
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001934**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **IJzer-nikkel-chroomlegering.**
- ⑤1 Int.Cl³: C22C38/50.
- ⑦1 Aanvrager: Westinghouse Electric Corporation te Pittsburgh, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8001934.
- ②2 Ingediend 2 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 27 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 61228 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 29 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

IJzer-nikkel-chroomlegering.

De uitvinding heeft betrekking op ijzer-nikkel-chroomlegeringen.

Zij het niet daartoe beperkt, is de uitvinding bijzonder geschikt om te worden toegepast bij de leiding
5 van een snelle kweekreactor, en als bekledingslegering voor
splijtstofstaven. Een dergelijke legering vereist sterke
mechanische eigenschappen bij hoge temperaturen, en tege-
lijk een zwelbestendigheid onder invloed van bestraling
en lage neutronenabsorptie. Legeringen zoals die, beschreven
10 in het Amerikaanse octrooischrift 3.046.108 (Eiselstein)
beschrijven verouderingshardbare nikkel-chroombasislegeringen,
die een hoge sterkte en een goede ductiliteit bezitten over
een breed temperatuurgebied tot ongeveer 760°C. Bovenge-
noemd Amerikaans octrooischrift beschrijft een nikkelbasis-
15 legering met een nominale samenstelling in wezen bestaande
uit ongeveer 53 % nikkel, 19 % chroom, 3 % molybdeen, 5 %
niobium, 0,2 % silicium, 0,2 % mangaan, 0,9 % titanium,
0,45 % aluminium, 0,04 % koolstof en de rest in hoofdzaak
ijzer. Deze legering is gekenmerkt in zijn verouderings-
20 hardingstoestand door een rekspanning (0,2 % offset) van
ten minste 7030 kg/cm² bij kamertemperatuur en door een
100 uren breuksterkte van ten minste 6327 kg/cm² bij 649°C.

Het is bekend, dat nikkelbasislegeringen, die
titanium en aluminium bevatten, zoals die beschreven in
25 het Amerikaanse octrooischrift 3.046.108, versterkt worden
door precipitatie van een γ' -fase. Er is tevens
gevonden, dat door het instellen van de hoeveelheden
titanium, aluminium, en niobium in dergelijke legeringen,
een morfologie kan worden verkregen, waarbij gepreci-
30 piteerde γ' - deeltjes aan hun zes vlakken zijn bekleed
met een schil γ'' -precipitaat.

De resulterende microstructuur is zeer stabiel
bij voortgezette veroudering en bezit goede warmtestabili-
teitseigenschappen.

35 In de samenhangende Amerikaanse octrooiaanvraag
serial Nr. 917.832 wordt een ijzer-nikkel-chroomlegering
beschreven, die de γ' en γ'' -fasen bevat, waardoor hoge
mechanische sterkte-eigenschappen bij hoge temperaturen

alsook goede zwelbestendigheid in reactie op bestraling wordt verkregen. De legering, beschreven in bovengenoemde samenhangende aanvraag bevat ongeveer 0,3 % aluminium, ongeveer 1,7 % titanium, ongeveer 45 % nikkel, ongeveer 5 10 % chroom, en ongeveer 1,7 % niobium.

De uitvinding heeft nu betrekking op een verouderingshardbare ijzer-nikkel-chroomlegering met γ' of γ' en γ'' -fasen aanwezig, en in wezen bestaande uit ongeveer 33 -39,5 % nikkel, 7,5-16 % chroom, 1,5-4 % niobium, 0,1-1 10 % silicium, 0,01-0,8 % zirkonium, 1-3 % titanium, 0,2-0,6 % aluminium, en de rest in hoofdzaak ijzer.

Er is gebleken, dat de gewenste eigenschappen van de legeringen, beschreven in bovengenoemde samenhangende Amerikaanse octrooiaanvraag serial Nr. 917.832 verder kunnen 15 worden verhoogd door de nikkelhoeveelheid te reduceren tot ongeveer 35 %, de zirkoniumhoeveelheid te verhogen, en het aluminiumgehalte kritisch te begrenzen. In het bijzonder bezitten de legeringen volgens de uitvinding een lagere neutronenabsorptiedwarsdoorsnede dan legeringen, die 20 hogere hoeveelheden nikkel bevatten; bezitten zij een geringe neiging tot het vormen van foutdislocaties, bezitten zij een hogere ductiliteit na bestraling, en tegelijk een hogere zwelbestendigheid in reactie op bestraling. De legering van het Amerikaanse octrooischrift 3.046.108 heeft 25 een neutronenabsorptiedwarsdoorsnede, die 56 % hoger is dan die van AISI 316. De legeringen volgens de uitvinding bezitten dwarsdoorsneden van de orde van 27 % hoger dan die van AISI 316, hetgeen een aanzienlijke verbetering inhoudt. Verder kan de ductiliteit van de legering worden verbeterd 30 door een geschikte warmtebehandeling.

Bovengenoemde en andere doeleinden en aspecten van de uitvinding zullen thans worden toegelicht aan de hand van de volgende beschrijving van voorbeelden van de uitvinding:

35 Samenstellingen van de legering volgens de uitvinding in ruime zin en in voorkeurszin zijn opgegeven in onderstaande tabel A.

- tabel A -

- tabel A -

	<u>ruim - %</u>	<u>voorkeur - %</u>
nikkel	33-39,5	37
chroom	7,5-16	12
5 niobium	1,5-4	2,9
silicium	0,1-0,7	0,2
zirkonium	0,01-0,2	0,05
titanium	1-3	1,75
aluminium	0,2-0,6	0,3
10 koolstof	0,02-0,1	0,03
boor	0,002-0,015	0,005
mangaan	0,05-0,4	0,2
ijzer	bal.	bal.

15 Additioneel kan tot 1,5 % molybdeen en/of tot 0,010 % magnesium worden toegevoegd voor het verbeteren van de lange duur mechanische eigenschappen.

Normaliter zullen legeringen, die minder dan 40 % nikkel bevatten, ongeacht een warmtebehandeling, niet de γ'' -fase vormen, en zodoende zal de legering zijn uiteindelijke gewenste karakteristieken niet bereiken. Er is evenwel gebleken, dat het nikkelgehalte minder kan zijn dan 40 %, terwijl andere overwegingen in aanmerking worden genomen. In dit verband is gevonden, dat het aluminiumgehalte kritisch is, en niet hoger mag zijn dan 0,6 %, 25 wanneer het nikkelgehalte beneden 40 % is; bijv. 37 % nikkel, onder welke omstandigheden toch een γ'' -precipitaat wordt verkregen. Hoewel het bij eerste overweging kan lijken, dat een corresponderende toename in het zirkoniumgehalte eveneens vereist is, is niet gebleken, in welk opzicht 30 het zirkoniumgehalte de transformatiekarakteristieken van de legering beïnvloeden. Bovendien kan een nadelig effect worden opgelegd aan de legering, wanneer het zirkoniumgehalte te hoog is, aangezien de legering in dat geval niet geschikt is voor bijv. een lasbehandeling.

35 De bovengenoemde legeringen zijn er in gekenmerkt, dat zij zowel de γ' als de γ'' -fasen bezitten. Tegelijk is ten gevolge van het feit, dat het nikkelgehalte beneden de 40 gew. % ligt, de legering gekenmerkt door een

lage neutronenabsorptie, terwijl er tegelijk een goede
zwelbestendigheid is onder bestraling.

Voor het afleiden van de geoptimaliseerde legering
van de uitvinding werden een aantal legeringen onderzocht,
5 waarvan de samenstellingen zijn opgegeven in onderstaande
tabel B.

- tabel B -

- tabel B -

Legering	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Hf	Si	Mn	Mg	Zr	Ti	Al	C	B	geïdentificeerd precipitaat
D32	bal.	37	12	-	4,0	-	-	-	-	0,03	2,8	0,8	0,03	0,010	' , n
D33	bal.	45	12	-	4,0	-	-	-	-	0,03	1,9	0,5	0,03	0,010	' , "
D66	bal.	45	12	3,0	-	-	0,5	-	-	0,05	2,5	2,5	0,03	0,005	'
D31-M-5	bal.	37	12	-	3,0	0,03	0,5	-	-	0,03	1,9	1,9	0,03	0,01	'
D31-M-6	bal.	37	12	-	3,0	-	0,5	-	-	0,05	2,5	2,5	0,03	0,005	'
D31-M-7	bal.	37	12	2,0	4,0	-	0,5	-	-	0,05	0,8	0,6	0,03	0,005	'
D31-M-8	bal.	37	12	4,5	4,0	-	0,5	-	-	0,05	0,8	0,6	0,03	0,005	'
D31-M-9	bal.	37	15	3,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	-	1,0	0,4	0,04	0,005	'
D31-M-10	bal.	45	12	-	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	0,8	0,03	0,005	'
D31-M-11	bal.	45	12	-	4,0	-	0,05	0,2	0,02	0,05	1,8	1,0	0,03	0,005	'
D31-M-12	bal.	45	12	-	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	1,2	0,03	0,005	'
D31-M-13	bal.	45	12	2,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	0,8	0,03	0,005	'
D31-M-14	bal.	45	12	2,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,005	1,8	1,0	0,03	0,005	'
D68	bal.	45	12	-	3,6	-	0,35	0,2	0,01	0,05	1,7	0,3	0,03	0,005	' , "
D68-B1	bal.	45	12	-	3,0	-	0,3	0,2	-	0,5	1,75	0,3	0,03	0,005	' , "
D68-B2 (C-1)	bal.	37	12	-	2,9	-	0,3	0,2	0,05	0,05	1,75	0,3	0,03	0,005	"
D68-C4	bal.	34	12	-	2,9	-	0,5	0,2	-	0,05	1,75	0,3	0,03	0,005	"

De legeringen waren verouderd in het tijdsgebied van 16-24 uur bij ongeveer 760°C.

Uit een onderzoek van tabel B valt te zien, dat de meeste legeringen (bijv. de legeringen D31-M-5 tot 5 D31-M-9), die minder dan 40 % nikkel bevatten, de γ'' -fase niet bevatten, tenzij het aluminiumgehalte minder is dan 0,6 gew. %. Verder moet het nikkelgehalte groter zijn dan 33 tot 35 %, teneinde de γ'' -fase te bevatten.

Breukbelastingsproeven bevestigen, dat bij een 10 100 uur durende breukbelastingsproef van legering D68-B2 bij 650°C ongeveer 586 Mpa bedraagt, hetgeen ongeveer hetzelfde is, wat wordt gemeten voor de legering D68. Verder heeft legering D68-B2 bij benadering een 10 % lagere neutronenabsorptiedwarsdoorsnede dan legering D68, hetgeen 15 een aanzienlijke besparing betekent voor splijtstof-bekledingstoepassingen.

Zoals eerder was opgemerkt, is het lagere nikkel-gehalte samen met de aanwezigheid van het γ'' -precipitaat effectief voor het verkrijgen van een verbeterde ductiliteit. 20 Deze ductiliteit is het meest kritisch in de bedrijfsvoering na bestraling, en daardoor is elke verbetering in de buigings-ductiliteit in hoge mate effectief om dergelijke materialen bij uitstek geschikt te maken voor toepassing in snelle kweekreactoren.

25 Teneinde dit verschijnsel te demonsteren, werden de hierna opgegeven legeringen, waarvan de chemische samenstelling en de fase-identificatie is opgegeven in tabel B, bestraald door een flux van $6,9 \times 10^{22}$ neutronen per cm^2 bij een temperatuur van $593^\circ \pm 25^\circ\text{C}$, en vervolgens 30 beproefd bij 730°C. De schijftest, waaraan de hierna gespecificeerde legeringen werden onderworpen, is een speciaal ontworpen ductiliteitsproef, waarbij een tandorgaan (indenter) wordt gedrukt door een schijf op een doorn. Deze proef is in correlatie gebracht met trekproeven en 35 is gebleken identieke resultaten te geven als bulktrekproeven. Deze methode wordt gebruikt voor het reactor-testen van specima, aangezien het het gebruik mogelijk maakt van monsters van een gereduceerde omvang en configuratie teneinde de gegevens te verkrijgen. De schijven, die normaliter 40 worden getest, zijn 3 mm in diameter bij een dikte van

ongeveer 2,12/u. De proef is alleen nauwkeurig in het gebied van lage ductiliteit, waar er minder is dan 2 % ductiliteit, aangezien het ontwikkelingswerk nog niet geheel voltooid is bij materialen, die hogere ductiliteiten vertonen. Genoemde proef wordt gebruikt door de meeste reactorfabrikanten en is compatibel met van overheidswege gegeven testvereisten.

	<u>Legeringssamenstelling</u>	<u>Buigductiliteit (%)</u>
	D68-B1	0,2
10	D68-C1	0,8

Zoals opgemerkt vereist toepassing van het materiaal in een nucleaire omgeving, dat het materiaal indien blootgesteld aan bestraling bij normale fluxen, een gering zwellen moet vertonen van de samenstelling. Teneinde dit belangrijke aspect bij de uitvinding te demonsteren, wordt verwezen naar de volgende tabel, waarin legering D68-B2 werd bestraald door blootstelling aan de nominale fluxen zoals aangegeven. Ter vergelijking bevat de tabel eveneens gegevens van de zwelbestendigheid van AISI type 316 onder gelijke omstandigheden.

<u>Zwelpercentage ($6,9 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$)</u>			
	<u>Temperatuur</u>	<u>25 % koud vervormd</u>	<u>20 % koud vervormd</u>
	<u>°C</u>	<u>D68-B2</u>	<u>AISI 316</u>
25	427	-0,87	+0,17
	482	-1,19	+0,79
	510	-1,10	+1,9
	538	-0,92	+2,47
	593	-0,65	+3,20
30	649	-0,92	+0,5

Uit het bovenstaande blijkt, dat legering D68-B2 nog steeds verdicht, terwijl AISI type 316 reeds ruim gelegen is in het holtenzwelgebied ongeacht de gebruikte temperaturen. Deze gegevens maken het duidelijk, dat de legeringen volgens de uitvinding in het bijzonder geschikt zijn voor toepassing in bijv. een snelle kweekreactor.

- C o n c l u s i e s -

1. IJzer-nikkel-chroomlegering, die verouderingsharding vertoont, m e t h e t k e n m e r k, dat de legering γ' of γ' en γ'' -fasen aanwezig heeft, en in wezen bestaat uit ongeveer 33-39,5 % nikkel, 7,5-16 % chroom,
5 1,5-4 % niobium, 0,1-1 % silicium, 0,01-0,8 % zirkonium, 1-3 % titanium, 0,2-0,6 % aluminium, en de rest in hoofdzaak ijzer.
2. Legering volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de legering bovendien 0,02-0,1 % koolstof,
10 0,002-0,015 % borium, 0,05-0,4 % mangaan, en tot 0,010 % magnesium bevat.
3. Legering volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de legering in hoofdzaak bestaat uit ongeveer 37 % nikkel, ongeveer 12 % chroom, ongeveer 2,9 %
15 niobium, ongeveer 0,2 % silicium, ongeveer 0,5 % zirkonium, ongeveer 1,75 % titanium, ongeveer 0,3 % aluminium, en de rest in hoofdzaak ijzer.
