



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134384

(51) Int. Cl.² C 22 F 1/18

(21) Patensøknad nr. 1007/72

(22) Inngitt 24.03.72

(23) Løpedag 24.03.72

(41) Alment tilgjengelig fra 27.09.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.06.76

(30) Prioritet begjært 26.03.71, Nederland, nr. 7104075

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for å forbedre korrosjonsmotstands-
evnen for en sveiset del av en gjenstand av en
zirkoniumbasert legering.

(71)(73) Søker/Patenthaver REACTOR CENTRUM NEDERLAND (STICHTING),
Scheveningseweg 112,
NL-Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner AART VAN DER LINDE, Alkmaar,
EDOUARD MAURICE HORNSVELD, Bergen,
Nederland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Sveitsisk patent nr. 460360 (40d-1/18)
Luxembourgsk patent nr. 41401

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress.

Selv om den kjente legering "zircalloy" efter manges mening er tilfredsstillende i kjernereaktorer av kokende-vann-type og trykkvann-type, så kan den lave løseligheten av hydrogen ved romtemperatur, <10 ppm., være ansvarlig for utvikling av sprekker.

Spesielt når brenselstaver kjøles under perioder med drifts-

stopp av reaktoren, vil en tangential strekkspenning oppstå i kapselen på grunn av det spaltbare materialets struktur, og som i visse posisjoner i kapselen forårsaker en radial orientering av hydridene, dvs. utfelt hydrogen i form av zirkonium-hydrid-bånd. Disse hydrider virker som hårfine sprekker som blir videre og går dypere når reaktoren igjen skal startes. I zirkonium med 2,5% niob (Zr - 2,5 Nb) er løseligheten av hydrogen ved romtemperatur større enn i zircalloy, slik at den absorberte hydrogenmengde ved driftstider under 3 år utfeller 10 - 25% av den teoretisk dannede mengde, hvorved en mindre del avsettes på rørveggen. Hvis Zr - 2,5 Nb derfor anvendes for å omhylle spaltbart materiale, så vil risikoen for hårfine sprekker være mindre enn med zircalloy.

På grunnlag av korrosjonsundersøkelser har man funnet at korrosjonshastigheten når det gjelder Zr - 2,5 Nb på lang sikt er praktisk talt den samme som for zircalloy hvis Zr - 2,5 Nb har fått den korrekte varmebehandlingen ved 475° - 500°C i vakuum i 24 - 2 timer. Under strålingsbetingelser blir korrosjonshastigheten for zircalloy større med økende oksygeninnhold i reaktorens kjølevann.

Når det gjelder trykkvann-kjernereaktorer (PWR) med $>30 \text{ cm}^3 \text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ og $<0,01 \text{ ppm}$ oksygen, så er økningen null, men når det gjelder kokende-vann reaktorer (BWR) med et økende innhold av oksygen på ca. 0,1 til 10 - 30 ppm. regnet fra bunnen og oppover langs elementet, vil man ikke bare få en økning over det hele av korrosjonshastigheten med en faktor fra 2 - 20 men også en større henfallenhet til dannelsen av skadelige oksygeninneslutninger.

De mekaniske egenskapene til Zr - 2,5 Nb er med samme varmebehandling dessuten betydelig bedre enn tilsvarende egenskaper for zircalloy. På grunn av den større mekaniske styrken er det ved bruk av Zr - 2,5 Nb mulig å gi rørene, som omhyller det spaltbare materialet, en tynnere vegg-tykkelse enn når man anvender zircalloy-2 som hylse-materiale.

Hittil har det imidlertid vært en ulempe med Zr - Nb-legeringen

at man har fått en akselerert korrosjon etter at legeringen har blitt sveiset, og denne ulempe har spesielt vist seg under strålings-betingelser.

Det ville være mulig å utnytte de store tekniske og økonomiske fordeler ved anvendelse av Zr - 2,5 Nb og lignende zirkonium-legeringer som inneholder niob, hvis nevnte korrosjon av det sveisede materialet av Zr - 2,5 Nb og lignende legeringer kunne avhjelpes.

Det er allerede kjent at resistensen til arbeidsstykker tilvirket av zirkonium-niob-tinn-legeringer overfor den korrosive virkningen av vann og damp kan økes ved at arbeidsstykkene, etter kald-deformasjon, blir gjenstand for en varmebehandling ved temperaturer i området mellom 550° og 590°C.

Denne kjente kombinasjonen av kald-deformasjon, fulgt av den beskrevne varme-behandlingen, kan naturligvis ikke anvendes ved tilvirkningen av sveisede kapsler av en zirkonium-legering.

Det skal understrekes at en varme-behandling, såsom sveising, er fullstendig forskjellig fra en mekanisk behandling, såsom kald-deformasjon, hvorved en mekanisk behandling dessuten er helt utillatelig eller i enhver henseende ubrukelig for gjenlukking av kapsler for spaltbare elementer på grunn av de nødvendige toleranse-hensyn til dimensjonen.

Fra sveitsisk patent nr. 460.360 er det kjent å fremstille en oksygenholdig legering av zirkonium og niob, idet oksygenet tilsettes som ZrO_2 . For å erholde en homogen dispersjon av oksygenet i legeringen, blir legeringen oppvarmet til 1000°C med en etterfølgende rask avkjøling. Under oppvarmningen og den raske avkjøling blir legeringen i det alt vesentlige overført til β -fase-zirkonium og den raske avkjøling fører til at det utfelles en meget fin dispersjon av et annen-fase-presipitat, som er anriket på niob. Etter den meget raske avkjøling blir legeringen varmebehandlet, hvilket medfører at det meget fine presipitat delvis konsentreres i korngrensene til β -fase-krystallene. Strukturen til den varmebehandlede

134384

legering vil inneholde et nettverk av annen-fase-niob-anrikt presipitat som gir legeringen styrke og korrosjonsmotstandsevne.

I luxembourgsk patent nr. 41.401 er angitt en behandling av en tilsvarende legering for å oppnå en forbedret korrosjonsmotstandsevne.

Ifølge det nevnte luxembourgske patent varmebehandles legeringen, hvilket fører til oppløsning av presipitert niob i modermassen, etterfulgt av en rask avkjøling og en herdebehandling. Denne behandling vil medføre at niob foreligger mere eller mindre fullstendig oppløst i modermassen, og det er derfor nødvendig med en efterfølgende varmebehandling for å danne et finkornet presipitat av zirkonium inneholdende ca. 20% niob. Dette presipitat vil i det vesentlige konsentrere seg i kornstrukturen i modermassen, derved oppnås en legering med forbedret styrke og forbedret korrosjonsmotstandsevne, slik som nevnt ovenfor i forbindelse med sveitsisk patent nr. 460.360.

Sammensetningen av zirkonium-niob-tinn-legeringen er dessuten vidt forskjellig sammenlignet med Zr - 2,5 Nb-legeringen, hvilken har den ovenfor nevnte gode egenskap med hensyn til korrosjons-resistens.

Som et resultat av denne forskjellige sammensetningen så er den mekaniske styrken og korrosjons-resistens-egenskapene dårligere enn de for Zr - 2,5 Nb, og lignende binære Zr-Nb-legeringer.

Ifølge oppfinnelsen har man overraskende funnet at en varmebehandling, slik som er angitt i krav 1's karakteriserende del, er tilstrekkelig til å sikre effektiv korrosjons-resistens av sveisefugene til Zr - 2,5 Nb. Etter varmebehandlingen er de sveisede kapslene for spaltbart materiale, og som er tilvirket av Zr - 2,5 Nb, uten videre behandling av arbeidsstykket ferdig til bruk i kjerne-reaktorene. Dette er åpenbart en stor forenkling sammenlignet med bruk av zirkonium-niob-tinn-legeringer, hvor varmebehandlingen må følge etter kald-deformasjonen.

Vedlagte fotografi viser tre rördeler av Zr - 2,5 Nb-legering, (forstørret ca. 34 ganger). Alle disse rördelene har i midten en sveisefuge som strekker seg rundt hele rørets omkrets. Røret til venstre er bare sveiset, mens røret i midten og på høyre side etter sveisingen har vært gjenstand for 64 dagers korrosjon i vann ved 345°C. Før korrosjons-undersøkningen hadde røret til høyre vært gjenstand for 16 timers varmebehandling i vakuum ved 525°C. Det fremgår klart at det sveisede området av det ikke-varmebehandlede rør har en hvit oksydhud, mens det varmebehandlede rør viser en intakt, svart oksydhud. Det er kjent at den hvite oksydhuden er karakteristisk for en hurtig-korroderende zirkonium-legering som skaller av etter kort tid, hvorved omgivelsen forurenses. En intakt, svart oksydhud er karakteristisk for en korrosjons-resistent zirkonium-legering.

Når en gjenstand av en zirkoniumbasert legering sveises eller på annen måte varmebehandles slik at det oppstår en lokal smeltning, vil legeringens struktur lokalt forandres ved at det oppstår en fullstendig oppløsning av presipitatene i modermassen, imidlertid vil den etterfølgende avkjøling av den sveisede gjenstand føre til utfelling av grove Zr-Nb-presipitater når modermassen etter sveising avkjøles langsomt til romtemperatur. Ved varmebehandlingen som er angitt i kravene, vil det utfelte, grove presipitat delvis oppløses i modermassen, slik at man på en vesentlig enklere måte oppnår en legeringsstruktur av samme type som erholdes ved fremgangsmåtene i henhold til de ovenfornevnte patentskrifter, således at det erholdes i sveisesonen en legering med høy korrosjonsmotstand.

Det er en mulighet for at zirkonium-niob-legeringen også inneholder hafnium. På grunn av den høye nøytron-absorpsjons-evnen til hafnium vil legeringen i det tilfelle ikke lenger være anvendbar til kapsler for spaltbart materiale. Hafnium-legeringen kan naturligvis anvendes for andre formål.

Tidligere har som regel zirkonium-niob-legeringen blitt sveiset i en inert atmosfære, som f.eks. helium eller argon, eller sveisingen er utført i vakuum i et sveisekammer, hvorefter

134384

6

gjenstanden er avkjølt i denne inerte gass eller vakuum i sveisekammeret.

Varmebehandlingen av zirkonium-niob-gjenstandene, hvilke er sveiset eller på annen måte smeltet, utføres vanligvis ifølge en av de nedenfor nevnte tider med tilhørende temperatur:

20 - 80 timer ved 475°C eller
15 - 70 timer ved 500°C eller
10 - 60 timer ved 525°C eller
5 - 50 timer ved 540°C eller
1 - 40 timer ved 560°C eller
0,5 - 30 timer ved 575°C .

Som tabellen vises tilpasses behandlingstiden den aktuelle behandlingstemperatur eller omvendt. Valget av kombinasjonen temperatur-tid bestemmes hovedsakelig av de mekaniske egenskaper man ønsker arbeidsstykket skal ha.

Varmebehandlingen utføres under utelukkelse av oksygen og nitrogen. Mindre mengder sveisede gjenstander behandles derfor i vakuum. Da behandlingen i vakuum blir vanskelig i større rom, så behandles større mengder eller gjenstander som er store i en inert gassatmosfære, såsom helium eller argon.

Zirkonium-niob-legeringen som varmebehandles inneholder fortrinnsvis 2 - 3% niob.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å forbedre korrosjonsmotstandsevnen for en sveiset del av en gjenstand av en zirkoniumbasert legering inneholdende 0,5-5 vekt-% niob, k a r a k t e r i s e r t v e d at den sveisede del underkastes en termisk behandling bestående i oppvarming til $575-475^{\circ}\text{C}$ i 0,5-80 timer, hvilken behandling utføres i vakuum eller i en inert atmosfære.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at varmebehandlingen utföres ifölge fölgende tempera-
tur-tidsskjema:

20 - 80 timer ved 475°C eller
15 - 70 timer ved 500°C eller
10 - 60 timer ved 525°C eller
5 - 50 timer ved 540°C eller
1 - 40 timer ved 560°C eller
0,5 - 30 timer ved 575°C.

134384

