19

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTCHRIFT** A5

11

644 709

<p>21 Gesuchsnummer: 629/80</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 25.01.1980</p> <p>30 Priorität(en): 04.06.1979 US 045225</p> <p>24 Patent erteilt: 15.08.1984</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1984</p>	<p>73 Inhaber: General Electric Company, Schenectady/NY (US)</p> <p>72 Erfinder: Herman Solomon Rosenbaum, Fremont/CA (US) John Harris Davies, San Jose/CA (US)</p> <p>74 Vertreter: Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich</p>
---	---

54 Verfahren zum Herstellen eines Behälterrohres für Kernbrennstoff-Elemente, sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes Verbundrohr.

57 Das Behälterrohr (12) für Kernbrennstoffelemente (11) weist eine Sperrschicht aus Zirkoniummetall, die mit der inneren Oberfläche eines Rohres aus Zirkoniumlegierung verbunden ist. Die Umhüllungsgrösse ist durch ein Verfahren zur Rohrverengung durch Kaltverformen erhalten. Nach dem letzten Verformungsdurchgang wird eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur und für eine Zeit ausgeführt, die die im wesentlichen vollständige Rekristallisation der Sperrschicht aus Zirkoniummetall gestattet und ein feinkörniges Gefüge darin schafft und die die Spannungen aus dem Rohr aus Zirkoniumlegierung beseitigt, dieses aber nicht vollständig rekristallisieren lässt. Die kristallographische Struktur der Sperrschicht aus Zirkoniummetall kann durch Druckdeformation, wie durch Hämmern mit einem Sandstrahl, verbessert werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen eines langgestreckten Verbundbehälterrohres zur Aufnahme von Kernbrennstoff als Brennstoffelement für einen Kernreaktor, wobei das Behälterrohr aus einer Verbundhülle aus einer Zirkoniumlegierung hergestellt ist, die andere Bestandteile als Zirkonium in einer Menge von mehr als 5000 ppm enthält und eine Schutzschicht aus Zirkoniummetall aufweist, die Verunreinigungen von weniger als 5000 ppm enthält, wobei diese Zirkoniummetallschutzschicht 1 bis 30% der Dicke der Verbundumhüllung beträgt, metallurgisch mit der inneren Oberfläche der Hülle aus Zirkoniumlegierung verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) den Durchmesser der Verbundhülle in einer Reihe von Verengungsstufen durch Kaltbearbeiten zu dem gewünschten Innendurchmesser und der gewünschten Wandstärke verringert,

b) die Verbundhülle zwischen den jeweiligen Verengungsstufen bei einer Temperatur und für eine Zeit einer Wärmebehandlung aussetzt, um die Zirkoniumlegierung im wesentlichen vollständig zu rekristallisieren und

c) die Verbundhülle nach der letzten Verengungsstufe bei einer tieferen Temperatur und für eine Zeitdauer wärmebehandelt, die die im wesentlichen vollständige Rekristallisation der Zirkoniummetallschutzschicht gestattet und darin ein feinkörniges Gefüge erzeugt und die die Spannungen der Zirkoniumlegierung beseitigt, diese aber nicht vollkommen rekristallisieren lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Wärmebehandlung nach Stufe b) im Bereich von 538 bis 704°C und die Zeitdauer dieser Wärmebehandlung im Bereich von 1 bis zu 15 Stunden liegt und die Temperatur der Wärmebehandlung nach Stufe c) im Bereich von 440 bis 510°C liegt und die Dauer der Wärmebehandlung im Bereich von 1 bis zu 4 Stunden liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich die Oberfläche der Zirkoniummetallschutzschicht vor der Wärmebehandlungsstufe c) im wesentlichen gleichförmig durch Druck deformiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Deformieren durch Hämmern mittels eines Sand- bzw. Schrotstrahles erfolgt.

5. Langgestrecktes Verbundrohr, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, zur Aufnahme von Kernbrennstoff als Brennstoffelement für einen Kernreaktor, gekennzeichnet durch eine Verbundhülle aus einer Zirkoniumlegierung, bei der die anderen Bestandteile als Zirkonium in einer Menge von mehr als 5000 ppm vorhanden sind und durch eine Schutzschicht aus Zirkoniummetall, die Verunreinigungen in einer Menge von weniger als 5000 ppm enthält, wobei die Zirkoniummetallschutzschicht metallurgisch mit der Innenoberfläche der Hülle aus der Zirkoniumlegierung verbunden ist, die Zirkoniummetallschicht im wesentlichen vollkommen rekristallisiert ist und ein feinkörniges Gefüge bildet und die Zirkoniumlegierung im wesentlichen vollkommen von Spannungen befreit, aber nicht vollkommen rekristallisiert ist.

6. Verbundrohr nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Schicht aus Zirkoniummetall druckverformt ist.

7. Verbundrohr nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Deformieren durch Hämmern mit einem Sand- bzw. einem Schrotstrahl bewirkt ist.

Wassergekühlte und -moderierte Kernreaktoren sind bekannt und zum Beispiel in dem Buch von M. M.-Wakil

«Nuclear Power Engineering» von der McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962 beschrieben.

Brennstoffelemente für solche Reaktoren bestehen üblicherweise aus Pellets aus Uranoxid und / oder Plutoniumoxid in einem schützenden langgestreckten Rohr, das aus einem geeigneten Metall besteht, üblicherweise einer Zirkoniumlegierung, wie Zirkaloy-2. Ein solches Brennstoffelement ist zum Beispiel in der US-PS 3 365 371 beschrieben.

Um ein vorzeitiges Versagen der Umhüllung des Brennstoffelementes zu verhindern und seine Gebrauchsdauer zu verlängern, sind verschiedene Schutzschichten zwischen der Säule aus Brennstoffpellets und der inneren Oberfläche der Umhüllung vorgeschlagen worden. Zu diesen Schutzschichten gehören Schichten aus Zirkoniummetall, die mit der inneren Oberfläche des Rohres aus Zirkoniumlegierung verbunden sind.

In der BE-PS 835 481 ist eine Schutzschicht beschrieben, die aus im wesentlichen reinem Zirkoniummetall besteht, das mit der inneren Oberfläche des Umhüllungsrohres verbunden ist.

In der BE-PS 870 342 ist eine Schutzschicht aus Zirkoniummetall mässiger Reinheit beschrieben, wie aus Zirkoniumschwamm.

Bei dem üblichen Verfahren zum Herstellen eines Umhüllungsrohres mit einer Schutzschicht auf der inneren Oberfläche, wird ein Rohr aus Zirkoniumlegierung mit einer Hülle aus Zirkoniummetall für die Schutzschicht versehen, und dieser Verbundkörper wird gemeinsam stanggepresst. Dann verengt man den dabei erhaltenen Verbundkörper durch Kaltarbeiten in mehreren Durchgängen zum gewünschten endgültigen Durchmesser mittels einer Vorrichtung, wie einer Pilgerrohrverengungsmaschine.

Es ist üblich, den Verbundkörper nach jedem Verengungsgang eine Zeitlang bei einer Temperatur zu glühen, die zu einer im wesentlichen vollständigen Rekristallisation der Zirkoniumlegierung führt.

Es wurde jedoch festgestellt, dass die zur vollständigen Rekristallisation der Zirkoniumlegierung erforderliche Glüh-temperatur und -dauer ein unerwünschtes Kornwachstum in der Zirkoniummetallschicht verursacht.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird daher die Wärmebehandlung des Verbundkörpers nach der letzten Verengungsstufe bei einer Temperatur und für eine Dauer ausgeführt, die die im wesentlichen vollständige Rekristallisation der Zirkoniummetallschicht und die Bildung eines feinkörnigen Gefüges darin gestattet und die die Spannungen aus dem Zirkoniumlegierungsrohr beseitigt, dieses aber nicht vollkommen rekristallisiert.

Gemäss einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die kristallografische Textur der Zirkoniummetallschicht wahlweise durch Druckdeformation der Oberfläche dieser Schicht verbessert werden, zum Beispiel durch Hämmern mittels eines Sand- oder Schrotstrahles, ohne dass man den aus der Zirkoniumlegierung bestehenden Teil des Verbundrohres deformiert.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Fig. 1 eine teilweise weggeschnittene Seitenansicht eines Kernbrennstoffelementes und

Fig. 2 eine Querschnittsansicht des Brennstoffelementes nach Fig. 1.

Ein Kernbrennstoffelement 11, wie es in den Figuren 1 und 2 dargestellt ist, umfasst ein langgestrecktes Verbundrohr 12 als Umhüllung, das eine Säule aus Brennstoffpellets 13 enthält und an seinen Enden durch Endstopfen 14 und 16 dicht verschlossen ist.

Ein freier Raum 17 ist vorgesehen, um die Längsausdeh-

nung des Brennstoffes zu gestatten und einen Raum zu haben, in den die während des Betriebes im Reaktor vom Brennstoff abgegebenen Gase entweichen können. Eine Feder 18 zwischen dem Oberteil der Brennstoffkolonne und dem oberen Endstopfen 16 hält die Brennstoffkolonne an Ort und Stelle. Wie am besten in Fig. 2 ersichtlich, weist das Verbundrohr 11 einen solchen inneren Durchmesser mit Bezug auf den Durchmesser der Brennstoffpellets auf, dass ein ringförmiger Abstand oder Spalt 19 zwischen diesen Pellets und der inneren Oberfläche des umhüllenden Rohres vorhanden ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Verbundrohr 11 ein Rohr 21 aus einer Zirkoniumlegierung und eine Schutzschicht 22 aus Zirkoniummetall auf, das metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Rohres 21 verbunden ist. Brauchbare Zirkoniumlegierungen für das Rohr 21 sind zum Beispiel Zircaloy-2 und Zircaloy-4. Zircaloy-2 enthält auf Gewichtsprozentbasis etwa 1,5 Zinn, 0,12 Eisen, 0,09 Chrom, 0,005 Nickel und als Rest Zirkonium. Zircaloy-4 hat einen geringeren Nickelgehalt als Zircaloy-2, doch enthält es etwas mehr Eisen. In jedem Falle enthält die Zirkoniumlegierung andere Bestandteile als Zirkonium in einer Menge von mehr als 5000 ppm.

Die Schutzschicht 22, die von etwa 1 bis etwa 30% der Dicke der Verbundumhüllung umfassen kann, besteht aus Zirkoniummetall mit einem begrenzten Verunreinigungsgehalt im Bereich von hoher Reinheit oder im wesentlichen reinem Zirkonium mit weniger als 500 ppm Verunreinigungen bis zu einem Verunreinigungsgehalt von bis zu 5000 ppm, vorzugsweise jedoch bis zu einem Verunreinigungsgehalt von weniger als etwa 4200 ppm.

Von den Verunreinigungen sollte der Sauerstoff möglichst gering und in einem Bereich von etwa 200 ppm oder weniger bis zu maximal etwa 1200 ppm gehalten werden. Andere Verunreinigungen können innerhalb des normalen Bereiches für handelsüblichen Zirkoniumschwamm für Kernreaktoren vorhanden sein und es sind im einzelnen die folgenden: Aluminium 75 ppm oder weniger, Bor 0,4 ppm oder weniger, Cadmium 0,4 ppm oder weniger, Kohlenstoff 270 ppm oder weniger, Chrom 200 ppm oder weniger, Kobalt 20 ppm oder weniger, Kupfer 50 ppm oder weniger, Hafnium 100 ppm oder weniger, Wasserstoff 25 ppm oder weniger, Eisen 1500 ppm oder weniger, Magnesium 20 ppm oder weniger, Mangan 50 ppm oder weniger, Molybdän 50 ppm oder weniger, Nickel 70 ppm oder weniger, Niob 100 ppm oder weniger, Stickstoff 80 ppm oder weniger, Silizium 120 ppm oder weniger, Zinn 50 ppm oder weniger, Wolfram 100 ppm oder weniger, Titan 50 ppm oder weniger und Uran 3,5 ppm oder weniger.

Die Schutzschicht 22 aus Zirkoniummetall ist metallurgisch mit dem Rohr 21 aus Zirkoniumlegierung verbunden, wobei ausreichend wechselseitige Diffusion stattgefunden hat, um eine feste Bindung zu bilden, andererseits aber auch nicht so viel Diffusion, um die Schutzschicht 22 bis zu einer Tiefe von mehr als etwa 0,012 bis 0,025 mm von der Verbindungsgrenzfläche zu verunreinigen.

Es wurde festgestellt, dass eine Sperrschicht 22 aus Zirkoniummetall mit 5 bis 15% der Dicke der Verbundumhüllung und mit einer besonders bevorzugten Dicke von etwa 10% den Zugang korrosiver Produkte zur Zirkoniumlegierung des Rohres 21 verhindert.

Die Sperrschicht 22 schützt das Rohr aus Zirkoniumlegierung auch vor einer direkten mechanischen Wechselwirkung mit den Brennstoffpellets und vermindert so die Spannungen, die daraus resultieren können. Die Sperrschicht hält ihre erwünschten strukturellen Eigenschaften, wie Streckgrenze und Härte bei Niveaus aufrecht, die beträchtlich unterhalb denen üblicher Zirkoniumlegierungen liegen. So härtet die Metallsperre nicht so viel, wie übliche Zirkoniumlegierungen, wenn sie Bestrahlung ausgesetzt ist und dies gestattet der

Metallsperre zusammen mit ihrer ursprünglich geringen Streckgrenze sich plastisch zu deformieren und die durch die Pellets verursachten Spannungen freizusetzen, die während Leistungsänderungen verursacht werden können. Solche Spannungen durch die Pellets können im Brennstoffelement zum Beispiel durch Quellen der Pellets bei den Betriebstemperaturen des Reaktors verursacht werden, wodurch diese Pellets in Berührung mit der Umhüllung kommen.

Die Verbundumhüllung kann nach irgendeinem der folgenden Verfahren hergestellt werden:

Nach einem Verfahren wird ein hohles Rohr aus Zirkoniummetall für die Sperrschicht in einen Hohlkörper aus der Zirkoniumlegierung für das Rohr eingesetzt. Das Zirkoniummetall kann dann durch Explosionsverbinden mit der Zirkoniumlegierung verbunden werden. Der erhaltene Verbundkörper wird bei erhöhten Temperaturen von etwa 540 bis etwa 760°C nach üblichen Techniken stranggepresst. Der stranggepresste Verbundkörper wird dann in üblicher Weise verengt, bis die erwünschte Grösse der Verbundumhüllung erreicht ist.

Bei einem anderen Verfahren wird ein hohles Rohr aus dem Zirkoniummetall als Sperrschicht in einen Hohlkörper aus der Zirkoniumlegierung als Umhüllungsrohr eingeführt. Beide werden dann 8 Stunden lang auf etwa 760°C erhitzt, um eine Diffusionsverbindung zwischen dem Zirkoniummetall und der Zirkoniumlegierung zu bewirken. Der erhaltene Verbundkörper wird dann nach üblichen Techniken stranggepresst und der stranggepresste Verbundkörper wird in üblicher Weise verengt, bis die erwünschte Grösse der Umhüllung erreicht ist.

In noch einem anderen Verfahren wird ein hohles Rohr aus dem Zirkoniummetall als Sperrschicht in einen Hohlkörper aus der Zirkoniumlegierung als Umhüllungsrohr eingeführt. Beide werden dann gemeinsam in üblicher Weise stranggepresst. Der dabei erhaltene Verbundkörper wird in üblicher Weise verengt, bis die erwünschte Grösse der Umhüllung erreicht ist.

Die Abmessungen der Ausgangsmaterialien werden anhand von Verhältnissen der Querschnittsflächen der Sperrschicht und des Rohres bestimmt, wie sie bei dem erwünschten Verbundprodukt vorliegen sollen. So ist zum Beispiel die Gesamtquerschnittsfläche der fertigen Umhüllung gegeben durch die Gleichung:

$$A_{TF} = \pi/4 (OD_{TF}^2 - ID_{TF}^2),$$

worin A_{TF} die Fläche des Endproduktes ist, OD_{TF} der Aussendurchmesser des Endproduktes und ID_{TF} der Innendurchmesser des Endproduktes ist. Die Querschnittsfläche der erwünschten Sperrschicht ist gegeben durch die Gleichung:

$$A_{BF} = \pi/4 (OD_{BF}^2 - ID_{BF}^2),$$

worin A_{BF} die Querschnittsfläche der Metallschicht, OD_{BF} der Aussendurchmesser der Metallschicht und ID_{BF} der Innendurchmesser der Metallschicht ist. Der Gesamtquerschnitt des anfänglich eingesetzten Hohlkörpers aus Zirkoniumlegierung ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$A_{TI} = \pi/4 (OD_{TI}^2 - ID_{TI}^2),$$

worin A_{TI} die Gesamtquerschnittsfläche des anfänglich eingesetzten Hohlkörpers einschliesslich der Metallschicht, OD_{TI} der Aussendurchmesser des anfänglich eingesetzten Hohlkörpers und ID_{TI} der Innendurchmesser des anfänglich eingesetzten Hohlkörpers aus der Zirkoniumlegierung ist. Die erforderliche Querschnittsfläche der anfänglichen Sperrschicht wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$A_{BI} = A_{TI} (A_{BF} / A_{TF})$$

worin A_{TI} , A_{BF} und A_{TF} durch die oben genannten Gleichungen definiert sind.

Beispiel

Ein Verbundrohr, wie es in Fig. 1 gezeigt ist, wurde beispielsweise folgendermassen hergestellt: Ein Hohlkörper für das Umhüllungsrohr aus Zirkoniumlegierung und der Einsatz aus Zirkoniummetall für die Sperrschicht wurde durch maschinelles Bearbeiten, Reinigen und Zusammenbauen nach üblichen Verfahren hergestellt, wobei die Abmessungen dieser beiden Teile für ein Strangpressen des Verbundkörpers in einer Presse zum heissen Strangpressen ausgewählt wurden. Der Hohlkörper für das Rohr bestand aus üblicher Zircaloy-2 gemäss ASTM B353, Qualität RA-1 und der Einsatz für die Sperrschicht bestand aus Zirkoniummetall mit einem Verunreinigungsgehalt innerhalb der oben genannten Grenzen. Die Bohrungen des Hohlkörpers und des Einsatzes wurden mit einer Neigung von 0,2 mm pro 2,5 cm ausgeführt und durch Zusammenpressen beider Teile wurde ein guter Kontakt zwischen den sich berührenden Oberflächen erreicht.

Die beiden Teile hatten zum Beispiel die folgenden Abmessungen: der Rohrhohlkörper aus Zirkoniumlegierung eine Länge von 22,86 cm, einen Aussendurchmesser von 14,59 cm, einen Innendurchmesser von 6,19 cm und der Einsatz hatte einen Aussendurchmesser von 6,19 cm und einen Innendurchmesser von 4,2 cm.

Vor dem Zusammenbauen wurden die einander berührenden Oberflächen von Hohlkörper und Einsatz leicht geätzt, um Spuren von Verunreinigungen zu entfernen. Hierfür wurde als geeignetes Ätzmittel eine Lösung aus 70 ml H₂O, 30 ml 70%iger HNO₃ und 5 ml 48%iger HF benutzt.

Um eine befriedigende Verbindung während des Strangpressens sicherzustellen, wurde die Baueinheit aus beiden Körpern durch Einpressen des Einsatzes in die Bohrung des Hohlkörpers in einem Vakuum von $\leq 2,66 \text{ N/m}^2$ (20 Mikrometer Hg) mit etwa 13600 bis etwa 20400 kg für 8 Stunden bei einer Temperatur von etwa 760°C vorverbunden. Dabei verbinden sich mehr als 20 bis 25% der Grenzfläche.

Um während des Strangpressens Verluste an den Enden zu vermindern, wurden 5 cm lange Stücke aus Zircaloy-2 mit jedem Ende der wie vorstehend beschrieben vorverbundenen Baueinheit verschweisst und maschinell geglättet.

Das Strangpressen des vorverbundenen Körpers zu einem Umhüllungsrohr erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 15 cm/min, einem Verengungsverhältnis von 6:1, bei einer Temperatur von etwa 600°C und mit einer Strangpresskraft von etwa 3175 t.

Alle Oberflächen des Hohlkörpers aus Zirkoniumlegierung mit Ausnahme der Bohrung und des fliegenden Dornes wurden mit einem wasserlöslichen Schmiermittel geschmiert, das eine Stunde lang bei etwa 700°C aufgebrannt worden war. Nach dem Strangpressen schnitt man von beiden Enden die angeschweissten Stücke ab und honte die innere Oberfläche, um Oberflächenfehler zu entfernen und die Oberflächenqualität zu verbessern.

Die Verengung des Verbundrohres zu der geeigneten Grösse für eine Brennstoffumhüllung erfolgte durch Kaltarbeiten in drei Durchgängen mittels einer bekannten Pilgerrohrverengungsmaschine unter Wärmebehandlung und Reinigung zwischen den einzelnen Durchgängen. Die einzelnen Stufen eines repräsentativen Verengungsverfahrens sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Mit Ausnahme der Abänderungen gemäss der vorliegenden Erfindung ist das Verengungsverfahren an sich üblich. Im folgenden werden die Grundlage für die Abänderungen und die erhaltenen nützlichen Ergebnisse näher erläutert:

Das starke Kaltbearbeiten während der Verengung des Verbundkörpers führt zu einer Verzerrung der Gestalt der Kristallite und zur Entstehung vieler Kristallfehler innerhalb der Kristallite. Kaltbearbeitete Metalle befinden sich daher in einem relativ energiereichen Zustand, der thermisch nicht stabil ist. Beim Glühen macht die Wärme die Atome des Metalles beweglich und gestattet deren Neuordnung zu einer energieärmeren Konfiguration, wobei das Glühen eine Funktion der angewendeten Temperatur und Zeit ist und die Temperatur der wirksamere Parameter ist. Im allgemeinen werden Glüh-temperatur und -zeit so ausgewählt, um im wesentlichen vollständige Rekristallisation zu erreichen, nicht aber ein zu starkes Kristall- oder Kornwachstum zu gestatten.

Für die Glühstufen (5) und (8) des Verfahrens nach Tabelle 1 wurden daher Temperatur und Zeit so ausgewählt, um eine im wesentlichen vollständige Kristallisation der Zirkoniumlegierung des Rohres 21 zu erreichen.

Das relativ reinere Metall der Sperrschicht 22 rekristallisiert jedoch bereits bei einer tieferen Temperatur, so dass für die Zirkoniumlegierung üblichen Glüh-temperaturen und -zeiten wie in den Stufen (5) und (8) nach Tabelle 1 ein Kornwachstum in dem Sperrschichtmetall in einem Ausmass verursachen, wie es in dem fertigen Produkt unerwünscht ist.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird das Verbundrohr nach dem letzten Verengungsdurchgang daher auf eine geringere Temperatur erhitzt, wie sie in Stufe (12) nach Tabelle 1 gezeigt ist.

Temperatur und Zeit der Wärmebehandlung in Stufe (12) sind so ausgewählt, dass das Zirkoniummetall der Sperrschicht 22 im wesentlichen vollständig rekristallisiert, ohne dass ein Kornwachstum auftritt. Dies ergibt eine Sperrschicht mit einem feinkörnigen gleichachsigen Gefüge mit verbesserter Festigkeit und Duktilität, erhöhter Beständigkeit gegenüber Spannungskorrosion und hoher Stabilität gegenüber plastischem Fließen.

Temperatur und Zeit der Wärmebehandlungsstufe (12) sind auch ausgewählt zur völligen Beseitigung von Spannungen, nicht aber einer vollkommenen Rekristallisation der Zirkoniumlegierung des Rohres 21. Dies führt zu einem zusätzlichen Vorteil, da die Zirkoniumlegierung die beim Verengen gebildete langgestreckte Kornstruktur beibehält und daher bei höheren Dehnungsgeschwindigkeiten eine höhere Festigkeit aufweist und trotzdem die inneren Spannungen beseitigt sind.

Geeignete Temperaturen und Zeiten für die Glühstufen (2), (5) und (8) liegen im Bereich von etwa 540 bis 700°C bzw. 1 bis 15 Stunden und vorzugsweise etwa 1 bis 4 Stunden.

Geeignete Temperaturen und Zeiten für die Wärmebehandlung der Stufe (12) liegen im Bereich von etwa 440 bis etwa 510°C und von etwa 1 bis 4 Stunden.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die kristallografische Textur, das heisst der Grad der bevorzugten kristallografischen Orientierung der Sperrschicht aus Zirkoniummetall wahlweise durch mechanische Druckdeformation der Oberfläche dieser Schicht verbessert werden. Vor der abschliessenden Wärmebehandlungsstufe (12) kann die Sperrschicht vom Inneren des Verbundrohres aus mittels eines Sand- bzw. Schrotstrahles gehämmert werden, um die Druckdeformation dieser Schicht zu bewirken, ohne dass eine merkliche Deformation des Rohres aus Zirkoniumlegierung auftritt.

Eine solche mechanische Behandlung vor der abschliessenden Wärmebehandlung gemäss Stufe (10) der Tabelle 1 ergibt eine verbesserte kristallografische Struktur mit Basal- bzw. Grundpolen {0002}, die genau in der radialen Richtung des Verbundrohres ausgerichtet sind.

Tabelle I
Rohrverengung und -behandlung

Nr.	Stufe	Dicke des Verbund- körpers (cm)	Aussen- durch- messer (cm)	Innen- durch- messer (cm)
	Ausgangsrohr	1,09	6,35	4,17
(1)	Reinigen zum Glühen (Entfetten, alkalische Seife)			
(2)	Glühen, 675°C, 1 h			
(3)	Erster Verengungsdurchgang	0,56	3,68	2,56
(4)	Reinigen zum Glühen			
(5)	Glühen, 620°C, 1 h			
(6)	Zweiter Verengungsdurchgang	0,24	2,03	1,55
(7)	Reinigen zum Glühen			
(8)	Glühen, 620°C, 1 h			
(9)	Dritter Verengungsdurchgang	0,084	1,233	1,065
(10)	Hämmern der inneren Oberfläche mit Sand- bzw. Schrotstrahl			
(11)	Reinigen zur Wärmebehandlung			
(12)	Wärmebehandlung, 480°C, 4 h			
(13)	Ätzen zu → Enddicke der Sperrschicht	0,082 0,085 ± 0,0075 mm	1,230	1,066

Fig. 1

Fig. 2