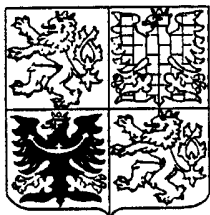


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 12.01.93
(32) 17.01.92
(31) 92/9200486
(33) FR
(40) 15.09.93

(21) 21-93

(13) A3

5(51)

G 21 G 4/04

(71) FRAMATOME Société Anonyme, Courbevoie, FR;
COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES Société Anonyme, Velizy Villacoublay, FR;
ZIRCOTUBE Société en nom collectif, Courbevoie, FR;

(72) Mardon Jean Paul, Caluire, FR;
Senevat Jean, St. Brevin les Pins, FR;

(54) Jaderný palivový článek a způsob jeho výroby

(57) Jaderný palivový článek obsahuje palivové tablety uzavřené v pouzdře, které má vnitřní vrstvu ze Zircaloy 4 a vnější vrstvu ze slitiny na bázi zirkonia. Vnější vrstva obsahuje kromě zirkonia a nevyhnutelných nečistot: od 0,35 do 0,65 % hmot. cínu - od 0,8 do 0,25 % hmot. železa - od 0,07 až 0,13 % hmot. chromu a od 0,19 až 0,23 % hmot. kyslíku, přičemž součet obsahu železa, chromu a cínu je nižší než 1,03 % hmotnostních. V jedné variantě vnější vrstva obsahuje 0,80 až 1,20 % hmotnostních niobia, přičemž obsah kyslíku se pohybuje mezi 0,10 a 0,16 % hmotnostních. Tloušťka vnější vrstvy je mezi 10 a 25 % celkové tloušťky pouzdra.

Jaderný palivový článek a způsob výroby ochranného obalu
~~tohoto článku.~~

Oblast techniky

Vynález se týká palivových článků určených k včle-
 nění do palivových sestav pro jaderný reaktor chlazený
 a moderovaný vodou, zejména do sestav pro reaktor s tla-
 kovou vodou.

Dosavadní stav techniky

Tyto reaktory jsou konstruovány pomocí palivových
 tablet uzavřených v ochranném obalu s malou absorpcí ne-
 utronů. Pouzdro musí splňovat četné podmínky, z nichž
 řada je obtížně sladitelná. Musí uchovat svou těsnost
 a své mechanické vlastnosti při hoření za vysoké teploty
 a vykazovat jen malé tečení. Musí odolávat korozi ve
 vodném prostředí, které je obklopuje. Vzájemné působení
 mezi pouzdem a jeho obsahem musí být sníženo.

Doposud se používala zejména pouzdra slitinová na
 bázi zirkonia, tak zvaný "Zircaloy 4", který obsahoval:

- 1,20 až 1,70% cínu,
- 0,18 až 0,24% železa,
- 0,07 až 0,13% chromu,

celkový obsah železa a chromu se pohyboval mezi 0,28
 a 0,37%.

Normy, vztahující se na "Zircaloy 4", určené rovněž
 doporučením UNSR 60804, omezují obsah jiných prvků než
 je zirkonium a prvků výše uvedených s výjimkou kyslíku.

pro který je pouze zmíněno, že obsah musí být určen případ od případu. Obsah kyslíku v "Zircaloy 4" obvykle nepřekračuje 0,12% a je obecně velmi nízký.

Jestliže se mechanická odolnost pouzder ze "Zircaloy 4" ukázala být vyhovující, lze naopak konstatovat, že jeho koroze ve vodním prostředí za vysoké teploty snížila poněkud přípustnou dobu udrby reaktoru. Pro odstranění této nevýhody bylo již navrženo použití pouzder tak zvaných "duplex" nebo "triplex", viz FR-A-1537960; EP-A-212351; US-A-4649023, která obsahují alespoň jednu vnitřní vrstvu ze "Zircaloy 4", nebo z podobné slitiny a jednu vrstvu vnější, zřetelně slabší, než je vrstva vnitřní, ze slitiny na bázi zirconia, lépe odolávající korozi než "Zircaloy 4".

Byla zejména navržena pouzdra, obsahující vnitřní vrstvu ze "Zircaloy 4" a vnější vrstvu ze slitiny na bázi zirconia o sníženém nebo nulovém obsahu cínu, ale obsahující doplňkové prvky, které zlepšují odolnost proti korozi, jako je niobium, vanadium a nikl.

Již dlouho je rovněž známo, např. z US PAT. č. 4717534, že slitiny Zr-Nb až asi do 2,5% niobia mají dobrou odolnost proti korozi ve vodním prostředí při vysoké teplotě.

Složení základní slitiny tvořící vnější vrstvu musí být takové, aby pouzdro bylo vyrobitelné válcováním nebo protlačováním, se zvýšenou mírou prokování při každé etapě výroby. Navíc nesmí přítomnost vnější vrstvy značně zhoršit mechanické vlastnosti pouzdra, uvažovaného

ve svém celku. Jenže při prvním přiblížení jsou mechanické vlastnosti pouzdra sumou vlastností obou vrstev, vyvážených faktorem, který představuje část celkové tloušťky, odpovídající každé vrstvě. A je dobře známo, že obvyklé slitiny zirkonium-niobium, mající velmi malý obsah kyslíku, mají mnohem horší mechanické vlastnosti, než slitiny ze "Zircaloy 4".

Vynález má za cíl vyřešit pouzdro pro jaderné palivové tyče, kde pouzdro obsahuje alespoň jednu vnitřní vrstvu ze "Zircaloy 4" a jednu vnější vrstvu, slabší než je vnitřní vrstva, které odpovídá lépe než doposud známá pouzdra požadavkům praxe, zejména tím, že má znatelně zvýšenou odolnost proti korozi v okolním vodním prostředí a zcela zachovává své mechanické vlastnosti úplně porovnatelné s vlastnostmi celistvého pouzdra ze "Zircaloy 4".

Podstata vynálezu

Vynález řeší jadernou palivovou tyč, jejíž pouzdro obsahuje alespoň jednu vnitřní část ze "Zircaloy 4" a jednu část vnější ze slitiny na bázi zirconia, obsahující váhově kromě zirconia a nevyhnutelných nečistot:

- (a)
- od 0,35 do 0,65% cínu
 - od 0,13 do 0,25% železa
 - 0,07 až 0,13% chromu a
 - 0,19 až 0,23% kyslíku, přičemž součet obsahu železa, chromu, cínu a kyslíku je nižší než 1,26%,
 - až do 200 ppm křemíku,

(b) - a/nebo 0,80 až 1,20% niobia, přičemž obsah kyslíku se pohybuje mezi 0,10 a 0,16% váhových a tloušťka vnější vrstvy je mezi 10 a 25% celkové tloušťky pouzdra.

V jednom příkladu provedení obsah kyslíku, chromu nebo niobia od 0 do 0,05% je nahrazen ekvivalentním obsahem vanadia.

V případě, že vnější vrstva obsahuje cín a nemá měřitelný obsah niobia, obsah kyslíku, mnohem vyšší než v obvyklých slitinách typu "Zircaloy 2, 3 a 4", umožňuje získat mechanické vlastnosti, které se blíží mechanickým vlastnostem "Zircaloy 4" za podmínky, že je pouzdro v uvolněném stavu.

V případě vnější vrstvy, jejíž jediný přídavný kov (s výjimkou nevyhnutelných nečistot) je niobium, slitina v uvolněném stavu, zvláště silně naplněná kyslíkem, vykazuje velice průměrnou (nedostatečnou) odolnost proti tepelnému tečení: tato nevýhoda je odstraněna tím, že se současně udržuje slitina dopovaná kyslíkem a současně se pouzdro podrobuje konečnému tepelnému zpracování rekrystalizace.

Vynález rovněž řeší způsob výroby pouzdra využitelného v palivové tyči výše popsaného typu.

Aby se získala duplexní trubka pro palivovou tyč podle vynálezu, vyrobí se kompozitní polotovár, obsahující vnitřní část ze "Zircaloy 4", zejména mající obsah cínu v nižších hodnotách normy; a vnější vrstvu ze slitiny zirkonium-niobium-kyslík nebo ze slitiny na bázi zirconia obsahující cín, železo, chrom a kyslík. Spojení

týchto dvou polotovarů se získa svařením na koncích.

Polotovary takto získané pro oba typy slitin jsou protlačovány za tepla, zpravidla při 650°C. Právě během této operace společného protlačování se uskuteční metalurgické spojení mezi oběma zirkoniovými slitinami. Takto získané vrstvy duplexní trubky jsou dále upraveny sledem termomechanických cyklů a výsledkem jsou ukončené duplexní trubky. Rozměry ukončených duplexních trubek jsou většinou od 9,50 mm vnějšího průměru a 0,625 mm tloušťky nebo 10,75 a 0,725 mm s vnější vrstvou ze slitiny na bázi zirconia, obsahující niobium a kyslík (nebo železo, chrom, cín, kyslík), jejichž tloušťka se pohybuje přibližně mezi 80 μm a 140 μm.

Rozsah úprav, uplatněných zejména válcováním za studena poutnickým krokem je stejný pro obě sledované slitiny pro všechny kroky v poměru stupně uběru průřezu a faktoru Q (poměr mezi změnami tloušťky a změnami průměru), zejména se zvýšeným stupněm deformace. Transformace se obejde bez obtíží, ani vady typu trhlinek se nevytváří. Zato prostřední rekrytalizační žíhání a konečné žíhání jsou přizpůsobeny každé z obou slitin.

Pro slitinu zirkonium, cín, železo, chrom, kyslík jsou prostřední rekrytalizační žíhání prováděna mezi 700°C a 750°C; v případě pěti operací jsou dvě první žíhání prováděna s výhodou asi při 735°C a tři poslední asi při 700°C, kdežto finální žíhání je prováděno okolo 485°C.

Pokud se týká slitiny zirconia, niobia, kyslíku,

prostřední rekrytalizační žhání mezi operacemi válcování jsou provedeny nejdříve při $530^{\circ}\text{C} + 15^{\circ}\text{C}$, aby se zabránilo korozi v průběhu odpovídajících fází valcování; tři další, mohou být při $700^{\circ}\text{C} + 15^{\circ}\text{C}$, aby Zircaloy 4 měl v reaktoru dobrou odolnost. Finální žhání je prováděno při asi 580°C .

Rozsahy termo-mechanické transformace určené pro obě slitiny vedou na ukončené duplexní trubce k řezání a rozdělování optimálních intermetalických sraženin hlavně proti běžné korozi a sice jemná sraženina (průměr sraženin běžně 50 nm) a homogenní pro slitinu zirkonia, niobia, kyslíku a homogenní sraženina a dostatečné velikosti (průměr největších intermetalických částic do $0,18\text{ }\mu\text{m}$) pro slitinu zirkonia, cínu, železa, chromu, kyslíku.

Nyní uvedeme několik výsledků pokusů, které dokazují výhodnost složení poudr podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

1. příklad: Složení obsahující cín, o nízkém obsahu cínu a zvýšeném obsahu kyslíku.

Pokusy byly nejdříve provedeny pro určení následků snížení obsahu cínu vzhledem k obsahu, který se vyskytuje v klasickém "Zircaloy 4", mající obsah kyslíku od 0,12% a slitin vnější vrstvy o malém obsahu cínu pro snížení koroze ve vodním prostředí při vysoké teplotě.

Nejdůležitější odchylky mají vliv na odpor tepelného tečení v podmínkách typických pro reaktor při 400°C

v průběhu 24 hodin pod tlakem 130 MPa.

Průměrová deformace byla tedy následující:

- slitina A : (Zircaloy 4 do 1,5% cínu a 0,12% kyslíku: 1,3%
- slitina B : (Zircaloy 4 do 1,3% cínu a 0,12% kyslíku: 1,5%
- slitina C : (slitina do 0,5% pouze cín a 0,12% kyslík): 3,6%
- slitina D : (slitina do 0,5% cín a 0,19 až 0,2% kyslík): 1,7 až 1,8%

Tyto výsledky byly získány se slitinou v uvolněném stavu: je vidět, že podstatné zvýšení obsahu kyslíku umožňuje získat. - u slitiny o velmi nízkém obsahu cínu - odpor proti tepelnému tečení a to při hoření téměř totožném jako u Zircaloy 4. Najdou se tedy hodnoty tečení, vyhovující požadavkům koncepce palivové tyče. Navíc pokusy s tečením v podmínkách typických pro jádra APRP ukazují, zvláště pro určité teploty (nad oblastí alfa, oblastmi $\alpha + \beta$ a β) že chování tečení při vysoké teplotě slitiny D dopované O₂ je porovnatelné a lepší, než chování Zircaloy 4 A a B na hranici okamžiku přetržení a tažnosti.

Pokusy měření meze pružnosti v tahu a v prasknutí, vždy při teplotě okolí, ukázaly rovněž velmi jasné snížení vzhledem ke standardnímu Zircaloy 4 v případě snížení obsahu cínu až do 0,5% , s vyloučením zvýšení obsahu kyslíku: ukázaly, že se prakticky znovu našla tataž mez pružnosti jako v případě Zircaloy 4 do 1,5% cínu.

pokud uvolněná slitina obsahuje 0,19 až 0,20% kyslíku.

Tyto příznivé výsledky byly získány v případě uvolněné slitiny: naopak, v případě rekrytalizované slitiny existuje zhoršení odolnosti při tepelném tečení, vybuze-
ném snížením obsahu cinu, dokonce i pro zvýšený obsah kyslíku.

A přece může být v některých případech pro zajištění stability v reaktoru a udělení dobrých antikorozivních vlastností vnitřní vrstvě dána přednost rekrytalizovat celek rozsahu pomocí konečné tepelné úpravy. Tato úprava může tedy být provedena při $580^{\circ}\text{C} + 25^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2: Složení obsahující rovněž křemík

Obsah křemíku, jdoucí až do 200 ppm může být přidán pro zlepšení odolnosti proti obecné korozi, tedy když nebude mít dopad zejména na zrnitou korozi (s kterou se setkáváme nejvíce v reaktorech s vroucí vodou.)

Příklad 3. Složení obsahující niobium o nízkém obsahu niobia a o proměnném obsahu kyslíku

V případě, že vnější vrstva obsahuje cín a nemá měřitelný obsah niobia, obsah kyslíku, mnohem vyšší než v slitinách obvyklého typu Zircaloy 2, 3 a 4, umožňuje získat mechanické vlastnosti, blízké se mechanickým vlastnostem Zircaloy 4, zejména když je pouzdro v uvolněném stavu.

V případě vnější vrstvy jejíž jediný přídavný kov je niobium (kromě nevyhnutelných nečistot), slitina

v uvolněném stavu zvláště silně naplněná kyslíkem, vykazuje odolnost proti tepelnému tečení velice průměrnou. Tato nevýhoda je odstraněna udržováním slitiny dopované kyslíkem a současně podrobováním pouzdra konečné tepelné úpravě rekrytalizace. Navíc pro tuto slitinu ZrNb rekrytalizace a přidání kyslíku umožní rovněž zlepšit významně odolnost proti korozi, působením přítomnosti jódu zvýšit hranici odolnosti proti únavě, zesílit obvyklé mechanické vlastnosti a znovu najít odolnost v APRP (nehoda vinou ztráty primárního chladiva) tak dobrou jako je odolnost Zircaloy 4 v rekrytalizovaném stavu.

Příklad 4: Porovnání mezi slitinami Zircaloy 4 a slitinami obsahujícími niobium

Stejně porovnání, jako výše popsané, bylo provedeno mezi jednou částí slitin A a B a slitinami s niobiem E a F:

- slitina E : 1% niobia a 0,08 až 0,10% kyslíku
- slitina F : 1% niobia a 0,125% kyslíku

slitiny s pouze 1% niobia zejména silně naplněné kyslíkem, vykazují v uvolněném stavu příliš nevýhodné mechanické vlastnosti, zejména tečení, než aby se mohlo uvažovat o jejich využití.

Naopak pokusy uskutečněné na slitinách ve stavu metalurgicky rekrytalizovaném, učinily zajímavý objev v případě slitiny F dopované kyslíkem.

Byly totiž získány následující výsledky pro tepelné

tečení při 400°C během 240 hodin pod tlakem 130 MPa:

- slitina A rekrystalizovaná : 0,5 až 0,6%
- slitina B rekrystalizovaná : 1%
- slitina E rekrystalizovaná : 0,60%
- slitina F rekrystalizovaná : 0,25 až 0,30%

Kromé toho se měřením meze pružnosti objevilo, že zhoršení vlastností, když se pominou slitiny A nebo B až slitina E, je téměř zcela vyrovnáno slitinou F.

Nyní uvedeme výsledky porovnání mezi celistvým pouzdrem ze slitiny A nebo B, tj. ze Zircaloy 4 a duplexovým pouzdrem, majícím jednu vnitřní vrstvu, která představuje 80% tloušťky a vnější vrstvu, představující 20% tloušťky, přičemž je vnitřní vrstva u slitiny A nebo B a vnější vrstva u slitiny C, D nebo F.

Výsledky získané pro rekrystalizovaný stav jsou tedy následující:

Při tepelném tečení při 400°C, pod tlakem 130 MPa po dobu 240 hodin, byly typické průměrové deformace:

- slitina celistvá A : 0,30 - 0,40%
- slitina celistvá B : 1%
- duplex B/C : 1,3 - 1,45%
- duplex B/D : 1,1 - 1,25%
- duplex A/F : 0,75 - 0,85%

Meze pružnosti $R_{p0.2}$ v přetržení při 400°C jsou:

- slitina celistvá A : 215 MPa
- slitina celistvá B : 182 MPa
- duplex B/C : 176 MPa
- duplex B/D : 194 MPa

- duplex A/F : 187 MPa

Analýza těchto výsledků ukazuje, že

a) dopování kyslíkem slitiny typu D, která vytváří vnější vrstvu duplexní trubky B/D umožňuje:

- zlepšit odolnost proti tepelnému tečení a mechanické vlastnosti ve srovnání s duplexem B/C slabě legovaným kyslíkem;

- přivádět tyto vlastnosti na stejnou úroveň jako jsou vlastnosti získané pro celistvou slitinu B.

b) zvýšený obsah kyslíku ve slitině F duplexu A/F:

- vede k zesílení odolnosti proti tečení a ke zlepšeným mechanickým vlastnostem

- umožňuje najít podobné vlastnosti, lepší než jsou vlastnosti celistvé slitiny B.

Navíc výběr rekrystalizovaného stavu kombinovaného obohacením kyslíkem pro duplex B/D a A/F, umožní rovněž zlepšit odolnost proti korozi působením přítomnosti jodu a vývoj při hoření a získat radiálnější strukturu rovin fáze krystalické mříže.

Obecně řečeno, obohacení kyslíkem zlepši mechanickou odolnost a zvláště elektrickou mez. Rekrystalizace vnitřní vrstvy, pokud je vyvolána konečným zpracováním, zlepši odolnost proti korozi působením jodu, který vzniká z paliva. Rekrystalizace celku, pokud ji vyvolá konečné zpracování, zlepši v horku celkovou odolnost pouzdra proti tečení.

007868	24. II. 93	0 RAD PRČKA 2 DVEH VIASTIN C1 VI	12 PRČ.
--------	------------	--	------------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Palivová tyč pro jaderný reaktor chlazený a moderovaný vodou, obsahující palivové tablety uzavřené v pouzdře, vyznačující se tím, že má jednu vnitřní vrstvu ze slitiny na bázi zirkonia, obsahující

- 1,20 až 1,70% cinu,
- 0,18 až 0,24% železa,
- 0,07 až 0,13% chromu,

příčemž celkový obsah železa a chromu se pohybuje mezi 0,28 a 0,37% a má jednu vnější vrstvu ze slitiny na bázi zirkonia obsahující kromě zirkonia a nevyhnutelných nečistot:

- (a) - od 0,35 do 0,65% vahových cinu
- od 0,8 do 0,25% železa
- od 0,07 do 0,13% chromu a
- 0,19 až 0,23% vahových kyslíku, přičemž součet obsahu železa, chromu, cinu a kyslíku je nižší než 1,26% vahových,
- (b) a/nebo 0,80 až 1,20% vah. niobia, přičemž obsah kyslíku se pohybuje mezi 0,10 a 0,16% vahových a tloušťka vnější vrstvy je ve všech případech mezi 10 a 25% celkové tloušťky pouzdra.

2. Palivová tyč podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že externí vrstva nemá měřitelný obsah niobia a tím, že pouzdro je ve stavu metalurgického uvolnění.
3. Palivová tyč podle nároku 1, v níž jedinou kovovou přísadou vnější vrstvy je niobium v y z n a č u j í c í s e t í m , že pouzdro je rekrystalizováno.
4. Palivová tyč podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že externí vrstva nemá upřesněný obsah niobia, ale obsahuje křemík o obsahu nepřekračujícím 200 ppm a že pouzdro je v metalurgickém uvolněném stavu pro zvýšení meze pružnosti.
5. Palivová tyč podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah železa, chromu nebo niobia od 0 do 0,05% je nahrazen ekvivalentním obsahem vanadia.
6. Způsob výroby poudra palivové tyče podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vyrobí složený polotovár, obsahující vnitřní část ze Zircaloy 4 a vnější vrstvu, tvořenou ze slitiny obsahující cín, železo, chrom a kyslík tak, že se spojí obě části svařením na koncích, pak se polotovár protlačuje asi při 650°C, načež se takto získaný polotovár du-

plexní trubky transformuje následnými termodynamickými cykly a nakonec se provede konečná etapa žihání.

7. Způsob výroby podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dokončovací žihání se provádí kolem teploty 485°C.
8. Způsob výroby podle nároku 6 nebo 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že cykly obsahují následná žihání při teplotách asi 735°C a 700°C.
9. Palivová tyč podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dokončovací žihání se provádí při teplotě 580°C + 25°C, čímž se vyvolá rekrytalizace vnitřní a vnější vrstvy.
9. Způsob výroby pozdra palivové tyče podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vyrobí složený polotovar, obsahující vnitřní část ze Zircaloy 4 a vnější vrstvu, tvořenou ze slitiny zirkonium-niobium-kyslík svařením obou částí na koncích, pak se polotovar protlačuje asi při 650°C, načež se takto získaný polotovar duplexní trubky transformuje následnými termometalurgickými cykly, zahrnujícími prostřední rekrytalizační žihání mezi bloky válcování a nakonec se provede dokončovací etapa rekrytalizace.

11. Způsob výroby podle nároku 10. v y z n a č u j í c í
s e t í m , že konečné rekrytalizační žihání se
provádí okolo teploty 580°C.

12. Způsob výroby podle nároku 10 nebo 11. v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že prostřední rekrysta-
lizační žihání jsou prováděna tak, že první jsou při
teplotě asi 580°C a poslední jsou při teplotě asi
700°C.