

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

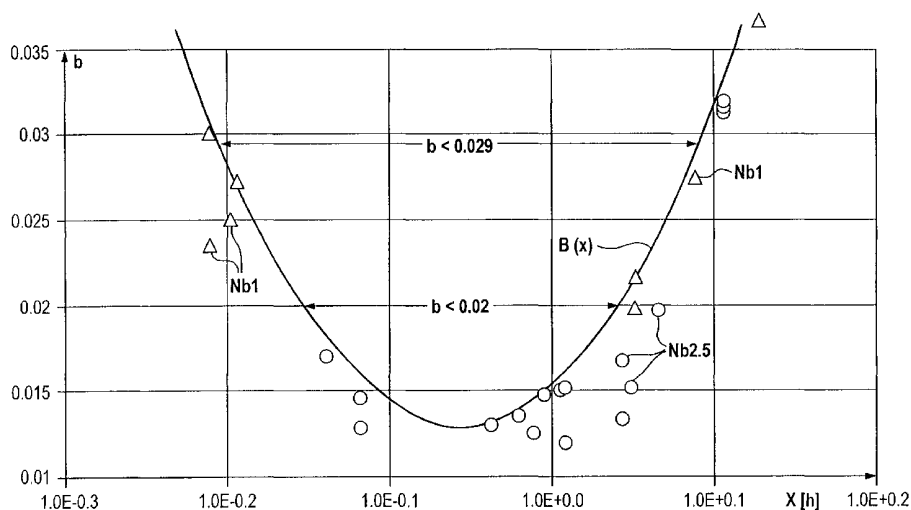
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/93277 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G21C 3/07 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINBERG, Eckard [DE/DE]; Mistelweg 8, 91056 Erlangen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06085 (74) Anwalt: MÖRTEL & HÖFNER; Blumenstrasse 1, 90402 Nürnberg (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Mai 2001 (28.05.2001) (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 26 241.4 26. Mai 2000 (26.05.2000) DE Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CLADDING TUBE OF A FUEL ROD IN A PRESSURISED WATER REACTOR, A CLADDING TUBE AND A CORRESPONDING FUEL BUNDLE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINES HÜLLROHRS EINES DRUCKWASSER-REAKTOR-BRENNSTABS, HÜLLROHR UND ENTSPRECHENDES BRENNELEMENT



(57) Abstract: The external surface of the fuel rod consists of a ZrNb alloy, which only forms a thin oxide layer with a thickness of $Y = a \cdot \exp(b \cdot A)$ that is devoid of cracks, even at a burn-up (A) of over 75 MWd/kg U. Secondary phases containing niobium, which are distributed over the core volume in the zirconium matrix, decrease the corrosion exponent (b). In addition, the ZrNb alloy is then thermally treated by quenching to remain consistently below 800 °C in such a way that for all subsequent treatment steps, the sum of all the recrystallisation parameters $X_i = 10^{18} \cdot t_i \cdot \exp(-Q/nRT_i)$, where (n = 1.9; Q/R = 80.000 K; t_i = combustion duration in hours, T_i = combustion temperature in K), lies between 0.01h and 8h. Narrower limits can be calculated from the designated burn-up of the fuel rod.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/93277 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Außenfläche des Brennstabs besteht aus einer ZrNb-Legierung, die auch bei einem Abbrand A über 75 MWd/kg U nur eine dünne und rissfreie Oxidschicht der Dicke $Y = a \cdot \exp(b \cdot A)$ bildet. Niobhaltige Sekundärphasen, die über das Kornvolumen in der Zirkonium-Matrix verteilt sind, erniedrigen den Korrosionsexponenten b. Dazu wird die ZrNb-Legierung anschließend an ein Quenching stets unterhalb von 800 °C derart wärmebehandelt, dass für alle Weiterbehandlungsschritte die Summe aller Rekristallisationsparameter $X_i = 10^{18} \cdot t_i \cdot \exp(-Q/nRT_i)$ zwischen 0,01h und 8h liegt ($n = 1,9$; $Q/R = 80.000$ K; t_i = Glühdauer in Stunden; T_i = Glühtemperatur in K). Engere Grenzen sind aus dem vorgesehenen Abbrand des Brennstabs berechenbar.

Beschreibung

Herstellung eines Hüllrohrs eines Druckwasser-Reaktor-Brennstabs, Hüllrohr und entsprechendes Brennelement

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hüllrohrs aus mindestens einer niobhaltigen Zirkoniumbasislegierung, ferner ein entsprechendes Hüllrohr eines Brennstabs für einen Druckwasser-Reaktor sowie ein entsprechendes Brennelement. Der Niobgehalt der Zirkoniumbasislegierung liegt da-
10 bei bevorzugt über 0,6 Gew.-%.

Im Folgenden beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

15

Für die Hüllrohre, in denen der Kernbrennstoff von Kernreaktoren gasdicht eingeschlossen ist, werden wegen der niedrigen Neutronenabsorption und guten mechanischen und chemischen Eigenschaften von Zirkonium stets schwachlegierte Zirkoniumlegierungen verwendet. In Tabelle 1 ist die Norm für unlegiertes Zirkonium der Reaktortechnik, für Zirkaloy-2 (bei Siedewasser-Reaktoren) und Zirkaloy-4 (bei Druckwasser-Reaktoren) nach ASTM B350 angegeben. Diese Werkstoffe sind im Westen gebräuchlich, während in der früheren Sowjetunion Zirkonium mit
20 1 % Niob üblich ist.

25

Zirkonium besitzt bei Raumtemperatur eine hexagonale Kristallstruktur, in der Fe, Cr und Ni (Legierungselemente von Zirkaloy) praktisch nicht und Nb auch nur bis etwa 0,5 % löslich sind, während z.B. Sn in weiten Grenzen löslich ist.
30 Entsprechend liegt bei ZrNb und ZrSnNb-Legierungen eine niobarme (eventuell zinnhaltige) Zr-Phase ("Matrix") vor, in der bei Raumtemperatur noch mindestens eine niobreichere Sekundärphase ausgeschieden ist ("Sekundärpartikel"). Für Fe, Cr
35 und Ni ist die Löslichkeit noch viel geringer. Aus den Untersuchungen bei Zirkaloy ist bekannt, dass bei Temperaturen über etwa 980 °C die hexagonale Kristallstruktur ("α-Phase

des Zirkoniums") in eine kubische Kristallstruktur ("β-Struktur") übergeht, in der die Sekundärphasen in weit größerem Maße löslich sind. Dazwischen liegt ein Temperaturbereich, in der beide Phasen nebeneinander vorliegen können ("α + β-Bereich"). Wird daher Zirkaloy über 980 °C (Grenztemperatur zwischen α + β-Bereich und β-Bereich) erhitzt, so gehen deren Sekundärpartikel in Lösung und werden bei einem anschließenden, raschen Abkühlen ("β-Quenching") zunächst als feine Dispersion in der Zirkonium-Matrix ausgeschieden. Sie können dabei Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bilden, die z.B. als LAVES-Phasen und Zintl-Phasen in den Phasendiagrammen des Systems ZrSnFeCr bekannt sind. Ein solches β-Quenching wird bei Zirkaloy vorgenommen, um einen definierten Ausgangspunkt für die weitere thermisch/mechanische Bearbeitung des Zirkalloys zu erhalten.

Dabei haben Erfahrungen mit Zirkaloy gezeigt, dass unter den Bedingungen des Siedewasser-Reaktors grobe Ausscheidungen (großer mittlerer Durchmesser der ausgeschiedenen Sekundärphasen) zu einer verstärkten "nodularen Korrosion" mit pustelartiger Oxidbildung führen, während beim Druckwasser-Reaktor eine feine Dispersion der ausgeschiedenen Phasen (kleiner mittlerer Durchmesser) eine verstärkte "uniforme Korrosion" mit einer filmartigen Oxidbildung hervorruft. Es muss also das Wachstum der Ausscheidungen ("Sekundärphasen") bei der Fertigung unterschiedlich eingestellt werden. Daher werden Hüllrohre aus Zirkaloy bei ihrer Herstellung zunächst auf Temperaturen von etwa 1000 °C erhitzt und anschließend abgeschreckt. Nach dem Abschrecken werden die Rohre nur noch bei Temperaturen im Bereich der α-Struktur behandelt, wobei ein kumulativer Glühparameter $\int t \exp(-Q/nRT) dt$ eingehalten wird, der für Druckwasser-Reaktoren zwischen $2 \cdot 10^{-18}$ und $5 \cdot 10^{-17} h$ liegt (Q = Aktivierungsenergie des Phasenwachstums, R = kinetische Gaskonstante, $Q/n \cdot R = 40000K$).

Im sauerstoffhaltigen Kühlwasser von Siedewasser-Reaktoren ist die Korrosionsbeständigkeit von niobhaltigen Zirkoniumbasislegierungen problematisch. Im Kühlwasser von Druckwasser-Reaktoren haben sich jedoch Oberflächen aus solchen Legierungen bereits als sehr korrosionsbeständig erwiesen, solange die Brennstäbe nur etwa 4 Zyklen den Reaktorbedingungen ausgesetzt sind. Allerdings gestatten manche Behörden nicht, die ganze Wand eines Hüllrohrs aus einer ZrNb-Legierung herzustellen, da diese Legierungen bei einem Kühlmittelverlust ("Lost Of Coolant Accident", LOCA) mit Temperaturen von 800 °C und mehr einen Phasenübergang erleiden, der zum Verlust der mechanischen Stabilität führen könnte.

Dieser Phasenübergang bei erhöhten Temperaturen verhinderte früher auch z.B. das Verschweißen von Bauteilen aus ZrNb (z.B. den erforderlichen gasdichten Verschluss von Hüllrohren mit Endstopfen bei Brennstäben). Schweißnähte, die durch eine erhebliche Erhitzung des Materials erzeugt wurden, korrodieren rasch unter auffälliger Verfärbung, da auf der Oberfläche veränderte Oxidschichten entstehen.

Allerdings sind unterdessen Schweißverfahren (z.B. Laserschweißen) entwickelt, die mit einem sehr geringen Wärmeeintrag verbunden sind und das sichere Verschweißen der Endstopfen ermöglichen. Außerdem wird aufgrund von Untersuchungen im Labor angenommen, dass durch intensives Glühen stabile mechanische Eigenschaften und eine hohe Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Daher gelten solche ZrNb-Legierungen unterdessen als einsetzbar, meist als korrosionsschützende Außenschicht auf einem Rohr, das aus Zirkaloy besteht. In EP 0 301 295 ist ein derartiges "Duplex"-Rohr und seine Herstellung durch Coextrusion und Kaltverformung ("Pilgern") mit dazwischenliegenden Glühungen beschrieben. Dabei wird bisher angenommen, dass für die Korrosion im Wesentlichen die Standzeit im Wasser des Reaktors der bestimmende Faktor ist und das entsprechende Korrosionsverhalten wird im Labor simuliert. Zwar wird nicht ausgeschlossen, dass auch die Strah-

lunungsbelastung und die Leistung der Brennstäbe die Korrosion beeinflusst, also Größen, die mit dem Abbrand (der freigesetzten nutzbaren Energie des in den Hüllrohren eingeschlossenen Brennstoffs) korreliert sind. Jedoch ist der Abbrand
5 eine Variable, die im Laborversuchen nicht zur Verfügung steht und daher nicht Gegenstand üblicher Versuchsreihen ist, sondern vernachlässigt wurde.

Am Ende der bisher üblichen Einsatzzeiten von Brennstäben
10 (vier Reaktorzyklen, entsprechend einem Abbrand von etwa 50 MWd/kg U) tragen die Oberflächen der Hüllrohre eine Oxidschicht mit einer Dicke, die zwar noch tolerierbar ist, jedoch in keiner eindeutigen Weise bestimmten Legierungseigenschaften oder Herstellungsparametern zugeordnet werden kann.
15 Außerdem kann nicht abgeschätzt werden, auf welche Weise die weitere Korrosion derartiger niobhaltiger Zirkoniumlegierungen bei einem Langzeit-Einsatz von sechs bis acht oder mehr Jahren (insbesondere einem Abbrand von etwa 70 MWd/kg U und mehr) verläuft.

20

Eine fortschreitende Korrosion führt zu einer Schwächung des Hüllrohrs, die zwar unerwünscht ist, aber durch eine entsprechende Vergrößerung der Wandstärke ausgeglichen werden könnte. Eine Korrosionsschicht behindert zwar auch den Übergang
25 der im Brennstoff freigesetzten Wärme in das Kühlmittel, jedoch gelten bisher Schichtdicken von etwa 60 bis 80 μ noch als unbedenklich. Dabei ist übersehen, dass bei der Korrosion das spezifische Volumen des Materials wächst und daher erhebliche innere Spannungen in der Korrosionsschicht auftreten.
30 Diese Spannungen werden noch dadurch verstärkt, dass das Hüllrohr vom Druck des Kühlwassers zusammengedrückt wird, bis es auf die Füllung aus dem gesinterten Brennstoff ("Pellets") drückt, wobei die spröde Oxidschicht diesem "Kriechen" des Hüllrohrs nicht folgen kann, wenn sie zu dick ist.

35

Infolge der erwähnten inneren Spannungen reißen dickere Oxidschichten auf und platzen ab, wodurch tiefere Schichten des

Hüllrohrs der Korrosion ausgesetzt werden. Dadurch beschleunigt sich die Korrosion. Obwohl dies vereinzelt bereits bei Dicken von etwa 25 μm beginnt, ist dies noch tolerierbar im Hinblick auf erforderliche mechanische und chemische Eigenschaften des Hüllrohrs von Brennstäben, die bereits nach etwa 5 4 Jahren abgebrannt sind und ausgewechselt werden müssen. Jedoch geraten bereits bei Schichtdicken von etwa 40 bis 50 μm dadurch erhebliche Mengen von abgeplatzttem und radioaktivem Oxid in den Kühlmittelkreislauf, in dem sie auch nach dem 10 Austausch der Brennstäbe verbleiben.

Dadurch entsteht einerseits eine radioaktive Belastung des Kühlwassers und des Personals, andererseits können sich diese Fremdstoffe auch an anderen Teilen des Primärkreislaufs ansetzen, wo sie stark stören. So sind bisher bereits einige 15 Fälle bekannt, bei denen der Reaktorbetrieb unterbrochen werden musste, um Ventile von solchen Fremdstoffen zu befreien, die aus dem Kühlwasser ausgeschieden wurden. Derartige Effekte sind in verstärktem Maße zu befürchten, wenn ZrNb-Legierungen in großem Maß und über lange Zeiten eingesetzt werden. 20

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Hüllrohr anzugeben, auf dem sich auch bei großen Strahlungsbelastungen im Druckwasser-Reaktor nur eine dünne, festhaftende Oxidschicht bildet. Insbesondere soll ein derartiges Hüllrohr einen Abbrand der Druckwasser-Brennelemente von mindestens 70 MWd/kg U (insbesondere 75 MWd/kg U und mehr) ermöglichen, ohne den Kühlmittelkreislauf durch abgeplatzttes Oxid zu belasten. 30

Nach den bisherigen Erfahrungen sind hierfür Hüllrohre mit niobhaltigen Zirkoniumlegierungen geeignet, sofern diejenigen Parameter identifiziert und auch kontrolliert werden können, 35 von denen das Korrosionsverhalten bei extrem langen Standzeiten im Reaktor abhängt. Dies ist bisher aber nicht gelungen und behindert den Einsatz, obwohl diese Legierungen - entwe-

der als einheitliches Rohr ("Simplex"), oder als Überzug von Duplex-Rohren - den mechanischen Bedingungen eines Langzeit-Einsatzes genügen.

- 5 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Hüllrohr wenigstens aus einer Zirkoniumbasislegierung mit mindestens 0,6 % Niob hergestellt wird, wobei die Zirkoniumbasislegierung nach einer Vorbehandlung bei Temperaturen über 800 °C derart zum Hüllrohr weiterverarbeitet wird, dass die Temperatur von
10 800 °C nicht überschritten und ein akkumulierter Rekristallisationsparameter X erhalten wird, der zwischen 0,01 und 8 liegt. Bevorzugt beträgt der Rekristallisationsparameter X wenigstens 0,035 (insbesondere 0,04) und liegt unter 2,5 (vorteilhaft unter 1,2). Dieser Rekristallisationsparameter
15 ist gemäß der Beziehung

$$X = \sum 10^{18} \cdot t_i \cdot \exp(-Q/nRT_i)$$

- aus den Zeiten t_i und Temperatur T_i der einzelnen Weiterverarbeitungsschritte, der universellen Gaskonstanten R , und einer für das Kornwachstum der Legierung charakteristischen Aktivierungsenergie Q und Konstanten n nahe dem Wert 2 berechenbar. Dabei ist t in Stunden, T in Kelvin und $n = 1,9$ sowie $Q/R = 80.000$ K einzusetzen.

- 25 Die Erfindung geht von der Annahme aus, dass die Korrosion auf der Oberfläche des Hüllrohrs nicht nur von der mittleren chemischen Zusammensetzung an dieser Oberfläche abhängt, also nicht nur von der Wahl der chemischen Elemente für die Fertigung der Hüllrohre, sondern auch von der lokalen chemischen
30 Zusammensetzung und der Mikrostruktur der Legierung, also der weiteren Verarbeitung. Entsprechend ist zunächst die Löslichkeit der Legierungsbestandteile in der Matrix zu beachten.

- 35 Das Phasendiagramm des Systems ZrNb ist sehr komplex und enthält mehrere ZrNb-Phasen, die bei Raumtemperatur stabil oder metastabil sind. So sind für eine über eine "Löslich-

keitstemperatur" (etwa 800 °C) erhitzte und wieder abgeschreckte ZrNb-Legierung neben der niobarmen Zr-Matrix eine "α-Nb-Phase" (Mengenverhältnis Zr:Nb ungefähr 8:1) und eine "β-Nb-Phase" (Zr:Nb etwa 1:8) bekannt. Dies gilt für Temperaturen unter 800 °C, da über dieser Grenztemperatur Phasenübergänge stattfinden.

Nach dem β-Quenching besitzt die Zr-Matrix eine Kornstruktur mit einem geringen mittleren Korndurchmesser, der aber anwächst, wenn die Legierung längere Zeit bei erhöhter Temperatur behandelt wird, ohne die Grenztemperatur des α-Zirkoniums zu überschreiten. Durch eine Kaltverformung der Legierung werden die Körner zu einer Kornstruktur mit einer durch die Kaltverformung vorgegebenen Vorzugsrichtung deformiert ("Textur"). Bei starken Verformungen zerbrechen die Körner und häufig werden so viele Versetzungen in der Kornstruktur erzeugt, dass überhaupt keine Kristallkörner mehr festgestellt werden können. Durch weitere Temperaturbehandlungen kann aber aus dieser deformierten Kornstruktur wieder eine Struktur mit definierter Korngröße gebildet werden ("Rekristallisation").

Wird die gequenchte Legierung also weiter verarbeitet, so finden mindestens drei unterschiedliche Vorgänge mit entsprechend unterschiedlichen, charakteristischen Temperaturen ab: Rekristallisation, Kornwachstum und Partikelwachstum. Entsprechend unterscheidet man bei der Herstellung von Zirkaloy-Hüllrohren auch zwischen verschiedenen Temperaturbehandlungen ("Glühungen").

Wird das kaltverformte Rohr nicht thermisch nachbehandelt, so besitzt es starke innere Spannungen, die bereits durch eine milde Temperaturbehandlung ("Spannungsfrei-Glühen") abgebaut werden können. Höhere Temperaturen ("Rekristallisationsglühen") führt zum Ausheilen von Versetzungen, die bei der Kaltverformung erzeugt wurden, wobei aber die Textur und der beim Zerbrechen der Körner entstehende, geringe Korndurchmesser erhalten bleibt. Um die Textur auszulöschen, kann das kalt-

verformte Rohr einem β -Quenching unterworfen werden, das zu einem feinen Korn führt. Wird das Rohr bei Temperaturen nachbehandelt, die im allgemeinen über der Rekristallisationstemperatur liegen, so reifen die größeren Körner auf Kosten der kleineren Körner und der mittlere Korndurchmesser wächst. Die mittlere Größe der Sekundärpartikel wird durch Kaltverformen und Spannungsfrei-Glühen praktisch nicht verändert. Vielmehr wachsen die größeren Ausscheidungen auf Kosten der kleineren Ausscheidungen und/oder der chemischen Zusammensetzung der Matrix, wenn sie bei Temperaturen reifen, die knapp unterhalb der Löslichkeitsgrenze der Sekundärphasen liegen. Dabei benötigt das Partikelwachstum eine höhere Aktivierungsenergie als das Kornwachstum, und deshalb wachsen die Körner bereits bei Temperaturen, die praktisch noch kein Partikelwachstum auslösen.

Strebt man also im Interesse der Korrosionsbeständigkeit oder aus anderen Gründen eine texturfreie Struktur an, so sollte an die letzte Kaltverformung ein β -Quenching angeschlossen werden. Eine hohe Korrosionsbeständigkeit von Zirkaloy im Siedewasser-Reaktor erfordert eine feine Dispersion von Sekundärpartikeln geringer Größe; in diesem Fall darf also nach dem β -Quenching keine Temperaturbehandlung erfolgen, die zu großen Ausscheidungen und großem Korn führt. Im Druckwasser-Reaktor dagegen erfordert die Korrosionsbeständigkeit große Sekundärpartikel und nach dem β -Quenching müssen daher Temperaturen angewendet werden, die zum Reifen der Sekundärpartikel ausreichen und mit einem Kornwachstum verbunden sind.

Die Durchmesser der einzelnen Sekundärpartikel und ihr gegenseitiger Abstand zeigen eine statistische Verteilung um Mittelwerte, die sich auf die angegebene Weise einstellen lassen. Aus neueren Erfahrungen mit Zirkaloy ist bekannt, dass sich diese statistischen Verteilungen unter Bestrahlung ändern können und eine Funktion des Abbrandes sind. Sind z.B. in der Zr-Matrix Sekundärpartikel aus zwei unterschiedlichen Phasen (unterschiedliche chemische Zusammensetzung) verteilt,

so können sich unter Bestrahlung z.B. die Sekundärpartikel der einen Phase wachsen, weil sich die Sekundärpartikel der anderen Phase auflösen. Ebenso ist es denkbar, dass die Grenzflächen des Matrix-Korns bevorzugte Sammelstellen für
5 ausgeschiedene Sekundärphasen sind und sich Sekundärphasen, die im Inneren der Körner ausgeschieden sind, auflösen und zu den Korngrenzen diffundieren, wo sie wieder abgeschieden werden und die Korrosion entscheidend verändern können.

10 Da im System ZrNb sowohl α -Nb als auch β -Nb als Sekundärphase auftreten können und solche Sekundärphasen bereits bei Zirka-loy die Korrosionsbeständigkeit entscheidend beeinflussen, erscheint es erforderlich, mindestens die statistische Ver-
teilung dieser Sekundärphasen durch geeignete Fertigungspara-
15 meter zu kontrollieren. Da der Einfluss der Bestrahlung und des Abbrands auf die statistische Verteilung der Sekundärpha-
sen und die Korrosionsgeschwindigkeit im Labor nicht simu-
liert werden kann, müssen diese Parameter also aus Messreihen mit Proben bestimmt werden, für deren Herstellung nach dem β -
20 Quenching möglichst alle Fertigungsparameter dokumentiert sind und die bereits den realen Bedingungen des Druckwasser-
Reaktors mit entsprechenden Abbränden ausgesetzt waren.

Ausgehend von fünf Rohlingen der Zusammensetzung Zr/1 % Nb
25 und neun Rohlingen der Zusammensetzung Zr/2,5 % Nb wurden durch unterschiedliche thermisch/mechanische Bearbeitungen 25
verschiedene Lose von Hüllrohren hergestellt, aus denen ins-
gesamt über 130 Hüllrohre gefertigt wurden. Diese Hüllrohre wurden in Druckwasser-Reaktoren eingesetzt. Bei den zykli-
30 schen Inspektionen der Reaktoren wurde ihre Korrosion in Ab-
hängigkeit vom Abbrand bestimmt, wobei bis zu sieben Zyklen (Abbrände bis über 80 MWd/kg U) erfasst wurden. Parallel
hierzu wurden die entsprechend behandelten Zirkoniumlegierun-
gen auch im Labor hinsichtlich ihrer Struktur und der Korro-
35 sion im Autoklaven untersucht.

Die Korrosion der einzelnen Rohre verläuft sehr unterschiedlich. Durch Einführung eines "Korrosionsexponenten" b gelingt es aber, die zur Lösung der Aufgabe geeigneten Hüllrohre dem genannten akkumulierten Rekristallisationsparameter X und einer bestimmten Eigenschaft der niobhaltigen Ausscheidungen zuzuordnen.

Die zur erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe geeigneten Hüllrohre weisen an ihrer Außenfläche nämlich eine Struktur mit Ausscheidungen mindestens einer niobhaltigen Phase auf, wobei ein wesentlicher Teil (wahrscheinlich der überwiegende Teil) dieser ausgeschiedenen Phase im Inneren von Körnern der Zirkoniumlegierung verteilt ist.

Bei einer korrosionsbeständigen Zirkoniumbasislegierung nach der Erfindung mit 0,8 bis 2,8 % Nb, deren mechanisch/thermische Behandlung nach der Abkühlung unter 800 °C einem Rekristallisationsparameter $X = 0,01$ entspricht, belegen nämlich die Ausscheidungen etwa 6 % der Fläche einer transelektronenmikroskopischen Aufnahme eines Schnittes durch die Legierung bzw. durch das Innere der Wand eines entsprechenden Hüllrohrs. Dieser Anteil F steigt bis zu etwa 7,5 % (bei $X = 0,1$) und nimmt dann wieder ab bis auf etwa 3,5 (bis $X = 10$). Allerdings liegt das Maximum von F nicht bei dem Wert X_0 , der für die Korrosionsbeständigkeit optimal wäre (X_0 etwa 0,28).

Dabei ist der optimale Wert X_0 von geringer praktischer Bedeutung, da bereits beim gleichzeitigen Glühen mehrerer Rohre in einem Ofen nicht sichergestellt werden kann, dass alle Rohre exakt den gleichen Temperaturen ausgesetzt sind. Vielmehr sind bei der Fertigung gewisse Toleranzen unvermeidlich. Dabei ist es aber ein besonderer Vorteil der Erfindung, dass sich aus dem Abbrand, auf den die Brennelemente eines Druckwasser-Reaktors ausgelegt werden, sicher bestimmen lässt, welche Toleranzen bei den Fertigungsparametern zugelassen werden können, ohne korrosionsbedingte Probleme erwarten zu müssen.

So genügt es z.B. bei einem vorgesehenen Abbrand der Brennelemente von etwa 85 MWd/kg U (entsprechend einer Betriebsdauer von sieben Zyklen), wenn ein Rekristallisationsparameter zwischen etwa 0,03 und 2,5 eingehalten wird. Die Oxidschicht wird in dieser Zeit dann eine Dicke von 25 μm nicht überschreiten - ein Wert, bei dem praktisch kein Abplatzen dieser Oxidschicht zu befürchten ist. Der erwähnte Flächenanteil F, der bei der transmissionselektronischen Aufnahme von niobhaltigen Ausscheidungen belegt ist, liegt dabei zwischen etwa 7 % und 7,5 % (für X zwischen 0,03 und etwa 0,1) bzw. 7,5 % und etwa 4,5 % (für X zwischen 0,1 und 2,5).

Dabei sind die Mehrzahl der niobhaltigen Ausscheidungen als feine Dispersion im Inneren der Körner des Matrix-Materials verteilt, solange der Rekristallisationsparameter X klein gewählt ist. Diese feinen Ausscheidungen nehmen für $X = 0,01$ (bzw. $X = 0,03$) etwa 80 % (bzw. 70 %) der Fläche ein, die insgesamt unter dem Transelektronenmikroskop von niobhaltigen Ausscheidungen bedeckt ist. Nur ein geringer Teil der Ausscheidungen liegt also an den Korngrenzen. Bei höheren X-Werten bilden sich im Inneren langgestreckte Ausscheidungen, die häufig stäbchenförmig erscheinen, sowie flächenhafte Ausscheidungen, die an den Korngrenzen liegen. Der Flächenanteil K, der von diesen an den Korngrenzen liegenden Ausscheidungen bedeckt wird, erreicht - relativ zur Gesamtfläche, die von den Ausscheidungen bedeckt ist - 75 % bei etwa $X = 2,5$ und 85 % bei etwa $X = 8,0$.

Sowohl die feine Dispersion in der Matrix als auch die flächenhafte Anordnung an den Korngrenzen sind anscheinend mit einer hohen Korrosion der Zirkoniumlegierung verbunden. Eine niedrige Korrosion liegt dagegen im dazwischenliegenden Bereich vor, der mit einer besonderen, vorteilhaften Ausscheidungsart verbunden ist. Diese Ausscheidungsart ist dadurch beschreibbar, dass der Quotient K/F zwischen etwa 3 und 22 (vorteilhaft zwischen etwa 4 und 15) liegt.

Um dabei von einem definierten Ausgangspunkt auszugehen, wird die niobhaltige Zirkoniumbasislegierung vorteilhaft auf eine Temperatur über etwa 980 °C erhitzt, unter 800 °C abgekühlt und anschließend den weiteren Behandlungen mit dem Parameter X unterworfen. Dabei gehen zunächst praktisch alle Sekundärphasen in Lösung und werden wieder definiert ausgeschieden.

Überraschenderweise sind die genannten Angaben, zumindest für Nb-Konzentrationen oberhalb der Löslichkeitsgrenze von Nb (also etwa ab 0,6 bis 0,8 %) bis zu 5 %, praktisch von der Nb-Konzentration unabhängig. Dabei ist der Befund zunächst für Legierungen mit $1 \pm 0,2$ % Nb bzw. $2,5 \pm 0,3$ % Nb gesichert und kann sicherlich auf die dazwischenliegenden Niobgehalte und bis 3 % Nb verallgemeinert werden. Weitere metallische Legierungselemente beeinflussen die Wirkung des Niob voraussichtlich nur in geringem Maße, so dass z.B. maximal 3 % weiterer metallischer Legierungselemente zugelassen werden können. Insbesondere erscheint die Zugabe von Zinn zur Erhöhung der Duktilität möglich. Auch die Anwesenheit von geringen Mengen Silizium könnte vorteilhaft sein, wie bereits für Zirkaloy vorgeschlagen wurde.

Auch nicht-metallische Legierungselemente können vorteilhafte Wirkungen haben und zugelassen werden. Bis maximal 0,3 % können negative Auswirkungen mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Dagegen ist es bekannt, dass Sauerstoff die Matrix der Zirkoniumbasislegierung härtet und daher der Sauerstoffgehalt kontrolliert werden sollte, wobei Werte zwischen 0,05 und 0,25 % vorteilhaft sind. Entsprechend den Vorschlägen bei Zirkaloy kann es auch vorteilhaft sein, manche Elemente, die als Verunreinigung zugelassen sind (insbesondere Kohlenstoff und/oder Schwefel) innerhalb gewisser Grenzen einzustellen oder zuzugeben. Der Gehalt an weiteren Elementen liegt bevorzugt innerhalb der zugelassenen Höchstgrenzen für unlegiertes Zirkonium, z.B. die Qualität R 60001 entsprechend der ASTM-Norm B350.

Dabei kann die erfindungsgemäße niobhaltige Zirkoniumbasislegierung die gesamte Wand des Hüllrohrs bilden. Es handelt sich also um einen "Simplex" mit einer praktisch konstanten chemischen Zusammensetzung. Vor allem in diesem Fall kann ein Zinngehalt bis 3 % und/oder ein Sauerstoffgehalt zwischen 1,7 und 2,5 % vorteilhaft sein, obwohl diese Werte oberhalb der üblichen Werte bei Zirkaloy liegen. Dadurch wird die mechanische Festigkeit des Hüllrohrs gesteigert. Insbesondere für einen Simplex wird eine Zirkoniumlegierung mit 0,8 bis 2,8 % Nb und 0,05 % (vorzugsweise 0,1 %) bis 0,25 % (vorzugsweise bis 0,2 %) Sauerstoff bevorzugt.

Dies schließt nicht aus, dass auf die Innenseite und/oder Außenseite von Simplex- oder Duplex-Rohren noch weitere, dünne Schichten aufgetragen sind, die gegen besondere Einflüsse schützen sollen (z.B. gegen mechanische Berührung mit den Pellets oder Fretting an den Abstandhaltern).

Die erfindungsgemäße Legierung ist nämlich auch für einen Duplex oder Multiplex geeignet, wo sie eine korrosionsbeständige Außenschicht bildet, die 5 bis 20 % der Gesamtdicke des Rohres einnehmen kann. In diesem Fall ist die erfindungsgemäße Legierung vorteilhaft auf eine dicke Schicht aus Zirkaloy-4 aufgebracht und metallurgisch gebunden. Dann sind auch unter den Bedingungen des LOCA keine Nachteile zu erwarten. Um die mechanische Festigkeit eines solchen Duplex oder Multiplex zu erhöhen, kann es auch vorteilhaft sein, den Zinngehalt dieser dicken Schicht, entgegen der genannten Spezifikation von Zirkaloy, auf maximal 3 % und/oder den Sauerstoffgehalt auf maximal 0,25 % anzuheben.

Alternativ oder zusätzlich kann auch der Niobgehalt der dicken, die erfindungsgemäße Außenlegierung tragenden Schicht entgegen der Norm des Zirkaloy-4 bis zu 0,5 % betragen. Dabei wird ausgenutzt, dass diese geringen Mengen in der Zirkoniummatrix lösbar sind und die Matrix verfestigen (sogar noch stärker als entsprechende Mengen Zinn). Außerdem ermöglicht

ein solcher Nb-Gehalt auch die Wiederverwendung von Ausschuss, der bei der Fertigung von Duplex-Rohren mit Nb-haltiger Außenlegierung entsteht. Eine Schmelze aus diesem Material enthält zwar das aus der Außenschicht stammende Niob und ist daher für die Fälle ungeeignet ist, in denen normgerechte Zusammensetzungen verlangt werden. Es ist jedoch nach der Erfindung für die dicke Trägerschicht des Duplex geeignet.

Die Erfindung ermöglicht, durch Einstellung des erwähnten Parameters X Hüllrohre herzustellen, die auch nach sechs oder mehr Betriebszyklen nur Oxidschichten geringer Dicke aufweisen. Diese Hüllrohre sind erfindungsgemäß besonders dafür geeignet und bestimmt, den Brennstoff von Brennelementen einzuschließen, die auf einen Abbrand von 70 oder mehr MWd/kg U bzw. auf sieben oder mehr Betriebszyklen ausgelegt sind.

Anhand von mehreren Figuren werden die Erfindung und drei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigen:

FIG 1 den bei verschiedenen Abbränden gefundenen, empirischen Zusammenhang zwischen dem Korrosionsexponenten b und dem Rekristallisationsparameter X von niobhaltigen Zirkoniumbasislegierungen;

FIG 2 Werte der Korrosionsgeschwindigkeit dieser Legierungen bei einer Simulierung der Reaktorbedingungen im strahlungsfreien Labor;

FIG 3 die Einführung des Rekristallisationskoeffizienten X bei mechanischen Eigenschaften der Legierungen;

FIG 4 die Oxidschicht-Dicken auf Hüllrohren, die aus dem gleichen Material in gemeinsamen mechanisch/thermischen Bearbeitungsschritten gefertigt wurden, als Funktion des Abbrandes im Reaktor;

- FIG 5 den aus jedem Messpunkt der Figur 4 bestimmten Korrosionsexponenten;
- 5 FIG 6 den maximal zulässigen Korrosionsexponenten als Funktion der vorgesehenen Einsatzzeit eines Hüllrohrs (Zahl von Betriebszyklen), wenn verschiedene Oxidschichtdicken als zulässig angesehen werden;
- 10 FIG 7 den für eine Schichtdicke von 20 μm bzw. 40 μm zugelassenen Bereich des kumulativen Rekristallisationsparameters als Funktion der vorgesehenen Zahl von Betriebszyklen;
- 15 FIG 8; FIG 9 den prinzipiellen Aufbau eines Brennstabs bzw. Brennelements nach der Erfindung;
- 20 FIG 10; FIG 11 die Messwerte der Oxidschicht als Funktion des Abbrands auf einem ersten Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Hüllrohres, sowie Strukturaufnahmen der Legierung mit dem Transmissionselektronenmikroskop;
- 25 FIG 12; FIG 13 die Messwerte der Oxidschicht als Funktion des Abbrandes auf einem Vergleichsbeispiel, sowie entsprechende Strukturaufnahmen;
- 30 FIG 14; FIG 15 die Messwerte der Oxidschicht als Funktion des Abbrands auf einem bevorzugten Hüllrohr nach der Erfindung und entsprechende Strukturaufnahmen;
- 35 FIG 16; FIG 17 Strukturaufnahmen der Legierungen Zr/1 % Nb und Zr/2,5 % Nb mit verschiedenen Werten des Rekristallisationsparameters X;

- FIG 18 den von Ausscheidungen belegten Anteil F der Gesamtfläche der Strukturaufnahmen als Funktion des Rekristallisationsparameters;
- 5 FIG 19 den von Ausscheidungen an den Korngrenzen belegten Anteil K an der Gesamtfläche der in den Strukturaufnahmen von Ausscheidungen belegten Fläche, und
- 10 FIG 20 den Quotienten K/F als Funktion des Rekristallisationsparameters.

15 Figur 1 fasst wesentliche Ergebnisse aus Untersuchungen zusammen, die an Hüllrohren aus niobhaltigen Zirkoniumbasislegierungen nach langjähriger Bestrahlung im Reaktor vorgenommen wurden.

Dabei ist das Korrosionsverhalten der verschiedenen Proben durch einen (später noch erläuterten) "Korrosionsexponenten" b klassifiziert und gegen den erwähnten "Rekristallisationsparameter" X aufgetragen, der ebenfalls noch erläutert wird. Es zeigt sich, dass sowohl bei einem Niobgehalt von 1 % (Messpunkte "Nb 1") als auch bei 2,5 % Nb (Messpunkte "Nb 2,5") die experimentell gefundenen Werte aller Korrosionsexponenten b unterhalb einer Grenzkurve $B(X)$ liegen.

25 Wird also z.B. gefordert, dass der Korrosionsexponent b des Hüllrohrmaterials unter 0,02 liegen soll, so ist für die mechanisch/thermische Behandlung der Zirkoniumbasislegierung, die sich an eine Vorbehandlung (vorzugsweise eine Erwärmung auf Temperaturen über 950 °C) und Abkühlung auf Temperaturen unter 800 °C anschließt, ein kumulativer Rekristallisationsparameter X erforderlich, der zwischen 0,03 und 2,5 liegt, also dem in Figur 1 mit " $b < 0,02$ " bezeichneten Bereich. Ein solches Hüllrohr weist nach sieben bzw. acht Betriebszyklen
35 mit einem Abbrand von 84 (bzw. 93) MWd/kg U eine Oxidschicht auf, die jedenfalls unter 25 μm (bzw. 30 μm) dick ist. Da eine Oxidschicht unter 0,25 μm praktisch einen festhaftenden

Film auf dem Hüllrohr bildet, ist nicht zu befürchten, dass im siebten Zyklus Teile dieser Oxidschicht abplatzen und den Reaktorbetrieb stören. Sollte an vereinzelt Stellen der Oxidschicht bei weiterem Schichtwachstum, also im achten Betriebszyklus, vereinzelt Abplatzungen auftreten, so sind sie so gering, dass sie tolerierbar sind. Bei einem Hüllrohr, das für einen Abbrand von nur 75 MWd/kg U (entsprechend sechs Betriebszyklen) ausgelegt ist, können unter Umständen im sechsten Zyklus auch Schichtdicken bis zu 40 μm tolerierbar sein, wofür bereits Hüllrohre mit einem Korrosionsexponenten b unter 0,029 geeignet sein können. Dieser Korrosionsexponent kann durch Einstellung des Parameters X zwischen 0,01 und 8,0 Stunden sichergestellt werden (Bereich " $b < 0,029$ ").

Es ist wesentlich, dass diese Erkenntnisse an Proben gewonnen wurden, die tatsächlich den dem Abbrand entsprechenden Bedingungen des Reaktorbetriebes, insbesondere dessen Strahlung, ausgesetzt waren. Klassifiziert man nämlich Proben, die nur einer Korrosion in Labor ausgesetzt waren, so findet man selbst unter chemischen Bedingungen, die den Reaktorbetrieb optimal nachbilden sollen, ein Oxidschicht-Wachstum (gemessen als Gewicht des Oxids pro Zeit und Fläche der Schicht), das keinen klaren Zusammenhang mit dem Rekristallisationsparameter X oder irgend einem anderen Fertigungsparameter erkennen lässt. Gemäß Figur 2 können aus entsprechenden Messwerten W des Oxidschicht-Wachstums für eine Zirkoniumbasislegierung mit 2,5 % Nb im Labor verschiedene Abhängigkeiten $W(X)$ vom Rekristallisationsparameter postuliert werden, die aber keinerlei Aussagekraft besitzen.

Die Definition des kumulativen Rekristallisationsparameters X geht von der plausiblen Annahme aus, dass die gesamte Mikrostruktur der Zirkoniumbasislegierung von Wachstumsvorgängen bestimmt ist, deren Zeitvariable mit einem Temperaturfaktor gewichtet ist. Für diesen Temperaturfaktor kann eine Exponentialfunktion eines Quotienten angenommen werden, der aus ei-

ner für den jeweiligen Wachstumsvorgang spezifischen Aktivierungsenergie und der thermischen Energie $R \cdot T$ besteht.

Als typische Eigenschaften, die von der Mikrostruktur der Legierung und daher von einer solchen gewichteten Zeitvariablen abhängen, kann z.B. die mechanische Streckgrenze L_{\max} oder die Zugfestigkeit L_g (allgemein: eine Eigenschaft z) betrachtet werden. Diese Eigenschaft besitzt einen Minimalwert z_{\min} und einen Maximalwert z_{\max} , wobei für die Abhängigkeit des aktuellen Messwerts z dieser Eigenschaft von einem für diese Eigenschaft entscheidenden Parameter x der Zusammenhang angenommen werden kann:

$$\ln \frac{z_{\max} - z}{z - z_{\min}} \text{prop. } x(t)$$

15

Dieser Parameter muss die Aktivierungsenergie Q , die für die Ausbildung der diese Größe bestimmenden Mikrostruktur des Materials beschreibt, die Zeit t , den Temperaturverlauf $T(t)$ in dieser Zeit und die Gaskonstante R enthalten. Wie in Figur 3 für verschiedene Messwerte der Streckgrenze L_{\max} und der Zugfestigkeit L_g von Proben aus niobhaltigen Zirkoniumbasislegierungen gezeigt ist, können die Messwerte durch einen linearen Zusammenhang

$$L_{\max} = 0,6541 \ln \int \exp(-Q/nRT) dt + 7,701$$

25

$$L_g = 0,6479 \ln \int \exp(-Q/nRT) dt + 7,2512$$

dargestellt werden, wenn man die Zeit t der mechanischen Vorbehandlung mit dem Exponentialfaktor $Q/nR \cdot T$ wichtet, wobei für Q/R eine "Aktivierungstemperatur" von 80000 K und für die Konstante n der Wert 1,9 zu setzen ist. Die Übereinstimmung der Kurve kann durch ein Regressionskoeffizienten $R_{\delta}^2 = 0,9646$ im Falle der Streckgrenze L_{\max} und $R_{\delta}^2 = 0,9619$ im Falle der Zugfestigkeit L_g angegeben werden, wobei der Wert

35

$R_s^2 = 1$ des Regressionskoeffizienten eine Übereinstimmung von 100 % angibt.

5 Daher ist hier die auf das Quenching folgende Bearbeitung in entsprechende Schritte aufgeteilt, in denen mit einer ungefähr konstanten Temperatur gerechnet wird und entsprechend der "Rekristallisationsparameter" des Materials als Summe der Parameter-Werte aller Schritte definiert ist.

10 Wird ein Hüllrohr mit blanker Oberfläche in das Kühlwasser des Reaktors eingesetzt, so überzieht sich die Oberfläche bereits in den ersten Wochen des Reaktorbetriebes mit einer Oxidschicht, deren Dicke dann nur noch langsam zunimmt und erst gemessen werden kann, wenn der Reaktor nach etwa einem
15 Jahr (also einem Betriebszyklus) abgeschaltet und inspiziert wird. Figur 4 zeigt für mehrere Hüllrohre, die aus dem gleichen Los stammen (also aus einer einzigen Schmelze konstanter Zusammensetzung gefertigt und gemeinsam unter praktisch gleichen Bedingungen thermisch/mechanisch behandelt wurden), jeweils einen in einer Betriebspause zwischen zwei Betriebszyklen. Offensichtlich liegt der Korrosion ein Exponentialverhalten zugrunde. Der höchste Messwert gibt eine Messung nach
20 8-jähriger Bestrahlung im Reaktor wieder, wobei als Variable A nicht die Bestrahlungszeit im Reaktor, sondern der Abbrand des in das Hüllrohr eingefüllten Brennstoffs (also die in der
25 Standzeit freigesetzte Energie) verwendet ist, da die Korrosion nicht nur von der Bestrahlungszeit abhängt, sondern hauptsächlich von der Bestrahlung, der das Material ausgesetzt war bzw. der dabei abgegebenen Leistung.

30 In Figur 4 ist eine Kurve $Y(A) = a_0 \exp(b_0 \cdot A)$, aufgetragen, deren beide Parameter a_0 und b_0 durch optimale Anpassung an die Messwerte bestimmt sind. In vier derartigen Messreihen und Kurven wurde festgestellt, dass die "virtuelle Oxid-
35 schichtdicke" a_0 (d.h. der Wert der Kurve $Y(A)$ für den Wert $A = 0$) zwischen 0,95 und 5,2 μm (Mittelwert: $a = 4,5 \mu\text{m}$) liegt. Ferner zeigt Figur 4 eine Kurve

20

$$(1) \quad Y(A) = a \exp (b_i \cdot A) \quad (a = 4,5 \mu\text{m}),$$

bei der nur der Parameter b_i durch optimale Anpassung an Messwerte - allerdings auch nur an Messwerte für

5 $A > 55 \text{ MWd/kg U}$ - bestimmt wurde. Für eine exakte Beschreibung müsste angenommen werden, dass die Korrosion jedes einzelnen Hüllrohrs gemäß einer exemplarspezifischen Funktion verläuft:

$$10 \quad (2) \quad Y(A) = a_0 \exp(b_0 \cdot A),$$

deren Parameter a_0 , b_0 exemplarspezifisch ist und nur aus mehreren Messwerten an dem betreffenden Hüllrohr, also an einem einzigen "Exemplar", bestimmt werden müsste. Geht man jedoch von der Funktion (1) aus, die nur einen einzigen exemplarspezifischen Parameter, den "Korrosionsexponenten" b_i , enthält, so kann man jedem einzelnen Messwert $Y(A)$ einen Messwert

$$20 \quad (3) \quad b_i = \ln (Y(A)/a)/A \quad (a = 4,5 \mu\text{m}),$$

zuordnen. Dieser Messwert weicht von dem Wert b_0 , der nach (2) eigentlich ermittelt werden müsste, ab:

$$25 \quad (b_i - b_0) = 1/A \cdot \ln (a_0/a).$$

Diese Abweichung wird umso geringer (d.h. Formeln (1) und (3) geben die tatsächlichen Verhältnisse umso genauer wieder), je größer der Abbrand ist, zu dem die Messwerte gehören.

30

Figur 5 zeigt jeweils den nach (3) aus den Messwerten der Figur 4 ermittelten Korrosionsexponenten b_i .

Die "virtuelle Oxidschicht-Dicke" a_i gibt vor allem die Exemplarstreuungen der Fertigungsparameter einzelner Hüllrohre sowie deren unterschiedliche chemische Zusammensetzung wieder. Dagegen ist der Exponent b_i praktisch nur von der Histo-

35

rie der thermisch/mechanischen Fertigung abhängig. Sofern die Messwerte der Oxidschichtdicke an Brennstäben nach einem verhältnismäßig großem Abbrand gemessen wurden, ermöglichen sie also gemäß (3) eine Klassifizierung der Hüllrohre nach ihrem Korrosionsverhalten.

Der Erfindung liegt nun der zweite Gedanke zugrunde, dass die Unterschiede in Textur, Korngröße der Zirkonium-Matrix und anderen Parametern sich durchaus so auswirken können, dass eine blanke Oberfläche unterschiedlich rasch korrodiert (Schwankungen des Parameters a_i); für den anschließenden Bereich des Korrosionsverlaufes zeigt sich jedoch, dass der "Korrosionskoeffizient" b_i praktisch für Zr/2,5 % Nb und Zr/1 % Nb gleich ist und nur vom "kumulativen Korrosionsparameter"

$$(4) \quad X = \sum_i t_i \cdot \exp(-Q/nRT_i)$$

aller auf das Abschrecken folgende Verarbeitungsschritte abhängt. Diese Abhängigkeit ist sehr ausgeprägt und aus der bereits besprochenen Figur 1 ersichtlich.

Die Grenzkurve $B(X)$ gestattet nun für den Abbrand A , auf den ein Brennelement ausgelegt wird, geeignete Parameterwerte von X zu berechnen. Damit die Oxidschicht auf den Hüllrohren der Brennstäbe einen zugelassenen Höchstwert Y_{lim} nicht überschreitet, kann nämlich aus (3) ein Wert b_{lim} bestimmt werden, den der Korrosionsexponent b_i maximal annehmen darf:

$$(5) \quad b_{lim} = \ln(Y_{lim}/a) \cdot 1/A$$

Im Allgemeinen weiß man, auf welchen Abbrand A ein Brennelement auszulegen ist, das eine bestimmte Anzahl Z von Betriebszyklen im Reaktor verbleiben soll. Dieser Abbrand kann z.B. aus archivierten Werten des Abbrands von Brennelementen bestimmt werden, die eine bestimmte Anzahl von Betriebszyklen im Reaktor überlebt haben. Dabei ergeben sich für jede Anzahl

Z ein Mittelwert und eine Streubreite, und wenn man noch einen geeigneten Zuschlag zum Mittelpunkt addiert (z.B. die doppelte Streubreite dieser Werte) erhält man z.B. eine Funktion $A(Z)$.

5

$$(6) \quad A(Z) = \text{const.} \cdot Z^{\text{const}}$$

Daraus ergibt sich die in Figur 6 gezeigte Abhängigkeit des zulässigen maximalen Korrosionsexponenten b_{lim} von der vorgesehenen Einsatzdauer, wenn jeweils ein Wert Y_{lim} als maximale Schichtdicke zugelassen wird.

10

Andererseits hat die Grenzkurve $B(X)$ in Figur 1 etwa die Form

$$(7) \quad B(X) = b_{\text{min}} + (1/c) \cdot \{\ln(X/X_0)\}^2 \quad (c = 700 \text{ MWd/kg})$$

15

mit einem Minimum b_{min} bei einem optimalen Wert $X_0 = 0,28h$ des Rekristallisationsparameters X . Dieser Wert b_{min} liegt bei 0,013 und gibt den Wert an, dem der Korrosionsexponent eines Hüllrohrs mit der durch X_0 erfassten Fertigungshistorie höchstens annehmen wird.

20

Durch Gleichsetzen des durch Formel (5) gegebenen Grenzwert b_{lim} (also des Korrosionsexponenten, der nicht überschritten werden darf, um die Oxidschicht beim Abbrand A unter der zulässigen Maximaldicke Y_{lim} zu halten) mit dem aus Formel (7) bestimmten Grenzwert $B(X)$ (also dem Wert des Korrosionsexponenten, der von keinem Korrosionsexponenten einer Zirkoniumbasislegierung mit dem Rekristallisationsparameter X überschritten wird) wird die Beziehung erhalten:

30

$$(8) \quad \ln(X/X_0) = \pm \{c \cdot \ln(Y_{\text{lim}}/a)/A - b_0\}^{1/2}$$

bzw.

35

$$(8') \quad \ln(X/X_0) = \pm \text{const} \cdot \{\ln(Y_{\text{lim}}/a)/\text{const} \cdot Z^{\text{const}} - b_0\}^{1/2}.$$

Bezeichnet man die aus Formel (8) bzw. (8') berechnete logarithmische Abweichung des Wertes X vom optimalen Wert X_0 des Rekristallisationsparameters mit Δ , also

$$5 \quad \Delta = \ln (X/X_0),$$

so erhält man Maximalwerte X_{\max} und X_{\min} :

$$(9) \quad X_{\max} = X_0 e^{\Delta}; \quad X_{\min} = X_0 e^{-\Delta}$$

10

Wird bei der Herstellung eines Hüllrohrs für alle nacheinander durchgeführten Fertigungsschritte ein kumulativer Rekristallisationsparameter X zwischen diesen Werten X_{\min} und X_{\max} eingehalten, so erhält man ein Hüllrohr, das nach der vorgegebenen Zahl Z von Betriebszyklen bzw. bei einem entsprechend vorgegebenen Abbrand A des Brennelements eine Schichtdicke aufweist, die unter dem vorgegebenen Grenzwert Y_{\lim} liegt.

15

In Figur 7 sind die Werte X_{\min} und X_{\max} als Funktion der vorgeesehenen Zahl von Betriebszyklen aufgetragen. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform legt man die Brennelemente auf eine Betriebszeit von 7 Jahren mit einem Abbrand von mindestens 75 MWd/kgU aus und fordert, dass frühestens im Jahr $(Z + 1)$ eine zulässige Mindestdicke $Y_{\lim} = 40 \mu\text{m}$ auf den Oberflächen der Brennstab-Hüllrohre überschritten werden soll. Dann ist bei der Fertigung die niobhaltige Zirkoniumbasislegierung auf der Außenfläche der Hüllrohre einem kumulierten Rekristallisationsparameter X zu unterwerfen, der die Bedingung

25

$$30 \quad (10) \quad \left| \ln(3,6h^{-1} \cdot X) \right| \leq 26,45 \cdot \sqrt{0,109 \cdot Z^{-39/53} - 0,013}$$

erfüllt, also im Bereich ΔX der Figur 7 liegt, d.h. praktisch zwischen 0,01 und 8h.

35 Entsprechend ergibt sich bei Vorgabe von $Y_{\lim} = 20 \mu\text{m}$ die Bedingung

$$(11) \quad \left| \ln(3,6h^{-1} \cdot X) \right| \leq 26,45 \sqrt{7,458 \cdot 10^{-2} \cdot Z^{-39/53}} - 0,013,$$

wie in Figur 7 durch den Bereich $\Delta X'$ angedeutet.

- 5 Eine so geringe Schichtdicke stellt einerseits sicher, dass das Hüllrohr nicht durch oxidationsbedingten Materialabtrag geschwächt und auch der Wärmeübergang ins Kühlwasser praktisch nicht behindert wird. Außerdem ist dadurch auch sicher-
- 10 gestellt, dass die Oxidschicht noch fest auf der Oberfläche des Hüllrohrs haftet und kein abgeplatzttes Oxid ins Kühlwasser gelangt.

In einem ersten Ausführungsbeispiel wurde in einem Vakuum-Schmelzofen eine Schmelze aus reaktorreinem Zirkonium und 1 %

15 Niob erstellt. Der Sauerstoffgehalt der Schmelze wurde (teilweise durch Zusatz von Zirkoniumoxid) auf 0,125 % eingestellt. Ein aus dieser Schmelze gewonnener, ungefähr zylindrischer Schmelzblock (Durchmesser 245 mm) wurde durch Heißschmieden (1050 °C) zunächst auf einen Durchmesser von 216 mm

20 gebracht und anschließend durch weiteres Heißschmieden (870 °C) zu einer Stange von 160 mm Durchmesser verarbeitet.

Diese Stange wurde in Stücke von 400 mm Länge geteilt, die mit einer zentralen Bohrung (40 mm Durchmesser) versehen wur-

25 den. Diese Stücke ("Billetts") sind für eine Heißextrusion vorgesehen, wurden aber vorher zur Homogenisierung ihrer Struktur induktiv auf 1050 °C erhitzt (β -Bereich des Zirkoni-

30 ums) und direkt aus der Induktionsspule in ein Wasserbad fallen gelassen. Da für keinen weiteren Verarbeitungsschritt eine Temperatur über 800 °C vorgesehen ist, beginnt jetzt die Bestimmung des Rekristallisationsparameters.

Diese abgeschreckten Billetts wurden induktiv erhitzt und mittels einer Presse zu Rohren von 63,5 mm Außendurchmesser

35 und 10,9 mm Wandstärke extrudiert. Sie waren dabei etwa 5 Min. auf 685 °C erhitzt, was gemäß der Beziehung

25

$$(12) X_i = 10^{18} \cdot t_i \exp(-Q/nRT)$$

mit $Q/R = 80000$ K und $n = 1,9$ einem ersten Wert X_1 Rekristallisationsparameter

5

$$X_1 = 0,08h \cdot \exp(-80.000/1,9/(685 + 273,15)) \cdot 10^{18} = 0,00658h$$

entspricht. Das extrudierte Rohr wurde anschließend bei 590 °C zwei Stunden in einem Ofen unter Schutzgas gegläht, um es für ein nachfolgendes Kaltverformen (Pilgern) duktil zu machen. Für diesen zweiten Schritt ergibt sich

10

$$X_2 = 2,0h \cdot \exp(-80.000/1,9/(590 + 273,15)) \cdot 10^{18} = 0,00131h$$

Dieses Rohr wird durch übliches Pilgern auf einen Außendurchmesser 44,5 mm bei 7,6 mm Wandstärke weiterverarbeitet und anschließend bei 580 °C für zwei Stunden gegläht. Dabei ergibt sich

15

$$X_3 = 2,0h \cdot \exp(-80.000/1,9/(580 + 273,15)) \cdot 10^{18} = 0,00737h.$$

20

Durch Wiederholen dieses Pilgerns und Glühens wird ein Außendurchmesser vor 27 mm bei 2,8 mm Wandstärke erreicht, wobei ebenfalls gilt

25

$$X_4 = 0,00737h.$$

Der dritte Pilgerschritt führt zu 15,6 mm Außendurchmesser und 1,45 mm Wandstärke, wobei anschließend drei Stunden bei 580 °C gegläht wird, entsprechend

30

$$X_5 = 3,0h \cdot \exp(-80.000/1,9/(580 + 273,15)) \cdot 10^{18} = 0,00111h.$$

Im letzten Pilgerschritt wird die Enddimension des Rohres hergestellt, worauf zur Beseitigung von inneren Spannungen noch fünf Stunden bei 470 °C gegläht wurde, entsprechend

35

26

$$X_6 = 5,0h \cdot \exp(-80.000/1,9/(470 + 273,15)) \cdot 10^{18} \\ = 1,24 \cdot 10^{-6}h.$$

Für dieses Beispiel ergibt sich der kumulative Rekrystallisa-
5 tionsparameter

$$X = \sum X_i = 0,0105h.$$

Dieses Rohr wurde als Hüllrohr C1 in einem Brennstab gemäß
10 Figur 8 verwendet. In diesem Brennstab FA bilden Pellets P
aus angereichertem Uranoxid eine Säule, die an ihren beiden
Enden Pellets NU aus Natururan oder abgereichertem Uran auf-
weist. Über eine isolierende Tablette AO aus Aluminiumoxid
ruht diese Säule auf einer Stützhülse S aus Stahl, während
15 das obere Ende von einer Feder Sp abgestützt wird. Das Rohr
ist mit Helium gefüllt und über Endkappen EC oben und unten
gasdicht verschlossen.

Die weitere Verwendung dieses Hüllrohres bzw. Brennstabs er-
20 folgte in einem Brennelement gemäß Figur 9. Dabei bildet ein
Brennelement-Kopf H und ein Fuß F, die über Steuerstab-Füh-
rungsrohre GT miteinander verbunden sind, ein Skelett mit Ab-
standhaltern SP. In diese Abstandhalter sind die Brennstäbe
FA eingesetzt. Das Brennelement wurde in einen Druckwasser-
25 Reaktor geladen und bei den jährlichen Inspektionen wurde
mittels einer Wirbelstrommessung jeweils die Dicke der Oxid-
schicht auf der Oberfläche des Hüllrohrs gemessen.

Figur 10 zeigt Messwerte der Oxidschichtdicke Y auf zwei der-
30 artigen Hüllrohren als Funktion des Abbrandes A sowie die
durch (1) gegebene Funktion $Y(A) = a \cdot \exp(b_i \cdot A)$ mit $a =$
 $4,5 \mu\text{m}$ und dem experimentell bestimmten Koeffizienten $b_i =$
 $0,0253$, sowie die aus (7) und (1) errechnete Funktion $Y_{lim}(A)$.
Figur 11 zeigt mehrere Aufnahmen des Inneren der niobhaltigen
35 Zirkoniumlegierung, die mit einem Transmissionselektronenmik-
roskop aufgenommen wurden. Hierbei ist typisch, dass sich
u.a. stäbchenförmige Ausscheidungen gebildet haben und im In-

neren der von der Zr-Matrix gebildeten Körner größere Mengen dieser Sekundärpartikel verteilt sind.

Da sich erst bei einer Oxiddicke von etwa 25 μm die ersten
5 Risse in der Oxidschicht zeigen, ist frühestens im sechsten Zyklus mit einer (noch sehr geringen) Abgabe von abgeplatzttem Oxid ins Kühlwasser zu rechnen. Ein solches Hüllrohr ist also mindestens fünf Zyklen oder sogar sechs Zyklen einsetzbar. Sehr ähnliche Ergebnisse werden mit der Legierung Zr/2,5 Nb
10 bei gleicher Verarbeitung erzielt.

Nach dem gleichen Schema wurden in einem Vergleichsbeispiel Hüllrohre für ein Druckwasser-Brennelement erzeugt, wobei von einer Schmelze aus unlegiertem Zirkonium und 2,5 % Niob (Sauerstoffgehalt 0,110 %) ausgegangen wurde. In diesem Fall be-
15 saß der Schmelzblock einen Durchmesser von 580 mm, der schrittweise durch Heißschmieden auf 350 mm und 240 mm reduziert wurde. Durch ein letztes Heißschmieden (815 °C) wurde ein Durchmesser von 150 mm erreicht. Diese Stange wurde auf
20 1020 °C erhitzt und in einem Wasserbad abgeschreckt. Von diesem Zeitpunkt an wird die Temperatur stets unter 800 °C gehalten.

Billetts von 400 mm Länge, die mit einer zentralen Bohrung
25 (40 mm Durchmesser) versehen wurden, wurden induktiv auf 700 °C erhitzt und mittels einer Presse zu Rohren von 63,5 mm Außendurchmesser und 10,9 mm Wanddicke heiß extrudiert. Dieser Vorgang dauerte etwa 5 Min., entsprechend einem Wert $X_1 = 0,013\text{h}$. Die nachfolgende Glühung erfolgte bei
30 732 °C und vier Stunden, entsprechend $X_2 = 2,57\text{h}$. Durch kaltes Pilgern wurden die Abmessungen 44,5 mm (Durchmesser)/7,6 mm (Wandstärke) erreicht. Für die Weiterverarbeitung wurde eine Zwischenglühung von vier Stunden bei 732 °C durchgeführt, entsprechend einem Rekristallisationsparameter
35 $X_3 = 2,57\text{h}$. Das anschließende Pilgern führte zu 27 mm/2,8 mm, woran sich eine Glühung von 750 °C/2h anschloss, entsprechend $X_4 = 2,68$. Das im nächsten Pilgerschritt erzeugte Rohr mit

15,6 mm/1,45 mm wurde bei 750 °C/3h gegläht, entsprechend $X_5 = 4,03h$. Die Endabmessungen wurden bei einem letzten Pilgerschritt erreicht, auf die eine Abschlussglühung mit 470 °C/5h folgte, entsprechend $X_6 = 1,24 \cdot 10^6h$.

5

Der kumulative Rekristallisationsparameter $X = \sum X_i$ beträgt demnach 11,9h.

Der entsprechende Einsatz mehrerer solcher Hüllrohre in Brennstäben von Druckwasser-Reaktor-Brennelementen führte zu Oxidschichten, deren Dicke nach jeweils einem Jahr in Tabelle 2 angegeben sind.

Gemäß Figur 12 können die gemessenen Schichtdicken durch eine Kurve $Y(A)$ mit den Parametern $a = 4,5$ und $b = 0,0314$ beschrieben werden. Figur 13 zeigt entsprechende Strukturaufnahmen an Proben vor ihrer Bestrahlung.

Es ist ersichtlich, dass die Schichtdicke dieses Hüllrohrs bereits im 5. Betriebszyklus (nach dem 4. Jahr) bzw. bei einem entsprechenden Abbrand zwischen 50 und 60 MWd/kg U über 25 μm beträgt und selbst dann bereits nach dem 5. Zyklus (d.h. nach dem 5. Jahr) ausgewechselt werden sollte, wenn man eine maximale Schichtdicke von 40 μm noch zulässt.

25

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung wurde ebenfalls von einer Zirkoniumschmelze mit 2,5 % Nb und 0,11 % O ausgegangen. Der Schmelzbock (Durchmesser 800 mm) wurde bei 1020 °C auf 355 mm und anschließend bei 800 °C auf 210 mm heißgeschmiedet. Die erhaltene Stange wurde auf 1125 °C erhitzt und in einem Wasserbad abgeschreckt. Da bei der weiteren Verarbeitung die Temperatur von 800 °C nicht mehr erreicht wird, beginnt nun die Berechnung des Rekristallisationsparameters bereits vor der Extrusion.

35

Zur Vorbereitung der Extrusion wurde die Stange in einem Ofen erhitzt und anschließend auf 160 mm Durchmesser geschmiedet.

Dabei ist die Stange etwa 140 Min. lang auf 700 °C erhitzt, was zu einem Rekristallisationsparameter $X_1 = 0,377$ führt.

Anschließend wird die Stange in Stücke von 400 mm Länge geteilt, die mit einer zentralen Bohrung (140 mm Durchmesser) versehen und auf einen Außendurchmesser von 153 mm abgedreht wurde. In das erhaltene Rohr wird ein Rohr aus Zirkaloy 4 (Außendurchmesser 140 mm, Innendurchmesser 42 mm) eingeschoben und die Stirnseiten beider Rohre wurden in Vakuum miteinander verschweißt. Die verschweißten Rohre wurden bei 650 °C zu einem Rohr-Rohling (63,5 mm Außendurchmesser/10,7 mm Wanddicke) extrudiert, wobei eine metallurgische Verbindung beider Legierungen erreicht wurde. Bei der Extrusion war das Rohr etwa 5 Min. auf der Temperatur von 650 °C gehalten. Dies führt zu $X_2 = 1,24 \cdot 10^{-3}h$. Zur Erhöhung der Duktilität wurde der Rohr-Rohling mit 650 °C/2h gegläht, entsprechend $X_3 = 3,11 \cdot 10^{-2}h$.

Nach einem ersten Kaltverformen (Pilgern) wird der Rohling (Abmessungen 30,0 mm/7,0 mm) bei 680 °C/3h gegläht, entsprechend $X_4 = 0,196h$. Nach einer zweiten Kaltverformung (Pilgern) wird der Rohling (16,0 mm/3,2 mm) mit 680 °C/3h gegläht, entsprechend $X_5 = 0,196h$.

In diesem Fall ist nur noch eine dritte Kaltverformung (Pilgern) erforderlich um den Rohling auf die Endabmessungen des Hüllrohrs zu bringen. Darauf erfolgt eine Abschlussglühung mit 470 °C/5 Std., entsprechend $X_6 = 1,24 \cdot 10^{-6}h$.

Auf diese Weise entsteht also ein Duplex-Rohr, bei dem eine dünne, korrosionsbeständige Schicht aus Zr/2,5 % Nb auf einer tragenden, dicken Schicht aus Zirkaloy-4 aufgebracht ist. Für die ZrNb-Legierung ergibt sich insgesamt ein kumulierter Rekristallisationsparameter $X = \sum X_i = 0,801h$.

Mehrere auf diese Weise hergestellte Hüllrohre wurden zu Brennstäben verarbeitet, in Brennelemente eingesetzt und in einem Druckwasser-Reaktor vier Zyklen lang bestrahlt. Bei den

anschließenden, jährlichen Inspektionen wurde die Oxidschicht gemessen.

Figur 14 zeigt die entsprechenden Messwerte sowie eine gemäß
5 Formel (1) mit dem Korrosionsexponenten $b_1 = 0,0126$ ermit-
telte Kurve sowie die nach (7) und (1) errechnete Kurve $Y_{11m}(A)$. Aus betriebsbedingten Gründen des Reaktors, in dem
Brennstäbe mit diesen Hüllrohren eingesetzt waren, erfolgte
die Vermessung erst nach dem vierten Zyklus. Man erkennt,
10 dass selbst nach acht Zyklen und einem Abbrand von
95 MWd/kg U die Schichtdicke noch unter 20 μm liegt, die
Brennstäbe also noch nicht aus korrosionsbedingten Gründen
ausgewechselt werden müssen, sofern man den niedrigen Wert
von 20 μm als zulässige Schichtdicke Y_{11m} ansieht. Da dieses
15 „Duplex“-Hüllrohr auch hervorragende mechanische Eigenschaf-
ten besitzt, steht also für die gegenwärtigen Bemühungen,
durch Erhöhung des Abbrandes und der Standzeit den Reaktor-
betrieb ökonomischer zu machen und Entsorgungskosten zu spa-
ren, ein geeignetes Hüllrohr zur Verfügung.

20

Allgemein sei bemerkt, dass praktisch die gleichen Ergebnisse
hinsichtlich der Korrosion erhalten werden, wenn z.B. die
Zahl der Verformungen und Glühungen verändert oder die Extrusion
und das Quenching miteinander vertauscht werden, sofern
25 darauf geachtet wird, dass für alle Verarbeitungsschritte,
die nach dem Quenching folgen, der kumulative Rekristallisa-
tionsparameter nicht verändert wird. Dabei ergeben sich weder
zwischen Zr/1% Nb und Zr/2,5% Nb noch zwischen Simplex und
Duplex größere Unterschiede hinsichtlich der Korrosion.

30

Bereits die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnah-
men der unbestrahlten Proben in den Figuren 11, 13 und 15 le-
gen die Vermutung nahe, dass das unterschiedliche Korrosions-
verhalten insbesondere bei den Legierungen mit $X = 0,801h$
35 (bevorzugtes Ausführungsbeispiel) und $X = 11,9h$ (Vergleichs-
beispiel) durch Größe und Verteilung der niobhaltigen Aus-
scheidungen bestimmt ist. Dies belegt auch Figur 16, die für

die Legierung Zr/1% Nb entsprechende Strukturaufnahmen an Proben mit den Rekristallisationsparametern $X = 0,003$, $X = 0,030$, $X = 0,40$, $X = 4,0$ und $X = 39h$ zeigen.

- 5 Beim Quenching geht zunächst das gesamte Niob in Lösung und wird beim anschließenden Abschrecken nur in geringem Umfang ausgeschieden. Es liegt also eine übersättigte Festkörper-Lösung vor, wobei die Ausscheidungen verhältnismäßig klein und weitgehend nadelförmig sind. Sie sind über das gesamte Volumen verteilt (Korrosionsparameter $X = 0,003h$). Mit steigendem
10 Rekristallisationsparameter wachsen diese Ausscheidungen, wobei eine Säulenform oder Stäbchenform auffällig ist. Auch diese Ausscheidungen sind praktisch über das Volumen der Matrix verteilt und liegen höchstens zu einem geringen Teil an
15 den Korngrenzen (z.B. bei $X = 0,030h$ und $X = 0,40h$). Bei weiterer Steigerung ($X = 4,0h$) sammelt sich eine niobhaltige Phase an den Korngrenzen und bildet schließlich ($X = 39h$) dort großflächige Ablagerungen.
- 20 Figur 17 zeigt im Wesentlichen den gleichen Prozess für die Legierung Zr/2,5 % Nb. Besonders auffällig ist dabei, dass sich trotz des erheblich höheren Niob-Gehaltes die Dichte der Ausscheidungen fast der Legierung Zr/1,0 % Nb entspricht.
- 25 Für eine quantitative Erfassung dieses qualitativen Befundes kann aus einer Vielzahl solcher Aufnahmen die Fläche (Querschnitt) der Ausscheidungen bestimmt werden, die von den Ausscheidungen belegt werden, und in Verhältnis gesetzt werden zu der Gesamtfläche der ausgewerteten Aufnahmen. Diese Aufnahmen erfassen also vor allem den Querschnitt durch die Körner der Matrix und die in diesem Querschnitt liegenden Ausscheidungen. Die in der entsprechenden Figur 18 eingetragenen Messwerte sind teils intellektuell aus den Aufnahmen bestimmt, die in Ausschnitten bereits in den Figuren 16 und 17
30 gezeigt sind (Messpunkte " \square "), teils von einer anderen Person mittels mechanisch/elektronischer Hilfsmittel an einer Vielzahl weiterer Aufnahmen ermittelt (Messwerte " Δ "). Der Ver-
- 35

gleich dieser unabhängig voneinander vorgenommenen Auswertungen zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung.

Auffällig an Figur 18 ist dabei vor allem, dass diese Messwerte zwar auf ein Maximum für den Anteil F hinweisen, das innerhalb des besonders günstigen Bereiches zwischen $X = 0,03h$ und $X = 2,5h$ liegt, jedoch fällt dieses Maximum nicht mit dem optimalen Wert X_0 der Figur 1 zusammen, der etwa bei $0,28h$ liegt.

10

Der Anstieg des Anteils F bei $X = 0,001h$ bis $X = 0,05h$ wird dadurch verständlich, dass bei intensiverer Wärmebehandlung zunächst Niob aus der übersättigten Festkörperlösung, die durch das Quenching erzeugt wird, ausgeschieden wird. Der Rückgang des Anteils F bei $X > 0,1h$ entspricht dem natürlichen Wachstum der Ausscheidungen, wobei große Körner auf Kosten kleinerer Körner wachsen, aber die Abnahme der Querschnittsfläche in den kleinen Körnern größer ist als die Zunahme der Querschnittsfläche in den großen Körnern.

20

Eine praktisch lineare Abhängigkeit vom Rekristallisationsparameter findet man aber bei einer anderen Auswertung der Aufnahmen. Hier bestimmt man den Quotienten K, der die Fläche der Ausscheidungen, die an den Grenzen der Körner der Matrix gefunden werden, in ein Verhältnis zu der Summe aller Flächen setzt, die auf den transelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Ausscheidungen belegt sind (Figur 19). Dies entspricht der Beobachtung, dass intensivere Wärmebehandlungen bewirken, dass sich mindestens eine niobhaltige Phase bevorzugt an den Korngrenzen sammelt.

30

Bildet man den Quotienten $Q = K/F$ der beiden Kurven $K(X)$ und $F(X)$ der Figuren 18 und 19, so zeigt Figur 20, eine Kurve $Q(X)$, die für den erfindungsgemäßen Bereich von $X = 0,01$ bis $X = 8h$ einen Wertebereich Q zwischen etwa 3 und 22,5 aufweist. Für die beiden angegebenen Ausführungsbeispiele mit $X = 0,0105h$ und $X = 0,801h$ ergeben die Kurven $K(X)$ und $F(X)$

35

die Werte E1, E2 und für das Vergleichsbeispiel den Wert EC der Figur 20.

Vorteilhaft ist Q größer 4, insbesondere größer 4,35 (entsprechend $X \geq 0,03$). Entsprechend gilt vorzugsweise Q kleiner 15 (entsprechend etwa $X \leq 2,5$). Diese Werte des Faktors Q beschreiben eine besonders korrosionsbeständige Struktur der niobhaltigen Zirkoniumbasislegierung, auf der sich selbst bei vieljährigem Einsatz und hohem Abbrand der Brennelemente nur eine so dünne Oxidschicht bildet, dass keine korrosionsbedingten Störungen des Reaktorbetriebes, insbesondere keine Abgabe von abgeplatzttem Oxid in das Kühlwasser, auftritt.

Die auf diese Weise hergestellte niobhaltige Legierung bildet bei den erfindungsgemäßen Hüllrohren die metallische Außenfläche, die in der Regel dem Kühlwasser des Reaktors unmittelbar ausgesetzt ist. Die Erfindung schließt aber nicht aus, dass aus anderen Gründen (z.B. zum Schutz vor Fretting) noch weitere, z.B. nicht metallische Überzüge auf diese Außenfläche aufgebracht sind.

%	R60001 (Zr)	R60802 (Zircaloy-2)	R60804 (Zircaloy-4)
Sn	$\leq 0,0050$	1,20...1,70	1,20...1,70
Fe	$\leq 0,15$	0,07...0,20	0,18...0,24
Cr	$\leq 0,02$	0,05...0,15	0,07...0,13
Ni	$\leq 0,007$	0,03...0,08	$\leq 0,007$
(Fe+Cr)	0,28...0,37
(Fe+Cr+Ni)	...	0,18...0,38	...
O	← Keine Beschränkung →		
Al	0,0075		
B	0,00005		
Cd	0,00005		
C	0,027		
Co	0,002		
Cu	0,005		

Hf	0,150
H	0,0025
Mg	0,002
Mn	0,005
Mo	0,005
Nb	0,010
N	0,0065
Si	0,012
Ti	0,005
W	0,010
U	0,00035

Tab. 1

	Abbrand A MWd/kg U	exper. Oxiddicke $Y_{exp.}$ μm	Oxiddicke Y_{lim} nach () μm
Stab 1 (1. Jahr)	14,5	7	7,3
Stab 2 (1. Jahr)	14,8	8	7,3
Stab 3 (1. Jahr)	14,4	9	7,2
Stab 4 (1. Jahr)	14,8	8	7,3
Stab 1 (2. Jahr)	29,4	11	11,9
Stab 2 (2. Jahr)	29,2	12	11,8
Stab 3 (2. Jahr)	29,6	13	12,0
Stab 4 (2. Jahr)	29,9	11	12,1
Stab 1 (3. Jahr)	41,0	16	17,4
Stab 2 (3. Jahr)	41,3	16	17,6
Stab 1 (4. Jahr)	51,6	24	24,9
Stab 2 (4. Jahr)	50,8	23	24,2
Stab 1 (5. Jahr)	59,6	27	32,3
Stab 1 (6. Jahr)	69,1	40	44,3
Stab 1 (7. Jahr)	76,3	43	56,2

5 Tab. 2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Hüllrohrs aus mindestens einer Zirkoniumbasislegierung mit mindestens 0,6 % Niob, für einen Brennstab eines Druckwasser-Reaktors,
5 da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zirkoniumlegierung in einer Vorbehandlung erwärmt, unter 800 °C abgekühlt und anschließend in nachfolgenden Wärmebehandlungen nur noch bei Temperaturen unter 800 °C und derart weiterver-
10 arbeitet wird, dass sich ein akkumulierter Rekristallisationsparameter zwischen 0,01h und 8h ergibt, wobei der akkumulierte Rekristallisationsparameter gemäß $X_i = 10^{18} \cdot t_i \cdot \exp(-Q/nRT_i)$ durch die Summe aller Rekristallisationsparameter X_i der nachfolgenden Wärmebehandlungen bestimmt ist und t_i
15 die Zeit einer Wärmebehandlung, T_i die Temperatur der Wärmebehandlung in Kelvin, $n = 1,9$ und $Q/R = 80.000$ K ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zirkoniumlegierung bei der Vorbehandlung auf Temperaturen über
20 etwa 950 °C erhitzt und durch Abschrecken unter 800 °C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
25 da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zirkoniumbasislegierung maximal 3 % Nb, vorzugsweise maximal 2,8 % Nb, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
30 da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zirkoniumbasislegierung außer Niob maximal 3 % weitere metallische Legierungselemente enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
35 da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zirkoniumbasislegierung maximal 0,3 % nicht metallische Legierungselemente enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zir-
koniumbasislegierung maximal 1,8 %, vorzugsweise maximal
1,5 % Zinn enthält.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Le-
gierung aus 0,8 bis 2,8 % Niob, 0,05 bis 0,25 % Sauerstoff
und Zirkonium besteht, dessen Gehalte an weiteren Elementen
10 innerhalb der zugelassenen Höchstgrenzen für unlegiertes re-
aktorreines Zirkonium liegen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Wei-
15 terverarbeitung der Zirkoniumbasislegierung zum fertigen
Hüllrohr abgeschlossen wird, nachdem die Zirkoniumbasislegie-
rung mit der Außenfläche eines Rohres aus Zirkaloy metallur-
gisch verbunden wurde.

20 9. Hüllrohr, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 8.

10. Hüllrohr für einen Brennstab eines Druckwasser-Reaktors,
mit einer Außenfläche aus einer Zirkoniumbasislegierung mit
25 niobhaltigen Ausscheidungen, wobei die niobhaltigen Ausschei-
dungen derart über die Korngrenzen und das Innere der Körner
der Zirkoniumbasislegierung verteilt sind, dass in einer
Transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme eines Quer-
schnitts durch die Zirkoniumlegierung der Quotient K:F zwii-
30 schen 3 und 22 liegt, wobei K das Verhältnis K der Quer-
schnittsflächen der an den Korngrenzen verteilten Ausschei-
dungen zu den Querschnittsflächen aller Ausscheidungen ist
und F den Anteil der Querschnittsflächen der Ausscheidungen
an der Fläche der Aufnahme angibt.

35

11. Hüllrohr nach Anspruch 9 oder 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zir-
koniumbasislegierung mit den niobhaltigen Ausscheidungen 0,8
bis 2,8 % Niob und 0,05 bis 0,25 % Sauerstoff enthält und
5 sich praktisch von der Außenseite bis zur Innenseite des
Hüllrohrs erstreckt.
12. Hüllrohr nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zir-
10 koniumbasislegierung sich über 5 bis 20 % der Wandstärke des
Hüllrohrs erstreckt und metallurgisch gebunden ist mit einer
Zirkoniumlegierung aus 0,8 bis 3 % Zinn, 0 bis 0,5 % Niob,
0,05 bis 0,25 % Sauerstoff, die im Übrigen die Norm für Zir-
kaloy-2 oder Zirkaloy-4 erfüllt.
- 15 13. Hüllrohr nach Anspruch 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Zu-
sammensetzung der mit der Zirkoniumbasislegierung verbundenen
Zirkoniumlegierung die Norm für Zirkaloy-4 erfüllt.
- 20 14. Brennstab für einen Druckwasser-Reaktor mit einem Hüll-
rohr nach einem der Ansprüche 9 bis 12.
- 25 15. Brennelement für einen Druckwasser-Reaktor mit einem
Brennstoff, der in Hüllrohren nach einem der Ansprüche 9 bis
12 eingeschlossen, wobei das Brennelement auf einen Abbrand
von 70 MWd/kg U oder mehr ausgelegt ist.
- 30 16. Brennelement für einen Druckwasserreaktor, das auf einen
Entladeabbrand von mindestens 75 MWd/kg U und eine Betriebs-
dauer von mindestens Z Jahren ausgelegt ist, wobei das Brenn-
element Brennstäbe mit metallischen Hüllrohren besitzt, deren
Außenfläche von einer niobhaltigen Zirkoniumbasislegierung
mit 0,6 bis 3 % Niob gebildet wird, die nach einem Erwärmen
35 über 800 °C und Abkühlung nur noch bei Temperaturen unter
800 °C derart weiterbearbeitet wurde, dass dabei ein kumula-
tiver Rekristallisationsparameter X mit der Bedingung

$$\ln(3,6h^{-1} \cdot X) \leq 26,45 \cdot \sqrt{\frac{38}{0,109 \cdot Z^{-39/53} - 0,013}}$$

eingehalten wurde, wobei

$$5 \quad X = \sum 10^{18} \cdot t_i \exp(-Q/nRT_i)$$

ist, wobei t_i die Zeit und T_i die Temperatur in Kelvin der einzelnen Weiterverarbeitungsschritte, $Q/R = 80000$ K und $n = 1,9$ ist.

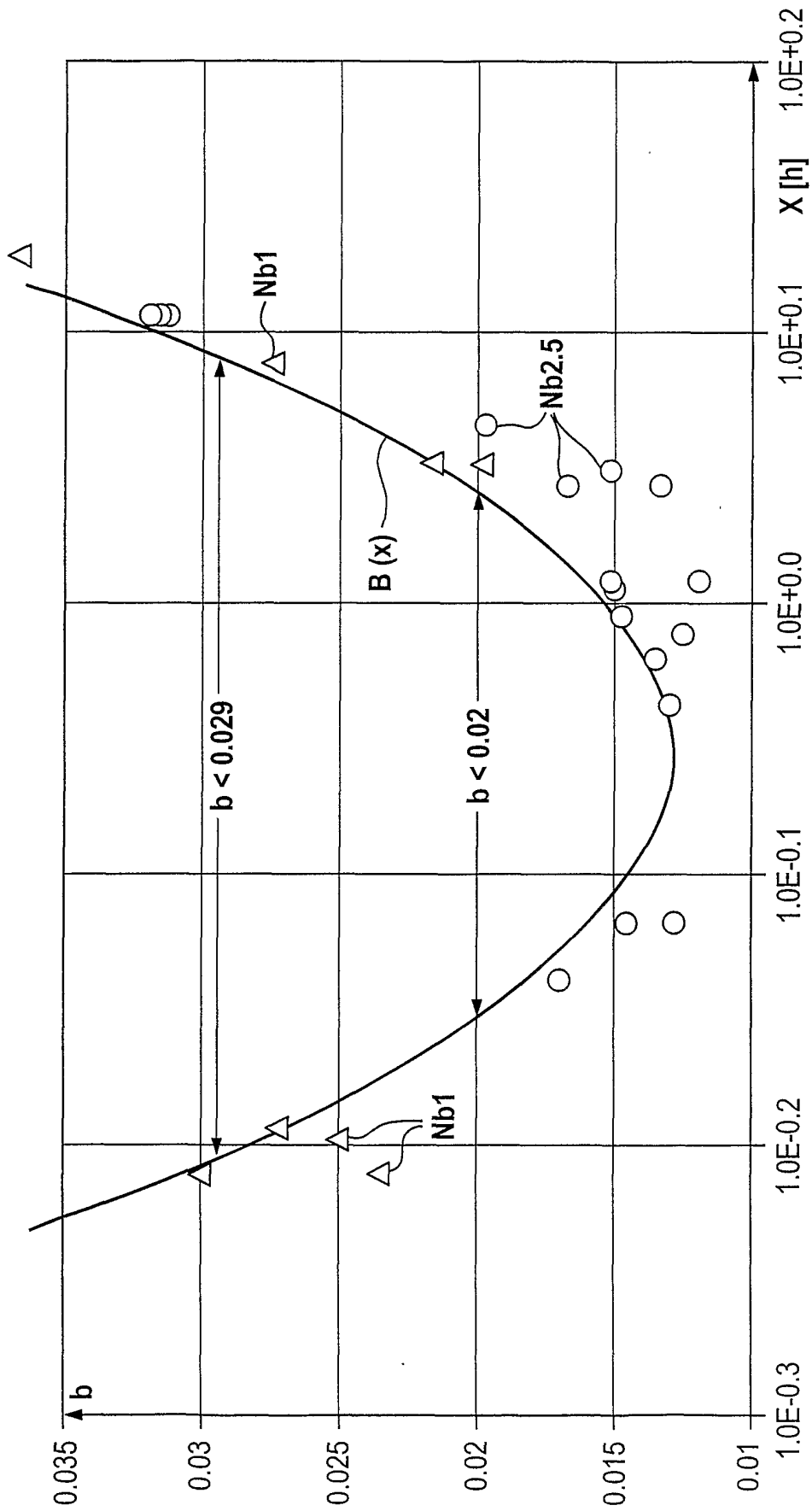


FIG 1

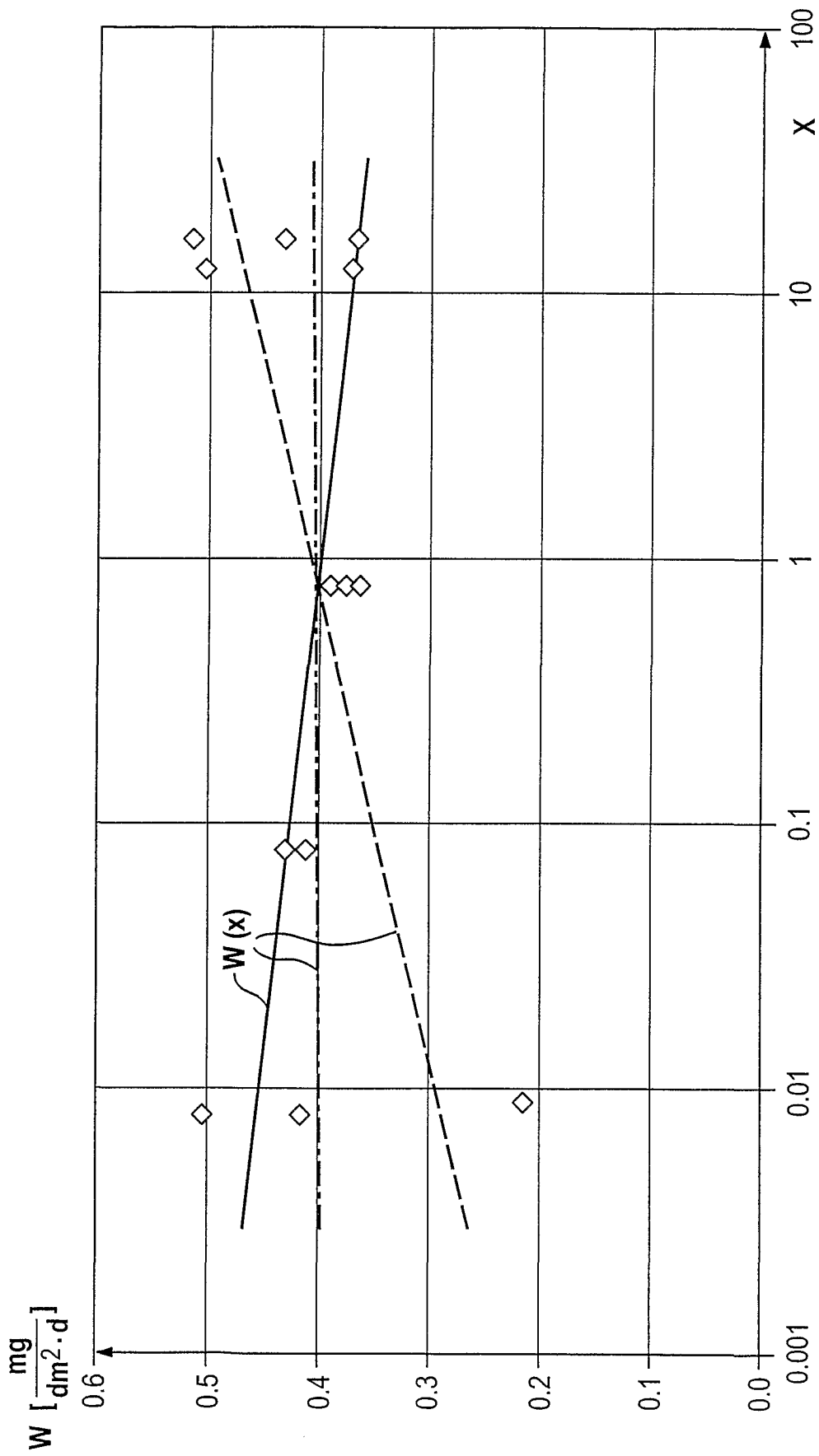


FIG 2

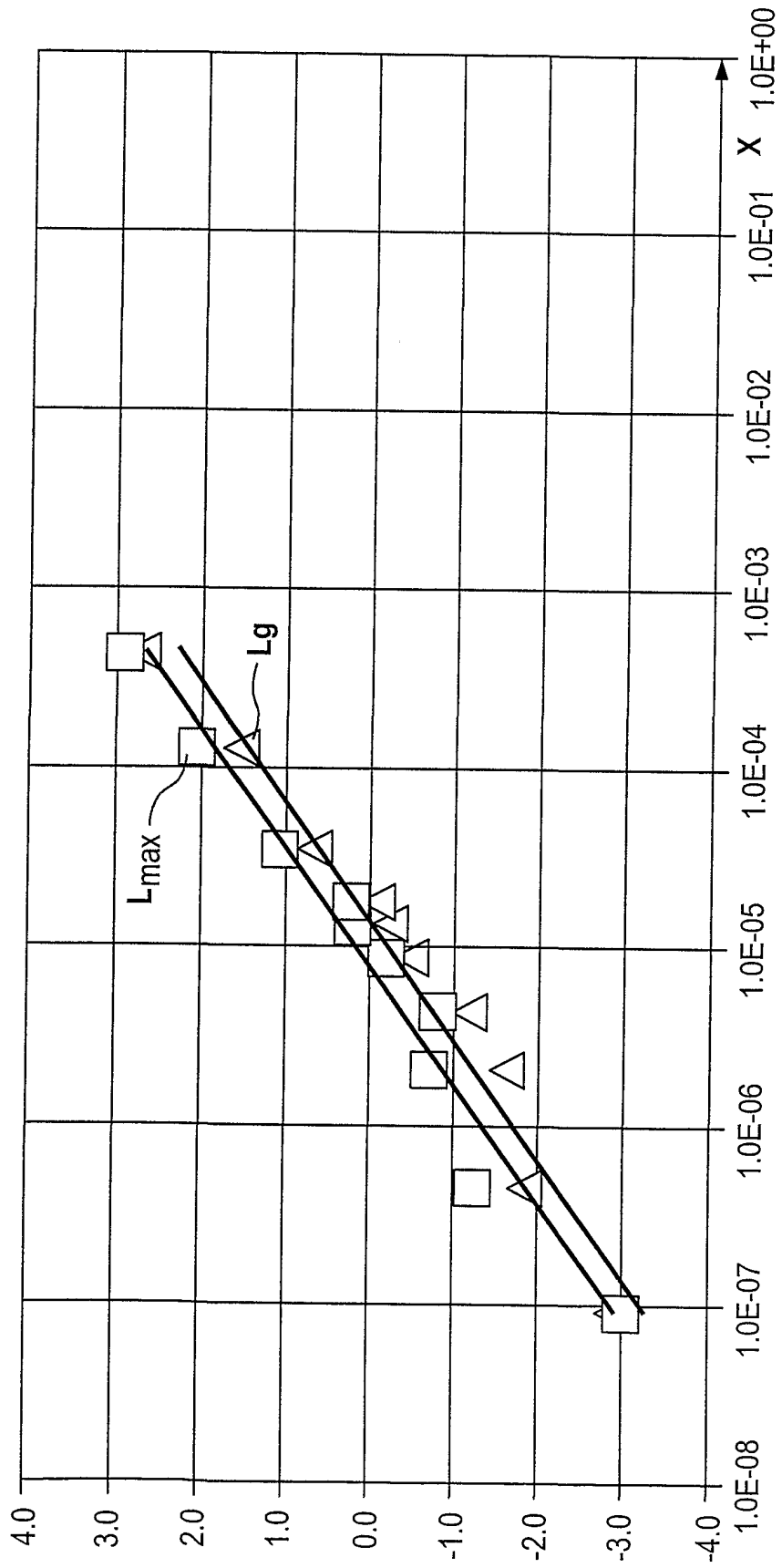


FIG 3

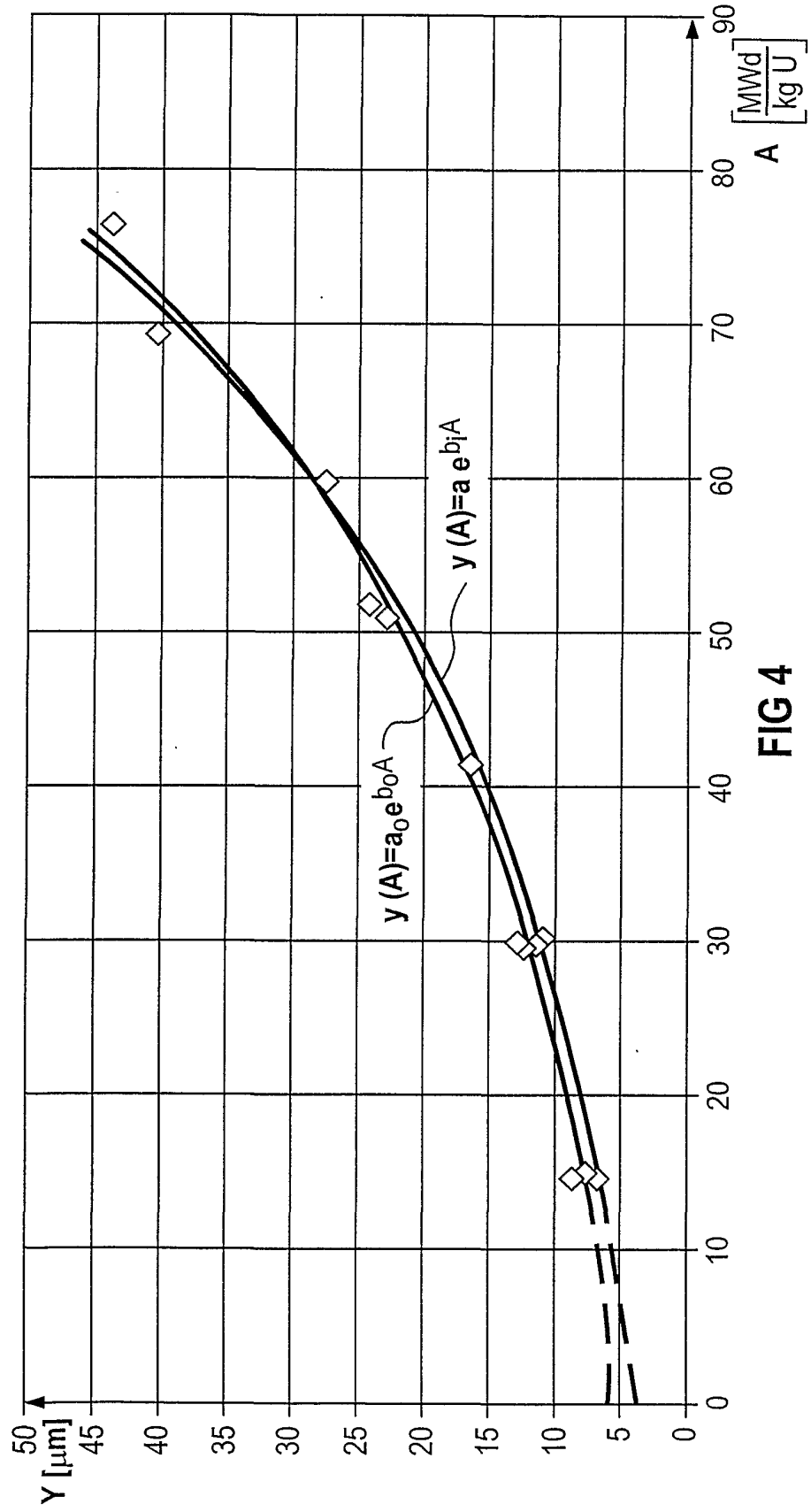


FIG 4

5/20

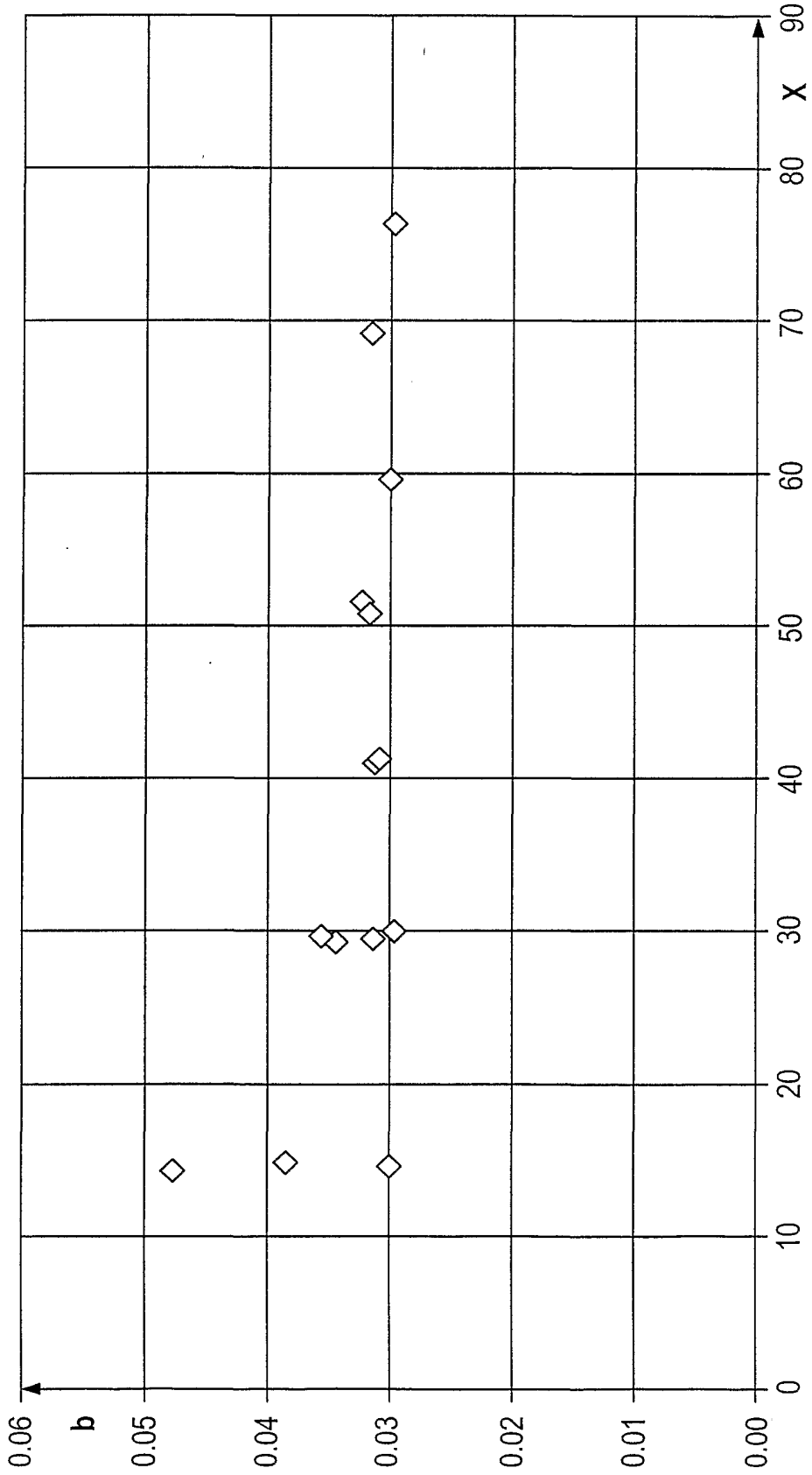


FIG 5

6/20

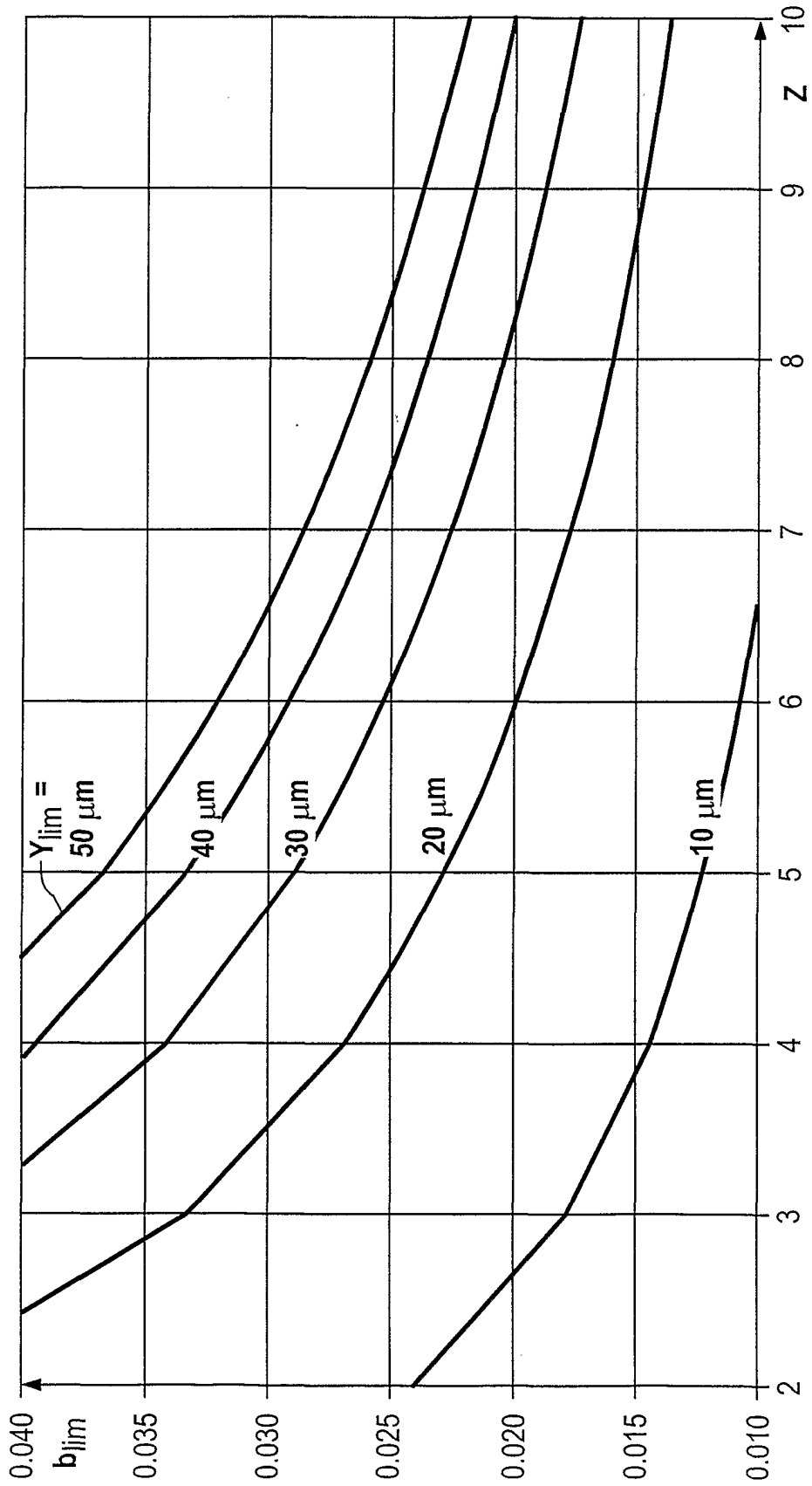


FIG 6

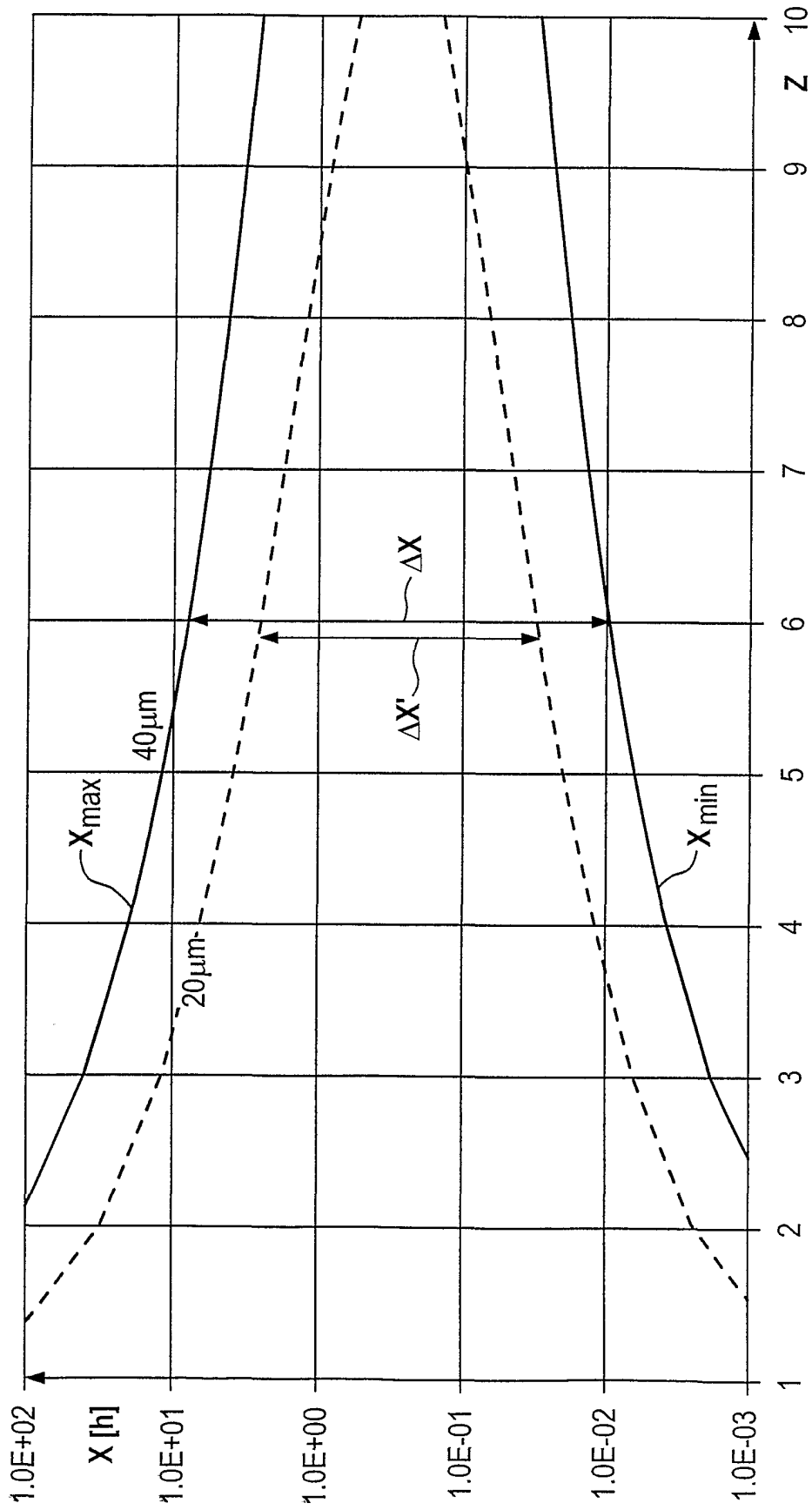


FIG 7

8/20

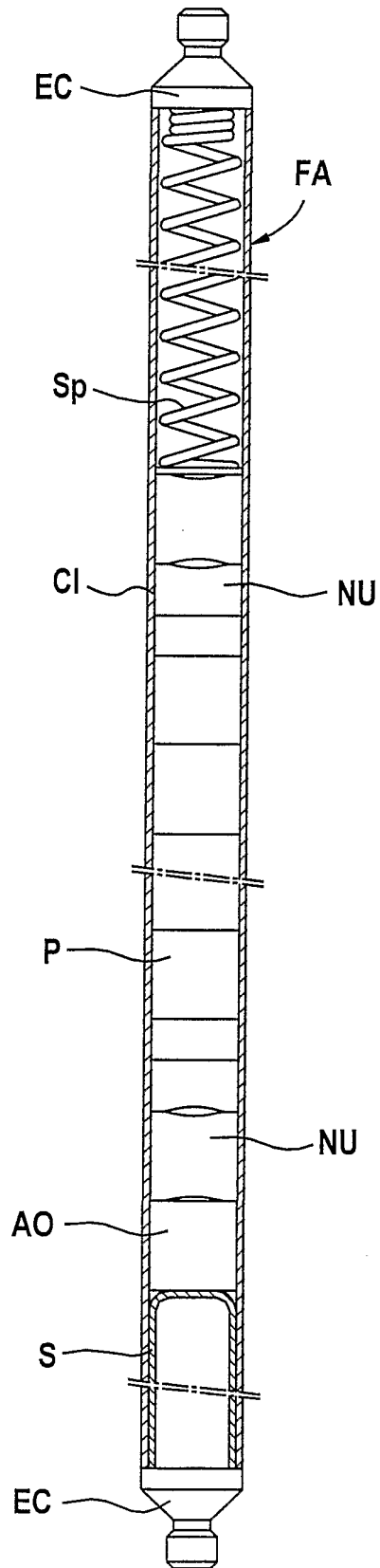


FIG 8

9/20

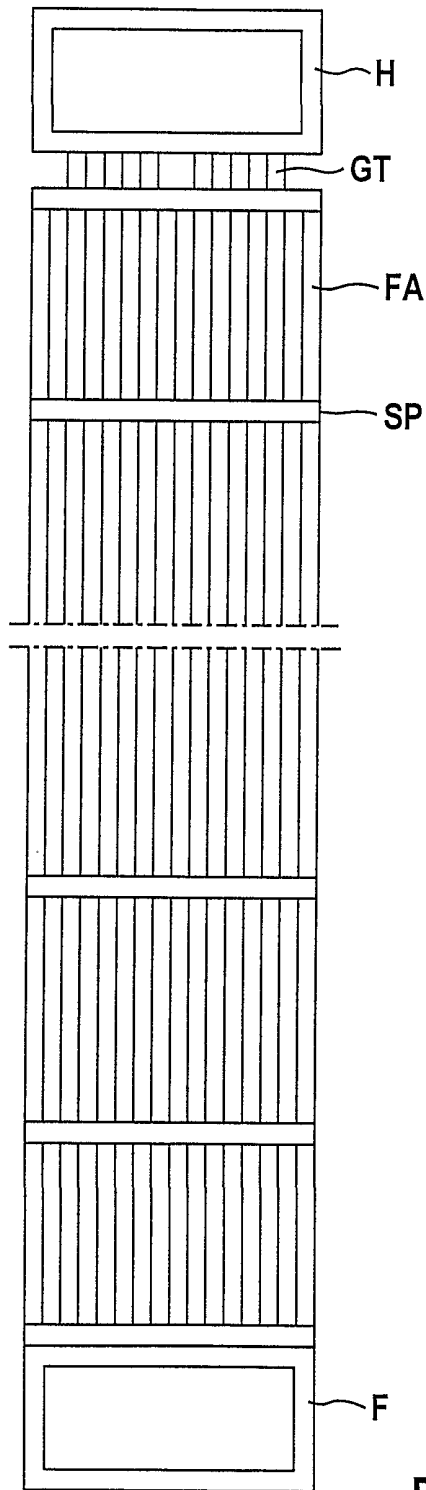


FIG 9

10/20

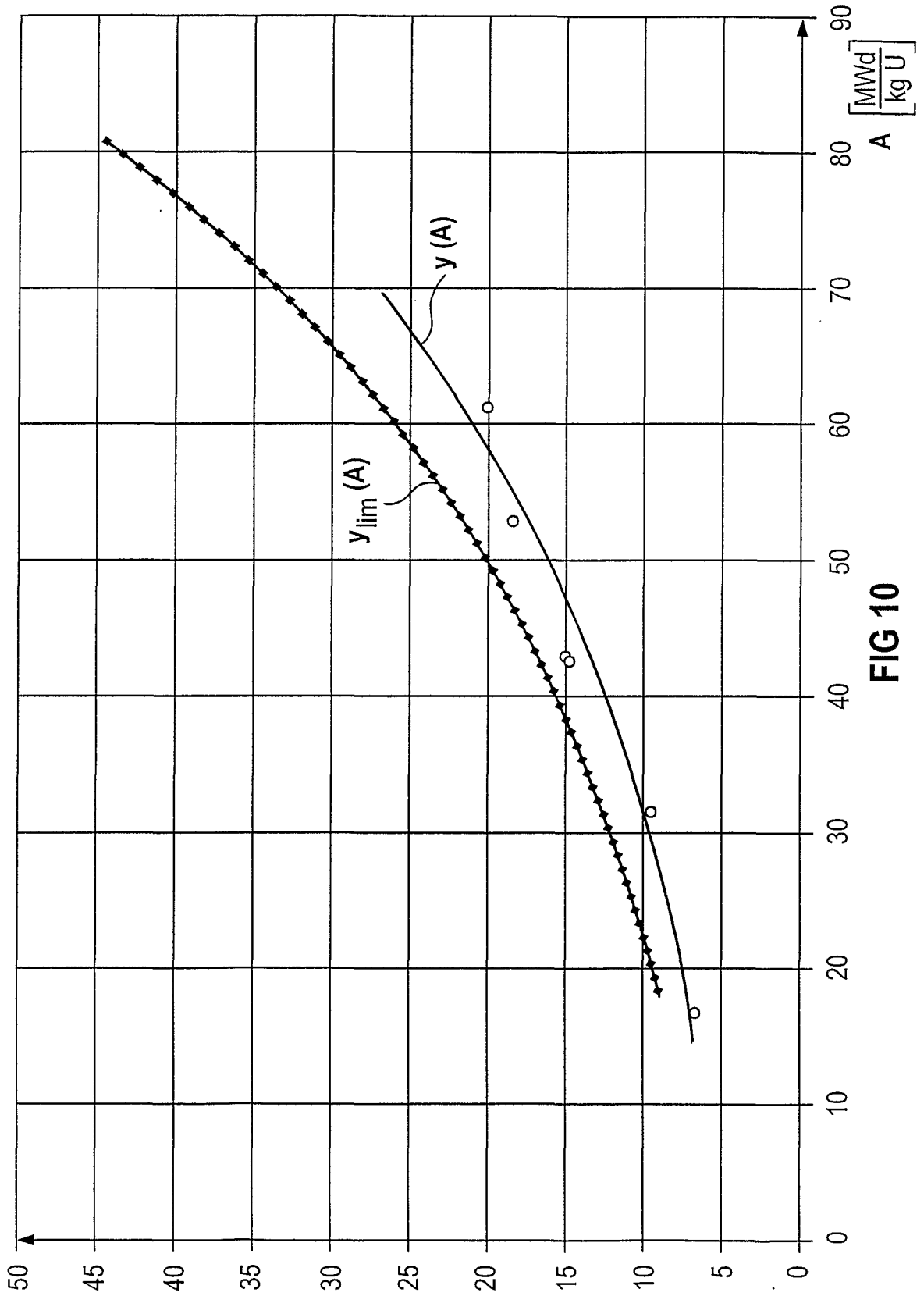


FIG 10

11/20

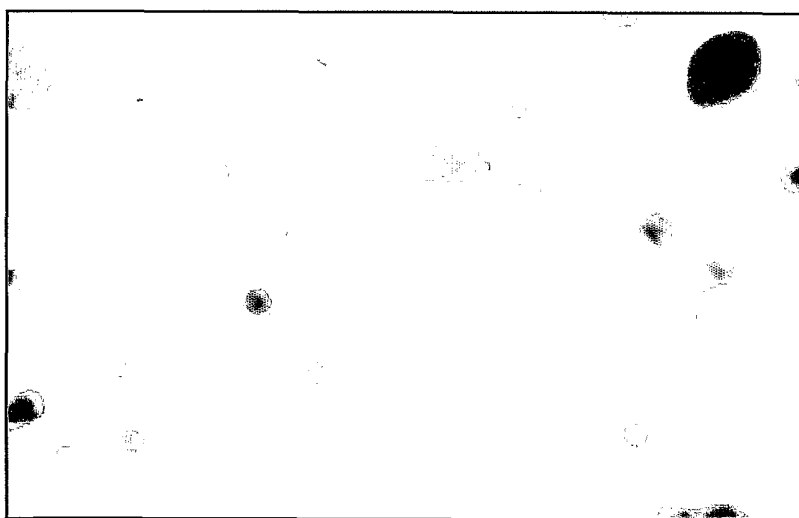
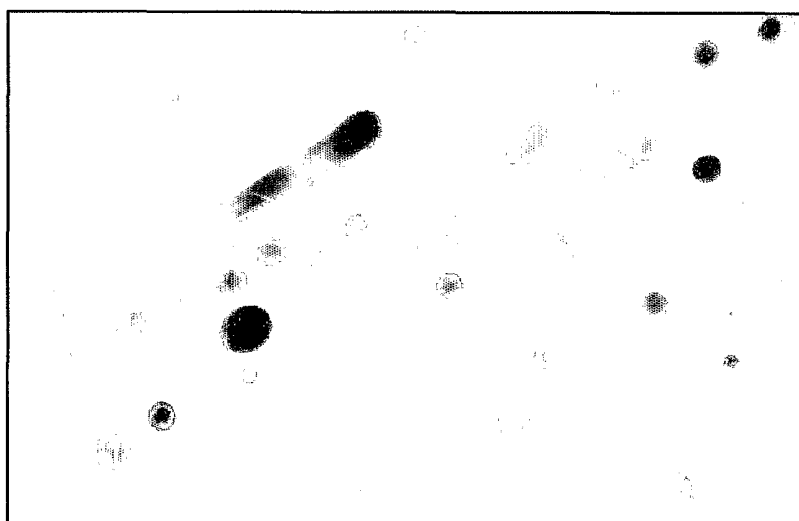
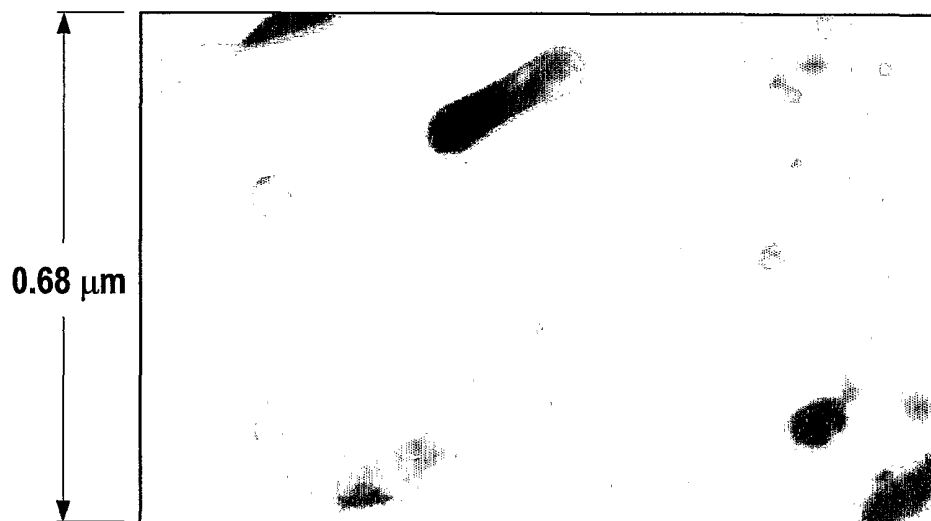


FIG 11

12/20

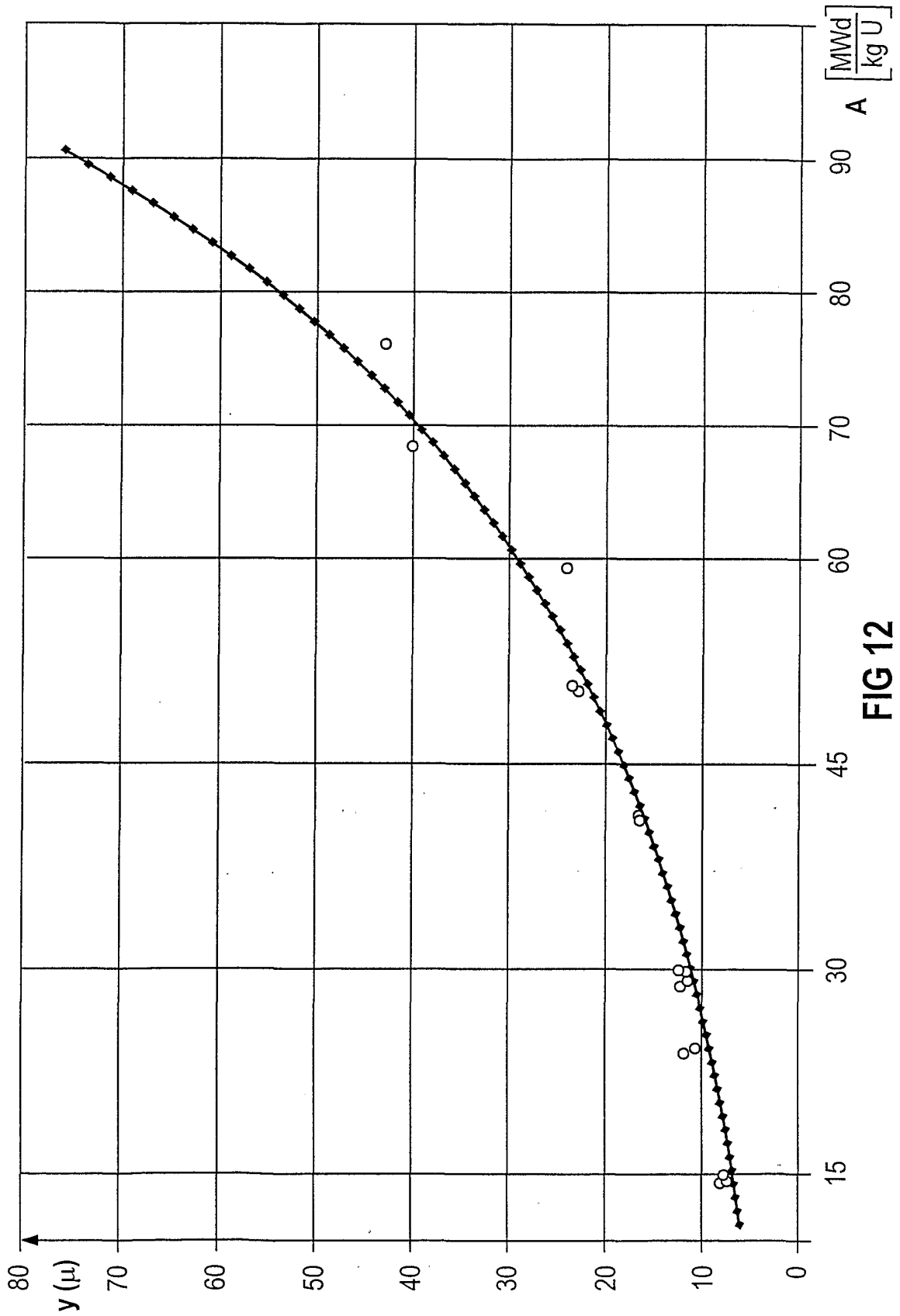


FIG 12

13/20

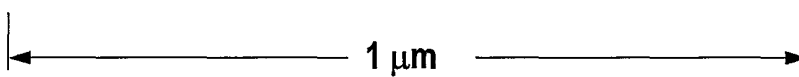


FIG 13

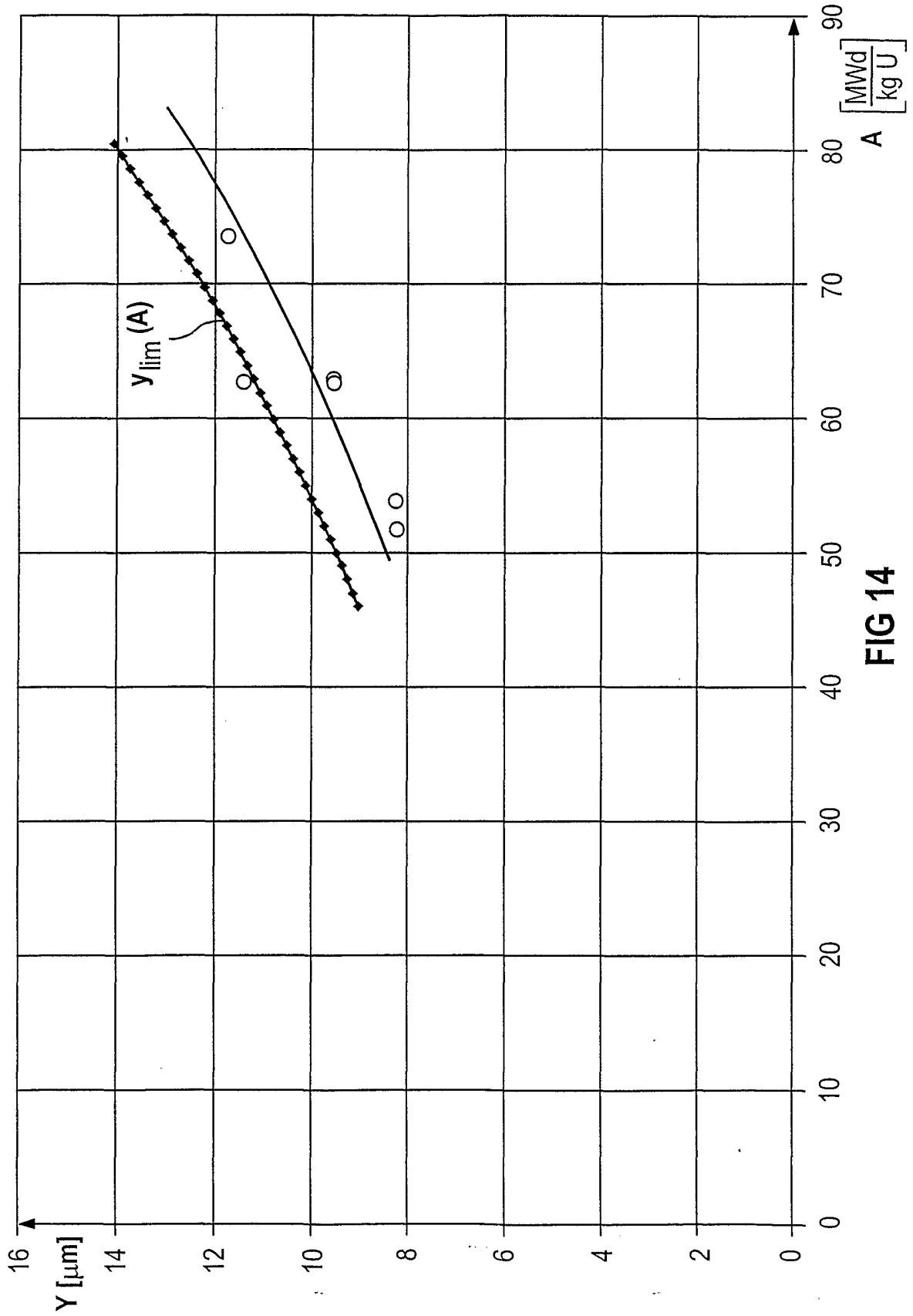


FIG 14

15/20

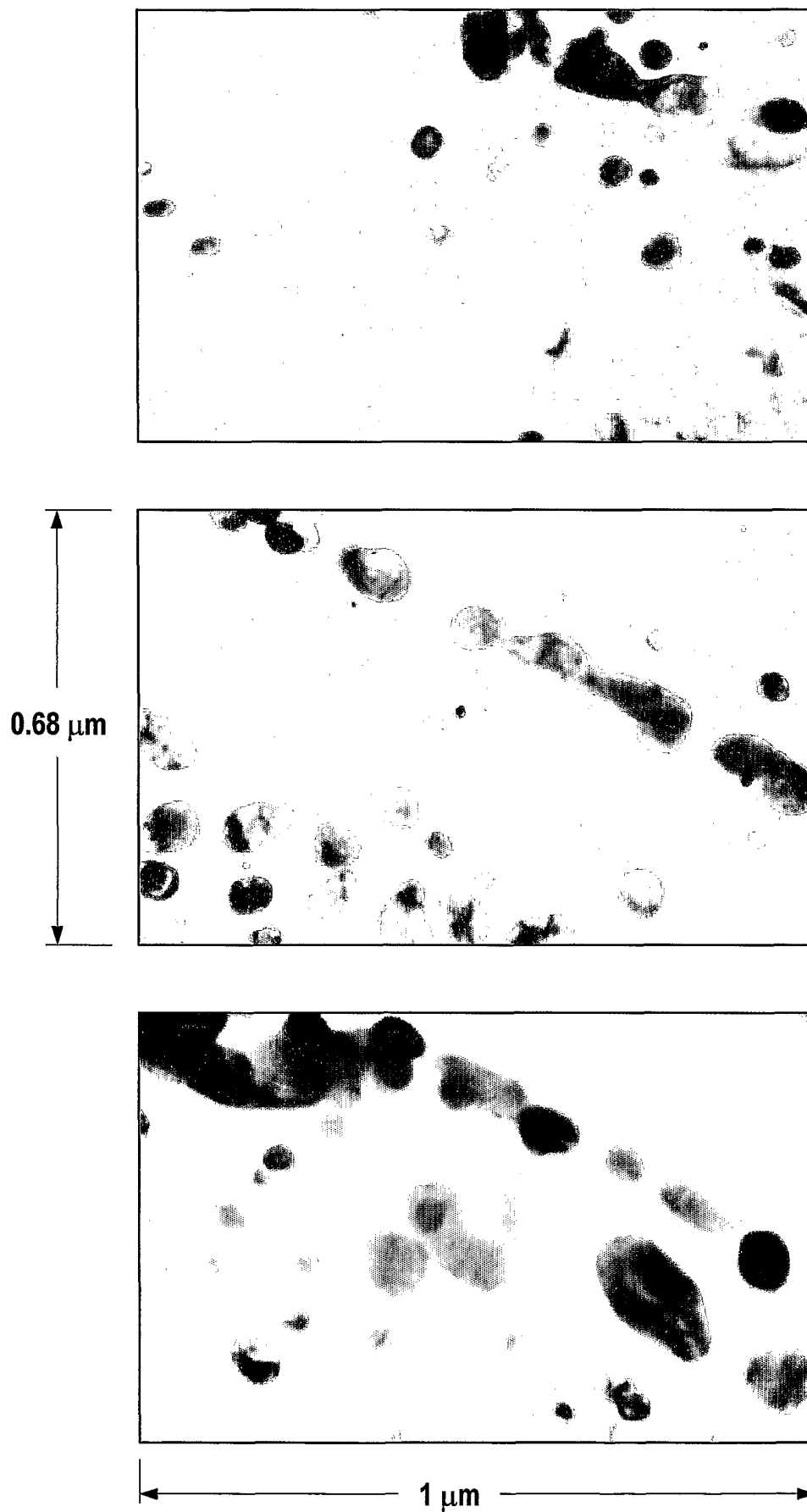
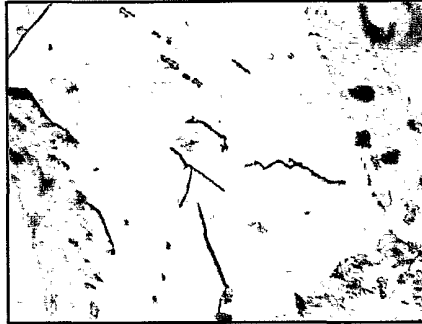


FIG 15

16/20

Zr 1.0 Nb

X = 0.003 h



X = 0.03 h



X = 0.4 h



X = 4 h



X = 39 h



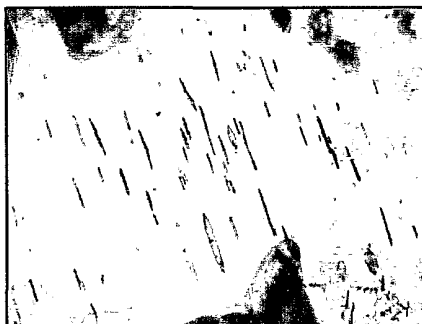
1 μm

FIG 16

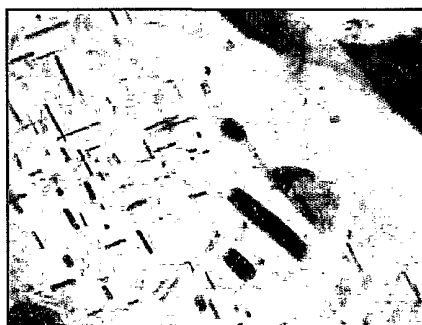
17/20

Zr 2.5 Nb

X = 0.003 h



X = 0.03 h



X = 0.4 h



X = 4 h



X = 39 h



FIG 17

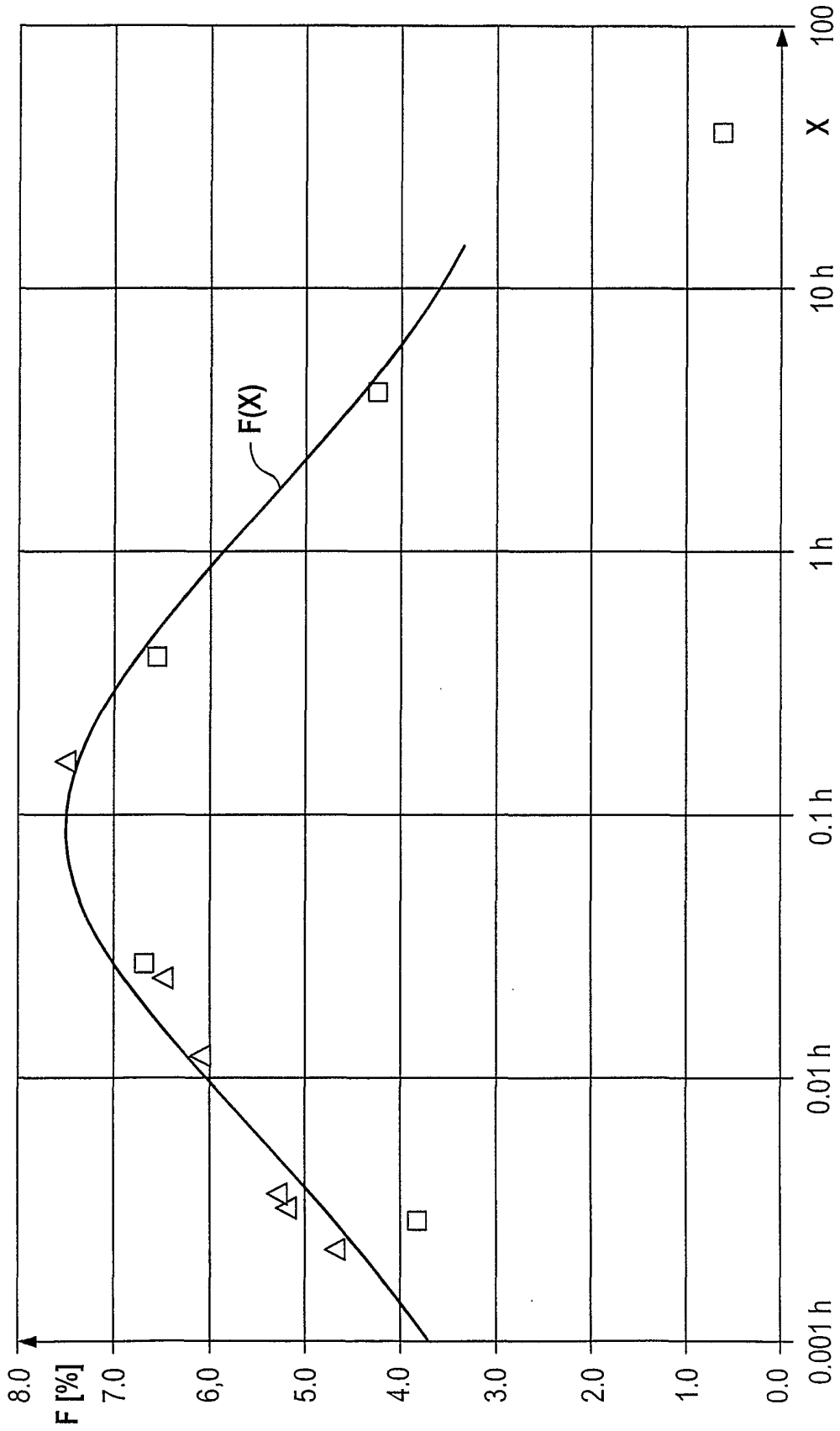


FIG 18

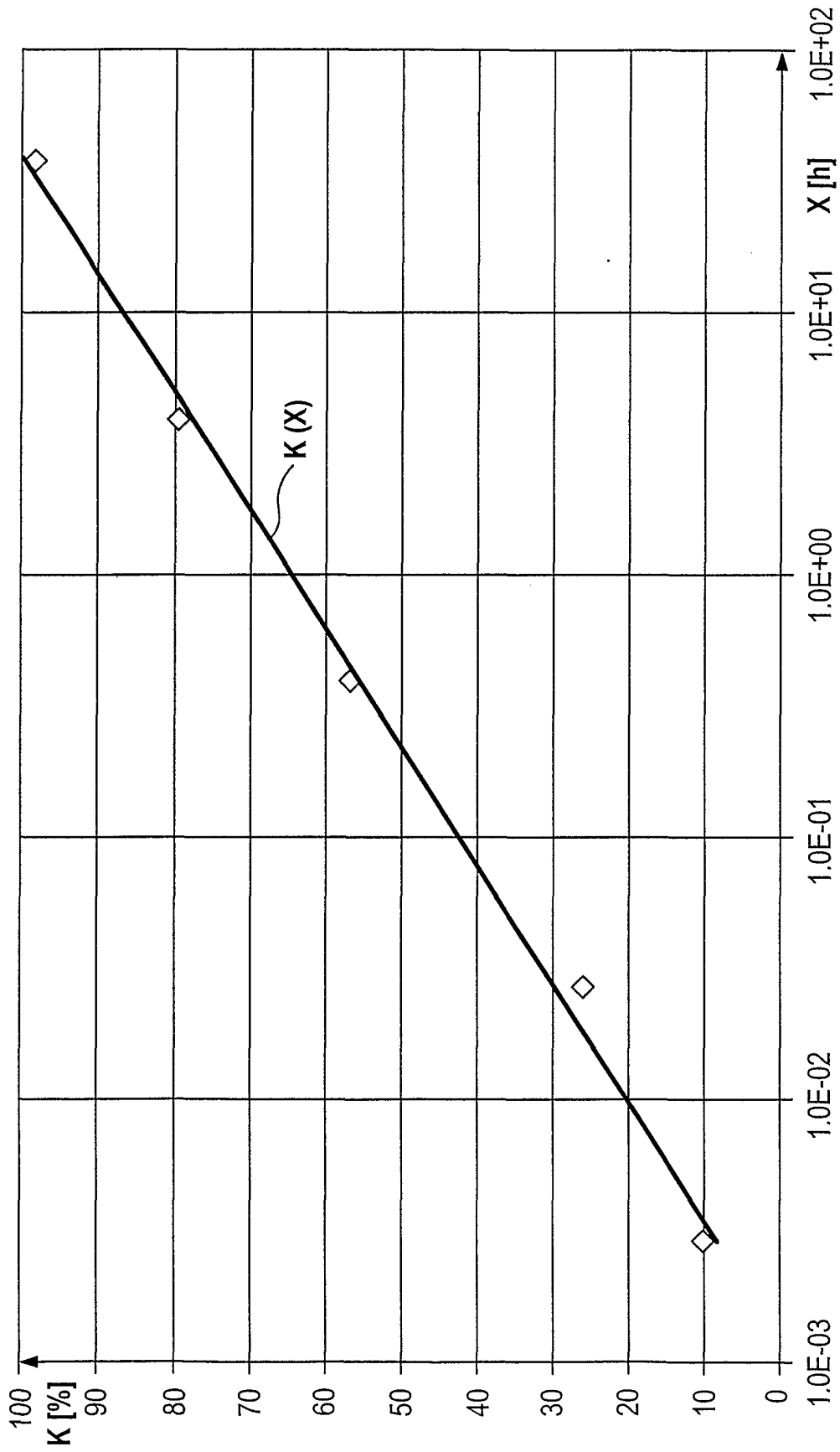


FIG 19

20/20

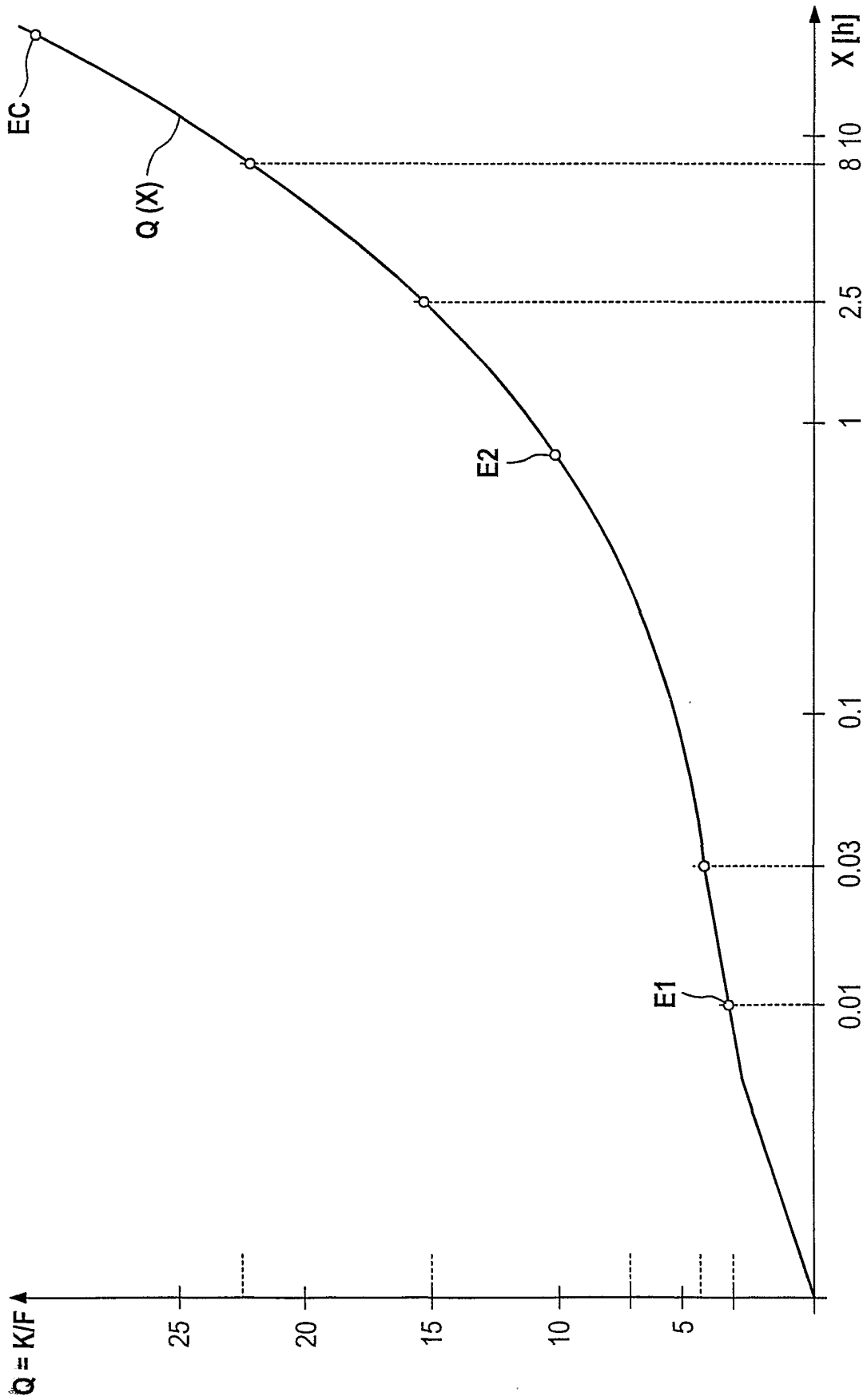


FIG 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21C3/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16 April 1999 (1999-04-16) abstract; examples 1,2 ----	1-6, 9, 14-16
X, P	WO 00 58973 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 5 October 2000 (2000-10-05) page 18-20; claims 5,10-13; table 2 ----	1-6, 9, 14-16
A	EP 0 910 098 A (SIEMENS POWER CORPORATION) 21 April 1999 (1999-04-21) the whole document ----	1-16
A	US 5 940 464 A (MARDON ET AL.) 17 August 1999 (1999-08-17) column 1, line 30 -column 2, line 28 ----- -/--	1-16

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2001

Date of mailing of the international search report

05/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frisch, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 648 995 A (MARDON ET AL.) 15 July 1997 (1997-07-15) abstract ----	1-16
A	EP 0 622 470 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2 November 1994 (1994-11-02) the whole document ----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05 & JP 2000 056054 A (NUCLEAR FUEL IND LTD), 25 February 2000 (2000-02-25) abstract ----	1-16
A	US 4 963 316 A (STEHLE ET AL.) 16 October 1990 (1990-10-16) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 01/06085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2769637	A	16-04-1999	JP 11194189 A FR 2769637 A1 US 6125161 A	21-07-1999 16-04-1999 26-09-2000
WO 0058973	A	05-10-2000	WO 0058973 A2	05-10-2000
EP 910098	A	21-04-1999	US 5838753 A EP 1111623 A1 EP 0910098 A2 EP 0895247 A1 JP 11109072 A	17-11-1998 27-06-2001 21-04-1999 03-02-1999 23-04-1999
US 5940464	A	17-08-1999	FR 2737335 A1 CN 1194052 A DE 69605305 D1 DE 69605305 T2 EP 0840931 A1 ES 2140117 T3 WO 9705628 A1 JP 11509927 T	31-01-1997 23-09-1998 30-12-1999 08-06-2000 13-05-1998 16-02-2000 13-02-1997 31-08-1999
US 5648995	A	15-07-1997	FR 2729000 A1 CN 1135534 A DE 29521748 U1 DE 69502081 D1 DE 69502081 T2 EP 0720177 A1 ES 2114284 T3 JP 8239740 A ZA 9511004 A	05-07-1996 13-11-1996 10-06-1998 20-05-1998 06-08-1998 03-07-1996 16-05-1998 17-09-1996 30-06-1997
EP 622470	A	02-11-1994	US 5437747 A EP 0622470 A1 JP 7090522 A US 5681404 A US 5618356 A	01-08-1995 02-11-1994 04-04-1995 28-10-1997 08-04-1997
JP 2000056054	A	25-02-2000	NONE	
US 4963316	A	16-10-1990	DE 3863864 D1 DE 8816981 U1 EP 0301295 A1 JP 1039589 A JP 2750865 B2 KR 9704349 B1	29-08-1991 10-10-1991 01-02-1989 09-02-1989 13-05-1998 27-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G21C3/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16. April 1999 (1999-04-16) Zusammenfassung; Beispiele 1,2 ---	1-6,9, 14-16
X,P	WO 00 58973 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Seite 18-20; Ansprüche 5,10-13; Tabelle 2 ---	1-6,9, 14-16
A	EP 0 910 098 A (SIEMENS POWER CORPORATION) 21. April 1999 (1999-04-21) das ganze Dokument ---	1-16
A	US 5 940 464 A (MARDON ET AL.) 17. August 1999 (1999-08-17) Spalte 1, Zeile 30 -Spalte 2, Zeile 28 ---	1-16
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frisch, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06085

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 648 995 A (MARDON ET AL.) 15. Juli 1997 (1997-07-15) Zusammenfassung ----	1-16
A	EP 0 622 470 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2. November 1994 (1994-11-02) das ganze Dokument ----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05 & JP 2000 056054 A (NUCLEAR FUEL IND LTD), 25. Februar 2000 (2000-02-25) Zusammenfassung ----	1-16
A	US 4 963 316 A (STEHLE ET AL.) 16. Oktober 1990 (1990-10-16) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 01/06085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
FR 2769637 A	16-04-1999	JP 11194189 A	21-07-1999		
		FR 2769637 A1	16-04-1999		
		US 6125161 A	26-09-2000		
WO 0058973 A	05-10-2000	WO 0058973 A2	05-10-2000		
EP 910098 A	21-04-1999	US 5838753 A	17-11-1998		
		EP 1111623 A1	27-06-2001		
		EP 0910098 A2	21-04-1999		
		EP 0895247 A1	03-02-1999		
		JP 11109072 A	23-04-1999		
US 5940464 A	17-08-1999	FR 2737335 A1	31-01-1997		
		CN 1194052 A	23-09-1998		
		DE 69605305 D1	30-12-1999		
		DE 69605305 T2	08-06-2000		
		EP 0840931 A1	13-05-1998		
		ES 2140117 T3	16-02-2000		
		WO 9705628 A1	13-02-1997		
		JP 11509927 T	31-08-1999		
		US 5648995 A	15-07-1997	FR 2729000 A1	05-07-1996
CN 1135534 A	13-11-1996				
DE 29521748 U1	10-06-1998				
DE 69502081 D1	20-05-1998				
DE 69502081 T2	06-08-1998				
EP 0720177 A1	03-07-1996				
ES 2114284 T3	16-05-1998				
JP 8239740 A	17-09-1996				
ZA 9511004 A	30-06-1997				
EP 622470 A	02-11-1994			US 5437747 A	01-08-1995
				EP 0622470 A1	02-11-1994
		JP 7090522 A	04-04-1995		
		US 5681404 A	28-10-1997		
		US 5618356 A	08-04-1997		
JP 2000056054 A	25-02-2000	KEINE			
US 4963316 A	16-10-1990	DE 3863864 D1	29-08-1991		
		DE 8816981 U1	10-10-1991		
		EP 0301295 A1	01-02-1989		
		JP 1039589 A	09-02-1989		
		JP 2750865 B2	13-05-1998		
		KR 9704349 B1	27-03-1997		