RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 486 541**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 13581**

(54) **Tubes en alliage de zirconium à faible fluage pour réacteurs nucléaires, et leur procédé de fabrication.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 22 F 1/16; B 21 C 23/08; G 21 C 21/00.**

(22) Date de dépôt ..... 8 juillet 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Canada, 8 juillet 1980, n° 355 707.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

(71) Déposant : Société dite : ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD, résidant au Canada.

(72) Invention de : Brian A. Cheadle et Richard A. Holt.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Joseph et Guy Monnier, conseils en brevets d'invention, 150, cours La Fayette, 69003 Lyon.

La présente invention a trait à des tubes en alliage de zirconium, particulièrement destinés à être utilisés dans les réacteurs nucléaires de puissance. Elle vise plus spécialement de tels tubes faits en un alliage quaternaire renfermant 3,5 % d'étain, 1 % de molybdène et 1 % de niobium, le reste étant du zirconium, et qui sont extrudés, travaillés à froid et traités thermiquement en vue d'abaisser leur densité de dislocation. Dans une forme d'exécution préférée cesalliages sont travaillés à froid à moins de 5 % et l'on fait disparaître les contraintes pour obtenir la faible densité de dislocation recherchée, tandis que dans une autre on les travaille à froid jusqu'à environ 50 % et on les recuit en vue de réaliser une telle densité de très faible valeur avec un même temps des grains α équiaxiaux de petites dimensions.

Les tubes à pression destinés aux réacteurs nucléaires du type couramment désigné dans la technique par les initiales anglo-saxonnes CANDU-PHW (Canada, DeuteriumUranium, Pressurized Heavy Water, c'est-à-dire Canada Deutérium-Uranium, pressurisé à l'eau lourde) se fabriquent d'ordinaire par extrusion de billettes d'alliage de zirconium à 2,5 % en poids de niobium (Zr - 2,5 % Nb), suivie d'un travail à froid et d'un durcissement par vieillissement. On peut également utiliser d'autres alliages Zr pour les réacteurs du genre en question, tels que celui connu sous la désignation Zircaloy-2, ainsi que des alliages quaternaires à 3,5 % d'étain, 1 % de molybdène et 1 % de niobium (le reste étant là encore du zirconium) qui assurent une forte résistance mécanique, une faible section de capture de neutrons et une tenue raisonnable à la corrosion. Le traitement à chaud de ces alliages quaternaires a été décrit dans la littérature et l'on attirera particulièrement l'attention à cet égard sur le brevet américain 4 065 328 au nom de Brian A. Cheadle, délivré le 27 Décembre 1977, qui décrit un procédé de traitement thermique des alliages quaternaires précités, qu'on désignera ci-après du nom d'alliages EXCEL, en vue d'obtenir une micro-structure duplex comprenant une phase primaire α et une phase marginale complexe à grains aciculaires. Le but de l'invention décrite dans ce brevet consiste à réaliser un alliage présentant la résistance mécanique maximale possible, ce à quoi l'on parvient par travail à froid jusqu'à environ 25 %, suivi d'un durcissement par vieillissement, mais cela au prix d'une augmentation concomitante de la densité de dislocation. Bien que les tubes ainsi traités comportent une relativement bonne résistance au fluage en dehors du réacteur, à l'intérieur de celui-ci cette résistance est défavorisée par la haute densité de dislocation.

Avant d'aller plus loin il convient de préciser que tous les pourcentages d'alliages exprimés dans les présentes sont donnés en poids.

Dans les réacteurs CANDU précités, il est désirable d'avoir en service pour les tubes à pression une élongation axiale et une expansion diamétrale aussi réduites que possible. Bien qu'on puisse abaisser le niveau de ces deux grandeurs dans les tubes connus en alliage Zr - 2,5 % Nb travaillés à froid en abaissant leur densité de dislocation et en rendant leurs grains plus équiaxiaux, cela aboutit toutefois à une diminution de leur résistance à la traction, ce qui entraîne l'obligation d'augmenter leur épaisseur de paroi avec une réduction du rendement du réacteur. Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation de l'un des autres alliages mentionnés plus haut. L'alliage EXCEL est plus résistant au point de vue mécanique et il résiste mieux au fluage à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur, que le Zr - 2,5 % Nb ; il a été relevé que des tubes à pression comportant la même résistance mécanique que ceux faits en ce dernier alliage et travaillés à froid à 30 %, pouvaient se réaliser en EXCEL avec moins de 5 % de ce travail suivi d'un traitement d'élimination des contraintes à des températures se situant entre 650 et 800°K. On a de même trouvé qu'il était possible d'obtenir des alliages EXCEL à faible densité de dislocation par travail à froid à environ 50 % suivi d'un recuit à une température de 900 à 1100°K.

La présente invention vise ainsi à établir un procédé de traitement à chaud et de travail à froid des alliages EXCEL, qui leur assure une résistance de rupture à la traction d'au moins 479 MPa et qui pendant une durée de service équivalent à 30 années dans un réacteur CANDU-PHW de 600 Mw, comportent une élongation axiale maximale d'environ 1,5 % avec une expansion diamétrale d'au plus 2,5 %.

L'invention vise encore à réaliser un produit traité à chaud et travaillé à froid essentiellement constitué par un alliage Sn 2,5 à 4,0 %, Mo 0,5 à 1,5 %, O 800 à 1300 ppm, le reste étant Zr et les impuretés accidentelles, lequel produit comporte une résistance à la rupture par traction de 479 MPa, une élongation axiale maximale inférieure à 1,5 % et une expansion diamétrale maximale de moins de 2,5 %, dans des conditions équivalant à 30 années de service dans un réacteur CANDU-PHW de 600 Mw.

Pour les besoins de la présente description on supposera qu'il s'agit d'un tel réacteur CANDU-PHW de 600 Mw fonctionnant à une température de 565°K avec une pointe de flux de neutrons de $3,85 \times 10^{17}$ $n/(m^2.s)$

sous une pression moyenne de fluide refroidisseur de 10,6 MPa.

Ainsi suivant une caractéristique de l'invention un procédé de fabrication d'un produit extrudé à partir d'un alliage essentiellement constitué par Sn 2,5 à 4 %, Mo 0,5 à 1,5 %, Nb 0,5 à 1,5 %, 0 800 à 1300 ppm, le reste étant Zr et les impuretés accidentelles, consiste à pré-chauffer une billette de cet alliage à une température se situant entre 900 et 1200°K, puis à l'extruder, le produit ainsi extrudé étant travaillé à froid à un degré allant jusqu'à environ 50 %, puis traité thermiquement à une température choisie entre 650 et 1100°K de façon à comporter une densité de dislocation inférieure à environ 5×10^{14} m^{-2}, une résistance de rupture à la traction d'au moins 479 MPa, une élongation axiale maximale de moins de 1,5 % et une expansion diamétrale inférieure à 2,5 %, le tout dans des conditions équivalant à 30 années de service dans un réacteur CANDU-PHW de 600 Mw.

Suivant une autre caractéristique de l'invention celle-ci concerne un alliage traité thermiquement et travaillé à froid, propre à être utilisé pour les tubes d'un réacteur nucléaire et autres articles extrudés, et renfermant essentiellement Sn 2,5 à 4 %, Mo 0,5 à 1,5 %, Nb 0,5 à 1,5 %, 0 800 à 1300 ppm, le reste étant Zr avec les impuretés accidentelles, lequel alliage comporte une résistance minimale de rupture à la traction de 479 MPa, une élongation axiale maximale en service de 1,5 % et se situant préférablement entre 0,5 et 0,8 %, ainsi qu'une expansion diamétrale maximale en service de 2,5 % et se situant préférablement entre 1,1 et 1,4 %, le tout avec une structure en grains équiaxiaux.

Le dessin annexé, donné à titre d'exemple, permettra de mieux comprendre l'invention, les caractéristiques qu'elle présente et les avantages qu'elle est susceptible de procurer.

Fig. 1 est un diagramme représentant le processus général de fabrication d'alliages suivant la présente invention.

Fig. 2 montre un diagramme semblable, mais correspondant aux cas spécifiques d'alliages suivant une forme d'exécution de celle-ci.

Fig. 3a représente une micrographie électronique à agrandissement 11 500 de tubes extrudés travaillés à froid à moins de 5 %, avec élimination des contraintes par chauffage à 700°K, suivant la présente invention.

Fig. 3b est une vue semblable à celle de fig. 3a, mais correspondant à des tubes suivant l'invention travaillés à froid à plus de 5 % et recuits à 1075°K.

Fig. 4 est une représentation polaire moyenne (0002) pour sept tubes suivant l'invention (il est rappelé que 0002 désigne l'orientation du plan de cristallographie hexagonale).

Fig. 5 montre une série de micrographies illustrant l'effet des contraintes sur l'orientation des hydrures de zirconium dans des tubes en EXCEL et dans d'autres en Zr - 2,5 Nb.

Dans les réacteurs de puissance qui utilisent des tubes soumis à une pression interne, deux facteurs mécaniques importants sont la résistance à la traction et la stabilité dimensionnelle en service. La stabilité dimensionnelle est fonction à la fois du fluage et du gonflement (variations des dimensions pendant l'irradiation en l'absence de toute contrainte appliquée au tube). Dans les tubes en zirconium le rapport du fluage dans les sens axial et circulaire dépend de leur texture cristallographique, tandis que celui de leur gonflement dans ces mêmes sens est fonction à la fois de cette texture et de la forme des grains α. La texture cristallographique des tubes extrudés et étirés à froid dépend largement des conditions de l'extrusion (température, forme de la filière, taux de contrainte, microstructure de la billette et rapport d'extrusion). Il a été relevé que le rapport entre l'expansion diamétrale et l'élongation axiale d'un tube en service dans un réacteur de puissance peut être contrôlé en choisissant des conditions d'extrusion appropriées.

La résistance à la tension longitudinale des tubes à pression en Zr - 2,5 Nb travaillés à froid à 30 % est due à la combinaison qu'ils comportent d'une forte densité de dislocation, d'une très faible épaisseur de grain α ($0,3 \times 10^{-3}$ mm) et d'une microstructure complexe de ces grains α avec un réseau marginal granulaire en phase β ; toutefois le fluage de ces tubes à l'intérieur du réacteur est défavorablement affecté par leur densité de dislocation, tandis que leur élongation axiale dans celui-ci en raison du gonflement l'est à la fois par cette densité et par la forme très allongée de leurs grains (épaisseur $0,3 \times 10^{-3}$mm, longueur 10mm). EXCEL est un matériau plus résistant que Zr - 2,5 Nb. Par conséquent les tubes en EXCEL peuvent se fabriquer aussi résistants ou plus résistants que ceux en Zr - 2,5 Nb travaillés à froid à 30%, mais ils comportent des densités de dislocation plus faibles et/ou des grains α plus équiaxiaux. Ces tubes possèdent une bien meilleure stabilité dimensionnelle en service dans un réacteur de puissance.

La résistance à la traction de ces tubes en EXCEL est largement

fonction de leur densité de dislocation et de leur dimension de grain. Des tubes travaillés à froid au minimum après l'extrusion, puis traités pour éliminer les contraintes comportent des grains ∝ minces et allongés (fig. 3a). Leur résistance à la traction longitudinale peut aller jusqu'à 600 MPa à 575°K, cela dépendant de la température mise en oeuvre pour éliminer les contraintes. Si l'on recuit les tubes après travail à froid de façon à obtenir une recristallisation à grains ∝ équiaxiaux (fig. 3b), alors la dimension de ces grains dépend de l'importance du travail à froid et du traitement de recuit.

Fabrication de tubes expérimentaux

On forgeait un lingot d'alliage EXCEL fondu deux fois à l'arc pour l'amener à la forme d'une barre de 215mm de diamètre et on l'usinait de façon à obtenir sept billettes creuses numérotées 248 à 254. On recouvrait ces billettes d'acier et de cuivre et on les pré-chauffait à environ 1130°K pendant approximativement 5 heures, puis on les extrudait en tubes suivant un rapport de 13,5 à 1. On enlevait le revêtement par dissolution dans l'acide nitrique, on passait au sable l'intérieur des tubes et l'on usinait leur extérieur à la rectifieuse sans centre. On recuisait à la flamme l'une des extrémités de chaque tube, on la refroidissait à l'air et on la repoussait dans une filière pour lui donner une forme en pointe. On appliquait alors aux tubes un revêtement de conversion et on les étirait à froid entre 2 et 5%, comme montré sur le tableau 2. La composition chimique de ces tubes est indiquée dans le tableau 1. Les tubes ainsi travaillés à froid étaient là encore passés intérieurement au sable et extérieurement meulés à la rectifieuse sans centre.

Tableau 1 : Analyse chimique des tubes EXCEL

N° du tube	ELEMENTS				
	Sn % poids	Mo % poids	Nb % poids	O ppm	H ppm
248 F	3,32	0,81	0,83	1157	34
248 B	3,08	0,77	0,79	1203	48
249 F	3,31	0,81	0,80	1142	30
249 B	3,29	0,82	0,81	1089	26
250 F	3,23	0,79	0,82	1142	36
250 B	3,31	0,82	0,82	1131	26
251 F	3,32	0,79	0,83	1149	34
251 B	3,42	0,80	0,81	1134	28
252 F	3,46	0,83	0,80	1142	29
252 B	3,29	0,75	0,79	1119	25
253 F	3,39	0,78	0,84	1149	32
253 B	3,31	0,80	0,70	1116	18
254 F	3,38	0,78	0,82	1118	54
254 B	3,47	0,81	0,80	1115	34
MOYENNE	3,33	0,80	0,80	1136	34

F correspond à l'extrémité avant du tube qui sort la première de la presse d'extrusion.

B est l'extrémité arrière qui sort la dernière de la presse

Tableau 2 : Données concernant l'extrusion et l'étirage à froid pour les tubes à pression en EXCEL

N° de billette	Durée totale du pré-chauffage au four	Pression au départ de l'extrusion (kg/cm^2)	longueur du tube étiré (m)	% d'étirage à froid
248	5 heures 52 minutes	126,54	7,5	2,83
249	5 heures 56 minutes	140,6	5,8	3,71
250	6 heures 3 minutes	123,02	7,3	3,16
251	7 heures 22 minutes	119,51	7,5	2,77
252	7 heures 17 minutes	126,54	7,4	4,36
253	6 heures 48 minutes	161,69	4,3	2,90
254	7 heures 10 minutes	112,48	7,4	2,89

2486541

Les deux tubes 249 et 251 furent recuits dans un four vertical à vide pendant 30 minutes à 1023°K pour obtenir une structure alpha à grains équiaxiaux. Une telle structure doit aboutir à un plus faible taux d'élongation axiale à l'intérieur du réacteur au prix d'une résistance à la traction légèrement plus faible.

Des morceaux du tube 248 furent travaillés à froid jusqu'à 40%, puis recuits pendant 30 minutes à une température choisie dans le domaine de 1025 à 1075°K.

Tous les tubes furent finalement traités à l'autoclave à 675°K pendant 24 heures pour faire disparaître les contraintes.

Le processus général de fabrication a été représenté en fig. 1 et les phases particulières concernant les sept tubes sont illustrées en fig. 2.

Tableau 3 : Dimension de grain α et densité de dislocation des tubes à pression en EXCEL

N° du tube	% étirage à froid	Dimension de grain mm x 10^{-3}		Moyenne	Densité de dislocation m^{-2}
		Extrémité avant	Extrémité arrière		
250	3,7	0,75	0,48	0,62	8,4 x 10^{14}
252	3,2	0,81	0,46	0,64	
253	2,8	0,76	0,39	0,58	
254	4,4	0,70	0,54	0,62	
Moyenne		0,76	0,51	0,64	
249	2,9			0,80	1,4 x 10^{14}
251	2,9			0,74	
tubes en Zr à 2,5 Nb travaillés à froid	30	0,4	0,2	0,3	5-9 x 10^{14}

PROPRIETES DES TUBES EXPERIMENTAUX

Microstructure et texture

La dimension et la forme des grains sont des paramètres importants pour la résistance à la traction et pour la stabilité dimensionnelle à l'intérieur du réacteur, des tubes à pression en alliage de zirconium. Les microstructures furent examinées par microscopie électronique sur pellicule mince. Les résultats indiqués en fig. 3a et dans le tableau 3, montrent que celle des tubes travaillés à froid est faite de grains α allongés, d'un réseau marginal mince granulaire de phase β, et de quelques rares zones localisées de martensite α. Les épaisseurs des grains α étaient plus fortes que pour les tubes typiques en alliage Zr - 2,5 Nb

travaillés à froid (voir tableau 3). Les deux tubes recuits 249 et 251 comportaient des grains α équiaxiaux relativement plus gros (fig. 3b), la phase β étant concentrée vers les sommets de ceux-ci. Les cinq tubes travaillés à froid et traités pour faire disparaître les contraintes avaient une densité de dislocation moyenne bien plus forte que celle des tubes recuits ainsi qu'on peut le voir sur le tableau 3. La structure des tubes recuits et celle des tubes travaillés à froid étaient semblables. Fig. 4 montre une représentation polaire moyenne (0002) pour les sept tubes.

Le tableau 4 ci-dessous montre l'effet de la variation de l'importance du degré du travail à froid et de la température de recuit sur l'épaisseur de grain α d'un tube extrudé. La plus faible valeur était obtenue pour 30% de travail à froid suivi d'un recuit de 30 minutes à 1025°K.

Tableau 4 : Effet du travail à froid et du traitement thermique de recuit sur la dimension de grain du tube extrudé N° 248 en alliage EXCEL

% de travail à froid	Epaisseur de grain α, mm x 10^{-3}	
	30 minutes à 1025°K	30 minutes à 1075 °K
0	0,80	0,80
5	0,79	1,08
10	0,72	....
20	0,59	0,98
30	0,53	0,97
40	1,11	1,72

Résistance à la traction

Les résistances des tubes à la traction longitudinale et transversale ont été indiquées sur le tableau 5. Les tubes travaillés à froid et dont on avait fait disparaître les contraintes étaient beaucoup plus résistants que ceux recuits, en raison de leur plus faible épaisseur de grain et de leur plus forte densité de dislocation. Les tubes recuits remplissaient les conditions minimales requises pour les tubes à pression en Zr -2,5% Nb travaillés à froid à 30%.

Orientation des hydrures

Dans les tubes sortant de fabrication les hydrures étaient orientés dans des plans radiaux-axiaux. L'effet de la contrainte circulaire sur les hydrures qui précipitaient au cours du refroidissement à partir de 575°K est représenté en fig. 5. Pour réaliser cette précipitation dans un plan radial-axial il fallait une contrainte circulaire de 827 MPa.

Tableau 5 : Caractéristiques de résistance à la tension des tubes en alliage EXCEL et de ceux en Zr - 2,5% Nb

Alliage	Etat du tube	Température d'essai °K	Sens de l'essai	Charge à 0,2% d'allongement (MPa)	Résistance à la rupture à la traction (MPa)	Elongation %
	Etiré à froid 5%	575	L	525	580	12
			T	620	645	13
		300	L	736	845	12
			T	930	965	9
EXCEL						
	Recuit	575	L	385	500	19
			T	490	555	13
		300	L	615	745	17
			T	815	840	17
Zr - 2,5% Nb	Etiré à froid 30%	575	L	380	520	15
			T	540	600	12
		300	L	640	790	13
			T	...	810	15

L = longitudinale T = Transversale

COMPARAISON AVEC LES TUBES A PRESSION NORMAUX EN ALLIAGE Zr - 2,5% Nb

Résistance à la traction

Le tube à pression en Zr - 2,5% Nb travaillé à froid constitue la référence pour les réacteurs CANDU-PHW. Les alliages EXCEL comportant des compositions chimiques qui se situaient dans le domaine 2,5 à 4,0% Sn, 0,5 à 1,5% Mo, 0,5 à 1,5% Nb, 800 à 1300 ppm, le reste étant Zr plus les impuretés accidentelles, ont été relevés comme possédant des résistances à la traction supérieures à celles des alliages Zr - 2,5% Nb, en même temps qu'une bonne résistance au fluage dans le réacteur.

Dans toutes les conditions métallurgiques les alliages EXCEL sont plus résistants que les Zr - 2,5% Nb précités, mais quand on les traite à chaud pour obtenir les résistances mécaniques élevées nécessaires à l'utilisation dans un réacteur, leur ductilité est relativement faible, comme le montre le tableau 6 ci-dessous.

TABLEAU 6 - Caractéristiques typiques de résistance à la traction de Zr - 2,5% Nb et de l'alliage EXCEL à 575°K.

Alliage	Conditions	Charge à 0,2 % d'allongement (MPa)	Charge de rupture (MPa)	Elongation totale %
Zr - 2,5% Nb	Recuit	207	280	30
EXCEL	Recuit	338	460	20
Zr - 2,5% Nb	Travaillé à froid 20%	365	406	11
EXCEL	Travaillé à froid 20%	517	579	11
Zr - 2,5% Nb	Traité à chaud	579	644	15
EXCEL	Traité à chaud	620	860	5

Le tableau 7 ci-dessous montre des caractéristiques typiques de résistance à la traction de tubes à pression en Zr - 2,5 Nb travaillés à froid et en alliage EXCEL à l'état extrudé, étirés à froid à environ 3%, 10% et 15%.

5

TABLEAU 7 - Caractéristiques typiques de résistance à la traction à 575°K de tubes à pression travaillés à froid en Zr - 2,5% Nb et en EXCEL

Alliage	Etat	Sens d'essai	Charge à 0,2% d'allongement à la traction	Charge de rupture	Elongation %	Contraction de la section %
Zr - 2,5% Nb	Extrudé et étiré à froid 28%	L	379	489	18	50
		T	544	606	12	75
	Extrudé	L	400	517	15	47
	extrudé et étiré à froid moins de 3%	L	413	572	14	48
		T		682	-	60
Alliage EXCEL	extrudé et étiré à froid environ 10%	L	503	599	15	46
		T		620	-	59
	extrudé et étiré à froid à 15%	L	517	620	13	40
		T		661	-	58

L = Longitudinale T = Transversale

A l'état extrudé les tubes en alliage EXCEL s'avèrent être plus résistants que les tubes classiques en Zr - 2,5% Nb étirés à froid à 30%, mais l'étirage à froid à 15% des premiers n'augmente pas beaucoup leur résistance.

Tube à pression de sécurité

La contrainte prévue pour les tubes à pression de réacteurs suivant l'invention n'est que le tiers de la résistance minimale à la rupture en traction à l'état non irradié et à la température prévue, de sorte qu'il est inconcevable qu'un accident se produise par défaillance d'un tube, compte tenu des systèmes d'alarme manométrique et de décompression d'un réacteur de puissance. Si cependant le tube considéré devait comporter un défaut suffisamment important, sa résistance serait réduite au niveau des contraintes prévues en service et le tube se déchirerait. Le défaut le plus important est constitué par une fissure longitudinale étroite, parceque les contraintes circulaires de tension tendent à ouvrir et à dilater celle-ci. Le paramètre important concernant la possibilité pour les tubes de tolérer des défauts longitudinaux est la présence d'hydrures de zirconium. La tolérance des tubes à ces défauts dépend de facteurs tels que l'irradiation par neutrons, la température d'essai et la concentration en hydrogène. Les résultats des essais effectués à cet égard montrent que les tubes faits en Zr - 2,5 % Nb et en alliage EXCEL comportent des tolérances semblables en ce qui concerne les facteurs précités d'irradiation, de température d'essai et de concentration en hydrogène, étant noté toutefois que les effets de cette dernière seront davantage détaillés ci-après. On peut normalement s'attendre à ce que les alliages constitutifs des tubes se fracturent de façon entièrement ductile, c'est-à-dire avec de grandes zones de plasticité, et que le tube considéré comporte une fuite de fluide refroidisseur avant qu'il ne se rompe réellement.

Les réacteurs CANDU- PHW fontionnent normalement avec un fluide refroidisseur chimiquement réducteur qu'on maintient à cet état en ajoutant de l'hydrogène à l'eau. Pendant le fonctionnement ces tubes se corrodent dans l'eau lourde de refroidissement et une fraction du deutérium est absorbée par le tube considéré. L'hydrogène et le deutérium n'ont qu'une très faible solubilité dans les alliages de zirconium et ils y constituent des plaquettes d'hydrure de zirconium ou de ce qu'on

peut appeler du "deutériure" de ce métal ; ces plaquettes sont cassantes. A la fabrication les tubes intéressés ne renferment que 10 à 15 ppm d'hydrogène et l'on n'y trouve pas de plaquettes d'hydrure aux températures de fonctionenment du réacteur (530 à 575°K). Toutefois vers la fin de leur durée de service (supérieure ou égale à 15 ans) on peut s'attendre à ce que leur teneur en hydrogène soit de 30 à 50 ppm (60 à 100 ppm en deutérium), des plaquettes d'hydrure apparaissant alors aux températures de fontionnement. L'orientation de ces plaquettes est fonction de la texture cristallographique et des contraintes. Bien que dans ces conditions les alliages EXCEL tendent à se corroder sur les bords plus vite que ceux du type Zr - 2,5% Nb, le taux de retenue en hydrogène (hydruration) est à peu près le même.

Cette retenue d'hydrogène est particulièrement significative parce qu'on sait que des défaillances dues à des fissures tardives provoquées par ce gaz peuvent apparaître sous des contraintes inférieures à la charge de rupture par traction de l'alliage intéressé, si ces contraintes agissent pendant de longues périodes de temps, comme cela est le cas à l'intérieur d'un réacteur. La propagation d'une fissure est extrêmement lente et les surfaces de fracture se caractérisent par des zones plates de clivage, à comparer avec la surface ondulée d'une fracture ductile. Les zones en question correspondent à des défauts résultant soit de plaquettes d'hydrure, soit d'une interférence hydrure/matrice.

TABLEAU 8

Résumé des résultats d'essais en poutre en porte-àfaux sur les échantillons Zr - 2,5 % Nb travaillés à froid

Température d'essai °K	Concentration d'hydrogène (ppm)	Contrainte Maximale * (MPa)	Domaine de défaillance temps de rupture des échantillons (heures)	Temps écoulé pour les échantillons encore en essai au 1.10.77 (heures)	Probabilité de défaillance
	10-15	620	1350-9963 (15)	10.670-13.264 (28)	0,35
	10-15	585	Aucune défaillance à 11.000 (2) #		0
					0
	10-15	550	Aucune défaillance	16.549-17,365 (7)	0
	40-120	620	53-1816 (5)	Tous ayant cédé	1
350	40-120	585	276-965 (4)	10.673 (1) #	0,8
	40-120	550	9850 (1)	8.620-10,767 (5)	0,2
	PAS DE DEFAILLANCE AU-DESSOUS DE 550 MPa				
	25-40	482+	(5.516-5.632) (2)	5.580 (17)	
	25-40	344+	Aucune défaillance	5.580 (17)	
	40-120	620	2-1705 (6)	8244 (2) #	0,75
	40-120	585	136-1728 (11)	8000 (5) #	0,7
425	40-120	550	500-8500 (4)	11.305 (11)†	0,15
	40-120	413	1900-7135 (2)	11.305 (6)†	0,05
	40-120	276	Aucune défaillance	10.174 (14) #	0
	PAS DE DEFAILLANCE AU-DESSOUS DE 413 MPa				
	40-120	620	696-6904 (8)	Tous ayant cédé	1,0
525	40-120	585	700-6760 (2)	6.900-9.692 (5)†	0,29
	40-120	550	Aucune défaillance	9692 (4)†	0
	PAS DE DEFAILLANCE AU-DESSOUS DE 585 MPa				

* Contrainte maximale des fibres extérieures après un cycle thermique de 575° K

( ) Nombre d'échantillons

\+ Ces échantillons comportent sur leur face interne des rayures de 0,05 à 0,1 mm de profondeur, perpendiculaire - ment à la direction de la contrainte.

\# Essais arrêtés et échantillons examinés.

† Certains essais arrêtés et les échantillons correspondants examinés.

2486541

TABLEAU 9

Résumé des essais en poutre en porte-à-faux sur l'alliage EXCEL

Température d'essais °K	Etat du matériau	Teneur en hydrogène ppm	Etat superficiel	Contrainte * Maximale MPa	Domaine des temps de défaillance heures	Durée pour les échantillons encore en essai au 1.12.77 - heures -
350	tel qu'extrudé	TR	Rayure de 0,6 mm	620	Aucune défaillance	7576 (2)
	travaillé à froid	TR	Rayure de 0,6 mm	620	4500 (1)	-
	travaillé à froid	TR	TR	620	Aucune défaillance	10.717, 11.123 (2)
	travaillé à froid	TR	MDE entaillé	550	Aucune défaillance	10.219, 10.576 (2)
425	tel qu'extrudé	40-60	TR	620	Aucune défaillance	1825 (5)
	tel qu'extrudé	40-60	TR	585	Aucune défaillance	1799 (4)
525	tel qu'extrudé	40-60	TR	620	Aucune défaillance	366 (4)
	tel qu'extrudé	40-60	TR	585	Aucune défaillance	366 (4)
	tel qu'extrudé	40-60	TR	550	Aucune défaillance	366 (4)

* Contrainte maximale des fibres extérieures après cycle thermique à 575° K

() Nombre d'échantillons

TR tel que reçu

MDE passé à la machine à décharges électriques

En ce qui concerne l'apparition de fissurations tardives dues à l'hydrogène, la concentration de ce corps dans l'alliage doit dépasser la solubilité solide extrême à la température de l'essai. Des paramètres importants pour l'amorçage et la propagation de fissures sont (a) la contrainte ou l'intensité des contraintes dans une entaille ; (b) la concentration en hydrogène et l'orientation de l'hydrure ; (c) la température.

L'amorçage de fissures sur la face intérieure de tubes à pression du type Zr - 2,5% Nb travaillés à froid a été étudié en utilisant des spécimens en forme de poutres. Des échantillons découpés dans le sens transversal étaient ainsi chargés à la flexion en porte-à-faux de manière que la contrainte extérieure maximale des fibres soit imposée à la face intérieure du tube dans le sens de la circonférence. Les résultats d'essais (voir tableau 8) montrent que la probabilité d'une amorce de fissuration augmente avec la contrainte et qu'à 350°K elle augmente également avec la concentration en hydrogène. Des essais semblables ont été effectués sur des alliages EXCEL. Les résultats, résumés dans le tableau 9, montrent que l'amorçage de fissures par l'action tardive de l'hydrogène est plus difficile à réaliser dans les tubes EXCEL que dans ceux en Zr - 2,5% Nb.

Dans les matériaux pour tubes à pression en alliage Zr - 2,5% Nb et EXCEL, travaillés à froid, quand la matière n'est pas sous contrainte, les hydrures se trouvent dans des plans circonférentiels et ils n'ont que peu d'effet sur la tolérance des tubes vis-à-vis des défauts longitudinaux. Toutefois si ces hydrures se précipitent sous l'effet d'une contrainte circulaire, par exemple lors d'un arrêt du réacteur, au-dessus d'une valeur critique de cette contrainte la précipitation s'effectue dans un plan axial-radial et elle abaisse fortement la résistance du tube vis-à-vis des défauts précités. Lorsque l'alliage Zr - 2,5% Nb est cyclé au point de vue thermique à 575°K sous l'effet d'une contrainte de tension circonférentielle, alors une partie des hydrures se ré-oriente dans le plan radial. Comme les hydrures de zirconium sont moins ductiles que le zirconium, ceux perpendiculaires à une contrainte de tension abaissent la ductilité. On notera que même des niveaux de contrainte relativement faibles de l'ordre de 200 MPa provoquent la ré-orientation de la plus grande partie des hydrures dans le plan radial-axial précité. Les résultats d'un cyclage thermique des alliages EXCEL à 575°K sous des niveaux de contrainte semblables ont été également représentés et l'on observera que dans les tubes faits de cet alliage, les hydrures résistent

beaucoup mieux à la ré-orientation dans le sens radial, ce qui constitue une propriété extrêmement désirable. Il en résulte que les tubes en EXCEL doivent mieux tolérer les défauts longitudinaux que ceux en Zr - 2,5 % Nb.

Par conséquent, en résumé, l'élongation axiale et l'expansion diamétrale des tubes à pression courants en Zr - 2,5%Nb travaillés à froid à 30%, pourrait être réduite en abaissant leur densité de dislocation et en rendant leurs grains plus équiaxaux. Toutefois cela réduirait aussi leur resistance à la traction au-dessous des conditions prescrites. Les alliages EXCEL sont plus forts et résistent mieux au fluage que les précédents. Cela permet d'établir avec eux des tubes qui présentent une résistance mécanique semblable à celle des tubes en Zr - 2,5% Nb travaillés à froid 30%, mais qui, eux, ne l'ont été qu'à 5% au maximum. La densité de dislocation des alliages EXCEL peut être encore abaissée par recuit en vue d'obtenir une structure granulaire plus équiaxale, comme représenté en fig. 3b. Les variations dimensionnelles prévues pour les tubes EXCEL après trente années de service dans un réacteur CANDU-PHW de 600 Mw ont été réprésentés sur le tableau 10. Les tubes travaillés à froid à 5% étaient beaucoup plus résistants que ce qui est couramment exigé pour ces réacteurs (résistance minimale à la rupture sous tension longitudinale à 575°K : 479 MPa). Si dans ces tubes les contraintes étaient éliminées à une température plus élevée jusqu'à réduire leur résistance longitudinale à 575°K à une valeur de 500 MPa, leurs variations dimensionnelles seraient bien moindres comme le montre le tableau 10. De même si le rapport d'extrusion mis en oeuvre pour ces tubes était abaissé de 13,5 : 1 à 11 : 1, la texture serait modifiée et l'élongation axiale pourrait encore être réduite.

TABLEAU 10 - Caractéristiques dimensionnelles escomptées pour des tubes à pression en EXCEL dans un réacteur CANDU-PHW de 600 Mw.

Alliage	Type de tube	Modification dimensionnelle pour l'alésage central après 30 ans	
		Elongation Axiale %	Expansion diamétrale %
EXCEL	extrudé 13,5 : 1 travaillé à froid 5% contraintes éliminées 675°K	2,2	1,8
	extrudé 13,5 : 1 travaillé à froid 5% contraintes éliminées > 700°K	1,4	2,2
	extrudé 11 :1 travaillé à froid 5% contraintes éliminées >700°K	1,0	2,0
	extrudé 13,5 : 1 travaillé à froid, recuit	0,8	1,1
	extrudé à 11 : 1 travaillé à froid, recuit	0,5	1,4
Zr - 2,5% Nb	travaillé à froid 30%	2,5	3,9

Il doit d'ailleurs être entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'exemple et qu'elle ne limite nullement le domaine de l'invention dont on ne sortirait pas en remplaçant les détails d'exécution décrits par tous autres équivalents.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un produit extrudé à partir d'un alliage renfermant essentiellement 2,5 à 4 % Sn, 0,5 % à 1,5 % Mo, 0,5 à 1,5% Nb, 800-1300 ppm O, le reste étant constitué par du zirconium et par les impuretés accidentelles, caractérisé en ce qu'on chauffe une billette dudit alliage dans un domaine de température de 900 à 1200°K, en ce qu'on l'extrude sous la forme d'un produit à fabriquer, en ce qu'on travaille celui-ci à froid dans une mesure pouvant aller jusqu'à environ 50%, et en ce qu'on le traite à chaud à une température choisie entre 650 et 1100° K, le tout de manière à obtenir pour ce produit une densité de dislocation inférieure à environ 5×10^{14} m^{-2}, une résistance minimale à la rupture par traction de 479 MPa, une élongation axiale maximale inférieure à 1,5% et une expansion diamétrale maximale de moins de 2,5%, le tout dans des conditions équivalant à 30 années de service dans un réacteur du type Canada deutérium-uranium à eau lourde pressurisée (réacteur dit CANDU-PHW) de 600 Mw.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on travaille à froid le produit extrudé à moins de 5% et en ce qu'on élimine les contraintes à une température se situant entre 650 et 800°K.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on travaille le produit à froid à 10 à 40% et en ce qu'on le recuit à une température choisie dans le domaine compris entre 950 et 1100°K.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on choisit la température d'élimination des contraintes de manière à obtenir un produit comportant en service une élongation axiale inférieure à 0,5 % et une expansion diamétrale de moins de 1,4%.

5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on choisit l'importance du travail à froid et la température de recuit de manière à obtenir un produit comportant en service une élongation axiale inférieure à 0,8 % et une expansion diamétrale de moins de 1,1 % avec une structure à grains équiaxiaux.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on effectue l'extrusion suivant un rapport compris entre 4 à 1 et 15 à 1.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on effectue l'extrusion suivant un rapport compris entre 6 à 1 et 11 à 1.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que la phase de travail à froid est constituée par un étirage.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 5, caractérisé en ce qu'on effectue le recuit à environ 1023° K pendant à peu près 30 minutes.

10. Produit traité thermiquement et travaillé à froid, fait d'un alliage comprenant essentiellement 2,5 à 4% Sn, 0,5 à 1,5 % Mo, 0,5 à 1,5 % Nb, 800 à 1300 ppm O, le reste étant constitué par du zirconium et par les impuretés accidentelles, caractérisé par une densité de dislocation inférieure à environ 5×10^{14} m^{-2}, une résistance minimale à la rupture par traction de 479 MPa, une élongation axiale maximale en service inférieure à 1,5% et une expansion diamétrale maximale en service de moins de 2,5%, le tout dans des conditions équivalant à 30 ans de service dans un réacteur du type Canada-deutérium-uranium à eau lourde pressurisée de 600 Mw (réacteur dit CANDU-PHW).

11. Produit suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est constitué par un tube extrudé et travaillé à froid, propre à être utilisé dans un réacteur nucléaire.

12. Produit suivant l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé par une élongation axiale en service inférieur à 0,5% et une expansion diamétrale en service de moins de 1,4%.

13. Produit suivant l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte en service une élongation axiale de moins de 0, 8% et une expansion diamétrale inférieure à 1,1%, avec une structure en grains équiaxiaux.

ATOMIC ENERGY

BILLETTES CREUSES USINEES PRE-CHAUFFEES A 1000-1150° K ET EXTRUDEES EN TUBES SUIVANT UN RAPPORT DE 4:1 ET DE 15:1

↓

TRAVAIL A FROID

↓

RECUIT A 950-1100°K

↓

ELIMINATION DES CONTRAINTES A 650-800°K

FIGURE 1

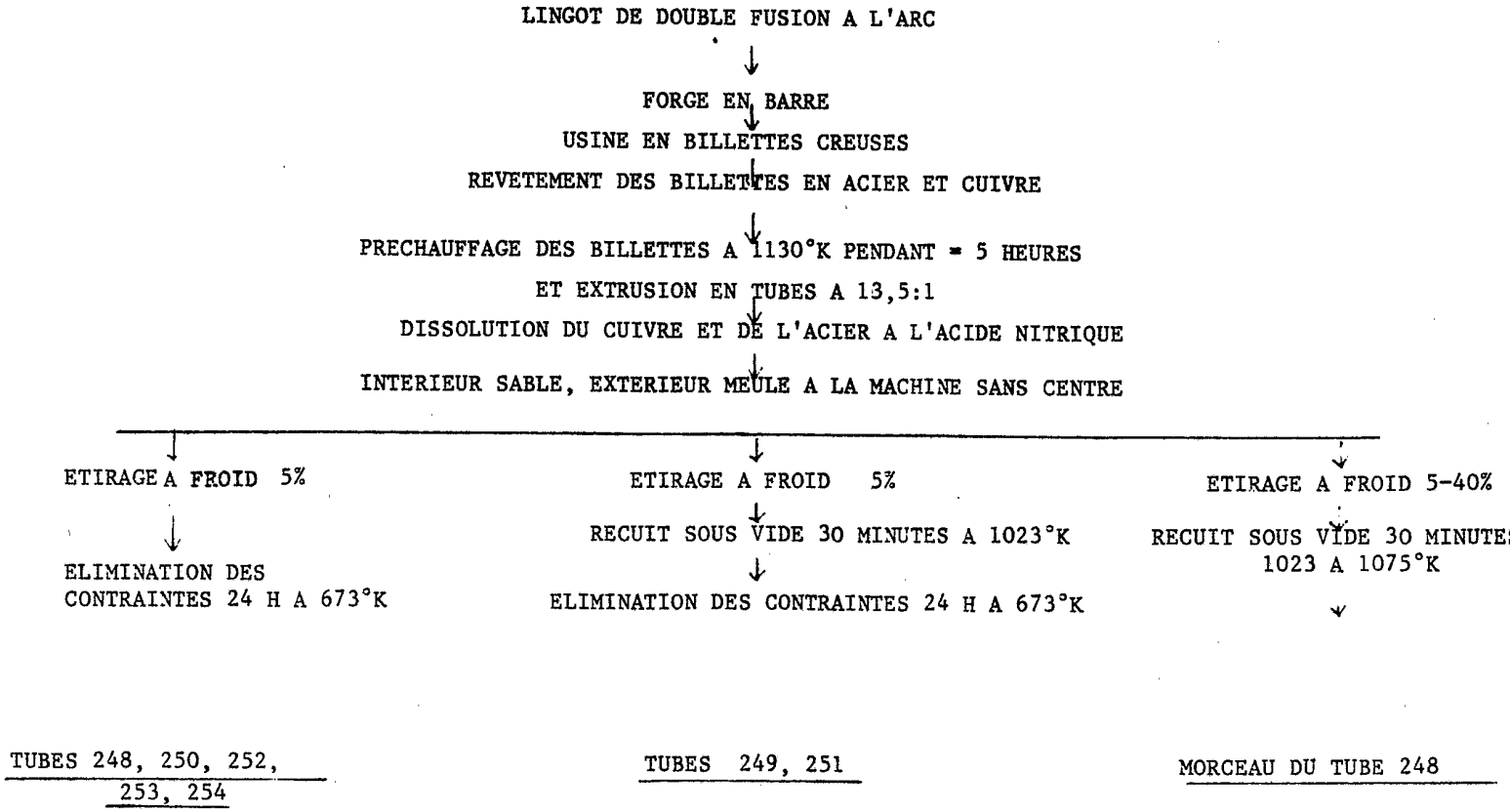


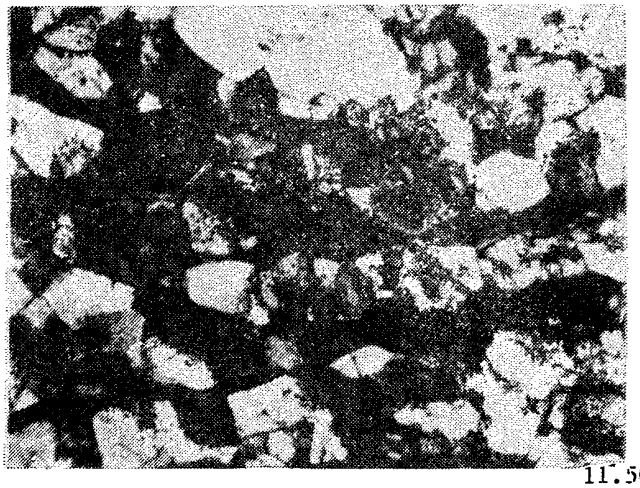
FIGURE 2 : PROCESSUS DE FABRICATION DES TUBES EXCEL

Pl. 2/5
ATOMIC ENERGY 2486541



11.500 X

(a) "Tubes tels qu'extrudés, grains α allongés et réseau limite de phase β

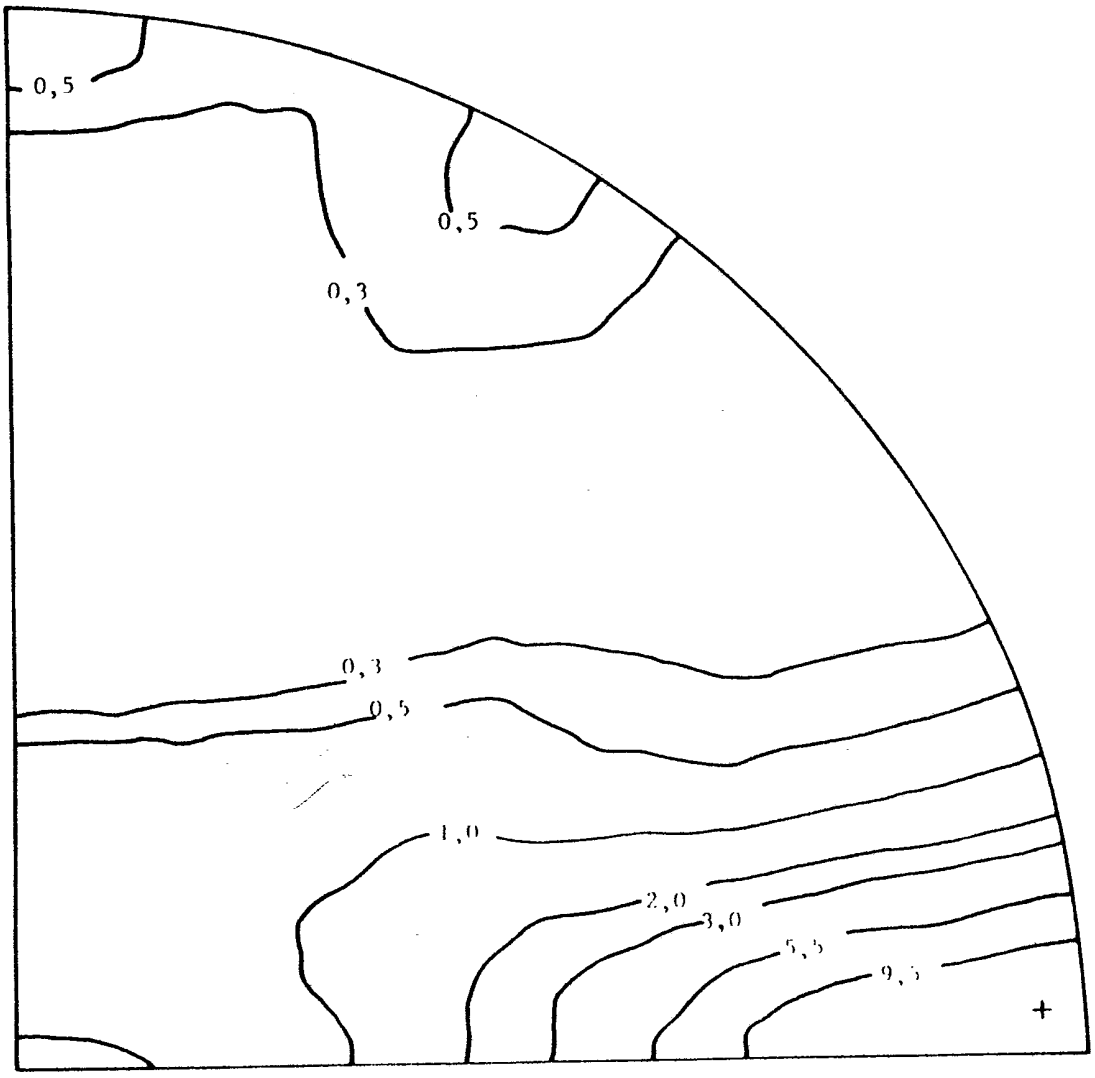


11.500 X

(b) "Tubes recuits, grains α équiaxiaux et phase β .

Fig. 3 : Micrographies typiques par transmission d'électrons, des tubes EXCEL.

SENS
LONGITUDINAL



SENS
RADIAL

+ MAXIMUM 13,8

SENS
TRANSVERSAL

Fig. 4 : REPRESENTATION POLAIRE MOYENNE (0002) POUR LES SEPT TUBES EN ALLIAGE EXCEL

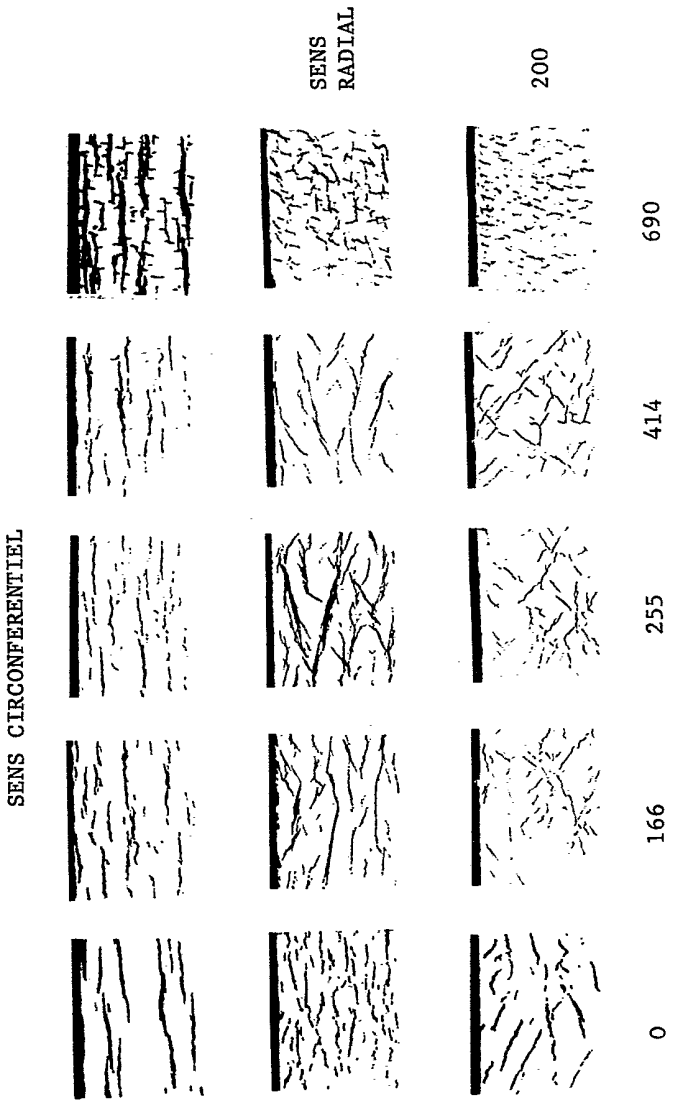

SENS CIRCONFERENTIEL
SENS RADIAL
200
690
414
255
166
0
Zr 2.5 % Nb
EXCEL travaillé à froid à 5%
EXCEL recuit
Contrainte MPa

FIGURE 5