



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141763

DANMARK



(51) Int. Cl.³ C 22 C 16/00

(21) Ansøgning nr. 3640/74 (22) Indleveret den 8. jul. 1974

(23) Løbedag 8. jul. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggeskriftet offentliggjort den 9. jun. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSEN

(30) Prioritet begæret fra den
9. jul. 1973, 2801/73, NO

-
- (71) AB ATOMENERGI, Studsvik, 611 01 Nyköping, SE: ATOMENERGIKOMMISSIONEN, Strändgade 29, København K, DK: INSTITUTT FOR ATOMENERGI, Postboks 40, 2007 Kjeller, NO: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, 11, Charles II Street, London S.W. 1, GB: VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS, Loennrotin Katu 37, 00180 Helsinki 18, FI.
- (72) Opfinder: Liv Lunde, Askeladdveien 12, 1482 Nittedal, NO: Gustaf Oestberg, Karlavaegen 46, Stockholm, SE: Erich Tolksdorf, Rhoen Strasse 49, 6051 Nieder-Roden-Rollwold, DE: Raymond Cecil Asher, Woodcuts, Hermitage Road, Cold Ash, Newbury, Berks, GB: Gerard Slattery, "Winterings", Nr. Preston PR4 ORI, GB: Frank William Trowse, 12, Lea Road, Lea, Preston, GB: Christopher Tyzack, 19, Gorsebank Road, Hale Barns, Cheshire, GB.
- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-
- (54) Zirkoniumlegering indeholdende niobium, tin, jern og chrom og/eller molybden.

Opfindelsen angår en korrosionsresistent zirkoniumlegering indeholdende niobium, tin, jern og chrom og/eller molybden.

Zirkoniumlegeringer har i stor udstrækning været benyttet til indkapsling for nukleært brændsel, trykrør og andre komponenter inde i reaktorkernen på grund af deres lave neutrontværsnit kombineret med tilfredsstillende korrosions- og mekaniske egenskaber.

I kommercielle vandkølede atomreaktorer har zirkonium-tin-legeringerne "Zircaloy 2" (1,50% Sn, 0,15% Fe, 0,10% Cr og 0,05% Ni, resten Zr) og "Zircaloy 4" (1,50% Sn, 0,22% Fe, 0,10% Cr og højst 0,007% Ni, resten Zr) været benyttet i betydelig udstrækning.

(Alle angivne procenter i denne beskrivelse er beregnet på vægt). Ved en temperatur under 300°C og uden radioaktiv bestråling har disse legeringer den laveste korrosionshastighed, som er rapporteret for zirconiumlegeringer, men deres korrosionshastighed øges hurtigt ved højere temperatur. Under kombineret påvirkning af oxygen og radioaktiv bestråling kan korrosionshastigheden blive øget betydeligt.

En række legeringer med meget bedre korrosionsmodstand ved høje temperaturer end "Zircaloy 2 og 4" er allerede kendt. Alle disse legeringer, som i det væsentlige består af Zr, Cr og Fe, har den ulempe at have meget højere korrosionshastighed end "Zircaloy 2 og 4" ved lave temperaturer. Korrosionsbestandigheden ved høje temperaturer er for de fleste af legeringerne afhængig af en kompliceret varmebehandling, som øger prisen på det færdige produkt, således at de ikke kan udnyttes kommercielt i stor målestok.

Zirconium legeret med 1,0% Nb er blevet almindeligt benyttet til kapslingsrør i USSR, og zirconium legeret med 2,5% Nb bliver benyttet til trykrør for reaktorer i mange lande. Disse legeringer har en korrosionshastighed, som er højere end "Zircaloy" uden bestråling, særlig i omgivelser som indeholder oxygen. Den sædvanlige vanskelighed med disse legeringer er, at deres korrosionsopførsel er meget afhængig af en korrekt varmebehandling. Dette problem er specielt udpræget i forbindelse med svejsninger.

Zirconium-niobium-tin-legeringer er også kendt. Blandt disse legeringer har man mest erfaring med "Ozhenite 0,5", (0,2% Sn, 0,1% Fe, 0,1% Ni og 0,1% Nb, resten Zr) og zirconium legeret med 3% Nb og 1% Sn. Kombinationen af Nb og Sn synes at give legeringer med en god korrosionsmodstand over et større temperaturområde, da Sn sikrer bestandigheden ved lav temperatur ved at modvirke den skadelige virkning af nitrogen. Legeringen med 3% Nb har samme ulemper som de ovenfor nævnte legeringer, der indeholder Nb, medens "Ozhenite 0,5" har den ulempe at have lavere styrke.

Fra svensk fremlæggelsesskrift nr. 319 309 kendes en zirconium-legering indeholdende 0,5-5 vægt-% niobium, 0,005-1 vægt-% beryllium og eventuelt et eller flere af stofferne tin, kobber, jern, chrom, molybden, vanadium, wolfram, tantal, nikkel, yttrium, antimon og tellur, samt resten zirconium (undtagen urenheder), hvorved mæng-

den af komponenter ud over zirconium i legeringen udgør højst 10 vægt-%. Denne legering har et relativt højt niobiumindhold, og der vil derfor være en tendens til, at rent niobium udfældes fra den faste zirconium/niobiumfase i legeringen. Dette gør, at varmebehandlingen af legeringen bliver vanskeligere, og legeringens svejseegenskaber forringes.

Zirconiumlegeringen ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved, at den består af 0,25-1,50 vægt-% niobium, 0,025-0,20 vægt-% tin, 0,02-1,00 vægt-% summen af chrom og molybden og resten zirconium, idet den totale sum af niobium, chrom og molybden ligger mellem 0,7 og 1,8 vægt-%.

Ved at tilsætte legeringer af Zr-Nb-Sn små mængder af chrom og molybden blev der opnået forbedret korrosionsmodstand og lavere følsomhed overfor varmebehandling. De specielle træk ved den nye legering er:

- Korrosionsmodstand sammenlignelig med "Zircaloy 2 og 4" ved lav temperatur og ved høj temperatur sammenlignelig med de ved høj temperatur bedst modstandsdygtige zirconiumlegeringer.
- Korrosionshastighed som ikke fremskyndes ved kombineret påvirkning af oxygen og radioaktiv bestråling.
- God korrosionsmodstand og mekaniske egenskaber, som ikke er afhængige af komplicerede og kostbare varmebehandlinger.

Brugen af Sn sikrer modstanden ved lav temperatur, og de øvrige legeringstilsetninger sikrer modstanden ved høj temperatur. Eksperimenter har vist, at god korrosionsmodstand er afhængig af en fin og jævnt fordelt sekundærfase. Legeringerne ifølge opfindelsen opnår fordelingen af sekundærfasen ved normale fabrikationsrutiner, idet bratkøling og ældningstrin kun er nødvendige på emnestadiet.

En anden fordel er, at udskillelserne hindrer kornvækst ved forlænget opvarmning over omkrystallisationstemperatur. Denne effekt opstår ved fiksering af kornstrukturen på grund af udfældningen.

Ved omfattende forsøg og prøvninger er det fastslået af ansøgerne, at der ved zirconiumlegeringer med legeringsbestanddele inden for de grænser, som angivet i patentkravet, overraskende opnås en væsentlig forenkling af legeringens termiske behandling. En besværlig bratkøling, som tidligere har været nødvendig for niobiumholdige zirconiumlegeringer, har det således været muligt at undgå, uden at legeringens korrosionsbestandighed og mekaniske styrkeegenskaber nedsættes. Dette er af særlig betydning ved tilvirkning af meget store reaktorkomponenter, som kan have en sådan længdeudstrækning, at en effektiv bratkøling næppe er mulig, i alle tilfælde ikke i industriel målestok.

Chrom og molybden kan erstatte hverandre over et bredt blandingsområde. Jern er næsten altid til stede som en uundgåelig forurening i zirconiumlegeringer. Fortrinsvis skal legeringerne indeholde mindst 0,02% Fe.

Fem legeringer som udgør foretrukne udførelsesformer er de nedenfor angivne legeringer "Scanuk 2, 3, 4, 5 og 6".

Legering	Nb	Sn	Cr	Mo	Fe
2	0,92-0,94	0,06-0,09	200 ppm	45 ppm	0,04
3	1,10-1,13	0,05-0,06	0,41-0,54	40 ppm	0,04-0,05
4	0,49-0,54	0,05-0,07	0,45-0,50	40 ppm	0,03-0,04
5	0,47-0,51	0,04-0,05	100 ppm	0,27-0,28	0,03-0,04
6	0,56-0,61	0,05-0,06	0,32	0,22	0,04

Resultater af korrosionsprøvninger for disse legeringer og nogle tidligere kendte legeringer er vist i tabellerne 1-6.

Korrosionsprøvningerne viser, at foretrukne legeringer bør indeholde 0,45-1,2 vægt-% niobium, 0,04-0,1 vægt-% tin, 0,25-0,60 vægt-% af summen af chrom og molybden og 0,02-0,05 vægt-% jern, idet den totale sum af niobium, chrom og molybden ligger mellem 0,7 og 1,8 vægt-%.

Korrosionsprøvninger er blevet udført i autoklaver og prøvekedse under betingelser som specificeret i de nedenstående tabeller. Legeringerne er blevet prøvet som tyndplader og rør. Det vil fremgå,

at de nye legeringer gør sig bemærket ved at have en korrosionshastighed, som er sammenlignelig med korrosionshastigheden for "Zircaloy 2" ved lave temperaturer, og at de har en meget bedre korrosionshastighed ved høje temperaturer.

Det fremgår af tabel 5, at legeringernes hydrogen-optagelse over hele temperaturområdet 290-500° C er betydeligt lavere end for "Zircaloy 2".

Legeringerne er blevet prøvet ved 240° C i Halden-reaktoren, og som det fremgår af tabel 6 er den gode korrosionsopførsel ved lave temperaturer også opretholdt under radioaktiv bestråling. Andre forbedrede legeringer, såsom Zr-Cr-Fe og "Ozhenite 0,5" har en meget højere korrosionshastighed.

Tabel 7 viser en sammenligning af kornstørrelsen for de forskellige legeringer ved forskellige temperaturer sammen med "Zircaloy 2". Resultaterne viser klart de aktuelle legeringers forbedrede modstand mod kornvækst sammenlignet med "Zircaloy 2" ved samme temperatur.

Ved fabrikationen blev alle legeringer udstøbt til blokke med 15 cm diameter og varmebehandlet ved 1000-1050° C i 1 time. Blokken blev hamret til 20 cm diameter ved en temperatur på 950° C med efterfølgende varmebehandling ved 1000-1050° C i 1 time. Emnet blev så smedet til 14 cm diameter ved en temperatur på 950° C og igen varmebehandlet ved 1000-1050° C i 2 timer før en efterfølgende bratkøling i vand. Prøver til kemiske analyser, metallografisk undersøgelse af kornstørrelse og fordeling af intermetalliske partikler blev taget fra enden og midten af emnerne. Emnerne blev maskinbearbejdet for at fjerne glødeskaller. Den videre behandling varierede, afhængigt af hvorvidt der skulle laves bolte, plader eller rør.

1. Til fremstilling af bolte blev materialet varmebehandlet ved 750° C og varmvalset til ønsket dimension med mellemliggende varmebehandlinger ved 750° C. Bolten blev derefter udsat for centerløs slibning, bejdset og glødet i 1 time ved 675° C.

2. Til fremstilling af plader blev materialet varmebehandlet ved 750° C og smedet ved mellemgldning til 750° C. Den endelige tyk-

kelse blev opnået ved koldvalsning med mellemglødning ved 675°C . Den sidste udvalsning gav 60% tykkelsesreduktion uden yderligere varmebehandling.

3. Til fremstilling af rør blev emnet maskinbearbejdet, belagt med kobber, varmebehandlet ved 750°C og ekstruderet. Kobberet blev fjernet ved syrebejdsning, og rørene blev glødet ved 675°C . Rørene blev valset til ønsket dimension i et pilgrimsvalseværk med mellemglødning foretaget ved 675°C . Den endelige rørreduktion gav en arealreduktion på 70%, og rørene blev givet en sidste varmebehandling i 4 timer ved 600°C . Rørene blev slebet udvendigt og sandblæst indvendigt.

TABEL 1

Vægtøgning for forskellige legeringer
prøvet i afgasset vand ved 290°C , 74 kg/cm^2

Legering	Vægtøgning - mg/dm^2					
	168 timer	504 timer	1176 timer	1848 timer	2856 timer	3452 timer
"Scanuk 2"	8,2	10,5	13,7	16,4	18,9	20,5
3	8,4	11,4	14,8	17,6	20,4	22,3
4	8,2	9,9	12,2	14,0	15,7	16,9
5	8,8	11,6	13,9	16,1	18,3	19,4
6	9,2	13,7	16,1	18,0	19,7	20,7
Zr-2-plade	9,9	12,2	14,9	15,5	16,7	17,3
Zr-2 1/2% Nb-plade	10,1	13,2	16,3	19,6	22,4	24,3
" trykrør	9,5	13,2	16,0	19,2	21,5	22,9

TABEL 2

Vægtøgning for forskellige legeringer
prøvet i vand med 7 ppm oxygen ved 290° C, 91 kg/cm²

Legering	Vægtøgning - mg/dm ²		
	168 timer	528 timer	1200 timer
"Scanuk 2"	13,2	21,3	29,0
3	11,6	23,2	30,8
4	8,6	15,4	16,4
5	10,1	13,0	16,4
6	12,1	19,4	21,0
Zr-plade	11,9	14,3	16,4
Zr-2 1/2% Nb-plade	16,8	28,4	56,6
" trykrør	15,7	24,3	33,1

TABEL 3

Vægtøgning for forskellige legeringer
prøvet i damp ved 400° C, 70 kg/cm²

Legering	Vægtøgning - mg/dm ²					
	72 timer	336 timer	624 timer	1248 timer	1752 timer	2424 timer
"Scanuk 2"	24,0	44,7	57,1	66,8	84,4	101,0
3	23,0	46,0	62,9	80,7	112,8	151,2
4	22,2	34,0	45,1	52,6	68,5	93,2
5	28,4	40,6	51,9	61,0	77,9	103,4
6	27,5	50,4	60,5	69,0	89,2	113,6
Zr-2 plade	25,4	38,1	53,8	61,5	78,6	93,9
Zr-2 1/2% Nb-plade	38,5	75,0	99,3	132,0	192,2	260,8
" trykrør	29,6	48,9	62,3	70,5	90,4	120,5

TABEL 4

Vægtøgning for forskellige legeringer
prøvet i damp ved 500° C, 70 kg/cm²

Legering	Vægtøgning - mg/dm ²				
	72 timer	168 timer	336 timer	672 timer	1008 timer
"Scanuk 2"	80,6	135	229	447	644,7
3	92,3	149	294	539	751,7
4	64,8	109	233	420	597,9
5	76,5	133	234	416	569,4
6	90,1	153	293	518	734,3
Zr-2-plade	5797	desintegreret			
Zr-2 1/2% Nb-plade	111	207	457	776	1050,6
" trykrør	84,4	132	334	556	742,7

TABEL 5

Vægtøgning for legeringer testet i 331 dage under
 bestråling ved en neutronfluks på 10¹² neutron/cm²·sek i vand
 ved 240° C

Legering	Vægt- øgning	Område mg/dm ²	Antal prøver	Udseende
"Scanuk 2"	62,1	58,0-64,2	4	Sort, glinsende
3	53,4	51,9-54,3	4	" "
4	55,9	51,0-58,0	4	Sort, noget mat
5	76,5	72,8-79,0	3	" " "
6	69,8	63,0-79,0	4	Sort, glinsende
	(66,6)	(63,0-69,1)	(3)	
Zr-2,5% Nb	58,1	51,9-63,0	3	Grå, mat
"Ozhenite 0,5"	143,4	135,8-150,6	3	Sort, glinsende
Zr-Cr-Fe	130,9	128,4-133,3	3	Sort
Zr-2	54,3	53,1-55,6	3	Sort, glinsende

TABEL 6Hydrogenoptagelse under forskellige prøvningsforhold

Miljø	Afgasset vand 290° C, 74 kg/cm ² 2856 timer		Damp 400° C, 70 kg/cm ² 2682 timer		Damp 500° C, 70 kg/cm ² 1008 timer	
Legering	mgH ₂ /dm ²	% H ₂	mgH ₂ /dm ²	% H ₂	mgH ₂ /dm ²	% H ₂
"Scanuk 2"	0,23	9,7	3,02	21,3	28,81	36,8
3	0,23	9,7	4,74	21,7	52,11	57,4
4	0,20	10,7	3,98	31,6	32,19	43,4
5	0,28	11,7	4,39	28,7	37,57	55,6
6	0,29	11,8	6,29	38,9	53,02	56,9
Zr-2 plade	0,88	41,9	5,37	40,7	desintegreret	
Zr-2,5% Nb plade	0,38	14,0	7,75	20,7	46,36	37,3
" trykrør	0,30	11,0	3,43	20,1	34,20	38,1

TABEL 7Kornstørrelsens afhængighed af glødetemperatur

Tid (timer)	Temperatur (° C)	Legering					
		"Scanuk 2"	"Scanuk 3"	"Scanuk 4"	"Scanuk 5"	"Scanuk 6"	Zr-2
		Gennemsnitlig kornstørrelse i μ m					
24	550	4,1	3,8	3,6	3,7	3,9	4,9
	600	4,7	4,2	3,9	4,1	4,4	5,8
	650	5,3	4,4	4,3	4,5	5,1	7,3
	700	7,4	5,1	5,0	5,8	5,9	9,2
	760	9,0	6,3	6,5	6,7	6,6	11,9

P a t e n t k r a v :

Zirconiumlegering indeholdende niobium, tin, jern og chrom og/eller molybden, k e n d e t e g n e t ved, at den består af 0,25-1,50 vægt pct. niobium, 0,025-0,20 vægt pct. tin, 0,02-1,00 vægt pct. summen af chrom og molybden, 0,02-0,05 vægt pct. jern og resten zirconium, idet den totale sum af niobium, chrom og molybden ligger mellem 0,7 og 1,8 vægt pct.

Fremdragne publikationer:

Svensk fremlæggeskrift nr. 319309.