

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 juin 2008 (19.06.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/071862 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 16/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/001910

(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2007 (21.11.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0610546 1 décembre 2006 (01.12.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AREVA
NP [FR/FR]; Tour Areva, 1, Place de la Coupole, F-92400
Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

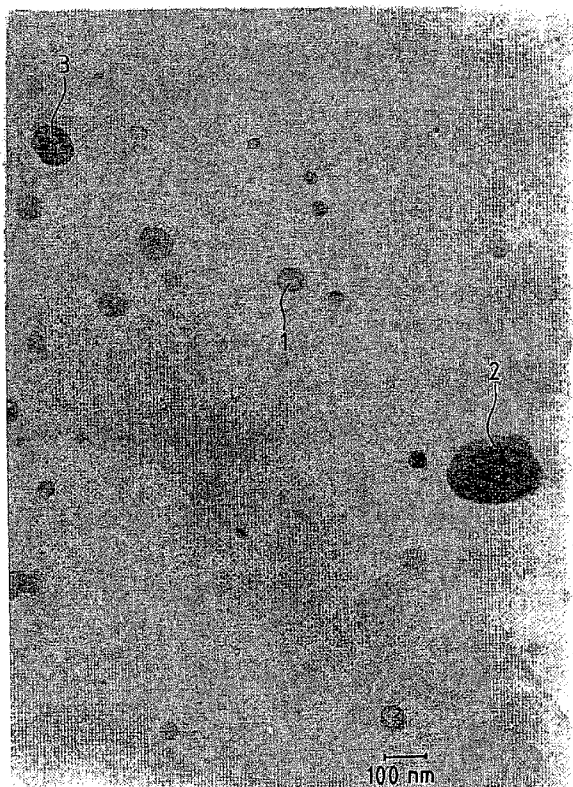
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAR-
BERIS, Pierre [FR/FR]; 309 Chemin des Cèdres, F-73400
Ugine (FR). REBEYROLLE, Véronique [FR/FR]; 422
route de Fergy, F-74410 Duingt (FR). HOFFMANN,
Petra-Britt [DE/DE]; Strassaeckerweg 9, 91227 Leinburg
(DE). VERMOYAL, Jean-Jérôme [FR/FR]; 5 Chemin
de la Forge, F-73200 Mercury (FR).

(74) Mandataires : NEYRET, Daniel etc.; Cabinet LAVOIX,
2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ZIRCONIUM ALLOY RESISTANT TO CORROSION IN DROP SHADOWS FOR A FUEL ASSEMBLY COMPO-
NENT FOR A BOILING WATER REACTOR, COMPONENT PRODUCED USING SAID ALLOY, FUEL ASSEMBLY, AND
USE OF SAME

(54) Titre : ALLIAGE DE ZIRCONIUM RESISTANT A LA CORROSION EN OMBRES PORTEES POUR COMPOSANT
D'ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE POUR REACTEUR A EAU BOUILLANTE, COMPOSANT REALISE EN CET AL-
LIAGE, ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE ET SON UTILISATION



(57) Abstract: The invention relates to a zirconium alloy which is resistant to corrosion in drop shadows for a fuel assembly component for a boiling water nuclear reactor. Said alloy is characterised in that it is composed of, in weight percentages: " Nb = 0,4 - 4,5% " Sn = 0,20 - 1,7% " Fe = 0,05 - 0,45% " Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,45% avec Nb x [0,5-(Fe+Cr+Ni+V)] " S = traces - 400ppm " C = traces - 200ppm " Si = traces - 120ppm " O = 600 - 1800ppm, the remainder being Zr and impurities resulting from the production method. The alloy according to the invention is also characterised in that, during the production, after its last hot deformation, it was subjected to at least one thermal treatment between 450 and 610°C for a total duration of at least 4 hours, and at least one cold-rolling process at a rolling rate of at least 25 %; and in that a final thermal treatment is carried out between 450°C and 610°C for between 1 minute and 20 hours. The invention also relates to a fuel assembly component produced using said alloy, a fuel assembly comprising said alloy, and the use of same.

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/071862 A1



- (81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(57) **Abrégé :** Alliage de zirconium résistant à la corrosion en ambiance portées pour composant d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce que : - sa composition est, en pourcentages pondéraux : - Nb = 0,4 - 4,5% - Sn = 0,20 - 1,7% - Fe = 0,05 - 0,45% - Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,45% avec $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe + Cr + Ni + V)]$ - S = traces - 400ppm - C = traces - 200ppm - Si = traces - 120ppm - O = 600 - 1800ppm le reste étant du Zr et des impuretés résultant de l'élaboration - en ce que, lors de sa fabrication, postérieurement à sa dernière déformation à chaud, il a subi un ou plusieurs traitements thermiques entre 450 et 610°C pendant une durée totale d'au moins 4 h, et au moins un laminage à froid à taux de laminage d'au moins 25%, - et en ce qu'un traitement thermique final est effectué entre 450°C et 610°C pendant entre 1 minute et 20 heures. Composant d'assemblage de combustible réalisé en cet alliage, assemblage de combustible le comprenant et son utilisation.

Alliage de zirconium résistant à la corrosion en ombres portées pour composant d'assemblage de combustible pour réacteur à eau bouillante, composant réalisé en cet alliage, assemblage de combustible et son utilisation.

L'invention concerne le domaine des réacteurs nucléaires, et plus précisément les éléments en alliage de zirconium qui sont utilisés pour composer les assemblages de combustible pour réacteurs nucléaires du type à eau bouillante (REB).

Les alliages de Zr sont largement utilisés dans les assemblages de combustible pour réacteurs nucléaires pour constituer des pièces soumises à de sévères conditions d'irradiation, de sollicitations mécaniques et de corrosion. Parmi ces pièces on peut citer les gaines contenant les pastilles de combustible, les boîtiers, les grilles et éléments d'espacement divers...

Différentes catégories d'alliages de Zr ont été développées, correspondant aux différents besoins des utilisateurs en fonction des propriétés recherchées pour les différentes pièces. Celles-ci dépendent des sollicitations physico-chimiques (irradiation, corrosion), thermiques et mécaniques subies pendant l'utilisation en réacteur.

Parmi ces alliages, certains ont la particularité de renfermer des quantités significatives de Nb. On en trouve une description notamment dans le document US-A-4 649 023, où ils sont appliqués à la fabrication de tubes destinés à des réacteurs à eau légère, qu'ils soient à eau bouillante (REB) ou à eau pressurisée (REP).

D'autres documents (US-A-5 266 131) envisagent leur application à d'autres pièces réalisées à partir de feuillards. Mais jusqu'à présent, les applications industrielles de ces alliages au Nb ont été limitées à des réacteurs à eau pressurisée (REP). Les tentatives pour utiliser ces mêmes alliages dans des réacteurs à eau bouillante (REB) n'ont pas été concluantes, car leur comportement en corrosion généralisée ou en corrosion nodulaire n'était pas satisfaisant. On utilise donc habituellement dans les REB d'autres types d'alliages de Zr.

On a proposé dans le document JP-A-62 182 258 de réaliser des composants pour assemblages de combustible, notamment pour REB, en un alliage Zr-Nb-Sn-Fe-O obtenu par laminage à chaud, puis trempe β ou $(\alpha + \beta)$, suivie d'un

écrouissage d'au moins 30%, puis d'un vieillissement à une température supérieure à la température de recristallisation (450-550°C par exemple), sans laminage à froid ultérieur. Il en résulte une structure comportant de fins précipités de βNb et des intermétalliques ZrFe_2 . On vise ainsi à obtenir des pièces peu sensibles à la corrosion nodulaire et à ténacité et ductilité élevées.

On a aussi récemment proposé (document WO-A-2006/004499) d'utiliser dans un REB des alliages contenant du Nb pour réaliser des composants à partir de tôles. Aucun élément d'alliage ne doit y être présent à raison de plus de 1,6%. Les traitements thermomécaniques effectués sur l'alliage conduisent à la transformation en particules de βNb , contenant au moins 90% de Nb, de sensiblement toutes les particules de phases secondaires. De préférence, la teneur en Fe de l'alliage est de 0,3 à 0,6% en poids, et à part Zr, Nb et Fe l'alliage ne contient significativement que Sn. La teneur d'aucun autre élément d'alliage ne doit excéder 500ppm. Ces alliages visent à l'obtention d'une bonne résistance aux types classiques de corrosion et au grandissement sous irradiation.

Toutefois, un problème fréquemment rencontré dans les REB est lié à l'apparition de ce que l'on appelle couramment la « shadow corrosion » ce que l'on peut traduire par « corrosion en ombres portées ».

Il s'agit d'un type de corrosion qui survient lorsque deux pièces en matériaux de natures différentes sont en couplage galvanique (transfert d'électrons entre les deux matériaux immergés dans un milieu à conductivité électrique non nulle) en présence d'espèces oxydantes. En l'espèce, le milieu conducteur est l'eau bouillante du réacteur. Lorsque le couplage entre un composant en alliage de Zr d'une part (tel qu'un boîtier ou une gaine de combustible) et un composant en alliage à base Ni ou en acier inoxydable d'autre part (tel qu'une grille assurant l'écartement des tubes) est réalisé, on observe l'apparition d'une corrosion blanche localisée sur l'alliage de Zr, concernant des surfaces correspondant aux ombres des autres pièces en alliage base Ni ou acier inox. Ce phénomène est amplifié par l'irradiation qui modifie les caractéristiques physicochimiques des matériaux et crée des espèces oxydantes au niveau des surfaces des composants par radiolyse du fluide caloporteur, en plus de celles créées par l'oxygène dissous dans l'eau bouillante du réacteur. Cette quantité d'oxygène dissous est nettement supérieure à celle présente dans l'eau sous pression des réacteurs REP. Les assem-

blages de combustible REB sont très sensibles à ce type de corrosion, et les solutions développées jusqu'ici pour réduire ou éliminer cette corrosion localisée consistent, par exemple, à revêtir l'un des composants en présence, pour le rendre électrochimiquement compatible avec l'autre (voir le document US-A-2006/0045232).

Le but de l'invention est de proposer des composants en alliage de Zr pour assemblages de combustible REB qui soient aussi peu que possible affectés par le phénomène de shadow corrosion, tout en ayant des propriétés satisfaisantes en utilisation, tant en termes de caractéristiques mécaniques qu'en termes de résistance aux types classiques de corrosion.

A cet effet l'invention a pour objet un alliage de zirconium résistant à la corrosion en ombres portées pour composant d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce que :

- sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- Nb = 0,4 – 4,5%
- Sn = 0,20 – 1,7%
- Fe = 0,05 – 0,45%
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 – 0,45% avec $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe+Cr+Ni+V)]$
- S = traces – 400ppm
- C = traces – 200ppm
- Si = traces – 120ppm
- O = 600 – 1800ppm

le reste étant du Zr et des impuretés résultant de l'élaboration

- en ce que, lors de sa fabrication, postérieurement à sa dernière déformation à chaud, il a subi un ou plusieurs traitements thermiques à une température comprise entre 450 et 610°C pendant une durée totale d'au moins 4 h, et au moins un laminage à froid avec un taux de laminage d'au moins 25%,

- et en ce qu'un traitement thermique final est effectué à une température comprise entre 450 et 610°C pendant une durée comprise entre 1 minute et 20 heures.

Sa composition est de préférence, en pourcentages pondéraux :

- Nb = 0,8 – 3,6%

- Sn = 0,25 – 1,7%
- Fe = 0,05 – 0,32%
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 – 0,32% avec $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe+Cr+Ni+V)]$
- S = 10 – 35ppm
- C = traces – 100ppm
- Si = traces – 30ppm
- O = 600 – 1800ppm

le reste étant du Zr et des impuretés résultant de l'élaboration.

Il peut subir lors de sa fabrication un ou plusieurs laminages à froid, situés avant ou entre, ou avant et entre le ou lesdits traitements thermiques effectués à une température comprise entre 450 et 610°C de durée totale d'au moins 4h.

Il peut se trouver à l'état partiellement ou totalement recristallisé.

Il peut se trouver à l'état détendu.

L'invention a également pour objet un composant d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce qu'il est réalisé en un alliage du type précédent.

L'invention a également pour objet un assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce qu'il comporte des composants du type précédent, et en ce que au moins certains de ces composants sont placés en condition de couplage galvanique avec d'autres composants en alliage à base Ni ou en acier inoxydable.

L'invention a également pour objet une utilisation d'un assemblage de combustible du type précédent dans un réacteur nucléaire à eau bouillante dont le fluide primaire renferme jusqu'à 400 parties par milliard d'oxygène dissous.

Le fluide primaire peut renfermer également jusqu'à 50 ml/kg d'hydrogène dissous.

Le fluide primaire peut renfermer également jusqu'à 50 parties par milliard de zinc.

Le fluide primaire peut renfermer également des espèces chimiques ajoutées pour réduire le potentiel de corrosion des matériaux en contact avec lui.

Comme on l'aura compris, l'invention concerne un alliage de Zr pour composant d'assemblage de combustible REB renfermant des quantités significatives

de Nb et Sn et également un peu de Fe. Des quantités limitées de Cr, Ni, V, S et O peuvent aussi être présentes.

Une condition nécessaire est que ces alliages aient subi un ou plusieurs traitements thermiques effectués entre 450 et 610°C, pendant une durée totale d'au moins 4h, afin d'être assuré d'avoir décomposé la phase de βZr , résultant des traitements thermiques antérieurs, en phase de βNb . Aucun traitement thermique postérieur à la déformation à chaud ne doit être conduit à plus de 610°C. En effet, si un tel traitement était réalisé, on recréerait une phase de βZr , ce qui dégraderait le comportement de l'alliage en corrosion.

Un ou des laminages à froid peuvent être exécutés avant, et/ou entre, et/ou après ce ou ces traitement(s) thermique(s). En particulier ces traitements thermiques entre 450 et 610°C peuvent être des recuits intermédiaires séparant des passes de laminage à froid. Au moins l'un de ces laminages à froid doit être effectué avec un taux de réduction d'au moins 25%.

Cette suite de traitement(s) thermique(s) et de laminage(s) doit être suivie d'un traitement thermique final dont la durée peut aller de 1 minute à 20 heures, à une température minimale de 450°C et à une température de 610°C au maximum. En effet, l'expérience montre que l'exécution du ou des traitement(s) thermique(s) long(s) précédent(s), même d'une durée totale de 10 à 100 heures, ne permet pas d'atteindre l'équilibre de composition des phases précipitées de βNb et $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$. Effectuer, pendant ou après ce(s) traitement(s) long(s) au moins un laminage à froid suffisant (taux de réduction $\geq 25\%$), ainsi qu'un traitement thermique final (tel que, par exemple mais non limitativement, un recuit de détente ou de recristallisation) permet d'atteindre cet équilibre ou de s'en rapprocher suffisamment, en conservant des temps de traitement raisonnables.

C'est dans ces conditions que les inconvénients habituels de l'utilisation d'alliages au Nb dans les REB peuvent être surmontés, et également qu'on peut tirer parti de l'absence de shadow corrosion que procurent ces alliages lorsque les pièces qu'ils composent sont dans des conditions de couplage galvanique avec des pièces en alliage à base Ni ou en acier inoxydable qui se trouvent dans leur environnement proche.

On peut considérer qu'il y a un risque de couplage galvanique dans un réacteur dès lors qu'un composant en alliage de Zr se trouve en situation d'échange

d'électrons avec un autre composant en alliage base Ni ou en acier inoxydable dans un milieu à conductivité non nulle, et lorsque le milieu (le fluide primaire) qui les environne renferme jusqu'à 400 parties par milliard d'oxygène dissous, voire également jusqu'à 50 ml par kg d'hydrogène dissous et/ou jusqu'à 50 parties par milliard de zinc, avec ajout éventuel de métaux nobles, de méthanol, ou de toute autre espèce chimique dans le but de réduire le potentiel de corrosion des matériaux en contact avec le fluide primaire du réacteur. Cela peut être réalisé généralement lorsque les composants sont séparés d'une distance inférieure à 20mm.

Bien entendu, on peut utiliser ces alliages pour réaliser également des composants d'assemblage de combustible REB qui ne seraient pas dans des conditions de couplage galvanique, si leurs propriétés les rendent bien adaptés à cet usage.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées :

- la figure 1 montre l'influence de Sn sur l'oxydation de tubes en alliage de Zr à 1% de Nb et 0,1% de Fe en eau lithiée à 360° ;
- la figure 2 montre une micrographie d'un alliage selon l'invention, avec des précipités typiques de cet alliage.

La shadow corrosion constatée sur les composants d'assemblages de combustible REB est due, comme on l'a dit, à un phénomène de couplage galvanique assisté par l'irradiation, intervenant dans un milieu oxygéné. L'effet propre de l'irradiation est difficile à reproduire en laboratoire, mais il est connu que l'irradiation accélère les phénomènes constatés. On peut plus aisément évaluer les effets de l'oxygène et du couplage galvanique dans des essais de laboratoire, et c'est ce qui a été fait selon le protocole suivant.

Des échantillons d'alliages selon l'invention et d'échantillons de référence sont introduits dans un autoclave sous des conditions oxydantes. Pour chaque alliage, deux échantillons sont testés, l'un couplé à un feuillard d'INCONEL® (alliage à base Ni), l'autre non couplé. Une teneur en oxygène dissous de 100ppm est maintenue dans le milieu, ainsi qu'une teneur en bore de 0,12% sous forme d'acide borique et une teneur en lithium de 2ppm sous forme de lithine. On vise ainsi à obtenir un milieu agressif et à haut potentiel en oxygène, dont les effets sur

des échantillons en situation de couplage galvanique sont comparables à ceux résultant d'un séjour en REB.

La sensibilité d'un alliage à la shadow corrosion s'exprime à l'aide du rapport entre les épaisseurs d'oxydes formées sur l'échantillon couplé et sur l'échantillon non couplé. Plus ce rapport est élevé, plus l'alliage est sensible au couplage, et donc à la shadow corrosion. On considère qu'un rapport supérieur à 2,5 traduit une sensibilité élevée de l'alliage à la shadow corrosion, qui le rend inadapté à son utilisation en réacteur dans des conditions de couplage galvanique.

Différents essais ont été conduits, dont les résultats sont reportés dans les tableaux et figures qui suivent.

L'influence de l'étain sur l'oxydation de tubes en un alliage à 1% de Nb et 0,1% de Fe à 360°C dans de l'eau lithiée à 70ppm de Li a été évaluée sur des échantillons dont les compositions sont exposées dans le tableau 1.

	Références		Invention			
	A	B	C	D	E	F
Sn (%)	0.0039	0.19	0.48	0.63	0.89	1.08
Fe (%)	0.09	0.09	0.085	0.1	0.09	0.09
Nb (%)	1.1	1.05	1.05	1.05	1.11	1.08
O (ppm)	1390	1430	1450	1390	1460	1550
C (ppm)	18	14	13	23	21	23
N (ppm)	14	26	28	55	16	21
Al (ppm)	20	21	19	19	21	21
Cr (ppm)	33	32	35	33	34	36
Hf (ppm)	47	47	49	45	49	49
S (ppm)	12	15	18	26	15	12
Si (ppm)	< 10					

Tableau 1 : Composition des échantillons montrant l'influence de Sn

Tous ces échantillons ont subi la suite de traitements suivante :

- fusion du lingot ;
- forgeage dans le domaine β sous forme de barres ;

- forgeage des barres en billettes de $\varnothing 200\text{mm}$ dans le domaine α ;
- trempe dans l'eau froide à partir de 1050°C ;
- perçage des billettes ;
- filage après préchauffage à 600°C ;
- 4 passes de laminage à froid sur un laminoir à pas de pèlerin, avec un taux de laminage à chaque passe compris entre 55% et 83%, séparées par des recuits intermédiaires de 2 h à 575°C , et un traitement thermique final de 2 heures à $560\text{-}590^{\circ}\text{C}$, pour obtenir le tube final de diamètre 9,75mm et d'épaisseur de paroi 0,57mm.

La figure 1 montre la prise de poids des tubes A à F après 112, 168 et 196 jours dans le milieu considéré, sans couplage galvanique. On voit que les échantillons de référence A et B à 0,039% et 0,19% ont une résistance à la corrosion en eau lithiée qui commence à se dégrader entre 112 et 168 jours, et devient franchement médiocre entre 168 et 196 jours. Dans les mêmes périodes, les échantillons selon l'invention C à F demeurent stables en corrosion. Il est donc nécessaire d'imposer aux alliages de l'invention une teneur en Sn d'au moins 0,20%, de préférence au moins 0,25%, pour que les zones non soumises à la shadow corrosion aient un bon comportement en corrosion.

La sensibilité à la shadow corrosion a été testée sur les échantillons dont les compositions et les modes d'élaboration sont exposés dans le tableau 2. Ces échantillons ont subi un recuit de recristallisation en fin de traitement.

[illegible]

	Forgeage alpha								Trempe bêta	Forgeage alpha	
	Trempe bêta, perçage des billettes								Laminage à chaud 770-790°C	Trempe bêta, perçage des billettes	
	Filage à 600°C								Recuit 560-590°C 1h	Filage à 600°C	
	4 passes de laminage à froid (LAF), avec un taux de laminage à chaque passe compris entre 55 et 83%, recuits intermédiaires 2h à 560-590°C								4 Cycles de LAF (taux entre 30 et 45% chacun), recuits intermédiaires 560-590°C 1h	5 cycles de LAF (taux entre 42 et 83% chacun) et recuits intermédiaires 2h à 560-590°C	
	Recuit final 2h 560-590°C								Recuit final 560-590°C 7 min	Recuit final 2h à 560-590°C	
Sensibilité à la shadow corrosion	3.5	4	2.25	2.5	1.5	1.6	1.9	1.75	1.14	2	1.2

Tableau 2 : Compositions, traitements et performances des échantillons recristallisés testés en shadow corrosion.

Ces essais montrent que, de façon surprenante, dans les alliages Zr-Nb-Sn-Fe à $Nb \geq 0,4\%$ et $Sn \geq 0,2\%$, abaisser la teneur en Fe à des valeurs aussi basses que $0,1\%$, voire $0,06\%$, ne conduit pas à des alliages ayant une sensibilité particulière à la shadow corrosion. Ce n'est qu'en dessous de $Fe = 0,05\%$ (échantillons G et H) que la sensibilité à la shadow corrosion devient trop élevée (c'est-à-dire supérieure à 2,5, selon le critère défini plus haut).

On pense pouvoir attribuer cet effet favorable à la formation de précipités intermétalliques $Zr(Nb, Fe)_2$, ou d'autres intermétalliques contenant du Nb et des éléments parmi Fe, Cr, Ni et/ou V, par opposition aux précipités de βNb qui ne contiennent pas ces éléments. Les traitements thermomécaniques effectués selon l'invention permettent d'obtenir des précipités d'équilibre contenant du Nb, en nombre suffisant de manière fiable.

En même temps, la présence de précipités de βNb , et non de βZr , permet de conserver une bonne résistance à la corrosion uniforme.

La figure 2 montre une micrographie réalisée à fort grandissement au microscope électronique à transmission d'un alliage selon l'invention, à savoir l'échantillon L du tableau 2. On y remarque la présence de précipités 1 de βNb et

également des composés intermétalliques $Zr(Nb, Fe)_2$ (2, 3) typiques de l'invention.

La présence de Fe va également dans le sens favorable, pour les alliages à environ 3% de Nb et 1% de Sn, d'une recristallisation plus facile, donc d'une meilleure capacité pour l'alliage à être transformé.

On a également vérifié que l'oxygène, à des teneurs de 600 à 1800ppm, et le soufre à des teneurs de 10 à 400ppm, n'avaient pas d'effet sur la résistance à la corrosion et la sensibilité au couplage galvanique. Ils peuvent être ajoutés, de façon classique, comme exposé dans les documents FR-A-2 219 978 pour l'oxygène et EP-A-0 802 264 pour le soufre, dans le but d'affiner les propriétés mécaniques de l'alliage, telles que la tenue au fluage.

Sn n'a, apparemment, pas d'effet marqué sur la sensibilité à la shadow corrosion. Sa teneur devra donc être choisie dans le but d'obtenir un compromis entre la résistance à la corrosion uniforme et à la corrosion nodulaire qu'il tend à dégrader (mais pas la corrosion en milieu lithié), et les propriétés mécaniques qu'il tend à améliorer. Ce compromis varie en fonction des applications. De manière générale, on maintient la teneur en Sn entre 0,2 et 1,7%, de préférence entre 0,25 et 1,7%.

Il faut également tenir compte des difficultés de transformation qui peuvent apparaître avec certains alliages.

Ainsi, on ne peut dépasser $Fe = 0,45\%$ car, sinon, des précipités de trop forte taille seraient présents.

De plus, la teneur en Nb, si elle est trop élevée (supérieure à 4,5%), tend à durcir l'alliage et à ralentir la recristallisation, d'autant plus que la teneur en Fe est élevée et que, donc, les précipités contenant à la fois Fe et Nb sont plus nombreux et tendent à ancrer les dislocations et les joints de grains.

Cr, V et Ni, qui conduisent à des précipités analogues à ceux formés par Fe et peuvent se substituer à lui, doivent, de ce point de vue, également être pris en compte.

On a constaté qu'en dessous d'une teneur en Nb = $9 \times [0,5 - (Fe + Cr + V + Ni)]$, optimalement en dessous de Nb = $9 \times [0,4 - (Fe + Cr + V + Ni)]$, les alliages selon l'invention ne présentent pas de difficultés de transformation particulières, y compris pour la recristallisation.

Mais si la teneur en Nb est inférieure à 0,4%, la résistance à la corrosion nodulaire à 500°C devient insuffisante.

On choisira donc la teneur en Nb entre 0,4 et 4,5%, et en lui faisant également satisfaire la relation $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe + Cr + V + Ni)]$ précitée, mieux $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe + Cr + V + Ni)]$.

On a également réalisé des essais de sensibilité à la shadow corrosion sur des tubes d'alliages à l'état détendu. Leur composition, les traitements qu'ils ont subis et les résultats de sensibilité à la shadow corrosion figurent dans le tableau 3.

	R	S	T	U	V	W
Nb (%)	1.09	1	1.07	1.10	0.97	0.98
Fe (%)	0.095	0.35	0.093	0.097	0.198	0.097
Sn (%)	0.48	0.48	0.19	0.30	0.29	<30ppm
O (ppm)	1550	1420	1468	1496	1390	1440
S (ppm)	22	23	18	21	20	17
C (ppm)	37	32	39	38	44	32
Si (ppm)	<10	11	<10	<10	<10	<10
Al (ppm)	20	25	18	20	20	14
Cr (ppm)	21	21	33	33	55	53
N (ppm)	20-23	20-23	30	30	28	23
Composant	Tubes					
Gamme	Fusion du lingot					
	Forgeage beta					
	Forgeage alpha					
	Perçage des billettes					
	Filage à 600°C					
	4 cycles de laminage à froid, à des taux compris entre 55 et 83%, et recuits 2h à 575°C					
Sensibilité à la shadow corrosion	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.5

Tableau 3 : compositions, traitements et performances des échantillons détendus testés en shadow corrosion.

Le recuit de 2h à 575°C exécuté après le dernier laminage à froid constitue le recuit final au sens de l'invention.

L'échantillon W n'est pas conforme à l'invention, en ce qu'il ne contient pas de Sn. Mais il permet de vérifier que Sn n'a pas d'effet marqué sur la shadow corrosion, du moins en combinaison avec les autres éléments présents aux teneurs préconisées.

On voit que pour des compositions comparables à celles des échantillons recristallisés, la sensibilité à la shadow corrosion des échantillons détendus est même encore plus faible. L'invention est donc compatible avec les deux états, et par conséquent avec les états intermédiaires partiellement recristallisés.

Les excellentes performances des composants d'assemblages de combustible REB selon l'invention rendent possible leur utilisation dans des conditions où la shadow corrosion est susceptible d'être particulièrement élevée, par exemple lorsque des métaux nobles et/ou du fer et/ou de l'hydrogène sont dissous en forte quantité dans l'eau du réacteur.

REVENDEICATIONS

1. Alliage de zirconium résistant à la corrosion en ombres portées pour composant d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce que :

- sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- Nb = 0,4 – 4,5%
- Sn = 0,20 – 1,7%
- Fe = 0,05 – 0,45%
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 – 0,45% avec $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe+Cr+Ni+V)]$
- S = traces – 400ppm
- C = traces – 200ppm
- Si = traces – 120ppm
- O = 600 – 1800ppm

le reste étant du Zr et des impuretés résultant de l'élaboration

- en ce que, lors de sa fabrication, postérieurement à sa dernière déformation à chaud, il a subi un ou plusieurs traitements thermiques à une température comprise entre 450 et 610°C pendant une durée totale d'au moins 4 h, et au moins un laminage à froid avec un taux de laminage d'au moins 25%, aucun traitement thermique postérieur à la déformation à chaud ne devant dépasser 610°C,

- et en ce qu'un traitement thermique final est effectué à une température comprise entre 450 et 610°C, pendant une durée comprise entre 1 minute et 20 heures.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- Nb = 0,8 – 3,6%
- Sn = 0,25 – 1,7%
- Fe = 0,05 – 0,32%
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 – 0,32% avec $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe+Cr+Ni+V)]$
- S = 10 – 35ppm
- C = traces – 100ppm
- Si = traces – 30ppm
- O = 600 – 1800ppm

le reste étant du Zr et des impuretés résultant de l'élaboration.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il a subi lors de sa fabrication un ou plusieurs laminages à froid, situés avant ou entre, ou avant et entre le ou lesdits traitements thermiques effectués à une température comprise entre 450 et 610°C de durée totale d'au moins 4h.

4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il se trouve à l'état partiellement ou totalement recristallisé.

5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il se trouve à l'état détendu.

6. Composant d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce qu'il est réalisé en un alliage selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Assemblage de combustible pour réacteur nucléaire à eau bouillante, caractérisé en ce qu'il comporte des composants selon la revendication 6, et en ce que au moins certains de ces composants sont susceptibles d'être placés en condition de couplage galvanique avec d'autres composants en alliage à base Ni ou en acier inoxydable.

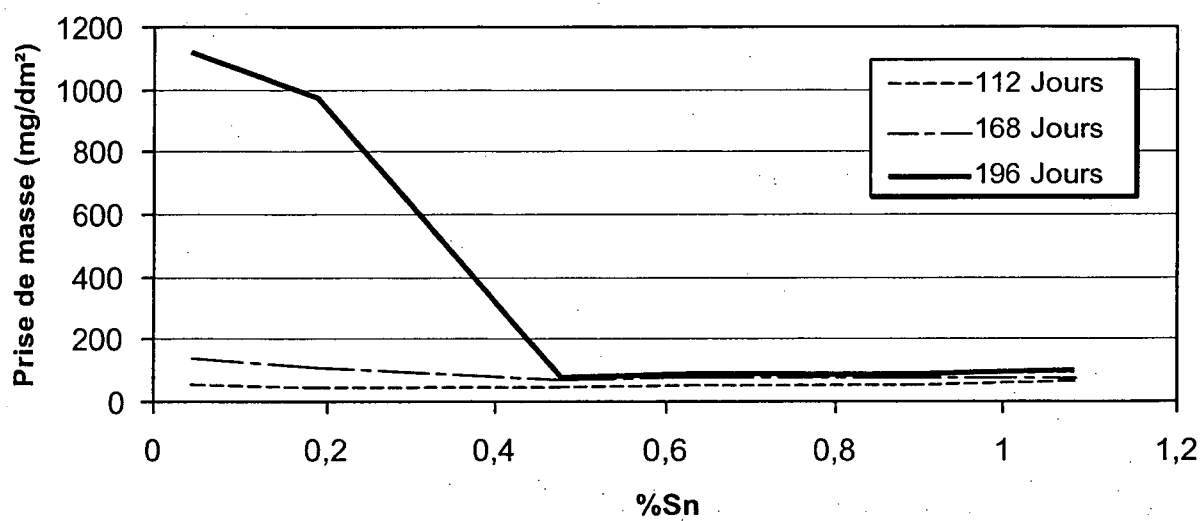
8. Utilisation d'un assemblage de combustible selon la revendication 7 dans un réacteur nucléaire à eau bouillante dont le fluide primaire renferme jusqu'à 400 parties par milliard d'oxygène dissous.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le fluide primaire renferme également jusqu'à 50 ml/kg d'hydrogène dissous.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que le fluide primaire renferme également jusqu'à 50 parties par milliard de zinc.

11. Utilisation selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que le fluide primaire renferme également des espèces chimiques ajoutées pour réduire le potentiel de corrosion des matériaux en contact avec lui.

1/2

FIG.1

2/2

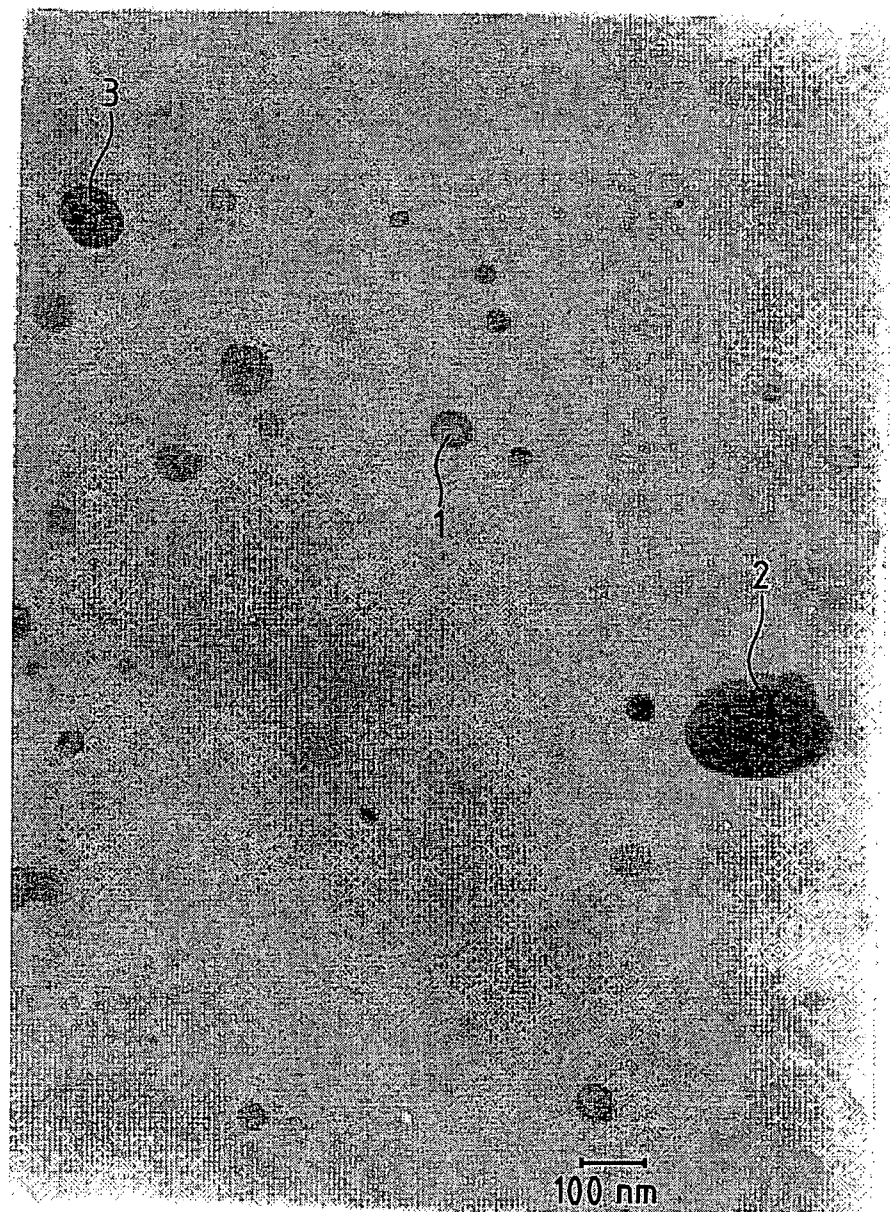


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/001910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C16/00

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)
C22C

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 985 211 A (JEONG YONG HWAN [KR] ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) column 1, lines 9-12 column 3, lines 32,33 column 4, lines 18-24 column 7, line 58 - column 8, line 2 example 1; table 2	1-11
X	EP 1 308 966 A (KOREA ATOMIC ENERGY RES [KR]; KOREA HYDRO & NUCLEAR POWER CO [KR]) 7 May 2003 (2003-05-07) paragraphs [0002], [0003], [0022], [0023], [0018], [0032] - [0034]; examples 16-24; table 1 ----- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 mai 2008

Date of mailing of the international search report

21/05/2008

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

Rolle, Susett

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/001910

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 225 243 A1 (KOREA ATOMIC ENERGY RES [KR]; KOREA ELECTRIC POWER CORP [KR]) 24 July 2002 (2002-07-24) paragraph [0001] page 3, lines 49,50 page 4, lines 45-48 page 6, lines 15-20 -----	1-11
X	US 6 261 516 B1 (JEONG YONG HWAN [KR] ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) column 1, lines 14-23 column 3, lines 26-39 column 9, lines 38-50 example 12; table 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2007/001910

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5985211	A	16-11-1999	NONE	
EP 1308966	A	07-05-2003	CN 1415771 A	07-05-2003
			JP 3512402 B2	29-03-2004
			JP 2003149365 A	21-05-2003
			KR 20030037137 A	12-05-2003
			US 2003098105 A1	29-05-2003
EP 1225243	A1	24-07-2002	CN 1366089 A	28-08-2002
			DE 60106856 D1	09-12-2004
			DE 60106856 T2	09-02-2006
			JP 3602467 B2	15-12-2004
			JP 2002243881 A	28-08-2002
			KR 20020062052 A	25-07-2002
			US 2002136347 A1	26-09-2002
US 6261516	B1	17-07-2001	CN 1305018 A	25-07-2001
			CN 1420190 A	28-05-2003
			CN 1421537 A	04-06-2003
			JP 3407876 B2	19-05-2003
			JP 2001181761 A	03-07-2001
			KR 20010047592 A	15-06-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001910

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C16/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 985 211 A (JEONG YONG HWAN [KR] ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16) colonne 1, ligne 9-12 colonne 3, ligne 32,33 colonne 4, ligne 18-24 colonne 7, ligne 58 - colonne 8, ligne 2 exemple 1; tableau 2	1-11
X	EP 1 308 966 A (KOREA ATOMIC ENERGY RES [KR]; KOREA HYDRO & NUCLEAR POWER CO [KR]) 7 mai 2003 (2003-05-07) alinéas [0002], [0003], [0022], [0023], [0018], [0032] - [0034]; exemples 16-24; tableau 1	1-11
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 mai 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/05/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Rolle, Susett

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001910

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 1 225 243 A1 (KOREA ATOMIC ENERGY RES [KR]; KOREA ELECTRIC POWER CORP [KR]) 24 juillet 2002 (2002-07-24) alinéa [0001] page 3, ligne 49,50 page 4, ligne 45-48 page 6, ligne 15-20</p> <p>-----</p>	1-11
X	<p>US 6 261 516 B1 (JEONG YONG HWAN [KR] ET AL) 17 juillet 2001 (2001-07-17) colonne 1, ligne 14-23 colonne 3, ligne 26-39 colonne 9, ligne 38-50 exemple 12; tableau 1</p> <p>-----</p>	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001910

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5985211	A	16-11-1999	AUCUN	
EP 1308966	A	07-05-2003	CN 1415771 A	07-05-2003
			JP 3512402 B2	29-03-2004
			JP 2003149365 A	21-05-2003
			KR 20030037137 A	12-05-2003
			US 2003098105 A1	29-05-2003
EP 1225243	A1	24-07-2002	CN 1366089 A	28-08-2002
			DE 60106856 D1	09-12-2004
			DE 60106856 T2	09-02-2006
			JP 3602467 B2	15-12-2004
			JP 2002243881 A	28-08-2002
			KR 20020062052 A	25-07-2002
			US 2002136347 A1	26-09-2002
US 6261516	B1	17-07-2001	CN 1305018 A	25-07-2001
			CN 1420190 A	28-05-2003
			CN 1421537 A	04-06-2003
			JP 3407876 B2	19-05-2003
			JP 2001181761 A	03-07-2001
			KR 20010047592 A	15-06-2001