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

(10) **DE 699 27 800 T2** 2006.07.06

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 068 621 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 800.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR99/00737**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 910 461.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/050854**
(86) PCT-Anmeldetag: **30.03.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **07.10.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.01.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***G21C 3/07*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9803970 31.03.1998 FR

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

(73) Patentinhaber:
Framatome ANP, Courbevoie, FR

(74) Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München

(72) Erfinder:
MARDON, Jean-Paul, F-69300 Caluire, FR;
SENEVAT, Jean, F-44250 Saint Brevin les Pins, FR;
CHARQUET, Daniel, 73400 Ugine Cedex, FR

(54) Bezeichnung: **LEGIERUNG UND ROHR ZUM ASSEMBLIEREN VON KERNBRENNSTOFF UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN ROHRES**

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 Rohre aus einer Legierung auf Basis von Zirkonium, die dazu bestimmt sind, die Gesamtheit oder einen äußeren Teil der Umhüllung eines Kernbrennstoff-Elements oder eines Führungsrohres zu bilden, sowie die Legierungen, aus denen diese Rohre hergestellt sind. Sie betrifft eine wichtige Spezialanwendung, wenn auch nicht ausschließlich, auf dem Gebiet der Herstellung von Umhüllungsrohren für Kernbrennstoffelemente für die Verwendung in Leichtwasser-Reaktoren und insbesondere in Druckwasser-Reaktoren, in denen die Gefahren einer Korrosion besonders hoch sind als Folge eines hohen Lithium-Gehaltes und/oder aufgrund von Siede-Risiken.

[0002] In FR A-2 729 000 oder EP 0 720 177 wurde bereits ein Verfahren zur Herstellung von Rohren vorgeschlagen, das die Erzielung einer guten Korrosionsbeständigkeit und eines zufriedenstellenden Fließverhaltens erlaubt, bei dem man von einem Barren aus einer Legierung auf Basis von Zirkonium ausgeht, die außerdem 50 bis 250 ppm Eisen, 0,8 bis 1,3 Gew.-% Niob, weniger als 1600 ppm Sauerstoff, weniger als 200 ppm Kohlenstoff und weniger als 120 ppm Silicium enthält.

[0003] In der Druckschrift FR-A-2 576 322 ist eine Legierung auf Basis von Zirkonium beschrieben, die für die Herstellung von Metallüberzügen in Kernreaktoren verwendet wird.

[0004] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere, eine Legierung und ein Verfahren anzugeben, welche die Herstellung von Rohren erlauben, die noch beständiger gegen Korrosion sind und deren Zusammensetzung solcher Natur ist, dass sie die Auswalzstufen im Verlaufe der Herstellung nicht behindert.

[0005] Um dieses Ziel zu erreichen, wird erfindungsgemäß eine Legierung auf Basis von Zirkonium vorgeschlagen, wie sie im Patentanspruch 1 definiert ist.

[0006] Eine solche Legierung ist, wenn sie einen niedrigen Gehalt an Eisen, Chrom, Vanadin und Zinn aufweist, auch verwendbar zur Herstellung von Gitterplättchen zum Assemblieren von Kernbrennstoff.

[0007] Die Erfindung betrifft außerdem ein Rohr zum Umhüllen eines Kernbrennstoff-Elements oder ein Führungsrohr zum Assemblieren von Kernbrennstoff, wie es beispielsweise in dem Patentanspruch 3 definiert ist.

[0008] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Rohres, wie es im Patentanspruch 8 definiert ist.

[0009] Durch die thermische Schlussbehandlung wird das Rohr in einen umkristallisierten Zustand überführt, ohne dass die Natur der Phasen modifiziert wird.

[0010] Ein Sauerstoffgehalt zwischen 1000 und 1600 ppm ist besonders vorteilhaft. Er kann durch gezielte und kontrollierte Zugabe von Zirkoniumdioxid vor dem Vergießen eingestellt werden.

[0011] Meisten verwendet man eine Legierung ohne Vanadin. Bei einem hohen Fe/Cr-Verhältnis kann aber auch das Chrom teilweise oder sogar vollständig durch Vanadin ersetzt werden.

[0012] Die Anwesenheit von Eisen mit einem Gehalt von über 75 ppm und von Chrom und/oder Vanadin mit einem Gehalt von mehr als 5 ppm führt in Legierungen mit etwa 1% Nb und bis zu Eisen-Gehalten von nicht mehr als 0,20% zu intermetallischen Verbindungen vom $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$-Typ oder $Zr(Nb, Fe, V)_2$-Typ. Das Chrom ist stets vorhanden, um solche Verbindungen aufzubauen, wenn sein Gehalt in der Legierung 5 ppm übersteigt. Durch die Anwesenheit der intermetallischen Verbindung wird die Menge an Präzipitaten von Niob in der β-Phase vermindert und außerdem wird der Gehalt an Niob in der festen Lösung verringert.

[0013] Die oben genannten intermetallischen Verbindungen, die eine Laves-Phase darstellen, präzipitieren in einer sehr feinen Form mit einer Teilchengröße (Korngröße) zwischen 100 und 200 nm. Sie ersetzen die Präzipitate aus der β-Phase von Niob. Sie verbessern beträchtlich das Verhalten in einem lithiumhaltigen Medium, ohne die einheitliche Korrosionsbeständigkeit bei einer Temperatur von 400°C, die repräsentativ für eine Temperatur ist, wie sie in den Reaktoren vorliegt, wesentlich zu beeinflussen.

[0014] Es ist angegeben, dass ein Gesamtgehalt an Fe+ (Cr und/oder V) von 2500 ppm (d.h. von 0,25 Gew.-%) nicht überschritten werden soll, obgleich auch höhere Gehalte vom Standpunkt des korrosiven Verhaltens in einem lithiumhaltigen Medium aus betrachtet vorteilhaft bleiben. Der Grund dafür ist der, dass es

scheint, dass dann außer der Laves-Phase ein Präzipitat vom $(Zr, Nb)_4Fe_2$-Typ auftritt, dessen Durchmesser 1 µm erreichen kann und das vom Standpunkt der Auswalzbarkeit aus betrachtet nachteilig ist. Ein maximaler Gehalt von 0,20% stellt einen Kompromiss nahe bei dem Optimum zwischen der Korrosion in einem lithiumhaltigen Medium und der Auswalzbarkeit dar.

[0015] Die Anwesenheit von Chrom in den intermetallischen Präzipitaten vom $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$-Typ hat keinen ausgeprägten Einfluss auf die Korrosion bei 400°C bis zu einem Fe/Cr-Verhältnis von etwa 30, weil in diesem Bereich eine einfache Substitution des Chroms durch Eisen in den intermetallischen Präzipitaten auftritt in dem Maße, wie der Chrom-Gehalt zunimmt. Man kann den Fe-Gehalt auf 0,20% beschränken, um zu vermeiden, dass das überschüssige Eisen nicht zu einem übermäßig hohen Gehalt in der $(Zr, Nb)_4Fe_2$-Phase führt. Ein verbessertes Korrosionsverhalten bei 400°C wird erzielt, wenn das Verhältnis Fe/(Cr + V) 0,5% übersteigt und die Summe Fe + Cr + V mindestens 0,03% beträgt.

[0016] In der nachstehenden Tabelle I ist der Einfluss des Eisen-Gehaltes auf das Korrosionsverhalten einer Legierungsprobe auf Zirkoniumbasis mit einem Niob-Gehalt von 1% für unterschiedliche Eisen-Gehalte angegeben.

Tabelle I

	Massenzunahme (mg/dm²)	
Fe, ppm	lithiumhaltiges Wasser mit 70 ppm Li	Dampfphase
	360 °C - 28 Tage (unter Bildung eines Vorfilms)	400 °C - 262 Tage
120	2070	240
1480	1670	250
2920	315	240
4300	25	270

[0017] Die Gehalte an C, Si, S, O_2 und Sn waren im Wesentlichen identisch für alle Proben und sie lagen unterhalb der weiter oben angegebenen Maximalwerte; für Zinn lagen sie unterhalb 300 ppm.

[0018] Die Bildung eines Vorfilms besteht aus einem Arbeitsgang zur Beschleunigung der Antwort und der Selektivität des Korrosionstests. Dieser Arbeitsgang erlaubt die schnellere Bestimmung des Einflusses von Additiven auf die Korrosion.

[0019] Die Probe war hergestellt worden durch thermometallurgische Arbeitsgänge, die vergleichbar waren mit denjenigen, wie sie weiter oben angegeben sind, d.h. bei denen eine Temperatur von 620°C nicht überschritten wurde.

[0020] Der Einfluss des Fe/Cr-Verhältnisses in den Präzipitaten ist in der nachstehenden Tabelle II angegeben, welche die Gewichtszunahme von Legierungsproben nach 200-tägigem Aufenthalt in der Dampfphase bei einer Temperatur von 400°C zeigt. Man stellt fest, dass die Schwankung als Funktion des Fe/Cr-Verhältnisses verhältnismäßig gering ist.

Tabelle II

Fe/Cr in den Präzipitaten	Gewichtszunahme in mg/dm²
0,5	100
1	110
2	120
5	110
30	100

[0021] Ergänzende Versuche haben gezeigt, dass ähnliche Ergebnisse erhalten werden, wenn man das Chrom durch Vanadin ersetzt. Die Gehalte an Chrom oder an Vanadin werden ausreichend niedrig gewählt, sodass keine größeren Schwierigkeiten auftreten bei metallurgischen Verarbeitungen und insbesondere beim Auswalzen.

[0022] Derzeit übersteigt der Lithium-Gehalt in Druckwasser-Reaktoren einige ppm nicht. Es ist in diesem Falle vorteilhaft, den Zinn-Gehalt bei weniger als 300 ppm zu halten. Ein höherer Zinn-Gehalt hat einen geringfügig nachteiligen Einfluss auf das gleichförmige Korrosionsverhalten in Wasserdampf bei etwa 415°C (während sein Einfluss auf das Verhalten gegenüber Knötchen-Korrosion in Wasserdampf von 500°C vernachlässigbar gering ist).

[0023] Dagegen wird durch die Zugabe von Zinn bei einem Gehalt zwischen 300 und 2000 ppm und insbesondere zwischen 1000 und 1500 ppm die Korrosion in einem wässrigen Medium beträchtlich vermindert gegenüber hohen Lithiumgehalten, wie sie derzeit für den Betrieb von Reaktoren vorgesehen sind. Oberhalb von 1500 ppm verbessert sich das Verhalten in einem lithiumhaltigen Medium nur gering durch Erhöhung des Zinn-Gehaltes, in der Weise, dass es selten vorteilhaft ist, einen Zinn-Gehalt von 1500 ppm zu überschreiten.

[0024] Die vorstehend geschilderten Effekte sind in der nachstehenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III - Korrosion in einem Autoklaven

	Massenzunahme (mg/dm²)		
vorgesehene Zinn-Gehalte in %	Wasserdampf 1 Tag bei 500 °C	Wasserdampf 105 Tage bei 415°C	Massenzunahme in Wasser mit 70 ppm Lithium nach 28 Tagen bei 360 °C mit Vorerwärmung in Wasserdampf
0,00	37	135	2560
0,05	43	141	2270
0,10	43	155	1200
0,15	42	165	580
0,25	44	173	280

[0025] Die in der Tabelle III angegebenen Versuche, deren Ziel es war, den Einfluss von Zinn zu untersuchen, erstreckten sich auf eine Legierung mit 1% Nb, wobei das Eisen, das Chrom und das Vanadin nur in Form von Verunreinigungen vorlagen. Sie zeigten einen überraschend vorteilhaften Effekt des Zinns in einem lithiumhaltigen Medium ohne übermäßige Abnahme der Masse als Folge von Korrosion in der Dampfphase.

[0026] Die Gehalte an C, Si, S, O_2 und Sn waren im Wesentlichen identisch für alle Proben und sie lagen un-

terhalb der weiter oben angegebenen Maximalwerte.

Patentansprüche

1. Legierung auf Basis von Zirkonium, die außerdem, bezogen auf das Gewicht, enthält
insgesamt 0,03 bis 0,25% Eisen einerseits und mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Chrom und Vanadin andererseits,
wobei der Eisengehalt mindestens 75 ppm beträgt und der Gesamtgehalt an Chrom und Vanadin mindestens 5 ppm beträgt und das Verhältnis Fe/(Cr + V) zwischen 0,5 und 30 liegt,
0,8 bis 1,3 Gew.-% Niob,
weniger als 2000 ppm Zinn,
500 bis 2000 ppm Sauerstoff,
weniger als 100 ppm Kohlenstoff,
5 bis 35 ppm Schwefel und
weniger als 50 ppm Silicium,
Rest Zr und unvermeidliche Verunreinigungen.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie höchstens 0,20 Gew.-% Eisen enthält.

3. Umhüllungsrohr für ein Kernbrennelement oder Führungsrohr zum Assemblieren von Kernbrennstoff aus einer Legierung auf Basis von Zirkonium, die außerdem, bezogen auf das Gewicht, enthält
insgesamt 0,03 bis 0,25% Eisen einerseits und mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Chrom und Vanadin andererseits,
wobei der Eisengehalt mindestens 75 ppm beträgt und der Gesamtgehalt an Chrom und Vanadin mindestens 5 ppm beträgt und das Verhältnis Fe/(Cr + V) zwischen 0,5 und 30 liegt,
0,8 bis 1,3 Gew.-% Niob,
weniger als 2000 ppm Zinn,
500 bis 2000 ppm Sauerstoff,
weniger als 100 ppm Kohlenstoff,
5 bis 35 ppm Schwefel und
weniger als 50 ppm Silicium,
Rest Zr und unvermeidliche Verunreinigungen
im rekristallisierten Zustand, in der das Eisen zumindest zum größeren Teil vorliegt in Form von $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ oder $Zr(Nb, Fe, V)_2$ und
in der die intermetallischen Verbindungen eine Korngröße zwischen 100 und 200 nm aufweisen,

4. Rohr nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt zwischen 1000 und 1600 ppm liegt.

5. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinngehalt weniger als 300 ppm beträgt.

6. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinngehalt zwischen 300 und 1500 ppm liegt.

7. Band aus einer Legierung auf Basis von Zirkonium, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Zusammensetzung derjenigen des Anspruchs 1 oder 2 entspricht.

8. Verfahren zur Herstellung von Rohren, die als Umhüllungsrohr für ein Kernbrennelement oder den äußeren Teil desselben, oder als Führungsrohr für das Assemblieren von Kernbrennstoff dienen sollen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Stab aus einer Legierung auf Basis von Zirkonium herstellt, die außerdem, bezogen auf das Gewicht, enthält
insgesamt 0,03 bis 0,25% Eisen einerseits und mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Chrom und Vanadin andererseits,
wobei der Eisengehalt mindestens 75 ppm beträgt und der Gesamtgehalt an Chrom und Vanadin mindestens 5 ppm beträgt und das Verhältnis Fe/(Cr + V) zwischen 0,5 und 30 liegt,
0,8 bis 1,3 Gew.-% Niob,
weniger als 2000 ppm Zinn,
500 bis 2000 ppm Sauerstoff,
weniger als 100 ppm Kohlenstoff,

5 bis 35 ppm Schwefel und
weniger als 50 ppm Silicium,
Rest Zr und unvermeidliche Verunreinigungen;
den Stab nach dem Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 1000 und 1200°C mit Wasser abschreckt;
– nach dem Erwärmen auf 600 bis 800°C durch Strangpressen einen Rohling daraus herstellt;
– den genannten Rohling in mindestens vier Arbeitsgängen (Stichen) kalt auswalzt zur Herstellung eines Rohres unter gleichzeitiger Durchführung von thermischen Zwischenbehandlungen zwischen 560 und 620°C; und
– eine thermische Schlussbehandlung zwischen 560 und 620°C durchführt, wobei die Gesamtheit der thermischen Behandlungen in einer inerten Atmosphäre oder unter Vakuum durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung höchstens 0,20 Gew.-% Eisen enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt zwischen 1000 und 1600 ppm liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen