

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

623-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 07. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.08.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/296933**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/09455**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/06956**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 22 C16/00
G 21 C3/07

(71) Přihlášovatel:

COMBUSTION ENGINEERING, INC.,
Windsor, CT, US;
ABB ATOM AB, Vasteras, SE;
AB SANDVIK STEEL, Sandviken, SE;
SANDVIK SPECIAL METALS
CORPORATION, Kennewick, WA, US;
TELEDYNE WAH CHANG ALBANY, Albany,
OR, US;

(72) Původce:

Garde Anand M., Windsor, CT, US;
Rudling Peter, Vasteras, SE;
Mikes-Lindback Mirka, Vasteras, SE;
Vannevik Hanna, Sandviken, SE;
Bradley Ross E., Kennewick, WA, US;
Eucken Craig M., Albany, OR, US;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zirkoniová slitina s wolframem a niklem

(57) Anotace:

Slitina obsahuje cín v rozmezí od 0,005 % hmotn. do 1,0 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,1 % hmotn. do 0,7 % hmotn. a nejvýhodněji v rozmezí od 0,3 % hmotn. do 0,5 % hmotn.. Slitina rovněž obsahuje železo v rozmezí od 0,05 % hmotn. do 1,0 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,2 % hmotn. do 0,5 % hmotn. a nejvýhodněji v rozmezí od 0,3 % hmotn. do 0,4 % hmotn.; chrom v rozmezí od 0,02 % hmotn. do 1,0 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,05 % hmotn. do 0,5 % hmotn. a nejvýhodněji v rozmezí od 0,1 % hmotn. do 0,2 % hmotn.; křemík v rozmezí od 50 ppm do 300 ppm, výhodně v rozmezí od 70 ppm do 200 ppm a nejvýhodněji v rozmezí od 90 ppm

do 150 ppm, wolfram v rozmezí od 0,01 % hmotn. do 1,0 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,1 % hmotn. do 0,7 % hmotn. a nejvýhodněji v rozmezí od 0,2 % hmotn. do 0,5 % hmotn.; nikl v rozmezí od 0,007 % hmotn. do 0,3 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,05 % hmotn. do 0,2 % hmotn. a nejvýhodněji v rozmezí od 0,08 % hmotn. do 0,1 % hmotn., přičemž zbytek slitiny tvoří zirkonium.

CZ 623-97 A3

Zirkoniová slitina s wolframem a niklem

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URÁD PRO MYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	27. 11. 97	015837	č.j.
			DOŠLO	

Oblast techniky

Vynález se týká slitiny pro jádrové strukturní komponenty lehkovodních nukleárních reaktorů (light water reactor = LWR) a pro obvodové pláště štěpných článků. Vynález se konkrétněji týká zirkoniové slitiny pro uvedená použití, která se vyznačuje lepší odolností proti korozi, lepšími mechanickými vlastnostmi a sníženou absorpcí vodíku po ozáření. Vynález se ještě konkrétněji týká zirkoniové slitiny s cínem, železem, chromem, wolframem a niklem, která má zlepšenou odolnost proti korozi a zlepšené radiační vlastnosti dosažené regulováním jejího složení uvnitř konkrétního rozmezí.

Dosavadní stav techniky

Zirkoniová slitina se používá ve strukturních komponentách palivových sestav nukleárních reaktorů, např. v obvodových pláštích palivových tyčí, ve vodících kanálech, v nosných roštech, v přístrojových kontrolních kanálech, atd., kvůli jejímu malému účinnému průřezu pro neutrony, její dobré odolnosti proti vysokému tlaku/vysoké teplotě páry a vody, její dobré mechanické pevnosti a dobré zpracovatelnosti. Zirkoniové slitiny, zejména slitiny známé pod společným názvem Zircaloy-2 a Zircaloy-4, jsou používány v jádrech lehkovodních reaktorů (LWR) kvůli jejich relativně malým průřezům pro tepelné neutrony. Přidání 0,5 až 2,0 hmotnostních procent niobu a až 0,25 hmotnostního procenta třetího legujícího prvku k těmto zirkoniovým slitinám za účelem dosažení odolnosti proti korozi v aktivních zónách reaktoru je popsáno v patentu US 4,649,023 v části týkající se výroby mikrostruktur homogenně rozdělených jemných sraženin majících tloušťku menší než 80 nm. Třetím legujícím

prvkem je např. železo, chrom, molybden, vanad, měď, nikl a wolfram.

Odolnost proti interakci mezi jaderným palivem a jeho pláštěm (pellet-clad interaction-PCI) je sledována v patentech US 4,675,153 a US 4,664,831 při použití slitin na bázi zirkonia s obsahem 2,5 hmotnostního procenta niobu. Ve druhém z uvedených patentů jsou popsány slitiny Zr-Nb s obsahem 1,0-3,0 hmotnostního procenta niobu. Podle těchto patentů je kyslík přítomen v množství nižším než asi 350 ppm, vztaženo na hmotnost slitiny.

Patent US 4,648,912 popisuje zlepšení odolnosti proti vysokoteplotní korozi alfa zirkoniového slitinového tělesa dosažené rychlým přejížděním povrchu tohoto tělesa laserovým paprskem. Tímto způsobem upravovaná slitina byla tvořena slitinou zirkonia a niobu.

V patentovém dokumentu US 4,879,093 je popsána zlepšená kujná ozářená zirkoniová slitina. Tato slitina má stabilizovanou mikrostrukturu, která snižuje na minimum ztrátu kujnosti slitiny, což je žádoucí pro zabránění úniku štěpných plynů a pro bezpečnou manipulaci s vyhořelým palivem. Slitina si zachovává dostatečnou odolnost proti korozi jak v tlakovodních reaktorech (pressurized water reactors=PWRs) tak i ve varných reaktorech (boiling water reactors=BWRs) v důsledku optimální průměrné velikosti částic intermetalických sraženin. Slitina popsaná v patentovém dokumentu US 4,879,093 je založena na fázi alfa slitiny zirkonia, cínu a niobu nebo fázi alfa slitiny zirkonia, cínu a molybdenu, jejichž vlastnosti jsou uvedeny tabulce 1 v tomto patentovém dokumentu, přičemž niob v případě, že je přítomen, má procentický hmotnostní obsah v rozmezí od měřitelného množství do 0,6 %. Molybden, je-li přítomen, má procentický hmotnostní obsah v rozmezí od měřitelného množství do 0,1 %. Systém zirkonium-cín je známý jako "Zircaloy" a typicky, např. jako Zircaloy-4, obsahuje

také 0,18 až 0,24 hmotnostního procenta železa, 0,07 až 0,13 hmotnostního procenta chromu, 1000 až 1600 ppm kyslíku, a 1,2 až 1,7 hmotnostního procenta cínu, přičemž zbytek tvoří zirkonium.

V patentovém dokumentu US 4,992,240 je popsána další zirkoniová slitina obsahující 0,4 až 1,2 hmotnostního procenta cínu, 0,2 až 0,4 hmotnostního procenta železa, 0,1 až 0,6 hmotnostního procenta chromu, ne více než 0,5 hmotnostního procenta niobu, přičemž zbytek tvoří zirkonium a součet hmotnostních podílů cínu, železa a chromu leží v rozmezí 0,9 až 1,5 %. Kyslík má podle obr. 4 v tomto patentovém dokumentu hmotnostní obsah v rozmezí od přibližně 1770 ppm do 1840 ppm. Niob je zřejmě přítomen pouze případně a množství křemíku není uvedeno.

V patentovém dokumentu US 3,303,025 je popsána zirkoniová slitina, do které byl přidán wolfram v hmotnostním množství 0,25 až 1,5 % a měď (0,5 až 1,5 %) současně s niobem (0,2 až 3,0 %). Tato kvartérní slitina má lepší odolnost proti korozi než Zircaloy-4 při krátkodobých (až 2000 hodin) zkouškách v přehřáté (500 a 700°C) páře. Avšak v mokré páře při 230°C má kvartérní slitina nižší odolnost proti korozi než Zircaloy-4.

V dokumentu při Wanklyn, J.N., Demant, J.T, and Jones, D., "The Corrosion of Zirconium and its Alloys by High Temperature Steam", AERE-R3655, Atomic Energy Research establishment, Harwell, UK, 1961 je uvedeno, že žíhaná zirkoniová slitina alfa s 0,3 hmotnostního procenta wolframu má po dvoudenním testu na korozi v páře při atmosférickém tlaku a teplotě 600°C podstatně lepší odolnost proti korozi než Zircaloy-2. Po tomto testu na korozi měla žíhaná zirkoniová slitina alfa s 0,3 hmotnostního procenta wolframu hmotnostní zisk 119 ± 8 mg/dm², zatímco slitina Zircaloy-2 měla hmotnostní zisk 439 ± 14 mg/dm².

Současný vývoj v oblasti jaderného průmyslu směřuje k vyšším teplotám chladícího média za účelem zvýšení tepelné účinnosti a k vyšší míře vyhoření paliva za účelem jeho lepšího využití. Jak vyšší teploty chladícího média, tak i vyšší míry vyhoření paliva vedou ke zvýšení koroze zirkoniových slitin uvnitř reaktoru a ke zvýšení absorpce vodíku v těchto slitinách. Vysoký stupeň neutronového toku a současně probíhající absorpce vodíku degraduje kujnost zirkoniových slitin. Pro tyto náročnější provozní podmínky je nutné zlepšit odolnost proti korozi, snížit absorpci vodíku a zlepšit kujnost ozářených zirkoniových slitin.

Vyrobít zirkoniovou slitinu, která má lepší kujnost po ozáření, dobrou odolnost proti korozi, zejména nezávislou na předchozím způsobu zpracování, sníženou absorpci vodíku a značnou pevnost tuhého roztoku je v oblasti nukleární techniky přetrvávající problém.

Dalším přetrvávajícím problémem v této oblasti je zlepšit odolnost proti korozi zirkoniových slitin používaných v strukturních komponentách palivového systému nukleárního reaktoru a zlepšit kujnost těchto slitin po jejich ozáření. Vývojové práce směřující k vytvoření zirkoniové slitiny s výše uvedenými vlastnostmi se v posledních letech soustředily na slinu zirkonia, cínu a niobu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je zirkoniová slitina se zlepšenou odolností proti korozi.

Dalším předmětem vynálezu je zirkoniová slitina se zlepšenými mechanickými vlastnostmi po jejím ozáření.

Ještě dalším předmětem vynálezu je zirkoniová slitina se sníženou absorpcí vodíku.

SUBSTITUTE SHEET

Ještě dalším předmětem vynálezu je zirkoniová slitina s určeným složením zahrnující wolfram a nikl za účelem zlepšení odolnosti proti korozi a zlepšení radiačních mechanických vlastností.

Ještě dalším předmětem vynálezu je zirkoniová slitina s určeným složením, která nespecifikuje niob jako složku této slitiny.

Vynález je založen na korozních testech zirkoniových slitin provedených mimo reaktor v autoklávu při šesti rozdílných testovacích podmínkách. Poněvadž neexistuje obecně použitelný a ověřený vztah mezi odolností slitiny proti korozi uvnitř reaktoru a údaji o korozní hmotnostních ziscích při testech v autoklávu, bylo rozhodnuto provést dlouhodobé korozní testy v autoklávu při šesti rozdílných podmínkách: 360°C-čistá voda, 360°C-voda obsahující 70 ppm lithia, 360°C-voda obsahující 200 ppm lithia, 400°C-pára, 415°C-pára a 520°C-pára. Cílem těchto testů bylo vybrat slitinu, která vykazuje přiměřenou odolnost proti korozi při většině (v případě, že ne při všech) testovacích podmínek v autoklávu. Experimentální slitiny byly vyrobeny přidáním rozličného množství wolframu, vanadu, niklu do základní zirkoniové slitiny (0,5 % cínu, 0,4 % železa, 0,2 % chromu, zbytek tvoří zirkonium). Pro srovnání se zirkoniovými slitinami, které jsou v současné době komerčně používány v jaderném průmyslu, byly rovněž při korozních testech použity testovací vzorky slitin Zircaloy-2 a Zircaloy-4. Poněvadž odolnost zirkoniových slitin silně závisí na předchozím způsobu zpracování, každá slitina byla vyrobena použitím dvou rozdílných předchozích způsobů tepelného zpracování. Předchozí způsob zpracování byl označen kumulativním žíhacím parametrem ($\sum A_i$).

Po proběhnutí korozního testu byl změřen hmotnostní zisk vzorku jako ukazatel odolnosti materiálu proti korozi. Pro stanovení míry absorpce vodíku (ΔH) byl po dokončení

korozního testu změřen obsah vodíku v kovu. Za účelem určení poměrného zlepšení odolnosti proti korozi nových slitin vzhledem ke slitinám Zircaloy-2 a Zircaloy-4 byla obě uvedené slitiny porovnány s odpovídajícími měřeními slitin Zircaloy-2 a Zircaloy-4. Slitina se složením blízkým složení nárokovanému v rámci vynálezu vykazuje podstatné zlepšení odolnosti proti korozi vzhledem ke slitinám Zircaloy-2 a Zircaloy-4 pro většinu z uvedených testovacích podmínek (viz tabulka 1). Nepatrná degradace nových slitin, která byla zjištěna v několika případech (400°C pára, 166 dní, viz. tabulka 1) je v předpokládaném experimentálním měřícím rozptylu.

Kromě toho tato nová slitina vykazuje zlepšení odolnosti proti korozi pro oba žíhací parametry, avšak lepší výsledky bylo dosaženo při nižším žíhacím parametru 10^{19} hodin.

Za účelem určení součinitelů regresních rovnic, které se týkají korozních hmotnostních zisků a absorpce vodíku, pro rozdílné parametry kompozice slitiny a žíhací parametry byly provedeny statistické analýzy. Jak účinek individuálních parametrů tak i účinek vzájemného působení těchto parametrů byl vyhodnocen. Negativní součinitel s vysokou přesností stanovení znamená, že uvedený parametr má statisticky podstatný pozitivní vliv na snížení hmotnostního zisku nebo absorpce vodíku. Kladný součinitel znamená, že přítomnost uvedeného parametru způsobuje degradaci odolnosti proti korozi. V případě, že přesnost stanovení součinitele je menší než 95 %, potom pozorovaný účinek byl považován za nepodstatný. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Dochází se k závěru, že přidání vanadu do slitiny má negativní účinek na odolnost proti korozi na základě vysokých kladných součinitelů v tabulce 2 při následujících testech: test na hmotnostní zisk v páře o teplotách 400°C a 415°C; test na absorpci vodíku při vzájemné interakci (W*V) ve vodě o teplotě 360°C s 200 ppm lithia a test na hmotnostní

přírůstek při vzájemné interakci (W*V) v páře o teplotách 400°C a 520°C; a test na hmotnostní přírůstek při vzájemné interakci (V*Ni) ve vodě o teplotě 360°C s 200 ppm lithia a v páře o teplotě 400°C.

Pozitivní účinek wolframu a niklu přidaných do slitiny je podložen velkými zápornými součiniteli v tabulce 2 dosaženými při testu na hmotnostní zisk ve vodě o teplotě 360°C s 200 ppm lithia a při testech o teplotách 400°C a 520°C.

Důvody pro zvolení specifických úrovní jednotlivých legujících prvků jsou uvedeny v následujícím popise a složení slitiny podle vynálezu je uvedeno v tabulce 3.

Slitina podle vynálezu obsahuje cín v rozmezí od hodnoty vyšší než 0,005 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,7 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,3 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta. Slitina rovněž obsahuje železo v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,3 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,4 hmotnostního procenta; chrom v rozmezí od hodnoty větší než 0,02 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta; křemík v rozmezí od hodnoty větší než 50 ppm do hodnoty menší než 300 ppm, výhodně v rozmezí od

SUBSTITUTE SHEET

hodnoty větší než 70 ppm do hodnoty přibližně 200 ppm a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 90 ppm do hodnoty přibližně 150 ppm, wolfram v rozmezí od hodnoty větší než 0,01 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,7 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta; nikl v rozmezí od hodnoty větší než 0,007 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,3 hmotnostního procenta, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,08 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,1 hmotnostního procenta, přičemž zbytek slitiny tvoří zirkonium. Složení slitiny podle vynálezu nespécifikuje obsah niobu nebo vanadu.

Cín (Sn)

Snížení obsahu cínu pod 1,2% dolní hranici ve slitině Zircaloy-4 zlepšuje její odolnost proti korozi (Eucken, C.M., Finden, P.T., Trapp- Pritsching, S. and Weidinger, H.G., "Influence of Chemical Composition on Uniform Corrosion of Zirconium Base Alloys in Autoclave Tests" Zirconium in the Nuclear Industry Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P, Van Swam and C.M. Eucken, EDs.; American society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998, pp. 113-127). Z tohoto důvodu je obsah cínu ve slitině podle vynálezu zvolen v rozmezí od hodnoty větší než 0,005 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento. Avšak údaje o mechanických vlastnostech, pokud jde o vliv obsahu cínu na tepelné tečení zirkoniové slitiny při 4000°C, ukazují, že snížení obsahu cínu degraduje odolnost zirkoniové slitiny proti tečení (McInteer, W.A., Baty, D.L. and Stein, K.O., "The Influence of Tin Content on the Thermal Creep of

Zircaloy-4", Zirconium in the Nuclear Industry. Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken, Eds.; American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1998, pp. 621-640). Předpokládá se, že rozmezí obsahu cínu, které bylo zvoleno tak, aby pro slitinu podle vynálezu zajišťovalo kombinaci dobré odolnosti proti korozi a dobrou odolnost proti tečení, a přidání wolframu a niklu, rovněž tak železa, o kterých bude zmínka v dalším popisu, zlepší mechanické vlastnosti slitiny podle vynálezu. Výhodně je dolní hranice rozmezí obsahu cínu větší než 0,1 hmotnostního procenta a horní hranice tohoto rozmezí je menší než 0,7 hmotnostního procenta, a nejvýhodněji je dolní hranice uvedeného rozmezí větší než 0,3 hmotnostního procenta a horní hranice uvedeného rozmezí je menší než 0,5 hmotnostního procenta.

Železo (Fe)

Odolnost slitiny Zircaloy-2 proti korozi a slitin zirkonia s železem jak ve vodě o teplotě 360°C tak i v páře o teplotě 400°C (nebo vyšší) závisí na obsahu železa (Scott, D. B., "Notes on the Corrosion Behavior of Zircaloy-2 with Various Levels of Iron Content", Zirconium Highlights, WAPD-ZH-24, p.11, (1960)). Za účelem dosažení dobré odolnosti proti korozi jak v páře tak i ve vodě je rozmezí obsahu železa zvoleno od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostního procenta, výhodně od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta a nejvýhodněji od hodnoty větší než 0,3 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,4 hmotnostního procenta. Horní hranice tohoto rozmezí byla zvolena proto, že obsah železa větší než přibližně 1,0 hmotnostní procento degraduje zpracovatelnost slitiny.

Chrom (Cr)

Chrom je do slitiny podle vynálezu přidán zejména proto, že zlepšuje její pevnost a odolnost proti tečení. Rozmezí obsahu chromu u této slitiny je od hodnoty větší než 0,02 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostního procenta, výhodně od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta a nejvýhodněji od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta. Je známo, že odolnost zirkoniových slitin proti korozi závisí na poměru železa ku chromu (Fe/Cr) a pro poskytnutí dobré odolnosti zirkoniové slitiny proti korozi se předpokládá poměr 2:1. Nejvýhodnější horní hranice rozmezí chromu (0,2 %) je založena na nejvýhodnější horní hranici rozmezí železa (0,4 %). Uvedenými rozmezími je dosaženo zlepšení mechanických vlastností slitiny, aniž by se degradovala odolnost této slitiny proti korozi. V současné době uvedené informace (Garzarolli, F., Schumann, R., and Steinberg, E., "Corrosion Optimized Zircaloy for BWR Fuel Elements", Paper Presented at the Tenth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, publikováno v ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley, Editors, 1994) o odolnosti proti korozi slitiny Zircaloy-4 ozářené ve varném reaktoru provozovaném do stupně vyhoření většího než 30 Gwd/mtu ukazuje, že přidání chromu do slitiny má příznivý účinek. Absorpce vodíku zjištěná ve vzorku testovaném v autoklávu rovněž ukazuje příznivý vliv přidání chromu do slitiny.

Křemík (Si)

Obsah křemíku je v rozmezí od hodnoty větší než 50 ppm do hodnoty menší než 300 ppm, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 70 ppm do hodnoty 200 ppm a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 90 ppm do hodnoty přibližně 150 ppm. Křemík je do slitiny přidán jako legující prvek za účelem snížení absorpce vodíku a rovněž snížení změny odolnosti slitiny

proti korozi v závislosti na změně předchozího způsobu zpracování slitiny (Eucken, C.M., Finden, P.T., Trapp-Pritsching, S. and Weidinger, H.G., "Influence of Chemical Composition on Uniform Corrosion of Zirconium Base Alloys in Autoclave Tests" Zirconium in the Nuclear Industry Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P, Van Swam and C.M. Eucken, EDs.; American society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998, pp. 113-127).

Wolfram (W)

Obsah wolframu je v rozmezí od hodnoty větší než 0,01 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,7 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta. Předpokládá se, že přidání wolframu do slitiny v těchto rozmezích zlepší odolnost proti korozi a mechanické vlastnosti této slitiny, a sníží její absorpci vodíku.

Nikl (Ni)

Nikl je do zirkoniové slitiny přidán v rozmezí od hodnoty větší než 0,007 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,3 hmotnostního procenta, výhodně v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta a nejvýhodněji v rozmezí od hodnoty větší než 0,08 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,1 hmotnostního procenta za účelem zvýšení odolnosti této slitiny proti vysokoteplotní korozi.

Na rozdíl od složení v současné době známých zirkoniových slitin obsahujících cín a niob a používaných ve štěpných reaktorech není slitina podle vynálezu specifikována niobem.

SUBSTITUTE SHEET

Předpokládá se, že zvoleným složením nové slitiny podle vynálezu tak, jak je specifikováno v rámci vynálezu, se dosáhne dobré odolnosti proti korozi, dobrých mechanických vlastností a snížení absorpce vodíku této slitiny. Vystavení zirkoniových slitin prostředí vodního reaktoru vede k poškození mikrostruktury v důsledku ozáření a k vylučování hydridu. Oba tyto faktory snižují kujnost a odolnost proti korozi ozářených slitin. Vyšší obsah legujících prvků obecně zlepšuje pevnost a odolnost proti tečení zirkoniových slitin avšak současně degraduje jejich odolnost proti korozi. Nová zirkoniová slitina podle vynálezu s optimálním obsahem cínu, železa, chromu, křemíku, wolframu a niklu, by měla poskytovat dobrou kombinaci mechanických vlastností s odolností proti korozi po ozáření.

SUBSTITUTE SHEET

Tabulka 1 Zirkoniová slitina (0,5 % Sn, 0,4 % Fe, 0,2 % Cr, 0,47 % W, 0,28 % V, 0,09 % Ni, 0,198 % O)

Žíhací parametr	Podmínky korozního testu, doba trvání testu (dny)	Hmotnostní zisk mg/dm ³	Zlepšení oproti Zircaloy-2 (2) Zircaloy-4 (4) (%)	Δ obsah vodíku (ppm)	Zlepšení resp. absorpce vodíku oproti Zircaloy-2 (2) a Zircaloy-4 (4) (%)
10 ⁻¹⁹	360°, 70 ppm Li voda, 84 dní	37	56 % (2), 69 % (4)	----	
	360°, čistá voda, 302 dní	-65	3 % (2), 23 % (4)	----	
	360°, čistá voda, 174 dní	35,1	4 (2), 31 % (4)	37	46 % (2), 7 %
	360°, 200 ppm Li voda, 42 dní	35	97 % (2), 97 % (4)	112	-25 % (2)** -23 % (4)**
	400°, pára, 166 dní	118,5	-20 % (2)*, -20 % (4)*	----	44 % (2), -17 % (4)**
	400°, pára, 96 dní	66,5	-18 % (2)*, -18 % (4)*	106	----
	415°, pára, 90 dní	91,3	-6 % (2), -5 % (4)	----	46 % (2), 38 % (4)
	415°, pára, 60 dní	59,6	14 (2), 17 % (4)	131	0,5 % (2), -12 % (4)**
	520°, pára, 24 hodin	46,5	19 % (2), 17 % (4)	33 %	
10 ⁻¹⁷	360°C 70 ppm Li voda, 84 dní	49	42 % (2), 59 % (4)	---	---
	360°C čistá voda, 302 dní	-71	12 % (2), 18 % (4)	---	---
	360°C čistá voda, 174 dní	38,6	26 % (2), 27 % (4)	45	25 % (2), (4)
	360°C 200 ppm Li voda, 28 dní	394	61 % (2), 68 % (4)	402	49 % (2), 50 % (4)
	400°C pára, 166 dní	117,2	-15 % (2)*, -19 % (4)*	----	---
	400°C pára, 96 dní	67,4	-12 % (2), -4 % (4)*	119	37 % (2), -32 % (4)**
	415°C pára, 150 dní	166,4	-19 % (2)*, -30 % (4)*	----	---
	415°C pára, 60 dní	-75,7	-9 % (2), -9 % (4)	188	31 % (2), 27 % (4)
	520°C pára, 24 hodin	46	36 % (2), 71 % (4)	31,5 %	30 % (2), 19 % (4)

* vyšší hmotnostní zisk než u slitin Zircaloy

** vyšší absorpce vodíku než u slitin Zircaloy

Tbalka 2 Součinitele regresní rovnice, C_n pro korozní data, hmotnostní zisk a absorpci vodíku
 ΔW nebo $\Delta H = C_0 + C_1 W + C_2 (\%V) + C_3 (\%Ni) + \dots + C_n (W*V) + \dots$

Legující prvky	Korozní údaje při testech v autoklávu použité ve statistickém vyhodnocení							
	360°C čistá voda, 95 dní hmotnostní zisk	360°C voda s 70 ppm Lithia 42 dní hmotnostní zisk	360°C voda s 200 ppm Lithia 15 dní hmotnostní zisk	360°C voda s 200 ppm Lithia 15 dní absorpce vodíku	400°C pára 56 dní hmotnostní zisk	415°C pára 60 dní hmotnostní zisk	520°C pára 24 hodin hmotnostní zisk	
W	5,47	-198,66	-1216 (c)	1,11	-0,71	6,37 (c)	4,62	
V	10,13	383	-872	-2,32	21,0 (c)	4,77 (b)	-3,59	
Ni	6,75	-4310,47	-7227 (d)	6,16	-94,9 (d)	4,59 (b)	-113 (d)	
$\sum A_i (a)$	1,63	171,98	426	-0,31	7,84 (d)	0,67	7,69 (d)	
$W*V$	18,49	2539,33	-2231	15,5 (b)	65,8 (b)	-8,68	71 (b)	
$W*Ni$	-84,04	-2125,39	-17700 (b)	24,6	-281 (c)	-111,1	-390 (c)	
$W*\sum A_i$	-1,94	73,87	594	-0,76	-7,59	4,03	-3,86	
$V*Ni$	214,36	22416,7	29000 (b)	11,8	416 (b)	-50,3	643	
$V*\sum A_i$	-0,06	489,56	-19,7	-0,68	-0,04	3,38	-7,9	
$Ni*\sum A_i$	-9,26	-2153,25	-3790 (b)	-14,3 (c)	-49,7	-3,45	-58,4	

(a) $\sum A_i$ = kumulativní žíhací parametr

(b) = 95 % přesnost stanovení

(c) = 99 % přesnost stanovení

(d) = 99,9 % přesnost stanovení

neoznačené součinitele = jsou považovány za staticky nepodstatné, poněvadž přesnost stanovení je menší než 95 %

Tabulka 3 Výhodná provedení modifikované zirkonované slitiny s wolframem a niklem
(% = hmotnostní procenta)

	<u>vhodné rozmezí</u>	<u>výhodné rozmezí</u>	<u>nejvýhodnější rozmezí</u>
Cín (%)	větší než 0,005 menší než 1,0	větší než 0,1 menší než 0,7	větší než 0,3 menší než 0,5
železo (%)	větší než 0,05 menší než 1,0	větší než 0,2 menší než 0,5	větší než 0,3 menší než 0,4
chrom (%)	větší než 0,02 menší než 1,0	větší než 0,05 menší než 0,5	větší než 0,1 menší než 0,2
křemík (ppm)	větší než 50 menší než 300	větší než 70 menší než asi 200	větší než 90 menší než 150
wolfram (%)	větší než 0,01 menší než 1,0	větší než 0,1 menší než 0,7	větší než 0,2 menší než 0,5
nikl (%)	větší než 0,007 menší než 0,3	větší než 0,05 menší než 0,2	větší než 0,08 menší než 0,1
zirkonium	zbytek	zbytek	zbytek

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zirkoniová slitina pro použití v konstrukčních prvcích jádra lehkovodního reaktoru a v plášťích palivových článků, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje cín v rozmezí od hodnoty větší než 0,005 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, železo v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, chrom v rozmezí od hodnoty větší než 0,02 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, křemík v rozmezí od hodnoty větší než 50 ppm do hodnoty menší 300 ppm, wolfram v rozmezí od hodnoty větší než 0,01 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 1,0 hmotnostní procento, nikl v rozmezí od hodnoty větší než 0,007 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,3 hmotnostního procenta, přičemž zbytek tvoří zirkonium a nečistoty.

2. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje cín v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,7 hmotnostního procenta.

3. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje cín v rozmezí od hodnoty větší než 0,3 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta.

SUBSTITUTE SHEET

4. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje železo v rozmezí od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta.

5. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje železo v rozmezí od hodnoty větší než 0,3 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,4 hmotnostního procenta.

6. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje chrom v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta.

7. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje chrom v rozmezí od hodnoty větší než 0,1 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta.

8. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje křemík v rozmezí od hodnoty větší než 70 ppm do hodnoty menší než 200 ppm.

9. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje křemík v rozmezí od hodnoty větší než 90 ppm do hodnoty menší než 150 ppm.

10. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje wolfram v rozmezí od hodnoty větší než 0,1

SUBSTITUTE SHEET

hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,7 hmotnostního procenta.

11. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje wolfram v rozmezí od hodnoty větší než 0,2 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,5 hmotnostního procenta.

12. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje nikl v rozmezí od hodnoty větší než 0,05 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,2 hmotnostního procenta.

13. Zirkoniová slitina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje nikl v rozmezí od hodnoty větší než 0,08 hmotnostního procenta do hodnoty menší než 0,1 hmotnostního procenta.

Zastupuje :

SUBSTITUTE SHEET