koostuu yhtenäisestä ZrO_2 -oksidin kerroksesta, joka muodostuu verhouksen pinnalle ja tavallisesti se sisältää pienen ylimäärän zirkoniumia. Sellaisena se sisältää ylimäärin elektroneja, jotka antavat sille mustan tai harmaan värin ja puolijohtavat ominaisuudet.

Jyvämäinen tai rakkulamainen korroosio ei ole itsessään paha. Kuitenkin kun verhous saatetaan pitkiksi ajoiksi alttiiksi vedelle, jyvämäinen korroosio voi konsentroitua. Konsentroitunut jyvämäinen korroosio voi toimia tiettyjen epäpuhtauksien, kuten kupari-ionien yhteydessä ja aiheuttaa paikallista lohkeilua, mikä saattaa lopulta johtaa verhouksen seinämän puhkeamiseen ja verhouksen pettämiseen.

Erilaisia lähestymistapoja on kokeiltu jyvämäisen korroosion ja sen verhoukselle aiheuttaman vaurion minimoimiseksi tai eliminoimiseksi. Eräässä laajalti käytetysässä lähestymistavassa lejeerausalkuaineiden (erityisesti raudan ja nikkelin) pitoisuuksia Zircaloy-2-lejeeringeissä nostetaan noin 0,7 prosenttiin rautaa ja noin 0,06 - 0,08 prosenttiin nikkeliä siten, että raudan, kromin ja nikkelin kokonaispitoisuus on välillä noin 0,33 - 0,35 %. Tämän on havaittu todella vähentävän jyvämäisen korroosion ankaruutta reaktoriolosuhteissa. Jyvämäisen korroosion oksidin puolijohtavuusteorian mukaan aliovalenttien ionien suurempi saatavuus auttaa saavuttamaan monokliinisen oksidin

yhtenäisen dopauksen tasoille, jotka estävät H^+ -ionien migrautumisen sisäänpäin ja hajottavan hydratoituneen oksidin muodostumisen. Valitettavasti, kuten oksidin puolijohtavuusteoria myöskin selittää, lejeeraavien alkuaineiden kasvaneet pitoisuudet johtavat myös yhtenäisen korroosion kasvaneisiin nopeuksiin, koska oksidin puolijohtavuus kasvaa ja edistää yhtenäisen, suojaavan oksidin kasvua, joka sulkee sisäänsä yhtenäisen korroosion. Kuitenkin normaalisti tapahtuu Ostwald-kypsymistä (erkauman kasvua) verhouksen valmistuksen aikana ja se rajoittaa niiden erkaumien populaatiota, jotka ovat riittävän pieniä hapettaakseen täysin ja vallatakseen Zr^{4+} -hilapaikat oksidimatriisissa, mikä rajoittaa oksidikerroksen puolijohtavuuden kasvua ja yhtenäisen korroosion määrää. Näin ollen yhtenäinen korroosio ei ole ollut merkittävä ongelma zirkoniumpohjaisissa lejeeringeissä, joita käytettiin verhoukseen reaktoreissa, joita käytettiin aikaisemmin yleisissä olosuhteissa. Tämä on todennäköisesti yhteydessä myös siihen, että aktiivisten lejeerausalkuaineiden (esim. rauta, kromi, nikkeli) liukoisuus zirkoniummatriisiin ja niin ollen konvertoituneeseen oksidiin on vain noin 5 %, ja siihen, että pääosa $Zr(Fe,Cr)_2$ - ja $Zr_2(Fe,Ni)$ -erkaumista säilyttää identtisyytensä oksidikalvossa eikä kykene valtaamaan Zr^{4+} -hilapaikkoja oksidimatriisissa.

On kuitenkin yhä yleisempää käyttää ydinreaktoreita korkealla "polttokuormituksella" (ts. suurilla neutronivirtauksilla ja ydinpolttoaineen lähes täydellisellä kuluksella). Näissä olosuhteissa zirkoniumpohjainen lejeerinkiverhous saatetaan alttiiksi neutronivuolle pitemmiksi ajoiksi kuin mitä se joutuisi kokemaan normaaleissa polttokuormitusolosuhteissa. On tunnettua, että suuret neutronivirrat pyrkivät liuottamaan termisesti stabiileja erkaumia, jotka sisältävät normaalisti liukenemattomia nikkele-, rauta- ja kromilejeerausalkuaineita. On esimerkiksi havaittu, että yli noin 1×10^{25} neutronia/m² virroilla

($E > 1$ MeV) amorfinen muutos käy ilmeiseksi Zircaloy-lejeeringeissä suurempien erkaumien pinnalla, kun taas pienemmät erkaumat häviävät täysin liuokseen, mikä lisää raudan, kromin ja nikkelin liuennutta atomipitoisuutta.

5 Tällaisissa olosuhteissa kromin ja nikkelin termodynaaminen liukenevuus zirkoniumiin ei enää kontrolloi näiden liuenneiden atomien pitoisuutta ja zirkoniumlejeerinkimatriisi tulee liuenneiden atomien ylikyllästämäksi. On olemassa todisteita, että yhtenäinen korroosio lisääntyy neutronivirta-altistuksen kasvaessa. Syynä tähän li-
10 sääntymiseen edellä mainitun teorian perusteella olisi, että näiden ylikylläisten liuenneiden atomien kohonnut pitoisuus aktivoi kasvavaa ZrO_2 -oksidikalvoa nostaten sen sähkönjohtavuutta ja kiihdyttäen täten sen muodostumista
15 ja yhtenäisen korroosion esiintymistä. Näin ollen yhtenäinen korroosio saattaa muodostaa merkittävämmän teknisen ongelman korkealla polttokuormituksella käytetyissä reaktoreissa kuin mitä se tekee nykyään.

Toisessa lähestymistavassa jyvämäisen korroosion rajoittamiseksi näissä zirkoniumpohjaisissa lejeeringeissä
20 erkaumat tehdään tarkoituksellisesti pieniksi (ts. halkaisijaltaan alle noin 0,1 mikrometrin kokoisiksi). Ne voidaan tehdä pieniksi verhouksen koko poikkileikkauksen läpi tai vain tietyillä alueilla. On esimerkiksi tunnettua käsitellä ulkoisesti verhouksen vedelle alttiina olevaa pin-
25 taa käämistä saadulla kuumennuksella hienojakoisesta erkaumasta koostuvan ulkopinnan muodostamiseksi. Valitettavasti eräät tutkimukset ovat antaneet olettaa, että pienet erkaumat Zircaloy-metallimatriisissa voivat lisätä halkeaman etenemisen vaaraa verhouksen aksiaalisessa suunnassa.
30

Kun halkeama on saanut alkunsa, se saattaa muodostaa vain pienen ongelman, mikäli se pysyy rajoittuneena pienelle alueelle. Kuitenkin jos halkeama etenee, verhous voi revetä ja fissiomateriaali pääsee lopulta kosketukseen

jäähdytys- tai hidastusaineen kanssa. Pahimmassa tapauksessa tämä voi johtaa kalliiseen reaktorivuotoon.

Vaikka on erittäin toivottavaa kehittää uusia lejeerinkejä, joilla vältetään lisääntynyt yhtenäinen korroosio korkealla polttokuormituksella verrattuna nykyisiin zirkoniumpohjaisiin lejeerinkeihin, kuten Zircaloy-2-metalliin, on myös erittäin toivottavaa, että tällaiset uudet lejeeringit säilyttävät nykyiset sekä jyvämäisen että yhtenäisen korroosion vastustuskyvyn tasot normaaleissa polttokuormitusolosuhteissa.

Tämä keksintö on zirkoniumpohjainen lejeerinkiverhous, jonka alkuperäinen yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion vastustuskyky on verrattavissa tavanomaiseen zirkoniumpohjaiseen lejeerinkiverhoukseen samalla, kun se tarjoaa todennäköisen potentiaalisen edun, että se vastustaa paremmin kuin tavanomainen zirkoniumpohjainen lejeerinkiverhous yhtenäistä korroosiota, kun sitä käytetään ydinreaktorissa korkean polttokuormituksen olosuhteissa. Tämä keksintö käsittää zirkoniumpohjaisen lejeerinkiverhouksen, kuten Zircaloy-metallit, joiden rauta-, kromi- ja nikkeli-tasoja on alennettu.

Tämä keksintö on lejeerinki, joka sisältää; 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja 0 - 0,15 paino-% happea loppuosan ollessa zirkoniumia. Nämä alueet edustavat merkittävästi pienennettyjä raudan, kromin ja nikkelin pitoisuuksia verrattuna normaaleihin Zircaloy-koostumuksiin. Nämä lejeeringit saavat kuitenkin aikaan yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn, joka on verrattavissa nykyisten zirkoniumpohjaisten verhouslejeerinkien, kuten Zircaloy-2-metallin vastustuskykyyn ja niillä odotetaan olevan oleellisesti parantunut yhtenäisen korroosion vastustuskyky korkean polttokuormituksen olosuhteissa verrattuna tällaisiin lejeerinkeihin. Edullisessa toteutusmuodossa raudan, kromin ja nikkelin määrät on

myös valittu niin, että Fe:Cr:Ni:n nimellinen 3:2:1 suhde säilyy.

Tämä keksintö käsittää myös ydinpolttoaine-elementin, joka sisältää: verhoussputken, jossa on sisäpinnan alue ja ulkopinnan alue, joka putki sisältää zirkoniumpohjaisen lejeerinkimatriisin poikkileikkauksen, jossa lejeerausalkuaineina on 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja 0 - 0,15 paino-% happea ja loput zirkoniumia ja jossa rauta-, kromi- ja nikkelilejeerausalkuaineita on riittävä pitoisuus lukuisten saostumien muodostamiseksi; ja ydinpolttoainemateriaalia sijoitettuna mainittuun putkeen. Edullisessa toteutusmuodossa verhoussputkessa on lukuisia erkaumia zirkoniumpohjaisen lejeerinkimatriisin poikkileikkauksessa, joiden erkaumien ensimmäinen keskimääräinen koko lähellä sisäpintaa on vähintään suunnitteen ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija, ja toinen keskimääräinen kokojakautuma lähellä ulkopintaa on korkeintaan suunnitteen toinen ennalta määriteltä halkaisija, joista ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija on suurempi kuin toinen ennalta määriteltä halkaisija. Kaikkein edullisimmassa toteutusmuodossa ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,2 mikrometriä ja toinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,1 mikrometriä.

Tämän keksinnön lejeerinkejä voidaan valmistaa käyttäen alennettuja typen tasoja, luokkaa 20 miljoonasosaa (ppm) typpeä painosta tai vähemmän myös näiden lejeerinkien jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn parantamiseksi.

Esillä olevan keksinnön pääasiallinen etu, nimittäin zirkoniumpohjaisten lejeerinkien yhtenäisen korroosion vastustuskyvyn paraneminen, erityisesti korkeilla polttokuormituksilla samalla, kun säilytetään samanlainen alkuperäinen yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion vastustuskyky laimentamalla rauta-, kromi- ja nikkelilejeeraus-

aineosia, on odottamaton tulos erityisesti ottaen huomioon se, että aikaisemmissa lähestymistavoissa jyvämäisen korroosion suojauksen saavuttamiseksi on käytetty näiden lejeerausaineiden yhä suurempia pitoisuuksia.

5 Toinen tämän keksinnön lejeerinkien etu verrattuna nykyisiin zirkoniumpohjaisiin lejeerinkeihin, kuten Zircaloy-2-metalliin on se, että raudan, kromin ja nikkelin pienennetyt pitoisuudet pienentävät hieman näiden lejeerinkien termisten neutronien kokonaisabsorptiopoikkileikkausta verrattuna nykyisiin lejeerinkeihin, mikä nostaa reaktorin tehoa.

15 Kuvio 1 on graafinen esitys jyvämäisestä korroosiosta laimennuskertoimen tai läsnä olevan rauta-, kromi- ja nikkeli-lejeerausalkuaineiden määrän funktiona useille zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, kun ne altistetaan korkean lämpötilan vesihöyrylle.

20 Kuvio 2 on graafinen esitys yhtenäisestä korroosiosta ajan funktiona zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, joilla on eri laimennuskertoimet tai läsnä olevien rauta-, kromi- ja nikkeli-lejeerausalkuaineiden määrät, kun ne altistetaan korkean lämpötilan vedelle.

 Kuvio 3 on poikkileikkauskuvanto tämän keksinnön ydinpolttoaine-elementistä.

25 Kuvio 4 on poikkileikkauskuvanto tämän keksinnön ydinpolttoaine-elementin toisesta toteutusmuodosta.

30 Ydinpolttoaineen käyttö korkealla polttokuormituksella (esim. altistustasot neutronivirralla luokkaa $0,33 - 1,0 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ tai noin 40 - 120 gigawattivuorokautta tonnia kohti (GWd/t) polttoainetta) on lisääntymässä. Tällainen altistus asettaa suuria teknisiä vaatimuksia zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, joista on valmistettu verhouksia ja joita on käytetty pitämään sisällään korkean polttokuormituksen ydinpolttoainetta, erityisesti näiden lejeerinkien korroosio-ominaisuuksiin. Aikaisemmin jyvämäinen korroosio on ollut merkittävin paikan päällä tapah-

tuva korroosiomekanismi zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, kuten Zircaloy-2- ja Zircaloy-4-metalleille, joita käytetään verhouksmateriaaleina. Kuitenkin kuten edellä kuvattiin patenttihakemuksen tekijä uskoo, että myös yhte-

5 näisestä korroosiosta voi tulla merkittävä paikan päällä tapahtuva korroosiomekanismi zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, joita käytetään korkealla polttokuormituksella. Tässä patenttihakemuksessa kuvataan zirkoniumpohjaisia lejeerinkikoostumuksia, joiden odotetaan parantavan näistä

10 lejeeringeistä tehtyjen tuotteiden yhtenäisen korroosion vastustuskykyä neutronivirran altistustasoilla, jotka liittyvät korkeisiin polttokuormitusolosuhteisiin perustuen tässä kuvattuihin teoreettisiin seikkoihin. Nämä lejeeringit säilyttävät myös vastustuskyvyn yhtenäiselle ja

15 jyvämäiselle korroosiolle tasoilla, jotka ovat vertailukelpoisia olemassa oleviin zirkoniumpohjaisiin lejeerinkeihin (esim. Zircaloy-2, Zircaloy-4) normaaleissa polttokuormitusolosuhteissa (esim. alle 40 GWd/t).

Suhteellisen vähän tiedetään zirkoniumpohjaisten

20 lejeerinkien reaktioista korkealla polttokuormituksella. Kuitenkin suurten neutronivirtojen tiedetään vaikuttavan zirkoniumpohjaisten lejeerinkien termiseen tasapainoon, erityisesti sellaisten alkuaineiden kuin raudan, kromin ja nikkelin erkaumien stabiilisuuteen, jotka aineet ovat suhteellisen liukenemattomia zirkoniumiin. Suurilla neutroni-

25 virroilla (esim. 1×10^{25} neutronia/m² ($E > 1$ MeV)) näiden erkaumien tiedetään liukenevan lejeerinkimatriisiin. On raportoitu, että suuremmat erkaumat pyrkivät liukenemaan osittain niiden ulkopintojen tullessa yhä amorfisemmiksi,

30 kun taas pienemmät erkaumat voivat liueta kokonaan. Näistä erkaumista joidenkin liukeneminen saa välittömästi vieressä olevan lejeerinkimatriisin muuttumaan ylikyllästetyksi liuenneilla alkuaineilla. Mitä tulee oksidin puolijohtavuusteoriaan siitä, kuinka yhtenäinen korroosio tapahtuu,

35 näiden liuenneiden lisäatomien pitäisi lisätä näitä liuen-

neita alkuaineita sisältävien alueiden herkkyyttä hapettumiselle ja näin ollen niiden pitäisi lisätä yhtenäisen korroosion nopeutta. Ks. D. F. Taylor, *An Oxide - Semiconductance Model of Nuclear Corrosion and Its Application To Zirconium Alloy Development*, Journal of Nuclear Materials, 184, sivut 65 - 77 (1991). Tämä teoria antaa olettaa, että elektronien tai aukkojen johtavuus yhtenäisen zirkoniumoksidikerroksen poikki, joka muodostaa pinnan zirkoniumpohjaisille lejeeringeille, jotka altistetaan korkean lämpötilan/paineen vedelle tai vesihöyrylle, on nopeutta rajoittava vaihe oksidikerroksen kasvun ja siten korroosionopeuden suhteen. Vaikka tämä teoria kehitettiin perustuen suureksi osaksi havaintoihin ja tuloksiin, jotka liittyivät jyvämäiseen korroosiokäyttäytymiseen, sen arvellaan olevan yhtä hyvin sovellettavissa yhtenäiseen korroosioon. Jyvämäisen korroosion tapauksessa tavoitteena korroosionkeston parantamiseksi on lisätä oksidin johtavuutta käyttövoiman pienentämiseksi, joka siirtää vetyioneja oksidikerroksen poikki lejeeringin ja oksidin rajapinnalle, jossa niiden seuraava pelkistyminen aiheuttaa hydratoituneen zirkoniumoksidin muodostumista, joka on tunnusomainen jyvämäiselle korroosiolle. Yhtenäisen korroosion tapauksessa tavoitteena on pienentää johtavuutta oksidikerroksen poikki käyttövoiman pienentämiseksi zirkoniumoksidin muodostumiselle lejeeringin ja oksidin rajapinnalle. On selvää, että nämä kaksi korroosiomekanismia edustavat kilpailevia näkökohtia ja lejeerinkien kehittäminen, jotka kestävät molempia korroosiotyyppejä, vaatii kompromissien tekemistä, jotka ottavat huomioon molemmat mekanismit. Zircaloy-2-lejeerinkien käyttö, joiden koostumukset pyrkivät kohti raudan ja nikkelin kaupallisen spesifikaation yläpäättä, on auttanut varmistamaan hyvän jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn BWR-polttoainesauvojen verhouksen nykyisessä sukupolvessa. Edellä kuvatun teorian mukaisesti nykyisissä Zircaloy-2-koostumuksissa olevien

aliovalenttien ionien suurempi saatavuus (verrattuna ai-
 kaisempiin Zircaloy-2-koostumuksiin, joissa on alhaisemmat
 rauta- ja kromitasot, kuten edellä kuvattiin) auttaa saa-
 vuttamaan monokliinisen oksidin yhtenäisen dopauksen ta-
 soille, jotka estävät H^+ -ionien migrautumisen sisäänpäin ja
 5 hajottavan, hydratoituneen zirkoniumoksidin muodostumisen.
 Kuitenkin tämä oksidin puolijohtavuuden kasvu lisää myös
 niiden zirkoniumpohjaisten lejeerinkien yhtenäisen korroo-
 sion nopeutta, joilla on korkeammat rauta- ja kromitasot,
 10 mutta arvellaan, että $Zr_2(Ni, Fe)^+$ ja $Zr(Fe, Cr)_2$ -saostumien
 Ostwald-kypsyminen tapahtuu normaalisti verhouksen valmis-
 tuksen aikana ja se rajoittaa niiden saostumien populaa-
 tiota, jotka ovat riittävän pieniä hapettuaan täydelli-
 sesti ja vallatakseen Zr^{4+} -hilapaikat oksidimatriisissa.
 15 Koska aktiivisten lejeerausalkuaineiden liukoisuus on vain
 noin 5 %, ja pääosa saostumista säilyttää identtisyytensä
 oksidikalvossa, liiallista yhtenäistä korroosiota ei ole
 havaittu BWR-voimaloissa. Kuitenkin korkean polttokuormi-
 tuksen olosuhteissa liunneen raudan, kromin ja nikkelin
 20 pitoisuuksien läsnäolo näissä Zircaloy-2-lejeeringeissä,
 jotka pitoisuudet ovat suurempia kuin ne, jotka liittyvät
 termodynaamiseen tasapainoon, voivat nostaa elektronien ja
 aukkojen johtavuutta oksidikerroksen läpi, mikä lisää yh-
 tenäisen korroosion nopeutta (tai päinvastoin laskee kor-
 25 roosionkestoja) epämieluisille ja ei-hyväksyttävälle ta-
 soille. Sen rauta-, kromi- ja nikkelimäärän vähentäminen,
 joka on käytettävissä ylikyllästetyn zirkoniummatriisin
 kehittymiseen erkaumien neutronien aiheuttaman liukenemi-
 sen kautta, pitäisi pienentää yhtenäisen korroosion no-
 30 peutta verrattuna zirkoniumpohjaisiin lejeerinkeihin,
 joissa on näiden lejeeraavien alkuaineiden korkeammat al-
 kupitoisuudet, kuten Zircaloy-2-lejeerinkiin.

Yksityiskohtainen testaaminen tällaisten olettamus-
 ten suoranaiseksi vahvistamiseksi on vaikeaa johtuen vai-
 35 keudesta päästä käsiksi neutronivirtoihin, joita kokeiden

suorittamiseen tarvitaan ja sitä sekoittaa testausaika, jota tarvitaan reaktorissa polttokuormituksen olosuhteiden simuloimiseen. Tämän vuoksi tässä esitetyt patenttivaatimukset tämän keksinnön lejeeringeille perustuvat tiettyihin epäsuoriin koetuloksiin, joita kokeita kuvataan seuraavassa esimerkissä, ja edellä kuvattuun teoriaan.

Lejeeringin koostumus

Zircaloy-2 on kauppanimi lejeerinkikoostumukselle, jota on historiallisesti pidetty etusijalla verhousovel-
 10 lutuksiin. Siinä on noin 1,2 - 1,7 paino-% tinaa, 0,13 - 0,20 paino-% rautaa, 0,06 - 0,15 paino-% kromia, 0,05 - 0,08 paino-% nikkeliä ja 0,09 - 0,15 paino-% happea. Tämän lejeeringin kaupallinen käyttö on vaihdellut ajan mukana tällä koostumusten alueella. Aikaisemmat Zircaloy-2-lejeeringit pyrkivät suosimaan lejeerinkejä, jotka olivat näiden koostumusalueiden alapäässä. Kun jyvämäisestä korroosiosta on tullut suurempi huolenaihe, on etusijalla pidetty sellaisten lejeerinkien käyttöä, joiden rauta- ja nikkelipitoisuudet ovat tämän koostumusalueen yläpäässä.

20 Kuten edellä kuvattiin lejeeringin aineosan pitoisuuden lisäykset jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn parantamiseksi heikentävät yhtenäisen korroosion vastustuskykyä. Tämän hakemuksen tekijä on kuitenkin määrittänyt joukon lejeerinkikoostumuksia, joita voidaan kuvata laimeiksi
 25 Zircaloy-2-lejeeringeiksi, joiden yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion vastustuskyky on verrattavissa nykyisiin Zircaloy-2-lejeerinkeihin kuten seuraavassa tarkemmin kuvataan. Vertailukelpoisen yhtenäisen ja jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn saaminen pienennetyillä rauta-, kromi- ja nikkelipitoisuuksilla on odottamaton tulos, koska aikaisemmissa lähestymistavoissa on korostettu raudan ja nikkelin lejeerauslisäysten pitoisuuksien noston aikaansaavan riittävän jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn.

35 Mitä tulee minimipitoisuustasoihin esillä olevan keksinnön lejeeringeissä raudan, kromin ja nikkelin alem-

mat pitoisuusalueet kehitettiin ekstrapoloimalla kuviossa 2 esitettyjä jyvämäisen korroosiokokeen tuloksia, mikä antaa olettaa, että laimennuskerroin 0,3 on maksimilaimennus (pienin laimennuskerroin), jota voitaisiin käyttää

5 peruslejeeringillä (edustaa Zircaloy-2-lejeerinkiä) vaikuttamatta haitallisesti lejeerinkien jyvämäisen korroosion vastustuskykyyn. Soveltamalla tätä laimennuskerrointa peruslejeerinkeihin raudan, kromin ja nikkelin absoluuttisten minimiarvojen määritettiin olevan 0,05 paino-% rautaa, 0,03 paino-% kromia ja 0,02 paino-% nikkeliä. Hapen

10 minimiarvoksi valittiin nolla perustuen tämän hakemuksen tekijän havaintoon, että kohonneet happitasot johtavat yhtenäisen korroosion kasvaneisiin nopeuksiin. Käytännön kannalta, kun otetaan huomioon zirkoniumoksidin suuri muodostumislämpö hapen pitoisuus nolla ei todennäköisesti ole

15 kuitenkaan kaupallisesti saavutettavissa. Tämän vuoksi kaupallisesti käytännölliset noin 300 - 400 ppm:n tasot happea ovat edullisemmat. Tinan pitoisuutta ei vaihdeltu näissä kokeissa, minkä vuoksi esillä olevan keksinnön lejeeringissä mainittu minimiarvo kuvastaa nykyisissä Zircaloy-2-lejeeringeissä käytettyä tinan minimiarvoa (noin 1,2

20 paino-%).

Mitä tulee maksimipitoisuustasoihin esillä olevan keksinnön lejeeringeissä raudan, kromin ja nikkelin pitoisuuksien ylärajat valittiin niin, että ne ovat pienemmät

25 kuin Zircaloy-2-lejeeringin nykyisessä kaupallisessa spesifikaatiossa käytetyt näiden alkuaineiden pitoisuuksien alarajat, jotka tässä on esitetty. Koska happi on hyvin tunnettu vahvistavana aineena näissä lejeeringeissä, hapen

30 maksimiarvo (0,15 paino-%) valittiin niin, että se pitää sisällään tasot, jotka ovat sopusuhteissa nykyisen kaupallisen spesifikaation maksimiarvon kanssa. Tinan pitoisuutta ei vaihdeltu näissä kokeissa, minkä vuoksi esillä olevan keksinnön lejeeringissä mainittu tinan maksimiarvo

kuvastaa nykyisissä Zircaloy-2-lejeeringeissä käytettyä tinan maksimiarvoa (noin 1,7 paino-%).

Edullisessa toteutusmuodossa raudan, kromin ja nikkelin määrät on myös valittu suunnilleen nimellisen Fe:Cr:Ni-suhteen 3:2:1 säilyttämiseksi. Tämä suhde saa aikaan stökiometriset määrät, joita tarvitaan sekä $Zr_2(Ni,Fe)$ -että $Zr(Fe,Cr)_2$ -erkaumien muodostamiseen.

Muut nykyisissä Zircaloy-lejeeringeissä yleisesti läsnä olevat epäpuhtaudet, kuten typpi voivat myös vaikuttaa näiden lejeerinkien korroosiokäyttäytymiseen. Kuten ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa, sarjanumero 08/215 452 (Attorney Docket GENEP 010), jätetty 10. maaliskuuta 1994, joka liitetään täten viitteenä tähän esitykseen, on kuvattu, alennettujen typen tasojen on osoitettu parantavan zirkoniumpohjaisten lejeerinkien, kuten Zircaloy-2-lejeeringin jyvämäisen korroosion vastustuskykyä. Arvellaan, että pienet typpipitoisuudet saattavat olla toivottavia myös esillä olevan keksinnön lejeeringeissä ja että tämän keksinnön edullisissa zirkoniumpohjaisissa lejeeringeissä on korkeintaan noin 50 ppm typpeä, edullisemmin korkeintaan noin 30 ppm typpeä ja kaikkein edullisimmin korkeintaan noin 20 ppm typpeä. Vaikkei haluta sitoutua mihinkään teoriaan, arvellaan, että typen läsnäolo nostaa lejeerausalkuaineiden, kuten raudan ja nikkelin aktiivisuuserrointia, mikä pienentää niiden liukoisuutta ja näin ollen pitoisuutta lejeerinkimatriisissa. Lejeerausalkuaineen (tai minkä tahansa kemikaalilajin) aktiivisuus on sen pitoisuuden ja aktiivisuuskertoimen tulo. Näin ollen, kun typpeä on läsnä merkittävä pitoisuus (esim. yli noin 20 ppm), arvellaan, että matriisiin liuenneiden lejeerausalkuaineiden pitoisuus laskee ja lejeerinki tulee aremmaksi jyvämäiselle korroosiolle. Vaikka alhaisten typpipitoisuuksien täsmällinen vaikutus esillä olevan keksinnön lejeerinkien yhtenäisen korroosion nopeuteen on tuntematon, arvellaan, että vaikutus on suhteelli-

sen pieni, koska tällaisista vaikutuksista ei ole raportoitu aikaisemmin ja että mahdolliset negatiiviset muutokset enemmän kuin kumoutuvat tällaisten muutosten merkittäväällä parannuksella jyvämäisen korroosion vastustuskyvyn suhteen. Menetelmä kuvatun edullisen alhaisen typpipitoisuuden saamiseksi esitetään viitteenä mainitussa patenttihakemuksessa.

Putkijohdon rakenne

Tässä käytettynä termi "putkijohto" viittaa metalliputkeen, jolla on erilaisia käyttöjä ja termi "polttoainesauvan säiliö" tai yksinkertaisesti "säiliö" viittaa putkijohtoon, jota käytetään ydinpolttoainesauvoissa sulkemaan sisäänsä ydinpolttoainekuulat. Toisinaan polttoainesauvan säiliöstä käytetään nimitystä "verhous" tai "verhousputki". Säiliön päällimäisen kerroksen paksuus tai poikkileikkaus on muodostettu tämän keksinnön zirkoniumpohjaisesta lejeeringistä.

Viitaten nyt kuvioon 3 esillä olevan keksinnön lejeerinkejä voidaan käyttää rakenteeltaan tunnetun uuden ydinpolttoaine-elementin 10 (yleisesti käytetään nimitystä polttoainesauva) valmistukseen. Ydinpolttoaine-elementti 10 käsittää polttoainesauvan säiliön 12, joka ympäröi polttoainemateriaalia olevaa ydintä 14. Ydinpolttoaine-elementti 10 on suunniteltu tunnettujen kriteerien mukaan aikaansaamaan erinomainen terminen kosketus polttoainesauvan säiliön 12 ja polttoainemateriaalia olevan ytimen 14 välillä, vahingollisen neutronin minimiabsorptio ja käyristymisen ja tärinän vastustuskyky, joita suurella nopeudella kulkeva jäähdytysainevirta satunnaisesti aiheuttaa. Polttoainemateriaalia olevalla ytimellä 14 on tunnettu rakenne ja tyypillisesti se koostuu lukuisista polttoainekuulista, jotka ovat halkeamiskykyistä ja/tai rikastettua ydinmateriaalia. Polttoainemateriaalia olevalla ytimellä 14 voi olla erilaisia tunnettuja muotoja, kuten sylinterimäiset rakeet, pallot tai pienet hiukkaset. Voidaan käyt-

tää erilaisia tunnettuja ydinpolttoaineita, kuten uraaniyhdisteitä, toriumyhdisteitä ja niiden seoksia. Edullinen polttoaine on uraanidioksidi tai seos, joka sisältää uraanidioksidia ja plutoniumdioksidia.

5 Säiliö 12 on komposiittiverhous, jonka rakenne koostuu zirkoniumlejeerinkialustasta 16 ja zirkoniamsulkukerroksesta 18. Sulkukerros suojaa alustaa 16 komposiittiverhouksen sisällä olevalta ydinpolttoainemateriaalilta 14. Polttoainekuulan aiheuttamaa jännitystä voi saada aikaan esimerkiksi kuulien paisuminen reaktorin käytölämpötiloissa niin, että kuula puristuu verhousta vasten. Itse asiassa zirkoniamsulkukerros 18 muuttaa plastisesti muotoaan lieventäen kuulien aiheuttamia jännityksiä polttoaine-elementissä 10 paisumisen aikana. Sulkukerros 18 toimii myös ehkäisten jännityskorroosiohalkeilua ja suojaa verhousta kosketukselta ja reaktiolta epäpuhtauksien ja fissiotuotteiden kanssa. Zirkoniamsulkukerros 18 säilyttää alhaisen myötörajan, alhaisen kovuuden ja muut halutut rakenneominaisuudet pitkänkin käytön jälkeen, sillä se vastustaa säteilykovettumista. Edullisissa toteutusmuodoissa sulkukerroksen 18 paksuus on välillä noin 50 - 130 µm ja edullisemmin välillä noin 75 - 115 µm. Tyypillisessä verhouksessa sulkukerros 18 muodostaa noin 5 - 30 % verhouksen paksuudesta tai poikkileikkauksesta. Yleensä zirkoniamsulkukerros 18 voi olla valmistettu lejeeraamattomasta zirkoniumista, jolla on halutut rakenneominaisuudet. Sopivia sulkukerroksia on tehty "vähähappista sienimäistä" laatua olevasta zirkoniumista, "reaktorilaatua olevasta sienimäisestä" zirkoniumista ja puhtaammasta "kidesauvazirkoniumista". Vaihtoehtoisissa toteutusmuodoissa sulkukerroksessa sallitaan lejeeraavien alkuaineiden, kuten kromin, nikkelin ja raudan pienten pitoisuuksien käyttö alustassa. Lejeerausalkuaineet ja pitoisuudet, joissa ne esiintyvät, olisi valittava antamaan sulkukerrokselle 35 lisäkorroosioonkestoa samalla, kun säilytetään riittävä

mukautuminen, jotta estetään kuulan ja verhouksen vuoro-
vaikutuksesta johtuva vahingoittuminen.

Vaihtoehtoisissa toteutusmuodoissa verhous 12 sisältää myös sisäkerroksen tai vuorauksen (ei esitetty),
5 joka on metallurgisesti sidottu zirkoniumsulkukerroksen 18 sisäpintaan. Menetelmä tällaisen verhouksen valmistamiseksi on hyvin tunnettu. Muissa vaihtoehtoisissa toteutusmuodoissa säiliö 12 sisältää vain alustan 16 eikä zirkoniumsulkukerrosta. Alustassa 16 käytetään tässä kuvattuja
10 esillä olevan keksinnön laimeita Zircaloy-lejeerinkejä. Alustalla 16 on ulkopinta 20 tai kehän alue ja sisäpinta 22 tai kehän alue, zirkoniumsulkukerroksen 18 ollessa metallurgisesti sidottu sisempään kehän alueeseen.

Säiliön 12 vaihtoehtoinen toteutusmuoto on esitetty
15 kuviossa 4. Tässä toteutusmuodossa kuviossa 3 mainitut peruselementit säilyvät samoina paitsi, että zirkoniumlejeerinkialusta 16 on komposiittiverhous, joka koostuu ulkoalustasta tai -verhouksesta 24 ja sisäalustasta tai -verhouksesta 26. Tässä toteutusmuodossa ulkoalusta 24 on
20 esillä olevan keksinnön laimeaa Zircaloy-lejeerinkiä ja sisäalusta 26 koostuu zirkoniumpohjaisesta lejeeringistä, kuten Zircaloy-2-lejeeringistä. Alustan 16 kokonaispaksuus pysyisi samana kuin polttoaine-elementeille nykyään on tyypillistä, noin 0,762 mm:nä. Ulkoalustan 24 ja sisäalustan 26 suhteellisia paksuuksia voidaan kuitenkin vaihdella
25 sovellutuksesta riippuen. Saattaa esimerkiksi olla toivottavaa, että ulkoalustan 24 paksuus on suhteellisen pieni, sulkukerroksen paksuuden luokkaa, kun taas sisäalustan 26 paksuus on suhteellisesti suurempi esillä olevan keksinnön
30 lejeerinkien etujen saavuttamiseksi, jotka lejeeringit olisivat alttiina vedelle tai vesihöyrylle samalla, kun tunnettu lejeerinki siihen liittyvine ominaisuuksineen säilyy alustan 16 pääosana. Etuihin voivat kuulua sellaiset tekijät kuin erkaumien suurempi määrä sisäalustassa 26
35 johtuen sen lejeeraavien alkuaineiden suuremmasta pitoi-

suudesta tai niihin voisivat kuulua sellaiset tekijät kuin huomattavat reaktorissa kertyneet tiedot, jotka on saatu Zircaloy-2-lejeeringeillä.

Joissakin edullisissa toteutusmuodoissa alustalla 16 on edullinen mikrorakenne (ts. erkaumien kokojakautuma), joka vastustaa korroosion ja/tai halkeaman etenemistä. On tunnettua, että Zircaloy-lejeerinkien ja muiden lejeerinkien mikrorakennetta voidaan kontrolloida hehku-
 5 tustlämpötilan ja -ajan samoin kuin muidenkin valmistusparametrien avulla. On myös tunnettua, että kiehuvesireaktoreissa (BWR) pienemmät erkaumat saavat yleensä aikaan erinomaisen korroosionkeston, kun taas painevesireaktoreissa (PWR) suuremmat erkaumat saavat yleensä aikaan erinomaisen korroosionkeston. Kummassakin ympäristössä
 10 karkeiden erkaumien on ilmoitettu aikaansaavan parantuneen aksiaalisen halkeaman etenemisen vastustuskyvyn. Tämän vuoksi edullisessa toteutusmuodossa alustalla 16 on karkeiden erkaumien jakautuma (esim. halkaisija yli noin 0,2 mikrometriä ja edullisesti halkaisija välillä noin 0,2 -
 20 1 mikrometriä). Tämä saa aikaan merkittävän aksiaalisessa suunnassa tapahtuvan halkeaman etenemisen vastustuskyvyn.

Vaihtoehtoisessa toteutusmuodossa hienojakoisten erkaumien (esim. halkaisija välillä noin 0,01 - 0,15 μm) tiivis jakautuma aikaansaadaan alustan 16 ulompaan pinta-
 25 alueeseen 20 (säteittäisesti) ja vähemmän tiivis karkeiden erkaumien jakautuma (esim. halkaisija välillä noin 0,2 - 1 mikrometriä) alustan 16 sisempään pinta-alueeseen 22. Tämä toteutusmuoto on erityisen edullinen BWR-reaktoreissa. PWR-reaktoreissa edullisissa alustoissa on karkeita
 30 erkaumia (esim. halkaisijaltaan yli noin 0,2 mikrometriä ja edullisesti halkaisijaltaan välillä noin 0,2 - 1 mikrometriä) jakautuneena kaikkialle. Lämpökäsittelymenetelmät tällaisten edullisten mikrorakenteiden kehittämiseksi ovat hyvin tunnettuja.

Esimerkki 1

Laimeiden Zircaloy-lejeerinkien yhtenäistä ja jyvämäistä korroosiokäyttäytymistä tutkittiin valmistamalla sarja laimeita Zircaloy-lejeerinkejä, joilla oli vaihtelevat rauta-, kromi- ja nikkeli-pitoisuudet ja altistamalla ne vesihöyry-ympäristölle. Mielenkiinnon kohteena oli määrittää minimilejeeraus-pitoisuudet, jotka pitäisivät yllä suojausta jyvämäiseltä korroosiolta samalla, kun ne myös minimoivat taipumuksen yhtenäiseen korroosioon korkean polttokuormituksen olosuhteissa.

Näiden lejeerinkien valmistukseen käytettyihin materiaaleihin kuuluvat Zircaloy-2-harkko, jonka koostumus painoprosentteina oli Zr - 1,35 Sn - 0,17 Fe - 0,10 Cr - 0,07 Ni, 1 250 ppm - 0,95 ppm Si ja 160 ppm C, ja puhdas Zr-kidetanko, jossa oli seuraavat epäpuhtauspitoisuudet painosta laskettuna: < 50 ppm O, < 40 ppm Si, < 30 ppm C, 10 ppm Sn, 0,0058 paino-% Fe, < 50 ppm Cr, < 35 ppm Ni. Laimeat Zircaloy-2-lejeeringit valmistettiin laimentamalla osia Zircaloy-2-harkosta puhtaalla kidetankozirkoniumilla. Juuri niiden vaikutusten havaitsemiseksi, jotka johtuvat aktiivisten rauta-, kromi- ja nikkeli-alkuaineiden muutoksista, tina- ja happitasot säädettiin lejeerauslisäyksillä näiden alkuaineiden pitoisuuksien pitämiseksi suunnilleen samoina kuin Zircaloy-2-harkossa esiintyy. Näin ollen harkolla, jonka massa on M, josta painojae α oli Zircaloy-2-lejeerinkiä, saadaan

$$M = \alpha M + X + S + Z \quad (1)$$

jossa

X = kidetankozirkoniumin paino

S = puhtaan tinan paino

Z = puhtaan ZrO_2 :n paino

Kidetankozirkoniumissa oleville epäpuhtauksille toteamisrajalla tinan ja hapen massatasapainoyhtälöt ovat samassa järjestyksessä:

$$0,0135M = 0,0135 \alpha M + 0,00001X + S \quad (2)$$

$$0,00125M = 0,00125 \alpha M + 0,00005X + 0,26Z \quad (3)$$

sillä hapen painojae ZrO_2 :ssa on $2 (15,9994)/(91,22 + 2 (15,9994))$.

Yhtälöiden (1) - (3) ratkaiseminen antaa

$$Z = 4,6244 \times 10^{-3} (1 - \alpha)M \quad (4)$$

$$X = 0,98189 (1 - \alpha)M \quad (5)$$

$$S = 1,34902 \times 10^{-2} (1 - \alpha)M \quad (6)$$

Nämä suhteet olivat perusteena kuuden 0,636 kg:n puolipallon muotoisen harkon sulattamiselle, joiden maksimipaksuus oli 25,4 mm, ja α -arvot olivat 1 (puhdas Zircaloy-2, prosessin tarkistuksena), 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 ja 0,1. Nämä harkot sulatettiin argon-kaasussa käyttäen tunnettua kuluttamatonta kaarisulatustekniikkaa. Taulukossa 1 luettelaa keskiarvotulokset niiden näytteiden kaksoisanalyysistä, jotka otettiin jokaisen lopullisen levyn keskeltä kaikkien prosessivaiheiden päätyttyä.

Taulukko 1

Laimeiden Zircaloy-2-lejeerinkien mitatut keski-koostumukset

Laimen- nuskero in α	Sn	Fe	Cr	Ni	O
1	1,27	0,172	0,104	0,068	0,209
0,8	1,28	0,142	0,080	0,055	0,236
0,6	1,29	0,109	0,056	0,040	0,227
0,4	1,32	0,068	0,039	0,026	0,245
0,2	1,34	0,033	0,022	0,012	0,245
0,1	1,32	0,014	0,012	0,004	0,219

Harkkojen sulatuksen jälkeen ne kaikki leikattiin ja valssattiin suorakulmaisiksi sauvoiksi, mitoiltaan 82,6 x 60,3 x 19,1 mm. Nämä sauvat puristustaottiin kaikki 600 °C:ssa vuorotellen kahden alunperin lyhimmän kohtisuoran suunnan välillä. Takomuotit olivat alunperin 630 °C:ssa eikä takomuottien uudelleenkuumennusta suori-

tettu. Jokaiselle sauvalle suoritettiin 16, 15, 13 ja 10 %:n ohennukset. Sauvoja hehkutettiin sitten tunnin ajan argonkaasussa 700 °C:ssa. Hehkutuksen jälkeen sauvoja puristustaottiin 600 °C:ssa kuten edellä 20 %:n ja 35 -
5 40 %:n ohennuksiin asti. Takomisen jälkeen sauvat kuuma-
valssattiin nauhoiksi 600 °C:ssa suunnilleen 15,5 mm:n paksuudesta 9,1 mm:n paksuuteen viidellä läpäisykerralla kuumentaan uudelleen kolmannen läpäisykerran jälkeen, mitä seurasi kahden tunnin hehkutus argonkaasussa 600 °C:ssa.
10 Nauhan leveät pinnat valssattiin sitten 8,1 mm:n aikaansaamiseksi, mitä seurasi kylmävalssaus 4,4 mm:n paksuuteen 7 läpäisykerralla. Valmiita nauhoja hehkutettiin sitten beta transus-lämpötilan yläpuolella argonkaasussa 1 035 °C:ssa ja äkkijäähdytettiin vedellä. Oksidit poistettiin hiekkapuhalluksella ja nauhan leveät pinnat valssattiin 2,5 mm:n
15 paksuuden saavuttamiseksi. Jokaisesta nauhasta poistettiin 3,2 mm leveä keskiosa analyysiä varten ja useita 127 mm leveitä ja 19,1 mm pitkiä suikaleita poistettiin korroosiokokeisiin. Suikaleiden termomekaanisen kokonaisprosessoinnin tarkoituksena oli edustaa tyypillistä prosessointia, joka suoritettiin ydinpolttoaineen verhoukseen käytetyille sirkoniumlejeeringeille. Viimeinen beta-sammutus suoritettiin hienojakoisen erkaumarakenteen aikaansaamiseksi lejeerinkeihin ja lejeerinkien jyvämäisen korroosion
20 vastustuskyvyn parantamiseksi.

Käytettiin kahta korroosiokoetyyppiä. Ensimmäisessä korroosiokokeessa suikaleet altistettiin 24 tunniksi 510 °C:ssa olevalle vesihöyrylle ja 10,4 MPa:n paineelle lejeerinkien herkkyyden testaamiseksi jyvämäisen korroosion suhteen. Vesihöyrystä poistettiin ilma kyllästäväällä
30 vesisyöttö tyypellä huoneenlämpötilassa ja -paineessa. Toisessa korroosiokokeessa suikaleet upotettiin 288 °C:ssa ja 10,8 MPa:ssa olevaan veteen ja suoritettiin ajoittaisia yhtenäisen korroosiomäärän mittauksia mittaamalla oksidikalvon kasvusta johtuva painonlisäys ajan funktiona. Nes-
35

teen täydennysnopeus oli kummassakin tapauksessa suunnit-
 leen $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ yhden litran autoklaavien läpi ja paikalli-
 set ioninvaihtokolonniin ryhmät pitivät sisääntulevan ve-
 den resistiivisyyden arvossa $> 15 \text{ MW-cm}$.

5 Kuten kuviossa 1 on esitetty vesihöyrykoe ei tuot-
 tanut laajalle levinnyttä jyvämäistä korroosiota mihinkään
 suikaleista. Kuvioon 1 piirretyt kaksi viivaa edustavat
 kaksoisnäytteiden korroosiotuloksia. Jonkin verran kiihdy-
 tettyä jyvämäistä korroosiota havaittiin kuitenkin suika-
 10 leiden reunoilla lejeeringeillä, joiden laimennuskertoimet
 olivat 0,1 ja 0,2. Perustuen kuviossa 1 esitettyjen tulost-
 ten interpolointiin hakemuksen tekijä arvelee, että alempi
 laimennusraja, raja, jossa jyvämäisen korroosion vastus-
 tuskyky säilyy vertailukelpoisena laimentamattoman Zirca-
 15 loy-2-lejeeringin kanssa, on laimennusraja 0,3, vaikkakin
 hakemuksen tekijän lähimmät koetulokset saatiin lejeerin-
 gillä, jonka laimennuskerroin oli 0,4.

Tulokset yhtenäisen korroosion kokeesta esitetään
 kuviossa 2. Alussa yhtenäinen korroosion nopeus pyrki ole-
 20 maan jonkin verran suurempi suikaleissa, joissa laimennus
 oli vähäisin. Kuitenkin noin 2 000 tunnin altistuksen jäl-
 keen yhtenäisen korroosion nopeus oli jokseenkin samanlai-
 nen kaikilla lejeeringeillä laimennuskertoimesta riippumat-
 ta. Ainoa poikkeus oli, että lejeeringillä, jonka laimen-
 25 nuskerroin oli 0,1, esiintyi merkittävää yhtenäisen kor-
 roosion nopeuden kasvua noin 14 000 tunnin altistuksen
 jälkeen. Näiden lejeerinkien yhtenäisen korroosion vastus-
 tuskykyä suurilla neutronivirroilla ei ole vielä verrattu;
 kuitenkin perustuen edellä kuvattuun ja viitattuun yhte-
 30 näisen korroosion teoriaan ja morfologisiin muutoksiin,
 joiden tiedetään tapahtuvan lejeeringeissä suurilla neut-
 ronivirroilla, joita myös selostettiin edellä, hakemuksen
 tekijä arvelee, että laimeampien lejeerinkien yhtenäisen
 korroosion vastustuskyky on parempi suurilla neutronivir-

roilla kuin laimentamattomien lejeerinkien korroosion vastustuskyky.

5 Näin ollen jyvämäisen ja yhtenäisen korroosion koetulokset osoittavat, että niiden lejeerinkien korroosio-
käyttäytyminen, joiden laimennuskerroin on välillä noin
0,3 - 0,5, oli verrattavissa laimentamattomalla Zircaloy-
2-lejeeringillä saatuihin samoihin tuloksiin.

Edellä esitetyn keksinnön hakemusta on kuvattu
eräin yksityiskohdin selvyiden ja ymmärtämisen helpottami-
10 seksi, mutta tavanomaisin tiedoin varustetulle on selvää,
että tiettyjä muutoksia ja modifiointeja voidaan tehdä
oheisten patenttivaatimusten suojapiirin puitteissa. Esi-
merkiksi vaikka patenttimäärittämissä on kuvattu edullisia
zirkoniumlejeerinkiputkia, muita muotoja voidaan käyttää
15 yhtä hyvin. Esimerkiksi levyjä ja muun muotoisia metalli-
profiileja voidaan myös käyttää. Lisäksi lukija ymmärtää,
että tässä kuvattuja lejeerinkejä voidaan käyttää muissa
reaktorin osissa kuin polttoainekennojen verhouksessa.
Esimerkiksi esillä olevan keksinnön lejeerinkejä voidaan
20 käyttää vesipuumien, välikkeiden, kanavien ja muiden le-
jeerinkirakenteiden ja vastaavien valmistukseen, joita on
tarkoitus käyttää ydinreaktorissa.

Patenttivaatimukset

1. Zirkoniumpohjainen lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja 0 - 0,15 paino-% happea loppuosan ollessa zirkoniumia.

2. Zirkoniumpohjainen lejeerinkiverhous, joka sisältää 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja 0 - 0,15 paino-% happea lejeeraavina alkuaineina loppuosan ollessa zirkoniumia, t u n n e t t u siitä, että mainitussa verhouksessa on sisä- ja ulkopinta-alue ja lejeerinkimatriisi.

3. Ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

verhousputken, jossa on sisäpinta-alue ja ulkopinta-alue, joka putki sisältää poikkileikkauksen, joka on zirkoniumpohjaista lejeerinkimatriisia, jnka lejeerausalkuaineet sisältävät 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja 0 - 0,15 paino-% happea ja loput zirkoniumia, ja jossa rauta-, kromi- ja nikkelilejeerausalkuaineita on riittävä pitoisuus lukuisten erkaumien muodostamiseksi; ja

ydinpolttoainemateriaalia sijoitettuna mainittuun putkeen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että erkaumien keskikokojakautuma zirkoniumpohjaisessa lejeerinkimatriisissa on halkaisijaltaan vähintään noin 0,2 mikrometriä.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että erkaumien keskikoko lähellä sisäpintaa on vähintään suunnilleen ensimmäinen ennalta määritelty halkaisija ja erkaumien keskikoko-

jakautuma lähellä ulkopintaa on korkeintaan suunnilleen toinen ennalta määriteltä halkaisija, joka ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija on suurempi kuin toinen ennalta määriteltä halkaisija.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen ydinpoltttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,2 mikrometriä ja toinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,1 mikrometriä.

10 7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ydinpoltttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi zirkoniumsulkukerroksen, joka on metallurgisesti sidottu mainitun verhousputken sisäpinta-alueeseen.

15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen ydinpoltttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että sulkukerros on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kidesauvazirkonium ja sienizirkonium.

20 9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ydinpoltttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi tyyppä lejeerausalkuaineena mainitussa verhousputkessa korkeintaan noin 20 ppm:n pitoisuuden painosta.

10. Ydinpoltttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

25 verhousputken, jossa on sisäpinta ja ulkopinta, mainitun verhousputken koostuessa ulkoverhouslejeeringistä ja sisäverhouslejeeringistä, jotka on metallurgisesti sidottu toisiinsa, joista ulkoverhouslejeerinki sisältää 0,05 - 0,09 paino-% rautaa, 0,03 - 0,05 paino-% kromia, 0,02 - 0,04 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja
30 0 - 0,15 paino-% happea ja loput zirkoniumia ja sisäverhouslejeerinki on zirkonumpohjainen lejeerinki ja joissa sekä ulkoverhouslejeeringissä että sisäverhouslejeeringissä rauta-, kromi- ja nikkelilejeerausalkuaineita on riittävä pitoisuus lukuisten erkaumien muodostamiseksi; ja

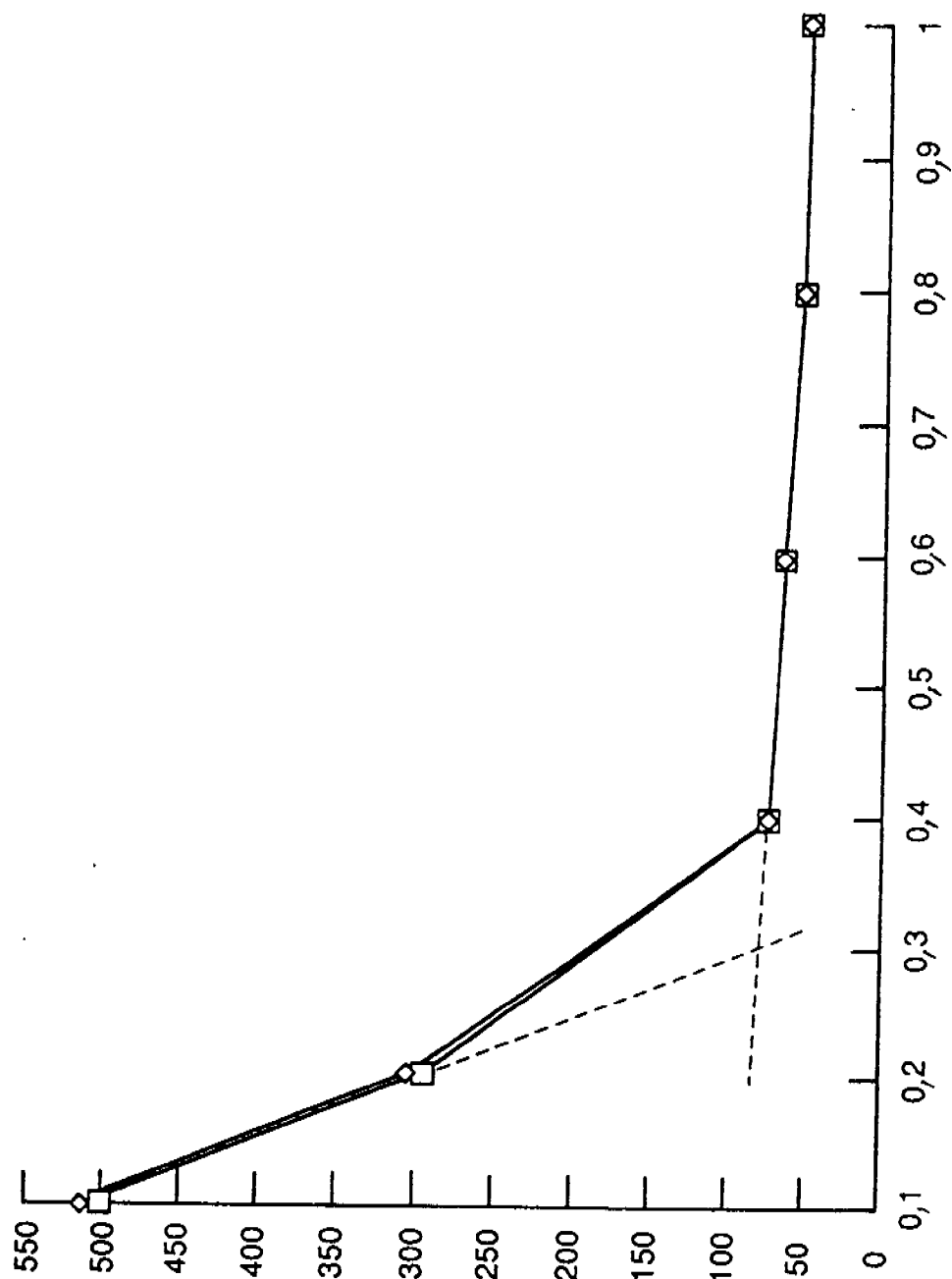
ydinpolttoainemateriaalia sijoitettuna mainittuun putkeen.

5 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen ydinpolttoainemateriaali, t u n n e t t u siitä, että zirkoniumpohjaisella lejeeringillä on koostumus, joka sisältää 0,13 - 0,20 paino-% rautaa; 0,06 - 0,15 paino-% kromia ja 0,05 - 0,08 paino-% nikkeliä, 1,2 - 1,7 paino-% tinaa ja korkeintaan 0,15 paino-% happea loppuosan ollessa zirkoniumia.

10 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että erkaumilla näissä lejeeringeissä on keskikokojakautuma, joka on halkaisijana noin 0,2 mikrometriä.

15 13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että erkaumien keskikoko lähellä sisäpintaa on vähintään suunnilleen ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija ja erkaumien keskikokojakautuma lähellä ulkopintaa on korkeintaan suunnilleen toinen ennalta määriteltä halkaisija, joka ensimmäinen
20 ennalta määriteltä halkaisija on suurempi kuin toinen ennalta määriteltä halkaisija.

25 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen ydinpolttoaine-elementti, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,2 mikrometriä ja toinen ennalta määriteltä halkaisija on noin 0,1 mikrometriä.



Laimennuskerroin

FIG. 1

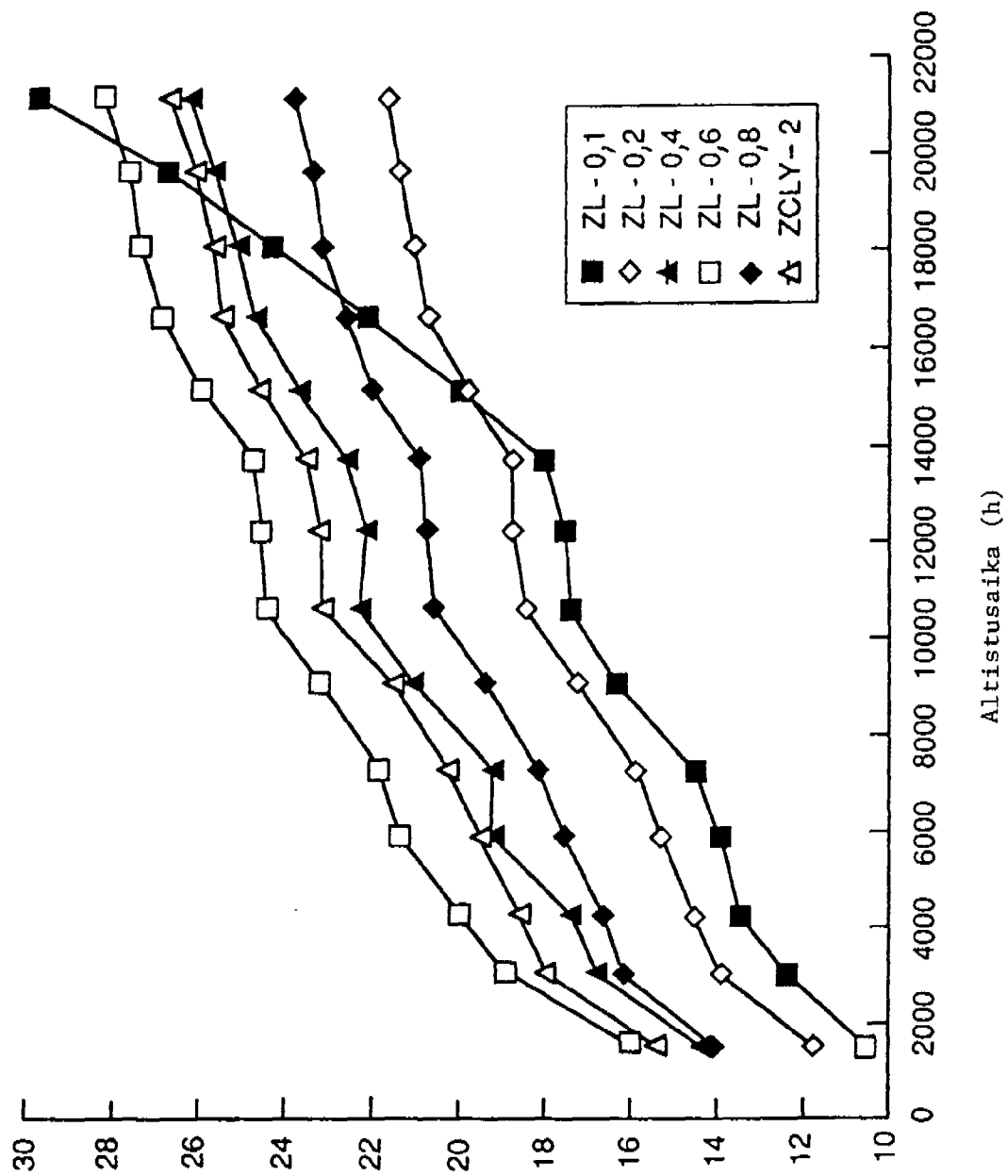


FIG. 2

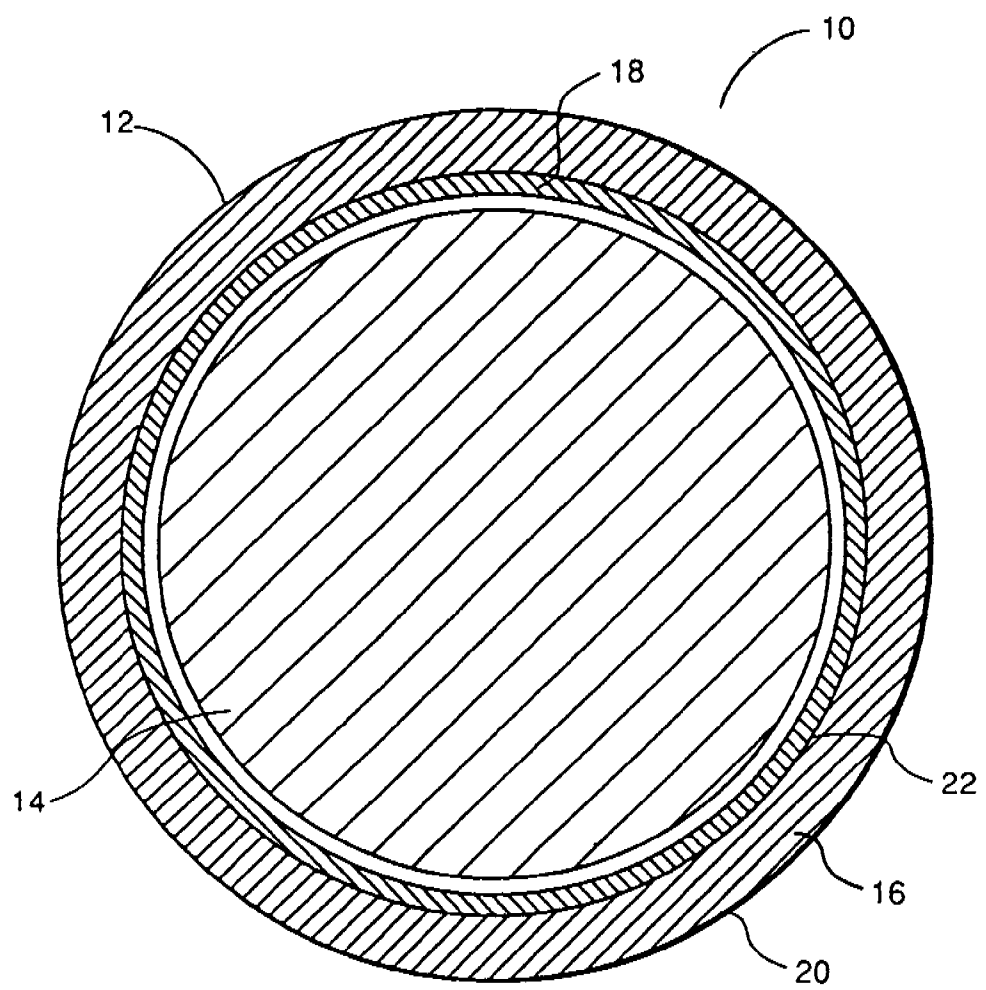


FIG. 3

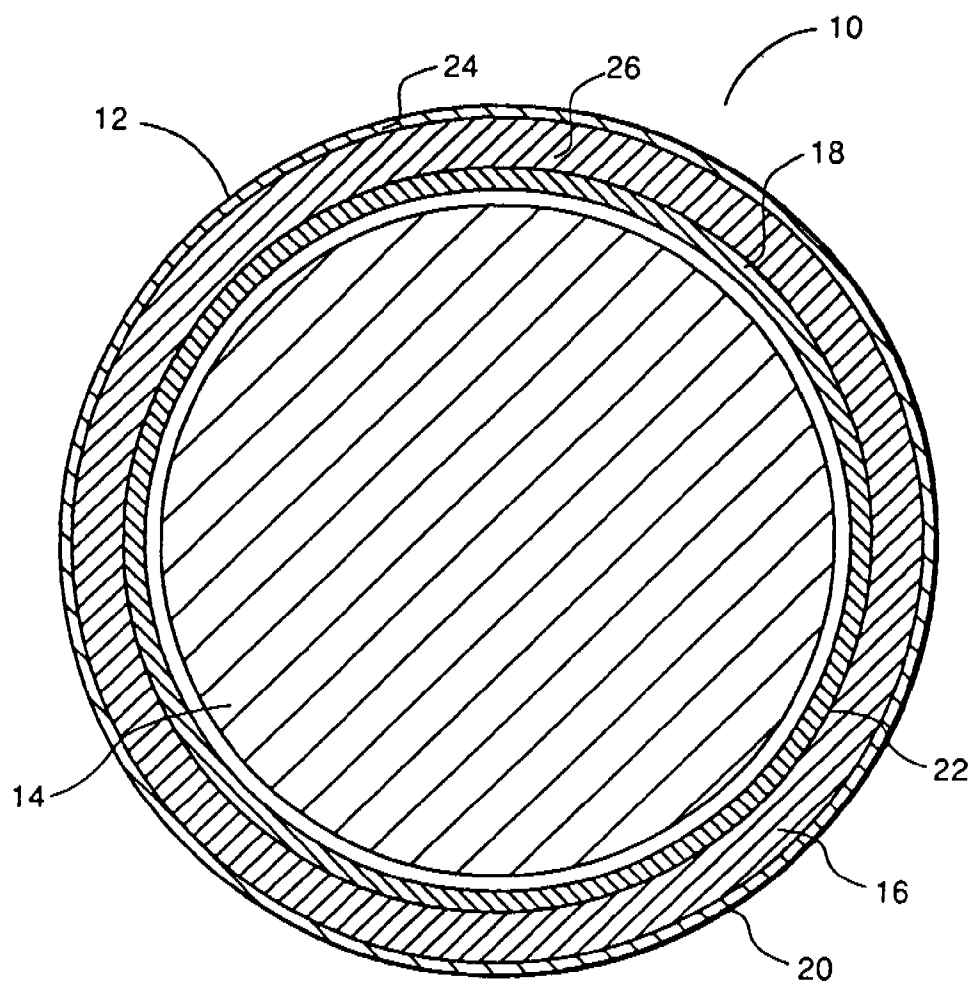


FIG. 4