



FI000089945C

(C) (11) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT 89945

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 10.12.93
(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5
C 22C 16/00
(21) Patenttihakemus - Patentansökning 881896
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 22.04.88
(24) Alkupäivä - Löpdag 22.04.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 24.10.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
23.04.87 US 041507 P

(73) Haltija - Innehavare

1. General Electric Company, 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Taylor, Dale Frederick, 1377 Rowe Road, Schenectady, N.Y. 12309, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Korroosionkestäviä zirkoniumlejeerinkejä
Korrosionsbeständiga zirkoniumlegeringar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 65816 (C 22C 16/00), US A 2705674 (75-177)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee zirkoniuimpohjaisia korroosionkestäviä lejeerinkejä, jotka on tarkoitettu käytettäväksi ydinreaktorien polttoainesauvojen vuorausmateriaalina ja jotka sisältävät oleellisina aineosinaan noin 0,5 - 2,0 paino-% tinaa ja noin 0,5 - 1,0 paino-% liukenevaa ainetta, joka koostuu molybdeenistä, telluurista tai niiden seoksista ja mahdollisesti niobista, loppuosan ollessa zirkoniumia; tai vaihtoehtoisesti lejeerinki sisältää oleellisina aineosinaan noin 0,5 - 2,0 paino-% tinaa ja 0,3 - 1,4 paino-% liukenevaa ainetta, joka koostuu telluurista, loppuosan ollessa zirkoniumia.

Uppfinningen avser på zirkon baserade korrosionshållfasta legeringar för användning som beklädnadsmaterial på bränslestavar i en kärnreaktor, och innehållande väsentligen ca 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, ca 0,5 - 1,0 vikt-% av ett löst material, varvid det lösta materialet sammansatts av en medlem ur gruppen som består av molybden, tellurium och blandningar därav, eller det lösta materialet innehåller alternativt niobium i kombination med molybden och/eller tellurium, och återstoden zirkon, eller legeringen kan bestå av ca 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 0,3 - 1,4 vikt-% av ett löst material, varvid det lösta materialet består av tellurium, och, återstoden zirkon.

Korroosionkestäviä zirkoniumlejeerinkejä

Tämä keksintö koskee zirkoniumpohjaisia lejeerinkejä, jotka soveltuvat käytettäväksi ydinreaktoreissa ja tarkemmin määriteltynä polttonaine-elementtien vuoraukseen.

Zirkoniumpohjaisia lejeerinkejä on pitkään käytetty ydinreaktoreissa polttoaine-elementtien vuoraukseen. Zirkoniumissa yhdistyvät toivotulla tavalla pieni terminen neutronin poikkileikkaus ja yleisesti hyväksyttävä korroosionkesto kiehutusreaktoriympäristössä. Zirkaloy 2:a, Zr-Sn-Fe-Cr-lejeerinkiä, on käytetty laajasti ja käytetään edelleen nykyäänkin ydinreaktoreissa. Tämä lejeerinki on toiminut riittävän hyvin reaktoreissa, mutta sillä on myös joitakin puutteita, jotka ovat johtaneet jatkotutkimuksiin toimintakyvyltään parannettujen materiaalien löytämiseksi. Zirkaloy 4 oli eräs mainitun tutkimuksen tuloksena kehitetty lejeerinki. Tässä lejeeringissä on poistettu suurin piirtein kokonaan Ni (korkeintaan 0,007 p-%) Zirkaloy 2-tyyppisestä lejeeringistä. Zirkaloy kehitettiin Zirkaloy 2:n parannukseksi hydrautumisongelmien vähentämiseksi; hydrautuminen tekee Zirkaloy 2:sta hauraan, kun se jäähdytetään ympäristön lämpötilaan (esimerkiksi pysäytetäessä reaktori) vedyn absorboitua siihen korkeammassa lämpötiloissa.

Zirkaloy-lejeeringit ovat parhaiten korroosiota kestävien materiaalien joukossa testattuina vedessä reaktorin toimintalämpötiloissa (noin 290 °C) fissioreaktiota tulevan säteilyn poissa ollessa. Korroosionopeus on mainituissa olosuhteissa hyvin pieni, ja korroosiotuote on yhtenäinen, lujasti tarttuva, musta ZrO₂-kalvo/kerros. Todellisessa käytössä Zirkaloy joutuu kuitenkin säteilyn vaikutuksen ja myös reaktorivedessä olevien radiolyysituotteiden vaikutuksen alaiseksi. Zirkaloy'n korroosionkesto-ominaisuudet heikkenevät näissä olosuhteissa ja sen korroosionopeus kasvaa.

Tutkimukset, joiden kohteena on ollut zirkonium-
pohjaisten lejeerinkien korroosio-ominaisuuksien paranta-
minen, ovat johtaneet joihinkin edistysaskeliin. Korroo-
sionkestoa on parannettu joissakin tapauksissa lejeerin-
5 kien huolellisesti säädetyillä lämpökäsittelyillä joko
ennen materiaalin muokkausta tai sen jälkeen. Lisätyt läm-
pökäsittelyt suurentavat kuitenkin yleensä valmiiden tuot-
teiden valmistuskustannuksia, ja tapauksissa, joissa asen-
taminen vaatii hitsaamista, alueella, johon hitsaustoimen-
10 piteen lämpö on vaikuttanut, ei välttämättä ole samoja
korroosiokesto-ominaisuuksia kuin tuotteen loppuosalla.
Myös käytettäviä lejeeraus-alkuaineita ja lejeeraus-alku-
aineiden prosenttiosuuksia on ehdotettu muutettaviksi py-
rittäessä parantamaan näiden lejeerinkien korroosionkes-
15 toa.

Zirkaloyn korroosionkesto-ominaisuuksien heikkene-
minen todellisissa reaktoriolosuhteissa ei ilmene ainoas-
taan suurentuneena yhtenäisen korroosion nopeutena. Muo-
dostuvan mustan ZrO_2 -kerroksen lisäksi on havaittu paikal-
20 linen eli nodulaarinen korroosioilmiö erityisesti kiehu-
tusreaktoreissa (BWR). Sen lisäksi, että nodulaarisen kor-
roosioreaktion tuote suurentaa korroosionopeutta, se on
hyvin epätoivottavaa valkoista ZrO_2 -kukkaa, joka on heikom-
min tarttuvaa ja tiheydeltään pienempää kuin musta ZrO_2 -
30 kerros.

Nodulaarisen korroosioreaktion aiheuttama suuren-
tunut korroosionopeus lyhentää todennäköisesti putken vuo-
rauksen käyttöikää, ja tämä nodulaarinen korroosio vaikut-
taa haitallisesti myös reaktorin tehokkaaseen toimintaan.
30 Valkoinen ZrO_2 , joka on heikommin tarttuvaa, saattaa lohje-
ta tai kuoriutua irti putkesta reaktoriveteen. Jos nodu-
laarisen korroosion tuote ei lohkea pois, alenee toisaalta
lämmönsiirtoteho putken kautta veteen, kun nodulaarinen
korroosio etenee ja vähemmän tiheä valkoinen ZrO_2 peittää
35 putken kokonaan tai suurelta osin.

Todellisia reaktoriolosuhteita ei ole helppo toistaa normaalissa laboratoriotutkimuksessa, koska on epäkäytännöllistä käyttää säteilylähdettä reaktorissa esiintyvän säteilyvaikutuksen simuloimiseksi. Tietojen kerääminen todellisesta reaktorikäytöstä on lisäksi äärimmäisen aikaa-
5 vievä prosessi. Tästä syystä alan kirjallisuudessa ei esitetä mitään lopullisia todisteita, jotka selittäisivät täsmällisen mekanismin, joka johtaa nodulaariseen korroosioon. Tämä rajoittaa jossakin määrin kykyä varmistaa sitä, ovatko muut lejeeringit alttiita nodulaariselle korroosiolle, ennen kuin näytteitä näistä lejeeringeistä todella sijoitetaan reaktoreihin.

Laboratoriokokeet, jotka tehdään reaktorissa normaalisti esiintyvissä olosuhteissa (säteilyn puuttuessa)
15 suunnilleen lämpötilassa 300 °C ja paineessa 6900 kPa vedessä, eivät aiheuta nodulaarisen korroosiotuotteen muodostumista Zirkaloy-lejeeringeille, joka olisi samankaltaista kuin tuote, jota esiintyy Zirkaloy-lejeeringeillä joita on käytetty reaktorissa. Jos kuitenkin käytetään vesihöyryä ja nostetaan lämpötila korkeammaksi kuin 500 °C
20 ja paine arvoon 10300 kPa, voidaan laboratoriokokeissa muodostaa Zirkaloy-lejeeringeille nodulaarinen korroosiotuote, joka on samanlaista kuin reaktorikäytössä havaittava. Zirkaloy-lejeerinkinäytteet, joita karkaistetaan lämpötilassa 750 °C 48 tuntia, ovat erityisen alttiita nodulaariselle korroosiolle näissä koeolosuhteissa. Näillä karkaistuilla Zirkaloy-näytteillä tapahtuu suhteellisen vähän aikaa, ts 24 tuntia, kestävissä kokeissa nodulaarinen korroosio, joka on asteeltaan vertailukelpoinen todellisessa reaktorikäytössä tapahtuvaan Zirkaloy-putkivuorauksen korroosioon.
30 Tässä korkeammassa lämpötilassa ja paineessa saadaan aikaan simuloitu ydinreaktoriympäristö, joka antaa tutkijoille mahdollisuuden määrittää uusien lejeerinkien alttius nodulaariseen korroosioon. Näiden testien tuloksia voidaan yleisesti verrata tuloksiin, joita saadaan testattaessa Zirkaloy-näytteitä samoissa olosuhteissa.
35

Uuden lejeeringin, jota pidettäisiin Zirkaloy-lejeerinkien vaihtoehdoksi tai korvaajaksi soveltuvana, ei tule ainoastaan olla vähemmän altis nodulaariseen korroosioon kuin Zirkaloy-lejeeringit, vaan myös hyväksyttävien yhtenäisten korroosion nopeuksien tulisi säilyä riittävän käyttöiän takaamiseksi.

Tämän keksinnön tärkeimpänä päämääränä on siten saada aikaan ryhmä lejeerinkejä, joilla on parannetut korroosionkesto-ominaisuudet ydinreaktoriympäristössä.

Tämän keksinnön eräänä muuna tärkeänä päämääränä on saada aikaan ryhmä lejeerinkejä, joiden korroosiokesto-ominaisuudet eivät ole riippuvaisia huolellisesti säädetystä lämpökäsittelystä.

Keksinnön mukaiset zirkoniuimpohjaiset lejeeringit on määritelty oheistetuissa patenttivaatimuksissa 1 - 16. Eräs keksinnön mukainen lejeerinki sisältää oleellisina aineosinaan 0,5 - 2,0 p-% tinaa ja 0,5 - 1,0 p-% liukenevaa ainetta, joka muodostuu niobista, jonka osuus lejeeringissä on alle 0,5 p-%, ja ainetta joka on ryhmästä koostuen molybdeenistä, telluurista ja niiden seoksista loppuosan ollessa zirkoniumia ja satunnaisia epäpuhtauksia.

Eräissä edullisissa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista ja telluurista.

Eräissä edullisissa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista, jolloin niobin osuus on yli 0,5 p-%, molybdeenistä ja telluurista.

Eräissä edullisissa suoritusmuodoissa tinan osuus on noin 0,65 - 1,60 p-%.

Eräissä edullisissa suoritusmuodoissa tinan osuus on noin 1,5 p-%.

Eräissä edullisissa suoritusmuodoissa liukenevan aineen osuus on 0,6 p-%.

Eräissä edullisissa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu telluurista, ja liukenevan aineen osuus on 0,3 - 1,4 p-% lejeeringistä.

Eräässä edullisessa lisäsuoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,35 p-%, ja molybdeenistä, jonka osuus on 0,35 p-%.

5 Eräässä edullisessa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,4 p-%, ja telluurista, jonka osuus on 0,2 p-%.

Eräässä edullisessa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu molybdeenistä, jonka osuus on 0,4 p-%, ja telluurista, jonka osuus on 0,2 p-%.

10 Eräässä edullisessa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,2 p-%, molybdeenistä, jonka osuus on 0,2 p-%, ja telluurista, jonka osuus on 0,2 p-%.

15 Eräässä edullisessa suoritusmuodossa liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,3 p-%, molybdeenistä, jonka osuus on 0,15 p-%, ja telluurista, jonka osuus on 0,15 p-%.

Nämä lejeeringit voivat valinnaisesti sisältää 0,09 - 0,16 paino-% happea.

20 Näillä lejeeringeilla on parantunut kestävyys nodulaarista korroosiota vastaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa tehtävässä vesihöyrytestauksessa yhtenäisen korroosion etenemisnopeuden pysyessä hyväksyttävänä vesi- ja höyrytesteissä.

25 Keksinnön mukaiset lejeeringit ovat osoittautuneet riittävän kestäviksi yhtenäistä korroosiota vastaan, jotta niitä voidaan ajatella ydinreaktorikäyttöön, ja korroosionkesto on yleensä vertailukelpoinen Zirkaloy-lejeerinkien erinomaisen kestävyuden kanssa yhtenäistä korroosiota vastaan. Tämän keksinnön mukaisilla lejeeringeilla on myös
30 parantunut kestävyys nodulaarista korroosiota vastaan.

Tinaa on lisätty zirkoniumin ennen tätä keksintöä, kuten Zirkaloy ja muut tunnetut zirkonumpohjaiset lejeeringit osoittavat. Tinen läsnäolo, joka stabiloi Zr:n
35 α -muotoa, parantaa pääasiallisesti lejeeringin lujuutta,

vaikkakin Sn parantaa jossakin määrin kestävyyttä yhte-
näistä korroosiota vastaan. On määritetty, että Sn-pitoi-
suudet alle noin 0,5 p-% johtavat lejeerinkiin, jossa kor-
rosionopeus vedessä on hyväksyttävää suurempi. Lisäksi
5 suuremmat Sn-pitoisuudet kuin noin 2,0 p-% johtavat le-
jeerinkiin, jossa esiintyy hyväksyttävää suurempaa kiihty-
nyttä korroosiota laboratoriovesihöyrykokeissa. Tämän keks-
sinnön mukaisten lejeerinkien tinapitoisuus on noin 0,5 -
2,0 p-%, edullisesti noin 0,65 - 1,60 p-%, ja edullisim-
10 min ne sisältävät noin 1,5 p-% tinaa. Tämän keksinnön mu-
kaiset lejeeringit sisältävät lisäksi tiettyjä muita le-
jeerausalkuaineita, joita kutsutaan tässä yhteisnimityk-
sellä lejeeringin liukeneva osa. Tämän keksinnön mukaisten
lejeerinkien liukeneva osa eroaa Zirkaloy-lejeeringeissä
15 esiintyvistä lisälejeerausalkuaineista ja saa pääasialli-
sesti aikaan suhteellisen parantumisen kestävyudessa nodu-
laarista korroosiota vastaan. Nämä lejeeringit sisältävät
myös tavanomaisia epäpuhtauksia.

Tulisi huomata, että tämän keksinnön mukaiset le-
jeeringit sisältävät mahdollisesti myös noin 0,09 - 0,16
20 p-% happea. Useimmat kaupallista laatua olevat sienimäiset
zirkoniumlaadut, joita käytetään lejeerinkien valmistukses-
sa, kuten tämän keksinnön yhteydessä käytettävät, sisältä-
vät pieniä määriä happea, noin 800 - 1300 ppm. Joissakin
25 tapauksissa on toivottavaa suurentaa lejeeringin happipi-
toisuutta. Hapen lisääminen on eräs tapa suurentaa myötö-
rajaa huoneen lämpötilassa. Tämän keksinnön mukaisia le-
jeerinkejä voidaan siten valmistaa lisäten tai lisäämättä
happea, koska tällä on pieni tai mitätön vaikutus lejee-
30 rinkien korroosionkestoon. On olemassa muutamia parametre-
ja, jotka tulisi ottaa huomioon valittaessa lejeerausalku-
aineita Zr-pohjaisiin lejeerinkeihin, jotka ovat ehdolla
käytettäväksi polttoaineen vuoraukseen kiehutusreaktori-
käytössä. Alkuaineen termisen neutronin poikkileikkauksen
35 tulisi olla suhteellisen pieni, jotta fissioreaktion tuot-

teet pääsevät helposti kulkemaan polttoaineen vuorauksen läpi ja mahdollistetaan siten kiehutusreaktorin mahdollisimman tehokas toiminta. Materiaalin hinta tulisi ottaa huomioon, eikä se saa olla liian suuri. Myös se, miten helppoa tai vaikeaa on mainittuja alkuaineita ja zirkoniumia sisältävän lejeeringin valmistus, tulee ottaa huomioon. Lisäksi on toivottavaa, että alkuaine tai alkuaineet parantavat zirkoniumin korroosionkesto-ominaisuuksia todellisissa tai simuloituissa kiehutusreaktoriolosuhteissa.

Alkuaineen termisen neutronin poikkileikkaus on yleensä alkuaineen tunnettu ominaisuus, jos tätä koskaan on harkittu käytettäväksi ydinreaktorissa. Materiaalien hinta voidaan tarkistaa hintatiedoista tekemällä tarvittaessa ekstrapolointi. Tämän keksinnön mukaisten lejeeringien lejeerausmenetelmä on samanlainen kuin tavanomaiset zirkoniumin lejeerausmenetelmät, ja lejeerauksen helpous on siten kohtuullisesti ennustettavissa. Lejeeraus tehdään edullisesti valokaarisulattamalla zirkoniumharkko, joka sisältää sopivan määrän lejeerausalkuainetta suljetuna onttoon osaansa. Sulatetusta metallista valetaan sitten lejeeringiharkko, joka muokataan sitten lopullisiin muotoihin viimeistelymenetelmin.

Vaikeammin ennustettavissa oleva näistä parametreistä on yleensä se, parantaako lejeerausalkuaine korroosion kestoa.

Tämän keksinnön yhteydessä on havaittu, että zirkoniumpohjaiset lejeeringit, jotka sisältävät noin 0,5 - 2,0 p-% tinaa ja liukenevia osia, jotka sisältävät niobia, telluuria, molybdeeniä ja niiden seoksia, jolloin liukenevan osan osuus lejeeringistä on noin 0,3 - 1,4 p-%, toimivat oleellisesti paremmin kuin Zirkalov 2 kokeissa, joita tehdään nodulaarisen korroosin kestävyuden määrittämiseksi. Nämä lejeeringit toimivat hyvin myös testeissä yhteisen korroosion kestävyuden määrittämiseksi. Sen lisäksi, että nämä alkuaineet, niobi, telluuri ja molybdeeni,

parantavat kestävyyttä nodularista korroosiota vastaan, niillä on muita edellä mainittuja toivottuja piirteitä.

Tämän keksinnön mukaisista lejeeringeistä on testattu kestävyys sekä yhtenäistä korroosiota vastaan että nodulaarista korroosiota vastaan. Nämä testit ovat osoittaneet, että dramaattinen pieneneminen alttiudessa nodulaariseen korroosioon voidaan saavuttaa lejeeringissä, joka on suhteellisen epäherkkä lämpökäsittelylle, säilyttäen samalla Zirkaloy 2-lejeeringin kestävyys yhtenäistä korroosiota vastaan suurin piirtein ennallaan.

Liukenevan osan muodostavat lejeerausalkuaineet osoittautuvat tehokkaimmiksi näissä lejeeringeissä liukenevan aineen kokonaispitoisuuden ollessa noin 0,6 - 0,7 p-% lejeeringistä. On testattu liukenevan aineen pitoisuuksia 0,3 p-%:sta 1,4 p-%:iin, ja niillä on osoitettu olevan Zirkaloy 2:ta parempi kestävyys nodulaarista korroosiota vastaan.

Suurimmassa osassa testatuista lejeeringeistä liukenevan aineen kokonaispitoisuus on alueella 0,5 - 1,0 p-%. On myös testattu lejeerinkejä, jotka sisältävät teluuria ainoana liukenevana aineena, jonka pitoisuus on 0,3 - 1,4 p-%, ja saatu erinomaisia tuloksia.

Taulukossa 1 luetellaan muutamia esimerkkejä tämän keksinnön mukaisista lejeeringeistä; taulukon lopussa olevat kolme ainetta ovat Zirkaloy 2-lejeerinkejä, jotka ovat kolmessa erilaisessa lämpökäsitellyssä tilassa. Nämä lejeeringit testattiin vedessä, joka sisälsi 8 ppm happea, lämpötilassa 288 °C ja paineessa 10300 kPa, siis olosuhteissa, jotka vastaavat reaktorin käyttölämpötilaa ja -painetta (säteilylähde puuttuu), kestävyuden yhtenäistä korroosiota vastaan arvioimiseksi.

Tässä taulukossa esitetyistä tuloksista on havaittavissa, että testatuilla keksinnön mukaisilla lejeeringeillä on erinomainen kestävyys yhtenäistä korroosiota vastaan; korroosionopeudet ovat useimmissa tapauksissa

vertailukelpoisia Zirkaloy 2-näytteiden vastaavien arvojen kanssa. Yhdessä näissä olosuhteissa testatuista näytteistä ei havaittu mitään merkkejä nodulaarisen korroosion tuotteiden muodostumisesta.

5 Taulukossa 2 esitetään tulokset testeistä, jotka tehtiin tämän keksinnön mukaisten lejeerinkien modulaarisen korroosioalttiuden määrittämiseksi. Käytetyt testiolosuhteet (vesihöyry lämpötilassa 510 °C, paine 10300 kPa) olivat sellaiset, joissa tapahtuu laboratorio-olosuhteissa Zirkaloy-lejeerinkien nodulaarisen korroosion tuotteen muodostumista, joka on samanlaista kuin mitä Zirkaloylla esiintyy reaktorikäytön jälkeen. Vertailun vuoksi mainittakoon, että karkaistun Zirkaloy'n painonlisäykset (ei esitetä taulukossa) samoissa testiolosuhteissa on suuruusluokkaa muutamia tuhansia milligrammoja neliödesimetriä kohden.

Tämän keksinnön mukaiset lejeeringit testattiin erilaisissa lämpökäsittelyn jälkeisissä tiloissa. Taulukossa 2 esitetyt tulokset viittaavat myös siihen, että nämä lejeeringit ovat suhteellisen epäherkkiä näytteen lämpökäsittelytilalle. Jotkut koostumukset testattiin käyttämällä kylmävalssatun levyn muodossa olevia näytteitä sekä karkaistuna että karkaisemattomina. Joitakin koostumuksia testattiin "valamisen jälkeisessä" muodossa sekä jälkeenpäin karkaistuna että karkaisemattomina. Muutamia koostumuksia testattiin pelkän karkaisun jälkeen. Karkaisu lämpötilassa 750 °C 48 tuntia, joka tehtiin kaikille tämän keksinnön mukaisille testatuille lejeeringeille, on lämpökäsittely, joka poistaa Zirkaloy 2:sta kestävyden nodulaarista korroosiota vastaan laboratoriovesihöyrykokeissa.

Kaikki taulukossa 2 esitetyt painonlisäykset ovat paljon parempia kuin tulokset, joita saatiin testattaessa herkistettyä (karkaistua) Zirkaloy-lejeerinkiä. Useimmilla keksinnön mukaisilla lejeeringeillä painonlisäys oli alle 100 mg/dm²; loppuilla näytteillä painonlisäykset olivat suu-

ruusluokkaa 100 tai 200 mg/dm². Kuten edellä mainittiin, herkistettyjen Zirkaloy-näytteiden, jotka testattiin samaa testausaikaa ja samoja olosuhteita käyttäen, painonlisäykset ovat suuruusluokkaa muutamia tuhansia milligrammoja neliödesimetriä kohden.

Tulisi huomata, että testattu lejeerinki, joka sisältää 1,4 p-% telluuria, ei sisältänyt tinaa, jota tämän keksinnön mukaisten lejeerinkien ilmoitetaan sisältävän 0,5 - 2,0 p-%. Tinen läsnäololla lienee pieni vaikutus kestävyteen nodulaarista korroosiota vastaan pitoisuutena 0,5 - 2,0 p-%, joka vallitsee keksinnön mukaisissa lejeeringeissä. Siksi lejeerinki, joka on samanlainen kuin testattu ja sisältää 1,4 p-% telluuria ja lisäksi 0,5 - 2,0 p-% tinaa loppuosan ollessa zirkoniumia, toimisi samalla tai hyvin samankaltaisella tavalla kuin taulukoissa 1 ja 2 esitetty Zr-1,4-Te-lejeerinki.

Sen lisäksi, että keksinnön mukaisten lejeerinkien painonlisäykset olivat pienentyneitä, yhdessä näistä lejeeringeistä ei esiintynyt merkkejä nodulaarisen korroosion tuotteen muodostumisesta. Näillä lejeeringeillä on testiolosuhteissa selvästi parantunut kestävyys nodulaarista korroosiota vastaan.

Taulukko 1

Oksidin kasvu/painon lisäys vedessä lämpötilassa
288°C, paineessa 10300 kPa happipitoisuuden olles-
sa 8 ppm

5	Lejeeringin koostumus ^a	Painon lisäys (mg/dm ²)	
		1000 tuntia	1700 tuntia
10	Zr-1.51Sn-0.38Nb-0.19Mo	13,8	14,0
	Zr-1.56Sn-0.38Te-0.21Nb	9,5	10,3
	Zr-1.53Sn-0.22Te-0.39Nb	11,3	12,0
	Zr-1.57Sn-0.16Te-0.26Nb-0.15Mo	13,3	10,8
	Zr-1.55Sn-0.2Te-0.2Nb-0.18Mo	11,7	12,5
	Zr-1.60Sn-0.58Te	9,7	11,5
	Zr-1.16Sn-0.72Te	9,8	11,0
	Zr-1.13Sn-0.60Te	10,5	12,5
	Zr-1.65Sn-0.68Te	10,0	12,0
	Zr-1.54Sn-0.69Te	12,5	20,8
15	Zr-1.50Sn-0.29Nb-0.28Mo	15,3	19,0
	Zr-1.50Sn-0.5Mo	13,5	16,8
	Zr-1.49Sn-0.34Nb-0.32Mo	11,0	13,6
	Zr-1.5Sn-0.5Nb-0.5Mo	21,8	50,0
	Zr-1.0Sn-0.5Nb-0.5Mo	21,2	40,0
	Zr-1.5Sn-0.5Nb-0.5Mo	16,8	33,0
	Zr-1.4Te	18,0	33,8
20	Zr-1.3Sn-0.6Te	4.3	b
	Z2 (zircaloy 2, poikittaisvalssattu kaupallinen levy)	11,0	13,2
	Z2 w/750°C/16 t karkaisu	11,0	15,0
	Z2 w/β-karkaisu 15,0 17,0	15,0	17,0

25 (a) Koostumukset ilmoitettu paino-
prosentteina

(b) Testiä ei viety loppuun.

Taulukko 2

Painonlisäys höyrykäsittelyn jälkeen (510°C,
10300 kPa, 24 tuntia)

Lejeeringin koostumus (1)	Painonlisäys (mg/dm ²) Kylmävalssattu 2,5 mm (0,1") levy w/750°C/48 t No HT ²	Valettuna w/750°C/48 t karkaisu No HT ²	karkaisu	
Zr-1.51Sn-0.38Nb-0.19Mo	44	61	*	*
Zr-1.56Sn-0.38Te-0.21Nb	69	58	*	*
Zr-1.53Sn-0.22Te-0.39Nb	47	49	*	*
Zr-1.57Sn-0.16Te-0.29Nb-0.15Mo	48	58	*	*
Zr-1.55Sn-0.2Te-0.2Nb-0.18Mo	60	64	*	*
Zr-1.60Sn-0.58Te	111	107	*	*
Zr-1.16Sn-0.72Te	94	88	*	*
Zr-1.13Sn-0.60Te	88	90	*	*
Zr-0.65Sn-0.68Te	99	95	*	*
Zr-1.54Sn-0.69Te	*	83	*	*
Zr-1.5Sn-0.29 Nb-0.28Mo	*	70	*	*
Zr-1.5Sn-0.5Mo	*	68	*	*
Zr-1.49Sn-0.34Nb-0.32Mo	42/43	61/57	*	*
Zr-1.5Sn-0.2Nb-0.4Mo	52	70	*	*
Zr-1.5Sn-0.2Te-0.4Mo	85	70	*	*
Zr-1.5Sn-0.4Te-0.2Mo	70	68	*	*
Zr-1.5Sn-0.3Te-0.15Nb-0.15Mo	65	67	*	*
Zr-1.5Sn-0.3Mo-0.15Te-0.15-Nb	65	63	*	*
Zr-1.0Sn-0.30Te	*	*	214	117
Zr-1.5Sn-0.30Te	*	*	260	107
Zr-0.5Sn-0.50Te	*	*	144	88
Zr-1.3Sn-0.60Te	45	42	*	*
Zr-1.5Sn-1.00Te	*	*	100	156
Zr-1.4Te	*	*	*	74
Zr-2.0Sn-0.30Nb-0.30Mo	*	*	*	102
Zr-0.5Sn-0.50Nb-0.50Mo	*	*	*	62
Zr-1.0Sn-0.50Nb-0.50Mo	*	*	*	79
Zr-1.5Sn-0.50Nb-0.50Mo	*	*	*	108

1. Koostumukset ilmoitetaan painoprosentteina
 2. No HT - Ei myöhempää lämpökäsittelyä
- * = Ei testattu

Vaikka tässä ei ole kuvattu muita tämän keksinnön muunnoksia ja variaatioita, joita voidaan käyttää poikkeamatta keksinnön piiristä, on tarkoitus, että keksinnön piiriin kuuluvat kaikki muunnokset ja variaatiot, jotka
5 voidaan katsoa seuraavien patenttivaatimusten kattamiksi.

Patenttivaatimukset

1. Korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää 0,5 - 2,0 p-% tinaa, 0,5 - 1,0 p-
5 % liukenevaa ainetta, joka koostuu molybdeenistä ja tel-
luurista sekä valinnaisesti 0,09 - 0,16 p-% happea loppu-
osan ollessa zirkoniumia ja satunnaisia epäpuhtauksia.

2. Korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää 0,5 - 2, 0 p-% tinaa, 0,5 - 1,0 p-
10 % liukenevaa ainetta, joka muodostuu niobista, jonka osuus
on alle 0,5 p-% lejeeringistä, ja ainetta, joka on ryhmäs-
tä koostuen molybdeenistä, telluurista ja niiden seoksis-
ta, sekä valinnaisesti 0,09 - 0,16 p-% happea ja satunnai-
sia epäpuhtauksia loppuosan ollessa zirkoniumia.

3. Korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää 0,5 - 2,0 p-% tinaa, 0,5 - 1,0 p-
15 % liukenevaa ainetta, joka koostuu niobista ja telluuris-
ta, sekä valinnaisesti 0,09 - 0,16 p-% happea loppuosan
ollessa zirkoniumia ja satunnaisia epäpuhtauksia.

4. Korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää 0,5 - 2,0 p-% tinaa, 0,6 - 1,0
20 p-% liukenevaa ainetta, joka koostuu niobista, molybdee-
nistä ja telluurista, jolloin niobin määrä on ainakin 0,5
paino-%, sekä valinnaisesti 0,09 - 0,16 p-% happea loppu-
: 25 osan ollessa zirkoniumia ja satunnaisia epäpuhtauksia.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1 - 4 mu-
kainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u sii-
tä, että liukenevan aineen osuus on 0,6 p-%.

6. Patenttivaatimuksien 1 - 5 mukainen korroosion-
30 kestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että tinan
osuus on alueella 0,65 - 1,60 p-%.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen korroosionkestävä
lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että tinan osuus on
1,5 p-%.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen korroosionkestävä
35 lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine

koostuu molybdeenin ja telluurin seoksesta, jolloin molybdeenin osuus on 0,4 p-% ja telluurin osuus 0,2 p-%.

5 9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine muodostuu niobista ja molybdeenistä, jolloin niobin osuus on 0,4 p-% ja molybdeenin osuus on 0,2 p-%.

10 10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,2 p-% , molybdeenistä, jonka osuus on 0,2 p-%, ja telluurista, jonka osuus on 0,2 p-%.

15 11. Patenttivaatimuksen 5 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,3 p-%, molybdeenistä, jonka osuus on 0,15 p-% ja telluurista, jonka osuus on 0,15 p-%.

20 12. Patenttivaatimuksen 2 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine muodostuu niobista, jonka osuus on 0,35 p-% ja molybdeenistä, jonka osuus 0,35 p-%.

13. Patenttivaatimuksen 5 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukeneva aine koostuu niobista, jonka osuus on 0,4 p-% ja telluurista, jonka osuus on 0,2 p-%.

25 14. Korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 2,0 p-% tinaa ja 0,3 - 1,4 p-% liukenevaa ainetta, joka koostuu telluurista, sekä valinnaisesti 0,09 - 0,16 p-% happea, loppuosan ollessa zirkoniumia ja satunnaisia epäpuhtauksia.

30 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että tinan osuus on alueella 0,65 - 1,60 p-%.

35 16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen korroosionkestävä lejeerinki, t u n n e t t u siitä, että liukenevan aineen osuus on alueella 0,3 - 1,0 p-%.

Patentkrav

1. Korrosionsbeständig legering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 5 0,5 - 1,0 vikt-% löst material som utgörs av molybden och tellurium, samt valbart 0,09 - 0,16 vikt-% syre, varvid resten är zirkonium och sporadiska orenheter.

2. Korrosionsbeständig legering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 10 0,5 - 1,0 vikt-% löst material som består av niob, vars andel i legeringen är under 0,5 vikt-%, och ämne som är ur gruppen bestående av molybden, tellurium och blandningar av dessa, samt valbart 0,09 - 0,16 vikt-% syre, varvid resten är zirkonium och sporadiska orenheter.

3. Korrosionsbeständig legering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 15 0,5 - 1,0 vikt-% löst material som utgörs av niob och tellurium, samt valbart 0,09 - 0,16 vikt-% syre, varvid resten är zirkonium och sporadiska orenheter.

4. Korrosionsbeständig legering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 20 0,6 - 1,0 vikt-% löst material som utgörs av niob, molybden och tellurium, varvid mängden niob är minst 0,5 vikt-%, samt valbart 0,09 - 0,16 vikt-% syre, varvid resten är zirkonium och sporadiska orenheter. 25

5. Korrosionsbeständig legering enligt något av de föregående patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden löst material är 0,6 vikt-%.

6. Korrosionsbeständig legering enligt patentkraven 30 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden tenn är i området 0,65 - 1,60 vikt-%.

7. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden tenn är 1,5 vikt-%.

8. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 35 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet

utgörs av en blandning av molybden och tellurium, varvid mängden molybden är 0,4 vikt-% och mängden tellurium är 0,2 vikt-%.

5 9. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet består av niob och molybden, varvid mängden niob är 0,4 vikt-% och mängden molybden är 0,2 vikt-%.

10 10. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet utgörs av niob vars andel är 0,2 vikt-%, molybden, vars andel är 0,2 vikt-% och tellurium, vars andel är 0,2 vikt-%.

15 11. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet utgörs av niob vars andel är 0,3 vikt-%, molybden, vars andel är 0,15 vikt-% och tellurium, vars andel är 0,15 vikt-%.

20 12. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet består av niob vars andel är 0,35 vikt-% och molybden, vars andel är 0,35 vikt-%.

25 13. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lösa materialet utgörs av niob vars andel är 0,4 vikt-% och tellurium, vars andel är 0,2 vikt-%.

30 14. Korrosionsbeständig legering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,0 vikt-% tenn, 0,3 - 1,4 vikt-% löst material som utgörs av tellurium, samt valbart 0,09 - 0,16 vikt-% syre, varvid resten är zirkonium och sporadiska orenheter.

15. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden tenn är i området 0,65 - 1,60 vikt-%.

35 16. Korrosionsbeständig legering enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden löst material är i området 0,3 - 1,0 vikt-%.