



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯

⑯ Numéro de publication:

**0 246 986**  
**B1**

⑰

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Date de publication du fascicule du brevet:  
**23.11.89**

⑯ Int. Cl.4: **C22F 1/18**

⑯ Numéro de dépôt: **87420129.6**

⑯ Date de dépôt: **18.05.87**

⑮ Procédé de fabrication d'un feuillard en zircaloy 2 ou zircaloy 4 partiellement recristallisé et feuillard obtenu.

⑯ Priorité: **21.05.86 FR 8607760**

⑯ Titulaire: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium,  
Tour Manhattan - La Défense 2 6, Place de l'Iris,  
F-92400 Courbevoie(FR)**

⑯ Date de publication de la demande:  
**25.11.87 Bulletin 87/48**

⑯ Inventeur: **Bunel, Gérard, Cezus Ambenay,  
F-27250 Rugles(FR)**

⑯ Mention de la délivrance du brevet:  
**23.11.89 Bulletin 89/47**

⑯ Inventeur: **Charquet, Daniel, 31 rue Félix Chautemps,  
F-73200 Albertville(FR)**  
Inventeur: **Dombre, Max, 2 route du Moulin à Papier,  
F-27250 Rugles(FR)**

⑯ Etats contractants désignés:  
**BE DE ES SE**

⑯ Mandataire: **Pascaud, Claude et al, PECHINEY 28, rue de  
Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 3(FR)**

⑯ Documents cités:  
**FR-A-2 307 884  
FR-A-2 509 510  
FR-A-2 540 140  
US-A-3 865 635**

**EP 0 246 986 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un feuillard en alliage de zirconium pour usage nucléaire "Zircaloy 2" (spécification ASTM B52, grades R 60802 et R 60812) ou "Zircaloy 4" (même spécification, grades R 60804 et R 60814), aboutissant pour ce feuillard à un état "restauré" correspondant à un compromis de résistance mécanique et de ductilité. Par état "restauré", on désigne ici un état traité thermiquement sans qu'il y ait recristallisation complète comme dans un état recuit, dans lequel les contraintes dues à l'écrasement sont en partie au moins relâchées. La présente invention concerne aussi le feuillard obtenu.

## EXPOSE DU PROBLEME

Pour la fabrication de grilles d'espacement utilisées dans les éléments combustibles nucléaires, on souhaite disposer de feuillard en Zircaloy 2 ou 4, d'épaisseur typiquement comprise entre 0,3 et 0,9 mm, ayant à la fois : une bonne limite élastique à la température d'utilisation, et une bonne ductilité à la température ambiante (20°C) repérée par l'allongement réparti dans le sens long et aussi dans le sens travers du feuillard- de façon à bien se comporter vis-à-vis des conformations de cette fabrication de grilles. L'"allongement réparti" est l'allongement maximal d'une éprouvette lors d'un essai de traction, avant début de la striction.

Les caractéristiques ainsi recherchées pour ce feuillard sont typiquement :

$E_{0,2} \geq 250 \text{ MPa}$

A% réparti sens long  $\geq 4$  et si possible  $\geq 5$

A% réparti sens travers  $\geq 4$  et si possible  $\geq 5$ .

De façon plus précise, on a cherché à obtenir un feuillard possédant ces caractéristiques en lui appliquant après laminage un traitement thermique final de courte durée, par exemple au défilé, et soit à l'air, soit sous atmosphère protectrice, suivi éventuellement d'un traitement de surface.

## EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne un feuillard en Zircaloy 2 ou Zircaloy 4, ayant typiquement :

- une teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm,
- et une teneur en carbone de préférence comprise entre 50 et 160 ppm.

Ce feuillard est dans un état "restauré" partiellement recuit et plus précisément partiellement recristallisé, répondant aux caractéristiques mécaniques indiquées dans l'"exposé du problème". Le procédé de fabrication de ce feuillard comporte comme il est connu le corroyage à chaud d'un lingot en ébauche, puis le laminage à froid (température du métal laminé habituellement comprise entre 10 et 50°C) de cette ébauche en feuillard avec plusieurs recuits intermédiaires, puis un traitement thermique final du feuillard et éventuellement ensuite un traitement de surface. De façon particulière, le procédé de l'invention est caractérisé par l'ensemble des mesures

suivantes :

- 5 a) pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuillard un traitement de 0,5 min à 10 min entre 650 et 750°C;
- 10 b) on effectue sur le feuillard après le dernier laminage, un traitement thermique final de 1,5 à 7 min entre 590 et 630°C;
- 15 c) on lamine le feuillard avec les taux de déformation suivants entre recuits un traitement thermique consécutifs :
- c1/avant l'avant-dernier recuit intermédiaire : 20 à 55 %
- c2/entre les deux derniers recuits intermédiaires : 30 à 55%;
- c3/entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final : 30 à 55 %.

Les taux de déformation (%) correspondant à chaque laminage ou séquence de laminage sont calculés selon la formule :

$$(1 - \text{épaisseur finale}/\text{épaisseur initiale}) \times 100.$$

Les taux de déformation intermédiaires et les conditions de recuits intermédiaires sont choisis de telle sorte que, après chacun de ces recuits intermédiaires, on obtienne un état juste recristallisé, tout en évitant un grossissement du grain, ce qui permet d'obtenir un grain équiaxe extrêmement fin par recuit. Le taux de déformation et les conditions de traitement thermique final sont eux-mêmes choisis, et ce sont là des points particulièrement importants, de façon que ce traitement entraîne une recristallisation partielle du feuillard. Micrographiquement le feuillard comporte alors des grains très fins obtenus par le dernier recuit intermédiaire et allongés par le dernier laminage, grains qui ont souvent une longueur comprise entre 10 et 20 microns. Les examens au microscope électronique montrent que dans ces grains allongés il y a localement des sous-grains de quelques microns de diamètre qui sont entièrement recristallisés, alors que la matrice environnante est restée écrasée. Les sous-grains entièrement recristallisés représentent un volume compris entre 20 et 40 % du total.

Les caractéristiques mécaniques recherchées sont obtenues en même temps que cette structure particulièrement fine, permettant d'avoir un très bel état de surface après conformation.

De façon à obtenir avec une très bonne régularité la structure et les caractéristiques mécaniques recherchées, et à pouvoir les améliorer encore de façon fiable, on effectue de préférence le traitement thermique final au défilé entre 600 et 625°C, la vitesse constante du feuillard assurant un maintien de 2 à 5 min à la température de traitement. Et, de préférence encore, indépendamment de, ou en combinaison avec la mesure précédente, on lamine le feuillard entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final avec un taux de déformation de 35 à 45%.

Comme on l'a vu plus haut, les déformations et les deux recuits intermédiaires précédents interviennent également dans l'obtention et dans l'amélioration du compromis surprenant de caractéristiques du feuillard de l'invention. L'ajustement de ces re-

cuits intermédiaires est alors particulièrement souhaitable (obtention d'états juste recristallisés à 100 %), et on préfère resserrer les conditions de durée et de température de ces deux derniers recuits intermédiaires : chacun comportant alors pour le feuillard un séjour de 1 à 3 min entre 680 et 720°C, qu'il s'agisse du cas général ou du procédé déjà amélioré au niveau du traitement thermique final ou du taux de déformation final. Un optimum consiste à faire les deux derniers recuits intermédiaires aussi bien que le traitement thermique final au défilé à vitesse constante, chacun de ces deux recuits intermédiaires étant alors de préférence effectué entre 680 et 720°C avec une vitesse de défilement assurant un maintien de 1 à 3 min à la température de traitement.

Le traitement thermique final est ainsi de préférence effectué au défilé, sous atmosphère protectrice ou éventuellement à l'air, et il est alors suivi soit d'un décapage, soit d'un léger avivage de surface lui-même suivi d'un décapage.

Lorsque le traitement thermique est fait au défilé, ou dans un four à passage, sous atmosphère protectrice à base d'argon ou d'hélium ou encore d'azote ou d'un mélange argon + hélium ou argon + azote, le gaz protecteur est de préférence en légère surpression dans la chambre de chauffe, et à la sortie de cette chambre de chauffe, le feuillard pénètre dans un sas ou dans une chambre de refroidissement où il est refroidi en-dessous de 300°C par soufflage de gaz inerte froid.

L'invention a aussi pour objet le feuillard de l'invention qui, avec sa composition et ses caractéristiques mécaniques particulières, se distingue notamment des feuilards précédemment connus par un grain particulièrement fin, ce grain étant en coupe travers plus fin que l'indice ASTM "11" avec un recristallisation partielle affectant 20 à 40 % du volume.

Les essais dont il est rendu compte ci-dessous permettront de mieux comprendre l'invention.

## ESSAIS EFFECTUÉS

### 1ère série d'essais (essais comparatifs)

Elle concerne au feuillard en Zircaloy 4 (composition nominale : Sn 1,5% - Fe 0,2% - Cr 0,1% - Zr le solde), provenant d'une coulée X de teneur en oxygène 1290 ppm et de teneur en carbone 90 ppm, laminé à épaisseur 0,44 mm. Le taux de déformation final était de 43 % et le traitement thermique final a été fait en statique sous vide comme il était alors habituel à 460°C pendant 24 h, les recuits intermédiaires étant eux-mêmes de 3 à 4 h à 650/700°C.

Les caractéristiques mécaniques mesurées étaient les suivantes :

. à la température ambiante, dans le sens travers : charge de rupture R = 550 à 570 MPa

E<sub>0,2</sub> = 510 à 530 MPa

A% = 17 à 21

A % réparti = 4 à 5.

. à la température ambiante dans le sens long :

A % réparti = 5 à 7

. à 315°C, dans le sens long :

E<sub>0,2</sub> = 300 à 320 MPa.

5 Les échantillons traités thermiquement présentent un grain recristallisé déformé dans le sens long, correspondant sur coupe travers à l'indice ASTM "10".

10 En microscopie électronique en transmission, ces échantillons montrent un degré de recristallisation très faible, compris entre 0,5 et 5 % du volume.

15 Ces conditions de fabrication ont l'inconvénient de comporter un traitement thermique final de longue durée et de donner pour les caractéristiques souhaitées des résultats assez dispersés.

### 2ème série d'essais (essais selon l'invention)

20 Elle concerne un feuillard en Zircaloy 4 selon l'invention provenant d'une coulée Y de teneur en oxygène 1360 ppm et de teneur en carbone 120 ppm, laminé à épaisseur 0,43 mm, la gamme de transformation étant la suivante :

25 1) Laminage à chaud jusqu'à épaisseur 6 mm.  
2) Recuit statique à plat : 3 à 4 h à 650/700°C.

3) LAF (laminage à froid) à 3,5 mm.

4) Recuit statique à plat : 3 à 4 h à 650/700°C.

30 5) LAF à 2,5 mm, soudage en bobine, puis LAF à 1,85 mm (taux de déformation depuis 3,5 mm : 47 %).

6) Recuit au défilé : 3 min à 700°C (1,5 m/mn)

7) LAF à 1,45 mm (22 %).

8) Recuit au défilé : 3 min à 700°C (1,5 m/mn).

9) LAF à 0,75 mm (48 %).

35 10) Recuit au défilé : 2 minutes et demie à 700°C (2 m/mn).

11) LAF à 0,43 mm (43 %).

12) Traitement thermique final au défilé sous argon, à 605°C, produisant un maintien de chaque portion du feuillard traité de 4 minutes à 605°C.

45 L'ajustement des taux de déformation successifs des étapes 7)- 9)- 11) résultait d'essais successifs, leurs niveaux ainsi que les conditions de traitement thermique suivant chacun des trois derniers laminages agissant en combinaison sur les caractéristiques mécaniques et la structure du feuillard obtenu.

50 Les traitements thermiques au défilé étaient effectués dans un four fonctionnant avec une atmosphère protectrice d'argon. La vitesse de défilement du feuillard était choisie de façon à obtenir le temps de séjour à température souhaité pour chaque portion du feuillard traitée. Chacun des trois recuits intermédiaires au défilé donne pour le feuillard, d'après les examens effectués au microscope électronique, un état juste recristallisé à grain très fin.

55 Les caractéristiques mécaniques mesurées sur le feuillard étaient :

. à l'ambiante, dans le sens travers :

charge de rupture R = 591 MPa

E<sub>0,2</sub> = 552 MPa

A% réparti travers = 4,6 %

. à 315°C, dans le sens long :

E<sub>0,2</sub> = 298 MPa.

La grosseur du grain fin recristallisé au dernier recuit intermédiaire mesurée sur coupe travers, est de "11" à "11,5" ASTM. La recristallisation finale, appréciée au microscope électronique, est très fine et affecte 20 à 40 % du volume.

On a en outre fait des examens de texture sur un échantillon de feuillard et obtenu des figures de pôles 002, sur lesquels on a mesuré les facteurs de Kearn :

$$f_N = 0,70$$

$$f_T = 0,21$$

$$f_L = 0,09.$$

La différence entre  $f_T$  et  $f_L$  montre que l'anisotropie reste relativement faible, ce qui est favorable pour le comportement en réacteur, les déformations des grilles y étant alors moins gênantes (moins de distorsions en service). Le feuillard obtenu réalise ainsi un bon compromis entre aptitude à l'emboutissage et isotropie de texture.

#### 3ème série d'essais (essais comparatifs)

Elle concerne un feuillard de la même coulée Y transformé de la même façon à l'exception du traitement thermique final (opération 12) qui a été effectué dans les conditions de la 1ère série d'essais : sous vide à 460°C pendant 24 h.

Les caractéristiques mécaniques mesurées étaient les suivantes :

. à la température ambiante, dans le sens travers : charge de rupture  $R = 608 \text{ MPa}$

$$E_{0,2} = 572 \text{ MPa}$$

A % réparti travers = 3,8 %

. à 315°C, dans le sens long :

$$E_{0,2} = 330 \text{ MPa}.$$

D'après des essais de conformation et correspondant à certaines de ses caractéristiques, ce feuillard est trop raide ( $E_{0,2}$  travers fort) et difficile à conformer (voir également A% réparti travers).

#### 4ème série d'essai (essais selon l'invention)

Elle concerne un feuillard de la même coulée Y, transformé selon le procédé de l'invention, selon les mêmes étapes 1) à 11) que le feuillard de la 2ème série d'essais et en faisant le traitement thermique final (opération 12) dans les conditions suivantes : Traitement au défilé sous argon à 620°C avec maintien d'environ 2,5 min à 620°C.

Les caractéristiques mécaniques mesurées étaient :

. à l'ambiente dans le sens travers :

charge de rupture = 573 MPa

$$E_{0,2} = 534 \text{ MPa}$$

A % réparti travers = 5,6 %

. à 315°C dans le sens long :

$$E_{0,2} = 285 \text{ MPa}.$$

La grosseur du grain fin recristallisé au dernier recuit intermédiaire est la même que dans la 2ème série d'essais (seul le traitement thermique final diffère). La recristallisation finale affecte 20 à 40 % du volume.

Ce feuillard est un peu moins raide et un peu plus facile à conformer que celui de la 2ème série d'essais.

Le procédé de l'invention permet donc des réglages précis de qualité, avec des résultats particulièrement reproductibles dans le cas des traitements au défilé.

#### **Revendications**

1. Procédé de fabrication d'un feuillard en Zircaloy 2 ou 4 de teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm :

dans lequel on transforme par corroyage à chaud un lingot en ébauche, puis dans lequel on lamine à froid cette ébauche en feuillard avec des recuits intermédiaires, caractérisé en ce que :

a) pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuillard un traitement de 0,5 min à 10 min entre 650 et 750°C;

b) on effectue sur le feuillard après le dernier laminage un traitement thermique final de 1,5 à 7 min entre 590 et 630°C;

c) on lamine le feuillard avec les taux de déformation suivants entre recuits ou traitement thermique consécutifs :

c1/avant l'avant dernier recuit intermédiaire : 20 à 55 %

c2/entre les deux derniers recuits intermédiaires : 30 à 55 %

c3/entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final : 30 à 55 %.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on effectue le traitement thermique final au défilé entre 600 et 625°C, la vitesse constante du feuillard assurant un maintien de 2 à 5 min à la température de traitement.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que on lamine le feuillard entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final avec un taux de déformation de 35 à 45 %.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuillard un traitement de 1 à 3 min entre 680 et 720°C.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que on effectue chacun des deux derniers recuits intermédiaires au défilé entre 680 et 720°C, la vitesse constante du feuillard assurant un maintien de 1 à 3 min à la température de traitement.

6. Feuillard en Zircaloy 2 ou 4, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque revendications 1 à 5. De teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm et de caractéristiques mécaniques répondant aux trois conditions :

$$E_{0,2} \geq 315^\circ\text{C} \geq 250 \text{ MPa}$$

$$A \% \text{ réparti "long" à } 20^\circ\text{C} \geq 4$$

$$A \% \text{ réparti "travers" à } 20^\circ\text{C} \geq 4$$

caractérisé en ce qu'il présente sur coupe travers un grain plus fin que l'indice ASTM "11" et une recristallisation partielle affectant 20 à 40 % du volume.

## Claims

1. A process for the production of a strip of Zircaloy 2 or 4 with an oxygen content of between 900 and 1600 ppm and with mechanical characteristics corresponding to the following three conditions:

$E_{0.2}$  at  $315^\circ\text{C} \geq 250 \text{ MPa}$

"long" uniform A% at  $20^\circ\text{C} \geq 4$  and

"transverse" uniform A% at  $20^\circ\text{C} \geq 4$ ,

wherein an ingot is transformed into a billet by hot rolling and then said billet is cold rolled to form a strip, with intermediate annealing operations, characterized in that:

a) for each of the last two intermediate annealing operations, the strip is subjected to a treatment for from 0.5 min to 10 min at between 650 and  $750^\circ\text{C}$ ;

b) after the last rolling operation the strip is subjected to a final heat treatment for from 1.5 to 7 min at between 590 and  $630^\circ\text{C}$ ;

c) the strip is rolled with the following degrees of deformation between consecutive annealing or heat treatment operations:

c1) before the penultimate intermediate annealing operation: 20 to 55%

c2) between the last two intermediate annealing operations: 30 to 55% and

c3) between the last intermediate annealing operation and the final heat treatment: 30 to 55%.

2. A process according to claim 1 characterized in that the final heat treatment is carried out in a moving mode at between 600 and  $625^\circ\text{C}$ , the constant speed of the strip ensuring a holding time at the treatment temperature of from 2 to 5 minutes.

3. A process according to claim 2 characterized in that the strip is rolled between the last intermediate annealing operation and the final heat treatment, with a degree of deformation of 35 to 45%.

4. A process according to claim 1 characterized in that, for each of the last two intermediate annealing operations, the strip is subjected to a treatment for from 1 to 3 minutes at between 680 and  $720^\circ\text{C}$ .

5. A process according to claim 2 characterized in that each of the last two intermediate annealing operations is carried out in a moving mode at between 680 and  $720^\circ\text{C}$ , the constant speed of the strip ensuring a holding time at the treatment temperature of from 1 to 3 minutes.

6. A strip of Zircaloy 2 or 4, obtainable by the process of any of the claims 1 to 5, with an oxygen content of between 900 and 1600 ppm and with mechanical characteristics corresponding to the following three conditions:

$E_{0.2}$  at  $315^\circ\text{C} \geq 250 \text{ MPa}$

"long" uniform A% at  $20^\circ\text{C} \geq 4$

"transverse" uniform A% at  $20^\circ\text{C} \geq 4$

characterized in that in cross-section it has a finer grain than the index ASTM "11" and partial recrystallisation affecting 20 to 40% of the volume.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bändern aus Zircaloy 2 oder 4 mit einem Sauerstoffgehalt von

900–1600 ppm, in dem ein Block durch Heißkneten transformiert und dann kalt mit Zwischenglühlungen in Bänder laminiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß

5 a) bei jeder der beiden letzten Zwischenglühlungen die Bänder 0,5–10 min zwischen  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  behandelt werden;

b) die Bänder nach dem letzten Laminieren einer thermischen Endbehandlung von 1,5–7 min zwischen 590 und  $630^\circ\text{C}$  unterworfen werden;

c) die Bänder mit folgenden Verformungssätzen zwischen aufeinander folgenden Glühungen oder

thermischer Behandlung laminiert werden:

c1) vor der vorletzten Zwischenglühung: 20–55%,

c2) zwischen den beiden letzten Zwischenglühlungen: 30–55%,

c3) zwischen der letzten Zwischenglühung und der thermischen Endbehandlung: 30–55%.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Endbehandlung im Vorbeilaufen zwischen 600 und  $625^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, wobei die konstante Geschwindigkeit der Bänder eine Verweilzeit von 2–5 min bei der Behandlungstemperatur gewährleistet.

15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bänder zwischen der letzten Zwischenglühung und der thermischen Endbehandlung mit einem Verformungssatz von 35–45% laminiert werden.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in jeder der beiden letzten Zwischenglühlungen die Bänder 1–3 min zwischen 680 und  $720^\circ\text{C}$  behandelt werden.

25 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß jede der beiden letzten Zwischenglühlungen im Vorbeilaufen zwischen 680 und  $720^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, wobei die konstante Geschwindigkeit der Bänder eine Verweilzeit von 1–3 min bei der Behandlungstemperatur gewährleistet.

30 6. Bänder aus Zircaloy 2 oder 4, erhältlich im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem Sauerstoffgehalt von 900–1600 ppm und mechanischen Eigenschaften, die den drei Bedingungen genügen:

$E_{0.2}$  bei  $315^\circ\text{C} \geq 250 \text{ MPa}$ ,

A% "längs" verteilt bei  $20^\circ\text{C} \geq 4$ ,

A% "quer" verteilt bei  $20^\circ\text{C} \geq 4$ ,

dadurch gekennzeichnet, daß sie im Querschnitt ein feineres Korn als der ASTM-Index "11" und eine Teilrekristallisation, die 20–40% des Volumens betrifft, aufweisen.

55

60

65