(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 15 556 T2** 2004.04.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 111 623 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 15 556.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 106 341.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **29.07.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.06.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.06.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G21C 3/07**
C22C 16/00, C22F 1/18

(30) Unionspriorität:
904366 **01.08.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, SE

(73) Patentinhaber:
Framatome ANP, Inc., Lynchburg, Va., US

(74) Vertreter:
Kahlhöfer - Neumann - Herzog - Fiesser, Patentanwälte, 40210 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Van Swam, Dr., Leonard F.P., Richland, US;
Garzarolli, Dr., Friedrich, 91315 Höchstadt, DE;
Ruhmann, Dr., Heinrich, 91074 Herzogenaurach, DE

(54) Bezeichnung: **Zirkonium-Niob-Zinn-Legierungen für Kernreaktorbrennstäbe und Bauteile, die einen hohen Abbrand ermöglichen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Kernreaktoren, und insbesondere Zirkonlegierungen für Brennstabhüllen für Brennstäbe und Bauteile zum Einsatz in einer Nuklearbrennstoffanordnung oder in dem Reaktorkern.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Zirkonlegierungen haben in der Vergangenheit eine weit verbreitete Anwendung auf dem Gebiet der Kernreaktoren, einschließlich bei Brennstabhüllen, bei Komponenten für Nuklearbrennstoffanordnungen und bei Reaktorkernkomponenten, gefunden. Solche Legierungen umfassen Zircaloy-2 und Zircaloy-4, die Zinn-Zirkonlegierungen mit gelöstem Zinn mit Zusätzen von Chrom und Eisen sind, sowie kontrollierten Mengen von Sauerstoff, Silizium, Kohlenstoff, und im Falle von Zircaloy-2 zusätzlich Nickel. Zircaloy-2 und Zircaloy-4 werden hauptsächlich in amerikanischen und europäischen Leichtwasserreaktoren, insbesondere in Siedewasserreaktoren (BWR) und Druckwasserreaktoren (PWR) eingesetzt.

[0003] Andere Zirkonlegierungen, die Niob als Hauptlegierungskomponente enthalten wurden allgemein in russischen und kanadischen Reaktoren eingesetzt. Eine binäre Zirkon-Niob-Legierung, die typischerweise 1% Niob enthält, wurde im starken Ausmaß in russischen Kernreaktoren eingesetzt, und Zirkon mit 2,5 bis 2,8% Niob legiert wird für Druckrohre in kanadischen Reaktoren eingesetzt. Bei binären Zirkon-Niob-Legierungen zeigte sich, dass diese anfällig für eine Art kugelförmige Korrosion sind, wobei sich Flecken aus dickem Oxid von 100 Mikrometern oder mehr auf dem Metal in Bereichen mit wesentlich dünnerem Oxid von nicht mehr als 10–30 Mikrometern entwickeln. Diese kugelförmige Korrosion tritt zunächst in einer Zwischenstufe hin zum hohen Abbrand auf Brennstabhüllen auf, die aus diesen Legierungen gefertigt sind und wird durch das Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff in dem Kühlwasser verstärkt. Die besonders hohe Korrosionsgeschwindigkeit, die sich in den kugelförmigen Bereichen entwickelt, ist in hohem Maße unerwünscht, da sie den Zusammenhalt von Brennstäben und anderen Bauteilen beeinflussen kann, wenn diese weiter im Reaktor bestrahlt werden. Da BWRs im allgemeinen mit hohen Mengen an gelöstem Sauerstoff im Kühlmittel arbeiten und PWRs gelegentlich Kühlsauerstoff-Exkursionen während des Betriebes unterworfen sind, wurden binäre Zirkon-Niob-Legierungen nicht kommerziell in amerikanischen oder europäischen Reaktoren eingesetzt. Es wurden auch ternäre Legierungen vorgeschlagen, die Zirkon, Niob und Zinn umfassen, siehe zum Beispiel US-A-3.121.034. In jüngster Zeit wurden quaternäre Zirkonlegierungen, die Zirkon, Zinn, Niob und ein drittes Legierungselement, typischerweise Eisen, umfassen, aber in einem geringeren Ausmaß als Zircaloy-2 und Zircaloy-4, in Brennstabhüllrohren und Bauteilen für Nuklearbrennstoffanordnungen in amerikanischen und europäischen PWRs und in russischen Reaktoren eingesetzt.

[0004] Im allgemeinen haben die oben beschriebenen Legierungen ihren Zweck gut erfüllt. Im Zuge der steigenden Nachfrage nach Nuklearbrennstoffanordnungen und Reaktorkernkomponenten, besonders Kernreaktorbrennstäben, und insbesondere Brennstabhüllen, um einen Brennstoffabbrand von 60– 70 MWd/KgU und höher zu erreichen, war jedoch das Korrosionsverhalten dieser Legierungen weniger als angemessen. Insbesondere kugelförmige Korrosion, gleichmäßige Korrosion, und/oder beschleunigte Korrosion dieser Legierungen bei einem hohen Abbrand von 60–70 MWd/KgU führt zu einer Leistung, die weniger als wünschenswert ist. Die weitere Verschlechterung des Korrosionsverhaltens dieser Legierungen beruhte auf die erhöhten Brennstoffzyklusanforderungen, die an moderne Brennstoffe gestellt werden. Brennstoffzykluslängen wurden von 10 oder 12 Monaten, wie es bis vor wenigen Jahren typisch war, auf etwa 18 oder sogar 24 Monate in neueren Mangementplänen für Reaktorkerne erhöht. Die mittlere Kühlmitteltemperatur wurde in einigen Kernkraftwerken erhöht, und die längeren Brennstoffzyklen, der Schutz vor Spannungsrisskorrosion von rostfreien Stahlrohren und von Teilen in nuklearen Systemen zur Versorgung mit Dampf und die Berücksichtigung des Strahlenschutzes für das Personal machten es erforderlich, Änderungen in der Kühlwasserchemie vorzunehmen.

[0005] Insbesondere die beschleunigte Korrosion bei hohem Abbrand im Übermaß von etwa 50 MWd/KgU der Zircaloys und die Anfälligkeit gegenüber kugelförmiger Korrosion von durch Reaktor-Kühlmittel oxydierten Zircaloys als auch die Anfälligkeit gegenüber kugelförmiger Korrosion bei einem Abbrand oberhalb etwa 45 MWd/KgU der binären Zirkon-Niob-Legierungen führt zu einer Leistung bei hohem Abbrand von 60–70 MWd/KgU, die gering bis unannehmbar ist.

[0006] Herkömmlich eingesetzte Legierungen für Brennstabhüllen und für Bauteile von Brennstoffanordnungen bei Abbränden, die etwa über 35 bis 50 MWd/KgU liegen, werden einer beschleunigten Korrosion unterworfen, die zu einem sehr schnellen Anstieg der Oxiddicke führt und eine hohe Wasserstoffabsorption durch den Werkstoff zur Folge hat, was aufgrund der Hydridbildung zu einem unannehmbaren Verlust der Duktilität führen kann. In Abhängigkeit von der besonderen Legierungszusammensetzung, der während der Herstellung erhaltenen Wärmebehandlungen) und den Betriebsbedingungen im Reaktor kann die Korrosionsrate schnell sehr stark werden, wodurch Brennstabhüllrohre, Bauteile von Brennstoffanordnungen und andere aus diesen

Legierungen gefertigte Reaktorkernkomponenten ungeeignet für den Einsatz bei hohen Abbränden von 60–70 MWd/KgU oder höher sind.

[0007] Eine beschleunigte Korrosion der Zircaloys findet bei hohem Brennstoffabbrand als Ergebnis einer Zunahme der Korrosionsrate während des hohen Abbrandes statt. Die Korrosionsfestigkeit von Zirkonlegierungen für den Einsatz bei Leichtwasserreaktoren hängt teilweise von dem Vorhandensein von Zweitphasenteilchen oder von Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierung ab. Die Zircaloys bestehen zum Beispiel aus einer festen Lösung von Zinn in Zirkon und Zweitphasen-Ausscheidungen von intermetallischen Verbindungen. Eine üblicherweise in Zircaloy-2 gefundene Ausscheidung ist Zr_2(Fe, Ni), eine sogenannte Zintl-Phase, die von Zr_2Ni abgeleitet ist und dessen Kristallstruktur hat, wobei zur Bildung der intermetallischen Verbindung ein Nickelanteil durch Eisen ersetzt wurde. Eine andere sowohl in Zircaloy-2 als auch in Zircaloy-4 häufig gefundene Ausscheidung ist $Zr(Cr, Fe)_2$, eine sogenannte Laves-Phase, die von $ZrCr_2$ abgeleitet ist und dessen Kristallstruktur hat, wobei ein Anteil des Chroms durch Eisen ersetzt wurde. In ähnlicher Weise enthalten quaternäre Zirkon-Zinn-Niob-Eisen-Legierungen Ausscheidungen verschiedener Zusammensetzungen und Kombinationen von Zirkon, Niob und Eisen. In Abhängigkeit von der Wärmebehandlung und möglicherweise anderen Verfahrensvariablen ist bekannt, dass die nachfolgenden Ausscheidungen auftreten. Orthorhombisches $(ZrNb)_3Fe$, tetragonal raumzentriertes $(ZrNb)_2Fe$, hexagonal dicht gepacktes $Zr(FeNb)_2$ und $(ZrNb)_3Fe$ sowie Beta-Zirkon (eine feste Lösung aus etwa 19% Niob und 81% Zirkon) und Beta-Niob (eine feste Lösung aus etwa 7,8% Zirkon und 92,2% Niob). Binäre Zirkon-Niob-Legierungen mit jeweils 1 und 2,5% Niob enthalten in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung Ausscheidungen von Beta-Zirkon oder Beta-Niob.

[0008] Die oben beschriebenen Zweitphasen-Ausscheidungen spielen eine wichtige Rolle für das Korrosionsverhalten der Legierung, in der sie gebildet werden. Zudem beeinflusst die durchschnittliche Größe und die Verteilung der Ausscheidung (d. h. der Abstand zwischen den Teilchen) wesentlich die Korrosionseigenschaften der oben genannten Legierungen. Bei den herrschenden Reaktorbetriebstemperaturen ist jede Zweitphasen-Ausscheidung in den oben genannten Legierungen, die Eisen oder andere Übergangsmetalle enthalten, instabil in einem Neutronenbestrahlungsfeld. Nach einem ausreichend langen reaktorinternen Verbleib lösen sich die Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix auf, was zu einer Abnahme der durchschnittlichen Ausscheidungsgröße und zu einer Zunahme des Abstandes zwischen den Teilchen führt und die Menge an Legierungselementen erhöht, die in der Matrix gelöst sind.

[0009] Die Änderungen in der durchschnittlichen Größe und der durchschnittlichen Dichte von Zweitphasen-Ausscheidungen und die Zunahme der Menge an gelöstem Legierungselement von der Ausscheidung in die Matrix führt bei erhöhtem Abbrand zu einer Zunahme der Korrosionsrate der Zircaloys und bei mittlerem bis hohem Abbrand zu einer Zunahme der Korrosionsrate der quaternären Zirkon-Zinn-Niob-Eisen-Legierungen. In Abhängigkeit von der besonderen Legierungszusammensetzung, den Reaktorbetriebsbedingungen und den Wärmebehandlungen, denen die Legierung oder die aus der Legierung gefertigte Reaktorkomponente während der Herstellung unterworden wurde, kann die Korrosionsrate dieser Legierungen sehr hoch werden, wodurch aus diesen Legierungen gefertigte Brennstabhüllen, Nuklearbrennstoffanordnungsteile und Reaktorkernkomponenten ungeeignet zum Einsatz bei hohem Abbrand sind.

[0010] Dies wird zum Beispiel durch die **Fig.** 1 und 2 gezeigt, wo die Korrosionsrate, die Ausscheidungsdichte und die Durchschnittsgröße der Ausscheidung als Funktion des Strahlungsflusses für Zircaloy-4, das in einem Druckwasserreaktor bei etwa 300°C bestrahlt wird, graphisch dargestellt ist. Die durchschnittliche Ausscheidungsgröße lag zwischen 0,19 und 0,34 um vor der Bestrahlung. Die Zunahme der Korrosion bei etwa 10×10^{21} Neutronen pro cm^2 (n/cm^2) Strahlungsfluss (etwa 50 MWd/kgU) tritt auf, wenn sich etwa 50% der intermetallischen Zweitphasen-Ausscheidungen aufgelöst haben und die durchschnittliche Ausscheidungsgröße wesentlich geringer geworden ist.

[0011] Die kugelförmige Korrosion, die eine Form von Hochtemperaturwasserkorrosion oder Dampfkorrosion ist, bei der die Oberfläche des Werkstoffes örtlich angegriffen wird, um kleine linsenförmig gestaltete Pusteln oder Kugeln von beachtlicher Oxiddicke oder Oxidtiefe zu bilden, wohingegen die Oberfläche zwischen den Kugeln nur schwach korrodiert und nur eine dünne Oxidschicht gebildet hat, wurde am häufigsten bei den Zircaloys in Siedewasserreaktoren und bei Zirkon-Niob-Legierungen beobachtet, die Sauerstoffgas enthaltendem Kühlwasser in Siedewasserreaktoren, in Druckwasserreaktoren und russischen Reaktoren ausgesetzt waren. Obwohl Wärmebehandlungen bekannt sind, die dazu beitragen können, die Tendenz der Zircaloys zu reduzieren, kugelförmige Korrosion bei hohem Abbrand zu erzeugen, können solche Wärmebehandlungen zu Leistungsproblemen führen, insbesondere dem frühen Einsetzen von beschleunigter gleichmäßiger Korrosion, wie oben beschrieben. Binäre Zirkon-Niob-Legierungen enthalten kein Zinn und haben deswegen eine geringe Resistenz gegenüber kugelförmiger oder kugelähnlicher Korrosion in Sauerstoff enthaltenden Kühlmitteln, insbesondere in BWRs und auch in PWRs, bei denen gelegentlich Sauerstoffexkursionen auftreten können. Zudem gibt es keine bekannten Wärmebehandlungen zur Vermeidung kugelförmiger Korrosionsangriffe auf binäre Zirkon-Niob-Legierungen.

[0012] Zusätzlich zur kugelförmigen Korrosion führt der Einsatz von Zircaloy-4 bei der Anwendung in Druckwasserreaktoren häufig zu hohen gleichmäßigen Korrosionsraten. Wenn die Zircaloy-4-Produkte mit einem

Zinngehalt im oberen Ende des zulässigen Bereichs von 1,2 bis 1,7 Gewichtsprozent, wie in American Society for Testing and Materials Standard B350-93(1993) angegeben, typischerweise im Überschuss von etwa 1,5 Gewichtsprozent hergestellt werden, unterliegt der Werkstoff hohen gleichmäßigen Korrosionsraten, insbesondere wenn er in Druckwasserreaktoren mit hohen Kühlmitteltemperatwen eingesetzt wird, die Brennstoffzyklen mit geringem Neutronenverlust einsetzen. Es wird auch beobachtet, dass eine hohe gleichmäßige Korrosionsrate zu einem frühen Einsetzen beschleunigter Korrosion, wie oben beschrieben, führen kann. Obwohl das Ausmaß der gleichmäßigen Korrosion teilweise begrenzt werden kann, indem der Zinngehalt so begrenzt wird, dass er in der Nähe des unteren Endes des zulässigen Bereichs ist, ist die Korrosion solcher Zircaloys mit niedrigem Zinngehalt dennoch zu hoch bei hohem Abbrand und führt in den meisten Fällen zu einem ungeeigneten Konstruktionsspielraum.

[0013] Deswegen wäre es gegenüber dem Stand der Technik von Vorteil, eine Legierung für den Einsatz in Brennstabhüllen, Komponenten von Nuklearbrennstoffanordnungen und Reaktorkernteilen bereitzustellen, die die oben genannten Nachteile beseitigt und die bis zu einem hohen Abbrand eine verbesserte Resistenz gegenüber gleichmäßiger, beschleunigter und kugelförmiger Korrosion in einem Leichtwasserreaktor hat.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft Zirkonlegierungen zum Einsatz in einer wässrigen Umgebung, die dem hohen Strahlungsfluss eines Wasserreaktors unterworfen sind, wie in Anspruch 1 definiert ist. Ein Verfahren zur Herstellung eines Brennstabhüllrohrs, das solch eine Zirkonlegierung umfasst, umfasst: Beta-Abschreckung eines Barrens aus Zirkonlegierung, die im wesentlichen aus 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn besteht, wobei der Restanteil der Legierung im wesentlichen Zirkon von nuklearer Reinheit mit. gelegentlichen Verunreinigungen ist, durch Erhitzen auf eine Temperatur im beta-Bereich oberhalb von 950°C und schnelles Abschrecken des Barrens auf eine Temperatur unterhalb von α + β auf eine α-Umwandlungstemperatur zur Bildung eines martensitischen Gefüges; Extrudieren des Beta-abgeschreckten Barrens bei einer Temperatur unterhalb von 600°C zur Bildung eines Hohlteils, Glühen des Hohlteils durch Erhitzen auf eine Temperatur bis zu 590°C; Pilgerschrittrohrwalzen (pilgering) des geglühten Hohlteils; und Fertigglühen des pilgerschrittrohrgewalzten geglühten Hohlteils auf eine Temperatur bis zu 590°C, um das Brennstabhüllrohr auszubilden, umfassend die Legierung, die eine Mikrostruktur von Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen hat, die intragranular und intergranular gleichmäßig verteilt sind, wobei sie strahlungsresistente Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix bilden, damit im Vergleich zu Zircaloys eine erhöhte Resistenz gegenüber Wasserkorrosion erreicht wird, wenn mit hohem Strahlungsfluss bestrahlt wird.

[0015] In einer Ausführungsform wird ein Brennstabhüllrohr für einen Brennstab bereitgestellt, das einem hohen Strahlungsfluss eines Wasserreaktors unterworfen ist und das eine verbesserte Korrosionsfestigkeit aufweist bereitgestellt, umfassend eine Legierung nach Anspruch 1. Das Brennstabhüllrohr kann durch das Verfahren hergestellt werden, das aus folgenden Schritten besteht: beta-Abschreckung eines Barrens aus Zirkonlegierung, die im wesentlichen etwa 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn umfasst, wobei der Restanteil der Legierung im wesentlichen Zirkon von nuklearer Reinheit mit gelegentlichen Verunreinigungen ist, durch Erhitzen auf eine Temperatur im beta-Bereich oberhalb von 950°C und Abschreckung des Barrens mit einer Geschwindigkeit größer als etwa 300 K/Sekunde auf eine Temperatur unterhalb des α + β-Bereichs auf die α-Umwandlungstemperatur zur Bildung eines martensitischen Gefüges; Extrusion des Beta-abgeschreckten Barrens bei einer Temperatur unterhalb von 600°C zur Bildung eines Hohlteils, Glühen des Hohlteils durch Erhitzen auf eine Temperatur bis zu 590°C; Pilgerschrittrohrwalzen des geglühten Hohlteils; und Fertigglühen des pilgerschrittrohrgewalzten geglühten Hohlteils auf eine Temperatur bis zu 590°C, um das Brennstabhüllrohr auszubilden, umfassend die Legierung, die eine Mikrostruktur von Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen hat, die intragranular und intergranular gleichmäßig verteilt sind, wobei sie strahlungsresistente Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix bilden, damit im Vergleich zu Zircaloys eine erhöhte Resistenz gegenüber Wasserkorrosion erreicht wird, wenn mit hohem Strahlungsfluss bestrahlt wird.

[0016] Ein Verfahren zur Herstellung einer Zirkonlegierung nach Anspruch 1 umfasst: Erhitzen der Legierung auf eine Temperatur im beta-Bereich von 950°C zur Bildung einer festen Lösung aus Zinn und Niob in Beta-Zirkon und Abschreckung der Legierung auf eine Temperatur unterhalb von α + β auf eine α-Umwandlungstemperatur mit einer Geschwindigkeit größer als etwa 300 K/Sekunde zur Bildung eines martensitischen Gefüges; mindestens ein Schritt des Glühens der beta-abgeschreckten Legierung im alpha-Phasenbereich bei einer Temperatur unterhalb etwa 590°C, um die Beta-Niob-Ausscheidungen zu bilden.

[0017] Ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils zum Einsatz in einer Nuklearbrennstoffanordnung oder in einem Reaktorkern, umfassend eine Zirkonlegierung nach Anspruch 1, umfasst folgende Schritte: Schmelzen des Zirkons, Niobs und Zinns zur Bildung eines Blocks der Zirkonlegierung; Warmschmieden des Blockes in der beta-Phase 0,1 bis 1 Stunde lang bei einer Temperatur zwischen etwa 950°C–1000°C zu einer Bramme; beta-Abschreckung der Bramme durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 1000°C + 20°C, etwa 20 bis 120

Minuten und Abschreckung auf eine Temperatur unterhalb von 250°C mit einer Geschwindigkeit von 300 K/Sekunde; Warmwalzen der beta-abgeschreckten Bramme bei etwa 600°C; Kaltwalzen der warmgewalzten Bramme; Glühen unterhalb von etwa 590°C.

[0018] Noch ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Brennstabhüllrohrs, umfassend eine Zirkonlegierung nach Anspruch 1, umfasst: Beta-Abschreckung eines Barrens aus Zirkonlegierung, bestehend im wesentlichen aus 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn, wobei der Restanteil der Legierung im wesentlichen Zirkon von nuklearer Reinheit mit gelegentlichen Verunreinigungen ist, durch Erhitzen auf eine Temperatur im Beta-Bereich oberhalb von 950°C und schnelle Abschreckung des Barrens auf eine Temperatur unterhalb von α + β auf eine α-Umwandlungstemperatur zur Bildung eines martensitischen Gefüges, Glühen des Beta-abgeschreckten Barrens durch Erhitzen bei einer Temperatur bis 590°C; Extrusion des geglühten Barrens bei einer Temperatur unterhalb von 650°C, um ein Hohlteil auszubilden, Pilgerschrittrohrwalzen des geglühten Hohlteils; und Fertigglühen des pilgerschrittrohrgewalzten geglühten Hohlteils auf eine Temperatur bis zu 590°C, um das Brennstabhüllrohr auszubilden, das die Legierung umfasst, die eine Mikrostruktur von Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen hat, die intragranular und intergranular gleichmäßig verteilt sind, wobei sie strahlungsresistente Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix bilden, damit im Vergleich zu Zircaloys eine erhöhte Resistenz gegenüber Wasserkorrosion erreicht wird, wenn mit hohem Strahlungsfluss bestrahlt wird.

[0019] Ein Brennstabhüllrohr für einen Brennstab, umfassend eine Legierung nach Anspruch 1, kann durch das Verfahren hergestellt werden, das aus folgenden Schritten besteht: Beta-Abschreckung eines Barrens aus Zirkonlegierung, die im wesentlichen 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn umfasst, wobei der Restanteil der Legierung im wesentlichen Zirkon von nuklearer Reinheit mit gelegentlichen Verunreinigungen ist, durch Erhitzen auf eine Temperatur im Beta-Bereich oberhalb von 950°C und Abschreckung des Barrens mit einer Geschwindigkeit größer als etwa 300 K/Sekunde auf eine Temperatur unterhalb von α + β auf eine α-Umwandlungstemperatur zur Bildung eines martensitischen Gefüges; Glühen des Beta-abgeschreckten Barrens durch Erhitzen bei einer Temperatur bis 590°C; Extrudieren des geglühten Barrens bei einer Temperatur unterhalb von 650°C, um ein Hohlteil auszubilden, Pilgerschrittrohrwalzen des geglühten Hohlteils, und Ferfiggliihen des pilgerschrittrohrgewalzten geglühten Hohlteils auf eine Temperatur bis zu 590°C, um das Brennstabhüllrohr auszubilden, das die Legierung umfasst, die eine Mikrostruktur von Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen hat, die intragranular und intergranular gleichmäßig verteilt sind, wobei sie strahlungsresistente Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix bilden, damit im Vergleich zu Zircaloys eine erhöhte Resistenz gegenüber Wasserkorrosion erreicht wird, wenn mit hohem Strahlungsfluss bestrahlt wird. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Bauteils zum Einsatz in einer Nuklearbrennstoffanordnung oder in einem Reaktorkern, umfassend eine Zirkonlegierung nach Anspruch 1, umfasst folgende Schritte: Schmelzen des Zirkons, Niobs und Zinns zur Bildung eines Blocks der Zirkonlegierung; Warmschmieden des Blocks in der beta-Phase 0,1 bis 1 Stunde lang bei einer Temperatur zwischen etwa 950°C–1000°C zu einer Bramme; beta-Abschreckung der Bramme durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 1000°C + 20°C, etwa 20 bis 120 Minuten und Abschreckung auf eine Temperatur unterhalb von 250°C mit einer Geschwindigkeit von 300 K/Sekunde; Glühen der Beta-abgeschreckten Bramme unterhalb von 590°C; Kaltwalzen der warmgewalzten Bramme; und Warmwalzen der geglühten Bramme unterhalb von 650°C.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] **Fig.** 1 ist ein Diagramm, dass die Wirkung der Strahlung auf die Ausscheidungsgröße und die Dichte von Zircaloy-4 während des normalen und hohen Abbrandes in einem Druckwasserreaktor zeigt;

[0021] **Fig.** 2 ist ein Diagramm, das die Wirkung der Strahlung auf die Korrosion von Zircaloy-4 während des normalen und hohen Abbrandes in einem Druckwasserreaktor zeigt, und

[0022] **Fig.** 3 ist ein Diagramm, das die Wirkung der Strahlung auf Wachstumsinduktion während des normalen und hohen Abbrandes von Zircaloy-4 in einem Siedewasserreaktor zeigt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0023] Um gemäß der vorliegenden Erfindung die oben beschriebenen Nachteile der Zircaloys, der binären und quaternären Zirkon-Niob-Legierungsfamilien zu beseitigen und um insbesondere Werkstoffe für Komponenten für den Betrieb von Leichtwasserkernreaktoren bereitzustellen, die eine höhere Korrosionsfestigkeit bei hohem Abbrand aufweisen, wurden neue Legierungen auf Zirkonbasis, die zum Einsatz in Brennstabhüllen sowie als Baukomponenten von Nuklearbrennstoffanordnungen und anderen Kernkomponenten vorgesehen sind, die besondere Zweitphasenausscheidungen haben und mit mikrostrukturellen Merkmalen versehen sind, entwickelt, um die Mängel der oben beschriebenen Legierungen zu vermeiden, die auf nuklearem Gebiet bis zu und einschließlich bei hohem Abbrand eingesetzt werden. Diese neuen Legierungen auf Zirkonbasis haben eine allgemein niedrige Korrosionsrate und die Fähigkeit gezeigt, dem Auftreten von beschleunigter Korrosion

und kugelförmiger Korrosion bis zu hohem Abbrand in Siedewasser- und Druckwasserreaktoren zu widerstehen.

[0024] Diese Zirkonlegierungen umfassen 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn, wobei der Restanteil der Legierung Zirkon von nuklearer Reinheit mit gelegentlichen Verunreinigungen ist, und haben eine gleichmäßige intergranulare und intragranulare Verteilung von kleinen Zweitphasen-Ausscheidungen von Beta-Niob, die eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion, beschleunigter Korrosion und kugelförmiger Korrosion bis zu hohem Abbrand verleihen. Wie nachfolgend weiter beschrieben, schützt das Vorhandensein von Zinn in den Legierungen gegen kugelförmige Korrosion, und das Vorhandensein von Niob in den Legierungen stellt stabile Ausscheidungen bereit, die dabei helfen, eine niedrige gleichmäßige Korrosionsrate bei hohem Abbrand oder starker Neutronenflussansammlung aufrechtzuerhalten. Diese Legierungen sollten, außer in Spuren oder in Verunreinigungsmengen, keine anderen Elemente wie Eisen, Chrom, Molybdän, Vanadium, Kupfer, Nickel, Wolfram oder Legierungselemente enthalten, die zur Bildung von Zweitphasen-Ausscheidungen führen können, die instabil bei hohem Abbrand sind, und zu einem unannehmbaren Ausmaß an Korrosion bei hohem Abbrand führen.

[0025] Um das gewünschte verbesserte Korrosionsverhalten für den Einsatz bis zu hohem Abbrand in einer wässrigen Umgebung eines Leichtwasserreaktors zu erhalten, werden die Legierungen öder Legierungsartikel bearbeitet und wärmebehandelt, so dass die Zweitphasen-Ausscheidungen gleichmäßig sowohl intergranular als auch intragranular innerhalb der Legierung oder des Legierungsproduktes verteilt sind. Die erfindungsgemäße Wärmebehandlung und die Bearbeitung der Legierung oder des Legierungsproduktes führt zu einer gleichmäßigen intergranularen und intragranularen Verteilung der Zweitphasen-Ausscheidungsteilchen im Kontrast zu anderen Wärmebehandlungen und Bearbeitungen, die nur zu einer ungleichmäßigen Verteilung von Ausscheidungen führen, was an Korngrenzen oder früheren beta-Korngrenzen und bei Fehlen von intragranularen Ausscheidungen auftritt.

[0026] Zum Erreichen einer gleichmäßigen intergranularen und intragranularen Verteilung von Zweitphasen-Ausscheidungen für die erfindungsgemäßen Zirkon-Niob-Legierungen wird der Legierungswerkstoff im Beta-Bereich erhitzt, wo die Temperatur größer als etwa 950°C ist, um eine feste Lösung zu bilden, die frei von Zweitphasen-Ausscheidungen ist, und wird dann schnell abgeschreckt, um eine diffusionslose martensitische Umwandlung zu erreichen. Wenn die Zirkon-Niob-Zinn-Legierung auf die Temperatur im beta-Bereich erhitzt wird, die oberhalb von etwa 950°C liegt, sind die Legierungselemente Niob und Zinn in einer festen Lösung mit Zirkon, wobei sie eine raumzentrierte kubische Kristallstruktur haben. Durch die schnelle Abschreckung der Legierung von dieser Temperatur im Beta-Bereich tritt eine diffusionslose martensitische Umwandlung mindestens an der Oberfläche des Werkstoffs auf, wo die Abschreckungsgeschwindigkeit am größten ist, und die der Korrosionsreaktion unterworfen ist, und wobei die raumzentrierte kubische Kristallstruktur in eine alpha-Phase umgewandelt wird, die eine hexagonal dicht gepackte Kristallstruktur aufweist. Aufgrund der diffusionslosen Natur der martensitischen Umwandlung bleiben die Legierungselemente in einer übersättigten metastabilen Lösung in der alpha-Phase, wenn sie schnell auf eine Temperatur unterhalb von α + β auf eine α-Umwandlungstemperatur (etwa 590–600°C) abgekühlt werden. Nachfolgende Glüh-Wärmebehandlungen im Bereich der alpha-Phase bei Temperaturen unterhalb etwa 590°C nach der schnellen Abschreckung vom Bereich der Hochtemperatur-Beta-Phase führt zur Bildung von Beta-Niob-Ausscheidungen (d.h. Niob mit einer geringen Menge an gelöstem Zirkon) und anschließendem Wachstum zu größeren Ausscheidungen, während eine gleichmäßige intergranulare und intragranulare Verteilung in der Zirkon-Zinn Festlösungsmatrix zurückgehalten wird. Das Vorhandensein von Beta-Niob-Ausscheidungen und deren gleichmäßige intergranulare und intragranulare Verteilung verleihen der Legierung ausgezeichnete Korrosionseigenschaften, und aufgrund der Stabilität von Beta-Niob in Neutronenstrahlungsfeldern bei allen üblicherweise anzutreffenden Temperaturen in Leichtwasserreaktoren, gibt es keine Verschlechterung der Korrosionseigenschaften der Legierung bei hohen Abbränden oder hohem Neutronenstrahlungsfluss.

[0027] In einem bevorzugten Verfahren wird der Legierungswerkstoff erst auf 1000°C ± 20°C etwa 20 bis 120 Minuten erhitzt, um eine feste Lösung aus Zinn und Niob in Beta-Zirkon zu bilden. Der Werkstoff wird dann schnell in einem Wasserbad durch Wasserspray, in einem Bad aus geschmolzenem Metall oder mit Hilfe jedes üblicherweise bekannten Verfahrens auf eine Temperatur unterhalb von etwa 250°C mit einer Geschwindigkeit von 300 K/Sekunden abgeschreckt, um ein martensitisches Gefüge zu bilden. Der Werkstoff wird dann heißen oder kalten Arbeitsschritten und Wärmebehandlungen bei einer Temperatur zwischen 540°C und 560°C 10 oder mehr Stunden lang unterworfen. Die gesamte Wärmebehandlungsdauer kann in einem einzigen Wärmebehandlungsschritt über eine gegebene Zeitspanne oder kann über zahlreiche Wärmebehandlungsschritte durchgeführt werden, deren Summe die gegebene Zeitspanne ergibt. Die Wärmebehandlungen ermöglichen die Diffusion von Niob-Atomen, damit sie zusammenhängen, um Beta-Niob-Ausscheidungen von feiner gleichmäßiger intergranularer und intragranularer Verteilung in der Zirkon-Zinn-Matrix zu bilden. Feine gleichmäßige intergranular und intragranular verteilte Ausscheidungen von Beta-Niob, bestehend aus einer festen Lösung von etwa 8 % Zirkon in Niob, werden in einer alpha-Zirkon-Zinn-Matrix während dieser Glüh-Wärmebehandlungsschritte in der alpha-Phase gebildet.

[0028] Wenn die Legierung nicht bei den Geschwindigkeiten und den angegebenen Temperaturen einer Beta-Abschreckung unterworfen wurde und dann einem Glühvorgang über die angegebene Zeitdauer und Temperatur unterworfen wird, fallen aufgrund einer diffusionsgesteuerten Umwandlung der Beta-raumzentrierten Strukturphase in die kubische Kristallstruktur die Zweitphasenteilchen ungleichmäßig an Korngrenzen oder früheren Beta-Korngrenzen aus. Die diffusionsgesteuerte Umwandlung erhöht die Diffusion und die Ausscheidung von Zweitphasen-Legierungselementen zu Korngrenzen, früheren Beta-Phase-Korngrenzen oder zu anderen Keimbildungsgebieten.

[0029] Die oben genannte Familie von Legierungen könnte des weiteren bis zu 0,015 Gewichtsprozent Silizium zur Erhöhung der Festigkeit und zum Zwecke der Kornverfeinerung enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der minimale Siliziumgehalt 0,003 Gewichtsprozent (30 ppm) betragen. Diese Legierungen könnten ebenfalls zwischen etwa 0,005 und 0,02 Gewichtsprozent (50 und 200 ppm) Kohlenstoff zur Korngrößensteuerung enthalten. Die Sauerstoffinenge in den oben genannten Legierungen könnte so eingestellt sein, dass sie in den Bereich von 0,04 und 0,10 Gewichtsprozent (400–000 ppm) und vorzugsweise in den Bereich von 0,07 bis 0,09 Gewichtsprozent (700 bis 900 ppm) fällt, um den Legierungen niedrige Warmfestigkeitseigenschaften zu verleihen. Die Beta-Niob-Ausscheidungen werden durch das Vorhandensein von Silizium, Kohlenstoff oder Sauerstoff nicht beeinflusst, noch wird ihre Festigkeit in Neutronenbestrahlungsfeldern auf irgendeine Weise beeinträchtigt.

[0030] Gemäß einem Verfahren wird ein Zirkon-Legierungsblock einer gewünschten Zusammensetzung, ausgewählt aus der Zusammensetzung der Legierungsfamilie der vorliegenden Erfindung, durch das Schmelzen von Zirkon und der Legierungselemente vorzugsweise zu einem doppelt oder dreifach geschmolzenen Block, gebildet. Der Block wird zu Bauteilen für den Reaktorbetrieb oder zu hohlen Rohren für Brennstabhüllen ausgebildet, indem er zuerst in der Beta-Phase zu einer Bramme oder zu einem Rundeisen (oder Klotz und zu Barren geschnitten) bei einer Temperatur von 950 bis 1000°C 0,1 bis 1 Stunde lang warmgeschmiedet wird. Das Schmieden kann im alpha- + beta-Bereich oder dem alpha-Bereich in einem oder einer Mehrzahl von Schritten durchgeführt werden. Die Bramme, das geschnittene Rundeisen oder der Barren, der massiv sein kann oder ein da hindurch gebohrtes Loch aufweisen kann, wird Beta-abgeschreckt, indem er 20 Minuten bis 120 Minuten lang auf die Temperatur von 1000°C + 20°C erhitzt wird und anschließend schnell auf eine Temperatur unterhalb von 250°C mit einer Geschwindigkeit von 300 K pro Sekunde abgeschreckt wird. Um leichter hohe Abschreckgeschwindigkeiten zu erhalten, kann die beta-Abschreckungsstufe mit Teilen geringen Querschnitts in einem Zwischenstadium der Herstellung, das zwischen Block und Endprodukt liegt, stattfinden.

[0031] Für die Herstellung von Bauteilen für den nuklearen Betrieb wird die betaabgeschreckte Bramme bei 550 bis 600°C zur Herstellung von Blechen warmgewalzt. Das Bauteil wird durch anschließende Kaltwalzschritte mit Zwischenglühen unterhalb von 600°C auf seine endgültige Größe gebracht.

[0032] Für die Herstellung von Brennstabhüllen wird der Beta-abgeschreckte Barren maschinell bearbeitet und für die Extrusion zu einem einwandigen Hülkohroder für die Koextrusion zu einem mehrwandigen, verkleideten oder Verbundhülkohr vorbereitet. Für die Herstellung eines einwandigen Hüllrohrs wird der betaabgeschreckte Barren auf zwischen 550 und 600°C erhitzt und extrudiert, um ein Hohlteil auszubilden, das einen Außendurchmesser hat, der sich etwa zwischen 40 bis 100 mm befindet. Für ein mehrwandiges Hüllrohr, ein Verbundhüllrohr oder ein verkleidetes Hüllrohr wird ein hohler Barren aus dem Werkstoff der Innenwand oder der Verkleidung in einen anderen hohlen Baren aus einem Werkstoff der Außenwand eingeführt. Einer oder beide dieser hohlen Barren können einen beta-abgeschreckten Barren umfassen, der aus einer erfindungsgemäßen Legierung ausgebildet ist. Die beiden zusammengesetzten Barren können unter Einsatz von Elektronenstrahlschweißen vor Ort zusammengeschweißt und dann auf zwischen 550 und 600°C erhitzt und koextrudien werden, um ein Hohlteil auszubilden, das einen Außendurchmesser aufweist, der sich zwischen 40 bis 100 mm bewegt. Das extrudierte hohle Rohr, koextrudierte hohle Verbundrohr oder verkleidete hohle Rohr wird dann durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 590°C oder darunter optima1 geglüht, was von der gewünschten Ausscheidungsgröße abhängt. Das hohle Rohr oder das koextrudierte hohle Rohr wird dann einer Reihe von Zyklen mit abwechselnden Pilgerschrittrohrwalz- und Glühschritten bei oder unterhalb von 590°C unterworfen, um ein Rohr mit einem Durchmesser von etwa 10 mm zu bilden. Nach dem letzten Pilgerschrittrohrwalzzyklus wird das Rohr einer letzten Wärmebehandlung oder einem Glühen bei 600°C oder darunter unterworfen, entsprechend dem gewünschten Zustand des Rohrs, wie spannungsfreier, teilweise rekristallisierter oder rekristallisierter Zustand.

[0033] In mehreren der oben beschriebenen Verfahren wird das Beta-abgeschreckte Teil zuerst einer Warmbearbeitung in der alpha-Phase bei einer Temperatur unterhalb von etwa 600°C unterworfen und nachfolgend bei einer Temperatur unterhalb von 590°C geglüht, bevor weitere Warm- oder Kaltbearbeitungsgänge mit Zwischenglühen unterhab von 590°C durchgeführt werden. Durch die Warmbearbeitung und das Glühen in der alpha-Phase, aber nicht in der alpha- + Beta-Phase, wird die Bildung von Beta-Niob-Ausscheidungen gefördert und die Bildung von Beta-Zirkon-Ausscheidungen verhindert, die sonst bei Temperaturen in der alpha- + beta-Phase (d. h. oberhalb von etwa 610°C) gebildet werden können.

[0034] In einem weiteren Verfahren wird zur nachfolgenden Ausbildung zu Bauteilen, Reaktorkomponenten

oder Brennstabhülkohren der beta-abgeschreckte Barren oder die Bramme in der alpha-Phase etwa 10 Stunden lang bei einer Temperatur unterhalb von etwa 590°C geglüht, bevor die Bramme oder der Barren Warm- und Kaltbearbeitungsgängen mit Zwischenglühen unterworfen wird. Indem das Teil auf diese Art nach dem Beta-Abschreckungsvorgang geglüht wird, wird die Bildung von Beta-Niob-Ausscheidungen in dem Teil gefördert. Da sich durch Glühvorgänge oder Warmbearbeitungsarbeitsgänge im niedrigen Temperaturbereich der alpha- und Beta-Phase Beta-Niob-Ausscheidungen sehr langsam in Beta-Zirkon-Ausscheidungen umwandeln, können Warmbearbeitungsarbeitsgänge bis zu einer Temperatur von 650°C nach dem Glühen unterhalb von 590°C durchgeführt werden, ohne dass Beta-Zirkon-Ausscheidungen gebildet werden, die schädlich für das Korrosionsverhalten der so hergestellten Teile sein könnten. Durch das Erhitzen auf 650°C werden Warmbearbeitungsgänge leichter durchgeführt.

[0035] Es könnte wünschenswert sein, dem aus der erfindungsgemäßen Legierung hergestellten Hüllrohr oder dem Bauteil auch eine erhöhte Resistenz gegenüber strahlungsinduziertem Wachstum zu verleihen. Gemäß einem weiteren Verfahren kann ein Beta-Glühen bei einer Temperatur größer als etwa 950°C für eine Dauer von 0,1 bis 1 Stunde, gefolgt von einer Abschreckung mit Luft oder Wasser mit einer gesteuerten Geschwindigkeit oberhalb von 50 K/Sekunden, eingesetzt werden, um einen Werkstoff mit einer Zufallsstruktur herzustellen, um das axiale Hüllenwachstum und das axiale Wachstum der Brennstoffanordnung und von Reaktorkernbauteilen zu reduzieren, das sonst während des hohen Abbrandes auftreten kann. Das beta-Glühen kann vor oder nach der endgültigen Kaltumformung oder der Pilgerschrittrohrwalzstufe oder zwischen den Zwischenstufen des Kaltumformens oder des Pilgerschrittrohrwalzens durchgeführt werden. Wenn das Beta-Glühen nach der letzten Kaltumformungsstufe durchgeführt wird; kann es von einem alpha-Glühen bei Temperaturen weniger als 600°C gefolgt werden, damit der Werkstoff die gewünschte Ausscheidungsgröße erhält.

[0036] Das verbesserte Konosionsverhalten der erfindungsgemäßen Legierungen wurde durch Versuche und Proben bestätigt, die in Kernreaktoren eingesetzt wurden. Wie in Tabelle 1 gezeigt, zeigten reaktorinterne Korrosionsversuche in einem BWR einer aus Zr-3 w/oNb-1w/o Sn-Legierung gefertigten Probe, die eine gleichmäßige intergranulare und intragranulare Verteilung von Ausscheidungen aufwies, dass ein besseres Korrosionsverhalten nach der schnellen beta-Abschreckung der Legierung, gefolgt von einer 16stündigen Wärmebehandlung bei 540°C, erhalten wurde. Nach zwei und fünf Strahlungszyklen in einem BWR blieben die Korrosionsgewichtszunahmen niedrig und es war keine kugelförmige Korrosion vorhanden. Selbst Proben, die dem Kontakt mit Inconel 718-Werkstoff unterworfen wurden, wo die kugelförmige Korrosion bei Probeplatten aus Zirkonlegierung typischerweise viel stärker ist (aufgrund der sogenannten Schattenkorrosion), bleibt die Korrosion gering, und es war keine kugelförmige Korrosion vorhanden. Proben von Zr-3w/o Nb-1w/o Sn, die zur Erzielung einer nicht gleichmäßigen intergranularen und intragranularen Verteilung von Beta-Niob-Ausscheidungen bearbeitet und wärmebehandelt wurden, zeigten jedoch wesentlich höhere Gewichtszunahmen und eine merkliche Bildung kugelförmiger Korrosion.

[0037] In vielen Anwendungen kann es vorteilhaft sein, in dem Legierungswerkstoff eine Ausscheidungsgröße herzustellen, damit die Korrosionsresistenz gegenüber verschiedenen wässrigen Umgebungen hoher Temperatur optimiert wird. In Druckwasserreaktoren, in denen die Kühlmittel-/Moderatorumgebung eine sauerstofffreie Chemie aufweist, sind Brennstabhüllen, Bauteile für Nuklearanordnungen und Reaktorkernkomponenten typischerweise aus Legierungswerkstoffen gefertigt, die große Ausscheidungen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Größe der Ausscheidung 50–150 nm und vorzugsweise 100 nm für die Legierung, die zur Brennstabhülle, zu Bauteilen für Kernbrennstoffanordnungen und Reaktorkernkomponenten für die Anwendung in Druckwasserreaktoren ausgebildet wird. In Siedewasserreaktoren, in denen die Kühlmittel-/Moderatorumgebung eine sauerstoffreiche Chemie hat, sind Brennstabhüllen, Bauteile für Nuklearanordnungen und Reaktorkernkomponenten typischerweise aus Legierungswerkstoffen gefertigt, die kleine Ausscheidungen von 20–90 nm und vorzugsweise von 60 nm haben.

TABELLE 1
Gewichtszunahme und ausmaß der kugelförmigen KOrrosion von probeplatten aus Zr/3 Nb/1 Sn/Legierung, die für zwei oder fünf Zklen in einem BWR exponier waren
Exposietion ohne Kontakt mit Inconel-Probeplatte

	# Zyklen	Gewichtszunahme (mg/dm^2)	Ausmaß der Kugeln (Prozent)
Vom Lieferanten geliefert	2	35	1
	5	111	5
650°C-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	21	0
für 16h	5	82	60
750°C-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	98	15
für 16h	5	148	100
beta-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	20	0
für 16h	5	35	0
beta-Abschreckung; 500°C-Wärmebehandlung	2	46	20
für 2h	5	374	100
beta-Abschreckung; 580°C-Wärmebehandlung	2	32	5
für 2h	5	28	70

Exposition mit Kontakt mit Inconel-Probeplatte

	# Zyklen	Gewichtszunahme (mg/dm^2)	Ausmaß der Kugeln (Prozent)
Vom Lieferanten geliefert	2	91	--**
	5	105	10
650°C-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	-481*	--
für 16h	5	--**	15
750°C-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	563	--
für 16h	5	-460*	100
beta-Abschreckung; 540°C-Wärmebehandlung	2	32	--
für 16h	5	23	0
beta-Abschreckung; 500°C-Wärmebehandlung	2	78	--
für 2h	5	301	100
beta-Abschreckung; 580°C-Wärmebehandlung	2	40	--
für 2h	5	46	40

* Durch Abspalten von Sauerstoff verursachte Gewichtsabnahme

** Keine Beobachtung

Patentansprüche

1. Zirkon-Legierungen zum Einsatz in einer wässrigen. Umgebung, die dem hohen Strahlungsfluss eines Wasserreaktors unterworfen sind und eine verbesserte Korrosionsfestigkeit aufweisen, wobei die Legierungen 0,5 bis 3,25 Gewichtsprozent Niob, 0,3 bis 1,8 Gewichtsprozent Zinn umfassen, wobei der Restanteil der Legierungen im wesentlichen Zirkon von nuklearer Reinheit mit gelegentlichen Verunreinigungen ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Mikrostruktur von Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen aufweisen, die intergranular gleichmäßig verteilt sind, und dass sie intergranular strahlungsresistente Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierungsmatrix bilden, damit eine erhöhte Resistenz gegenüber Wasserkorrosion der Zirkonlegierung erreicht wird, wenn sie mit hohem Strahlungsfluss bestrahlt wird.

2. Legierung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend bis zu etwa 0,015 Gewichtsprozent Silizium, 0,005 bis 0,02 Gewichtsprozent Kohlenstoff und 0,04 bis 0,10 Gewichtsprozent Sauerstoff.

3. Legierung nach Anspruch 1, wobei die Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierung einen mittleren Durchmesser von etwa 20 nm bis 150 nm haben.

4. Legierung nach Anspruch 3, wobei der mittlere Durchmesser etwa 20 bis 90 nm beträgt.

5. Legierung nach Anspruch 4, wobei der mittlere Durchmesser etwa 60 nm beträgt.

6. Legierung nach Anspruch 3, wobei der mittlere Durchmesser etwa 50– 150 nm beträgt.

7. Legierung nach Anspruch 6, wobei der mittlere Durchmesser etwa 80 nm beträgt.

8. Legierung nach Anspruch 1, wobei die Menge an Zinn 1,2 bis 1,7 Gewichtsprozent beträgt.

9. Legierung nach Anspruch 8, weiterhin umfassend bis zu 0,015 Gewichtsprozent Silizium, 0,005 bis 0,02 Gewichtsprozent Kohlenstoff und 0,04 bis 0,10 Gewichtsprozent Sauerstoff.

10. Korrosionsfeste Kernreaktor-Komponenten aus der Legierung nach Anspruch 2, wobei das Silizium im Bereich von 0,003 bis 0,015 Gewichtsprozent liegt und wobei die Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierung einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 150 nm haben.

11. Bauteil für eine Kernreaktorbrennstoffanordnung umfassend die Legierung gemäß Anspruch 1.

12. Bauteil nach Anspruch 11, wobei die Zirkonlegierung weiterhin 0,003 bis 0,015 Gewichtsprozent Silizium, 0,005 bis 0,02 Gewichtsprozent Kohlenstoff und 0,04 bis 0,10 Gewichtsprozent Sauerstoff umfasst und wobei die Beta-Niob-Zweitphasen-Ausscheidungen in der Legierung einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 150 nm aufweisen.

13. Brennstabhüllrohr für einen Kernreaktorbrennstab aus der Legierung gemäß Anspruch 1.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

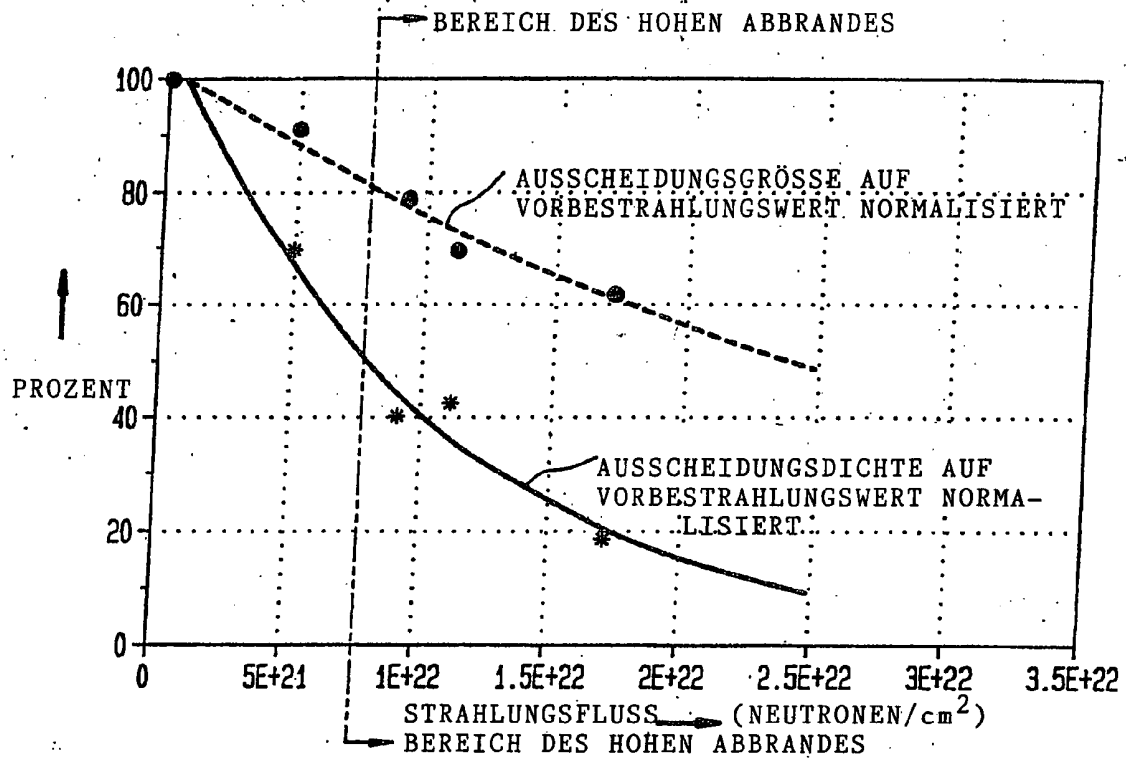


FIG. 2

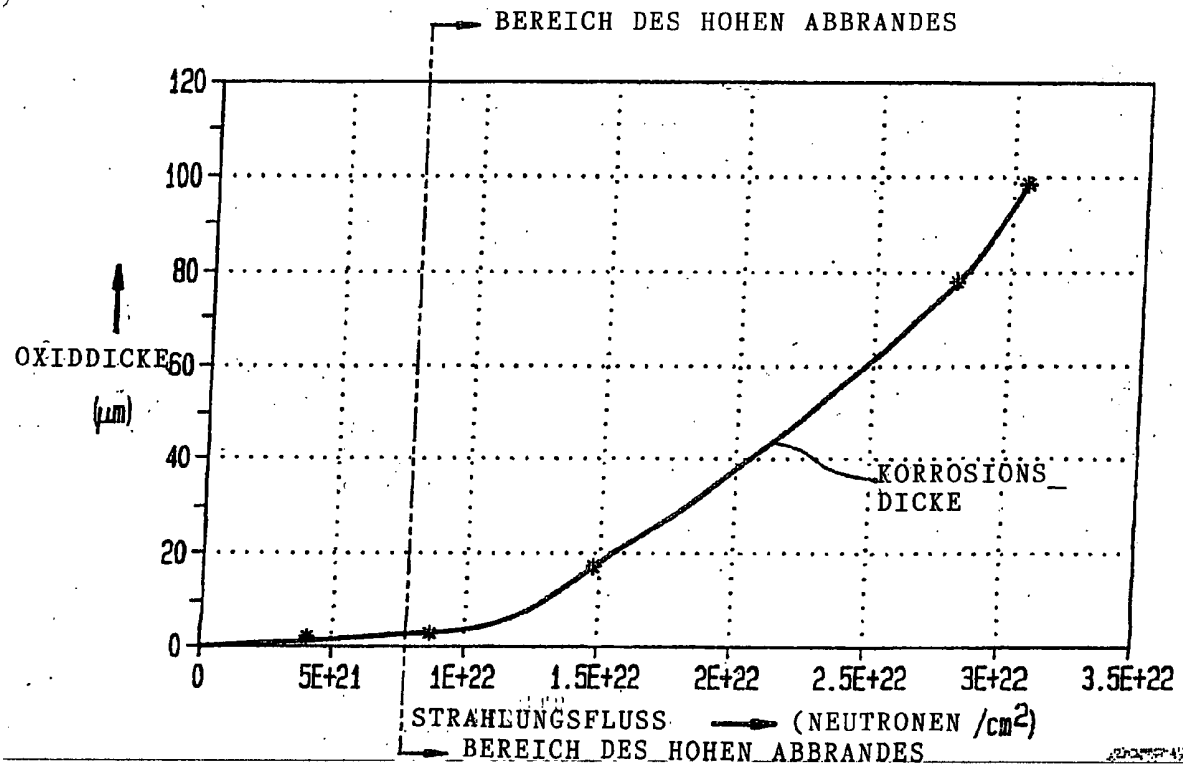
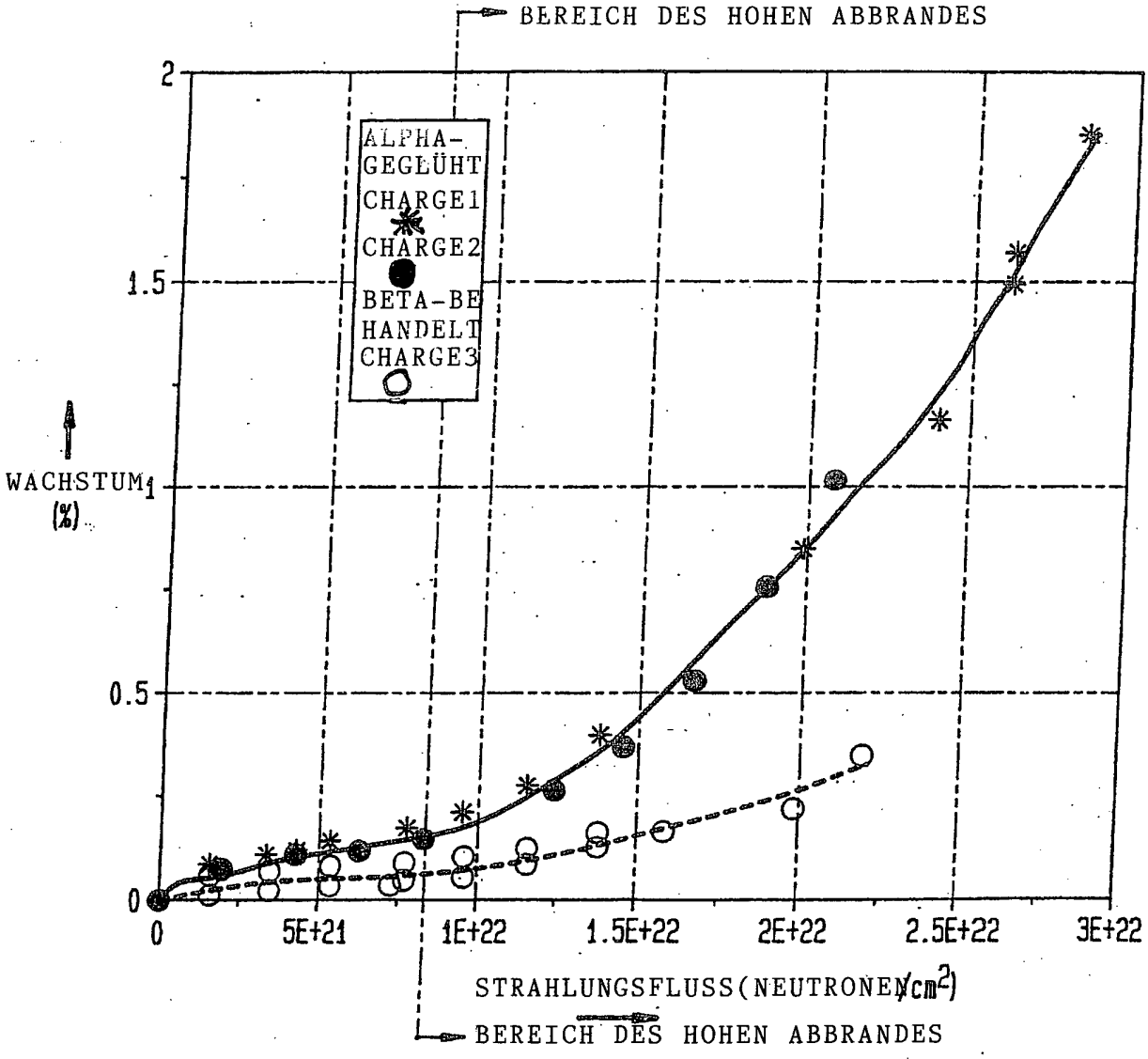


FIG. 3


BEREICH DES HOHEN ABBRANDES
ALPHA-GEGLÜHT
CHARGE1
CHARGE2
BETA-BEHANDELT
CHARGE3
WACHSTUM (%)
2
1.5
1
0.5
0
0
5E+21
1E+22
1.5E+22
2E+22
2.5E+22
3E+22
STRAHLUNGSFLUSS (NEUTRONEN/cm²)
BEREICH DES HOHEN ABBRANDES