(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C22C 16/00

(45) 공고일자 1999년07월15일
(11) 등록번호 10-0209177
(24) 등록일자 1999년04월20일

(21) 출원번호 10-1995-0705507
(22) 출원일자 1995년12월06일
번역문제출일자 1995년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US 93/11596
(86) 국제출원일자 1993년12월02일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 말라위 수단
EA EURASIAN특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아
EP 유럽특허 : 핀랜드
OA OAPI특허 : 코트디브와르
국내특허 : 기네 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체크 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 네덜란드령안틸레스 라트비아

(65) 공개번호 특1996-0702870
(43) 공개일자 1996년05월23일
(87) 국제공개번호 WO 95/00672
(87) 국제공개일자 1995년01월05일

(30) 우선권주장 77936 1993년06월18일 미국(US)

(73) 특허권자 컴버스천 엔지니어링 인코포레이티드 뮬홀란드 죤 에이취
미국 콘넥티컷 06095 윈저 데이 힐 로드 2000
(72) 발명자 애난드 엠.가더
미국 코넥티컷 06092 웨스트 심스버리 서우드 레인 2
(74) 대리인 이병호

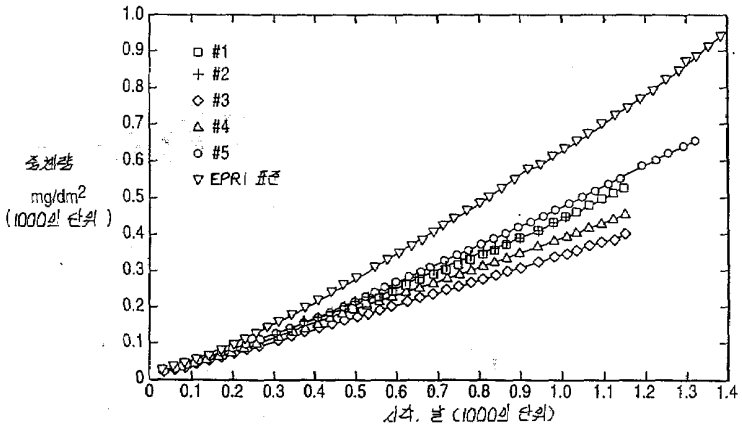
심사관 : 박기학

(54) 주석, 질소 및 니오브 첨가제를 갖는 지르코늄 합금

요약

본 발명의 합금은 주석, 질소 및 니오브의 제어된 양을 특징으로 하고, 0 이상 내지 1.50wt.%, 양호하게는 0.6wt.%의 주석(Sn)을 포함한다. 또한 상기 합금은 0 이상 내지 0.24wt.%, 양호하게는 0.12wt.%의 철(Fe), 0 이상 내지 0.15w.%, 양호하게는 0.10wt.%의 크롬(Cr), 0 이상 내지 2300ppm의 질소(N), 0 이상 내지 100ppm, 양호하게는 100ppm의 실리콘, 0 이상 내지 1600ppm까지, 양호하게는 1200ppm의 산소(O), 0 초과 내지 0.5wt.%의 니오브(Nb) 및 잔부의 지르코늄을 포함한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

주석, 질소 및 니오브 첨가제를 갖는 지르코늄 합금

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 경수로(light water nuclear reactor:LWR) 코어 구성 부품(core structural component) 및 연

료 피복재(fuel cladding)에 사용하기 위한 합금에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 방사후 우수한 내식성(corrosion resistance)과 기계적 특성을 나타내는 지르코늄 합금(zirconium alloy)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 특정 범위내에서 그 합금 조성물(composition)을 제어하므로써 향상된 내식성과 기계적 특성을 갖는 지르코늄 합금에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 주석(tin; Sn), 질소(nitrogen; N) 및 니오브(niobium; Nb) 첨가제(daddition)의 레벨을 특정 범위내로 제어하고, 또한 가압수형 원자로(PWR)에 적합한 지르코늄 합금에 관한 것이다.

[종래 기술의 설명]

지르코늄 합금은 저중성자 단면, 고압/고온 증기와 물에 저항하는 양호한 내식성, 양호한 기계적 강도 및 제조성 때문에 연료봉 피복재, 가이드 또는 팀블(thimble) 튜브, 그리드 스트립(grid strips), 인스투루먼트(instrument) 튜브등과 같은 원자로의 연료 조립체 구성 부품에 사용된다. 특히, 지르콜로이-2 및 지르콜로이-4(zircaloy-4)와 같이 일반적으로 공지된 지르코늄 합금은 열적 중성자를 위해 비교적 작은 포착(capture) 단면 때문에 경수로에 사용되고 있다. 0.5 내지 2.0wt.%(percent by weight; 중량부) 니오브의 첨가제와 원자로 코어에서 내식성을 위해 이들 지르코늄 합금에 대한 제3합금 원소(element)중 2.5%까지의 첨가제는 대략 800Å(angstrom) 이하의 균질하게 지급된 미세한 침전물(precipitate)의 미세 구조(microstructure)를 제조하는 기술의 일부로서 미국특허 제4,649,023호에 제시되어 있다. 제3합금 원소는 철, 크롬, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 니켈 및 텅스텐과 같은 구성물이다.

펠렛-피복재 상호작용(pellet-clad interaction:PCI) 저항성은 지르코늄~2.5w/o 니오브를 구비하는 지르코늄계 합금을 사용하는 미국특허 제4,676,153호 및 제4,664,831호에 제시되어 있다. 또한, 후자의 기술은 대략 1.0 내지 3.0 w/o Nb를 함유하는 Zr-Nb로 참조된다. 상기 특허에서, 산소는 상기 합금중 대략 350ppm 이하 존재한다.

미국 특허 제4,648,912호에는 레이저 비임을 갖는 바디(body)의 표면을 고속 주사하므로써 알파(alpha) 지르코늄 합금 바디의 고온 내식성을 향상시키는 기술이 기재되어 있다. 처리된 상기 합금은 지르코늄-니오브 합금을 포함한다. 따라서, 경수로에 사용하기 위한 지르코늄 합금에 대한 니오브 첨가제는 수변(waterside) 부식으로부터 수소 흡수(uptake)를 감소시키고, 합금 원소 방사 결점 합성물(complex)을 안정화시키며, 방사 손상의 어닐링(annealing)에 더 저항하는 합금을 제조할 수 있는 것이 종래 기술 문헌의 각종 보고서에 공지되어 있다. 또한, 니오브는 방사된 지르코늄 합금의 가공 경화도(hardenability)를 향상시키거나 1% 레벨 이상의 니오브 첨가제는 기계적 특성의 또다른 이점으로 초래되지 않는 것이 또한 보고서에 보고되어 있다.

향상된 연성(ductile) 방사 지르코늄 합금은 본 출원인의 발명자에게 허여된 미국 특허 제4,879,093호에 기술되어 있다. 이 합금은 핵분열(fission) 가스의 방출에 저항하고 소비된 연료를 안전하게 취급하기 위해 요구되는 합금 연성의 손실을 최소화하는 안정화된 미세 구조를 갖는다. 상기 합금은 최적 금속간 침전물 평균 입자 치수 때문에 가압수형 원자로(PWR)와 비등수형 원자로(BWR) 양자에서 적합한 내식성을 유지한다. 상기 제4,879,093호 특허의 합금은 필요하다면 0.6wt.%까지 측정 가능한 양의 니오브를 갖는 상기 특허의 표 1에 도시된 특징을 갖는 알파상(alpha phase) 지르코늄-주석-니오브 또는 알파상 지르코늄-주석-몰리브덴 합금에 의거한다. 필요하다면, 몰리브덴은 0.1wt.%까지 측정가능한 양의 범위내에 있다. 지르코늄-주석 시스템은 지르콜로이로 공지되어 있고, 통상적으로 지르콜로이-4는 0.18 내지 0.24wt.%의 철, 0.07 내지 0.13wt.%의 크롬, 1000 내지 1600ppm이 산소, 1.2 내지 1.7wt.%의 주석 및 잔부의 지르코늄을 또한 갖는다.

미국 특허 제4,992,240호에는 0.4 내지 1.2%의 주석, 0.2 내지 0.4%의 철, 0.1 내지 0.6%의 크롬, 0.5% 이하의 니오브 및 잔부의 지르코늄의 중량부를 함유하는 다른 지르코늄 합금이 기술되어 있고, 상기 주석, 철 및 크롬의 합계 중량 비율은 0.9 내지 1.5% 정도이다. 상기 제4,992,240호 특허의 제4도에 따른 산소는 대략 1770ppm 내지 1840ppm이다. 니오브는 명백히 선택적이고, 실리콘은 기술되어 있지 않다.

원자핵 산업의 최근 경향은 열 효율을 증가시키기 위해 보다 높은 냉매 온도 쪽으로 그리고 연료 활용성을 증가시키기 위해 보다 높은 연료 방출 연소율쪽으로의 이동을 포함한다. 보다 높은 냉매 온도와 방출 연소율 양자는 지르코늄 합금의 수소 흡수와 원자로 내부 부식성을 증가시키는 경향이 있다. 중성자 영향과 동시에 수소 픽업(pickup)의 고레벨은 지르코늄 합금의 연성을 저하시킨다. 이들을 더 요구하는 서비스 조건에 대해, 지르코늄의 내식성과 방사 연성을 향상시키는 것이 필요하다.

따라서, 종래 기술의 계속된 문제점은 방사후보다 높은 연성, 처리과정과 무관한 양호한 내식성, 감소된 수소 흡수, 정적 강도와 크리프(creep) 강도 등과 같은 양호한 기계적 특성 및 양호한 제조성을 갖는 지르코늄 합금을 개발하는데 있다.

종래 기술의 다른 문제점은 원자로의 연료 조립체 구성 부품에 사용되는 지르코늄 합금의 내식성과 방사 연성을 향상시키는데 있다.

종래 기술의 또다른 문제는 기계적 특성 요구 조건과 고려할만한 제조성을 절출함 없이 향상된 내식성을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는데 있다.

본 발명의 이들 및 다른 목적과 목표는 하기 본 발명의 설명으로 부터 명백하게 된다.

[발명의 요약]

따라서, 본 발명의 목적은 향상된 내식성을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 만족스러운 기계적 특성을 유지하는 동안 향상된 내식성과 향상된 방사 연성을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 지르코늄-주석 합금에 대한 질소의 제어된 양의 첨가에 의해 향상된 내식성과 방사 연성을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 질소와 니오브 첨가제에 의해 수행된 지르코늄 합금중 주석 함량을 저하시키므

로써 향상된 내식성과 방사 연성을 위한 소정 합금 조성물을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명은 상기 합금중 주석 함량의 저하가 그 내식성을 향상시키는 것을 나타내는 지르콜로이-4의 PWR 내부 및 원자로 외부 오토클레이브(autoclave) 부식 데이타의 양자 모두의 분석에 의거하고 있다. 이러한 관찰은 주석 이온이 산화물층에 첨가될 때 지르코늄 산화물층을 통과하는 증가된 산소 확산율에 기인한 것이다. 산화물상(oxide phase)에서 Sn^{3+} 이온에 의한 Sn^{4+} 이온의 치환이 산화물에서 음이온 베이컨시(vacancy) 농도를 증가시키는 것을 제시하고, 이에 의해 산화율이 증가한다(1, 2). 질소가 Zr-Sn 합금에 첨가되면, (불순물 레벨 이상의) N^{3-}와 Sn^{3+} 이온은 음이온 베이컨시를 갖는 합성물을 형성하는 것에 의해 음이온 베이컨시의 이동성이 감소된다. 이러한 이동성의 감소는 상기 합금의 내식성을 증가시키는 것으로 기대된다(1, 2). N 및 Sn 양자의 각 첨가제가 지르코늄 합금의 내식성에 손상을 입힐지라도, 상기 양 원소의 조합된 첨가제는 내식성에 대한 각 원소의 유해한 결과를 나타내지 않는다.

상기 합금 조성물의 최적합화(이하에서 구체화된 범위내)는 하기와 같이 진행된다. 주석 레벨(level)은 정적 강도와 크리프 강도 등과 같은 기계적 특성 요구 조건에 따라 설정된다. 그런 다음 질소 첨가제 레벨은 질소의 다른 첨가제와 제조성에 따라 선택된 Sn 레벨의 Zr-Sn 합금으로 360℃에서 장기간의 오토클레이브 물 부식 시험의 평가에 의거하여 결정된다. 지르코늄 합금에서 질소의 용해성이 하기에서 제시된 질소 레벨에 의해 충분하기 때문에(3), 새로운 침전물은 상기 합금에 형성되는 것이 기대되지 않는다. 따라서, 기계적 특성에 N 첨가제의 역효과는 예상되지 않는다. 그 이유는 니오브 첨가제가 합금의 방사 연성을 향상시키고 수소 흡수를 감소시키기 때문이다(4, 5). 철과 실리콘은 내식성을 향상시키기 위해 첨가되고 산소는 강한 내구성으로 첨가된다. 따라서, Zr-Sn 합금에 대한(불순물 레벨 이상의) 질소의 첨가제는 본 발명의 주특징이다. 다른 합금 원소의 특정 레벨을 선택하기 위한 이유가 하기에 기술되고, 본 발명에 따른 합금의 조성물이 표 5에 도시된다.

따라서, 본 발명에 따른 합금은 0 초과 내지 대략 1.50wt.%, 양호하게는 0.6wt.%의 주석(Sn)을 구비한다. 또한, 상기 합금은 0 이상 내지 대략 0.24wt.%, 양호하게는 0.12wt.%의 철(Fe), 0 이상 내지 대략 0.15wt.%, 양호하게는 0.10wt.%의 크롬(Cr), 80 이상 내지 대략 2300ppm 질소(N), 0 이상 내지 대략 100ppm까지 양호하게는 대략 100ppm의 실리콘(Si), 0 초과 내지 대략 1600ppm 양호하게는 1200ppm의 산소(O), 0 초과 내지 대략 0.5wt.%, 양호하게는 0.45wt.%의 니오브(Nb) 및 잔부의 지르코늄을 갖는다.

본 발명의 이들 및 다른 특징이 하기에 상세히 설명된다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 여러가지 지르콜로이-4 튜브 변형에 의한 오토클레이브 시험 노출 시간의 기능인 부식 중체량의 그래프.

제2도는 PWR-A에서 방사된 연료봉에 의한 연료봉 평균 연소율의 기능인 지르콜로이-4 피복재에서 최대 산화물 두께(측정 및 예측)를 도시한 그래프.

제3도는 PWR-B에서 방사된 연료봉에 의한 연료봉 평균 연소율의 기능인 지르콜로이-4 피복재에서 최대 산화물 두께(측정 및 예측)를 도시한 그래프.

제4도는 고 Sn 곡선과 비교된 지르콜로이-4 변형에 의한 연료봉 평균 연소율의 기능인 측정된 최대 피복재 산화물 두께를 도시한 그래프.

[발명의 상세한 설명]

[지르콜로이-4 특성]

지르콜로이-4(Zircaloy-4)의 PWR 내부 및 원자로 외부 오토클레이브(autoclave) 부식 데이타 양자 모두의 최근 분석은 합금중에서 주석 함량의 저하가 내식성(corrosion resistance)을 향상시키는 것을 나타낸다는 것이 상기에 기술되어 있다. 원자로 적용(ASTM B350-91)용 지르코늄과 지르코늄 합금 잉곳(Ingot)을 위해 ASTM 표준 명세서에서 지르코늄-주석 합금 등급 UNS 넘버 R60804로 구체화된 조성물 한계를 갖는 지르콜로이-4는 가압수형(PWR) 연료 조립체를 위한 피복재(cladding) 및 구성 재료로 통상 사용되어 왔다. 우라늄 활용성을 향상시키고 핵 연료 순환 비용을 절감하기 위해, 1970년대 후반 이후로 PWR 연료 조립체의 방출 연소율(burnup)을 증가시키기 위한 연구가 계속되고 있다. 지르콜로이-4 피복재의 부식 성능은 특히 고 냉매 온도의 원자로에서 보다 높은 연소 작동의 경우에는 수명 한계 현상이 초기부터 인식되어 왔다. 상기 실현에 대해, 연료봉 피복재의 부식 성능을 향상시키기 위한 연구가 여러 보고자에 의해 취해졌다.

이와 관련한 하나의 노력은 ASTM 특정 범위내로 상기 조성물을 제어하므로써 지르콜로이-4의 내식성을 향상시키고 또한 특정 원자로 내부 환경에 의한 열기계적 처리 공정을 최적합화시키는 것이다. ASTM B-350 명세서의 조성물 제어 카테고리에서, 지르코늄계 합금의 용이한 개발의 주기로부터 지르코늄 주석 이원 합금의 내식성이 증가하는 주석 함량에 대해 감소되는 것이 공지되어 왔기 때문에 주석 함량의 효과에 관련된 연구가 주목되고 있다. 그러나, 주석의 최소 레벨은 상기 주기의 지르콜로이-4 잉곳 제조시 사용되는 스펀지 지르코늄에 보통 종재하는 질소와 다른 불순물의 유독한 영향을 상쇄시키는 것이 지르콜로이-4에서 필요하다는 것을 알았다. 반대로, 현대 상업적 지르콜로이-4 잉곳의 질소 함량이 감소하고, 결과로 지르콜로이-4의 주석 함량을 다시 최적합화시키므로써 내식성을 향상시키기 위한 기회가 존재한다. 몇몇 연구자는 주석 함량 변화의 영향으로 오토클레이브 시험 결과를 보고했고 상기 데이타는 주석 함량의 감소로 저중체량의 예측 경향을 증명한다. 제한된 데이타는 또한 최근에 원자로에서 상기 경향을 입증하기 위해 이용가능하게 된다. 그러나, 중체량(weight gain)과 수소 흡수의 동반성 오토클레이브 시험 결과를 포함하는 데이타의 상세한 설명은 원자로 내부 부식시 주석 함량 영향의 정량 평가를 이루기 위해선 이용할 수 없고, 고온 PWR 환경에서 지르콜로이-4의 균일한 내식성에서 주석의 영향에 의한 메카니즘에 통찰력을 제공하기 위해서도 이용할 수 없다.

상술한 바와 같이, 원자로 내부 피복재 산화물 두께 데이타(두개의 PWR에서 방사된 연료 조립체로부터의

연료봉에서 측정됨, 이하 원자로 A 및 B로 참조함)는 주석 함량의 세 가지 범위 즉, 1.50 내지 1.58wt.%, 1.44 내지 1.5wt.%, 1.32 내지 1.44wt.%를 갖는 지르콜로이-4 피복재에 의해 나타난다. 또한, 피복재 튜브는 동일 명세서로 제조된다. 이들 주석 농도 범위는 고 주석, 중간 주석 및 저 주석으로 각각 참조된다. 고 주석 함량이 80년대 중반 이전에 산업 표준인 반면에, 저주석 함량이 현재 산업 표준이다. 또한, 피복재 제조 어닐링 파라메터에서 변화를 갖는 한정된 수의 연료봉은 원자로 A에서 연구된다. 200 연료봉 이상의 측정으로부터 대표적인 산화물 두께 데이타가 여기에 보고되어 있다. 이들 데이타는 6 내지 49GWd/MTU의 축방향 연료봉 평균 연소율 범위를 커버하고 3 내지 113미크론(㎛) 정도의 원주 방향 평균 산화물 두께를 최대로 한다. 장기간 동안 350℃(663° K) 물 오트클레이브 부식 데이타와 후 부식 데이타 시험 수소 농도 측정이 나타난다. 오토클레이브 데이타는 오토클레이브 중체량(autoclave weight gain)과 PWR 내부 산화물 두께간의 관계를 평가하고 수소 픽업 분율시 주석 함량의 영향을 평가하기 위해 사용된다. 원자로 내부 산화물 두께 데이타는 상술된 동력 처리와 열적 유압 환경을 고려하여 여기서 ESCORE로 참조되고 EPRI 정상 상태 코어 재부하 평가기 코드로 참조되는 연료봉 피복재 부식 모델에 의해 분석된다. 피복재 부식 모델에 대한 변형예는 본 출원에 바로 이어서 발명자에 의해 나타나는 논문에서 지르콜로이-4 피복재 부식시 주석의 관찰된 영향에 대해 여기에 제안되어 있다.

여기에 및 상기 발명자 논문에 기술된 다른 지르콜로이-4 피복재 튜브 변형의 특성이 표 1에 리스트되어 있다. 이 표는 또한 부식 시험 결과와 다른 오토클레이브의 비교를 돕기 위해 장기간의 오토클레이브 시험 프로그램으로 시험된 EPRI 표준 물질을 포함한다. 주석 레벨은 1.33에서 1.55%로 변화되고, 어닐링 파라메터는 10×10^{17}에서 4.1×10^{17} 시간으로 변화된다. 합체된 어닐링 파라메터의 이들 값은 22,204.4℃(40,000° K)의 Q/R 값을 사용하여 계산된다. 보고된 범위의 하부 단부 부근에서 어닐링 파라메터 값은 1986년에서 1988년까지 제조된 상업적으로 이용가능한 피복재 튜브에 나타난다. 높은 어닐링 파라메터를 갖는 피복재 변형은 지르콜로이-4의 PWR 내부 부식시 어닐링 파라메터 변화의 효과를 연구하기 위해 제조된다.

최종 튜브 열처리(표 1에 리스트된 모든 변형)는 수용 튜브에서 부분적으로 신장된 재결정성 입자 구조로 초래되는 응력 완화 어닐링(stress relief annealing:SRA)이다. 튜브 내부면은 피클(pickle)되고, 튜브 외부면은 모든 변형에 의해 벨트 침식된다.

[실험 순서]

[오토클레이브 시험]

표 1에 리스트된 모든 피복재 변형은 두개의 정지 오토클레이브에서 PWR 연료 피복재 형상으로 시험된 부식이다. 부식 시험은 원자핵 산업에서의 지르코늄:제9차 국제 심포지움, ASTM STP 1132에서 씨.엠.유켄 및 에이.엠.그레이드에 의해 편집된 필라델피아 소재의 시험 및 물질의 미국 협회에 의해 1991년에 발간된 금속 산화물 계면의 수산화물 침전으로 인한 지르콜로이-4의 수용액 부식의 증가 보고서의 566 내지 594 페이지에 기재된 순서에 따라 333.8℃(633° K)에서 탈이온화된 물로 처리된다. 전체 오토클레이브 노출 시간은 1331일까지이다.

각 형태의 단일 시료(specimen)는 공지된 오토클레이브 시험 노출후 수소 분석에 따른다. 선택된 샘플은 링 세그먼트로 분할되고 두개의 다른 연구소에서 수소 분석된다. 높은 수소 레벨(30ppm 이상)을 함유하는 지르코늄 교정(calibration) 표준이 이용가능하지 않기 때문에, 상기 수소 농도는 수소 농도 레벨을 확인하기 위해 두개의 다른 연구소에서 동일 시료의 인접한 부분품으로 측정되었다. 상기 반복된 모든 측정으로부터의 평균값은 현존하는 수소 흡수 분율 결과를 계산하기 위해 사용된다.

내외측 튜브면 양자의 산화물층은 수소 분석 전에 제거되지 않는다. 피복재의 수소 함량은 시료의 소량 부분품(대략 0.2g 중량)이 임펄스 로(impulse furnace) 가열에 의해 흑연 도가니에서 융합되는 레코 모델 라이엔(LECO Model RHIEN) 수소 분석기를 사용하는 연구소 A에서 측정되었다. 방출된 가스는 순수한 아르곤의 유동으로 수집된다. 수소 농도는 가스 혼합물의 열전도성의 변경으로 추론된다. 보다 높은 수소 레벨을 함유하는 α-티타늄 시료와 공지된 저수소 레벨을 갖는 국제 표준사무국(NBS) 교정 표준은 기구 교정을 위해 사용되어 왔다. 수소 측정을 위한 동일 기술은 다른 수소 분석기(Strohlein H-mat 251)의 사용을 제외하고는 연구소 B에서 사용된다.

[폴사이드 산화물 두께 측정 기술]

비파괴적인 와류(eddy current) 기술은 방사된 연료봉에서 지르코늄 산화막 두께를 측정하기 위해 사용된다. 이 측정은 원자로 소비 연료 풀(fuel pool)에서 연료 보급 정지 기간 중에 실행된다. 상기 측정을 실행하기 위해 사용되는 주 부품은 연료봉의 면과 접촉하는 와류 프로브(probe) 및 상기 프로브와 연료봉 사이에서 확립되는 전기장의 임피던스 변화를 측정하는 파셔스코프(Fischerscope®)이다. 또한 측정 시스템은 컴퓨터 처리된 데이타 포착 시스템과, 연료봉의 표면과 접촉하게 프로브를 정렬하고 상기 프로브를 통과하여 상기 연료봉을 변형시키는 기계적 시스템을 포함한다. 와전류 프로브의 교정은 연료봉의 예측된 산화물 두께 범위를 에워싸는 산화물 두께를 갖는 오토클레이브 지르콜로이-4 튜브 시료(연료 피복재와 같은 형상)를 사용하는 풀에서 종종 체크된다. 오토클레이브 시료 각각의 산화물 두께는 공지된 두께의 마일러(mylor) 막을 사용하는 물에서 결정된다. 1.3 내지 1.6% Sn 조성물내의 오토클레이브된 표준에서 주석 레벨의 변화는 상기 측정시 충분한 효과를 갖지 않는 것이 측정된다.

연료봉은 두 방법중 한 방법으로 측정된다. 즉, 연료봉이 상기 조립체로부터 제거되거나 또는, 연료봉이 조립체에 잔류하는 동안 측정된다(즉, 외부봉). 양 방법은 연료봉의 특정 방위각 배향으로 선형 흔적(trace)을 발생시킨다. 각 두께 측정의 연료봉을 따른 위치는 축방향 위치 변환기에 의해 결정되고, 이들 데이타는 산화물 두께와 위치의 두 치수 배열에 따라 두께 데이타와 정합된다. 조립체로 부터 제거된 후 측정된 봉에 대해, 선택된 방위각 배향(즉, 0°, 90°, 180°, 270°)에서 복수의 주사는 각 연료봉에 대한 산화물 두께의 축방향 및 원주방향 맵(map)으로 초래된다. 단일 방위각 배향의 축방향 프로파일(profile)은 조립체에서 측정된 연료봉에 의해 얻어진다.

산화물 두께 흔적은 각 연료봉의 최대 산화물 두께를 결정하기 위해 분석된다. 이 두께는 특정 평가를

1.25cm 이상 및 이하인 모든 두께 측정을 평균화시키므로써 계산된다. 연료봉의 길이에 따라 관측된 최대 산화물 두께는 피복재 부식에 관한 작동성 성능을 결정할시 키이 파라메터로 취해진다. 따라서, 측정된 연료봉의 최대 산화물 두께 데이타는 이러한 연구시 사용된다.

[결과]

피복재 변형에 대한 장기간 오토클레이브 부식 중체량의 결과가 제1도에 도시되어 있다. 변형 1, 2 및 5의 부식 중체량 결과의 비교는 어닐링 파라메터의 연구 범위에서 고주석 지르콜로이-4(~1.55% Sn)에 대해 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 시험 결과에서 충분한 차이가 없는 것을 나타내고 있다. 이들 결과는 쉐멀(schemel)등의 장기간 356.1℃(673° K) 증기 오토클레이브 시험결과에 따른다. EPRT 표준은 초상의 중체량을 나타낸다. 주석 레벨이 다른 고주석 변형에 대응할지라도, 더 높은 제조 강도 레벨을 요구하는 다른 명세서로 제조되고, 그 초기에 표 1에 리스트된 병형의 나머지와 비교되어 구성된다. 최근에, 화학적 균질성, 어닐링 파라메터 제어성 및, 지르콜로이-4 튜브 제조 롯(lot)의 균일성은 지르콜로이-4의 향상된 내식성의 결과를 향상시킨다. 저주석 변형 3과 4(1.33% Sn)는 고주석 변형보다 더 낮은 중체량 값을 나타낸다. 최상의 내식성(즉, 마지막 중체량)은 변형 3으로 나타나고, 중체량 값은 고주석 변형(1, 2, 5)의 값보다 대략 20% 더 낮다. EPRI 표준과 비교하면, 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 노출의 1100일 후에 변형 3은 45% 더 낮은 중체량을 나타낸다.

후 오토클레이브 부식 시험 피복재 수소 농도 측정과 계산된 픽업 부분품이 표 2에 도시되어 있다. 고주석 변형 1, 2 및 5에 의한 픽업 부분품 값과 EPRI 표준의 비교는 다른 어닐링 파라메터와 관련된 제조 처리 변화가 픽업 부분품에 영향을 미치지 않는 것을 도시하고 있다. 고주석 피복재를 위한 수소 픽업 부분품은 대략 26 내지 30% 범위에 있다. 저주석 변형 3 및 4를 위한 픽업 부분품은 연구 범위내에서 레벨 변화가 수소 픽업 부분품의 무시할만한 효과를 갖는 것을 수반하는 동일 범위내에 있다. 이들 측정은 저주석 지르콜로이-4를 위한 연구 범위내에서 어닐링 파라메터 값에 대해 수소 픽업 부분품의 충분한 효과가 없는 것을 도시하고 있다.

연구소 B에서 측정된 시료의 수소 농도 값은 연구소 A에서 측정된 동일 시료의 인접한 부품의 값보다 대략 12% 낮다. 이 차이는 두 연구소에서 사용된 측정 기구의 차이에 의한 것이다. 그러나, 상기 변형중 수소 농도의 상대적인 순위는 두 연구소에서 실행된 측정과 동일하다.

연속적인 연료 보급 정지 기간 중에 원자로 A(고, 중 및 저주석 지르콜로이-4를 갖는 피복재로 제조된 연료봉 제품)에서 피복재 산화물 두께의 수변(waterside) 측정결과가 제2도에 도시되어 있다. 제2도에 포함된 피복재 튜브는 소정 주기에 걸쳐서 제조된다. 고 연소율(37 내지 48GWd/MTU) 연료봉은 1981년에서 1982년에 제조된 용이한 제품 배치(batch)를 사용한다. 동시에 화학적 균질성 및 어닐링 파라메터 값 균일성은 1982년에 엄격하게 시행되지 않았다. 이것은 산화물 두게 값에서 넓은 스캐터 밴드(scatte band)로 분포된다. 저 연소율(37 GWd/MTU 이하) 연료봉에 대한 피복재는 표 1에 리스트된 변형 1 및 3과 유사한 제조 처리로 1987년에 제조되었다. 피복재 산화물 두께는 대다수의 연료봉으로 측정된다. 제2도에 도시된 고 주석 피복재를 위한 상하 경계는 고 주석 피복재로 제조된 138 연료봉의 산화물 측정이 표시된다. 유사하게, 저 주석 피복재 산화물 두께를 위한 스캐터 밴드는 저 주석 피복재(변형 3)를 갖는 32 독립 연료봉의 측정이 표시된다. 제2도에 도시된 각 연료봉 두께 값은 부식 모델링을 위해(훨씬 더 많은 데이타 베이스로부) 선택된 특정수의 연료봉이 표시된다. 원자로 A에 관한 다른 관련 정보를 포함하는 부식 모델링의 상세가 하기에 기술된다. 20 GWd/MTU 이하의 연료봉 평균 연소율에서 저 주석과 고 주석 피복재간이 산화물 두께 차이가 명백하지 않을 지라도, 보다 높은 연소율에서 고 주석 피복재와 비교하여 저 주석 피복재를 위한 저 산화물 두께의 일관된 경향이 있다. 대략 35 GWd/MTU의 연소율에서, 저 주석 피복재에 대한 평균 산화물 두께는 고 주석 피복재를 위한 평균값보다 대략 40% 낮다.

고 주석과 저 주석 지르콜로이-4를 갖는 피복재로 제조되고 원자로 B에서 방사된 연료봉을 위한 유사한 측정은 제3도에 도시되어 있다. 고 주석과 저 주석 피복재 연료봉을 위한 데이타 밴드는 29 및 35 연료봉에서 각각의 측정을 표시한다. 원자로 B에서 대략 45GWd/MTU의 연소율에서, 저 주석 피복재는 고 주석 피복재보다 대략 30% 낮은 산화물 두께를 도시한다.

표 1에 리스트된 피복재 변형은 동력 처리와 열적 유압 분위기에서 부식 차이의 효과를 최소화하기 위한 원자로 A에서 동일 조립체로 나란히 연구된다. 이들 변형으로 측정된 피복재 산화물 두께는 제4도에 도시되어 있다. 원자로 A에서 고 주석 피복재를 위한 연료봉 평균 연소율 대 사화물 두께를 위한 최상의 평가 상호 관계는 제4도에 도시되어 있다. 최상의 평가 상호 관계는 제2도에 도시된 고 주석 데이타를 곡선으로 고정하므로써 얻어진다. 예측되는 바와 같이, 변형 1, 2 및 5와 관련된 데이타 포인트는 제4도에서 고 주석 곡선에 밀접하게 떨어진다. 저 주석 변형(3 및 4)을 위한 데이타 포인트는 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 결과로 지시된 저 주석 재료의 PWR 내부 장점과 일치하면 곡선 이하로 떨어진다. 대략 35GWd/MTU의 연소율에서, 저 주석 지르콜로이-4는 고 주석 피복재를 위한 값보다 30 내지 40% 낮은 산화물 두께 값을 갖는다. 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 결과와 양립하면, (연구된 범위에 걸쳐서) 어닐링 파라메터 값 변화의 충분한 효과가 피복재의 양 그룹에 대한 원자로 내부 측정으로 나타나지 않는다.

[산화물 두께의 주석 레벨 효과]

장기간 물 오토클레이브 중체량 데이타와 PWR 내부 산화물 두께 측정 데이타는 상기 재료의 주석 함량의 감소를 갖는 지르콜로이-4의 균일한 내식성 향상을 증명한다. 향상의 정도는 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 시험 결과로 지시되는 것보다 원자로에서 더 크게 나타난다. 이것은 방사된 지르콜로이의 미세 구조 또는 방사된 지르콜로이의 수소 흡수에 대한 주석 레벨이 효과에 관한 것이다.

고온 물에서 지르코늄 합금의 균일한 부식은 냉매/산화물 계면으로부터 산화물층을 통해서 산화물/금속 계면까지(베이컨시 교환 기구를 거쳐서)산호 이온 이동에 의해 제어되는 것을 요구한다. 산소 부족 ZrO_{2-x} 래티스(lattice)에 대한 Sn^{3+} 이온(Zr^{4+} 이온으로 대체됨)의 첨가제는 산화물 래티스(lattice)에서 O^{2-} 베이컨시 농도를 증가시키고, 그에 의해 산화물 래티스에서 산소 확산을 증가시킨다. 따라서, 이원 합금의 부식율이 증가한다. 반대로, 주석 함량의 감소는 산화물 래티스에서 O^{2-} 베이컨시 농도를 감소시키는 것으로 기대되고, 이에 의해 산화물을 통과하는 산소 이동을 감소시킨다. 따라서, 지르콜로이-4의 내식성

에 대한 저 주석 레벨의 양호한 효과는 산화물층에서 O^{2-} 이온 베이컨시 농도의 저하에 관련이 있다.

그러나, 지르콜로이-4는 지르코늄-주석 이원 합금보다 더 복잡한 합금이다. 더 적용 가능한 메카니즘은 질소를 갖는 상호 작용을 또한 포함한다. 지르콜로이-4의 균일한 내식성에 대한 주석의 효과는 지르콜로이-4에서 질소 레벨 관한 것이 장기간 동안 공지되어 왔다. 질소로 인한 부식율 향상은 O^{2-} 이온 대신에 N^{3-} 이온의 존재에 의해 O^{2-} 이온 베이컨시의 발생으로 초래되는 것으로 믿어진다. 이원 지르코늄 합금에서 주석과 질소의 첨가제가 내식성을 독립적으로 저하시킬지라도, 삼원(ternary) 지르코늄 합금에서 양 원소의 첨가제는 내식성에 대한 다른 합금 원소의 유해한 효과를 무효화하기 위해 나타난다. 지르콜로이에 대한 Sn-N 첨가제의 조합된 효과는 Zr-Bi-Sn 삼원 합금의 균일한 내식성에 대한 Sn과 Bi 첨가제의 관찰된 조합 효과와 유사하게 되는 것을 요구한다.

Sn^{3+}와 N^{3-} 양 이온이 존재할 때, 이들 이온은 산소 이온 베이컨시의 혼합물을 형성하는 것으로 기대되고, 그에 의해 베이컨시의 이동성을 감소시킨다. 베이컨시 이동성의 감소는 산소 이동을 저하시키고 삼원 합금의 부식성을 향상시킨다. Sn^{3+}-N^{3-} 산소 이온 베이컨시 혼합물 형성의 가능성은 이온의 치수와 일치한다. 이온의 반경은 Zr^{4+}, 0.79° A; Sn^{3+}, 0.71° A 이상과 1.02° A 이하 양호하게는 대략 0.80° A 정도; N^{3-}, 1.71° A; O^{2-}, 1.40° A이다. 비교할 수 있는 치수 Zr^{4+} 이온의 위치에서 Sn^{3+} 이온과 O^{2-} 이온 래티스 위치에서 약간 더 큰 N^{3-} 이온을 갖는 산소 이온 베이컨시의 결합은 독립적인 O^{2-} 베이컨시와 N^{3-} 및 Sn^{3+} 이온과 연합된 전체 체적 변형을 감소시킨다.

지르콜로이-4의 균일한 내식성에 대한 Sn 효과의 관측된 변화성(예를 들면, 상기 연구로 관측된 더 큰 향상에 반대로 보고된 공칭 주석 재료에 대해 내식성의 15%만 향상)은 이들 재료에 있는 질소 농도의 차이에 의해 적어도 부분적으로 나타난다. 불행하게도, 연구된 다른 지르콜로이-4 재료에 있는 질소 레벨은 거의 보고 되지 않았다. 현재 연구시에 사용된 변형을 위한 질소 농도는 표 1에 리스트되어 있고, 14 내지 27ppm으로 거의 일정하다. 지르콜로이에 있는 주석과 질소 레벨의 최적합화는 지르콜로이의 균일한 내식성을 향상시키기 위해 양호하다. 적합한 주석 레벨은 지르콜로이의 강도와 크리프 저항 요구 조건에 의거하여 선택된다. 그런 다음, 질소 레벨은 지르콜로이의 부식 특성의 선택된 주석 레벨의 유해한 효과를 무효화하기 위해 조절된다.

[수소 흡수시 주석 레벨의 효과]

표 2에 나타난 수소 흡수 데이타는 지르콜로이 조성물 범위내에서 주석 레벨의 변화가 수소 흡수를 충분히 변경하지 않는 것을 표시한다. 표 2에 리스트된 수소 흡수 부분품 값은 작은 변화는 실험적인 측정 정밀도 내에서 고려된다. 표 2에 리스트된 오토클레이브 시료를 위한 수소 흡수 값은 PWR에서 관측된 수소 흡수의 상한 값(18%)보다 높다. 정적 오토클레이브와 비교되는 PWR에서 충분히 높은 냉매 유동 속도는 수소 흡수 부분품에서 이들 차이로 분배된다.

물/산화물 계면으로부터 금속/산화물 계면까지 수소 이동은 H^{+} 이온(양자)의 이동에 의거한다. H^{+}가 전자에 도달(대향 방향으로 이동)하는 곳에서 산화물내의 위치는 수소가 냉매 유동 또는 금속으로 충전된 게트(get)로 손실되는지에 영향을 미친다. 전자 이동은 멤 운송을 위한 산화 매트릭스보다 더 양호한 전도체인 제2상(phase) 미립자를 거쳐서 또는 산화물 매트릭스를 통해서 일어난다. 먼저 산화물을 통과하는 이동이 고려된다. 양자(proton)가 산화물/물 계면에 밀접한 전자(대향 방향으로 이동)와 조합될 때, 냉매에 의해 멀리 이송되는 충전 중화된 수소를 위한 커다란 변경이 있고, 금속의 수소 흡수는 저하된다. 이것은 n형 반도체 지르코니아가 Nb^{5+}와 같은 보다 높은 결합가(valency) 이온에 의해 Zr^{4+} 이온의 대체로 인해 이용가능한 초과 전자를 갖는다면 유사하게 발생한다. 이 요지는 3 가 주석 이온에 의해 Zr^{4+} 이온의 대체가 금속을 향한 수소 이동의 변경을 증가시키는 것을 제시한다. 이것은 증가하는 주석 함량을 갖는 높은 수소 흡수 부분품을 제시한다. 현재 연구시에 연구된 주석 범위는 수소 흡수 부분품에서 이 변경을 관측하기 위해 충분히 넓지 않다. 주석 레벨이 지르콜로이-4에서 철과 크롬의 용해성에 영향을 미친다. 따라서, 지르콜로이-4에서 주석 레벨의 상기 변화는 제2상 미립자 침전의 정도에 영향을 미친다. 제2상 미립자의 치수와 체적 부분품의 변경은 전자에 의해 단락(short circuit) 운동 경로를 변경시키고 이에 의해 수소 운송에 영향을 미친다. 주석 함량의 변화에 대해 방사된 지르콜로이-4 연료 피복재의 다른 실험적 연구는 PWR 내부 수소 흡수의 메카니즘을 용해할 필요가 있다. 방사된 지르콜로이-4의 이용가능한 제한된 데이타는 산소화된 냉매 조건하에서 방사로 인해 PWR에서 사용된 현대 지르콜로이-4에 직접 적용할 수 없고, 고대 지르콜로이-2로 베타 담금질 단계의 결핍이 핫-셀(hot-cell) 시험에 포함된다.

[오토클레이브 부식 결과와 PWR 내부 피복재 산화물 두께 측정간의 상호 관계]

제1도에 도시된 오토클레이브 부식 중체량 데이타는 중체량 저하 순서를 하기에 도시한다. 즉, 변형 5(최상의 중체량), 변형 1 및 2 모두 및 변형 4 및 3(최하의 중체량). 변형 5, 1 및 2간의 중체량의 차기 작은 것을 주목해야 한다. 동일한 피복재 변형을 위한 PWR 내부 산화물 두께 측정(제4도)은 오토클레이브 측정과 동일한 순서도 정렬된다. PWR 내부 측정은 두 그룹으로 분리된다. 한 그룹은 변형 1, 2 및 5를 위한 고 주석 데이타이고, 다른 그룹은 변형 3 및 4의 저 주석 데이타이다. 각 그룹내에서의 작은 변화는 설명하기 어려우나, 동력 처리 및 국부적 열적 유압 조건에서의 차이와 관련된다. 이 데이타 비교는 장기간 333.8℃(633° K) 물 오토클레이브 부식 시험이 지르콜로이-4 변형의 PWR 내부 내식성을 정렬시키기 위한 양호한 스크리닝 시험인 제안을 지지한다.

[어닐링 파라메터의 효과]

변형 1과 2의 비교는 고 주석 지르콜로이-4에서 어닐링 파라메터의 효과를 평가하기 위해 유용하다. 제1도에서 오토클레이브 데이타는 이들 두 변형에 대한 중체량이 다르지 않는 것이 도시된 반면에, PWR 내부 산화물 두께 데이타(제4도)는 보다 높은 어닐링 파라메터가 내식성을 약간 향상시키는 것을 도시하고 있다. 저 주석 피복재 변형의 유사한 비교는 저 어닐링 파라메터 변형 3이 오토클레이브 시험시 약간 더 양

호한 내식성을 갖는 것을 도시하고 있는 반면에, PWR 내부 산화물 두께 데이타(제4도)는 어닐링 파라메터의 효과없이 도시되어 있다. 이들 비교는 이것이 존재한다면 부식율에 대한 어닐링 파라메터의 어떤 효과(방사 범위내)가 보다 낮다는 것을 도시하고 있다. 대략 1 내지 4×10^{17} 시간[Q/R=22,204.4℃(40,000° K) 갖음]의 범위에서 어닐링 파라메터에 대한 피복재 부식의 상대적인 둔감성은 가르자롤리(Garzarolli) 등에 의해 보고된 결과와 일치된다.

[부식 모델링]

비교적 두개의 높은 냉매 입구 온도 원자로(원자로 A 및 B로 도시됨)로부터 산화물 두께를 위해 측정된 연료봉의 대표적인 서브세트(subset)는 분석적인 부식 모델과 비교되는 데이타를 수행하기 위해 사용된다. 이 목적은 피복재 주석 함량으로 인해 부식시 차이를 분석적으로 기술하는 것이다. 표 3은 기록된 서브세트의 특성을 기술하고 있다. 서브세트 A에서 10개의 연료봉중 8개는 2 사이클의 방사후 및 3 사이클의 방사후 산화물을 위해 측정된다. 서브세트 AA는 이들 8개 연료봉으로 구성되어 있다.

원자로 A는 약 298.3℃(569° K)의 공칭 냉매 입구 온도를 갖고, 1년에서 18개월가지 원자로 사이클 기간으로 작동된다. 원자로 B의 냉매 입구 온도는 약 295℃(563° K)로 약간 더 낮다. 원자로 B는 18개월 보다 약간 긴 원자로 사이클로 작동된다. 원자로 A 및 B 모두는 약 3730㎏/㎡sec의 평균 서브채널(subchannel) 냉매 매스 속도를 갖는다. 고 연소율에서 산화물 두께의 예측이 주로 관심의 대상이기 때문에, 양 원자로 A 및 B로부터 높은 연소율 연소봉이 선택된다. 그러나, 원자로 A에서 고 연소봉을 위한 피복재는 원자로 B에서 연구되고 고 연소 연료봉을 위한 피복재보다 빠른 약 5년에 제조되었다. 데이타 비교 연료봉을 위한 응축된 동력 처리는 표 4에 제공되어 있다.

ESCORE PWR 부식 모델은 ABB-CENF FATES 연료 성능 코드의 변형에 합체된다. 상기 ESCORE PWR 부식 모델은 두 단계 공정과 같은 부식을 기술하고 있다. 비선형 시간 종속(예비 변화)의 초기 주기는 선형 시간 종속(후 변화)의 주기에 의해 이어진다. 변화시 두께는 산화 금속 계면에서 온도에 의존하고 산화물 두께를 위해 2 내지 3미크론 범위에 일반적으로 놓여있다. 부식 코드는 상세한 연료봉 동력 처리 및 열적 유압 상황에 대해 고려된다.

최상의 접합부는 고 주석 피복재를 갖는 연료봉의 각 서브세트에 의해 먼저 독립적으로 얻어진다. 각 서브세트에 대한 최상의 접합부는 하기 식의 후변화 산화비율식에 대한 예비 지수 계수(C)를 조절하기 위해 유도된다.

$ds/dt=Cexp(-Q/RT)$

분석된 서브세트의 표시된 연소율 간격으로 빙사된 대표적인 연료봉과 연합된 산화물 두께 값을 위한 최상의 접합부를 산출하는 계수는 표 3에 리스트되어 있다. 최상의 연소율 고 주석 피복재 연료봉 A 및 E의 서브세트를 먼저 어드레싱 하면, 다른 계수는 양호한 접합부를 얻기 위해 필요하다. 서브세트 A 및 E 사이에 존재하는 산화 금속 계면 온도 차이는 산화비율 방정식에서 지수항(exponential term)으로 계산되는 것이 나쁘지 않다. 따라서, 서브세트 A 및 E는 연료 피복재의 이들 두 그룹 사이에서 재료 특성의 차이가 없다면 동일 예비 지수항에 의해 예측되는 것이 기대된다. 관측된 차이는 보고된 공칭 주석 함량을 초과하는 재료에서 어떤 다른 차이를 제시한다. 이 차이중 적어도 일부는 서브세트 A 및 E를 위한 피복재 튜브 제조의 주기에 관련된 것으로 믿어진다. 서브세트 A(및 AA) 및 O의 연료봉을 위한 피복재는 제조 처리가 재식성에 영향을 미치는 중요한 변수로서 인식되기 전에 1981년에서 1982년경에 제조되었다. 한편, 서브세트 C, D, E 및 F의 연료봉을 위한 피복재는 제조 처리의 중요성이 피복재 제조에 의해 충분한 주의를 수용하기 시작할 때 1985년 후반에서 1986년 초에 제조되었다. 또한, 상기 초기 기간에, 잉곳 화학적 균질성은 후자 제조와 관련된 레벨에는 거의 없다. 서브세트 A가 서브세트 E보다 훨씬 빨리 제조되기 때문에, 서브세트 A를 위한 피복재는 서브세트 E보다 낮은 내식성을 제공하는 것으로 믿어진다. 이것이 더 빨리 부식되기 때문에, 서브세트 A 연료봉은 이를 지나서 부식이 더 가속될 경우에 산화물 두께에 도달한다. 서브세트 E는 그 향상된 제조성 때문에 서브세트 A보다 빠르지 않게 부식되고, 다른 부속 가속이 일어나는 산화물 두게를 충분히 초과하지 않는다. 서브세트 AA와 C간의 배율기(multiplier)의 차이는 서브세트 A와 C간의 제조 주기 차이에 주로 기인한다. 서브세트 A와 AA를 위한 적합한 접합부 배율기의 비교는 부식이 이들 연료봉을 위한 방사의 제3사이클중에 가속되는 것을 제시한다. 부식율 가속의 원인은 금속 산화물 계면에서 수소화물 침전으로 나타난다. 이 경우에, 증대를 모델링하기 위한 가능한 노력은 충분한 수소화물 침전을 일으키는 산화물 두께의 기능인 제2전이 점을 구비하고 제1전이 점 후에 상기 비율과 비교하여 더 높은 비율에 관련된 부식이 일어난다. 다른 가능성은 산화물 파쇄로 유도되는 방사 손상과 성장 응력으로 인해 산화물 열전도성의 저하이다. ESCORE에서 현재의 부식 모델은 가속을 일으키는 상기 고 연소율 현상의 모델링을 포함하지 않는다.

피복재 주석 함량의 효과를 기술하기 위해, 고 주석 함량보다 낮은 연료봉의 서브세트는 동일 원자로로부터 비교할 수 있는 방사 처리를 갖는 연료봉의 서브세트만을 비교한다. 서브세트 B는 서브세트 A, 서브세트 D는 서브세트 C와, 서브세트 F는 서브세트 E와 비교된다. 각 쌍의 고 주석 및 주 주석 함량 피복재 서브세트에 대해, 고 주석 피복재의 서브세트에 의해 유도되는 후 전이 부식율은 저 주석 함량 피복재 서브세트를 가장 양호하게 예측하기 위해 감소된다. 서브세트 A의 후 전이율은 서브세트 B의 데이타 등을 예측하기 위해 감소된다. 후 전이율은 저 주석 피복재를 갖는 연료봉의 각 서브세트와 관계없이 고정된다.

저 주석 지르콜로이를 위한 저산화물 두께를 예측하기 위해, 두 가지 조정은 후 전이 부식으로 고려된다. 즉, 예비 지수 계수(C)를 저하시키거나 또는 활성 에너지(Q)를 증가시키는 것으로 고려된다. 예비 지수항의 저하는 저 주석 피복재에서 산화물층으로 도입되는 훨씬 낮은 음이온 베이컨시로 구성된다. 또한, 저 주석 함량에 의한 활성 에너지의 증가는 말렛(Mallet)과 알브레치(Albrecht)의 고온[439.4 내지 633.9℃(832 내지 1173° K)] 산화 데이타에 의거하여 조정된다. 그러나, 활성 에너지의 변경은 온도 변경에 의해 더 민감한 모델 예측성을 만든다. 이러한 노력으로 연구된 연료봉의 예측된 금속/산화물 온도가 충분히 변화되지 않기 때문에, 후 전이 부식율 방정식의 예비 지수항(C)에 주석 함량 효과를 합체시키는 것이 결정된다.

저 주석 피복재에 의한 예비 지수 배율기는 고 주석 피복재의 71 내지 74%의 범위내에서 변화하는 것을

알았다. 중간 주석 피복재에 대해, 배율기는 고 주석 피복재에 의한 상기 비율의 약 82%이다. 표 3은 각 세트의 봉에 있는 최상의 연소봉을 위한 양호한 접합부를 제공하는 예비 지수 배율기를 함유한다. 리스트된 값은 ESCORE 136의 예비 지수 비율기에 대해 표준화된다.

원자로 A 및 B에 의해 선택된 높은 연소봉을 위한 예측된 산화물 두께는 측정된 값에 따라 제2도 및 제3도에 도시되어 있다. 일반적으로, 측정된 산화물 두께와 모델 예측성간의 적합성은 양호하다.

[결론]

1. 고 연소율에서 지르콜로이의 PWR 내부 내식성은 주석 함량이 ASH 조성물 범위의 하한 값으로 감소될 때 30 내지 40%까지 향상된다. 다른 장점은 지르콜로이-4에서 주석과 질소 농도 레벨을 가장 적합하게 함으로써 가능하다.

2. 오토클레이브 시험 결과에 의하여, 시험된 범위내의 주석 레벨은 지르콜로이-4에서 수소 흡수에 영향을 미치는 것이 나타나지 않는다.

3. 저 주석 레벨을 갖는 내식성 향상은 후 전이 부식율 방정식에서 예비 지수항을 조절함으로써 ESCORE-형 부식 모델과 모델화된다. 데이타의 양호한 예측성을 제공할 필요가 있는 감소된 주석 함량을 갖는 예비 지수항의 감소는 지르콜로이-4에서 저 주석 레벨을 갖는 지르코니아 래티스(zirconia lattice)에서 저 O^{2} 이온 베이컨시 농도의 메카니즘으로 구성되어 있다.

4. 333.8℃(633° K) 장기간 물 오토클레이브 시험 결과는 연구된 피복재 변형의 PWR 내부 피복재 내식성과 서로 관련성이 있다.

따라서 본 명세서에 상술된 새로운 합금의 본 발명은 양호한 내식성, 방사된 연성 및 선택된 조성물에 의해 감소된 수소 흡수성을 달성하는 것으로 기대된다. 경수로 환경에 대한 지르코늄 합금의 노출은 미세구조와 수소화물 침전에 대해 방사 손상으로 초래된다. 이들 양 계수는 방사된 합금의 연성과 내식성을 감소시킨다. 일반적으로 합금 원소의 더 높은 레벨은 내식성의 공통 저하를 갖는 지르코늄 합금의 강도와 크리프 강도를 향상시킨다. 본 발명에 따라서 주석, 철, 크롬, 니오브, 니켈, 실리콘, 탄소 및 산소의 적합한 레벨을 갖는 새로운 지르코늄 합금은 방사후 기계적 특성과 내식성의 양호한 조합을 제공하기 위해 제안되었다.

[인용 문헌]

1. D. E. Thomas, in The Metallurqy of Zirconium, ~u Edited by B. Lustman and F. Kerze, Jr., McGraw-Hill, New York, 1955, pp 608-640.

2. J. Chirigos and D. E. Thomas, the Mechanism of Oxidation and Corrosion of Ziroonium, Proc. AEC Metallurgy Conf., March 1952, p 337, WAPD-53.

3. ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diaqrams, ASM International, Materials Park, Ohio December 1992, p 2-300.

4. A. M. Garde, U. S. Patent No. 4,879,093, Ductile Irradiated Zirconium Alloy, issue date November 7, 1989.

5. A. M. Garde, U. S. Patent No. 5,080,961, Corrosion Resistant Zirconium Alloy, issue date January 14, 1992.

[표 5]

변형된 지르코늄 합금의 양호한 실시예

	범위	적정값
주석, Su, Wt.%	0 초과 내지 1.50%	0.6%
철, Fe, Wt. %	0 이상 내지 0.24%	0.12%
크롬, Cr, Wt.%	0 초과 내지 0.15%	0.10%
질소, N	2300 ppm 까지	
실리콘, Si	약 100 ppm 까지	70 ppm
산소, O	1600 ppm 까지	1200 ppm
니오브, Nb, Wt.%	0 초과 내지 0.5%	0.45%
지르코늄	잔부	잔부

(57) 청구의 범위

청구항 1

원자로 코어 구성 원소 및 연료 피복재에 사용하기 위한 지르코늄 합금에 있어서, 상기 합금 조성물은 0 초과 1.5wt.% 정도의 주석, 0 초과 0.5wt.% 정도의 니오브, 0 초과 100ppm 정도의 실리콘, 1600ppm까지의 산소 및 잔부가 100%의 지르코늄으로 구성된 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.24wt.%까지의 철을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 3

제1항에 있어서, 0.15wt.%까지의 크롬, 0.24wt.%까지의 철 및 2300ppm까지의 질소를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 주석은 0.6wt.%가 적정값인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 철은 0.12wt.%가 적정값인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 철은 0.12wt.%가 적정값인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 크롬은 0.10wt.%인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 니오브는 0.45wt.%인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 주석 레벨은 소정 기계적 특성에 적합하도록 확립되고, 상기 질소는 상기 주석 레벨에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 10

경수로 코어 구성 원소 및 연료 피복재에 사용하기 위한 지르코늄 합금에 있어서, 상기 합금은 0 초과 2300ppm wt.% 정도의 질소와 0.5wt.%까지 측정가능한 양의 범위에 존재하는 니오브를 조합하여 상기 합금의 내식성을 향상시키기 위해 0 초과 1.50wt.% 정도의 주석을 구비하는 조성물을 포함하고, 상기 질소와 니오브는 상기 합금의 기계적 특성을 향상시키기 위해 상기 주석과 조합하여 작용하고, 상기 니오브는 철 레벨의 결과로 상기 합금에서 수소 흡수성의 증가를 적어도 부분적으로 무효화하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 11

제10항에 있어서, 0.15wt.%까지의 크롬과, 상기 수소 흡수성을 상기 합금에 의해 감소시키고 내식성의 변화를 상기 합금의 처리 변화로 감소시키기 위해 100ppm까지의 실리콘과, 합금 원소를 강화하는 고용체와 같은 1600ppm까지의 산소 및 잔부의 지르코늄을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 주석은 0.6wt.%가 적정값인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 철은 0.12wt.%가 적정값인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 크롬은 0.10wt.%인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 15

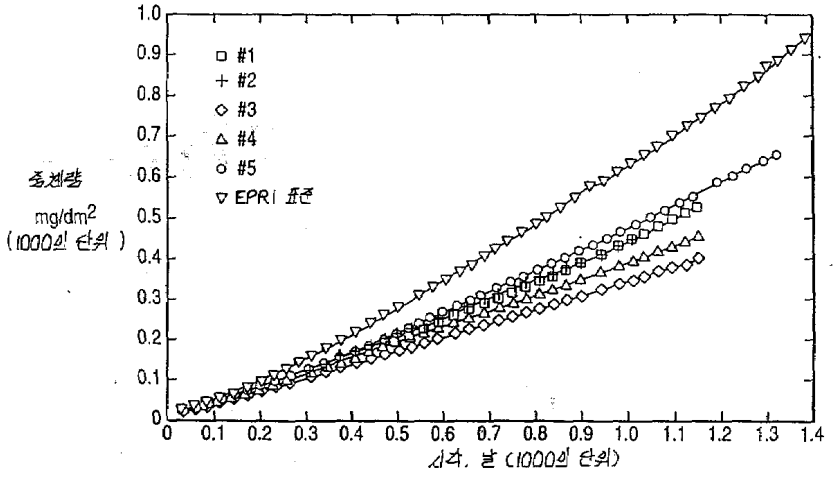
제10항에 있어서, 상기 니오브는 0.45wt.%인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

청구항 16

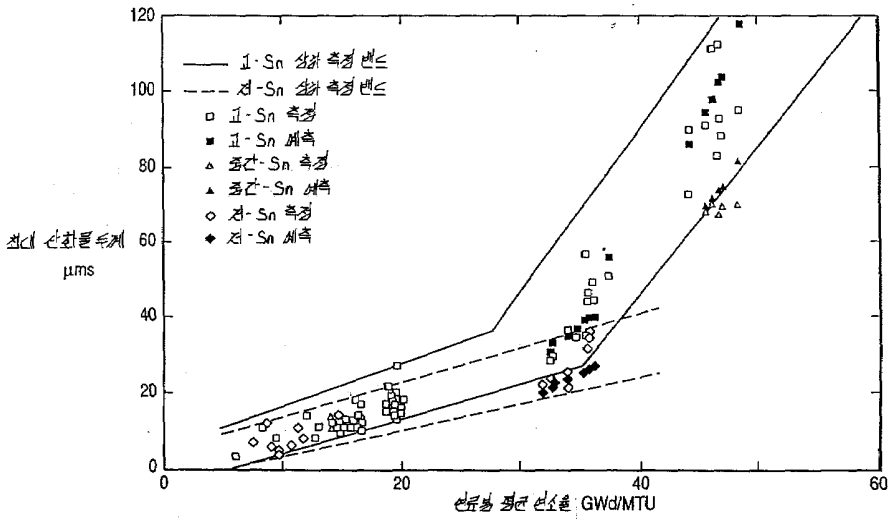
제10항에 있어서, 상기 주석 레벨은 소정 기계적 특성에 적합하도록 확립되고, 상기 질소 레벨은 상기 주석 레벨에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

도면

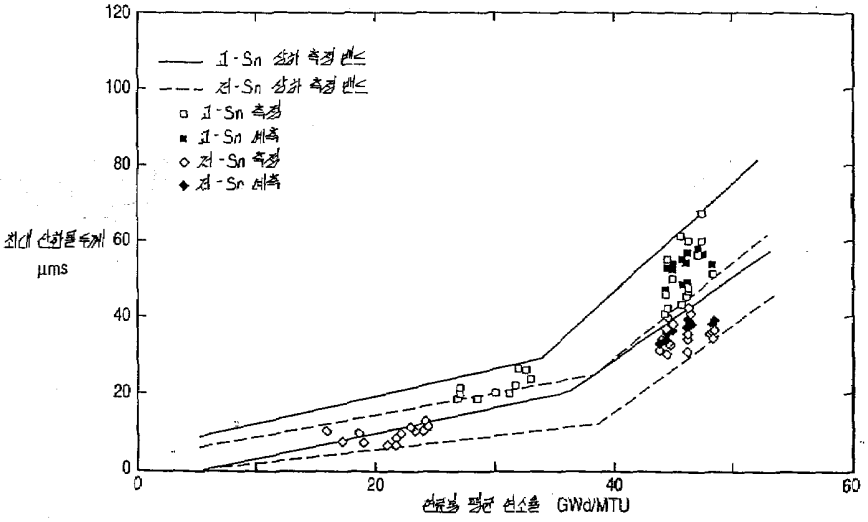
도면1



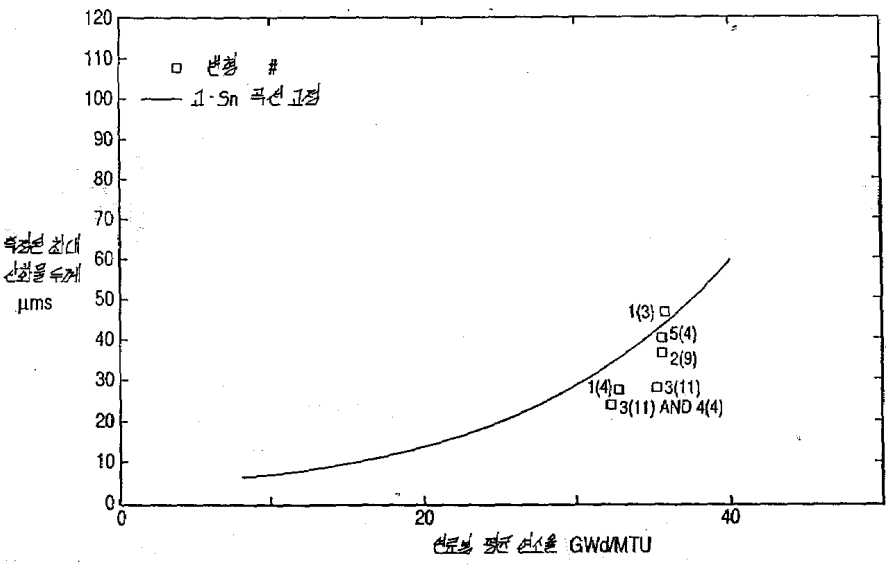
도면2


고-Sn 상하 측정 밴드
저-Sn 상하 측정 밴드
고-Sn 측정
고-Sn 예측
중간-Sn 측정
중간-Sn 예측
저-Sn 측정
저-Sn 예측
최대 산화물두께
μms
연료봉 평균 연소율 GWd/MTU

도면3


고-Sn 상하 측정 밴드
저-Sn 상하 측정 밴드
고-Sn 측정
고-Sn 예측
저-Sn 측정
저-Sn 예측
최대 산화물두께
μms
연료봉 평균 연소율 GWd/MTU

도면4


변형 #
고-Sn 곡선 고정
측정된 최대 산화물 두께
μms
1(3)
5(4)
2(9)
1(4)
3(11)
3(11) AND 4(4)
연료봉 평균 연소율 GWd/MTU